

고규소철 강판의 자기적 특성에 미치는 3차 재결정의 영향

具滋洺

천안공업전문대학 열처리과

Effect of the Tertiary Recrystallization on the Magnetic Properties of
High Silicon Iron

J. M. Koo

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

ABSTRACT

The 6.5wt%Si-Fe alloy sheets were made by the twin roll process. The magnetic properties and microstructures of sheets annealed in the sulfur atmosphere were studied. In the as-prepared sheet, non-oriented columnar grains about $10\mu\text{m}$ in diameter were observed, which grew from the surface to the inner part of the sheet.

When the annealing temperature was around 700°C , the primary recrystallization was formed around the middle part of the sheet thickness, and the grain size increased with increasing annealing temperature. At the annealing temperature of 900°C , the grain size became $30\sim 40\mu\text{m}$. Around the annealing temperature, the motive force of the grain growth is the grain boundary energy. However, above 1000°C the surface energy played an important role in the observed grain growth. When the sheet were annealed at 1200°C , the grains whose (100) planes were paralld to the thin plate surface grew, and all sheet surfaces were covered with these grains after 1 hour annealing. This phenomenon is called tertiary recrystallization. A difference in surface energy between (100) and (110) surfaces provides a driving force for growth of tertiary grains. The coercive force was 0.27 mOe and the AC core loss $W_{12/50}$ was 0.38w/kg for the 6.5wt%Si-Fe alloy.

1. 서 론

고규소철 급랭박판은 열처리에 의해 재결정이 일어나 정상 결정립(正常 結晶粒) 성장을 시작한다. 정상 결정립 성장 이후 더욱 열처리 온도를 증가시키면 결정립계는 표면에너지가 낮은 결정립의 면적을 증가시키는 방향으로 입계 이동의 구동력을 받아 이상 결정립 성장이 일어난다. Walter, Dumn¹⁾ 및 Mee²⁾는 2차 재결정 조직 중 표면에너지를 구동력으로 해서

(110) 결정립을 선택적으로 크게 성장시켜, 이것을 3차 재결정(Tertiary Recrystallization)이라고 발표하였다. 즉, 고규소강판에서 표면에너지를 구동력으로 하여 3차 재결정립이 일어나서 극히 집적도가 높은 (110) [001] 집합조직이 생기도록 하였다. 또 3차 재결정립 성장의 구동력으로 생각되는 표면에너지는 어닐링시의 온도나 분위기에 의해 크게 변화하여^{3, 4)}, 3차 재결정립 성장에 대해 영향이 크다. N. Tsuya^{5, 6)} 등은 고규소철 급랭박판을 진공중 1100°C

에서 어닐링을 하면 입경이 1mm 이상이 되고 박판면에 평행으로 (100)면을 갖는 무방향조직을 갖는다고 보고했다. 이 집합조직은 박판면내에 자화곤란축 <111>을 함유하지 않으므로 극히 낮은 항자력 및 철손을 나타낸다. 즉 결정립의 성장과 집합조직의 형성이 자기특성 개선에 크게 영향을 미친다는 것이 분명해졌다.

그러나 이와 같은 급랭법으로 제작한 박판을 열처리한 경우 결정립이 변하는 과정이나 이의 변화에 따른 자기적 특성의 향상에 관한 연구는 거의 없다. 또 고규소철 급랭 박판에 대한 자기특성은 주로 항자력으로 평가하므로 철손의 평가는 충분치 못하기 때문에 철손의 저감화에 대한 연구도 필요하다.

본 연구에서는 고규소철 급랭박판을 유황분위기 중에서 열처리하여, 결정립의 변화 정도를 조사하고 이에 따른 자기특성의 향상 인자에 대해 조사하여 급랭 박판에 대한 열처리 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

쌍롤 급속 용고장치⁷⁾를 이용하여 6.5wt%Si-Fe 합금의 박판을 제작하였다. 모재 합금으로서는 99.99% 규소와 99.9% 철을 사용하여 6.5wt%Si-Fe 합금이 되도록 평량한 후 진공 분위기 중에서 고주파 용해하고 내경 4mm의 석영관중에 삽입하고 노즐내를 아르곤 가스로 치환한 후 저항 가열로로 용해하였다. 용탕이 약 1500℃로 된 후 아르곤 가스 압력을 일시에 높이고 노즐구멍에 의해 분사시켜 고속회전하고 있는 롤사이로 급랭시켜 시료를 제작하였다. 롤의 회전수는 2000rpm으로 하였으며, 제작된 시료의 두께는 약 40 μ m, 폭은 약 5mm이다. 제작된 시료는 적외선식 집중가열로(眞空理工製HPC5000)의 균열장과정의 같은 10cm의 길이로 절단하여 열처리하였다. 유황분위기 중 열처리는 히터선이 감겨 있는 유황용기를 석영관에 접촉시키고 로터리 펌프에 의해 배기하여 10⁻⁶torr의 진공도를 유지하였으며 유황용기의 가열온도는 75℃로 했다. 열처리 온도는 1200℃에

