

표면에너지를 이용한 고규소철 합금의 자기적 특성에 미치는 열처리의 영향

具 滋 洺 · 李 甲 鎭*

천안공업전문대학 열처리과

* 충남대학교 공과대학 금속공학과

Heat treating effect on the magnetic properties of high
Silicon Iron by control of surface energy

J. M. Koo and K. H. Lee*

Dept. of Heat-treatment, Cheon-An Technical Jr. College

* Deptat. of Metallurgical Engineering, Chungnam National University

ABSTRACT

Different crystallographic planes, at a gas-metal interface, have different surface energy. To grow the (100) grains of 6.5wt%Si-Fe alloy preferentially, it was heat-treated in the atmosphere of sulfur by using the surface energy. When the specimen is heat-treated for 1 hour at 1175°C by using the atmosphere of sulfur produced by heating at 75°C, (100) grains were grown to 3.5mm. Owing to the growth of (100) grains, the coercive force was decreased to 2.1 A/mm, and the magnetic induction at 800(A/mm) was increased to 1.61T.

1. 서 론

금속 결정의 최표면에 존재하는 원자는 인접 원자 수가 적기 때문에, 인접하는 원자와의 사이에 작용하는 장력이 강하게 되어, 표면의 존재에 기인하는 단위 체적당의 에너지의 증가(표면에너지)가 생기는 것이 일반적으로 알려져 있다¹⁾. 이 때문에 표면에너지는 최표면원자의 거리에 크게 영향을 받아, 그 결

과 결정면에 의한 표면에너지의 차가 생긴다. 그 때문에 결정입계는 표면에너지가 낮은 결정립의 면적을 증가시키는 방향으로 입계 이동의 구동력을 받는다. 이 때문에 가장 표면에너지가 낮은 결정면을 갖는 결정립이 표면에너지가 높은 주변의 결정립을 침식해서 성장하여, 최종적으로 표면에너지가 낮은 결정면을 갖는 결정립이 전체를 점유하여 집합조직이 형성된다. 표면에너지는 그 최표면원자의 상태에 의해 변화

하기 때문에 소둔 분위기를 변화시켜, 표면에너지를 구동력으로 성장하는 결정립의 결정면이 변화하여, 그 결과 집합조직을 제어하는 것이 가능하게 됐다. 이 기구를 이용해서, 집합 조직형성에 관한 검토가 수행되고 있다²⁾⁻⁷⁾.

규소강판과 같은 체심입방구조를 갖는 금속은 청정한 분위기에서는 표면 원자간 거리가 가장 짧은 (110)면의 표면에너지가 가장 낮기 때문에 (110)면을 갖는 결정립의 선택적 성장을 일으키고²⁾, 미량의 산소, 유황을 함유한 분위기에서는 (100)면이 가장 표면에너지가 낮게 되어, (100)면을 갖는 결정립의 성장이 일어나는 것이 알려지고 있다³⁾⁻⁵⁾. 즉, 분위기가스 중에 적당량의 H₂S을 함유할 때 시료 표면에 흡착하는 S에 의해 (100)면의 표면에너지가 최소로 된다^{8),9)}. 또한 규소철 합금의 냉연 압연판을 습수소 기체 중에서 소둔하면 (100)〈001〉방위가 발달하지만 건조 수소 중에서 소둔하면 (110)〈001〉방위가 발달하는 것도 관측되고 있는데^{10),11)}, 이것은 표면에 산소

가 흡착하면 $\gamma_{(100)}$ 이 최소로 되지만, 산소의 흡착이 없을 때는 $\gamma_{(110)}$ 이 최소로 된다는 것을 설명하고 있다. 그러나 유황분위기에서 표면에너지를 이용하여 (100)결정립을 선택적으로 성장시킨 분위기 제어에 관한 연구는 거의 없다.

본 연구에서는 쌍롤 급속용고장치에 의해 제작된 급냉 6.5wt%Si-Fe합금의 (100)결정립을 선택적으로 성장시키는데 영향이 크다고 생각되는 열처리 분위기중의 함유 불순물이 자기적 특성에 미치는 영향에 대하여 조사된 결과를 보고한다.

