

論文

In-situ 法에 의한 Cu-Fe 複合組織의 磁氣的 特性에 미치는 加工 및 熱處理의 影響

서 수 정 · 박 현 순
성균관대학교 공과대학 금속공학과

The Effect of Cold Working and Heat Treatment on the Magnetic Properties
of in-situ Formed Cu-Fe Composites

S. J. Shur and H. S. Park

Department of Metallurgical Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746

ABSTRACT

The Cu-Fe permanent magnet were prepared in situ process, which has economic and mass productive merits in producing multifilamentary composites. The purpose of this research was to study the effect of reduction ratio and heat treatment on magnetic property. As the reduction ratio of Cu-Fe wire increased, the filament structure became finer and interfilament distances decreased and the morphology of filament cross section became ribbon shape. As Fe content increased significantly. The coercivity and squareness of Cu-55 wt%Fe composite increased as a reduction ratio became higher, whereas they increased to maximum values at 0.09 mm ϕ for Cu-30 wt%Fe, and 0.066 mm ϕ for Cu-45 wt%Fe respectively, and decreased for further reduction. The magnetic properties of Cu-Fe composites can be more enhanced by intermediate heat treatment. The best magnetic properties were obtained from Cu-55 wt%Fe composite deformed to 0.054 mm ϕ and annealed.

1. 緒 論

共晶 또는 共析組成의 합금을 方向性 凝固法에 의해 複合材料를 제조하는 방법의 하나로써 1960年 Kraft 는¹⁾ in situ 凝固法을 최초로 제안하였다. 그러나 Cu-Fe 와 같이 固-液相線間에 넓은 合金系에서는 2차 가지 이상의 樹枝狀結晶이 형성되기 쉬우므로 延성이 우수한 Cu 母相을 이용하여 여러 차례에 걸쳐 기계적으로 높은 加工度로서 引拔을 하여 極細多纖維狀의 Fe 相을 얻는 in situ 法이 개발되었다.

이와같은 合金系의 多纖維狀 複合組織의 제조방법으로는 in situ 法²⁻⁴⁾ 이외에 複合加工法⁵⁾, 表面擴散法 및 粉末法⁶⁾ 널리 알려져 있으나, 이중 in situ 法이 제조공

정이 가장 간단하고 대량생산이 용이한 장점을 가지고 있다. 또한 최근 磁氣的 特性뿐만 아니라 높은 引張強度 및 저렴한 원료를 사용하는 Cu-Fe 系 極細多纖維狀의 永久磁石에 대한 제조방법과 磁化機構에 대한 연구가 활발이 진행중이다. 이미 Levi 는⁷⁾ 粉末冶金法으로 混合, 成形하여, 引拔한 Cu-48 vol% Fe 를 어닐링하여 磁氣的 性質을 측정한 결과 保磁力이 약 400 Oe 가 됨을 보고하였으며 Swisher 등은⁸⁾ 粉末冶金法에 의해 제조한 5% Sn Bronze-9.9 vol% 合金의 H_c 가 320 Oe 임을 발표하였다. 그리고 Dublon 등은⁹⁾ in situ 法에 의해 제조한 Cu-30 vol%Fe 의 磁氣的 性質을 측정한 결과 保磁力이 최대 600 Oe 임을 보고하였다.

磁氣異方性を 형성시키는 방법으로는 熱磁處理,

Stress annealing, 塑性加工 및 磁氣照射 (Magnetic irradiation) 法이 있다.

본 연구에서는 非磁性體인 Cu와 強磁性體인 Fe를 높은 加工度로 引拔하여 Fe相에 形狀異方性を 주면서 單磁區粒자에 도달할 때까지 微細化시켜 Fe含量, 加工 및 熱處理에 따른 微細組織의 변화와 保磁力(H_{ci}), 角形性(M_r/M_s), 殘留磁束密度(B_r) 및 最大에너지積($(BH)_{max}$)의 변화를 조사하여 저렴하고 우수한 magnetic wire 材의 개발에 목적을 두었다.

