

《論 文》

## 고규소철 합금의 유황분위기중 열처리의 영향

구 자 명

\*천안공업전문대학 열처리과

Effect of high Si-Fe alloy annealed in the sulfur atmosphere

Jar-Myung, Koo

\*Dept. of heat-treatment

Cheon-An Technical Jr. College

### ABSTRACT

Effect of rapidly solidified 6.5wt%Si-Fe alloy annealed in the sulfur atmosphere were studied. The ribbons which were showed with random structure at the received state, were developed into(110) texture in the heat treatment of the vacuum atmosphere, into (100)texture in the sulfur atmosphere.

After the ribbon was continuously annealed in the vacuum atmosphere for 3 min. at 1100°C, and sulfur atmosphere for 1hr at 1175°C, grain size of (100)plane was grew to 4-8 $\mu$ m and the coercive force was decreased to 2-4A/m remarkably.

### 1. 서 론

물법에 의해 제작된 급냉 6.5wt%Si-Fe합금의 응고 조직은 양표면으로부터 박판 두께 방향으로 성장한 주상정의 결정립과 두께중앙부에 존재하는 직경 5~10 $\mu$ m의 미세립으로 된다.<sup>1)</sup> 이 박판을 열처리 하면 결정립의 성장에 의해 결정립이 두께방향으로 충돌한 竹狀構造(bamboo structure)로 된후 열처리의 진공도에 의해 최종적으로 (100) $\langle$ uvw $\rangle$  또는 110 $\langle$ uvw $\rangle$  집합조직을 형성하는 선택적인 결정립 성장이 일어나는 것이 알려지고 있다.<sup>2)</sup> 예를들면 온도를 일정하게 유지한 경우 저 진공 상태에서는 (100) $\langle$ uvw $\rangle$  집합조직이 실현되지만 고진공에서는 (110) $\langle$ uvw $\rangle$  집합조직으로

된다. 이것은 가스-금속의 계면에서 결정면의 차이에 따른 표면에너지의 차는 약 0.1J/m<sup>2,3)</sup>이라는 작은 에너지이지만 선택적인 결정립 성장을 촉진시키기에 충분함을 나타낸다. 이곳에 의해 표면에너지가 가장 낮은 결정면을 갖는 결정립이 주변의 결정립을 침식하여 최종적으로 표면에너지가 가장 낮은 결정면을 갖는 결정립이 전체를 정복하여 집합조직이 형성된다. 표면에너지는 그 최표면원자의 상태에 의해 변화하기 때문에, 열처리 분위기를 변화시키면, 표면 에너지를 구동력으로 해서 성장하는 결정립의 결정면이 변화하여, 그 결과 집합조직을 제어하는 것이 가능하게 됐다.<sup>4) 5)</sup>

규소철 합금과 같은 체심입방 구조를 갖는 금속은

청정한 고진공 분위기에서는 결합 원자간 거리가 가장 짧은(110)면의 표면에너지 $\gamma$ 가 가장 낮기 때문에 (110)면을 갖는 결정립의 성장이 일어나는 것이 알려져 있다.<sup>4)~6)</sup>

그러나 분위기 가스 중에 적당량의 H<sub>2</sub>S을 함유할 때 시료 표면에 흡착하는 S에 의해 (100)면의 표면에너지  $\gamma_{(100)}$ 이 최소로 된다.<sup>9)</sup> 한편, T. Mager<sup>10)</sup>는 규소철 합금중에 포함되어 있는 S의 량이 최종 조직중의 (100)〈001〉방위 함유율과 관계가 있다는 것을 나타냈다. 거기서 판 두께 약 0.05mm의 규소철합금의 냉간 압연판을 습수소 기체중에서 소둔하면(100)〈001〉방위가 발달하지만 건조 수소 중에서 소둔하면(110)〈001〉방위가 발달하는 것도 관측되고 있는데,<sup>10)~12)</sup> 이것은 표면에 산소가 흡착하면  $\gamma_{(100)}$ 이 최소로 되지만 산소의 흡착이 없을 때는  $\gamma_{(110)}$ 이 최소로 된다는 것을 설명하고 있다. 그러나 그 표면에너지를 이용하여 6.5wt% 규소철 합금의 분위기제어에 관한 연구는 아직 수행되지 않았다.

