

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
H01F 1/153

(45) 공고일자 2000년02월01일

(11) 등록번호 10-0241796

(24) 등록일자 1999년11월05일

(21) 출원번호	10-1993-0702662	(65) 공개번호	특1994-0700736
(22) 출원일자	1993년09월06일	(43) 공개일자	1994년02월23일
번역문제출일자	1993년09월06일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 92/001596	(87) 국제공개번호	WO 92/15998
(86) 국제출원일자	1992년02월26일	(87) 국제공개일자	1992년09월17일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독 일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 오스트레일리아 캐나다 일본 대한민국		
(30) 우선권 주장	665,396 1991년03월06일 미국(US)		

(73) 특허권자	알라이드시그날 인코포레이티드 크리스 로저 에이치 미국 뉴저지주 07962-2245 모리스타운 피.오.박스 2245 콜럼비아 로드 101
(72) 발명자	마티스. 로날드
(74) 대리인	미국뉴저지 07936 이스트하노버 윌라스 스트리트 2 김종윤, 손원, 전준항

심사관 : 김범용

(54) 미세 결정 구조를 갖는 철-니켈 기초 연질 자성합금 및 자성합금 제조방법

요약

비정질 기질을 통해 본질적으로 균일하게 분포된 미세결정입자를 갖는 Fe-Ni 기초 연질 자기 합금이 개시된다.

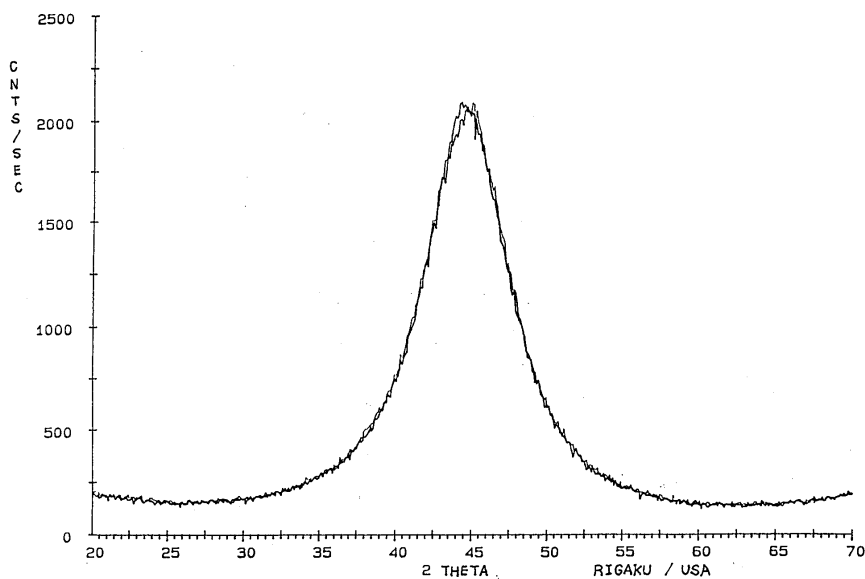
본 발명의 연질 자기 합금은 일반적 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_a\text{Mb}(\text{B}_{1-y}\text{Si}_y)_c$ 로 나타내어질 수 있다.

상기 식에서 M은 Mo, Cr, Hf, Nb, Ta, Ti, V, W, Zr로 구성되는 그룹에서 선택된 금속이다.

량 "x"는 0.2~0.9; a는 60~90; b는 0.1~10; y는 0~0.5이며 c는 0.1~30이고, 나머지 불순물을 더한 량이 100이 된다.

본 발명에는 미세결정 합금을 제조하고 2단계 소둔을 통해 그 합금의 특정 자성을 최적화시키는 공정이 또한 제공된다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

미세 결정 구조를 갖는 철-니켈 기초 연질 자성합금 및 자성합금 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 주조상태 합금(as-cast alloy)의 X-선 회절 무늬.

제2도는 주조 후 한번 소둔(annealing)한 합금의 X-선 회절무늬.

제3도는 본 발명의 범위 밖의 조건으로 소둔한 합금의 X-선 회절무늬.

제4도는 제2도에 그 회절무늬를 도시한 합금의 TEM 조직사진.

제5도는 제3도에 그 회절무늬를 도시한 합금의 TEM 조직사진.

제6도는 실온 및 3가지 다른 주파수에서, 본 발명의 비 자장소둔 합금(no field annealed alloy)의 철심손(core loss)에 미치는 자기유도증가의 효과를 나타내는 로그(log)-로그(log) 그래프.

제7도는 실온 및 3가지 다른 주파수에서, 횡방향 자장 내에서 소둔된 합금의 철심손에 미치는 자기유도증가의 효과를 나타내는 로그-로그 그래프.

제8도는 실온 및 3가지 다른 주파수에서, 종방향 자장 내에서 소둔된 합금의 철심손에 미치는 자기 유도증가의 효과를 나타내는 로그-로그 그래프.

제9도는 50kHz, 실온에서 종방향, 횡방향 자장 및 자장을 걸지 않은 상태에서 소둔된 합금들의 철심손에 미치는 자기유도증가의 효과를 비교하는 로그-로그 그래프이다.

[발명의 상세한 설명]

[발명의 분야]

본 발명은 연질자성(soft magnetic properties)이 개선되고 미세결정입자(nanocrystalline particle)를 포함하는 Fe-Ni 기초합금에 관한 것이다.

본 발명의 Fe-Ni 기초 합금은 소둔 조건을 변화시킴으로써 특정 응용분야에 사용할 수 있다.

구리를 첨가하지 않고 미세결정질상(nanocrystalline phase)을 형성시킬 수 있다.

[종래기술]

양호한 연질자성(강자성, ferromagnetic properties)을 나타내는 물질은 몇몇 결정질 합금(퍼어말로이 같은), 몇몇 비정질 금속 합금(코발트나 철 기초 합금과 같은) 및 최근의 미세결정입자를 갖는 몇몇 합금들을 포함한다.

이들 3가지 형태의 합금 각각은 그 생산, 사용 및 특성과 관련하여 장점 및 단점을 갖는다.

금속 유리가 먼저 형성되었기 때문에, 연구원들은 자기 변형이 적고, 철심손이 적으며 열안정성과 함께 포화유도가 큰 것과 같이 연질자성이 개선되고 생산단가가 낮은 새로운 조성물을 찾고 있었다.

코발트를 함유한 금속 유지는 자성은 아주 우수하나 생산단가가 높다. Fe 및 Fe-Ni 기초 연질 자성 합금은 그 생산단가는 낮으나 보다 덜 바람직한 자성을 나타낸다.

이와 같이 하여 자기특성이 개선된 Fe 혹은 Fe-Ni 기초 연질자성 합금을 개발하는데 그 촛점이 모아졌다.

비정질 금속은 합금으로부터 제조되고 결정질 구조가 형성되지 않도록 아주 급속하게 냉각된다.