2. 實驗方法

鑄造는 電氣銅과 電解鐵을 혼합하여 석영관에 넣어 Ar 가스분위기하에서 고주파 유도도로 용해하고 10~15분간 유지시킨 후 미세한 조적을 얻기 위하여 석영관을 직접 水冷하여 試片을 凝固시켰다.

본 실험에서 鑄造한 Cu-10, 20, 30, 45, 55 wt% 합금의 화학성분을 습식으로 분석한 결과 Table 1과 같이 나타났다. 분석치에서 알 수 있는 바와 같이 석영관에서 解離된 Si량은 극히 미량으로 나타났다.

凝固時에 強制 固溶된 Fe含量을 저감시키기 위해 13 mm ϕ 의 試片을 850°C에서 12일간 열처리시킨 후, 1 mm ϕ 까지 壓延하고 加工性的 개선과 中間어닐링의 효과를 조사하기 위해 350°C에서 1시간씩 열처리하면서 引拔하였다. 직경 0.24 mm, 0.12 mm, 0.09 mm, 0.066 mm 및 최저 0.054 mm까지의 試料를 각각 준비하였다. 장시간 행하는 열처리는 10^{-4} torr 이상의 진공 상태로 만든 석영관을 이용하였고, 어닐링은 Ar 가스분위기에서 행하였다.

鑄造組織은 光學顯微鏡으로, 引拔후의 Fe纖維狀은 走査電子顯微鏡(SEM, JEOL-35 CF)으로 관찰하였다. Fe

含量과 어닐링에 따른 微小硬度값의 변화를 측정하기 위하여 각 조성의 직경 0.24 mm, 0.12 mm의 線材를 加工狀態와 어닐링한 試片으로 분리하였으며, 수직으로 세워 마운팅하여 연마한 후, 微小硬度試驗機(TORSEE, MVH-1)로 단면의 硬度값을 측정하였다. 이때의 하중은 200 g으로 하였으며, 10회 이상 측정하여 평균값으로 나타내었다.

직경 0.24 mm, 0.12 mm, 0.09 mm, 0.066 mm 및 0.054 mm의 試片에 대해 試料振動型磁氣計(VSM)을 사용하여 磁氣的 性質을 조사하였다. Fe의 組成, 加工度와 어닐링에 따른 磁氣履歷曲線을 구하여 H_{ci} , M_r/M_s , B_r , $(BH)_{max}$ 를 구하였다. 이때 磁場을 細線의 長軸과 平行하게 걸어주었으며, 最高磁場은 3500 Oe로 하였다.

試片의 무게는 Chemical Balance(Sartorius 2434)로 10^{-5} g까지 측정하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 組織觀察

鑄造상태에서 母相인 Cu내의 Fe 固溶度를 EDS (Energy Dispersive Spectrometer, Link AN-10000)로 點分析한 결과 6 wt% 이상의 固溶도가 나타났으나, 850°C에서 12일간 진공상태에서 열처리를 하므로써 2 wt% 이하로 저감시켰다.

Photo. 1은 850°C에서 12일간 열처리한 후의 光學顯微鏡組織사진이다. Fe含量이 높을수록 Fe粒자가 조대화되어 있다.

Photo. 2는 Cu-55%Fe의 측면조직을 SEM으로 관찰한 사진으로서 中間어닐링의 효과를 알아보기 위해 어닐링하면서 引拔한 경우와 中間어닐링없이 0.12 mm ϕ

Table 1. Chemical composition of alloy.

Elements Alloy	Fe	Si	Pb	Zn	Ni	Cr	Mn	Cu
Cu-10%Fe	10.23	0.0061	0.0100	0.0055	0.0017	tr.	0.0037	bal.
Cu-20%Fe	20.27	0.0080	0.0095	0.0073	0.0018	tr.	0.0029	bal.
Cu-30%Fe	30.36	0.093	0.0195	0.0061	0.0021	tr.	0.0035	bal.
Cu-45%Fe	44.80	0.039	0.0105	0.0056	0.0015	tr.	0.0030	bal.
Cu-55%Fe	54.92	0.015	0.0092	0.0068	0.0019	tr.	0.0027	bal.