2. 실험방법

급냉 6.5wt%Si-Fe합금은 쌍롤 급속용고장치를 이용하여 제작하였다. 제작된 시료의 두께는 약 40 μ m, 폭은 약 5mm이다. 유황 분위기중 열처리는 Fig. 1에 나타난 장치를 이용했다. 시료는 적외선 집중 가열로 (眞空理工製 HPC 5000)의 균열장과 거의 같은 10cm

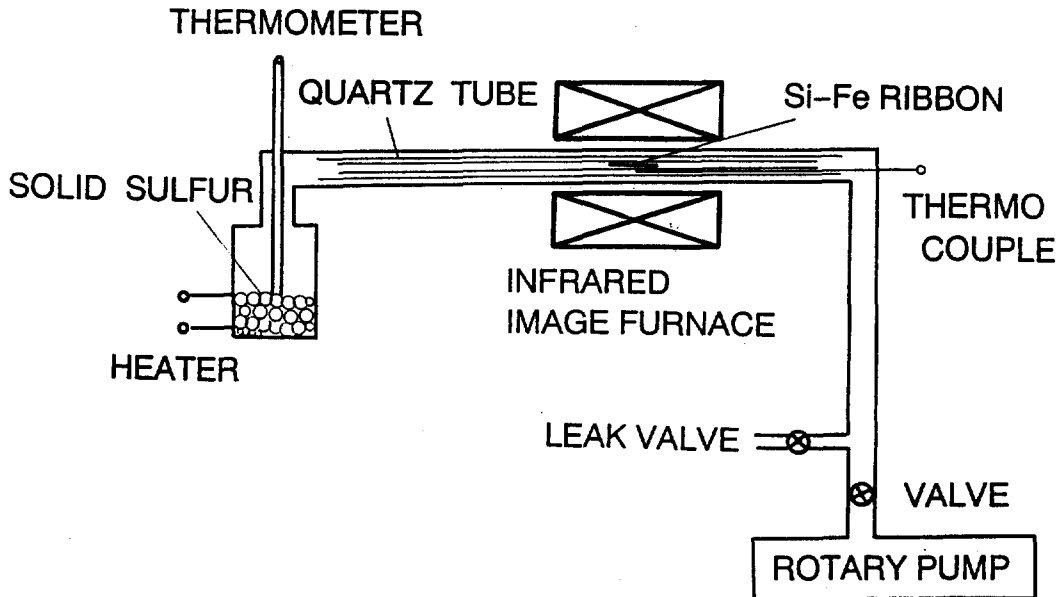


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for heat treatment furnace.

길이로 절단하여 2중으로 된 석영관 중에 넣어 열처리를 하였다. 석영관 내는 로터리 펌프에 의해 배기하여 10^{-3} Torr 진공도를 유지했다. 석영관의 펌프와 반대측은 유황 결정을 20g 넣은 파이레스제 용기를 접촉시켰다. 유황 용기의 주위에는 히터선이 감겨 있어 용기내의 유황온도를 조절해서 분위기 중의 유황 농도를 제어했다. 열처리 온도는 1175°C 에서 1시간 유지한 후 노중 냉각을 하였다. 진공중 열처리는 로터리 펌프와 확산 펌프에 의해 10^{-6} Torr 정도의 진공도에서 열처리를 하였다. 석영관을 2m 가량 길게 연결시키고 그 속에 영구자석이 붙은 작은 석영관을 넣은 후 1100°C 에서 단시간의 열처리후 영구자석을 이용하여 비가열부분으로 신속하게 이동시키면서 노중 냉각을 하였다.

시료 표면의 관찰은 광학현미경으로 했다. 시료에 에칭을 하여 입계 및 에치피트¹²⁾를 관찰해서, 결정면 및 결정입경을 측정했다. 시료를 HCl 0.1cm^3 , H_2O_2 6cm^3 , H_2O 100cm^3 의 혼합액에 20초간 침지하고, 계속해서 FeCl_3 의 포화수용액 40cm^3 , H_2O 20cm^3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 40cm^3 의 혼합액에 2분간 침지하여 결정면을 관찰하였다.