본 연구에서는 급냉 고규소철 합금의 열처리 분위기를 제어하여 면내에 결정자기 이방성의 자화 곤란축을 갖지않는 (100)집합조직을 갖게 시켜, 저 자계인가시의 자속 밀도를 향상 시킴으로써 고규소철 합금의 결점인 저 자속 밀도 특성이 개선된 결과와 저 항자력 특성을 실현하기 위해 결정립 제어를 행한 결과에 대하여 보고한다.

2. 실험방법

급냉 6.5wt% Si-Fe합금은 Fig. 1과 같은 쌍롤 급속 응고 장치를 이용하여 제작하였다. 이때, 모재 합금으로서는 99.99% 규소와 99.9% 철을 적량 평량 한후, 진공 분위기 중에서 고주파 용해하고, 내경 4mm의 석영관중에 흡입시켜 봉상으로 성형한 것을 사용했다. 봉상 모재를 석영 노즐 중에 삽입하고, 노즐내를 아르곤가스로 치환한 후, 저항 가열로로 용해했다. 용탕이 약 1500°C로 된후 아르곤 가스 압력을 일시에 높히고 노즐 구멍에 의해 분사시켜 고속회전하고 있는 물사이로 초급냉시켜 시료를 제작하였다. 이 때의 아르곤 가스의 분출압은 1kg/mm<sup>2</sup>로 하고, 물의 회전수는 2000rpm으로 하였다. 제작된 시료의 두께는 약 40 $\mu$ m,

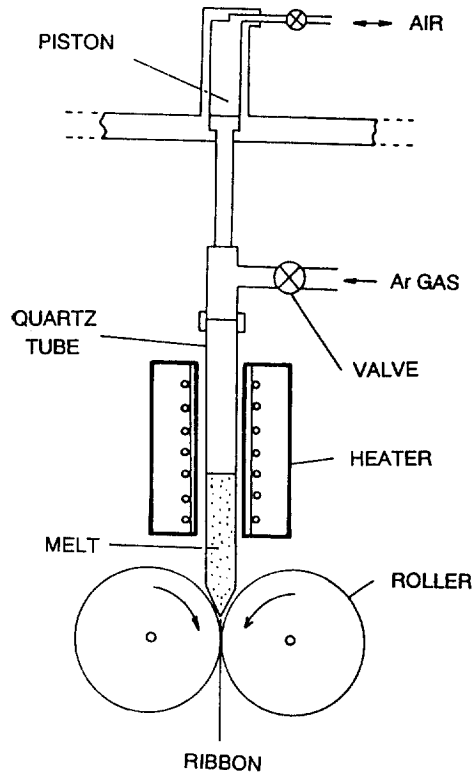


Fig. 1 Schematic diagram of twin roll method.

폭은 약 5mm이다. 유황 분위기중 열처리는 Fig. 2에 나타낸 장치를 이용했다. 시료는 적외선집중가열로(眞空理工製 HPC 5000)의 균열장과 거의 같은 10cm 길이로 절단하여 2중으로 된 석영관중에 넣었다. 석영관 내는 로터리 펌프에 의해 배기하여 1×10<sup>-3</sup> Torr 정도의 진공도를 유지했다. 석영관의 펌프와 반대측은 유황 결정을 20g 넣은 파이레스제 용기를 접촉시켰다.

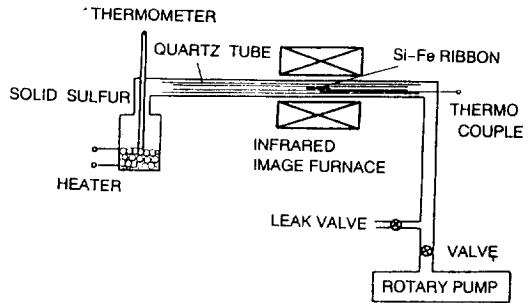


Fig. 2 Schematic diagram of the apparatus for heat treatment furnace

유황용기의 주위에는 히터선이 감겨 있어 용기내의 유황 온도를 조절해서 분위기중의 유황 농도를 제어했다. 본 연구에서는 예비 실험의 결과 가장 항자력이 작은 시료가 제작된 유황 온도인 75°C에서 실험을 했다.