서 1시간 유지한 후 노중 냉각을 하였다. 진공중 열처리하는 로터리 펌프와 확산 펌프에 의해 10⁻⁶torr 정도의 진공도에서 열처리하였다. 결정립 조직은 10% HNO₃용액에서 20초간 에칭을 한 후 금속 현미경을 이용하여 관찰하였다.

철손의 측정은 micro-computer에 의해 여자전류 파형을 제어하고 자속정현파 조건을 항상 만족하도록 하여 측정했다⁸⁾. 또 측정장치는 Fig. 1과 같이 단판 시험기를 이용하였다. 이 때 주파수는 50Hz, 최대 자속 밀도 B_m의 범위는 2~14KG로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 열처리 조건과 조직과의 관계

Fig. 2는 열처리 전후 시료의 조직을 X선 회절을 이용해서 조사한 결과이다. 급랭 직후 즉, 열처리 전(이하 as-prepared의 상태라 칭한다)에서는 (a)와 같이 (110)면, (200)면 등 많은 회절선이 관측되어 강한 집합조직을 갖지 않는 것이 이해된다. 이 시료를 1200℃, 1시간의 진공중 열처리를 하면 Fig. 2(b)와 같이 (100)면이 선택적으로 성장하여 as-prepared의 상태에서 관측되었던 다른 면의 회절선은 보이지 않는다. 진공 열처리에 의해 (110)면의 표면 에너지가 가장 낮기 때문이다^{9~11)}. 그러나 Fig. 2(c)와 같이 유황 분위기 중에서 1200℃, 1시간의 열처리를 하면 (110)면이 선택적으로 성장하여, 시료는 완전한 (100)조직으로 되었다. 이러한 현상은 유황 분위기 중의 열처리에서는 (100)면의 표면에너지가 가장 낮기 때문에 (100)면을 갖는 결정립이 우선적으로 성장했기 때문이라고¹²⁾ 생각된다. 이때 진공중 열처리에 의해 성장된 (110)조직을 갖는 시료의 입경은 1.0~1.5mm이지만 유황 분위기 중 열처리에 의해 성장된 (100)조직을 갖는 시료의 결정립경은 2.0~5.5mm로 관측되었다. 이러한 (110)면이 성장한 경우와 (100)면이 성장한 경우는 표면에너지에 의한 결정립 성장 개시전의 성장의 핵이 되는 결정립수의 차이에 기인된다고 고찰된다. 즉 (100)면을 갖는 결