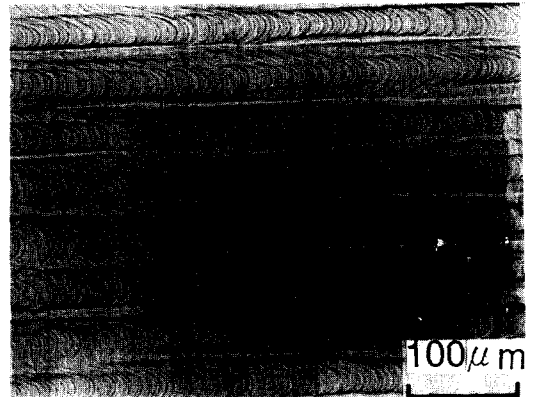
급속 응고 상태 및 열처리 시료에 대한 상분석은 X선 회절장치(RIGAKU Geigerflex Model 2028)를 이용하여 가속전압 30kV , 전류 15mA , 주사속도 $1^{\circ}/\text{mm}$, chart speed $2.5\text{mm}/\text{min}$, 2θ 범위 $20\sim 120^{\circ}$ 에서 측정하였다. 자기적 특성은 직류 B-H loop tracer장치를 이용하여 $800\text{A}/\text{m}$ 인가시의 자속밀도와 $1600\text{A}/\text{m}$ 인가시의 항자력을 측정했다.

3. 실험결과

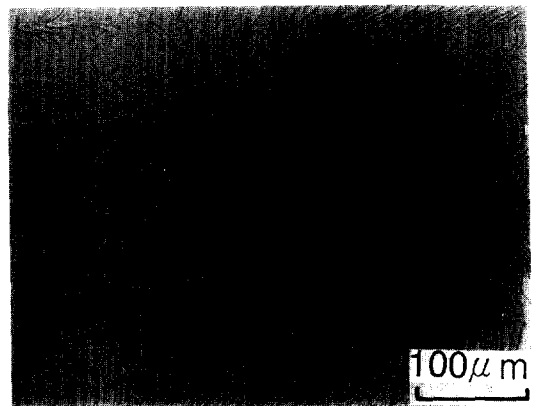
3.1 조직의 변화

Photo. 1은 유황 분위기 중에서 열처리한 시료의 표면사진이다. Photo. 1 (a), (b) 모두 일정한 물결모양의 형태를 나타낸다. 이러한 물결모양이 유황 분위기 중에서 열처리하였을 때 나타나는 특이한 형태이며 이러한 형태가 있는 시료만이 (100)면이 성장하

였다. Photo. 1 (b)는 유황 분위기 중에서만 열처리한 시료의 사진으로서 물결의 모양이 방향성이 없다. 그러나 Photo. 1 (a)는 1100°C 에서 3분간 진공 열처리를 한 후 1175°C 에서 유황분위기 중에서 1시간 열처리하였다. 3분간 진공 열처리를 하면 표면에너지가 가장 낮은 (110)면이 우선 성장하기 때문에 (100)면의 수는 줄어든다. (100)면이 적은 시료를 유황분위기 중에서 열처리하였기 때문에 (100)면이 우선 성장하여 시료방향으로 일정한 방향성을 나타냈다. 이



(a) Vac.(1100°C , 180S)+Sulfur(1175°C , 3.6Ks)



(b) Sulfur(1175°C , 3.6Ks)

Photo 1 Microstructure on surface on the 6.5wt% Si-Fe alloy with sulfur atmosphere.

러한 방향성이 결정입경의 크기 및 자기적 특성에 큰 영향을 주었다.

Photo. 2는 에치피트의 관측예를 나타냈다. Photo. 2 (a)는 유황 가열 온도가 75℃일 때 시료의 전체에 나타나는 (100)면의 경우로서 형상은 정방형이고, 정방형의 일변은 <100>축을 나타내고 있다. Photo. 2 (b)는 진공 열처리시 또는 유황 가열 온도가 60℃에 나타나는 (110)면의 경우로서 에치피트의 형상은 장육각형이다. 장육각형의 장축은 <100>축을 나타내고 있다. Photo. 2 (c)는 As-Prepared 상태 및 유황 가열 온도가 90℃인 경우 극히 일부에서만 관찰되는 (111)면의 경우로서 에치피트의 형상은 정삼각형이다. 정삼각형의 일변은 <110>축을 나타내고 있다. Photo. 2 (a), (b), (c) 모두 에치피트의 크기는 10~20 μm 이고 광학현미경에서 용이하게 관측됐다.