시료 표면의 관찰은 광학 현미경으로 했다. 시료에 에칭을 하여, 입계 및 에치피트<sup>13)</sup>를 관찰해서, 결정면 및 결정입경을 측정했다. 에칭은 시료를 HCl : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 10 : 160의 혼합액에 1분간 침지하고 수세한 후, 계속해서 FeCl<sub>3</sub>의 포화수용액 : H<sub>2</sub>O : C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OH = 2 : 1 : 2의 혼합액에 1분간 침지시켰다. 자기 특성은 직류 B-H loop Tracer을 이용해서 800A/m인가시의 자속밀도와 1600A/m 인가시의 항자력을 측정했다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 열처리 조건과 조직의 관계

본 절에서는 열처리 조건의 변화에 따른 집합조직 및 결정입경의 영향에 대하여 기술한다. Fig. 3은 열처리 전후의 시료의 조직을 X선회절을 이용해서 조사한 결과이다. 급냉 직후 즉, 열처리전 (이하 as-prepared의 상태라 칭한다)에서는 (a)와 같이 (110)면, (200)면등 많은 회절선이 관측되어 강한 집합조직을 갖지 않는 것이 이해된다. 이시료를 1175°C, 1시간의

진공중 열처리를 하면 Fig. 3(b)와 같이 (110)면이 선택적으로 성장하여 as-prepared의 상태에서 관찰되었던 다른 면의 회절선은 보이지 않는다. 진공중의 열처리에 의해 (110)면이 우선적으로 성장하는 것은 원자 밀도가 높은 (110)면의 표면에너지가 가장 낮기 때문이다.<sup>4)~6)</sup> 그러나 Fig. 3(c)와 같이 유황 분위기중에서 1175°C, 1시간의 열처리를 실시한 경우는 (100)면이 선택적으로 성장하여, 시료는 완전한 (100)조직으로 됐다. 이러한 유황분위기중의 열처리에서는 (100)면의 표면에너지가 가장 낮기 때문에 (100)면을 갖는 결정립이 우선적으로 성장했기 때문<sup>9)</sup>이라고 생각된다.

이때, 진공중 열처리에 의해 성장된 (110)조직을 갖는 시료의 입경은 1.0~1.5mm이지만, 유황분위기중 열처리에 의해 성장된 (100)조직을 갖는 시료의 결정입경은 1.5mm 이상으로 큰것이 관측되었다. 이러한 (110)면이 성장한 경우와 (100)면이 성장한 경우는 표면 에너지에 의한 결정립 성장 개시전의 성장의 핵이 되는 결정립 수의 차이에 기인된다고 고찰된다. 즉, (100)면을 갖는 결정립의 핵의 수는 (110)면을 갖는 결정립의 핵보다 적은 것으로 생각된다. 여기서 결정립의 성장의 핵의 수를 적량적으로 분석하는 것은 곤란하기 때문에 as-prepared상태에서의 (110) 또는 (100)면을 갖는 결정립의 수를 핵의 수로 나타내는 지표로 해서, X선 회절을 이용해서 관측했다.

본 연구에서 이용된 6.5wt% 규소철합금에서, 완전히 무방향이면 (110)면의 회절강도와 (100)면의 회절강도의 비는 100 : 16.2로 된다.<sup>14)</sup> Fig. 3으로 부터 as-prepared상태의 (110)면과 (100)면과의 회절강도의 비는 100 : 12로 되고 있어 as-prepared의 상태에서와 거의 같은 무배향이 실현되고 있다. 여기서 결정입경은 시료중에서는 큰 차이가 없는 것과 (100)면과 (110)면의 다중도의 차를 고려하면 (110)면을 갖는 결정립의 수는 (100)면을 갖는 결정립의 갯수의 약 2배 이라고 생각된다.<sup>15)</sup> 이 때문에 (100)조직을 형성한 경우와 (110)조직을 형성한 경우와는 최종적으로 결정립의 크기에 차이가 생긴다.

