

Effects of Annealing of Gas-atomized Fe-Si-Cr Powder

Pyungwoo Jang*

College of Science and Engineering, Cheongju University, Cheongju 28503, Korea

(Received 21 December 2015, Received in final form 10 February 2016, Accepted 11 February 2016)

Effects of annealing of the gas-atomized Fe-9%Si-2%Cr powder which is suitable for high frequency application in mobile devices because of its high electrical resistivity were studied with an emphasis on the order-disorder phase transition. The formation of B2 ordered phase could not be suppressed during atomization process. When the powder was annealed at a temperature higher than 550 °C the peak diffracted from DO₃ phase could be detected. With increasing annealing temperature lattice parameter and coercivity decreased. An interesting phenomenon was an abrupt increment of coercivity in the powder annealed at 450 °C. Highest permeability could be shown in the powder annealed at a relative low temperature of 150 °C and then the permeability decreased with annealing temperature. The above-mentioned results could be successfully explained by both the formation of DO₃ ordered phases and the change of electrical resistivity of the Fe-Si-Cr powder which was also originated from the phase transition.

Keywords : Fe-Si-Cr powder, DO₃ phase, B2 phase, annealing, electrical resistivity, permeability

Fe-Si-Cr 분말합금의 열처리 효과

장평우*

청주대학교 이공대학, 충북 청주시 청원구 대성로 298, 28503

(2015년 12월 21일 받음, 2016년 2월 10일 최종수정본 받음, 2016년 2월 11일 게재확정)

전기비저항이 높아 1 MHz 이상 고주파용 코어재료로 적합한 Fe-9%Si-2%Cr 합금분말의 열처리 온도에 따른 투자율 거동과 규칙-비규칙 전이에 대해 연구하였다. 분무과정에서 B2 규칙상의 생성이 억제되지 않았으며, 550 °C 이상에서 열처리 했을 경우 DO₃ 상의 회절선을 검출할 수 있었다. 열처리 온도가 증가할수록 격자상수와 보자력은 감소하였으나 450 °C에서 보자력의 갑작스런 큰 증가가 있었다. 150 °C의 비교적 낮은 열처리 온도에서 가장 높은 투자율을 나타내었고, 이후 열처리 온도가 증가할수록 투자율은 감소하였다. 이상의 거동은 DO₃ 규칙상의 생성과 이에 따른 비저항의 변화로 설명할 수 있었다.

주제어 : Fe-Si-Cr 분말, DO₃, B2 규칙상, 열처리, 전기비저항, 투자율

I. 서 론

Fe-Si 합금은 금속학적으로 흥미로운 현상과 더불어 우수한 전자기특성을 나타내고 있을 뿐 아니라 경제적으로 저렴한 원소들로 구성되어 있어 연자성 재료에서 중요한 위치를 차지하고 있다. 자기적 특성만 보면 Fe-6.5wt.%Si 조성에서 자기변형이 없어지므로 이 조성에서 가장 우수한 투자율을 나타낸다. 그러나 3.3 wt.% 이상의 실리콘이 함유되면 냉간압연할 때 크랙이 발생하므로 압연공정을 포함하는 공정에서는 실리콘 함량이 3.3 % 이하로 제한된다.

근래 모바일 기기가 급속히 보급되면서 내장되는 파워인덕터의 크기도 2.0 × 1.6 × 1.0 mm로 급속히 줄어들고 동시에 동작 주파수도 수백 kHz 이상으로 높아졌고, 직류가 중첩된 상태에서의 높은 투자율도 요구된다. 이 때문에 포화자화가 낮고 직류중첩 투자율이 낮으며 온도특성이 좋지 않은 페라이트의 사용이 제한되고 있다. 대신 포화자속밀도가 높아 단위체적 당 에너지를 많이 저장하고, 온도특성과 직류중첩 투자율이 높으며 고주파에서 와전류손실이 적은 분말코어로 대체되고 있다. 위에서 언급한 Fe-6.5%Si 합금은 우수한 직류특성을 나타내기는 하지만 비저항이 너무 낮아 수백 kHz 이상의 고주파에서 사용하기엔 와전류손실이 커지므로 이보다 실리콘이 더 함유된 Fe-9%Si-2%Cr 합금분말이 사용되고 있고 평균직경도 수십 μm 정도로 매우 미세하다.