이 급속냉각은 금속 내에 장범위 규칙(long range order)이 형성되는 것을 막아 그 결과물인 금속은 비정질 구조를 갖게 된다.

이 장범위 규칙의 부족 및 결정립계와 같은 결점은 그 결과물인 비정질 금속에게 양호한 dc 성질 및 저철심손과 같은 양호한 연성자성을 부여할 뿐만 아니라 연성(延性)도 좋게 한다.

퍼어말로이(Permalloys), Ni -기초 합금들은 잉곳(ingots)으로 주조된다.

이 잉곳은 그후 시이트 상으로 압연되어 필요한 형태로 작업된다.

퍼어말로이는 그 조성물을 통해 결정질 구조를 나타내며 낮은 포화유도 및 적은 자기 변형을 보이거나 소성 변형시 그 연질자성을 잃는다.

미국특허 4,881,989는 Cu:0.1~3.0 원자 퍼어센트와 Nb, W, Ta, Zr, Hf, Ti 및 Mo으로 구성되는 그룹에서 선택된 최소 하나의 원소 0.1~30 원자 퍼어센트를 함유하고 평균 입자크기가 100nm 이하인 결정을 함유하는 Fe-Co 혹은 Fe-Ni 기초 합금으로부터 얻은 연질 자성물질들을 개시하고 있다.

이 Fe-Ni 및 Fe-Co 기초 연질자성물질은 양호한 자성을 나타내나 미세결정을 형성하기 위한 핵생성부위를 제공하기 위하여 Fe에 불용성인 구리의 첨가를 필요로 한다.

미국특허 4,585,089는 Cu 0.1~3 원자퍼어센트; Nb, W, Ta, Zr, Hf, Ti 및 Mo에서 선택한 원소 0.1~30 원자 퍼어센트; V, Cr, Mn, Al, 플라티늄족 원소, Sc, Y, 희토류원소, Au, Zn, Sn 및 Re로부터 선택한 원소 0~10 원자퍼어센트; 및 C, Ge, P, Ga, Sb, In, Be 및 As로부터 선택한 원소 0~10 원자 퍼어센트;를 갖는 Fe-Ni 및 Fe-Co 기초 연질자성 합금 파우더에 대하여 개시하고 있다. 이 합금은 평균입자크기가

500A 이하인 미세결정입자를 갖고 bcc Fe-기초 결정구조를 가지나 Cu 첨가를 필요로 한다.

Cu를 첨가하지 않고 Fe 및 Fe-Ni 기초 합금 조성물에 결정을 형성하는 연구가 앞서 보고되어있다.

예를 들어, Magnetic Properties of Glassy (Fe-Ni)₈₆B₁₄ Alloy, R. Hasegawa, Journal De Physique, Colloque C₈, Supplement 8, Tome 41, Pages 701-704, 1980은 여러 가지(Fe-Ni)₈₆B₁₄합금에 대하여 별도의 결정화를 갖는 이중 결정화 및 큐리온도에 대하여 보고하고 있다.

Fe₄₃₋₈₄Ni₀₋₄₁Mo_{2-8.5}B₁₀₋₁₅에 대한 이중 결정화(dual crystallization)는 Effect of Composition in (Fe, Ni, Cr,)(p, B) and (Fe, Ni, Mo) B Metallic Glasses, Antonione, Battezzati, Lucci, Riontino, Tabasso, Venturello, Journal De Physique, Colloquy 8, Supplement 8, Tome 41, Pages 131-134, 1980에 보고되어 있다.

Fe₄₀Ni₃₈Mo₄B₁₈의 결정화 온도의 운동학에 대한 연구는 Effect of Thermal Treatments Beyond T_g on Crystallization Kinetics in Metallic Glasses, Antonione, Battezzati, Lucci, Riontino, Tabasso, Venturello, Proceedings of the Conference on Metallic Glasses: Science & Technology, vol. 2, pages 151-156, 1980에 보고되어 있다.

TEM Studies of Kinetics of Crystallization of Three Fe-Ni Based Alloy, Ranganathan, Claus, Tiwari and Heimendahl, Proceedings of the Conference on Metallic Glasses, Science & Technology, Budapest 1980, vol. 2, pgs 327-333은 3가지 Fe-Ni 기초 조성물의 결정화의 운동학에 대하여 검토하고 있다.

Termal Stability and Crystallization of Transition Metal-Boron Metallic Glasses, Kemeny, Vincze, Balogh, Granasy, Fogarassy, Hajdu, Svab, Proceedings of the Conference on Metallic Glasses, Science & Technology, Budapest 1980, vol. 2, pages 231-238은 (Fe-Ni)B와 (Fe-Co)B 비정질 합금의 결정상의 구조에 대하여 검토하고 있다.

그러나 상기 연구들은 결정화의 운동학에 그 초점을 맞추고 있으며 결과물인 합금의 연질자성을 인식하거나 검토하지는 않고 있으며, 이는 합금의 후주조처리나 상기 연질자성을 최적화시킬 수 있는 공정을 통해 얻어질 수 있는 것이다.

나아가 상기 인용된 특허들은 미세결정 성장을 위해 구리를 필요로 하며 bcc 결정구조를 갖는 미세결정상을 보고하고 있는 것이다.

[본 발명의 간단한 설명]

본 발명은 Fe-Ni 기초 합금으로부터 제조되고 비정질 금속기질을 통해 분산된 미세결정입자를 갖는 자성 물질에 관한 것이다.

본 발명의 합금은 퍼어말로이(Permalloys)와 유사한 연질자성을 나타내나 비정질 금속물을 형성하기 위해 Fe-Ni 기초합금을 급속 고화시킨 후 이어서 비정질 금속물질을 소둔시킴으로서 제조된다.

본 발명의 합금은 최소 2가지 결정화 온도를 나타낸다.

제1결정화 온도는 미세결정입자 형성에 해당하며, 제2결정화온도는 제2결정상의 형성에 해당한다.

본 발명은 또한 횡이나 종방향 자장을 가했을 때 특히 양호한 연질자성을 나타내는 자성물질에 관한 것이다.

본 발명은 나아가 기질을 통해 균일하게 분포되어 있는 미세결정입자를 갖는 비정질금속기질로 이루어진 자성물질에 관한 것이며 이는 본질적으로 Cu가 없는 합금으로부터 형성된다.

이 미세결정들은 100nm 이하의, 바람직하게는 30nm 이하의 평균 입자크기를 갖는다.

또한 본 발명은 이 같은 물질을 제조하는 공정에 관한 것이며, 이 공정은 Fe-Ni 기초 합금을 급속히 응고시켜 비정질 금속합금을 형성하는 단계 및 그 합금을 소둔시키는 단계를 포함한다.

이 비정질 금속 합금은 비정질 기질에 미세결정상을 형성하기 위해 제1결정화 온도와 제2결정화 온도 사이에서 소둔시키는 것이 바람직하다.

