ISSN (Print) 1598-5385
ISSN (Online) 2233-6648
≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society 25(1), 4-9 (2015) http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2015.25.1.004

Influence of Humidity Variation on the Surface Deffects and Soft Magnetic Properties in the Fabrication of Fe Based Amorphous Alloy Ribbon by the PFC Process

Y. J. Choi, S. J. Jang, S. W. Kim, B. S. Jeon, S. M. Kim, and C. B. Song*
Div. of Advanced Materilas Engineering, Kongju National University, Cheonan 331-717, Korea

Y. C. Kim and J. Namkung
Material Research Division, Research Institute of Industrial Science & Techanology, Pohang 790-330, Korea

(Received 29 January 2015, Received in final form 12 February 2015, Accepted 13 February 2015)

This study was carried out to investigate a influence of humidity variation (%) on the magnetic properties and the surface flaws in the fabrication of Fe-based $Fe_{78}Si_9B_{13}$ amorphous alloy ribbon by Planar Flow Casting process. As a result, the size of the air pocket and the droplet which is observed in the contact surface and the free face of the amorphous alloy ribbon becomes large when the humidity increases and the size highly increases with the surface roughness at the same time. Especially, the surface roughness value which is made in the 65 % of the humidity is the lowest in the contact surface (Ra = 0.60 μm, Rz = 3.11 μm) and the free face (Ra = 0.47 μm, Rz = 3.00 μm). Also, in case of the soft magnetic property of the magnetic core which is made with the toroidal core of 23(OD)*20(ID)*20(H) size, in the sample of the amorphous alloy ribbon which is made in 65 % of the humidity, the most excellent value is gained as $B_s(B_{700})$ = 1.055 T, H_c = 0.083 Oe, permeability = 1,197 and core loss = 0.276 W/kg.

Keywords : planar flow casting, amorphous, ribbon, surface flaw, soft magnetic properties

PFC프로세스 의한 Fe기 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 비정질 합금리본 제조에 있어서 습도변화가 표면결함 및 연자기적 특성에 미치는 영향

최영진 · 장세종 · 김상욱 · 전병서 · 김상무 · 송창빈*
공주대학교 신소재공학과, 충남 천안시 서북구 천안대로 1223-24, 331-717

김용찬 · 남궁정
포항산업과학연구원, 경북 포항시 남구 청암로 67, 790-330

(2015년 1월 29일 받음, 2015년 2월 12일 최종수정본 받음, 2015년 2월 13일 게재확정)

본 연구는 PFC(Planar Flow Casting)프로세스에 의한 Fe기 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 비정질 합금리본 제조에 있어서 습도변화(55~85 %)가 비정질 합금리본의 표면결함 및 자기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과, 비정질 합금리본의 접촉면과 자유면에서 관찰된 air pocket/droplet의 크기는 습도가 증가할수록 커지는 경향을 보임과 동시에 표면조도과 함께 크게 증가하였으며, 특히 습도 65 %에서 제조한 표면조도 값이 접촉면(Ra = 0.60 μm, Rz = 3.11 μm)과 자유면(Ra = 0.47 μm, Rz = 3.00 μm)에서 모두 가장 낮은 값이 얻어졌다. 또한 23(OD)*20(ID)*20(H) 크기의 토로이달 코어로 제조된 자성코어의 연자기적 특성의 경우에도 65 %에서 제조한 비정질 합금리본의 시료에서 $B_s(B_{700})$ = 1.055 T, H_c = 0.083 Oe, 투자율 = 1,197 및 core loss = 0.276 W/kg로 가장 우수한 값이 얻어졌다.

주제어 : PFC프로세스, 비정질, 리본, 표면결함, 연자기적 성질

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.
*Corresponding author: Tel: +82-41-521-9374,
Fax: +82-41-568-5776, e-mail: cbsong@kongju.ac.kr

I. 서 론

최근 전기에너지 소비의 주체가 되고 있는 각종 산업용·가정용 전기 · 전자기기의 수요가 증가함과 동시에 고효율 전기에너지 절약형 연자성 합금소재 개발의 중요성이 더욱 증대함에 따라 비정질 합금이 다시 주목되고 있다.