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.

*Corresponding author: Tel: +82-43-229-8553,

Fax: +82-43-229-8432, e-mail: pwjang@cju.ac.kr

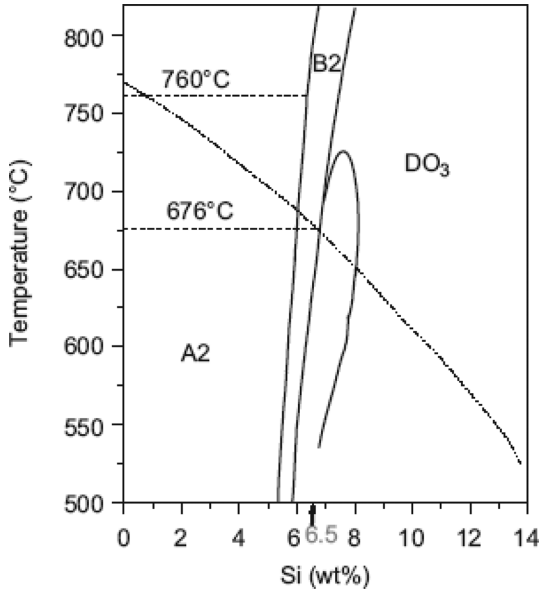


Fig. 1. A part of Kubaschewski's Fe-Si equilibrium phase diagram.

이처럼 Fe-Si 합금에서 실리콘 함량이 5.4% 이상이면 DO₃(Fe₃Si), B2(FeSi) 상의 규칙상이 생성된다는 것이 잘 알려져 있고, Fe-Si 합금의 규칙화현상에 대해 최근 F. Conzalez와 Y. Houbaert에 의해 잘 조사되었다[1]. Fe-Si 평형상태도 중 현재 가장 널리 수용되고 있는 것은 Fig. 1의 Kubaschewski의 상태도[2]이며 급속응고된 시편에서 고온상인 B2가 상온까지 유지되고 반면 DO₃ 상의 생성은 억제되며, 800 °C 이하에서 열처리를 하면 B2 상은 사라지고 DO₃ 상이 생성된다. 그런데 화학양론적으로 철과 실리콘의 함량이 50 : 50일 경우에 FeSi 규칙상이 생성되지만 이보다 훨씬 낮은 함량에서 B2 상이 생성된다고 표현하는 것에 대해 연구자들간에 논란이 있다. FeSi 구조는 B2가 아니고 B20이고[3], 실리콘 함량이 낮은 Fe-Si 합금에서 B2 상은 불완전한 DO₃ 구조라고 생각해 B2 상의 생성을 받아들이지 않아 B2 대신에 bcc 구조임을 강조하기 위해 α₂으로 쓰기도 한다[4]. 그러나 본 연구에서

α₁, α₂의 표기대신 각각 DO₃, B2 상으로 표기하기로 한다.

지금까지 실리콘이 6.5% 또는 그 이상을 함유한 Fe-Si 판재나 급속응고리본의 미세구조, 전자기특성에 미치는 열처리의 효과에 대한 연구는 많이 있으나 9% Si을 함유한 Fe-Si 미세분말에 관한 연구는 아직까지 발표된 것이 없다[1, 5-8].

본 연구에서는 기체분무된 Fe-9wt.%Si-2wt.%Cr(Fe-16.4 at.%Si-2at.%Cr) 합금분말을 25~650 °C에서 열처리한 후 분말의 미세구조와 전자기특성을 XRD, VSM, Impedance analyzer 등으로 측정하여 분말의 미세구조, 전자기 특성에 미치는 열처리의 영향을 규칙·비규칙상 전이를 중심으로 연구하였다.