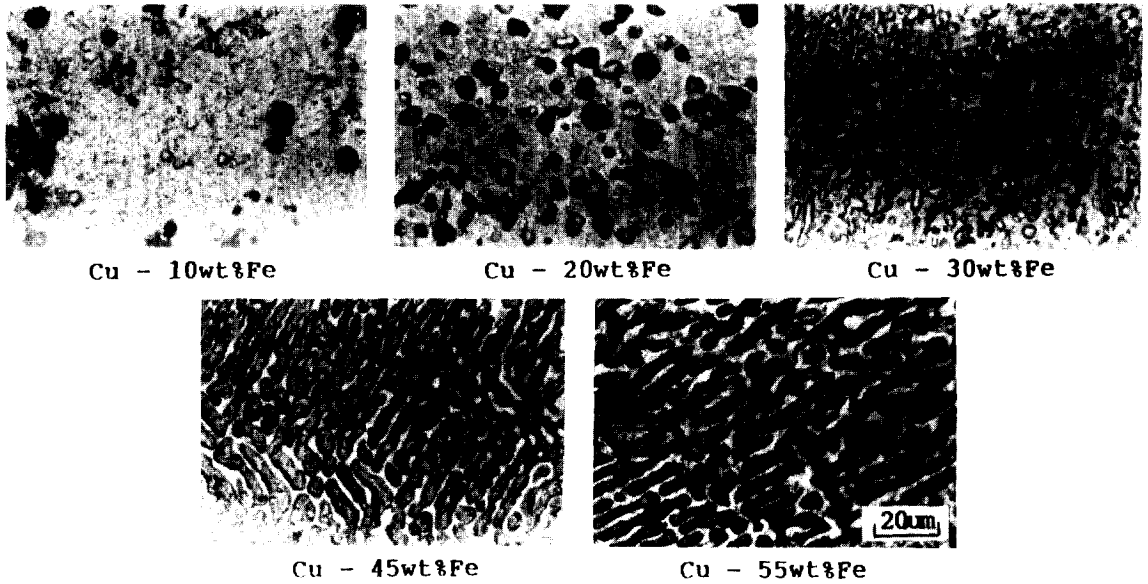


Photo 1. Microstructures of Cu-Fe after heat treatment at 850°C for 12 days.
(Cu: light areas, Fe: dark areas)

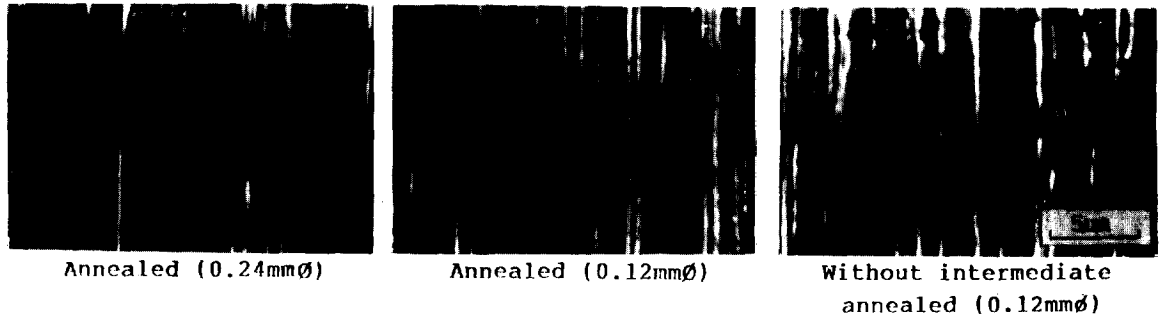


Photo. 2. Longitudinal sections of Cu-55 wt% Fe composite after cold drawing.
(Cu: dark areas, Fe: light areas)

까지 引拔한 경우를 나타낸 것이다. 中間어닐링을 하지 않은 경우는 纖維狀의 均일성이 떨어져 있는데, 이와같은 경향은 어닐링을 하므로써 母相인 Cu 내에 固溶되어 있는 Fe의 析出과 轉位の 감소 등에 Fe 纖維狀을 덜 구속하게 되어 均일성이 개선된다고 생각된다.