원래 이러한 비정질 합금소재는 연자기적 특성이 우수하기 때문에 이미 오래 전부터 고효율 변압기, 자기기록용 헤드, 센서 및 전자기 차폐재 등의 고성능화 · 경량화를 위한 핵심소재로 개발되어 국내·외에서 상용화가 점진적으로 시도되어 왔지만, 코스트 및 제조기술 부족 때문에 제한적인 제품에만 사용되고 있다.

현재 상용되고 있는 대표적인 비정질 연자성 합금은 Fe-Si-B계 및 Co(Fe)-Si-B(Cr, Nb,Ni)계 등이 주류를 이루고 있으며, 특히 낮은 와전류 손실(eddy current loss)이 요구되는 수백 kHz 이상의 고주파 영역의 연자기제품에 사용되고 있다. 그러나 이러한 연자기 제품의 와전류 손실은 비정질 합금리본의 두께 및 표면특성 등에 의존하므로 그에 따른 비정질 합금의 공정기술 개발이 중요하다.

한편 이러한 비정질 합금리본의 제조법은, 1973년 Allied사에서 단롤법(single rolling process)으로 “Metglas”를 상품화를 시도한 것이 세계 최초지만, 그 후 1979년 M.C. Nara simhan이 U.S. patent, 4,142,571[1]로 소개한 PFC(planar flow casting)가 대표적인 프로세스이며, 이 프로세스는 고속으로 회전하는 냉각롤에 슬릿노즐을 통해 용탕을 적당한 압력으로 접촉시켜 두께가 균일하고 폭이 넓은 비정질 합금리본을 제조하는 것이 특징이다[2].

그 후 1980년대 초부터 미국 및 일본 등에서 고품질의 비정질 합금개발과 함께 PFC공정변수에 관한 다양한 기초연구 및 기술개발이 시도되어 왔으며, 이미 고품질의 비정질 합금리본 제조를 위한 제조기술을 확보하고 있다. 그러나 관련 기술의 핵심적인 데이터나 노하우 등은 일체 보고 되지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구는 비정질 합금 및 나노결정질 합금리본 제조공정에 따른 기초 데이터를 확보하기 위한 일환으로, 특히 PFC프로세스 장치주변의 습도가 비정질 합금리본의 표면조도 및 자기적 특성에 미치는 영향을 주로 조사하였다.

II. 실험방법

본 연구에서 제조한 비정질 합금리본의 화학적 조성은 현재 상용 시판되고 있는 대표적인 $Fe_{78}Si_9B_{13}$(Metglas, 2605 S2) 합금조성을 선택하였으며, 합금리본을 제조하기 위해 사용한 원료금속 및 순도는 시판되는 시약급 전해철(Fe,3N)과 규소(Si,5N), Fe-B alloy(85 at%B)를 사용하였다. 1회 용해 시 사용된 합금시료 량은 이론적 화학량 조성에 따라 총량 170 g을 천평하여 투명한 석영관(Ø38 mm × L220 mm)으로 제조한 슬릿노즐(L20 mm × gap 0.45 mm)에 넣어 고주파 유도로를 이용하여 용해하였다.

PFC프로세스 장치의 냉각 롤은 냉각수가 순환되도록 Ø360 mm, W70 mm의 Cu-Be-Ni alloy제로 제작되었으며, 냉각 롤 표면은 비정질 합금리본의 표면조도 향상을 위해 연마지(1000#)를 사용하여 가능한 동일하게 연마하였다.

냉각 롤의 선속도는 30 m/s, 가스(Ar) 분사압력 0.15 kgf/cm^2, 냉각롤 표면과 슬릿노즐 간격(gap)은 0.75 mm, 분사 직전의 용탕온도는 1250°C로 고정하였으며, 온도 측정은 석영 슬릿노즐 상단부에 설치한 고온 열전대를 노즐부근까지 이동하여 용탕에 침적하여 측정하였다. 비정질 합금의 제조 시 습도의 영향을 조사하기 위해 본 연구에 사용한 PFC프로세스 장치의 설치장소(실험실) 습도를 55 %, 65 %, 75 % 및 85 %로 조절하여 제조하였다. Fig. 1은 본 연구를 시도한 천안지역의 연간 습도 및 온도변화(한국 기상청 제공)를 참고로 나타낸 것이다.