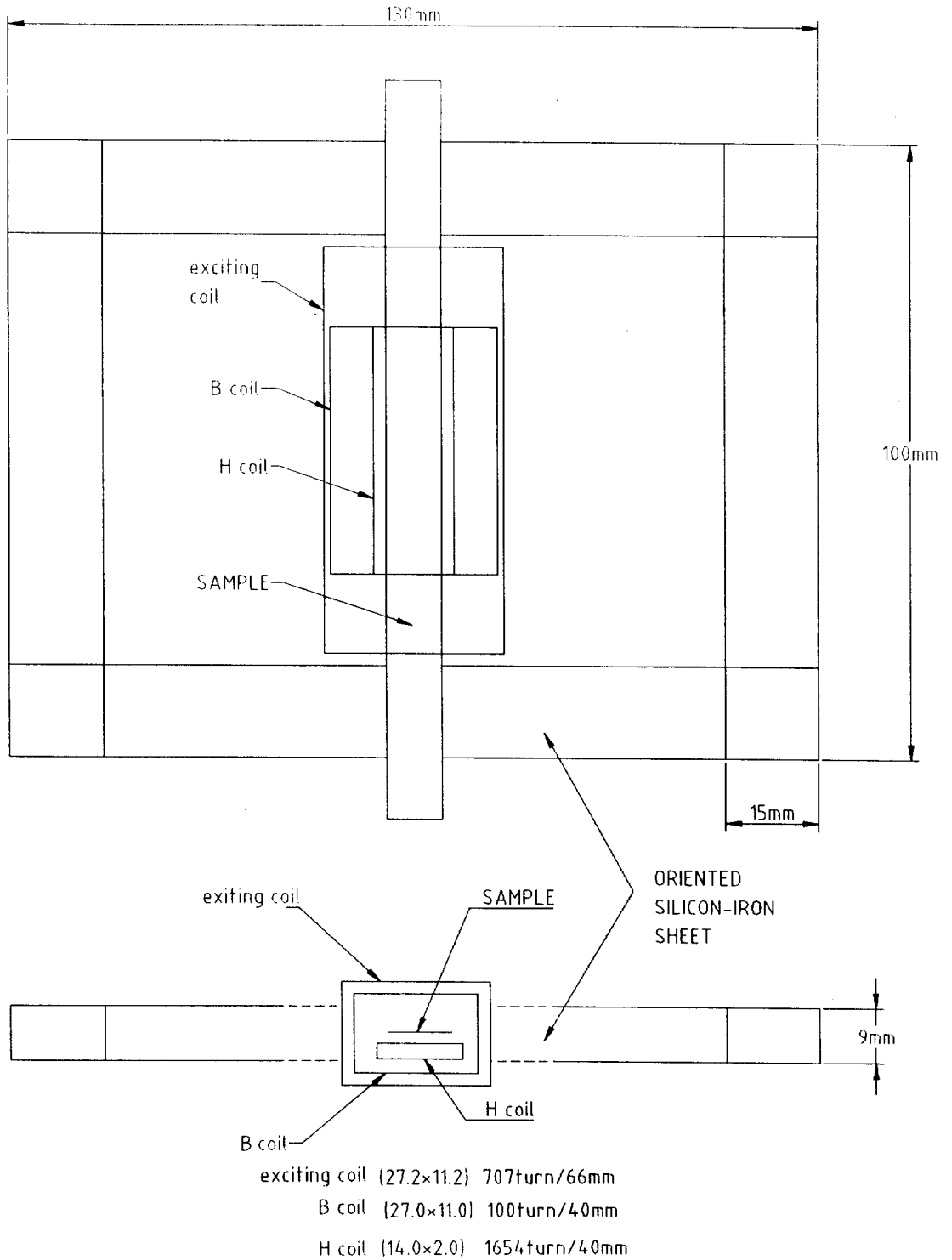


Fig. 1 Block diagram of AC B-H loop tracer.

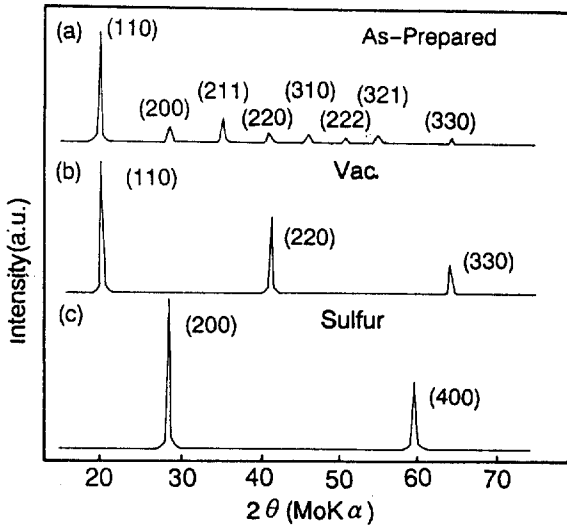


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the 6.5wt% Si-Fe alloy showing the changes in diffracted plane with heat treating conditions.
 A) As prepared B) 1200°C (Vacuum)
 C) 1200°C (Sulfur)

정립의 핵의 수는 (110)면을 갖는 결정립의 핵보다 적은 것으로 생각된다. 여기서 결정립의 성장의 핵의 수를 적량적으로 분석하는 것은 곤란하기 때문에 as-prepared 상태에서의 (110) 또는 (100)면을 갖는 결정립의 수를 핵의 수로 나타내는 지표로 해서, X선 회절을 이용해서 관측하였다.

본 연구에서 이용된 6.5wt% 규소철 합금에서 완전히 무방향이면 (110)면의 회절 강도와 (100)면의 회절 강도의 비는 100 : 16.2로 된다¹³⁾. Fig. 2로부터 as-prepared의 상태에서는 (110)면의 회절 강도와 (100)면의 회절 강도의 비는 100 : 15로 거의 같은 무방향이 실현되고 있다. 여기서 결정립경은 시료중에서는 큰 차이가 없는 것과 (100)면과 (110)면의 다중도의 차를 고려하면 (110)면을 갖는 결정립의 수는 (100)면을 갖는 결정립의 개수의 약 2배라고 생각된다¹⁴⁾. 이 때문에 (100)조직을 형성한 경우와 (110)조직을 형성한 경우는 최종적으로 결정립 크기의 차이가 생긴다.