Photo. 3은 Cu-20 wt% Fe 線材의 단면조직사진을 나타낸 것으로 Fe 纖維狀이 均일한 분포를 나타내고 있으며, ribbon 모양으로 되어 있음을 확인하였다. 이 이유는 Fig.1에 나타낸 바와같이 bcc 결정의 4개의 <111> slip 방향 중 축방향으로 놓여있는 2개의 <111> 방향으

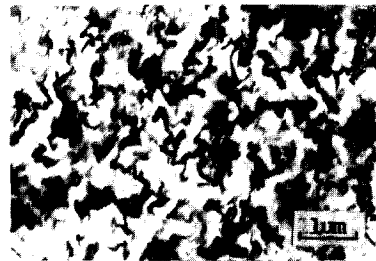


Photo. 3. Transverse section of Cu-20 wt% Fe composite drawn to 0.24 mm ϕ .
(Cu: dark areas, Fe: light areas)

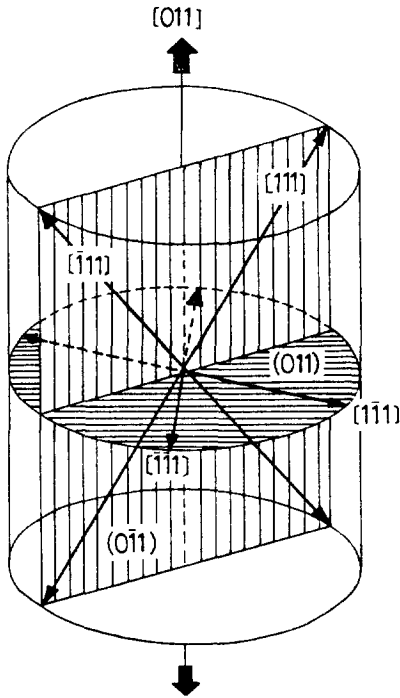


Fig. 1. Schematic diagram of the four slip direction in a bcc material with a $\langle 110 \rangle$ preferred orientation.

로만 伸張되어 $\langle 110 \rangle$ 纖維組織으로 되어서 축방향으로의 대칭적인 유동보다는 평면변형상태가 되어 폭방향으로만 성장한다고 Hosford가¹⁰⁾ Nb 多結晶體에 대해 처음으로 제안하였고, Wassermann은¹¹⁾ 한 相은 bcc 이고 다른 相이 fcc 인 2相合金에 대해서도 이러한 기구가 적용된다고 보고하였다. 이 경우에 bcc 纖維狀은 축방향으로 대칭적인 유동을 받는 주위의 fcc 인 母相의 구속에 의해 영커서 ribbon 모양이 된다. 이 纖維狀은 Cu와 같이 延性이 좋은 재료에서는 영키는 정도가 덜하지만, 母相이 加工硬化된 경우에는 ribbon 모양의 纖維狀이 더 더욱 발달하게 된다.

3-2. 微小硬度

冷間加工상태의 직경 0.24 mm, 0.12 mm 試片의 Fe 含量에 따른 微小硬度의 변화와 350°C에서 1 시간 동안 어닐링한 試片의 硬度값을 비교하여 Fig.2에 나타내었다. 加工도가 클수록 硬度값은 증가되었으며, Fe 含量에 따른 硬度의 증가는 현저하였다. Fe 含量이 30 wt% 이하인 경우에는 어닐링에 의해 硬度값이 저하되었으나,

