(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년01월21일
(11) 등록번호 10-2755913
(24) 등록일자 2025년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 1/00 (2025.01) *B22F 1/054* (2022.01)
H01F 1/153 (2006.01) *H01F 1/20* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01F 1/0045 (2013.01)
B22F 1/054 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2024-0086119
(22) 출원일자 2024년07월01일
심사청구일자 2024년07월01일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170102938 A*
KR102613785 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
정재원
경상남도 창원시 성산구 삼정자로 79
양상선
경상남도 창원시 성산구 대암로 253
임현아
경상남도 창원시 성산구 상남로 35
(74) 대리인
특허법인 피씨알

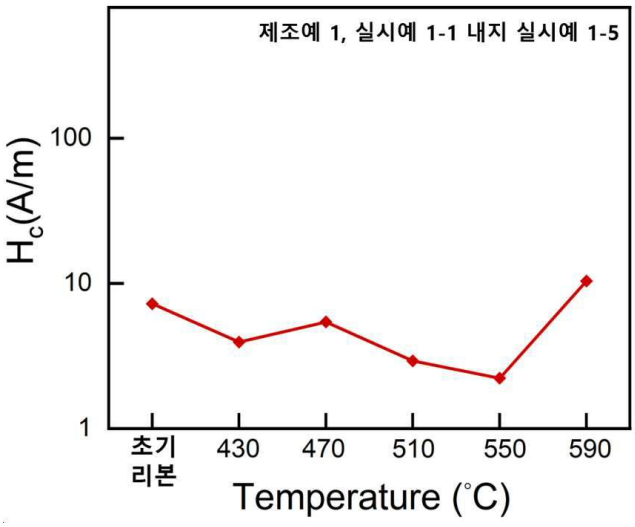
전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 장영주

(54) 발명의 명칭 **이종 전이금속을 포함하는 고포화자화 나노결정 연자성 합금 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 이종 전이금속을 포함하는 고포화자화 나노결정 연자성 합금 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 나노결정 연자성 합금은 이종 전이금속을 포함하여 보자력이 낮고, 투자율이 높을 수 있고, 상기 제조방법은 특정 온도에서 열처리를 수행하여 저보자력 및 고포화자화의 우수한 자기적 특성을 가지는 나노결정 연자성 합금을 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도6



(52) CPC특허분류
H01F 1/153 (2013.01)
H01F 1/20 (2013.01)
C22C 2202/02 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711195471
과제번호 2020M3H4A3082028
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노소재기술개발
연구과제명 고포화자화/고투자율 자성 소재 기반 고주파용 저손실 인덕터 코어 개발
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711200105
과제번호 00282305
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 나노소재기술개발
연구과제명 고포화자화 블록 분말 기반 계면 제어 자성 소재 및착용형 로봇용 QDD 모터 모듈 개발
과제수행기관명 한국재료연구원
연구기간 2023.08.01 ~ 2024.01.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

화학식 $Fe_aSi_bB_cNb_xMo_yCu_d$의 조성을 가지고,

상기 화학식에서, a는 79 이상, b는 1 이상 5 미만, c는 10 이상 15 이하, d는 0.5 이상 1.5이하, x는 0 초과 4 이하, y는 0 초과 3 이하, x + y는 1 이상 5 이하, a + b + c + d + x + y는 100인 것인, 나노결정 연자성 합금.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노결정의 평균 입자 크기는 20 nm 이하인 것인, 나노결정 연자성 합금.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 나노결정 연자성 합금은 리본 형상, 링 형상 또는 분말인 것인, 나노결정 연자성 합금.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 리본의 두께는 10 ㎛ 이상 35 ㎛ 이하인 것인, 나노결정 연자성 합금.

청구항 5

화학식 $Fe_aSi_bB_cNb_xMo_yCu_d$의 조성을 가지는 잉곳을 준비하는 단계;

상기 잉곳을 멜트스피닝하여 비정질 리본을 제조하는 단계; 및

상기 비정질 리본을 열처리하여 나노결정 연자성 합금을 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 화학식에서, a는 79 이상, b는 1 이상 5 미만, c는 10 이상 15 이하, d는 0.5 이상 1.5이하, x는 0 초과 4 이하, y는 0 초과 3 이하, x + y는 1 이상 5 이하, a + b + c + d + x + y는 100인 것인, 제1항의 나노결정 연자성 합금의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 멜트스피닝은 20 m/s 이상 50 m/s 이하의 회전속도로 수행되는 것인, 나노결정 연자성 합금의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 열처리는 400 ℃ 이상 700 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것인, 나노결정 연자성 합금의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 열처리는 1 분 이상 120 분 이하의 시간동안 수행되는 것인, 나노결정 연자성 합금의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이종 전이금속을 포함하는 고포화자화 나노결정 연자성 합금 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 전기차 시장이 폭발적으로 성장하면서, 배터리의 전기 에너지를 동력 에너지로 변환하기 위한 전력 변환 장치의 핵심 부품인 인덕터의 효율 증강을 위해 고주파 및 대전류화가 요구되고 있으며, 소형화 및 경량화 역시 함께 만족되어야 할 특성으로 요구된다.

[0004] 널리 사용되고 있는 전기 강판의 적층 코어는 20 kHz 미만의 주파수에서 구동되나, 이러한 구동 주파수 범위를 증가시키고, 보다 높은 전류를 생산할 수 있도록 권취형 코어, 분말 코어, 페라이트 소결 코어 등이 등장하였다. 다만, 이러한 고주파 및 대전류화의 요구를 만족시키는 경우에도 코어 손실(철손)은 적고, 포화 자화도는 높아야 하기에 이러한 방향으로의 소재 연구가 진행되고 있다.

[0005] 이러한 소재에 있어 고투자율 및 고포화자화도를 달성하기 위해 철의 함량이 높아야 하며, 높은 저항 및 낮은 보자력을 통해 낮은 코어 손실을 달성 할 수 있고, 고주파수 및 고효율 응용이 가능한 나노결정의 연자성 소재가 특히 주목받고 있다.

[0006] 현재 상용 소재의 경우, 포화자화도가 충분치 않아 대전류화가 다소 부족하며, 코어의 소형화 및 고효율화에 한계가 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위해 연자성 소재의 조성에 초점을 맞추어 보면, 철의 함량이 증가하는 경우 실리콘, 니오븀 등의 메탈로이드 원소의 함량이 감소하고, 결과적으로 비정질 형성능(Glass Forming Ability; GFA)이 저하되어 결정립의 미세화가 어렵고, 투자율이 감소하는 문제가 발생한다.