이상의 결과를 근거로 해서 상기의 원리를 적극적으로 결정입경 제어에 적용 한다. 즉, 표면 에너지에 의해 결정립 성장을 개시할때 (100)면을 갖는 결정립경이 크게 된다고 생각된다. 여기서 as-prepared의 상

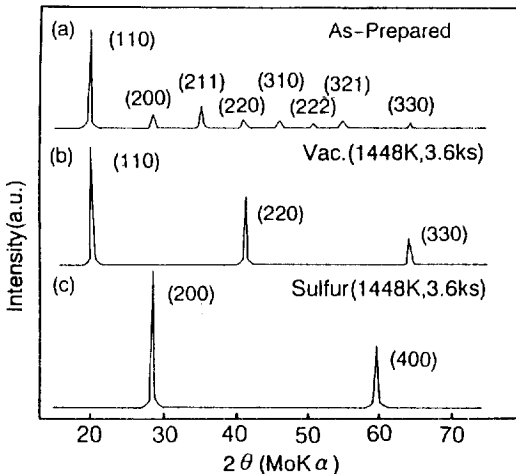


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the 6.5wt%Si-Fe alloy with different atmospheres.

태의 시료를 진공중에서 1100°C, 3분간 열처리하여 (110)면을 갖는 결정립의 수를 감소시키고, 최종적으로 (100)조직으로 성장시키면 결정립의 성장을 약간 시키면 (100)면을 갖는 결정립이 침식당하여, (100)면의 수가 감소되며, 그후 유황분위기중에서 열처리하여 거대한 결정립경을 갖는 (100)집합조직을 얻도록 실험을 행하였다.

Fig. 4는 동일한 시료에 대하여 as-prepared 상태와 이것을 진공중에서 단시간 열처리(1100°C, 3분)한 후 유황분위기중에서 열처리(1175°C, 1hr)을 한 각각의 X선 회절의 결과이다. Fig. 4(a)의 as-prepared 상태에서는 Fig. 3(a)와 같이 (110)면, (100)면 등 많은 면의 회절선이 관찰된다. 이 시료를 진공중 1100°C에서 3분간이라는 짧은 시간의 열처리를 행하면 (110)면을 갖는 결정립의 선택적인 성장이 개시되어 (100)면등 다른면의 회절선이 감소되는 것이 Fig. 4(b)로 부터 이해된다. 이 (100)면 조직의 량을 정량적으로 평가하기 위해 집합조직계수 (Texture Coefficient : T. C)<sup>16)</sup>을 이용했다.

T.C는 이하와 같이 계산된 량이고, T.C가 1일때 그 면의 존재율은 무배향의 경우와 일치한다.

$$T. C.(hk1) = \frac{\{I(hk1)/I_0(hk1)\}}{1/n\sum\{I(Hk1)/I_0(hk1)\}} \dots\dots\dots (1)$$

단, I(hk1)은 실험 시료의 (hk1)면에 대한 측정 적분강도(measured intergrated intensity), I<sub>0</sub>(hk1)은 표준분말의 (hk1)면에 대한 측정 적분강도, n은 측정 반사면의 수이다. (110)면으로 부터 (330)면까지의 8개면에 대하여 T.C를 계산한 결과 (200)면의 T.C는 as-prepared 상태에서는 0.9이지만 진공중 단시간의 열처리후는 0.07까지 저하했다. 이것은 (100)면의 존재량이 단시간의 진공중 열처리에 의해 크게 저하하고 있다는 것을 나타낸다.

또한 이 시료를 유황분위기중 1175°C에서 1시간 열처리하면 Fig. 4(c)와 같이 (100)면의 피크만 보이고, 에치 피트에 의해 관찰해서도 완전히 (100)조직이 형성되고 있다는 것이 확인 됐다. 이때 성장한 (100)결정립의 크기는 약 4~8mm이고, 진공중의 단시간 열처리를 하지 않고 직접 유황분위기중 열처리를 한 시료의 결정립경 보다 크게 됐다. 이 결과로 부터 단시간의 진공중 열처리를 하면 결정립이 크게 된다는 것이 확인됐다.

Fig. 5는 진공중 1175°C에서 1시간 열처리 한 시료 (a)와 진공중에서 1100°C, 3분간 열처리 한후 유황분위기중에서 1175°C, 1시간의 열처리를 한 시료 (b)의 에치 피트사진을 나타낸 것이다.