Fig. 3는 유황분위기에서 열처리하였을 때 열처리

온도 변화에 따른 조직의 변화를 박판의 단면에서 관찰한 현미경 사진이다. Fig. 3(a)는 as-prepared 상태의 박판단면의 조직사진으로서 쌍률법에 의해 제작된 급냉 박판은 제작시에 박판의 양면에서 동시에 냉각되기 때문에, 박판 표면으로부터 박판면에 거의 수직으로 박판 두께 방향으로 향하여 결정립이 성장하여 박판 두께 방향 중심부에서 충돌하여 결정립계를 형성하고 있다. 결정립경은 약 10 μ m이었다.

Fig. 3(b)는 700°C에서 1시간 열처리한 박판단면의 조직사진이다. As-prepared 상태의 박판에 비해 박판 중심부에는 새로운 결정립이 존재하고 있는 것이 보인다. 이것은 재결정립으로서 입경이 10~20 μ m로 아직 박판 표면에는 도달하지 않았다. 쌍률법에 의해 제작된 박판의 두께 방향의 중심부근은 다른 곳과 비교해서 가공응력, 격자결함이 많이 존재하므로 회복현상이 낮은 온도에서 발생한다.

Fig. 3(c)는 900°C에서 1시간 열처리한 박판단면의 조직사진이다. 재결정립은 평균 30 μ m정도까지 증가하여 박판 전체에 나타나, as-prepared 상태의 결정립은 존재하지 않았다. 여기까지가 2차 재결정립 성장으로 성장의 구동력은 결정립계 에너지이다. 재결정립의 입경은 결정면의 계면 에너지를 감소시키면서 성장하므로 결정립의 크기는 박판 두께 이상으로 되지 않는다^{15,16)}.

Fig. 3(d)는 1200°C에서 1시간 열처리한 시료의 단면의 조직사진으로서 재결정립은 이미 박판 양면을 관통할 정도로 성장하여 이상 결정립(3차 재결정) 성장이 되었음을 알 수 있다. 이때 결정립의 평균 직경은 3mm이며 최대 직경은 5.5mm이었다. 즉 열처리 온도가 900°C를^{15,16)} 넘으면 급격히 큰 결정립의 성장, 즉 이상 결정립성장(3차 재결정)이 개시된다. 이상 결정립(3차 재결정)은 표면에너지를 구동력으로 성장한다. 즉, 박판 표면의 결정면의 방위에 따라 서로 다른 표면에너지값을 갖는다.

규소철 합금의 경우, 체심입방 격자이기 때문에 가장 원자밀도가 높은 (110)면의 표면에너지가 가장 적다. 그런데 고온에서 적정량(30~100ppm)의 산

소 또는 H₂S가 존재하면 시료 표면에 흡착하는 산소 또는 유황 분자에 의해 (100)면을 갖는 결정립의 표면에너지가 가장 적게 든다. 그 결과 박판면에 평행으로 (100)면을 갖는 결정립이 표면에너지가 큰 다른 면을 갖는 결정립을 소비하여 선택적으로 성장하는 기구이다^{17,18)}. 따라서 Fig. 3(d)는 유황 분위기중 열처리에 의해 결정립은 (100)면이었음을 에치피트 실험결과인 Fig. 5(b)에 의해 알 수 있었다.

Fig. 4는 열처리 온도에 따른 조직의 변화를 박판의 표면에서 관찰한 현미경 사진이다. Fig. 4(a)는 as-prepared의 상태의 조직사진으로서 결정립경은 약 10 μ m로 미세하였지만 열처리 온도가 800 $^{\circ}$ C로 증