자기적 성질을 최적화시키기 위하여, 이 합금은 제2자기상(비정질 상에 해당)의 큐리온도나 혹은 미세결정상의 큐리온도 바로 아래에 있는 제2소둔온도로 냉각시킨 후 그 온도에서 유지된다.

소둔동안 자장을 부과함으로써 미세결정을 함유한 합금에 보다 개선된 자장 특성을 부여한다.

[본 발명의 상세한 설명]

본 발명의 자성물질을 제조하는데 사용되는 합금은 일반식 (Fe_{1-x}Ni_x)_aMb(B_{1-y}Si_y)_c로 나타내어진다.

상기 식에서 “a” ~ “c”는 원자 퍼어센트이며, “a” ~ “c”의 합과 불순물을 더하면 100이 된다.

“x”는 약 0.2~0.9, 바람직하게는 약 0.48~0.9이다.

“a”로 나타낸 Fe-Ni의 원자 퍼어센트는 약 60-90, 바람직하게는 70-87 원자 퍼어센트이다.

Fe와 Ni의 양이 90 원자 퍼어센트 이상 증가되거나 약 60원자 퍼어센트 이하로 감소되면, 합금은 용융급 냉기술을 통해 주조하기가 어렵게 되고, 그 결과물인 금속물질은 부정확한 연질자성을 나타내는 경향이 있다.

보다 상세히 설명하면, 60원자 퍼어센트 이하의 Fe와 Ni는 너무 많은 메탈로이드가 존재하게 되어 양호한 연질 자성물질을 제조할 수가 없게된다.

M은 Mo, Cr, Hf, Nb, Ta, Ti, V, W 및 Zr로 구성되는 그룹에서 선택된 최소 하나의 금속이다.

M은 바람직하게는 그룹 Cr, Ta 및 Mo에서 선택하는 것이 좋으며, 가장 바람직한 것은 Mo이다.

M의 퍼센트 “b”는 약 0.1~10원자%이며, 바람직하게는 1.0~8.0원자%이며, 가장 바람직하게는 2.0~4.0원자%이다.

상기 원자%가 2.0원자% 이하로 감소함에 따라 후술되는 형태의 유익한 소둔 조건동안 미세결정입자가 형성되기 보다 어렵게 된다.

Mo이 10원자% 이상되는 합금은 또한 응응급냉기술을 통해 주조하기가 어렵다.

“c”로 나타내어지는 메탈로이드(B 및 Si)의 퍼센트는 약 0.1~30원자%이며, 약 13~30원자%가 바람직한 범위이다.

특히, 붕소의 원자%는 약 0.1~30이며, 13~22가 바람직한 범위이며, 가장 바람직한 범위는 14~18이다.

B의 원자%가 22% 이상으로 증가됨에 따라 붕소의 체적 퍼센트가 증가하고, 이에 따라 미세결정상(nanocrystalline phase)의 체적 퍼센트가 감소하게 되며 이는 합금의 자성을 열화시키게 된다.

더구나 B의 양이 약 22원자%를 넘게되면 비정질 상에서 Fe와 Ni을 둘러싸게 되어 형성할 수 있는 미세결정입자의 양을 감소시킨다.

특정 범위 내에서 Si는 제1결정화온도 T_{x1} 과 제2결정화온도 T_{x2} 사이의 온도차를 증가시킴으로서 결정체 형성을 쉽게 한다.

Si는 또한 비정질 금속물질을 형성하는데 도움을 주며, 이는 본 발명의 미세결정합금에 대한 전구체(precursor)이다.

Si 범위(상기 조성 식에서 “y”로 표현됨)는 0~0.5이다.

이와 같이 Si는 0~15원자 퍼센트 범위이다.

즉, Si는 함유되지 않거나 함유되는 경우에는 그 함량은 15원자 퍼센트 이하이다. 상기 Si는 약 10원자% 이하로 존재하는 것이 바람직하며, 가장 바람직한 범위는 5원자% 이하이다.

상기 성분들은 요구되는 비율로 용융된 후 예를 들어 미국특허번호 4,221,257에 개시된 평면유동 주조기술(planar flow casting technique)등에 의해 주조되어 비정질 금속물질의 스트립을 제조한다. 미세결정입자들은 가장 바람직하게는 2단계 소둔 공정 중 제1단계에서 주조 결과물인 비정질 금속 물질 내에 형성된다.

그 결과물인 합금은 바람직하게는 체적으로 합금구조와 약 20% 이상의 그 합금을 통해 본질적으로 균일하게 분포된 미세결정 입자를 갖는 것이 좋다.

제1단계에서 비정질 물질은 제2결정화 온도이하의 온도에서 소둔된다. 제2결정화 온도보다 낮은 어떠한 온도도 사용될 수 있으나, 온도가 낮을수록 그 온도에서의 소둔 시간은 길어진다.

따라서 제1단계 소둔 온도는 제1결정화 온도와 제1 및 제2결정화온도의 중간이 되는 온도와의 사이가 바람직하다.

또한, 과도한 소둔조건(과도한 온도, 시간이나 이들 양자 모두)은 제2결정상을 형성하여 그 결과 산물의 전체적인 연성자성을 열화시킨다.

따라서 상기 합금은 제1결정화 온도와 제2결정화온도 사이의 온도에서 약 30분 내지 2시간 동안 소둔시키는 것이 바람직하다.

소둔은 질소와 같은 불활성분위기 내에서 행하는 것이 가장 바람직하다. Mo인 합금에 대하여, 제1단계 소둔동안 형성된 미세결정 입자들은 본질적으로 fcc 결정 구조를 나타내며 본질적으로 NiFeMo 결정으로 만들어져 있다.

이들 미세결정입자는 일반적으로 Ni-기초이며 그 유효입자 크기가 100nm 이하, 바람직하게는 약 30nm 이하로 성장한다.

유효입자크기가 10nm 이하인 미세결정입자가 가장 바람직하다. Mo를 함유한 합금에 대하여, 제2결정화온도 이상의 온도에서 소둔하면 2차 결정화상이 형성되며, 이는 붕소-기초이며 그 결과산물의 전체적인 연성자성을 열화시킨다.

제1단계 소둔 후, 이 미세결정질 합금은 약 30분간 제2소둔온도로 냉각된다.

제2단계 소둔은 제2자기상(magnetic phase)이나 미세결정상(nanocrystalline phase)의 큐리온도의 50℃ 이내; 바람직하게는 그 바로 밑의 온도에서 행해질 수 있다.

어느 경우에 있어서도 제2단계 소둔은 불활성분위기(N_2 와 같은) 내에서 수행하는 것이 바람직하다.

이 합금은 약 2시간 이하로 소둔될 수 있으며, 약 1시간 정도 소둔시키는 것이 바람직하다.

어떤 경우라도 제2단계 소둔온도가 전구체 비정질 합금의 제2결정화온도를 넘어서는 안된다.