II. 실험 방법

기체분무법으로 Fe-9%Si-2%Cr 분말을 분무한 후 체에 걸러 최대입경 30 μm, 평균입경 14.38 μm인 분말을 준비하였다. 분말시료는 25~650 °C에서 질소 분위기에서 한 시간 열처리한 후 노냉하였다. 분말의 결정구조는 구리타겟이 장착된 9 kW 출력의 x-선 분석기(Rigaku, SmartLab)로 분석하였다. 격자상수와 결정상의 평균크기는 2θ = 82° 부근 (422)회절선의 K_{α1}과 K_{α2} 복사선이 완전히 분리되지 않아 Gaussian 함수와 Lorentz 함수의 최적분율에서 회절선을 분리(deconvolution)한 후 K_{α1} 회절선을 사용해서 구했고, 규칙상의 크기는 (111), (200) 회절선과 Scherrer 식을 이용해서 구했다. 분말의 표면 형상은 주사전자현미경으로 관찰하였다. 고주파 투지율은 분말을 외경, 내경, 높이가 각각 15.48, 10, 4.6 mm인 플라스틱 토로이드 캡슐에 채운 후 충전율을 일정하게 하기 위해 가볍게 흔들어 표면을 편평하게 한 후 Agilent 4294A 정밀 임피던스분석기와 Agilent 16454A 자성체시험기로 140 MHz 까지 측정하였다. 분말의 직류자기특성은 직접 제작한 진동시료형자력계(VSM)에서 최대 자장 8 kOe을 인가하여 측정하였다. 이때 분말의 충전율을 일정하게 하기 위해 약 0.110~0.113 g의 분말을 아크릴 캡슐에 채워 일정한 압력으로 눌렀다.

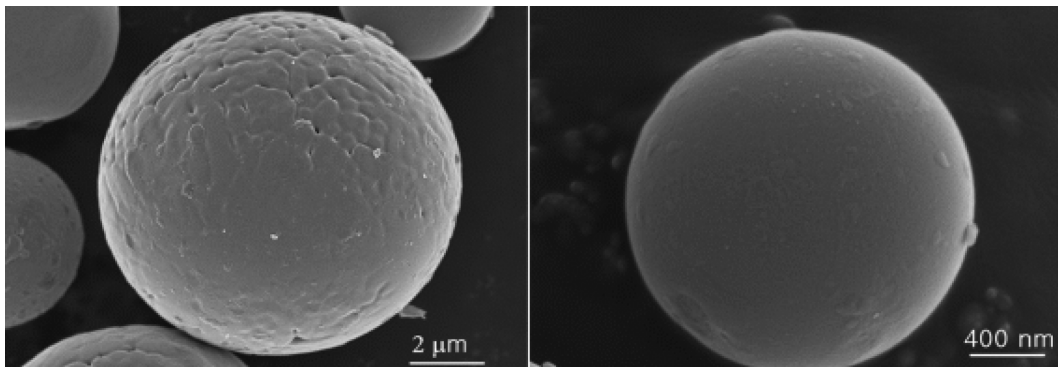


Fig. 2. SEM surface morphology of the as-atomized Fe-Si-Cr powders with diameters of 9.6 μm and 1.9 μm.

III. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2는 분무된 Fe-Si-Cr 분말의 표면형상을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 일반적으로 수분무된 분말은 불규칙한 형상을 띠나 기체분무된 금속분말은 Fig. 2와 같이 구형의 형상을 띠는 경우가 많다. 직경이 9.6 μm 인 분말의 표면은 고르지 못하고 깊게 패인 곳들이 있는 반면 직경이 1.8 μm 인 분말의 표면에는 패인 자국이 없고 매우 균일하다. 이것은 분말의 응고속도 차이에 기인하는 것으로 입경이 크면 응고시간이 길어져 수축공이 생기고 수지상이 보이며 표면이 거칠어진다. 반면에 입경이 작으면 수축공이 없을 뿐 아니라 내부조직도 균일하고 비정질 또는 매우 미세한 조직이 생긴다[9, 10]. 이와 같이 수축공이나 불균일 조직이 존재하면 이곳에 자석이 고착되어 보자력이 증가시키므로 연자기 특성을 악화시키는 결과를 가져온다.