여기서 사진의 가로 방향은 시료의 길이 방향을 나타낸다. Fig. 5(a)와 같이 진공중 1시간의 열처리를 한 경우는 시료 전면에 (110)면을 나타내는 장방형의 피트가 관찰된다. 한편 Fig. 5(b)와 같이 진공중에서 3분간 열처리 한후 유황분위기중에서 1시간 열처리한 시료는 시료 전면에 정방형의 피트가 관찰되어, (100)결정립을 나타냄을 알수 있다. 여기서 선택적 결정립 성장의 구동력으로써 표면에너지를 이용하기 때문에, 결정립의 선택성은 있지만 그 방위의 제어는 불가능하다. 이 때문에 본 연구에서 이용한 시료는 면내 무방향 조직으로 되고 있지만, 급냉 고규소철 합금 박판에 냉간압연을 실시한 후 열처리를 하면 방향성 조직이 실현될 수 있다는 것이 보고 되고 있다.<sup>17)</sup>

이들 시료에 관해서도 본연구에서 제안된 결정립 제어법은 적용 가능하여, 금후의 진전이 기대된다.

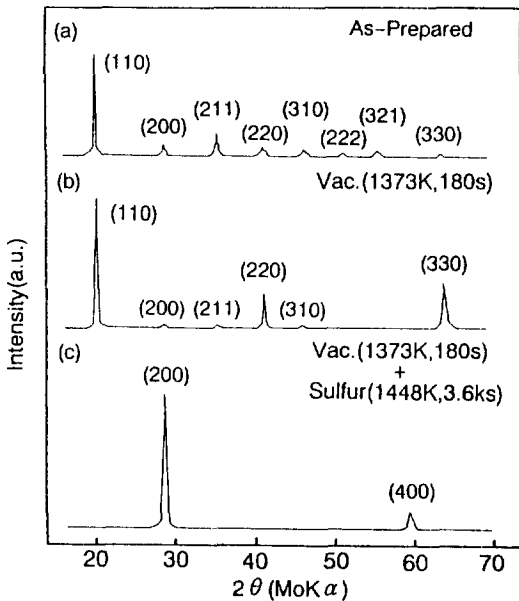
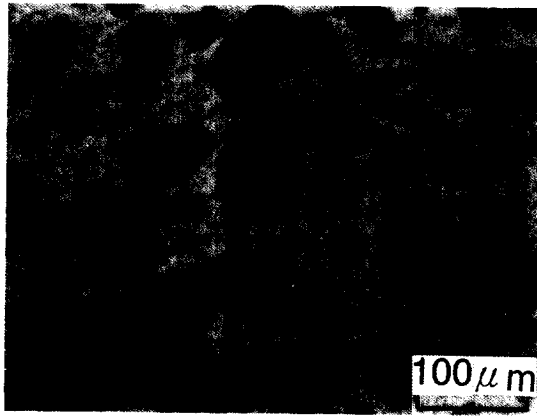
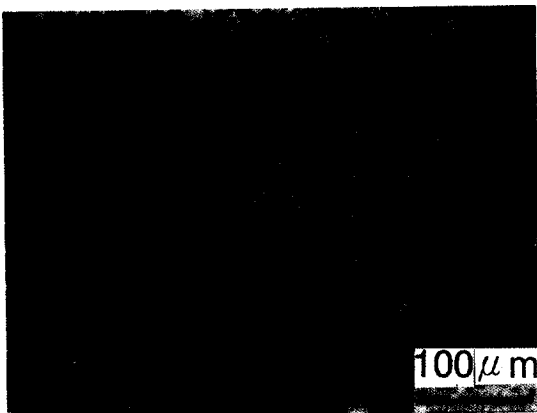


Fig. 4 Change of X-ray diffraction patterns on the 6.5wt%Si-Fe alloy with two kind of atmosphere.



(A) Vacuum (1448K,3.6ks) (110)面



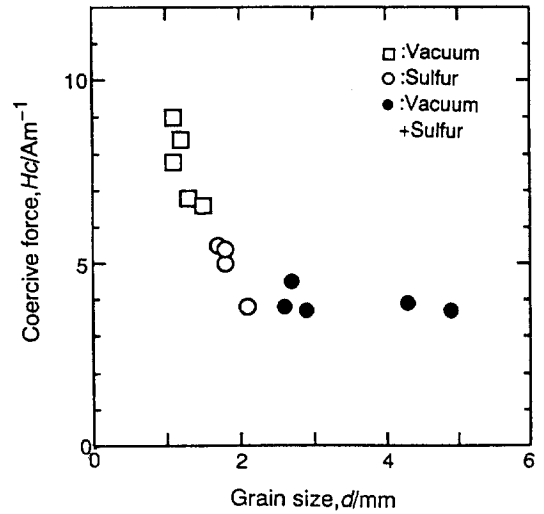
(B) Vac.(1373K,180s) Sulfur(1448K,3.6ks) (100)面

**Fig. 5** Microstructure of etching on the 6.5wt%Si-Fe alloy with different atmosphere.

### 3. 2 자기특성

전질에서 열처리 조건을 변화시켜 조직제어 및 결정립경제어가 가능하다는 것을 확인했다. 본질에서는 조직 및 결정립경의 차이가 자기 특성에 미치는 영향에 대해 기술한다.