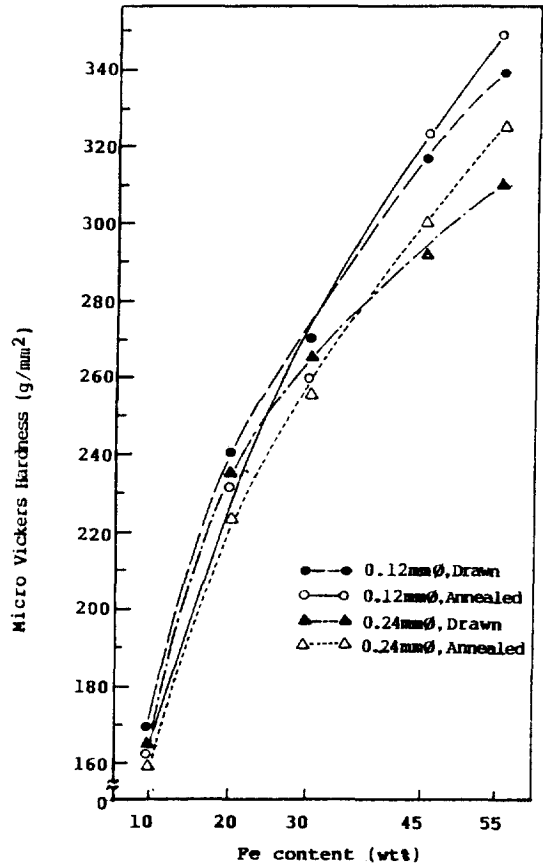


Fig. 2. Micro vickers hardness of in situ Cu-Fe composites as a function of Fe content.

Fe 含量이 45 wt% 이상에서는 어닐링한 試片의 硬度가 加工상태보다도 약간 높은 값을 가졌다. 이 이유는 Fe 纖維狀내에 固溶되어있는 Cu의 析出에 의한 硬化가 主 원인인 것으로 생각된다. 이와같은 Cu의 析出은 加工에 의해 생성된 과잉의 空孔을 매개로 하여 일어나는 것으로^{12,13)} 설명되며, Hornbogen 등에¹⁴⁾ 의하면 비교적 高溫에서 析出되는 경우를 제외하고는 Cu의 析出은 轉位와는 관계가 없다고 보고하였다.

30 wt% 이하의 낮은 Fe 含量의 경우에는 纖維狀의 파괴분율이 낮아 Cu의 析出에 의한 硬化보다도 母相인 Cu의 軟化가 크게 작용하므로 硬度값이 어닐링에 의해 저하되나 45 wt% 이상의 높은 Fe 含量의 경우에는 纖維狀의 파괴분율이 높아져서 Cu 析出에 의한 硬化가 크게 기여하므로 硬度가 증가되는 것으로 생각된다.

3-3. 磁氣의 性質

Cu-30 wt%Fe 線材를 加工상태에서 VSM 으로 측정 한 H_{ci} 및 M_r/M_s 값과 加工 後 350°C에서 1시간 동안 어닐링한 경우의 磁氣의 特性을 Fig.3에 나타내었다.

0.09 mm ϕ 까지 引拔한 경우에는 加工度가 클수록 H_{ci} 및 M_r/M_s 이 크게 향상되었고, 그 이상의 加工度에서는 다시 저하되었다. 그리고 加工한 試片을 어닐링하므로써 H_{ci} 및 M_r/M_s 값이 향상되었다.

Cu-30 wt%Fe 에서의 가장 우수한 磁氣의 性質은 0.09 mm ϕ 까지 加工한 후 어닐링하였을 때로서 H_{ci} 는 480.4 Oe였고 M_r/M_s 은 92.35%로 나타났다.

Fig.4는 Cu-45 wt%Fe의 加工度 및 어닐링에 따른 H_{ci} 및 M_r/M_s 값을 나타낸 것이다. 0.066 mm ϕ 까지는 加工度가 클수록 H_{ci} 및 M_r/M_s 이 크게 향상되었으나,

0.054 mm ϕ 에서는 다시 감소되었다. 그리고 모든 加工度에서 어닐링에 의해 H_{ci} 및 M_r/M_s 가 증가되었다. Cu-45 wt%Fe에서는 0.066 mm ϕ 까지 加工한 후 어닐링하였을 때 H_{ci} 는 382.0 Oe 이고 M_r/M_s 은 94.63%로 가장 높게 나타났다. Cu-55 wt%Fe의 경우에는 加工度가 클수록 H_{ci} 및 M_r/M_s 이 계속 증가되는 것을 Fig.5에서 알 수 있다. 또한 어닐링을 하므로써 H_{ci} 와 M_r/M_s 을 증가시킬 수 있었다. 이 경우에는 0.054 mm ϕ 까지 加工한 후 어닐링하였을 때 H_{ci} 는 332 Oe 이고 M_r/M_s 은 95.5%로 가장 우수한 磁氣의 性質을 나타내고 있다.