왜냐하면 바람직하지 않은 2차 결정이 형성되기 때문이다.

소둔은 바람직하게는 특정 바람직한 자기 특성을 얻기 위하여 종방향이나 횡방향의 장(field)의 영향 하에 수행하는 것이 좋다.

횡방향장은 물질의 폭 혹은 환상 코어의 높이(코어 형태인 경우)를 따라 인가된 것이다.

종방향장은 스트립의 길이나 환상코어의 주연부를 따라(코어 형태인 경우) 인가된 것이다.

종방향장은 스트립이나 환상코어 주위에 권취된 권선을 통해 AC 전류를 통과시킴으로서 인가된다.

이 자장은 소둔온도가 일반적으로 큐리 온도 이상이기 때문에 제1단계동안 합금의 성질에 영향을 끼치지 않는다.

그러나 상기한 바와 같이 제2단계 소둔은 미세결정상이나 제2자기상의 큐리온도 이하에서 수행된다.

이와 같이 제2단계 소둔동안 자장을 부여함으로써 합금에게 자장 방향으로 개선된 연성자성을 부여한다.

상술한 바와 같이, 소둔은 횡방향 자장, 종방향 자장 혹은 자장을 인가하지 않고 실시될 수 있으나, 자장의 영향 하에 소둔된 합금은 우수한 자성을 나타낸다.

종방향 인가에 대하여, 자장의 세기는 80A/m(10e) 이상이 바람직하며 800A/m(100e)가 가장 바람직하다.

횡방향 자장은 영구자석이나 솔레노이드를 이용하여 인가될 수 있다.

특히 낮은 철심손은 소둔동안 큰 횡방향 자장(약 80kA/m)을 인가함으로써 얻을 수 있다.

횡방향 자장의 영향 하에 소둔된 본 발명의 합금은 특정 응용에 대하여 특히 우수한 자성을 나타내는 반면, 종방향 자장의 영향하에 소둔된 합금은 이와 다른 것에 특히 적합하다.

철심손(core loss)를 최소화하기 위해, 2단계 소둔온도는 미세결정질상의 큐리온도 이하인 것이 바람직하다.

이들 합금은 퍼 말로이의 범위내의 철심손과 dc 보자성(coercivity)을 나타낸다.

이들 합금이 나타내는 연질 자성, 특히 철심손은 횡방향 자장의 영향 하에 소둔시 가장 낮으며, 이에 따라 초크코일, 전자기 간섭 필터, 전류 및 펄스 트랜스포머 등에 특히 유익하게 사용될 수 있다.

선택적으로, 사각비(squareness ratio)(표 6에 정한 바와 같은)를 최소화하기 위하여, 제2단계 소둔은 제2자기상의(보다 낮은) 큐리온도 바로 밑의 온도에서 종방향 자장의 영향 하에 수행된다.

나머지 소둔 조건은 미세결정질상의 큐리온도 바로 밑의 온도에서 2차 소둔이 수행될 때의 조건과 같다.

이들 합금들은 양호한 사각비를 나타내나 철심손은 증대된다.

이와 같이 이 실시예의 합금은 자기증폭기 및 여러 가지 형태의 센서에 특히 유익하다.

본 발명의 합금은 주조 후 소둔되기 때문에, 이 합금은 보다 나은 연성(延性)을 이용하기 위하여 주조상태(As cast)로 작업될 수 있다.

이하 본 발명의 실시예에 대하여 설명한다.

[실시예 1]

조성식 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{48}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ 을 갖는 합금을 용융시킨 후 노즐을 통해 칠롤(Chill roll)(직경 1.5인치, 폭 5인치인 회전하는 구리 합금판)의 외주면에 압출하였다.

상기 칠롤을 약 1000rpm으로 회전시켰으며, 이는 외주면의 선속도 약 1220m/min에 해당한다.

그 결과 산출하는 리본은 폭 1/2인치, 두께 1.1mil이었으며 본질적으로 비정질이었다.

그 결과물인 비정질 합금은 2개의 결정화온도 T_{x1} 439°C 및 T_{x2} 524°C를 가졌다.

상기 리본을 질량 10g, 내경 4.06cm이고 외경 4.26m인 환형코어에 감았다.

[실시예 2]

실시예 1에 따라 제조된 코어를 하기 조건에 따라 일단계 소둔하였다.

[표 1]

시료	소둔온도(℃)	소둔시간	자장(A/m)
A	460	1	N
B	460	1	T
C	460	1	L(800)
D	460	2	N
E	460	2	T
F	460	2	L(800)
G	475	1	N
H	475	1	T
I	475	1	L(1600)

단, 상기 식에서 N = 자장없음

T = 횡방향자장(2개의 Alnico 자석으로 인가시킴, 80kA/m, 1kOe)

L = 종방향자장(크기:A/m)

각각의 시료 코어를 오븐 내에 넣었다.

그 오븐을 표 1에 나타난 소둔온도까지 1시간 동안 가열하였다.

소둔은 N₂분위기하에서 수행되었다.

인가된 자장은 전체 소둔을 통해 인가되었다.

각 소둔의 끝에서 이 합금들을 약 2시간에 걸쳐 실온으로 냉각시켰다.

각 시료별 철심손과 보자력을 다음 표 2에 나타내었다.

[표 2]

시 료	DC 보자력장(A/m)	철심손 (Ψ/kg) 50Hz/0.1T
A	2.4	9.3
B	2.8	8.7
C	2.4	13.2
D	2.4	10.8
E	3.6	10.6
H	4.0	13.0
G	4.0	14.2
H	4.8	9.3
I	10.8	12.6

한번 소둔된 합금에 대한 사각비(Squareness ratios)는 0.19(시료 I, 0.167의 B₈₀)~0.46(시료 C, 0.837의 B₈₀, 및 시료 D, 0.84T의 B₈₀)

B₈₀은 80A/m의 장에서 측정한 자기유도이다.

시료 I에서 나타난 큰 보자력은 합금이 거의 전부 결정화되 되기 때문이다(제5도에 도시됨, 후술됨).

큰 자장을 만들기 위해 코어 주위의 권선을 통해 큰 전류를 통함으로써 상기 코어온도를 상기 설정온도(475℃) 이상 및 상기 제2결정화온도이상으로 증대시켰으며, 그 결과 합금이 거의 전부 결정화되었다.)

시료 D(자장인가 없이 460℃에서 2시간 소둔됨)를 합금의 큐리온도를 측정하기 위해 열자기분석을 이용하여 분석하였다.

2개의 큐리온도는 약 290℃ 및 400℃로 관찰되었다.

시료 D(자장인가 없이 460℃에서 2시간 소둔됨) < 시료 I(1600A/m(200e)향종방향 자장 하에 475℃에서 1시간 소둔됨)는 CuK 방사를 이용한 X-선 회절을 통해 특성을 측정하였다. 주조상태 합금 역시 시험되었다. 주조상태 합금(As-cast alloy)는 보다 넓은 피이크를 나타내었으며, 이는 명백한 결정화 구

조가 없는 비정질 구조를 나타낸다(제1도).