제조된 비정질 합금리본은 SEM 및 Mitutoyo사의 Surftest SJ-301 표면조도계를 이용하여 미세조직 관찰 및 표면조도를 측정하였으며, 또한 23(OD)*20(ID)*20(H)의 토로이달 코어로

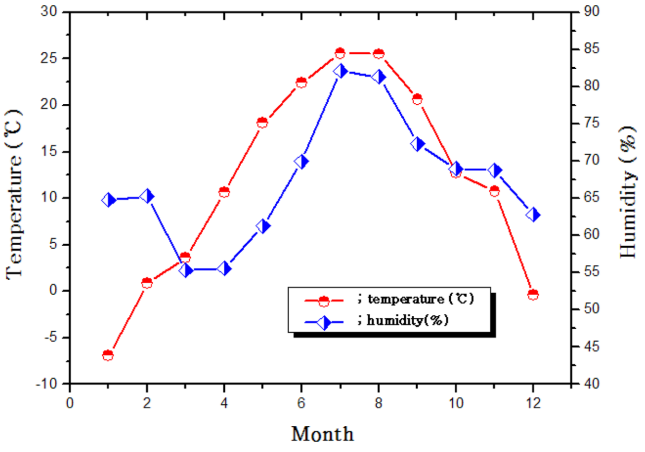

Fig. 1. (Color online) An annual humidity and temperature variation of Cheonan area (served as the KMA).

Table I. Fabrication conditions of alloy ribbons and physical characteristics of toroidal magnetic core used in this study.

Humidity (%)/ Temp. (°C)	Average thickness (μm)	Toroïdal core weight (g)	Toroïdal core space factor (%)
55 % (21°C)	22.04 μm	10.8 g	74.15 %
65 % (23°C)	20.00 μm	11.2 g	77.08 %
75 % (21°C)	25.73 μm	10.6 g	73.04 %
85 % (23°C)	29.03 μm	9.8 g	67.35 %

제작하여 N_2 가스 분위기에서 400°C에서 1시간 동안 무자장 열처리 후, B-H Analyzer를 사용하여 연자기적 특성을 측정하였다.

Table I은 본 연구에서 사용한 합금리본의 제조 조건 및 토로이달 자성코어의 물리적 특성을 나타낸 것이다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 습도변화에 따른 표면조도

Fig. 2는 PFC장치의 주변 습도를 (a) 55 %, (b) 65 %, (c) 75 % 및 (d) 85 %로 조절하여 제조한 비정질 합금리본의 접촉면(contact surface)과 자유면(free surface)을 SEM으로 관찰한 결과이다.

Fig. 2에 나타낸 합금리본의 접촉면에서 관찰되는 air pocket의 크기는 습도가 증가할수록 커지는 경향을 보였지만, 습도 65 %에서 제조한 시료에서 관찰된 air pocket의 크기는 약 20~70 μm 정도 크기(길이방향)로 55 %의 시료보다 오히려 작은 것으로 관찰되었으며 75 % 및 85 %는 훨씬 더 커짐을 알 수 있다. 또한 자유면에는 접촉면의 air pocket 크기 정도에 따른 굴곡 면이 생성됨과 동시에 1~2 μm 정도의 droplets이 소수 관찰되었지만, 습도변화에 따른 큰 차이는 발견할 수 없었다.

Fig. 3은 Fig. 2에 나타낸 비정질 합금시료의 접촉면과 자유면을 각각 표면조도계로 측정한 Ra값(산술평균 조도값)과 Rz값(10점 평균 조도값)을 나타낸 것으로서, Fig. 2에 나타낸 SEM으로 관찰된 것과 마찬가지로, (a) 접촉면과 (b) 자유면