Fig. 3은 25~650 $^{\circ}\text{C}$ 질소분위기에서 1시간 동안 열처리한 분말의 x-선 회절실험 결과로 결정면지수는 DO_3 상을 기준으로 표기하였다. 그림에서 D와 B는 각각 DO_3 와 B2 상을 의미하며, 표시가 없는 회절선은 A2, B2, DO_3 상 모두의 회절선이다. 특히 (111)과 (200) 회절선은 각각 DO_3 상과 B2+ DO_3 상의 것으로 회절강도도 다른 회절선보다 강하므로 Scherrer식을 이용하여 규칙상의 크기를 계산할 때 사용하였다. 그림에서 분무분에서는 DO_3 상의 회절선을 찾을 수 없었으며 550 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 후 검출할 수 있었고 열처리온도가 650 $^{\circ}\text{C}$ 로 높아지면 (111)과 (200) 회절선의 강도가 강해지고 날카로워져 DO_3 상의 분율도 많아지고 동시에 입자도 커짐을 알 수 있다.

Fig. 4는 열처리 온도에 따른 DO_3 , DO_3 +B2, 그리고 A2+ DO_3 +B2 상의 평균크기 변화를 나타낸 것으로 각각 (111), (200) 그리고 (422) 회절선을 이용하였다. 450 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서

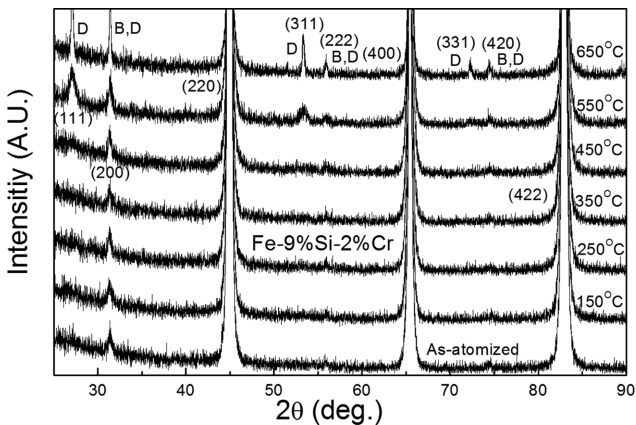


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the Fe-Si-Cr powders annealed at 25~650 $^{\circ}\text{C}$ for 1 hr in nitrogen atmosphere.

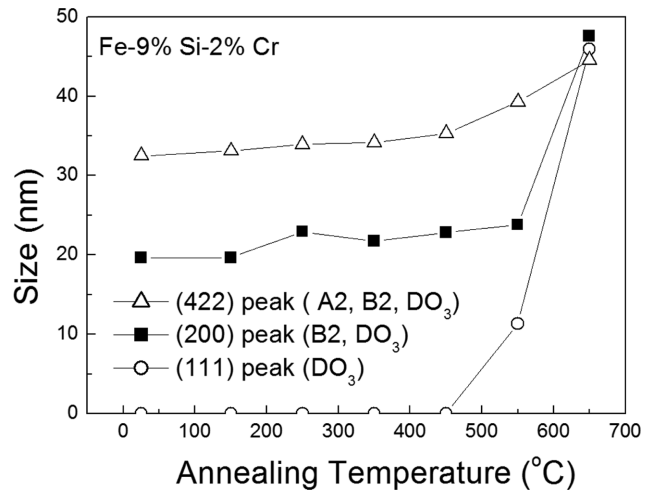


Fig. 4. Variation of average sizes of the ordered and disorder phases with annealing temperature.

열처리하면 DO_3 상을 검출할 수 없었으나 550 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 검출할 수 있었고 650 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하면 급격히 성장하여 입경은 46 nm가 된다. 반면에 B2 상은 분무분에도 20 nm 정도의 미세한 입자로 잔류하고 있으며 450 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리해도 그다지 성장하지 않고, 평형상태도에서 판단하면 오히려 크기와 분율이 감소할 것으로 예상된다. 실험에 사용된 조성에서 규칙화가 완전히 진행된다면 B2 상은 사라지고 최종에는 A2 상과 DO_3 상만 남게 된다. 650 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리했을 경우 B2+ DO_3 상의 평균 크기가 크게 증가한 것은 DO_3 상의 성장때문으로 실제 B2 상이 성장한 것으로 볼 수 없다.