시료 0는 결정질구조의 전형적인 좁은 피이크를 갖는 X-선 회절 무늬를 나타내었다(제2도).

시료 0의 회절 무늬는 fcc 상의 전형적인 것이다.

시료 1의 X-선 회절 무늬(제3도)는 부가적인 피이크를 나타내었으며 이는 다른 결정질상의 존재를 나타낸다.

히다찌(Hitachi) H-800 투과전자 현미경을 이용하여 시료 0 및 1의 조직사진을 찍었다.

이 시료들은 이온 밀링(5keV, 경사각 15° 도 Ar비임) 및 배율 90000으로 얻었다.

제4도는 시료 0를 벌크 샘플링하여 얻은 조직사진이다.

이 조직사진은 약 30nm 이하의 균일하게 분포된 미세결정질입자를 나타내고, 이는 미세결정질상이 금속을 통해 균일하게 분포된 것을 가르킨다.

제5도는 시료 1을 벌크 샘플링하여 얻은 조직사진이다.

제4도와 같은 배율인, 이 조직사진은 합금에 걸쳐 분포된 보다 큰 결정(60nm 이상)을 명확히 나타낸다.

이같이 제1 및 제2결정화 온도 사이에서 적당한 자장의 영향 하에 수행된 소둔은 본질적으로 균일하게 분포된 미세결정질상을 형성한다.

[실시에 3]

실시에 1에 따라 제조된 코어를 다음 조건 하에서 2단계 소둔하였다.

[표 3]

시료	소둔온도(°C) 1차/2차	소둔시간 1차/2차	자장(A/m) 1차/2차
1	460/380	1/1	N/N
2	460/380	1/1	T/T
3	460/380	1/1	L/L(800)
4	460/380	1/2	N/N
5	460/380	1/2	T/T
6	460/380	1/2	L/L(800)
7	460/370	1/1	L/L(1600)

단, 상기 식에서 N = 자장인가 없음

T = 횡방향자장(80kA/m-1 kOe, 2개의 Alnico자석에서 제공)

L = 종방향자장(크기:A/m)

모든 소둔은 N₂ 분위기하에서 수행되었다.

전체 소둔 공정동안 상기와 같이 자장을 인가하였다.

각 시료를 오븐 내에 넣었다.

1시간 후 소둔 온도 460°C에 도달하였다.

각 시료는 1시간 동안 소둔 온도를 유지한 후, 약 30분간에 걸쳐 제2소둔 온도까지 냉각시켰다.

이 온도를 상기 표 1에 표시된 시간 동안 유지시킨 후 2시간에 걸쳐 실온으로 냉각시켰다.

상기 공정에 따라 제조된 시료는 다음 성질을 나타낸다.

[표 4]

시료	DC 보자력장 (A/m)	철심손 50kHz/0.1T (W/kg)	50kHz/0.45T (W/kg)
1	1.6	6.8	157
2	1.2	6.1	171
3	2.0	8.2	201
4	1.6	8.1	182
5	1.6	7.0	223
6	2.0	13.4	255
7	4.0	11.9	217

실온, 50kHz 및 0.1T, 그리고 50kHz 및 0.45T에서 각 시료에 대한 철심손을 측정하였다.

2단계 소둔된 합금에 대한 사각비는 0.07(시료 5, 0.84T의 B_{90})에서 0.63(시료 7, 0.86T의 B_{90})까지였다.

제6도는 자장을 인가하지 않고 소둔된 코어(시료 1)의 철심손을 나타낸 것이다.

이 철심손은 3가지 다른 주파수 및 자기유도로 측정하였다.

모든 측정치는 실온에서 얻었다.

제7도는 80kA/m(1 kOe) 횡방향 자장의 영향 하에 소둔시킨 동일한 합금의 철심손을 나타낸다(시료 2).

제6도에서와 같이, 합금의 철심손을 3가지 다른 주파수 및 자기유도로 측정하였다.

횡방향 자장의 인가 하에 소둔된 합금이 나타낸 철심손(제7도에 도시됨)은 제2소둔 단계동안 아무런 자장의 영향을 받지 않고 소둔한 동일 합금이 나타내는 것보다 훨씬 적었다.

제8도는 800A/m(100e) 종방향 자장에서 2차 소둔된 코어에 대하여(시료 3) 철심손, 주파수 및 자기 유도와의 관계를 나타낸 것이다.

제9도는 50kHz에서 시료 1-3의 철심손을 서로 비교한 것이다.

횡방향 자장 하에 소둔된 합금은 본 발명의 합금중 최저 철심손을 나타낸다.

[실시에 4]

실시에 1에서와 같이 제조된 코어들을 표 5에 열거된 조건 하에서 2단계 소둔시켰다.

[표 5]

시료	소둔온도(°C) 1차/2차	소둔시간 1차/2차	자장(A/m)
11	460/240	1/2	L(800 Oe)
12	460/240	1/2	L(1600 Oe)

제1단계 소둔 조건은 실시예 3에서와 동일하였다.

그러나 제2단계 소둔은 제2자기상의 큐리온도 바로 아래온도에서 2시간 동안 수행하였다.

자장은 양단계 소둔 공정동안 인가되었다.

시료 11과 12의 자기특성을 하기 표 6에 나타내었다.

[표 6]

시료	철심손(W/kg) 50kHz/0.1T	B_{90} (T)	사각비(squareness ratio) B_r/B_{90}
11	18	0.94	0.72
12	18	0.89	0.72

이들 조건 하의 소둔은 실시예 3에 따라 제조된 합금(최고 0.63), 및 실시예 2에서 제조된 것과 같은 단일 소둔 합금(최초 0.46) 보다 사각비가 개선된 미세결정합금을 산출한다.

[실시에 5]

조성 $\text{Fe}_{39.6} \text{Ni}_{37.6} \text{Mo}_4 \text{Cu}_1 \text{B}_{17.8}$ 인 합금을 용융시킨 후 실시예 1에서와 같이 주조하였다.

그 결과물인 리본을 실시예 1 내지 4의 코어와 같은 질량 및 내, 외경을 갖는 환형코어에 권취하였다.

구리를 함유하는 합금으로 된 코어를 실시예 2에서와 같이 단일 소둔시켜 큐리 온도를 측정하였으며, 약 300°C (제2자기상에 대하여) 및 380°C (미세결정질상에 대하여)였다.

그 구리함유 합금물 하기 표 7에 열거된 조건 하에 2단계 소둔시켰다.