Photo. 3 (a), (b)는 1175℃에서 1시간 소둔시킨 박판의 (110) 및 (200)의 직시 라우에 극점도를 각각 나타냈다. (a)에서 보듯이, 회절점은 45°에서 동심원상으로 분포하고 있어, 박판면에 평행으로 (100)면을 갖고, 그 <100>축은 면내 무방향 조직 즉, (100)면내 무방향 조직이 얻어지고 있는 것이 확인됐다. 또 (b)의 (200) 직시 라우에 극점도에 의해 (100)면의 박판면에 대한 기울기는 면내 일정하게 약 5°이내인 것을 알 수 있다.

Photo. 4는 (100)면내 무방향 조직을 갖는 박판에 대한 에치피트법에 의해 자구 구조를 관측했다. Photo. 4에서 알 수 있듯이 폭이 약 0.2~0.3mm의 주요 자구 구조가 관측되고, 그 방향은 <100>축에 거의 평행인 것이 확인됐다. 또 그의 주요 축 사이에 수직상 자구가 관측됐다. 즉 그 결정립의 (100)면은 박판에 완전한 평행은 아니고 약간의 경사가 있는 것을 알 수 있다. Photo. 3에서 (100)면의 박판면으로부터 어긋난 각도는 약 5도이내였다. 또 주요 자구의 폭은 <100>축의 길이 방향으로부터 0.1~0.3mm로 변했

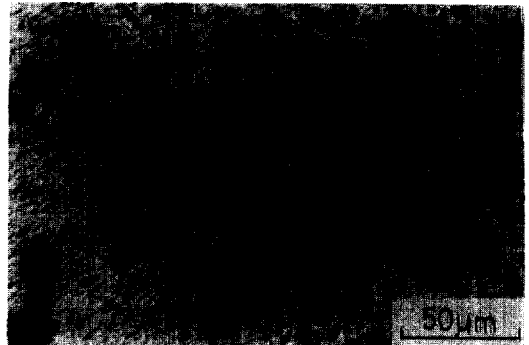
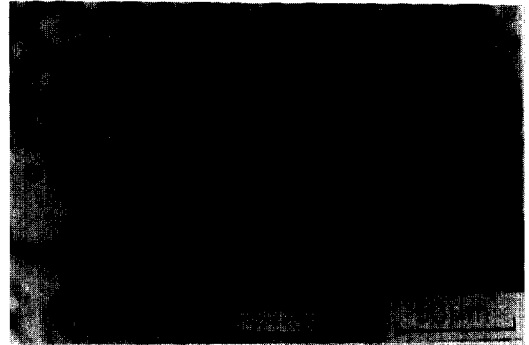


Photo 2 Microstructure on surface on the 6.5wt%Si-Fe alloy with different atmosphere. (a) (100) (b) (110) (c) (111)

다. 이와 같이 각 자구의 자화방향은 결정립의 <100>축과 거의 같다. 이 때문에, <100>축을 길이 방향으로 맞추는 것은, 자구의 방향을 맞추는 것이 되고 더욱 저 철손화 하는 데는 중요한 문제이다.