Fig. 5는 열처리온도에 따른 Fe-Si-Cr 분말의 격자상수 변화를 나타낸 것으로 DO_3 상의 격자상수를 기준으로 하였으므로 A2 상에 비해 약 두 배의 값을 가진다. 실험에서 강도

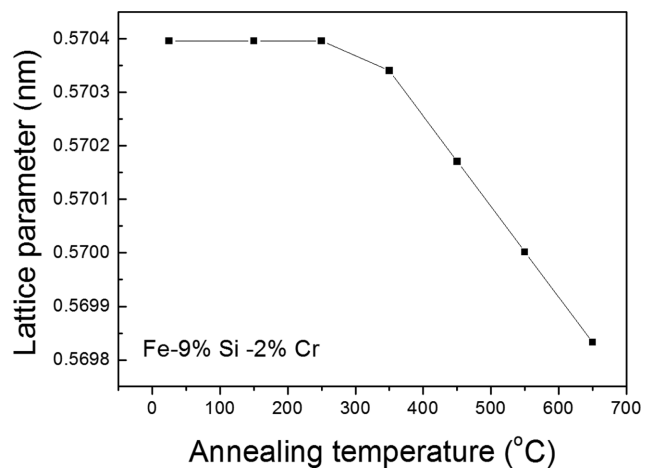


Fig. 5. Variation of lattice parameter of the Fe-Si-Cr powder with annealing temperature.

가 가장 강한 (220) 회절선을 사용하지 않고 (422) 회절선을 사용한 것은 θ -2 θ 스캔에서 2 θ 값이 커질수록 격자상수의 차이에 따른 $\Delta(2\theta)$ 값이 커져 회절각을 읽을 때의 부정확도를 줄일 수 있기 때문이다. 250 °C까지 열처리해도 격자상수 변화는 없었으나 이보다 높아지면 격자상수는 직선적으로 감소하여 650 °C에서 열처리하면 0.56978 nm로 처음보다 0.11 % 줄어든다. 규칙상이 생성되면 일반적으로 부피가 감소하므로 격자상수가 줄어든다. 화학양론의 조성을 가진 B2와 DO₃ 상의 격자상수는 각각 0.281, 0.5655 nm이고, Fe-9wt.%Si 합금의 A2 상의 격자상수는 약 0.28545 nm이다. 열처리가 진행되면 Fig. 1의 상태도에 따라 A2와 B2 상의 분율은 줄어들지만, DO₃ 상의 분율은 늘어난다. 그러나 B2 상의 분율이 다른 상에 비해 작으므로 [5] 규칙화가 진행됨에 따라 격자상수가 감소하며, 이는 실리콘 함량이 6.4~12.2 at.%인 Fe-Si 시편의 결과와도 잘 일치한다[17].

Fig. 6은 분무한 분말의 VSM 이력곡선으로 분말입자들의 큰 반자장으로 곡선이 기울기를 가진다. 분말을 3M 테이프 표면에 붙여서 측정했을 경우 반자장은 원통에 넣어서 측정 한 곡선에 비해 반자장이 작으므로 기울기는 커진다. 분말을 원통캡슐에 넣어 측정한 시편의 보자력을 Fig. 7에 나타내었으며 3번을 측정하여 평균해서 구했다. 열처리 온도가 증가함에 따라 350 °C까지 보자력은 감소하다 450 °C에서 갑자기 증가하고 다시 급격히 감소하여 650 °C에서 최소값을 나타낸다. 25~450 °C 그리고 550~650 °C 구간에서 열처리 온도가 증가함에 따라 보자력이 감소하는 것은 잔류응력의 감소에 기인한 연자기 특성의 향상에 기인한다. 그러나 450 °C에서 열처리한 분말의 갑작스런 보자력의 큰 증가는 규칙상의 발현과 관련이 있는 것으로 판단된다. DO₃ 규칙상이 연자기 특성에 미치는 영향에 관해 연구자들의 결과는 일치하지 않는다.