[표 7]

시료	소둔온도($^\circ\text{C}$) 1차/2차	소둔시간 1차/2차	자장(A/m) 1차/2차
15	460/360	1/1	N/N
16	460/360	1/1	T/T
17	460/360	1/1	L/L(1600)

단, 상기 식에서 N = 자장인가 없음

T = 횡방향 자장인가(80000A/m -1 kOe-2개의 Alnico 자석에서 제공)

L = 종방향 자장(크기 A/m)

시료 15 및 16에 대한 소둔조건은 실시예 2, 시료 1, 2의 것과 같았다.

시료 17은 실시예 2의 시료 7보다 10°C 낮은 온도로 제2단계 소둔시켰다.

다른 모든 소둔 조건을 동일하였다.

구리 합금 코어의 보자력 및 철손실을 하기 표 8에 나타내었다.

[표 8]

시료	DC 보자력장(A/m)	철손 50Hz/0.1T	(W/kg) 50Hz/0.45T
15	2.8	10.1	242
16	3.2	7.7	174
17	5.2	7.2	160

따라서 실시예 5의 합금과 실시예 3의 합금을 비교해볼 때 합금의 자성은 구리의 첨가에 의해 개선되지 않는 것이 명백한 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

기질 내에 분포된 유효입자크기 100nm 이하인 미세결정입자(nanocrystalline particles)를 갖고, 필수적으로, Fe 6-72원자%; Ni 12-81원자%, 단 Fe와 Ni의 원자% 합은 60-90원자% 임; Cr, V, Mo, W, Nb, Ta, Ti, Zr 및 Hf로 구성되는 그룹에서 선택된 최소 하나의 원소 0.1-10원자%; B 0.1-30원자%; Si 15원자% 이하, 단 B와 Si의 원자% 합은 0.1-30원자%임; 및 나머지 퍼센트의 불순물로 구성되는 금속합금.

청구항 2

기질 내에 분포된 유효입자 크기 100m 이하인 미세결정입자를 갖고, 필수적으로 Fe 7-45.2원자%; Ni 33.6-72 원자%, 단 Fe와 Ni의 합은 70-87원자%임; Mo 2-6원자%; B 14-18원자%; Si 5원자% 이하, 단 B와 Si의 합은 14-30 원자% 임; 및 나머지 퍼센트의 불순물로 구성되는 금속합금.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 금속합금은 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ 임을 특징으로 하는 금속합금.

청구항 4

제1항에 있어서, 그 구조가 최소 20% 미세결정질임을 특징으로 하는 합금.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 미세결정질 입자는 비정질 기질 내에 균일하게 분포됨을 특징으로 하는 합금.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 미세결정질 입자는 fcc구조를 갖는 NiFeMo로 되어 있음을 특징으로 하는 합금.

청구항 7

기질 내에 분포된 유효입자크기 100nm 이하인 미세결정입자를 갖고, 필수적으로 Fe 6-72 원자%; Ni 12-81 원자%, 단 Fe와 Ni의 합은 60-90원자%임; Mo 0.1-10원자%; B 0.1-30원자%; Si 15원자% 이하, 단 B와 Si의 합은 0.1-30원자% 임; 및 나머지 퍼어센트의 불순물;로 구성되는 금속합금.

청구항 8

기질 내에 분포된 미세결정입자를 갖는 금속합금 제조방법에 있어서, 그 첫 번째가 그 온도이상에서 미세 결정질상이 형성되는 제1결정화온도이고, 그 두 번째가 그 온도이상에서 제2결정질상이 형성되는 제2결정 화온도인 최소 2개의 결정화 온도, 및 그 첫번째가 제2자기상 큐리온도이고, 그 두 번째가 미세결정질상 큐리온도인 최소 2개의 큐리온도를 갖고, 필수적으로 Fe 6-72원자%; Ni 12-81 원자%, 단 Fe와 Ni의 합은 60-90원자%임; Cr, V, Mo, W, Nb, Ta, Ti, Zr 및 Hf로 구성되는 그룹에서 선택된 최소 하나의 원소 0.1-10원자%; B 0.1-30원자%; Si 15원자% 이하, 단 B와 Si의 합은 0.1-30원자% 임, 및 나머지 퍼어센트의 불순물;로 구성되며, 상기 미세결정입자의 유효입자 크기가 100nm 이하인, 비정질 합금을 제공하는 단계; 상기 비정질 합금을 그 합금 내에 미세결정입자를 형성시키기에 충분한 시간동안 상기 제2결정화 온도 이하의 온도까지 가열하는 단계; 미세결정입자를 함유하는 상기 비정질 합금을 상기 제2자기상 큐리온도 이하의 제2상승온도까지 냉각시키는 단계; 상기 미세결정입자를 함유한 상기 비정질 합금을 제1가열단계로부터 산출하는 합금의 동일한 자기특성에 대하여 미세결정입자를 함유한 합금의 최소 하나의 자기특성을 개선시키기에 충분한 시간동안 상기 제2상승온도로 유지시키는 단계; 및 상기 합금을 냉각시키는 단계;를 포함하는 금속합금 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 제2소둔은 인가된 자장의 존재 하에 이루어짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 제2상승온도는 상기 큐리온도의 50℃ 이내임을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

기질 내에 분포된 유효입자크기 100nm 이하인 미세결정입자(nanocrystalline particles)를 갖고, 필수적으로, Fe 6-72 원자%; Ni 12-81 원자%, 단 Fe와 Ni의 원자% 합은 60-90 원자%임; Cr, V, Mo, W, Nb, Ta, Ti, Zr 및 Hf로 구성되는 그룹에서 선택된 최소 하나의 원소 0.1-10원자%; B 0.1-30원자%; 및 나머지 퍼어센트의 불순물;로 구성되는 금속합금.

청구항 12

기질 내에 분포된 유효입자 크기 100nm 이하인 미세결정 입자를 갖고, 필수적으로 Fe 7-45.2원자%; Ni 33.6-72 원자%, 단 Fe와 Ni의 합은 70-87원자%임; Mo 2-6원자%; B 14-18원자%; 및 나머지 퍼어센트의 불순물;로 구성되는 금속합금.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 금속합금은 $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$ 임을 특징으로 하는 금속합금.

청구항 14

제11항에 있어서, 그 구조가 최소 20% 미세결정질임을 특징으로 하는 합금.

청구항 15

제11항에 있어서, 상기 미세결정질 입자는 비정질 기질 내에 균일하게 분포됨을 특징으로 하는 합금.

청구항 16

제11항에 있어서, 상기 미세결정질 입자는 fcc 구조를 갖는 NiFeMo로 되어 있음을 특징으로 하는 합금.

청구항 17

기질 내에 분포된 유효입자크기 100nm 이하인 미세결정입자를 갖고, 필수적으로 Fe 6-72 원자%; Ni 12-81 원자%, 단 Fe와 Ni의 합은 60-90원자% 임; Mo 0.1-10원자%; B 0.1-30원자%; 및 나머지 퍼어센트의 불순물;로 구성되는 금속합금.