[0007] 이에, 결정립을 미세화 하며, 저보자력 및 고포화자화 등의 자기적 특성을 가지며 코어의 고효율화가 가능한 연자성 소재에 대한 연구 및 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 저보자력 및 고포화자화 등의 자기적 특성을 가지는 나노결정 연자성 합금 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 측면에 따르면, 화학식 $Fe_aSi_bB_cNb_xMo_yCu_d$의 조성을 가지고, 상기 화학식에서, a는 79 이상, b는 1 이상 5 미만, c는 10 이상 15 이하, d는 0.5 이상 1.5이하, x는 0 초과 4 이하, y는 0 초과 3 이하, a + b + c + d + x + y는 100인 것인, 나노결정 연자성 합금을 제공한다.

[0013] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 화학식 $Fe_aSi_bB_cNb_xMo_yCu_d$의 조성을 가지는 잉곳을 준비하는 단계; 상기 잉곳

을 멜트스피닝하여 비정질 리본을 제조하는 단계; 및 상기 비정질 리본을 열처리하여 나노결정 연자성 합금을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 화학식에서, a는 79 이상, b는 1 이상 5 미만, c는 10 이상 15 이하, d는 0.5 이상 1.5이하, x는 0 초과 4 이하, y는 0 초과 3 이하, a + b + c + d + x + y는 100인 것인, 상기 나노결정 연자성 합금의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 일 실시상태에 따른 연자성 합금은 보자력이 낮고, 포화자화가 높을 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시상태에 따른 연자성 합금의 제조방법은 저보자력 및 고포화자화의 특성을 가지는 나노결정 연자성 합금을 제조할 수 있다.

[0017] 본 발명의 효과는 상술한 효과로 한정되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본원 명세서로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 제조예 1의 비정질 리본의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 제조예 2 내지 제조예 6의 비정질 리본의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 제조예 7 내지 제조예 10의 비정질 리본의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 1-4의 나노결정 연자성 리본의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 5는 실시예 1-4의 나노결정 연자성 리본의 나노결정 평균 입자 크기 및 표준편차를 나타낸 것이다.

도 6는 제조예 1, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5의 보자력을 나타낸 것이다.

도 7는 제조예 2 내지 제조예 6, 비교예 1-1 내지 비교예 5-5의 보자력을 나타낸 것이다.

도 8은 제조예 7 내지 제조예 10, 비교예 6-1 내지 비교예 9-5의 보자력을 나타낸 것이다.

도 9는 제조예 1($Fe_{79.5}Si_4B_{12}Nb_{2.5}Mo_1Cu_1$)의 초기 리본을 560 ℃에서 열처리한 나노결정 연자성 리본의 포화자화를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, 단위 "중량부"는 각 성분간의 중량의 비율을 의미할 수 있다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"는 "A 및 B, 또는 A 또는 B"를 의미한다.

[0024] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0025] 본 발명의 일 실시상태는 화학식 $Fe_aSi_bB_cNb_xMo_yCu_d$의 조성을 가지고,

[0026] 상기 화학식에서, a는 79 이상, b는 1 이상 5 미만, c는 10 이상 15 이하, d는 0.5 이상 1.5이하, x는 0 초과 4 이하, y는 0 초과 3 이하, a + b + c + d + x + y는 100인 것인, 나노결정 연자성 합금을 제공한다.

[0027] 본 발명의 일 실시상태에 따른 나노결정 연자성 합금은 Nb(니오븀) 및 Mo(몰리브덴)을 포함하여 나노결정 연자성 합금의 나노결정 평균 크기(입경)가 작을 수 있고, 나노결정의 부피 분율이 높을 수 있다. 또한, 상기 나노결정 연자성 합금은 보자력이 낮고, 포화자화가 높을 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시상태에 따른 나노결정 연자성 합금은 화학식 $Fe_aSi_bB_cNb_xMo_yCu_d$의 조성을 갖는다. 상기 화학식에서, a는 79 이상, b는 1 이상 5 미만, c는 10 이상 15 이하, d는 0.5 이상 1.5이하, x는 0 초과 4 이하, y는 0 초과 3 이하, a + b + c + d + x + y는 100일 수 있고, 상기 수치는 원자%(at%)를 의미하는 것일 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 a(철의 함량)는 79 이상, 79 이상 90 이하, 79 이상 88 이하, 79 이상 85 이하, 79 이상 83 이하, 79 이상 81 이하 또는 79 이상 80 이하일 수 있다. 상기 철(Fe)의 함량이 전술한 범