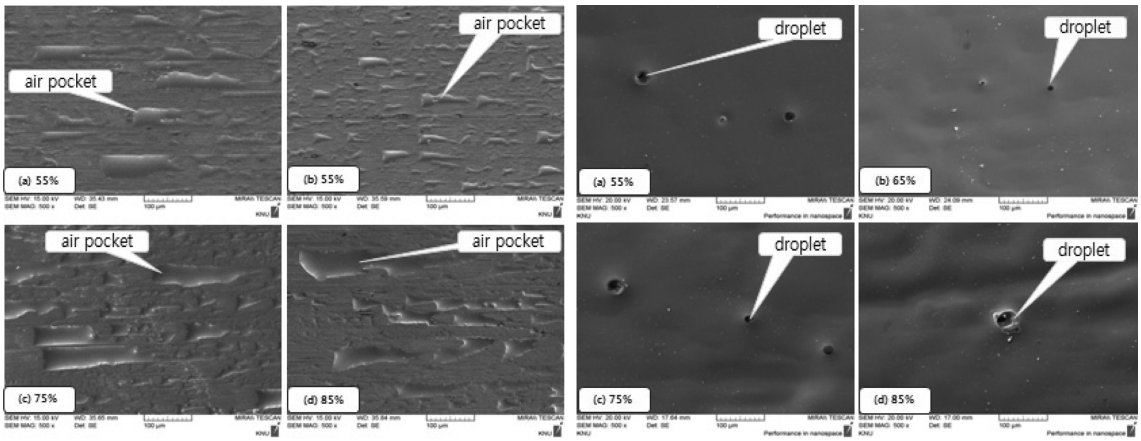

Fig. 2. Comparison of SEM images according to humidity (%) variation of $Fe_{78}Si_9B_{13}$ alloy ribbon samples obtained by the PFC process; (a) contact surface and (b) free surface.

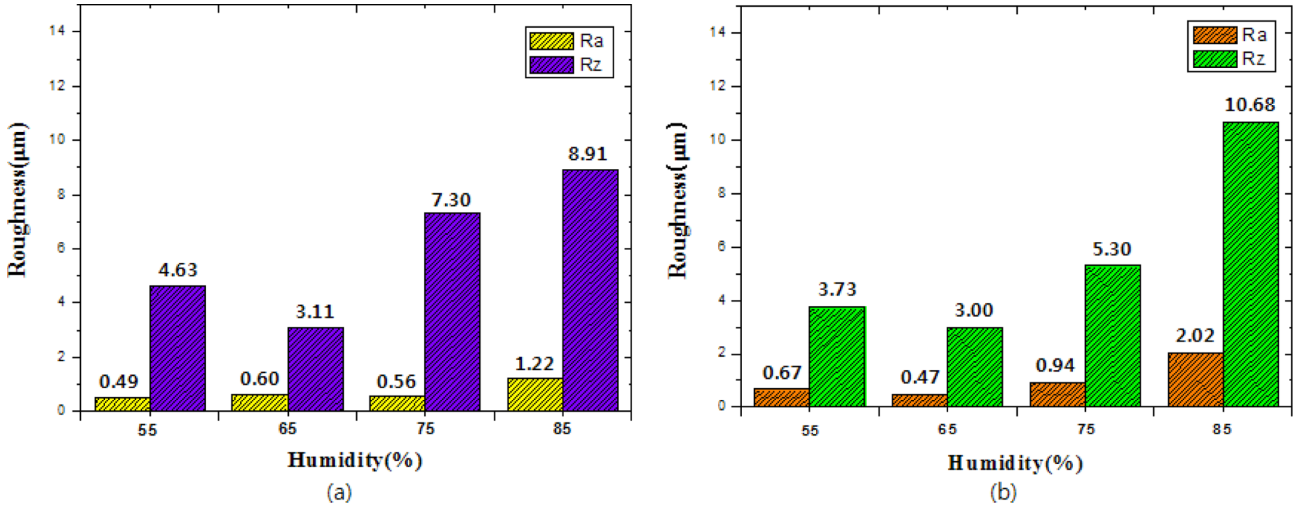

Fig. 3. (Color online) Variation of surface roughness according to humidity (%) of $Fe_{78}Si_9B_{13}$ alloy ribbon samples obtained by the PFC process; (a) contact surface and (b) free surface.

모두 습도가 증가함에 따라 조도 값이 크게 증가하였지만, 습도 65 %에서 제조한 조도값이 접촉면(Ra = 0.60 μm, Rz = 3.11 μm)과 자유면(Ra = 0.47 μm, Rz = 3.00 μm)에서 모두 가장 낮은 값이 얻어졌다.