Fig. 6은 3종류의 방법, 즉 진공중, 유황분위기중 및 진공중 단시간 열처리 한후 유황 분위기 중에서 열처리를 실시한 시료의 결정립경과 항자력과의 관계를 나타낸 것이다. 진공중의 열처리에서는 (110) 집합조



**Fig. 6** Relationship between grain size and coercive force on 6.5wt%Si-Fe alloy with different atmosphere.

직이 형성되어 그 결정입경은 1~1.3mm이며, 항자력은 6.5~9A/m이다. 그러나 유황분위기중 열처리를 실시하면 (100)집합조직을 갖는 시료는 진공중 열처리를 한 시료에 비해 결정입경이 1.6~2.2mm로 크고, 항자력은 약 5A/m정도로 작게 된다. 거기에 진공중의 단시간 열처리를 한후 유황분위기중 열처리를 한 시료는 결정입경이 2.5~5mm로 크고, 항자력도 3.5A/m까지 감소했다.

이와 같이 결정입경이 증가함에 따라 항자력이 감소하는 현상에 대해서는 정성적으로 다음과 같이 설명할 수 있다.<sup>18)</sup>

결정입경을 자르는 2개의 결정립에서는 통상 그 결정자기 이방성의 자화 용이축의 방향이 다르다. 이 때문에 입계부근에서는 자극이 생기고 그것에 의해 정자(鄭磁)에너지가 발생한다. 한편 결정입경이 증가하면 입계의 총면적이 감소하기 때문에 자극의 밀도가 감소하고 정자 에너지가 감소하여 항자력이 감소한다. 실험적으로 결정입경과 항자력은 반비례하는 것이 알려져 있고 있어 평균 입경의 역수에 대한 항자력의 변화의 비율은 결정자기 이방성 정수의 1/2승에 비례하는 것도 보고되고 있다.<sup>19)</sup> 규소철 합금과 같은 결정자기 이방성이 큰재료는 평균 입경이 항자력에 큰 영향을 주기 때문에 항자력을 감소시키기 위해서는 결정입경의

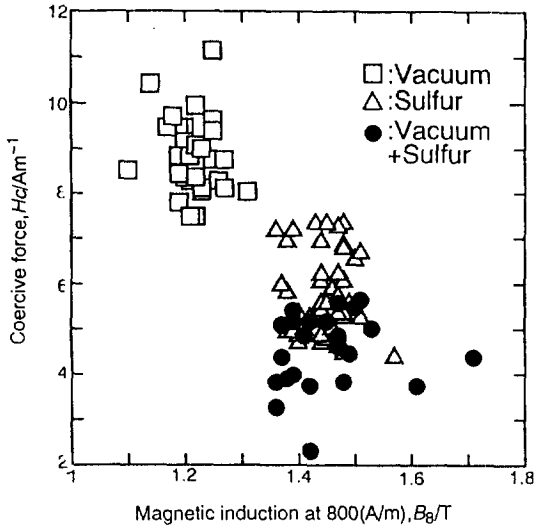


Fig. 7 Relationship between  $B_8$  and  $H_c$  on the 6.5wt %Si-Fe alloy with different atmosphere

증가는 중요한 요소로 된다.

Fig. 7은 3종류의 방법으로 열처리한 시료의  $B_8$ 와 항자력과의 관계를 나타낸것이다. 여기서  $B_8$ 는 800A/m의 자계를 인가할때의 자속밀도를 나타낸다. 사각은 진공중열처리, 삼각은 유황분위기중 열처리, 흑색 원형은 진공중 열처리를 한후 유황 분위기중 열처리를 실시한 시료의 자기 특성이다.