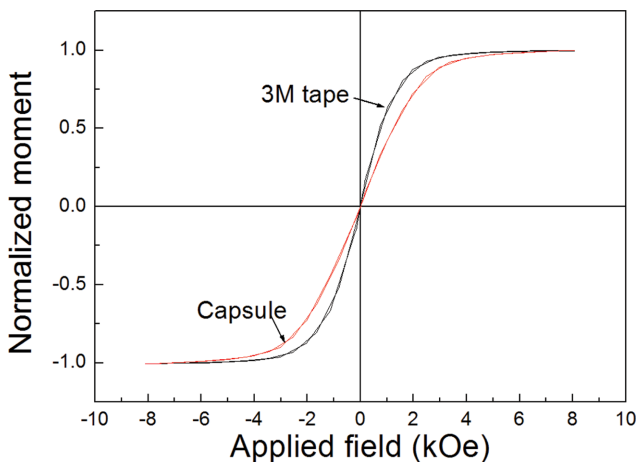


Fig. 6. (Color online) VSM profiles of the Fe-Si-Cr powder stuck to 3M tape and encapsuled in cylinder capsule.

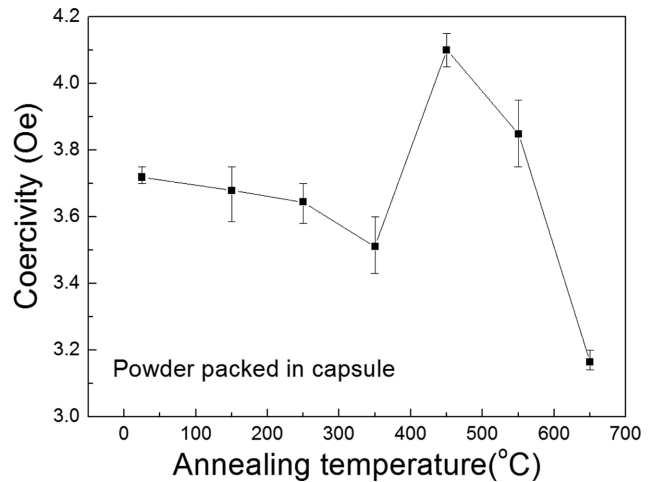


Fig. 7. Variation of coercivity of the Fe-Si-Cr powder with annealing temperature.

B2 또는 DO₃ 규칙상이 매우 크게 성장하는 Fe-6.5%Si 압연판의 경우 역상경계(anti-phase boundary)에 자구벽이 고착되므로 직류 투자율이 감소하나[11, 12], 열처리 조건에 따라 DO₃ 상의 크기를 적절히 조절하면 오히려 투자율이 높아진다고 보고하고 있다[5]. 한편 Fe-6.5%Si 박대의 경우 역상경계는 크게 기여하지 않고 오히려 결정립크기나 잔류응력의 효과가 더 크며, 규칙화의 영향은 결정립이 작은 경우에 두드러진다고 보고하고 있다[13-15]. 본 연구에서 사용한 분말은 실리콘을 2.5 wt.% 더 많이 함유했을 뿐 아니라 냉각속도가