위인 경우, 상기 나노결정 연자성 합금의 포화자화가 높을 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 b(규소의 함량)은 1 이상 5 미만, 1 이상 4.5 이하, 2 이상 4.5 이하, 3 이상 4.5 이하 또는 3.5 이상 4.5 이하일 수 있고, 상기 c(붕소의 함량)은 10 이상 15 이하, 10 이상 13 이하, 10 이상 12 이하, 11 이상 15 이하, 11 이상 13 이하 또는 11.5 이상 12.5 이하일 수 있다. 상기 규소(Si) 및 붕소(B)의 함량이 전술한 범위인 경우, 상기 나노결정 연자성 합금의 비정질 형성능이 향상되어 비정질상의 초기 리본 제조가 용이하며, 보자력이 낮고, 포화자화가 높을 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 d(구리의 함량)은 0.5 이상 1.5이하, 0.5 이상 1.25이하, 0.75 이상 1.5 이하 또는 0.75 이상 1.25이하일 수 있다. 상기 구리의 함량이 전술한 범위인 경우, 상기 나노결정 연자성 합금의 보자력이 낮고, 포화자화가 높을 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 x(니오븀의 함량)은 0 초과 4 이하, 0 초과 3 이하, 0 초과 2.5 이하, 1 이상 4 이하, 1 이상 3 이하, 1 이상 2.5 이하, 2 이상 4 이하, 2 이상 3 이하 또는 2 이상 2.5 이하일 수 있고, 상기 y(몰리브덴의 함량)은 0 초과 3 이하, 0 초과 2.5 이하, 0 초과 2 이하, 0 초과 1.5 이하, 0.5 이상 3 이하, 0.5 이상 2.5 이하, 0.5 이상 2 이하 또는 0.5 이상 1.5 이하일 수 있다. 또한, 상기 x + y(니오븀 및 몰리브덴의 총 함량)은 5 이하, 1 이상 5 이하, 1 이상 4 이하, 2 이상 5 이하, 2 이상 4 이하, 3 이상 5 이하 또는 3 이상 4 이하일 수 있다. 상기 니오븀 및 몰리브덴의 함량이 전술한 범위인 경우, 상기 나노결정 연자성 합금의 보자력이 낮고, 포화자화가 높을 수 있다. 또한, 니오븀 및 몰리브덴을 모두(동시에) 포함하는 경우, 비정질 형성능이 향상되어 비정질상의 초기 리본 제조가 용이하며, Fe_3B 매트릭스에서 메탈로이드 화합물(metalloid compound)의 형성 온도(T_{x2})와 나노결정의 형성 온도(T_{x1}) 의 차이($\Delta T_x = T_{x2} - T_{x1}$)가 커서(넓어) 나노결정화 열처리 공정에 유리할 수 있으므로, 상용화에 유리할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 나노결정의 평균 입자 크기는 20 nm 이하인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 나노결정의 평균 입자 크기는 20 nm 이하, 5 nm 이상 20 nm 이하, 10 nm 이상 20 nm, 13 nm 이상 20 nm 이하 또는 15 nm 이상 20 nm 이하일 수 있다. 상기 나노결정 연자성 합금이 전술한 평균 입자 크기의 나노결정을 포함하는 경우, 상기 나노결정 연자성 합금의 보자력이 낮고, 포화자화가 높을 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 나노결정 연자성 합금은 리본 형상, 링 형상 또는 분말인 것일 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 리본의 두께는 10 ㎛ 이상 35 ㎛ 이하인 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 나노결정 연자성 리본의 두께는 10 ㎛ 이상 35 ㎛ 이하, 10 ㎛ 이상 25 ㎛ 이하, 15 ㎛ 이상 35 ㎛ 이하, 15 ㎛ 이상 30 ㎛ 이하, 15 ㎛ 이상 25 ㎛ 이하, 20 ㎛ 이상 35 ㎛ 이하, 20 ㎛ 이상 30 ㎛ 이하 또는 20 ㎛ 이상 25 ㎛ 이하일 수 있다. 상기 나노결정 연자성 리본의 두께가 전술한 범위인 경우, 연자성 리본의 표면뿐만 아니라 내부까지 용이하게 냉각되어 작고 균일한 나노결정이 형성될 수 있고, 나노결정 연자성 리본의 자기적 특성이 우수할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 나노결정 연자성 합금의 포화자화는 1.55 T 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 포화자화는 1.55 T 이상, 1.55 T 이상 1.8 T 이하, 1.55 T 이상 1.7 T 이하, 1.6 T 이상 1.8 T 이하 또는 1.6 T 이상 1.7 T 이하일 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시상태는 화학식 $Fe_aSi_bB_cNb_xMo_yCu_d$의 조성을 가지는 잉곳을 준비하는 단계; 상기 잉곳을 멜트스피닝하여 비정질 리본을 제조하는 단계; 및 상기 비정질 리본을 열처리하여 나노결정 연자성 합금을 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 화학식에서, a는 79 이상, b는 1 이상 5 미만, c는 10 이상 15 이하, d는 0.5 이상 1.5 이하, x는 0 초과 4 이하, y는 0 초과 3 이하, a + b + c + d + x + y는 100인 것인, 상기 나노결정 연자성 합금의 제조 방법을 제공한다.

[0038] 본 발명의 일 실시상태에 따른 나노결정 연자성 합금의 제조 방법은 상기 열처리 온도를 조절하여 자기적 특성이 우수한 나노결정 연자성 합금을 제조할 수 있다.

[0039] 이하, 상기 제조방법의 각 단계를 순서대로 자세히 설명한다.

[0040] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 우선 화학식 $Fe_aSi_bB_cNb_xMo_yCu_d$의 조성을 가지는 잉곳을 준비한다. 잉곳을 준비하는 단계는 상기 조성에 해당하는 성분의 원료 물질을, 상기 조성에 대응하는 함량(원자%)으로 혼합하여 용융하고 잉곳을 제조하는 것일 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 다음으로 제조된 상기 잉곳을 멜트스피닝하여 비정질 리본(초기 리본)을 제조

한다. 멜트스피닝 과정에서, 잉곳은 용융되고 금속 휠, 일반적으로 구리 휠 상에서 냉각되어 리본 형상으로 제조될 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 멜트스피닝은 20 m/s 이상 50 m/s 이하의 회전속도로 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 멜트스피닝은 20 m/s 이상 50 m/s 이하, 20 m/s 이상 40 m/s 이하 또는 20 m/s 이상 30 m/s 이하의 회전속도로 수행될 수 있다. 전술한 회전속도로 멜트스피닝이 수행되는 경우, 용융된 잉곳이 급냉되어 비정질상의 리본이 용이하게 제조될 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 비정질 리본을 열처리하여 나노결정 연자성 합금을 제조한다. 상기 나노결정 연자성 합금은 열처리 과정을 통해 리본의 보자력이 낮고, 포화자화가 높아져 자기적 특성이 향상될 수 있다. 또한, 상기 나노결정 연자성 합금은 별도로 가공을 하지 않으면 비정질 리본 형상 그대로 리본 형상일 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 비정질 리본을 열처리하여 나노결정 연자성 합금을 제조하는 단계; 전에 상기 비정질 리본을 링 코어 형상으로 가공하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 전술한 단계를 더 포함함으로써, 상기 나노결정 연자성 합금을 링 코어 형상으로 제조할 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 비정질 리본을 열처리하여 나노결정 연자성 합금을 제조하는 단계; 후에 상기 나노결정 연자성 합금을 분쇄하여 분말화하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 전술한 단계를 더 포함함으로써, 상기 나노결정 연자성 합금을 플레이크(flake) 형상의 분말로 제조할 수 있다. 또한, 상기 나노결정 연자성 합금을 가스분사 또는 수분사 방식으로 구 형상의 나노결정 연자성 합금 분말을 제조할 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열처리는 400 ℃ 이상 700 ℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 열처리는 400 ℃ 이상 700 ℃ 이하, 400 ℃ 이상 650 ℃ 이하, 400 ℃ 이상 600 ℃ 이하, 400 ℃ 이상 580 ℃ 이하, 450 ℃ 이상 700 ℃ 이하, 450 ℃ 이상 650 ℃ 이하, 450 ℃ 이상 600 ℃ 이하, 450 ℃ 이상 580 ℃ 이하, 500 ℃ 이상 700 ℃ 이하, 500 ℃ 이상 650 ℃ 이하, 500 ℃ 이상 600 ℃ 이하, 500 ℃ 이상 580 ℃ 이하, 500 ℃ 이상 560 ℃ 이하, 510 ℃ 이상 600 ℃ 이하, 510 ℃ 이상 580 ℃ 이하, 510 ℃ 이상 560 ℃ 이하 또는 510 ℃ 이상 550 ℃ 이하일 수 있다. 전술한 범위로 열처리를 수행하는 경우, 나노결정이 충분히 형성될 수 있고, 메탈로이드 화합물의 형성을 방지하여 보자력이 낮고, 포화자화가 높은 자기적 특성이 우수한 나노결정 연자성 합금을 제조할 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 열처리는 1 분 이상 120 분 이하, 1 분 이상 90 분 이하, 1 분 이상 60 분 이하, 5 분 이상 120 분 이하, 5분 이상 60 분 이하, 5분 이상 30 분 이하 또는 5분 이상 20 분 이하일 수 있다. 전술한 범위의 시간동안 열처리를 수행하는 경우, 나노결정이 충분히 형성될 수 있고, 메탈로이드 화합물의 형성을 방지하여 보자력이 낮고, 포화자화가 높은 자기적 특성이 우수한 나노결정 연자성 합금을 제조할 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시상태는 상기 나노결정 연자성 합금을 포함하는 코어 및/또는 인덕터를 제공한다. 상기 코어 및/또는 인덕터는 상기 나노결정 연자성 합금을 포함함으로써, 보자력이 낮고, 포화자화가 높을 수 있다.