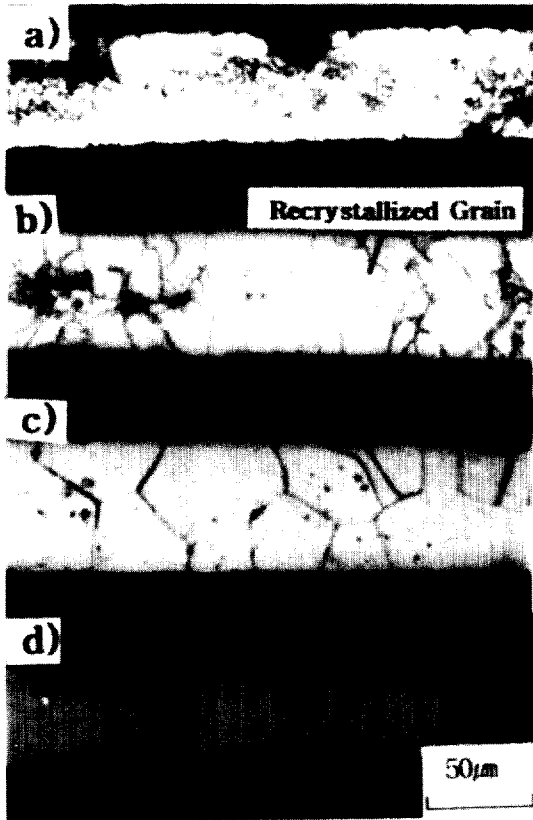


Fig. 3 Optical micrographs of the 6.5wt%Si-Fe alloy after annealing for 1hr in the sulfur atmosphere(cross section)
 A) As prepared B) 700 $^{\circ}$ C
 C) 900 $^{\circ}$ C D) 1200 $^{\circ}$ C

가하면 Fig. 4(b)와 같이 직경 10 μ m 정도의 결정립은 약간 보이고 직경 수십 μ m 정도의 재결정립이 대부분을 점유하고 있다. 열처리 온도가 1000 $^{\circ}$ C에 이르면 Fig. 4(c)와 같이 재결정립은 성장을 계속하여 평균 직경은 70 μ m정도 되었다. 그런데 Fig. 4(c)의 중앙부에는 다른 결정립과 비교해서 3배 가까이 성장한 직

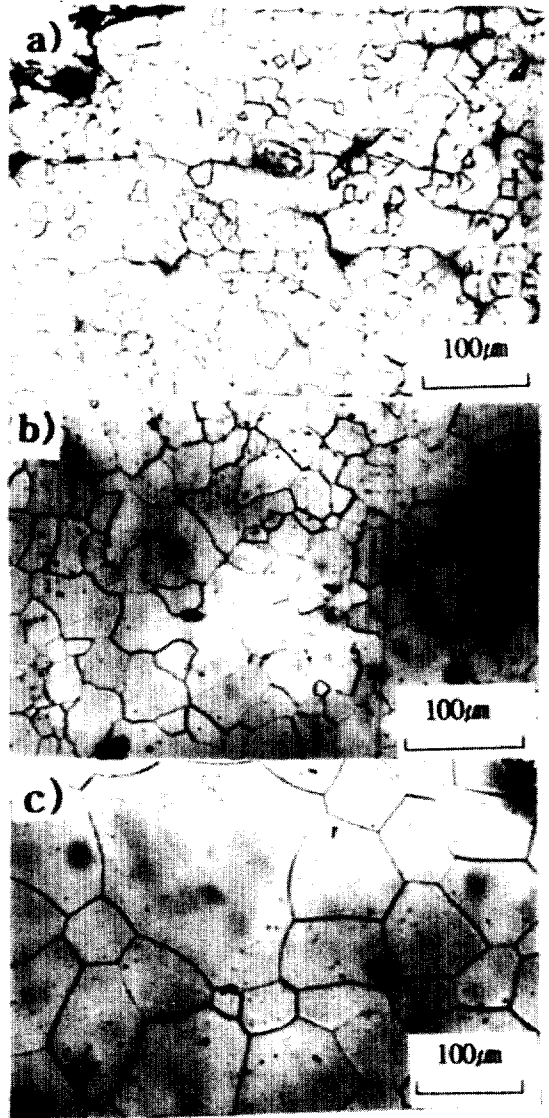


Fig. 4 Optical micrographs of the 6.5wt%Si-Fe alloy after annealing for 1hr in the sulfur atmosphere(surface)
 A) As prepared B) 800 $^{\circ}$ C C) 1000 $^{\circ}$ C

경 200 μm 정도의 큰 결정립이 존재하고 있다. 따라서 정상 결정립(正常結晶粒) 성장이 거의 종료하고 이상 결정립(異狀結晶粒) 성장이 개시되었음을 알 수 있다.