일반적으로 이러한 air pocket은 냉각 롤 표면을 따라 유입된 공기가 퍼들 밑에서 급격하게 팽창되면서 생기는 표면결함의 하나로서, 합금용탕과 냉각 롤의 접촉을 차단하여 국부적으로 냉각효과를 저하시켜 합금리본의 비정질 형성을 저하시켜 궁극적으로는 연자기 특성이 저하하는 것으로 알려져 있으며, 이러한 air pocket을 줄이기 위한 기초 연구가 진행되어 왔다[3-6].

한편 본 연구팀에서는 냉각롤 표면조도의 영향이 클 것이 예상되어 표면조도(거칠기)를 변화시켜 제조실험을 한 결과, 냉각 롤 표면조도가 양호할수록 비정질 합금리본의 조도뿐만 아니라, air pocket의 크기도 감소함을 확인하여 본지의 학술발표회에 이미 보고한 바 있다[7].

본 연구결과의 습도 증가에 따라 air pocket이 증가하는 실험결과는 냉각롤을 따라 유입되는 공기 중에 포함된 수분 함량이 증가에 기인한 것으로 추측되었지만, 특히 Fig. 2(a)는 55 % 습도에서 제조된 것으로 (b)의 65 %에서 제조한 것 보다 air pocket과 droplet의 크기가 모두 약간 증대함을 알 수 있다. 이러한 이유는 습도가 55 %로 낮아지면, 퍼들(puddle)과 냉각롤 사이로 유입되는 공기의 유속이 증가함과 동시에 냉각롤의 젖음성 저하 등으로 오히려 더 많은 공기가 유입되기 때문인 것으로 추정되며, 특히 이러한 결과는 비정질 합금리본의 표면조도는 물론, 연자기적 특성에 직접적인 영향을 미치는 결함으로서, 향후 보다 상세한 보충실험이나, 이론적 고찰이 필요한 것으로 사료된다.

2. 습도변화에 따른 자성코어의 연자기 특성

Fig. 4~Fig. 6은 전항에서 고찰한 $Fe_{78}Si_9B_{13}$ 비정질 합금리본을 23(OD)*20(ID)*20(H) 크기의 토로이달 코어로 제작하여 N_2 분위기에서 1시간 동안 무자장 열처리하여 B-H Analyzer를 이용하여 사용전원 주파수 50 Hz, 인가자장 700 A/m로 측정하여 연자기적 특성을 측정한 결과이다.

Fig. 4 및 Fig. 5는 습도를 55~85 % 범위로 변화시켜 제조한 합금리본을 이용하여 제작한 토로이달 자성코어의 최대 자속밀도 B_{700}(T) 및 보자력(H_c)을 측정한 결과이다. 먼저 자속밀도 B_{700}(T)의 경우, 습도변화가 75 %까지 큰 차이가 없지만, 65 %의 시료가 B_{700}(T) = 1.055 T로 가장 큰 자속밀도(Bs) 값이 얻어졌으며, 85 %에서 제조된 시료는 급격하게 감소하여 0.809 T로 약 23 % 정도 감소하였다. 그리고 Fig. 5에 나타낸 보자력 값은 습도변화에 따라 다소 차이가 있지만, 65 %에서 0.083 Oe로 가장 낮고 75 %(0.126 Oe)와 85 %

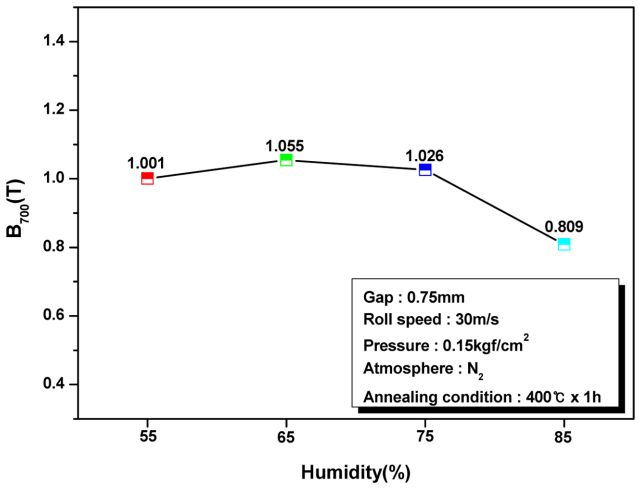

Fig. 4. (Color online) Effect of humidity changes on maximum magnetic flux density in $Fe_{78}Si_9B_{13}$ amorphous alloy ribbon core.