진공중 열처리한 시료의 항자력은 약 6~10A/m,  $B_8$ 는 약 1.18~1.22T이지만, 유황분위기중 열처리를 하면 결정입경이 증가하기 때문에 항자력이 감소해서 5A/m이며,  $B_8$ 는 증가해서 1.38~1.5T로 된다. 이  $B_8$ 의 증가는 집합조직이 (100)으로 되고 있어 면내에 결정자기 이방성의 자화 근란축을 포함하지 않기 때문이다. 진공중에서의 단시간 열처리를 한후 유황분위기중에서 열처리를 한 시료는 결정입경이 더욱 증가하기 때문에 항자력은 감소하여 3~5A/m로 되고,  $B_8$ 는 1.38~1.7T까지 된다.

이상과 같이 (100)조직을 갖는 결정립은, 저 자계에서의 자속밀도를 향상시키고, 고규소철 합금에서 실용상의 결점인 저 포화 자속밀도 특성을 개선시킬 수 있다. 거기에 진공중열처리와 유황분위기중 열처리를 조합하면 (100)결정립의 핵을 감소시킨 후, 최종적으로 결정입경을 증가시켜, 저자계특성을 실현시킬 수 있다.

#### 4. 결 론

급냉 고규소철 합금 (6.5wt% Si-Fe)에 대하여 진공중 열처리, 유황분위기중 열처리 또는 이들을 조합시킨 열처리를 하여 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 열처리 분위기의 제어에 의해 (110) 또는 (100) 집합조직을 고규소철 합금에 성장시킬 수 있다. 이때, 단시간의 진공중 열처리에 의해 (100)결정립의 핵의 수를 감소시킨후, 유황분위기중 열처리를 하면 (100) 결정립의 입경이 최대 8mm까지 크게되어 항자력이 감소한다. 얻어진 최저의 항자력은 (100)면내 무방향 조직에서 3A/m이다.

2. 유황 분위기중 열처리에 의해 (100)면내 무방향 조직을 실현한 고규소철 합금의  $B_8$ 는 진공중 열처리에 의해 (110)면내 무방향 조직을 갖는 고규소철 합금의  $B_8$ 인 1.18~1.22T에 비해 증가하여 1.38~1.7T을 나타냈다. 이것은 포화 자속 밀도가 낮은 고규소철 합금의 저자계에서의 자속 밀도 특성을 개선시키는 수단으로서 대단히 중요하다.

#### 참 고 문 헌

1. 津屋昇, 荒井賢一, 大森賢次 : 日本電氣學會論文誌A, 102(1982), 30
2. K. I. Arai, N. Tsuya and, K Ohmori : IEEE. Trans. Mag., MAG-17(1981), 3154
3. J. L. Walter : J. Appl. Phys., 36(1965), 1213
4. G. A. Wiener : J. Appl. Phys., 35(1964), 865
5. F. Assums, K. Detert. unt. G. Ibe : Z. Metallkde. 48(1957), 341
6. F. Assums, K. Detert unt G. Ibe : Z. Metallkde 48(1957), 344
7. J. L. Walter, and, C. G. Dunn : Trans. Met Soc. AIME 215(1959), 465
8. P. B. Mee : Trans. Met. Soc. AIME 242(1968), 2155
9. D. kohler : J. Appl. Phys., 31suppl(1960), 408S
10. G. W. Wiener : J. Appl. Phys. 35Part-II (1664), 856
11. J. L. Walter, C. G. Dunn : Trans. Met. Soc.

- AIME 218(1960), 1033
12. C. G. Dumn, J. L. Walter : Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962), 518
  13. 昇州浩, 今村淳 : 日本 金屬學會會報 18(1979) 282
  14. Swanson et al, NBS circular 539 Vol. IV(1955)3
  15. B. D. Culloity : Elements of X-ray Diffraction, P. 124, P.482
  16. C. S. Barrett and T. B. Massalsk : structure of metals 3rd-ed McGraw-Hill Book Co.(1960) P. 205
  17. 佐藤俊行, 大森賢次 荒井賢一 : 第10回 日本 應用磁氣學會 學術講演 概要集, 5pF-3(1986)
  18. 近角聽信, 太田恵造, 安達健五, 津屋昇, 石川儀和編 : 磁性體ハンドブック (1982)1070
  19. F. Nagashima : Berichte Arbeitsgem, Ferramag. (1959), 148