[0049] 본 발명의 나노결정 연자성 합금, 나노결정 연자성 합금의 제조방법, 나노결정 연자성 합금을 포함하는 코어 및/또는 인덕터에서 언급된 사항은 서로 모순되지 않는 한 동일하게 적용된다.

[0050] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예, 실험예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예, 실험예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예, 실험예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예, 실험예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0052] **제조예 1. 초기 리본의 제조**

[0053] $Fe_{79.5}Si_4B_{12}Nb_{2.5}Mo_1Cu_1$ 조성의 금속 원료를 아크 용융(melting)하여 잉곳을 제조하고, 제조한 잉곳을 25 m/s의 속도로 회전하는 구리 휠 상에 20 kPa의 압력으로 분사하는 멜트스피닝 공정으로 폭 5 ㎜, 두께 20 ㎛의 초기 리본을 제조하였다.

[0055] **제조예 2 내지 제조예 10**

[0056] 하기 표 1과 같이 조성을 조절한 것을 제외하고, 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 제조예 2 내지 제조예 10의 초기 리본을 제조하였다.

표 1

[0057]

비정질 리본	조성
제조예 1	$Fe_{79.5}Si_4B_{12}Nb_{2.5}Mo_1Cu_1$
제조예 2	$Fe_{79.5}Si_4B_{12}Nb_{3.5}Cu_1$
제조예 3	$Fe_{80.5}Si_4B_{12}Nb_{2.5}Cu_1$
제조예 4	$Fe_{81}Si_4B_{12}Nb_2Cu_1$
제조예 5	$Fe_{81.5}Si_4B_{12}Nb_{1.5}Cu_1$
제조예 6	$Fe_{82}Si_4B_{12}Nb_1Cu_1$
제조예 7	$Fe_{77.5}Si_{11.5}B_7Nb_3Cu_1$
제조예 8	$Fe_{77.5}Si_{11.5}B_7Nb_2Mo_1Cu_1$
제조예 9	$Fe_{77.5}Si_{11.5}B_7Nb_1Mo_2Cu_1$
제조예 10	$Fe_{77.5}Si_{11.5}B_7Mo_3Cu_1$

[0059] **실험예 1. 초기 리본의 XRD 측정**

[0060] 상기 제조예 1 내지 제조예 10의 초기 리본을 XRD(X-ray Diffraction) 측정 기기(Rigaku D/Max-2500VL/PC)를 이용하여 2Θ는 30° 내지 90° 조건에서 XRD 패턴을 분석하였고, 그 결과를 도 1 내지 도 3에 나타내었다.

[0061] 도 1 내지 도 3을 보면, 상기 제조예 1, 제조예 3 및 제조예 4의 초기 리본은 별도의 피크가 확인되지 않았으므로, 결정이 없는 비정질 리본이 형성된 것을 확인하였다. 이로부터, Nb의 함량이 2 at% 내지 2.5 at%에서 비정질 리본을 형성하므로, 자기적 특성이 우수할 것을 알 수 있다.

[0062] 또한, Nb 및 Mo를 모두 포함하는 제조예 1의 비정질 리본이 Nb만 포함하는 제조예 3의 비정질 리본보다 비정질 형성능이 우수한 것을 확인하였다.

[0063] 반면, 상기 제조예 2, 제조예 5 내지 제조예 10은 α-Fe 결정의 (110), (200) 결정면에 해당하는 피크가 발생한 것을 확인하였고, 결정이 포함된 리본이 형성된 것을 알 수 있다.

[0064] 특히, 제조예 8 및 제조예 9의 초기 리본은 Nb 및 Mo를 모두 포함하지만, 결정이 생성되어 자기적 특성이 저하된 것을 알 수 있다. 이는 Si 함량이 높고 B 함량이 낮은 경우(B/Si < 2), 합금의 비정질 형성능이 급격하게 감소하여 초기 리본 제조시 표면이 결정화하기 때문이다.

[0065] 따라서, 합금의 비정질 형성능을 향상시켜 비정질의 초기 리본을 제조하기 위해서는 Nb 및 Mo를 모두 포함하고, B 함량을 10 at% 이상 포함되어야 한다는 것을 알 수 있다.

[0067] **실험예 2. DSC 측정**

[0068] 상기 제조예 1 내지 제조예 6의 초기 리본을 시차 주사 열량측정법(Differential Scanning Calorimetry, DSC)으로 400 ℃에서 700 ℃까지 가열하며 열량 변화를 측정하였다. 또한, 비정질 매트릭스(matrix)에서 나노결정의 형성 온도(T_{x1}), Fe_3B 매트릭스에서 메탈로이드 화합물(metalloid compound)의 형성 온도(T_{x2}) 및 이들의 차이($\Delta T_x = T_{x2} - T_{x1}$)를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0069]

초기 리본	T_{x1} (℃)	T_{x2} (℃)	ΔT_x (℃)
제조예 1	448.4	634.61	186.21
제조예 2	439.9	559.89	119.99
제조예 3	446.2	582.7	136.5
제조예 4	432.5	564.28	131.78
제조예 5	418.8	546.42	127.62
제조예 6	423.21	544.64	121.43

[0070] 표 2를 보면, Nb 및 Mo를 포함하는 제조예 1의 비정질상의 초기 리본이 Nb만 포함하는 제조예 2 내지 제조예 6의 초기 리본보다 ΔT_x가 현저히 증가한 것을 확인하였다. 이로부터 제조예 1의 조성은 비정질상을 형성하기 용이하며, 나노결정화 열처리 공정에 유리하므로, 상용화에 용이한 것을 알 수 있다.

[0072] **실시예 1-1 내지 실시예 1-5. 나노결정 연자성 리본의 제조**

[0073] 상기 제조예 1에서 제조한 비정질상의 초기 리본을 430 ℃(실시예 1-1), 470 ℃(실시예 1-2), 510 ℃(실시예 1-3), 550 ℃(실시예 1-4) 및 590 ℃(실시예 1-5)의 온도에서 10 분 동안 열처리(annealing)하여 나노결정 연자성 리본을 제조하였다.