청구항 18

기질 내에 분포된 미세결정입자를 갖는 금속합금 제조방법에 있어서, 그 첫 번째가 그 온도이상에서 미세 결정질상이 형성되는 제1결정화온도이고, 그 두 번째가 그 온도이상에서 제2결정질상이 형성되는 제2결정 화온도인 최소 2개의 결정화 온도, 및 그 첫번째가 제2자기상 큐리온도이고, 그 두 번째가 미세결정질상 큐리온도인 최소 2개의 큐리온도를 갖고, 필수적으로 Fe 6-72원자%; Ni 12-81 원자%, 단 Fe와 Ni의 합은 60-90 원자% 임; Cr, V, Mo, W, Nb, Ta, Ti, Zr 및 Hf로 구성되는 그룹에서 선택된 최소 하나의 원소 0.1-10원자%; B 0.1-30원자%, 및 나머지 퍼어센트의 불순물;로 구성되며, 상기 미세결정입자의 유효입자 크기가 100nm 이하인, 비정질 합금을 제공하는 단계; 상기 기정질 합금을 그 합금 내에 미세결정입자를 형성시키기에 충분한 시간동안 상기 제2결정화 온도 이하의 온도까지 가열하는 단계; 미세결정입자를 함유하는 상기 비정질 합금을 상기 제2자기상 큐리온도 이하의 제2상승온도까지 냉각시키는 단계; 상기 미세결정입자를 함유한 상기 비정질 합금을 제1가열단계로부터 산출하는 합금의 동일한 자기특성에 대하여

미세결정입자를 함유한 합금의 최소 하나의 자기특성을 개선시키기에 충분한 시간동안 상기 제2상승온도로 유지시키는 단계; 및 상기 합금을 냉각시키는 단계;를 포함하는 금속합금 제조방법.

청구항 19

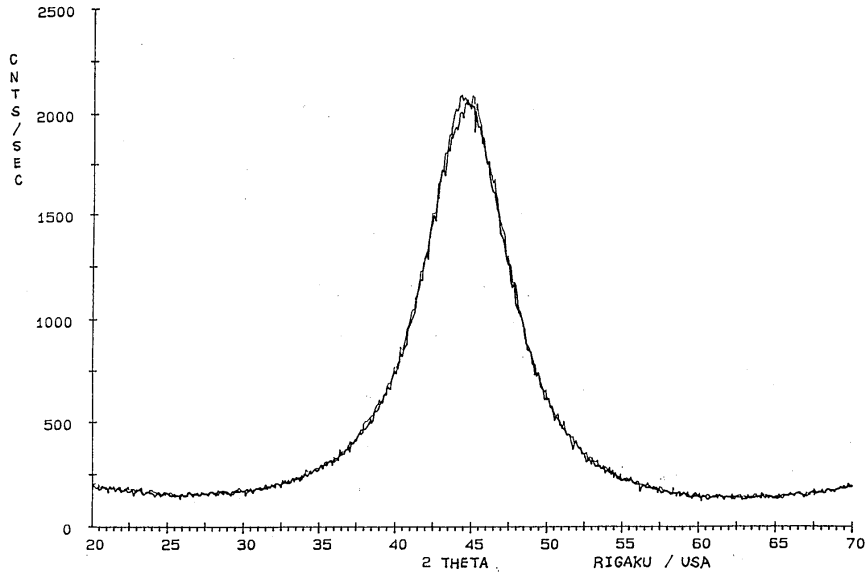
제18항에 있어서, 상기 제2소둔은 인가된 자장의 존재 하에 이루어짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

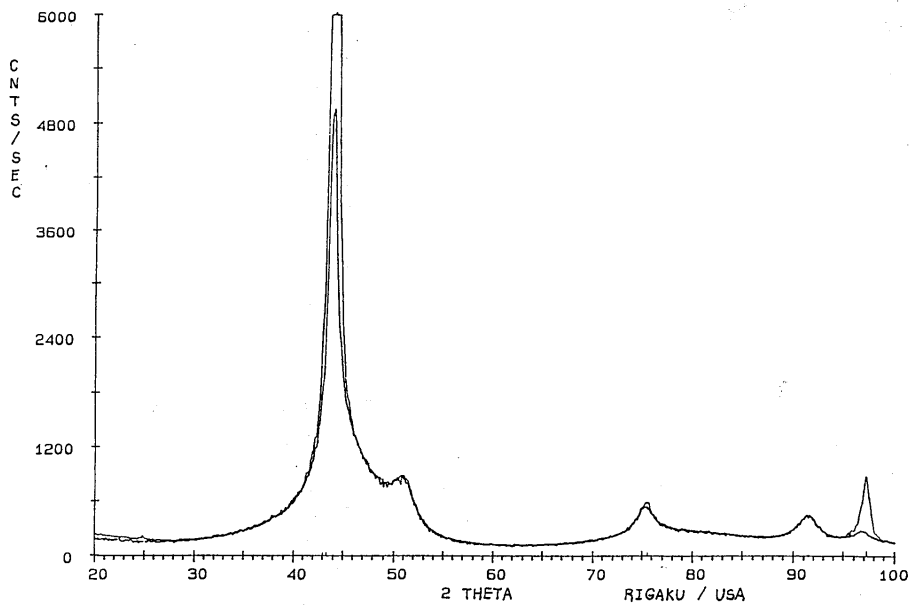
제18항에 있어서, 상기 제2상승온도는 상기 큐리온도의 50℃이내임을 특징으로 하는 방법.