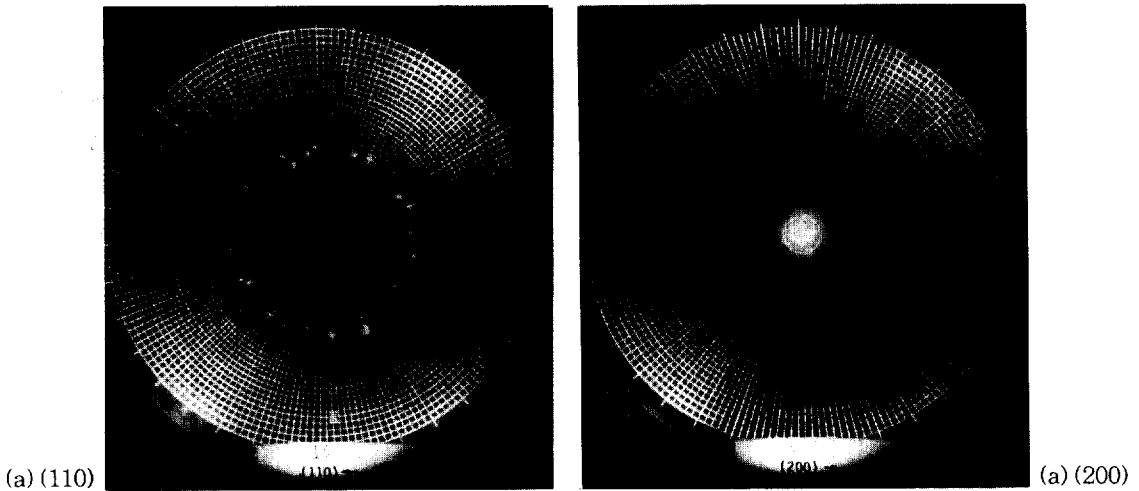


Photo 3 Pole figure by transmission Laue method of 6.5wt%Si-Fe alloy with annealing at 1175°C(1 hour).

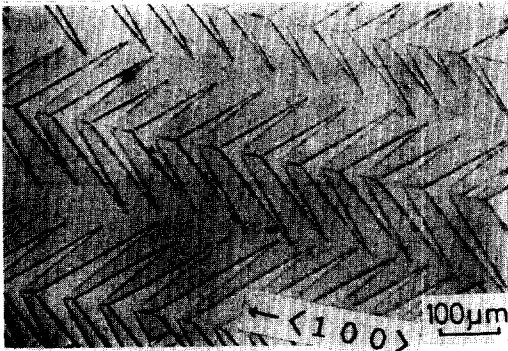


Photo 4 Domain pattern of (100) plane with non-orientation structure of 6.5wt%Si-Fe alloy.

Fig. 2은 열처리 전후의 시료의 조직을 X선회절을 이용해서 조사한 결과이다. 급냉 직후 즉, 열처리전 (이하 As-Prepared의 상태라 칭한다.)에서는 (a)와 같이 (110)면, (200)면 등 많은 회절상이 관측되어 강한 집합조직을 갖지 않는 것이 이해된다. 이 시료를 진공중 1100°C에서 3분간이라는 짧은 시간의 열

처리를 행하면 (110)면을 갖는 결정립의 선택적인 성장이 개시되어 (100)면 등 다른면의 회절선이 감소되는 것이 Fig. 2(b)로부터 이해된다.

이 시료를 1175°C, 1시간의 진공중 열처리를 하면 Fig. 2(c)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^{2)~5)}. 그러나 Fig. 2(d)와 같이 유황분위기 중에서 1175°C, 1시간의 열처리를 실시한 경우는 (100)면이 선택적으로 성장하여, 시료는 완전한 (100)조직으로 됐다. 이러한 유황분위기 중의 열처리에서는 (100)면의 표면에너지가 가장 낮기 때문에 (100)면을 갖는 결정립이 우선적으로 성장했기 때문⁶⁾이라고 생각된다.

이때, 진공중 열처리에 의해 성장된 (110)조직을 갖는 시료의 입경은 1.0~1.5mm이지만, 유황분위기 중 열처리에 의해 성장된 (100)조직을 갖는 시료의 결정입경은 1.5mm이상으로 큰 것이 관측되었다. 이러한 (110)면이 성장한 경우와 (100)면이 성장한 경우

는 표면에너지에 의한 결정립 성장 개시전의 성장의 핵이 되는 결정립 수의 차이에 기인된다. 즉, (100) 면을 갖는 결정립의 핵의 수는 (110)면을 갖는 결정립의 핵보다 적다. 또한 시료를 진공중 1100℃에서 3분간 열처리를 한 후 유황 분위기중 1175℃에서 1시간 열처리하면 Fig. 2(e)와 같이 (100)면의 피크만 보이고, 에치프트에 의해 관찰해서도 완전히 (100)조직이 형성되고 있다는 것이 확인됐다. 이때 성장한 (100)결정립의 크기는 약 3~5 μ m이고, 진공중의 단시간 열처리를 하지 않고 직접 유황분위기중 열처리를 한 시료의 결정립경보다 크게 됐다. 이 결과로부터 단시간의 진공중 열처리를 하면 결정립이 크게 된다는 것이 확인됐다.