[0075] **비교예 1-1 내지 비교예 1-5, 비교예 2-1 내지 비교예 2-5, 비교예 3-1 내지 비교예 3-5, 비교예 4-1 내지 비교예 4-5, 비교예 5-1 내지 비교예 5-5, 비교예 6-1 내지 비교예 6-5, 비교예 7-1 내지 비교예 7-5, 비교예 8-1 내지 비교예 8-5 및 비교예 9-1 내지 비교예 9-5,**

[0076] 하기 표 3과 같이 초기 리본 및 열처리 온도를 조절한 것을 제외하고, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 나노결정 연자성 리본을 제조하였다.

표 3

[0077]

나노결정 연자성 리본	초기 리본	열처리 온도 (℃)	나노결정 연자성 리본	초기 리본	열처리 온도 (℃)
실시예 1-1	제조예 1	430	비교예 1-1	제조예 2	430
실시예 1-2	제조예 1	470	비교예 1-2	제조예 2	470
실시예 1-3	제조예 1	510	비교예 1-3	제조예 2	510
실시예 1-4	제조예 1	550	비교예 1-4	제조예 2	550
실시예 1-5	제조예 1	590	비교예 1-5	제조예 2	590
비교예 2-1	제조예 3	430	비교예 3-1	제조예 4	430
비교예 2-2	제조예 3	470	비교예 3-2	제조예 4	470
비교예 2-3	제조예 3	510	비교예 3-3	제조예 4	510
비교예 2-4	제조예 3	550	비교예 3-4	제조예 4	550
비교예 2-5	제조예 3	590	비교예 3-5	제조예 4	590
비교예 4-1	제조예 5	430	비교예 5-1	제조예 6	430
비교예 4-2	제조예 5	470	비교예 5-2	제조예 6	470
비교예 4-3	제조예 5	510	비교예 5-3	제조예 6	510
비교예 4-4	제조예 5	550	비교예 5-4	제조예 6	550
비교예 4-5	제조예 5	590	비교예 5-5	제조예 6	590
비교예 6-1	제조예 7	420	비교예 7-1	제조예 8	420
비교예 6-2	제조예 7	460	비교예 7-2	제조예 8	460
비교예 6-3	제조예 7	500	비교예 7-3	제조예 8	500
비교예 6-4	제조예 7	540	비교예 7-4	제조예 8	540
비교예 6-5	제조예 7	580	비교예 7-5	제조예 8	580
비교예 8-1	제조예 9	420	비교예 9-1	제조예 10	420
비교예 8-2	제조예 9	460	비교예 9-2	제조예 10	460
비교예 8-3	제조예 9	500	비교예 9-3	제조예 10	500
비교예 8-4	제조예 9	540	비교예 9-4	제조예 10	540
비교예 8-5	제조예 9	580	비교예 9-5	제조예 10	580

[0079] **실험예 3. TEM 이미지 측정**

[0080] 상기 실시예 1-4의 나노결정 연자성 리본을 TEM(Transmission Electron Microscope)으로 이미지를 측정하여 그 결과를 도 4에 나타내었고, 나노결정의 평균 입자 크기 및 표준편차를 계산하여 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0081] 도 4 및 도 5를 보면, 실시예 1-4의 나노결정 평균 입자 크기는 16.34 nm이고, 표준편차는 2.83인 것을 확인하였다.

[0083] **실험예 4. 보자력 및 포화자화 측정**

[0084] 상기 제조예 1 내지 제조예 10의 초기 리본, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5의 나노결정 연자성 리본 및 비교예 1-

1 내지 비교예 9-5의 나노결정 연자성 리본을 직류 자기이력곡선 측정기(DC BH LOOP TRACER)를 이용하여, 인가 자기장 ±800 A/m의 조건에서 B-H 커브를 측정하였다. 상기 B-H 커브로부터 보자력(Coercivity)을 확인하였고, 그 결과를 표 4, 도 6 내지 도 8에 나타내었다.

[0085] 또한, 제조예 1의 초기 리본을 560 ℃에서 열처리하여 제조된 나노결정 연자성 리본의 포화자화를 VSM (Vibrating Sample Magnetometer, Microsense) 기기로 인가자장 -15000~15000 Oe 범위로 측정하였고 그 결과를 도 9에 나타내었다.

표 4

[0086]

	보자력 (A/m)		보자력 (A/m)		보자력 (A/m)
제조예 1	7.25	제조예 2	36	제조예 3	21
실시예 1-1	3.94	비교예 1-1	43.6	비교예 2-1	12.6
실시예 1-2	5.43	비교예 1-2	36	비교예 2-2	21
실시예 1-3	2.92	비교예 1-3	23.2	비교예 2-3	11.5
실시예 1-4	2.22	비교예 1-4	35.3	비교예 2-4	16.7
실시예 1-5	10.4	비교예 1-5	247	비교예 2-5	177
제조예 4	33	제조예 5	27	제조예 6	21
비교예 3-1	29.9	비교예 4-1	143	비교예 5-1	121
비교예 3-2	33	비교예 4-2	27	비교예 5-2	21
비교예 3-3	17.4	비교예 4-3	59.2	비교예 5-3	81.4
비교예 3-4	31.7	비교예 4-4	169	비교예 5-4	225
비교예 3-5	332	비교예 4-5	386	비교예 5-5	569
제조예 7	38.7	제조예 8	29.5	제조예 9	33.1
비교예 6-1	57.2	비교예 7-1	34	비교예 8-1	46.8
비교예 6-2	45.2	비교예 7-2	27.7	비교예 8-2	30.3
비교예 6-3	12.5	비교예 7-3	11.1	비교예 8-3	17.9
비교예 6-4	10.1	비교예 7-4	14.7	비교예 8-4	12.4
비교예 6-5	8.2	비교예 7-5	7.5	비교예 8-5	7.64
제조예 10	28.2				
비교예 9-1	23.2				
비교예 9-2	15.8				
비교예 9-3	7.8				
비교예 9-4	9.98				
비교예 9-5	5				

[0087] 표 4, 도 6 내지 도 8을 보면, Nb 및 Mo를 모두 포함하고, Si 함량이 낮고 B 함량이 높은 실시예 1-1 내지 실시예 1-4의 나노결정 연자성 리본의 보자력이 Nb 만 포함하는 나노결정 연자성 리본 및 Nb 및 Mo를 모두 포함하지만 Si 함량이 높고 B 함량이 낮은 나노결정 연자성 리본의 보자력보다 낮을 것을 확인하였다.