Fig. 5(a)는 1100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 열처리한 박판의 표면을 관찰한 현미경 사진이고 Fig. 5(b)는 결정립의 면방위를 조사하기 위해 에치 피트에¹⁹⁾ 의한 박판표면의 현미경 사진이다. Fig. 5(a)의 중앙부에는 다른 결정립과 비교해 특별히 큰 직경 0.5mm 정도의 거대한 결정립이 관찰되었다. 이 거대한 결정립은 Fig. 5(b)에서 알 수 있듯이 에치 피트의 관찰에서 그 표면은 시료 전면에 정방형의 피트가 관찰되어 (100)결정립을 나타냄을 알 수 있다. 또 그림중 거대한 결정립의 입계는 내부에 만곡하고 있어 결정립 성장이 아

직 진행중이라는 것을 나타내고 있다¹⁵⁾.

이와 같은 거대 결정립이 이상 결정립(3차 재결정립)이고, 1100 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 열처리 온도의 증가에 따라 이들 (100)면을 갖는 소수의 결정립이 급격히 성장해서 박판 전체를 점하게 된다.

3.2 자기적 특성

Fig. 6는 열처리온도에 따른 항자력(Hc)의 변화를 나타낸 것이다. 제작된 상태의 박판에서 항자력은 약 1.8Oe로 크지만 열처리에 의해 항자력은 급격히 감소하였다. 박판에서 새로운 결정립의 성장이 개시는 약 700 $^{\circ}\text{C}$ 이기 때문에 이 이하에서 관찰된 항자력의 저하는 회복현상에 의해 박판내의 가공응력 등이 감소하기 때문이라고 생각된다.

700 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 항자력은 0.9 Oe이었으며 열처리 온도가 증가함에 따라 항자력은 크게 감소하여 1200 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 항자력은 0.27 Oe이었다. 이것은 Fig. 3(d)에서와 같이 열처리 온도가 고온으로 증가함에 따라 이상 결정립(3차 결정립)성장으로 인한 결정립의 조대화와 제작과정동안 생긴 내부응력이 제거되어 자벽의 이동을 방해하는 pinning site가 감소하여 항자력이 감소하는 것으로 고찰된다.

Fig. 7은 (100)면을 갖는 결정립의 평균 결정립경에 대한 항자력(Hc)의 변화를 표시한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 항자력은 평균 결정립경의 역수에

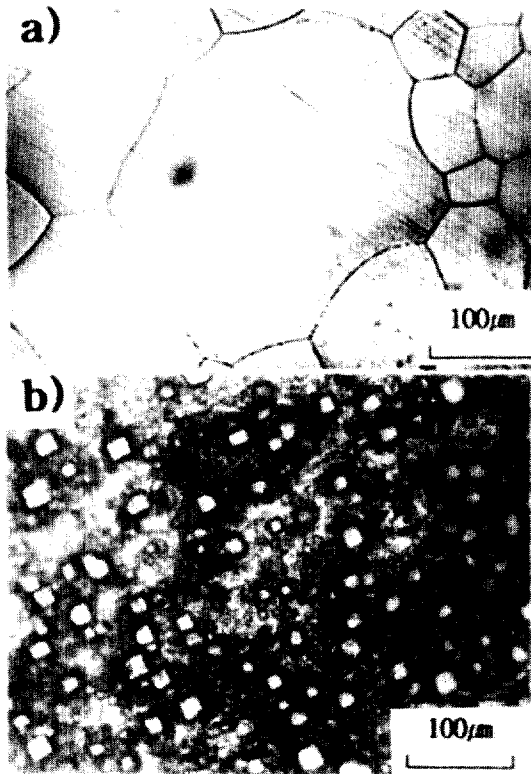


Fig. 5 Optical micrographs of the 6.5wt%Si-Fe alloy after annealing for 1hr in the sulfur atmosphere(surface)
A) 1200 $^{\circ}\text{C}$ B) (100) plane

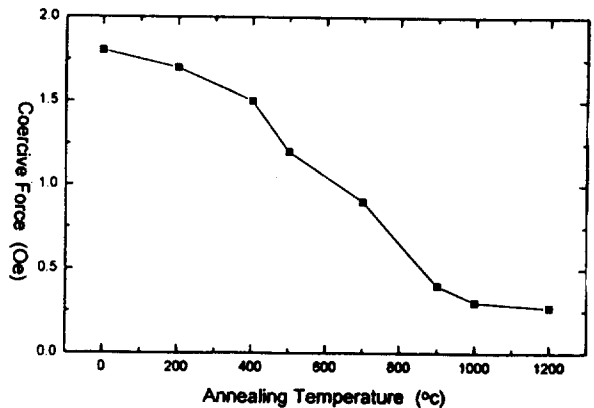


Fig. 6 Annealing temperature dependence of the coercive force for the 6.5wt%Si-Fe alloy

비례해서 직선적으로 변하고 있어 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$H_c(\text{mOe}) = 50/d(\text{mm}) + 18 \dots \dots (3-1)$$

본 실험에서 결정립의 크기가 5.5mm로 가장 큰 (100)면내 무방향 조직을 갖는 박판의 항자력은 27mOe이 얻어졌다.