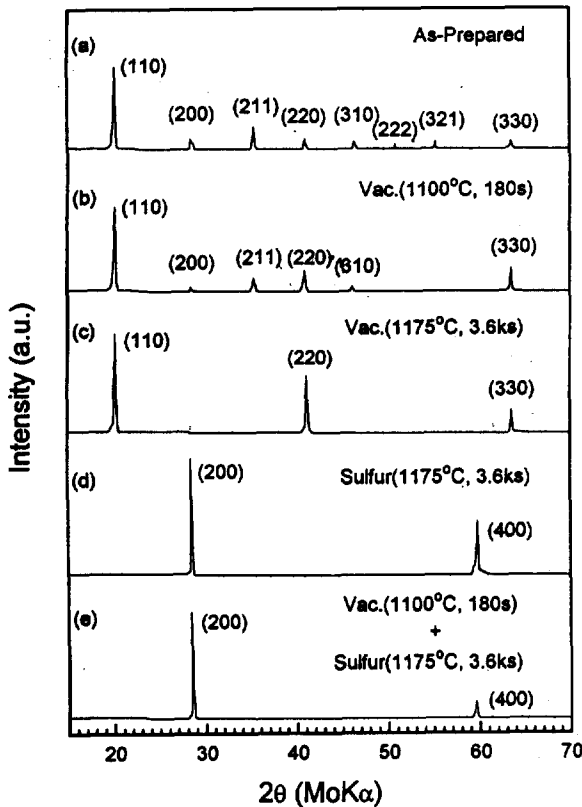


Fig. 2 Change of X-ray diffraction patterns on the 6.5wt%Si-Fe alloy with different heat treatment.

Fig. 3은 유황 가열 온도와 (100)면과의 관계를 나타낸 것이다. 유황 가열 온도가 증가함에 따라 (100)면은 크게 성장하여 유황 가열 온도가 75℃에서는 시료 전체가 (100)면을 나타낸 후 유황 가열 온도가 증가하면 (100)면은 감소했다. D.Koher⁸⁾는 Fe-3.5%Si합금 박판의 열처리시 적당량의 H₂S(30~100ppm)을 함유할 때 시료표면에 흡착하는 S에 의해 (100)면의 표면에너지가 최소로 되어 (100)(001)방위 결정립이 100%를 나타냈다고 보고하였다. 즉, 청정한 분위기(진공)에서는 (110)면의 표면에너지가 가장 낮고, 가스중에 적당량의 H₂S을 함유할 때 시료표면에 흡착하는 S에 의해 (100)면의 표면에너지가 가장 낮으며, 가스중에 H₂S량이 많을 때는 다시 (110)면의 표면에너지가 최소로 된다고 보고하였다. Fig. 3의 결과도 대체로 이와 일치하여 유황 가열온도가 65℃미만에서는 열처리 분위기중의 S의 양이 적어 (110)면의 표면에너지가 최소로 되기 때문에 (100)면의 결정립이 크게 성장하지 못하였으며, 유

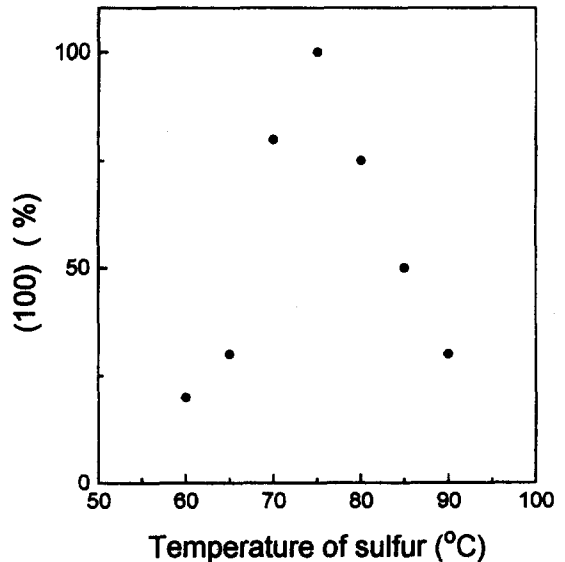


Fig. 3 Relationship between temperature of sulfur and (100) plane on 6.5wt%Si-Fe alloy.

황 가열 온도가 85℃이상에서는 열처리 분위기 중의 S의 양이 너무 많아 (100)면의 결정립이 크게 성장하지 못하였다. 즉, 유황 가열온도가 75℃에서는 Photo. 2 (a)와 같이 시료 전체에 (100)면이 나타났으나, 유황 가열온도가 65℃ 미만 및 85℃에서는 Photo. 2 (b)와 같이 (110)면이 주로 관찰되었다.