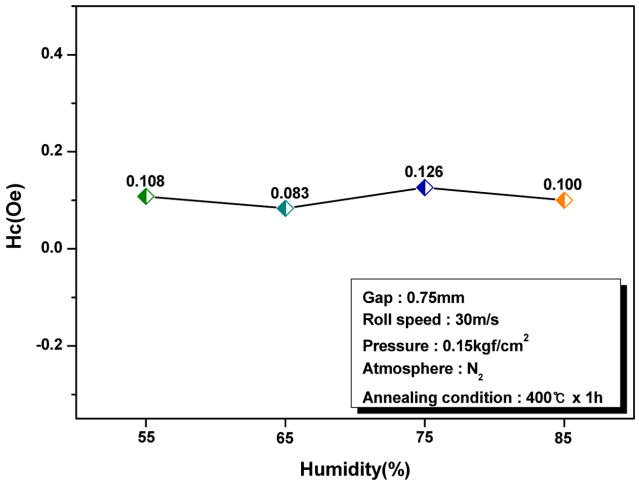

Fig. 5. (Color online) Effect of humidity changes on coercivity in $Fe_{78}Si_9B_{13}$ amorphous alloy ribbon core.

(0.100 Oe)에서는 2배 이상 증가함을 확인할 수 있었다.

이러한 결과는, 우선 자속밀도 B_{700}(T) 값의 경우, 전술한 비정질 합금리본의 air pockets 발생에 영향을 미치는 습도에 의한 표면조도 값의 차이가 원인인 것으로 판단되지만, 보자력(H_c)은 합금리본의 air pockets 증가로 인해 용탕과 냉각롤의 접촉이 차단되어 국부적으로 냉각효과를 저하시켜 생성되는 미세결정립, 또는 국부적인 냉각속도 차이에 따른 비정질 합금리본 미세조직 내부응력 유발(자구이동 방해) 등[8, 9]에 기인하는 것으로 판단되었다.

Fig. 6은 Fig. 5에 나타낸 합금리본 자성코어의 투자율(μ)의 변화를 나타낸 것으로 65 %에서 1,197로 가장 큰 값이 얻어졌지만, 습도가 85 %로 증가하면 926.5로 크게(약 23 %) 감소함을 알 수 있다. 이러한 결과는 우선 Fig. 5에 나타낸 각 시료의 보자력(H_c) 에 반비례하여 감소함을 알 수 있지만, 특히

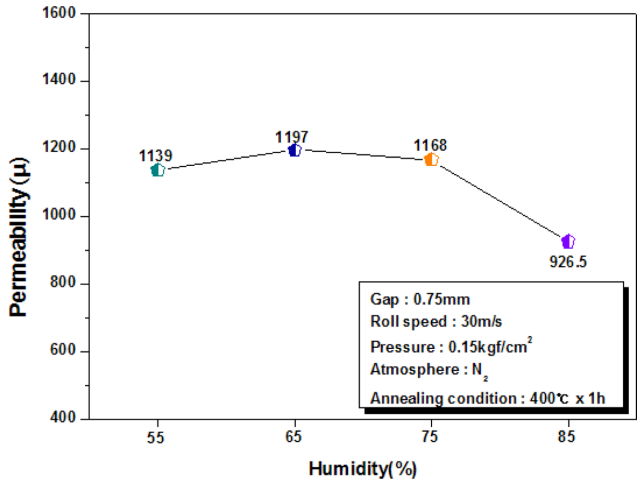

Fig. 6. (Color online) Effect of humidity changes on permeability in $Fe_{78}Si_9B_{13}$ amorphous alloy ribbon core.