도면

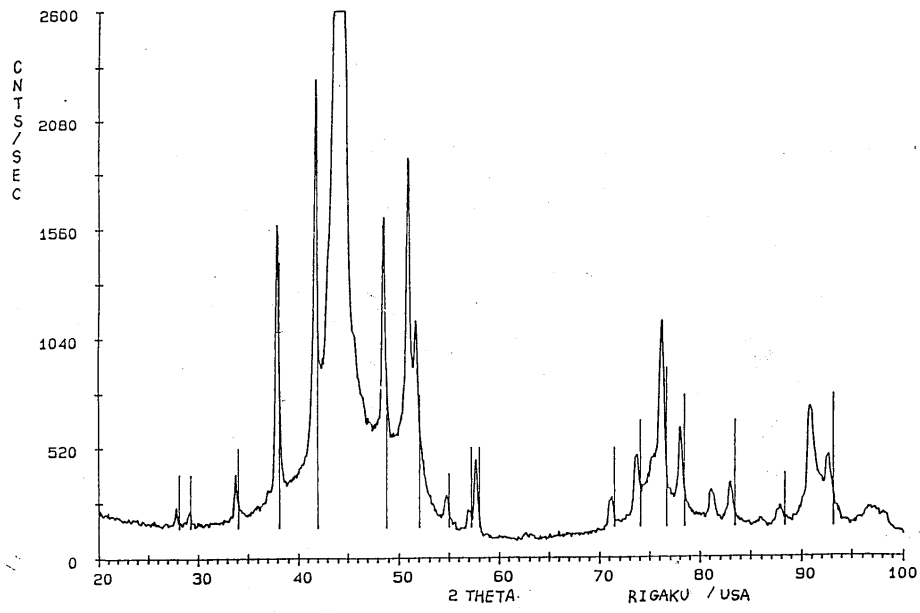
도면1



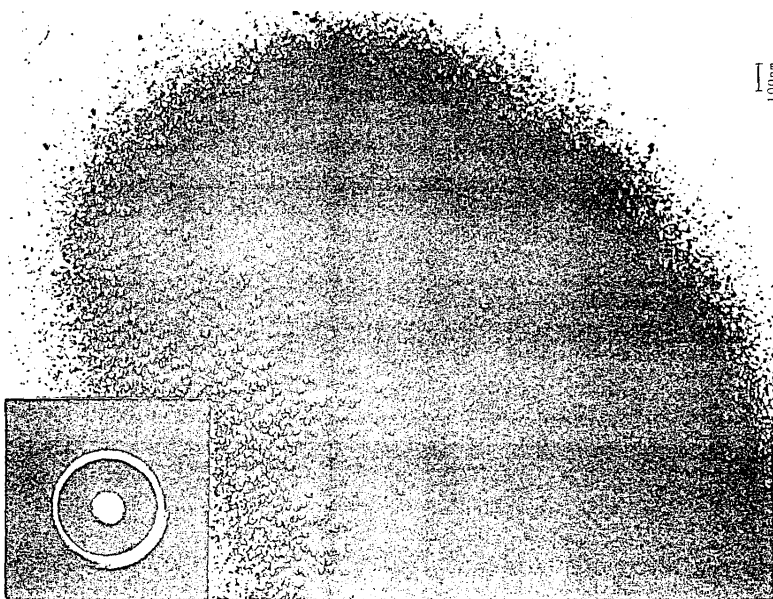
도면2



도면3



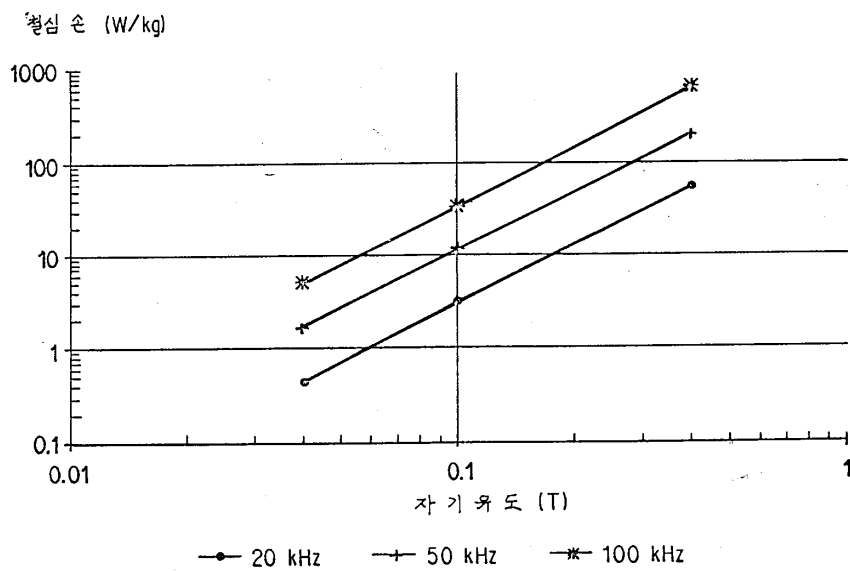
도면4



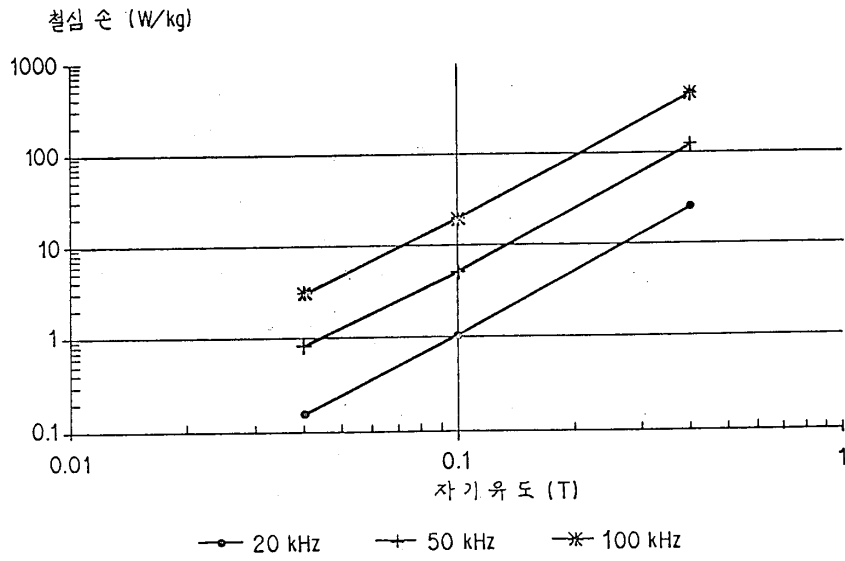
도면5



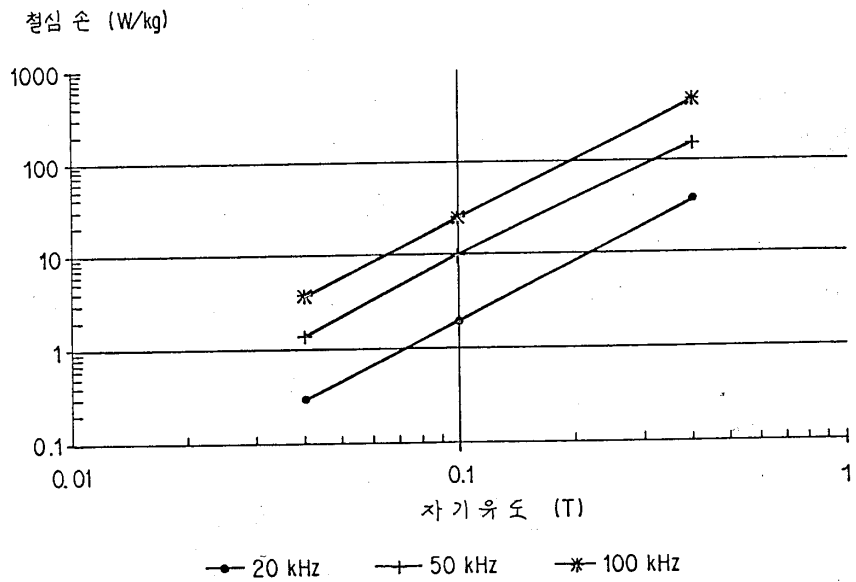
도면6



도면7



도면8



도면9