이와같이 결정립경이 증가함에 따라 항자력이 감소하는 현상에 대해서는 정성적으로 다음과 같이 설명할 수 있다²⁰⁾. 결정립계에 의해 나누어진 2개의 결정립에서는 통상 그 결정 자기 이방성의 자화 용이축의 방향이 다르다. 이 때문에 입계부근에서는 자극이 생기고 그것에 의해 정자(靜磁)에너지가 발생한다. 한편 결정립경이 증가하면 입계의 총면적이 감소하기 때문에 자극의 밀도가 감소하고 정자에너지가 감소하여 항자력이 감소한다. 실험적으로 결정립경과 항자력은 반비례하는 것이 알려지고 있어 평균 입경의 역수에 대한 항자력의 변화의 비율은 결정자기 이방성 정수의 1/2승에 반비례하는 것도 보고되고 있다²¹⁾. 규소철 합금과 같은 결정자기 이방성이 큰 재료는 평균립경이 항자력에 큰 영향을 주기 때문에 항자력을 감소시키기 위해서는 결정립경의 증가는 중요한 요소

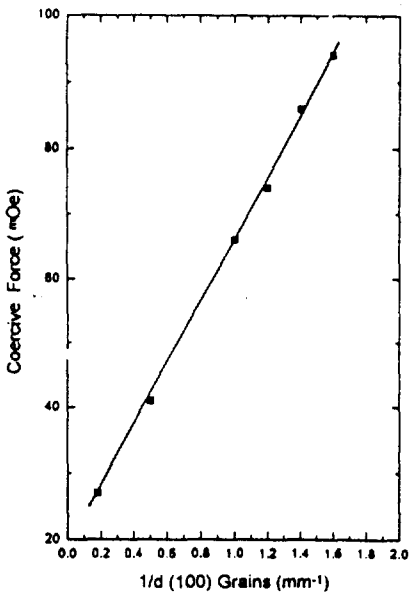


Fig. 7 Relationship between coercive force and grain size for the 6.5wt%Si-Fe alloy

로 된다.

Fig. 8은 항자력이 27mOe을 갖는 6.5wt%Si-Fe 강판의 최대자속밀도(Bm)에 대한 철손(w) 및 히스테리시스 손실(hysteresis loss)의 변화를 나타내었다. 측정 주파수는 50Hz이었다. Bm의 증가에 따라 철손 및 히스테리시스 손실이 급격히 증가하여 Bm의 1.6-1.8승에 비례하였다. 다만 Bm이 14KG로 되면 철손은 Bm의 지수 1.6-1.8의 값보다 약 0.1w/KG 크게 되었다. 따라서 이하의 철손의 측정은 최대 Bm=12.5KG의 수치로 했다.

Fig. 9는 고규소철 급냉박판의 인가자계 20Oe에서 자속밀도 B₂₀에 대한 철손(w)이 어느정도 변화하는가를 나타낸 것이다. 철손(w)은 B₂₀에 크게 의존하며 B₂₀의 증가에 의해 철손(w)은 급격히 감소하여 W_{12/50}(50cycle, 12kgauss)에서 최소 철손(w)은 0.38w/kg이었다.

이와같은 철손(w)의 감소는 Fig. 2 및 Fig. 3 등에서 알 수 있듯이 유황 분위기 중에서 열처리함으로써 결정자기 이방성의 자화곤란축을 포함하지 않은 (100)면의 결정립을 크게 성장시켜 자속밀도를 증가시키고 항자력을 감소시켰기 때문으로 사료된다. 따라서 유황 분위기 중 열처리에 의해 고규소철 합금에

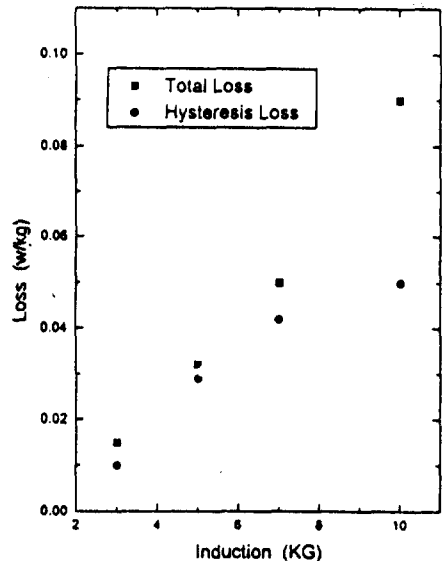


Fig. 8 Iron loss and hysteresis loss dependence of the Bm for the 6.5wt%Si-Fe alloy

서 실용상의 문제점인 저 포화 자속밀도 특성 및 저 철손화가 가능하다.