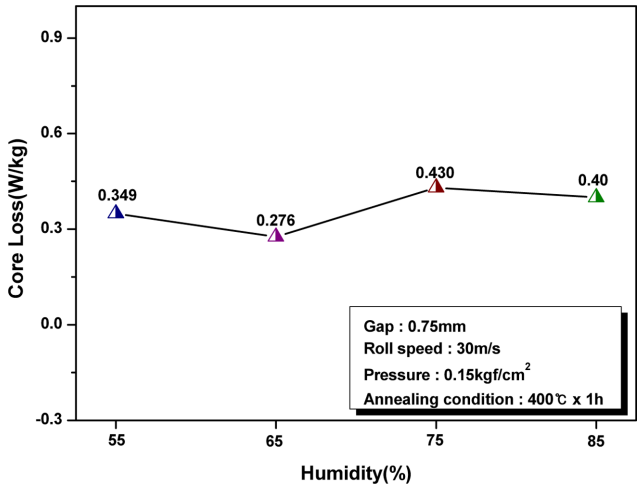

Fig. 7. (Color online) Effect of humidity changes on core loss in $Fe_{78}Si_9B_{13}$ amorphous alloy ribbon core.

이러한 비정질 합금리본 자성코어의 투자율에 중요한 포화자속밀도(B_s) = 값을 저하시킬 수 있는 air pockets 및 droplets 등 표면결함의 영향이 크기 때문인 것으로 판단되었다.

Fig. 7은 습도변화에 따른 코어손실(W/kg)을 나타낸 것으로, 습도 65 %의 시료가 0.276 W/kg로 가장 낮고, 습도가 75 %, 85 %로 높아지면 각각 0.430 W/kg 및 0.400 W/kg로 크게 증가하였다. 이러한 결과는 Fig. 5에 나타낸 보자력(H_c) 변화와 매우 유사한 거동임을 알 수 있으며, 그러한 원인은 Table I에 나타낸 합금리본의 두께에 의한 와전류 손실 *We*의 차이에 기인함을 우선적으로 고려할 수 있지만, 그밖에 습도 변화에 따른 합금리본의 표면결함, 미세결정립의 크기 및 내부응력 유발 등에 의한 영향이 더욱 큰 것으로 사료되었다.

일반적으로 이러한 연자성 재료의 철손(iron loss) *W*는 부품으로 사용하는 전기 · 전자기기의 전력손실에 관련되는 중요한 에너지 손실로서, 다음 (1)식에 나타낸 바와 같이, 3가지 형태의 에너지 손실의 합이다.

$$W = Wh + We + Wr \quad (1)$$

<*Wh*; 히스테리시스 손실, *We*; 와전류 손실, *Wr*; 잔류 손실>

$$Wh = f \oint HdB \quad (2)$$

<*f*; 주파수, *H*; 자장, *B*; 자속밀도>

$$We = af^2t^2Bm^2/\rho \quad (3)$$

<*a*; 정수, *f*; 주파수, *Bm*; 최대자속밀도, ρ; 전기 비저항>

위 (2)식의 히스테리시스 손실 *Wh*는 적용 주파수에 따라 변화하며 히스테리시스 곡선의 면적에 비례하기 때문에 보자력을 감소시켜 에너지 손실을 줄일 수 있고, (3)식의 와전류 손실 *We*는 주파수 *f*, 코어재료의 두께 *t*, 최대자속밀도 *Bs*, 비저항 ρ에 관한 손실이다. 또한 잔류손실 Wr은 자장변화에 대한 자화회전, 자벽이동 혹은 불순물 등에 의한 비등방적 탄성변형장의 변화가 시간적 지연이 발생하여 생기는 자기여효(magnetic after effect) 또는 공명(resonance) 등에 의해 발생한다[10].

IV. 결　　론

본 연구는 PFC프로세스 의한 Fe기 비정질 합금리본 제조시 제조 분위기의 습도변화가 합금리본의 표면결함, 표면조도 및 연자기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 PFC프로세스 장치가 설치된 장소의 습도를 55 %~85 % 변화시켜 제조한 비정질 합금리본을 이용하여, 23(OD)*20(ID)*20(H) 토로이달 코어 제조, 열처리 및 연자기적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

[1] 습도변화(55~85 %)에 따라 제조한 비정질 합금리본의 접촉면/자유면에서 관찰되는 air pocket/droplet의 크기는 습도가 증가할수록 커지는 경향을 보였으며, 습도 65 %에서 제조한 시료에서 air pocket의 크기가 약 20~70 μm 정도(길이방향)로 가장 작은 것으로 관찰되었다.