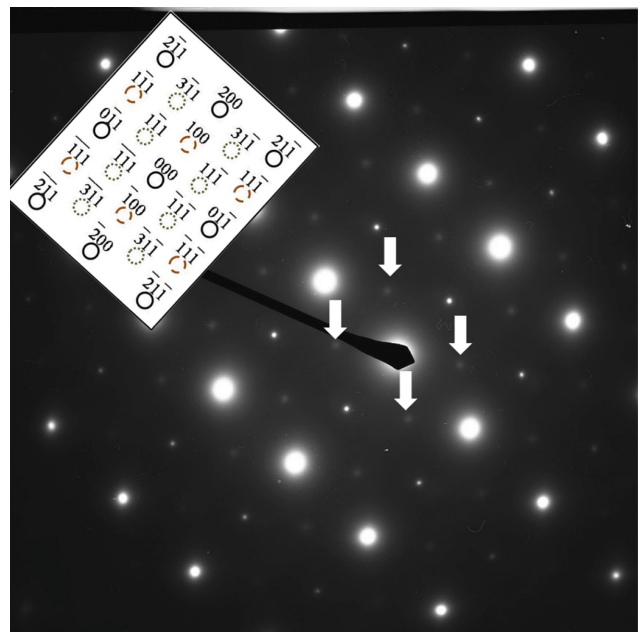


Fig. 8. (Color online) TEM SAD pattern of the Fe-Si-Cr powder annealed at 450 °C. White arrows indicate {111} reflection which is the characteristic spot of DO₃ phase.

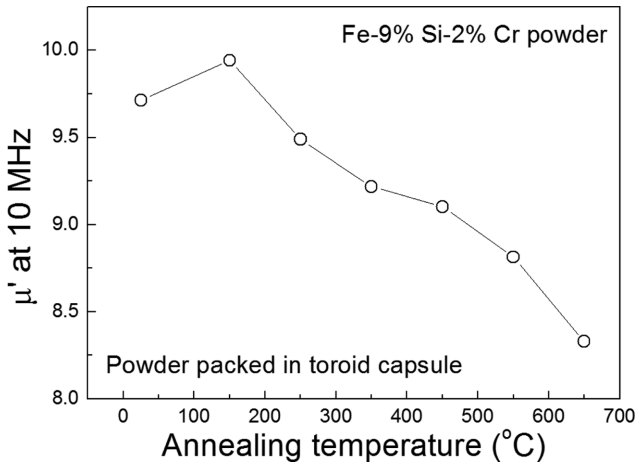


Fig. 9. Variation of permeability real at 10 MHz of the cores made of the Fe-Si-Cr powder with annealing temperature.

10⁵ K/s 이상이므로[16], 결정립경이 매우 작을 것이므로 규칙화의 영향이 클 것으로 판단된다. Fig. 4의 450 °C에서 열처리한 분말에서 XRD로는 DO₃ 상을 검출할 수 없었으나 550 °C에서 열처리한 분말에서 DO₃ 상을 확인할 수 있었다. 그러나 Fig. 5의 격자상수 변화에서 450 °C에서 열처리한 분말에서 규칙상이 생성되었음을 유추할 수 있다. 한편 규칙상의 생성은 Fig. 8의 투과전자현미경 SAD(Selected Area Diffraction) 패턴의 (111) 회절점으로부터 450 °C에서 DO₃ 규칙상이 생성되었음을 알 수 있다. 그러나 그 강도가 매우 약해 암시야상을 얻지는 못했다. 따라서 450 °C의 갑작스런 보자력의 증가는 DO₃ 규칙상의 성장과 관련이 있는 것으로 판단되며 TEM 분석이 더 필요하다.

Fig. 9는 분말의 열처리 온도에 따른 10 MHz에서 측정된 Fe-Si-Cr 분말코어의 실수 투자율 변화를 나타낸 것이다. Fig. 9에서 주목할 것은 낮은 온도에서 열처리한 분말로 만든 코어의 투자율이 높다는 것이다. Fig. 7에서 650 °C에서 열처리한 분말의 보자력이 제일 낮지만 투자율은 오히려 가장 좋지 못하다. 이것은 열처리를 할 때 보자력 외에 코어의 투자율에 영향을 미치는 다른 특성이 있다는 것을 의미한다. 고주파 투자율에 보자력과 더불어 큰 영향을 미치는 것이 전기비저항으로 Fe-Si 합금에서 실리콘 함량이 약 5 % 이상에서 열처리 조건에 따라 전기비저항이 달라지며 특히 13 % Si에서 비저항이 3배까지 차이는 것은 잘 알려져 있다[17]. 이와 같이 차이가 나는 것은 단범위 규칙상의 생성과 관련이 있으며, 급속냉각된 Fe-12.2at.%Si 합금은 단범위 규칙상을 포함하고 있어 비저항이 높으나 열처리를 하면 장범위의 DO₃ 규칙상이 생성되며 비저항이 감소한다[18]. 따라서 Fig. 9에서 열처리 온도가 증가함에 따라 투자율이 감소하는 것은 DO₃ 규칙상의 생성에 따른 비저항의 감소에 기인하는 것으로 판

단된다.