[0088] 도 9를 보면, 제조예 1($Fe_{79.5}Si_4B_{12}Nb_{2.5}Mo_1Cu_1$)의 초기 리본을 560 ℃에서 열처리한 나노결정 연자성 리본의 포화자화은 164.56 emu/g (1.61 T)으로 높은 포화자화를 나타내는 것을 확인하였다.

[0090] **실시예 2-1 내지 실시예 2-6. 나노결정 연자성 링 코어의 제조**

[0091] 상기 제조예 1의 초기 리본을 감아 링 형상(18 mm × 13 mm × 10 mm)의 코어를 제조한 다음 열처리하여 나노결정 연자성 링 코어를 제조하였다. 구체적으로, 상기 비정질 링을 480 ℃(실시예 2-1), 500 ℃(실시예 2-2), 520 ℃(실시예 2-3), 540 ℃(실시예 2-4), 560 ℃(실시예 2-5) 및 580 ℃(실시예 2-6)의 온도에서 40 분 동안 열처리(annealing)하여 나노결정 연자성 링 코어를 제조하였다.

[0093] **비교예 10-1 내지 비교예 10-5**

[0094] 하기 표 5과 같이 비정질 리본 및 열처리 온도를 조절한 것을 제외하고, 상기 실시예 2-1과 동일한 방법으로 나노결정 연자성 링 코어를 제조하였다.

표 5

[0095]

	비정질 리본	열처리 온도 (℃)		비정질 리본	열처리 온도 (℃)
실시예 2-1	제조예 1	480	비교예 10-1	제조예 3	500
실시예 2-2	제조예 1	500	비교예 10-2	제조예 3	520
실시예 2-3	제조예 1	520	비교예 10-3	제조예 3	540
실시예 2-4	제조예 1	540	비교예 10-4	제조예 3	560
실시예 2-5	제조예 1	560	비교예 10-5	제조예 3	580
실시예 2-6	제조예 1	580			

[0097] **실시예 3. 나노결정 분말의 제조**

[0098] 상기 제조예 1에서 제조한 비정질 리본을 540 ℃의 온도에서 10 분 동안 열처리(annealing)한 뒤, 볼 밀링 공정을 통하여 분쇄하고, 체로 걸러서 150 ㎛ 이하 크기의 나노결정 분말을 제조하였다.

[0100] **실험예 5. 보자력 및 포화자화 측정**

[0101] 상기 실시예 2-1 내지 2-6의 나노결정 연자성 링 코어 및 실시예 3의 나노결정 분말의 보자력 및 포화자화, 및 비교예 10-1 내지 10-5의 나노결정 연자성 링 코어의 보자력를 측정하여 그 결과를 표 6에 나타내었다.

[0102] 구체적으로, 나노결정 연자성 링 코어는 교류자기이력곡선 측정기(AC BH analyzer)를 이용하여 1kHz, Hm : 800 A/m 조건에서 보자력을 측정하였고, 코어로스는 0.1T, 50 kHz, 100 kHz 조건에서 확인하였으며, 임피던스는 100 kHz 에서 측정값을 확인하였다. 나노결정 연자성 분말의 보자력, 포화자화는 VSM (Vibrating Sample Magnetometer, Microsense) 기기로 인가 자장 10,000 Oe 조건에서 측정하였다.

표 6

[0103]

	보자력 (A/m)	포화자화 (T)		보자력 (A/m)
실시예 2-1	16.83	1.50	비교예 10-1	77.26
실시예 2-2	15.86	1.53	비교예 10-2	80.25
실시예 2-3	19.40	1.51	비교예 10-3	87.98
실시예 2-4	13.98	1.53	비교예 10-4	84.16
실시예 2-5	23.34	1.52	비교예 10-5	98.79
실시예 2-6	33.73	1.53		
실시예 3	77.19	1.55		

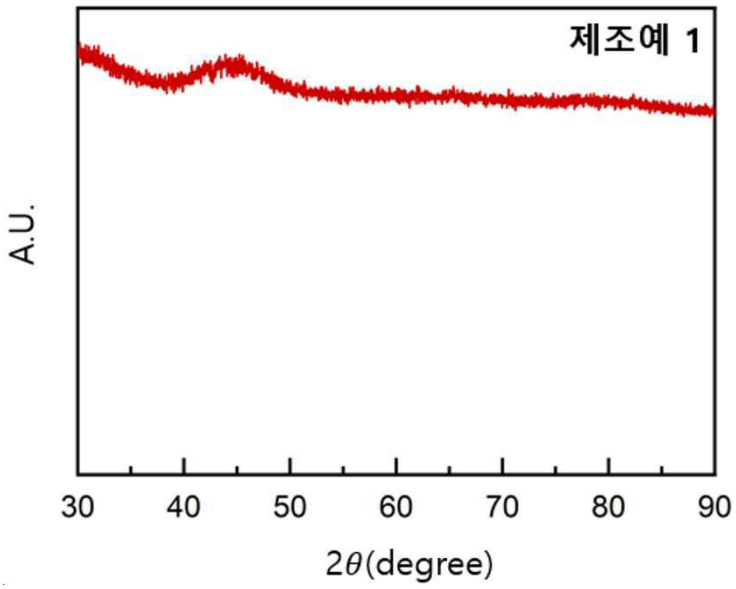
[0104] 표 6을 보면, Nb 및 Mo를 모두 포함하는 실시예 2-1 내지 실시예 2-6의 나노결정 연자성 링 코어의 보자력이 Nb 만 포함하는 비교예 10-1 내지 비교예 10-5의 보자력보다 낮은 것을 확인하였다.

[0105] 또한, Nb 및 Mo를 모두 포함하는 실시예 2-1 내지 실시예 2-6의 나노결정 연자성 링 코어 및 나노결정 연자성 분말의 포화자화가 1.5 T 이상으로 높은 포화자화를 나타내는 것을 확인하였다.