Fig. 4는 유황 가열 온도와 결정립의 크기와의 관계를 나타낸 것이다. 유황 가열 온도가 증가함에 따라 결정립경은 크게 성장하여 유황 가열 온도가 75℃에서 결정입경은 최대치인 3mm를 나타낸 후 유황 가열 온도가 더욱 증가하면 결정입경은 감소하였다. 이와 같은 결과는 Fig. 2 및 Fig. 3의 결과로 알 수 있듯이 열처리 분위기 중에 S의 양이 너무 적을 경우 (65℃미만) 및 많은 경우(85℃이상)는 표면에너지가 (110)면이 가장 낮기 때문에 결정면의 핵이 많은 (110)면이 성장하여 결정입경이 크게 성장하지 못하였고 적당량의 S의 양이 될 때, 즉 유황 가열 온도가 75℃인 경우에는 (100)면의 표면에너지가 가장 낮기

때문에 (100)면이 주변의 결정립을 침식해서 성장하여 결정립경이 크게 성장하였다.

Fig. 5는 유황 가열 온도와 항자력과의 관계를 나타낸 것이다. 유황 가열 온도가 증가함에 따라 항자력은 감소하여 유황 가열 온도가 75℃에서 최소치는 2.1A/m를 나타낸 후 유황 가열 온도가 증가하면 항자력도 증가하였다. 이와 같은 결과는 Fig. 3 및 Fig. 4의 결과로 알 수 있듯이 유황 가열 온도가 75℃에서는 표면에너지가 가장 낮은 면인 (100)면이 우선 성장하여 결정립이 크게 성장하여 항자력이 감소하였다. 실험적으로 결정립과 항자력은 반비례하는 것이 알려지고 있어 평균 입경의 역수에 대한 항자력의 변화의 비율은 결정자기 이방성 정수의 $\frac{1}{2}$ 승에 비례하는 것도 보고되고 있다¹³⁾. 규소철 합금과 같이 결정자기 이방성이 큰 재료는 평균입경이 항자력에 큰 영향을 주기 때문에 항자력을 감소시키기 위해서는 결정립경의 증가는 중요한 요소로 된다.

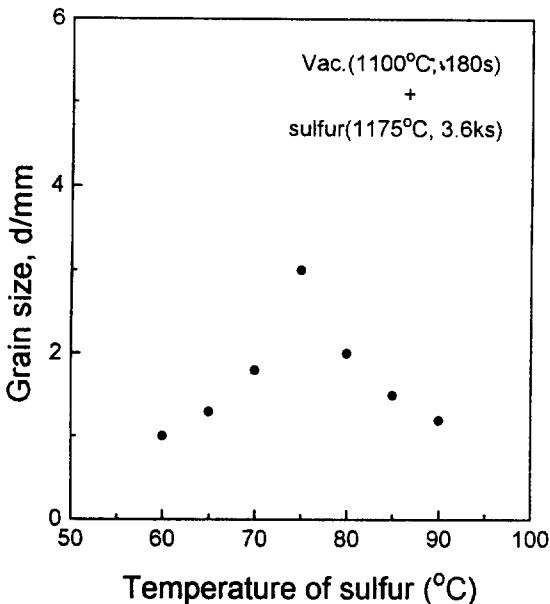


Fig. 4 Relationship between temperature of sulfur and Grain size on 6.5wt%Si-Fe alloy.

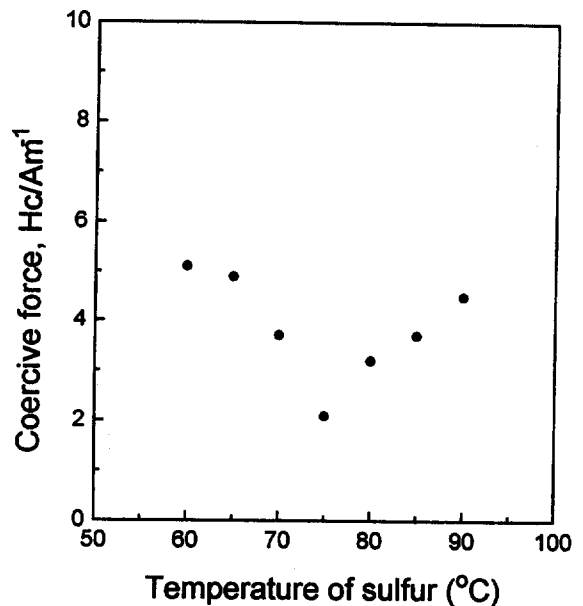


Fig. 5 Relationship between temperature of sulfur and coercive force on 6.5wt%Si-Fe alloy.