[2] 또한 표면조도 값도 습도가 증가함에 따라 합금리본의 접촉면과 자유면 모두 크게 증가하였지만, 습도 65 %에서 제조한 합금리본의 조도값이 접촉면(Ra = 0.60 μm, Rz = 3.11 μm)과 자유면(Ra = 0.47 μm, Rz = 3.00 μm)에서 모두 가장 낮은 값이 얻어졌다.

[3] 토로이달 형태로 제조된 자성코어의 최대 자속밀도 B_{700}(T)와 보자력(H_c) 값의 경우, 모두 습도변화에 따라 다소 차이가 발생함을 확인하였으며, 특히 자속밀도 B_{700}(T) 값은 비정질 합금리본의 air pocket 및 표면조도 값의 영향이 주요 원인인 것으로 판단되지만, 보자력(H_c) 값의 경우는 합금리본

의 air pockets 증가로 인해 발생하는 용탕과 냉각롤의 접촉이 차단되어 국부적으로 냉각효과를 저하시켜 국부적으로 생성되는 미세결정립 혹은 국부적인 냉각속도 차이에 따른 비정질 합금리본 미세조직 내부응력 유발(자구이동 방해) 등에 기인하는 것으로 판단되었다.

[4] 합금리본 자성코어의 투자율(μ)은 65 %에서 제조한 것이 1,197로 가장 큰 값이 얻어졌지만, 습도가 85 %로 증가하면 926.5로 크게(약 23 %) 감소하였으며, 이러한 결과는 각 시료의 보자력(H_c) 값에 반비례하여 감소함을 알 수 있었으며, 특히 비정질 합금리본의 air pockets 및 droplets 등 표면결함의 영향이 큰 것으로 판단되었다.

[5] 한편, 습도변화에 따라 제조된 각 시료의 코어손실(W/kg)은 각 시료의 보자력(H_c) 변화와 유사한 거동을 나타냈으며, 그러한 원인으로 우선 합금리본의 두께에 의한 와전류 손실 We의 차이를 고려할 수 있지만, 그밖에 습도변화에 따른 합금리본의 표면결함, 미세결정립의 크기 및 내부응력 유발 등에 의한 영향이 더욱 큰 것으로 사료되었다.

감사의 글

이 논문은 2011년 공주대학교 자체학술연구비 지원과 (주)포항산업과학연구원이 공동연구로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

[1] M. C. Narasimhan, U.S. Patent No. 4,142,571 (1979).
[2] J. K. Sung and M. C. Kim, Journal of the Korean Foundrymen's Society, Jujo **15**, 317 (1995).
[3] Y. Sato and J. Shibata, Transaction of the JSME (in Japanese) **61**, 260 (1995).
[4] S. H. Moon, K. S. Lee, K. H. Oh, H. Y. Ra, Y. S. Song, and M. C. Kim, J. of the Korean Inst. of Met. & Mater. **34**, 1282 (1996).
[5] W. T. Kim, P. W. Jang, and S. H. Lee, J. Korean Magn. Soc., **7**, 181 (1997).
[6] T. H. Noh and G. H. Kim, J. Korean Magn. Soc., **12**, 155 (2002).
[7] Y. J. Choi, S. J. Jang, S. W. Kim, B. S. Jeon, H. J. Jeon, Y. C. Kim, J. Namkung, and C. B. Song, Digests of the KMS 2012 Summer Conferece **22**, 135 (2012).
[8] F. E. Luborsky, J. Beker, and R. O. McCary, IEEE Trans. Magn. **11**, 1644 (1975).
[9] N. Lenge and H. Kronmuller, Phys., Stat. Sol. (a) **95**, 621 (1986).
[10] N. Onuma, ENGINEERING BOOKS Co., Ltd., Magnetic materials (1996), pp. 73~74.