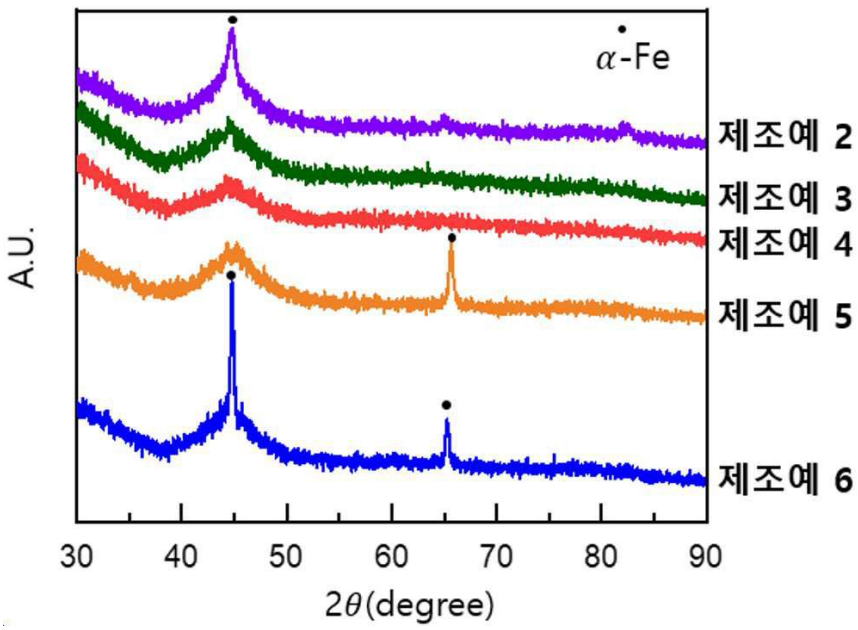
[0107] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

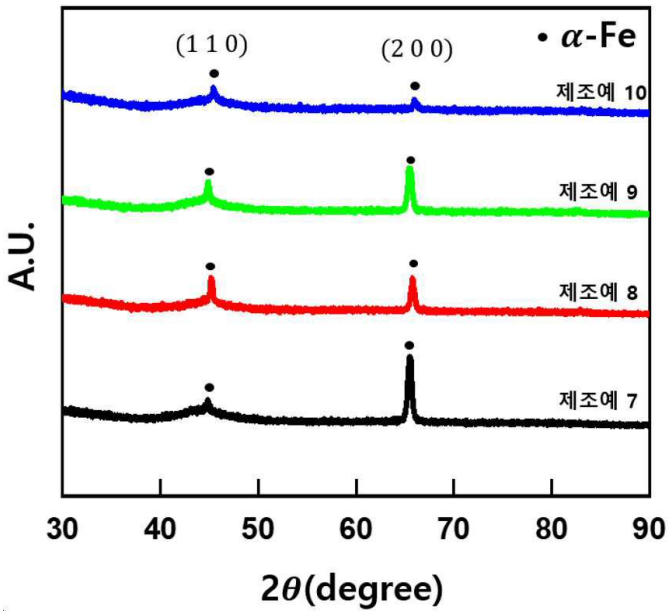
도면1


제조예 1
A.U.
30
40
50
60
70
80
90
2θ(degree)

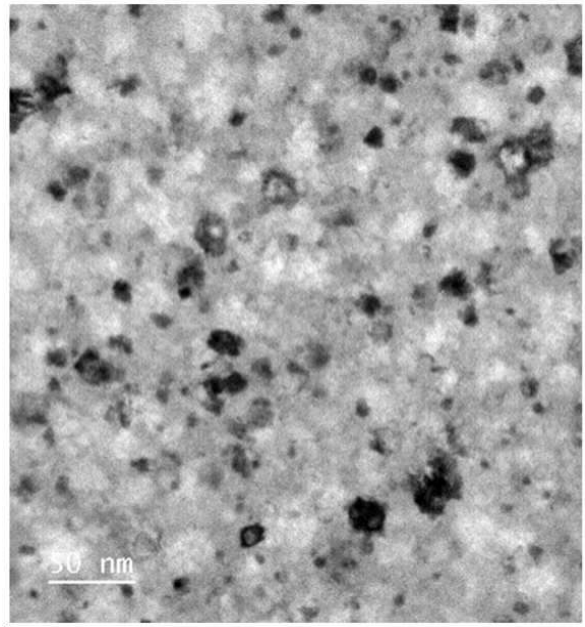
도면2


α-Fe
제조예 2
제조예 3
제조예 4
제조예 5
제조예 6
A.U.
30
40
50
60
70
80
90
2θ(degree)

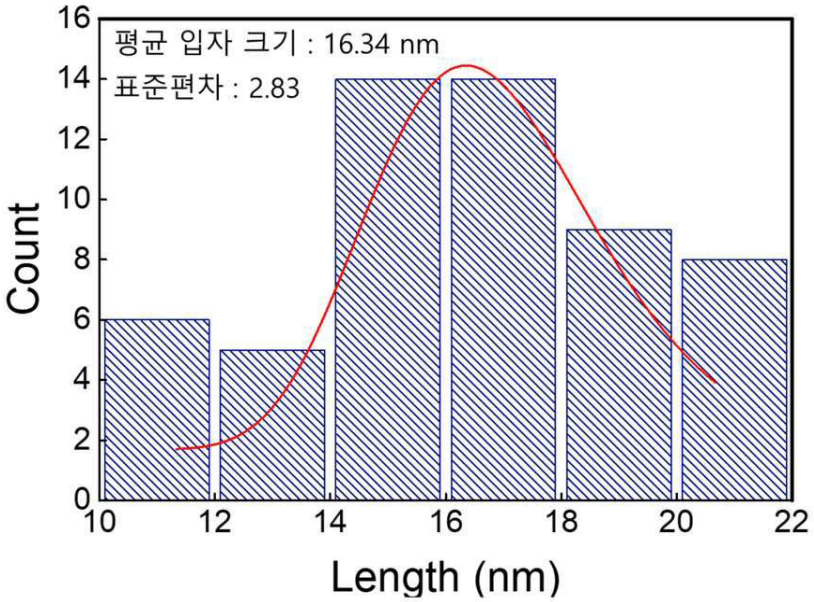
도면3


(1 1 0)
(2 0 0)
• α-Fe
제조예 10
제조예 9
제조예 8
제조예 7
A.U.
30
40
50
60
70
80
90
2θ(degree)