Fig. 6은 유황 가열 온도와 800A/m의 자계를 인가할 때의 자속밀도(B_0)와의 관계를 나타낸 것이다. 유황 가열 온도가 증가함에 따라 자속밀도는 증가하여 유황 가열 온도가 75℃에서 최대치인 1.61T를 나타낸 후 유황 가열 온도가 증가하면 자속밀도도 감소하였다. 이와 같은 결과는 사진 1, 2 및 Fig. 3, 4에서와 같이 자화 용이축을 2개 갖고 있는 (100)결정립이 표면에너지가 가장 낮기 때문에 크게 성장하였고 Fig. 5에서와 같이 항자력이 감소하여 유황 가열 온도가 75℃에서 자속밀도가 최대치를 나타냈다.

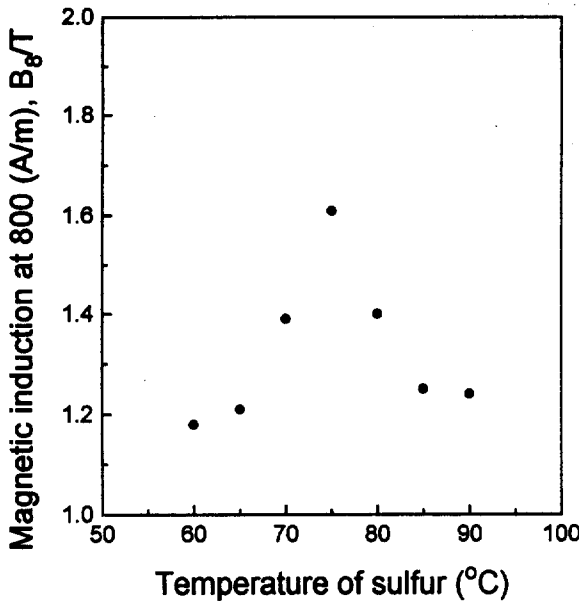


Fig. 6 Relationship between temperature of sulfur and magnetic induction on 6.5wt%Si-Fe alloy.

4. 결 론

6.5wt%Si-Fe합금에 대하여 표면에너지를 이용하여 (100)결정립을 선택으로 성장시킨 유황 분위기중 열처리를 한 결과 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 열처리 온도가 1175℃ 및 유황 가열 온도가 75℃

일 때, 적당량의 유황 때문에 (100)결정립이 3 μ m까지 크게 성장한다.

2. (100)결정립의 성장으로 인하여 항자력은 2.1A/m까지 감소하였고 자속밀도(B_0)는 1.61T까지 증가하였다.

후 기

본 연구는 1994년도 포항중합체철주식회사의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J.K. Mackenzie, A.J.W. Moore, J.F. Nicholas: J. Phys. Chem. Solids, 23(1962), 185
2. J.L. Walter: J. Appl. Phys., 36(1965), 1213
3. G.A. Wiener: J. Appl. Phys., 35(1964), 865
4. F. Assums, K. Detert. unt. G. Ibe: Z. Metallkde 48(1957), 341
5. F. Assums, K. Detert. unt. G. Ibe: Z. Metallkde 48(1957), 344
6. J.L. Walter, and C.G. Dunn: Trans. Met. Soc. AIME 215(1959), 465
7. P.B. Mee: Trans. Met. Soc. AIME 242(1968), 2155
8. D. Kohler: J. Appl. Phys., 31suppl(1960), 408S
9. G.W. Wiener: J. Appl. Phys., 35Part-II (1664), 856
10. J.L. Walter, C.G. Dunn: Trans. Met. Soc. AIME 218(1960), 1033
11. C.G. Dunn, J.L. Walter: Trans. Met. Soc. AIME 224(1962), 518
12. 昇川浩, 今村淳: 日本 金屬學會會報 18(1979) 282
13. F. Nagashima: Berichte Arbeitsgem. Ferramag. (1959), 148