IV. 결 론

Fe-9%Si-2%Cr 기체 분무분을 25~650 °C에서 질소분위기에 서 1시간 동안 열처리하여 열처리가 미세구조 및 전자기 특성에 미치는 연구를 SEM, XRD, VSM, impedance analyzer로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 분말의 형상은 모두 구형이었으며, 직경이 작은 분말의 표면은 매우 균일하고 수축공은 보이지 않았으나 직경이 큰 분말은 수지상과 응고 수축공을 관찰할 수 있었다. 열처리하지 않은 분말은 20 nm 크기의 B2 규칙상을 포함하고 있었으며 550 °C 이상에서 열처리하면 DO₃ 상의 (111) 회절선을 검출할 수 있었고 650 °C에서 46 nm까지 성장하였다. 격자상수는 250 °C까지 변화가 없었으나 350 °C 이상에서 직선적으로 감소하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 보자력은 감소하다 450 °C에서 크게 증가하고 그 이후 급격히 감소하였다. 150 °C에서 열처리했을 때 코어의 투자율은 최고값을 보이고 이후 열처리 온도가 증가함에 따라 실수 투자율은 감소하였다. 이상의 결과는 DO₃ 단범위 규칙상으로부터 장범위 규칙상이 생성과 이에 따른 전기비저항의 감소로 설명 가능하다.

감사의 글

이 논문은 2014학년도에 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음.

References

- [1] F. Gonzalez and Y. Houbaert, Rev. Metal **49**, 178 (2013).
- [2] O. Kubaschewski, Iron-binary Phase Diagrams, Springer-Verlag, Berlin (1982).
- [3] A. I. Al-Sharif, M. Abu-Jafar, and A. Qteish, J. Phys.: Condens. Matter. **13**, 2807 (2001).
- [4] K. Hilfrich, W. Kölker, W. Petry, O. Schärpf, and E. Nembach, Scripta Metallurgica et Materialia **24**, 39 (1990).
- [5] K. Narita and M. Enokizono, IEEE T. Magn. **15**, 911 (1979).
- [6] B. Viala, J. Degauque, M. Fagot, M. Baricco, E. Ferrara, and F. Fiorillo, Mater. Sci. Eng. A **212**, 62 (1996).
- [7] J. H. Yu, J. S. Shin, J. S. Bae, Z. H. Lee, T. D. Lee, and H. M. Lee, J. Korean Inst. Metals and Mater. **39**, 394 (2001).
- [8] J. S. Shin, J. S. Bae, H. J. Kim, H. M. Lee, T. D. Lee, E. J. Lavernia, and Z. H. Lee, Mater. Sci. Eng. A **407**, 282 (2005).
- [9] Y. Liu, Z. Liu, S. Guo, Y. Du, B. Huang, J. Huang, S. Chen, and F. Liu, Intermetallics **13**, 393 (2005).
- [10] D. Singh and S. Dangwal, J. Mater. Sci. **41**, 3853 (2006).
- [11] H. J. Jung, Ph.D. Thesis, Hanyang University, Korea (2012).

- [12] W. Ciurzynska, J. Zbrozczyk, J. Olszewski, J. Frackowiak, and K. Narita, *J. Magn. Magn. Mater.* **133**, 351 (1994).
- [13] D. Bouchara, M. Fagot, J. Detauque, and J. Bras, *J. Magn. Magn. Mater.* **83**, 377 (1990).
- [14] F. Faudot, J. F. Riolland, and J. Bigot, *Physica Scripta* **39**, 263 (1989).
- [15] D. Ruiz, T. Ros-Yanez, L. Vandenbossche, L. Dupre, R. E. Vandenberghe, and Y. Houbaert, *J. Magn. Magn. Mater.* **290**, 1423 (2005).