4. 결 론

6.5wt%Si-Fe합금에 대하여 유황 분위기 중 열처리하여 (100)결정립을 선택적으로 성장시킨 3차 재결정이 자기특성에 미치는 영향을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 1200℃에서 1시간 열처리하면 이상결정립(3차 재결정)이 조대하게 성장하며 최대입경은 5.5mm이었다.
2. 조대한 이상 결정립(3차 재결정립) 성장으로 인하여 항자력은 감소하여 27mOe이었다.
3. 인가 자계 20Oe에서 자속밀도 B_{20} 에 대해 철손을 조사한 경우 철손(w)는 B_{20} 에 크게 의존하여 B_{20} 의 증가에 따라 철손(w)는 급격히 감소하여 $W_{12/50}$ 에서 최소 철손(w)는 0.38w/kg이었다.

“이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모 과제 연구비에 의하여 연구되었음.”

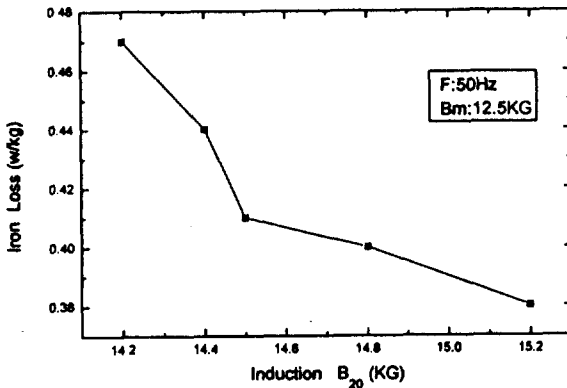


Fig. 9 Iron loss dependence of the B_{20} for the 6.5wt %Si-Fe alloy

참고문헌

1. J.L Walter and C.G. Dunn : Trans. Met. Soc. AIME 215 (1959), 645
2. P.B. Mee : Trans. Met. Soc. AIME 242 (1968), 2155
3. J.L Walter, C.G. Dunn : Trans. Met. Soc. AIME 218 (1960), 1033
4. C.G. Dunn, J.L. Walter : Trans. Met. Soc. AIME 224 (1962), 518
5. K. I Arai, N. Tsuya and K. Ohmori : IEEE Trans Mag, MAG-17, 3154(1981)
6. N. Tsuya K. I. Arai and K. Ohmori : Chemistry and Physics Of Rapidly Solidified Materials, 26(1979) 211
7. J.M. Koo, K. Ishiyama and K.I. Arai : J. Japan Inst. Metals, Vo. 58, No. 5(1994) 571
8. 黄井, 松岡, 山口, 大林, 津屋 : 第7回 日本應用磁氣學會 學術講演概要集, 9Ac-6(1983)
9. G. A. Wiener : J. Appl. phys., 35(1964) 856
10. F. Assums, K. Detert. unt G. Ibe : Z. Metallkunde 48(1957) 341
11. F. Assums, K. Deter. unt G. Ibe : Z. Metallkunde 48 (1957) 344
12. D Kohler : J. Appl. phys., 31 suppl (1960) 408S
13. Swanaon et al, NBS circular 539 vol. IV (1955) 3
14. B. D. Cullity : Elements of X-ray Diffraction. P124, P482
15. J. Gerald Byrne著, 小原譯 : 回復 および再結晶, 丸善, 42-120(1968)
16. 須藤, 田村, 畷域 : 金屬組織學, 丸善, 105-129(1983)
17. B. Mills, M. Mclean and E.D. Hondros : Phil. Mag, 27, 361(1973)
18. E.D. Hondros and L.E.H. Stuart : Phil.

Mag, 17, 711(1968)

19. 田岡, 小笠, 古林, 竹内: 日本金屬學會誌, 30, 820(1966)

20. 近角聰信, 太田惠造, 安達健五, 津屋昇, 石天 儀

和編: 磁性體 핸드ブック(1982) 1070

21. F. Nagashima: Berichte Arbeitsgem, Ferromag. (1959) 148