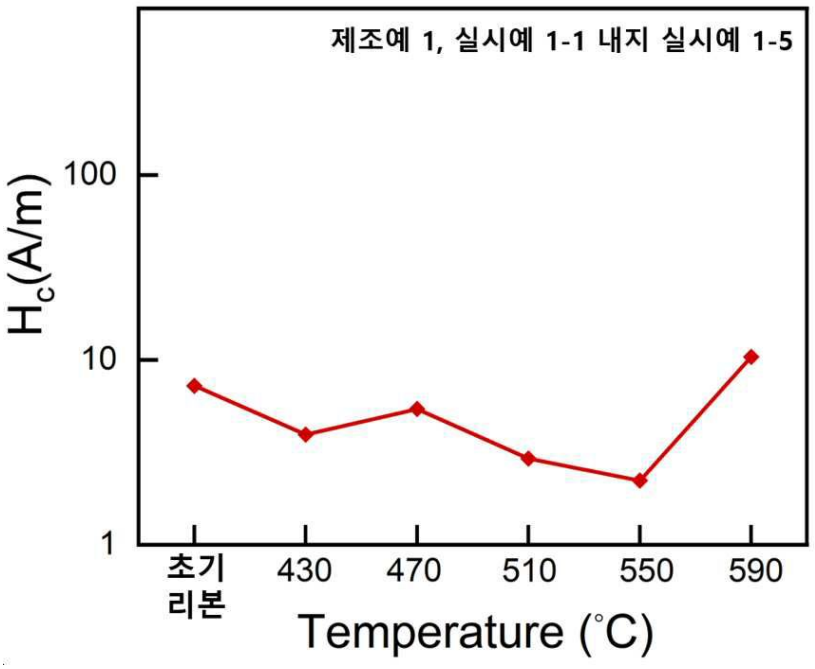
도면4


50 nm

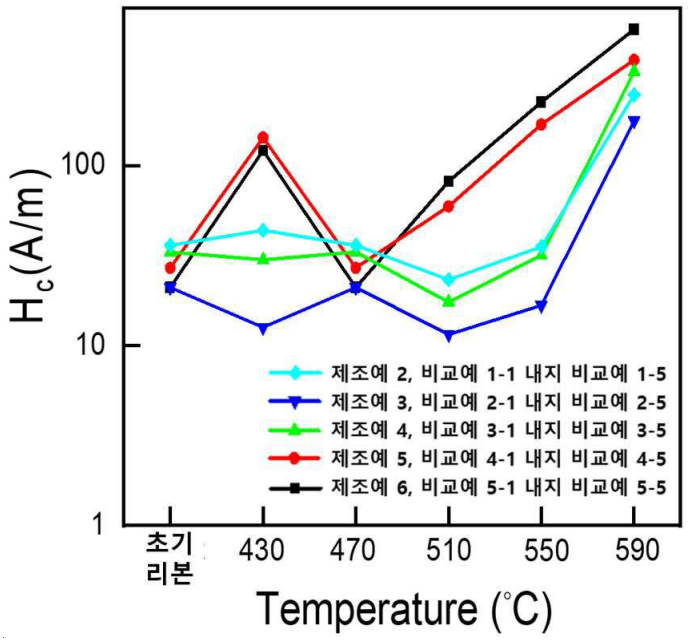
도면5


평균 입자 크기 : 16.34 nm
표준편차 : 2.83
Count
Length (nm)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
10
12
14
16
18
20
22

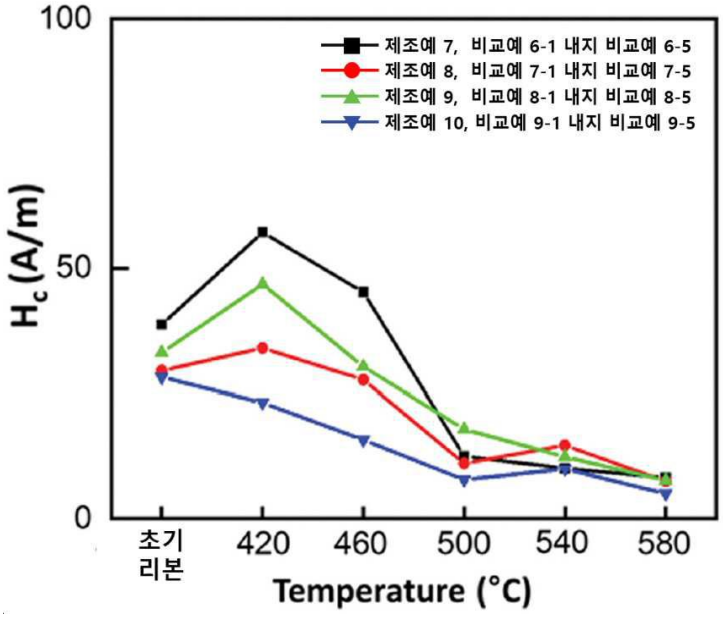
도면6


제조예 1, 실시예 1-1 내지 실시예 1-5
H_c(A/m)
100
10
1
초기 리본
430
470
510
550
590
Temperature (°C)

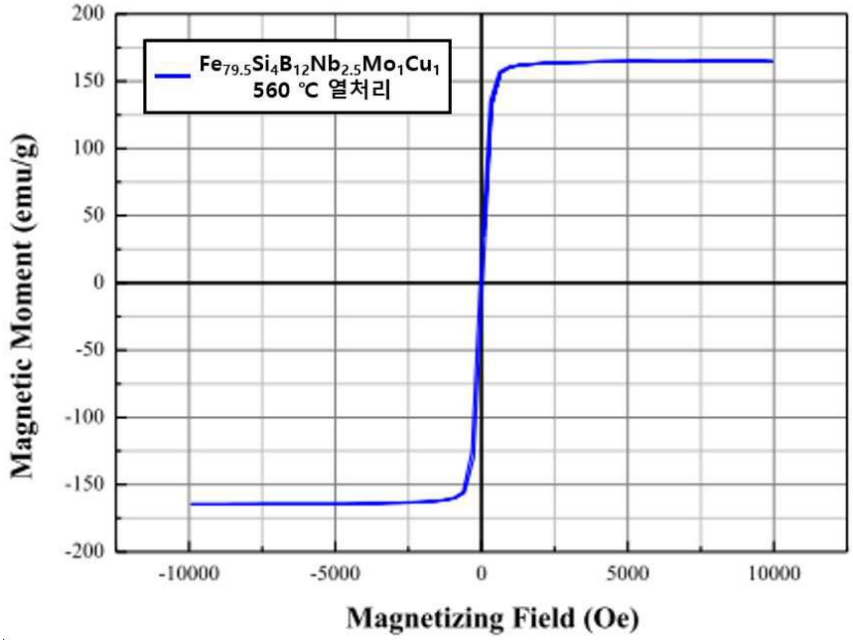
도면7


100
10
1
H_c(A/m)
제조예 2, 비교예 1-1 내지 비교예 1-5
제조예 3, 비교예 2-1 내지 비교예 2-5
제조예 4, 비교예 3-1 내지 비교예 3-5
제조예 5, 비교예 4-1 내지 비교예 4-5
제조예 6, 비교예 5-1 내지 비교예 5-5
초기 리본
430
470
510
550
590
Temperature (°C)

도면8


100
50
0
H_c (A/m)
제조예 7, 비교예 6-1 내지 비교예 6-5
제조예 8, 비교예 7-1 내지 비교예 7-5
제조예 9, 비교예 8-1 내지 비교예 8-5
제조예 10, 비교예 9-1 내지 비교예 9-5
초기 리본
420
460
500
540
580
Temperature (°C)

도면9


Fe79.5Si4B12Nb2.5Mo1Cu1
560 ℃ 열처리
Magnetic Moment (emu/g)
Magnetizing Field (Oe)
200
150
100
50
0
-50
-100
-150
-200
-10000
-5000
0
5000
10000