加工度の 증가에 따라 H_{ci} 가 증가되는 것은 加工度가 클수록 纖維狀이 미세화되어 單磁區粒子크기에 도달하기 때문이고, 角形性的 향상은 加工度の 증가에 따라 纖維

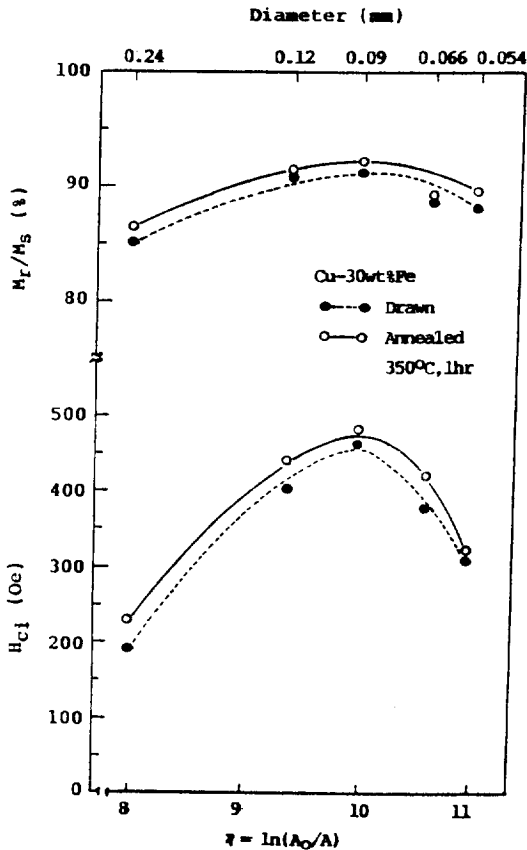


Fig.3. Intrinsic coercivity and remanence to saturation ratio in situ Cu-30 wt%Fe wire composites as a function of $\eta = \ln(A_0/A)$

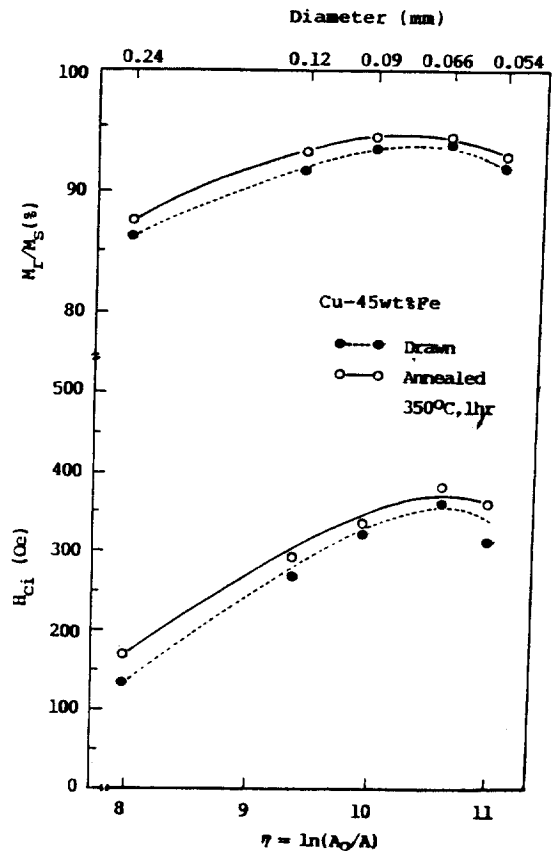


Fig.4. Intrinsic coercivity and remanence to saturation ratio of in situ Cu-45 wt%Fe wire composites as a function of $\eta = \ln(A_0/A)$

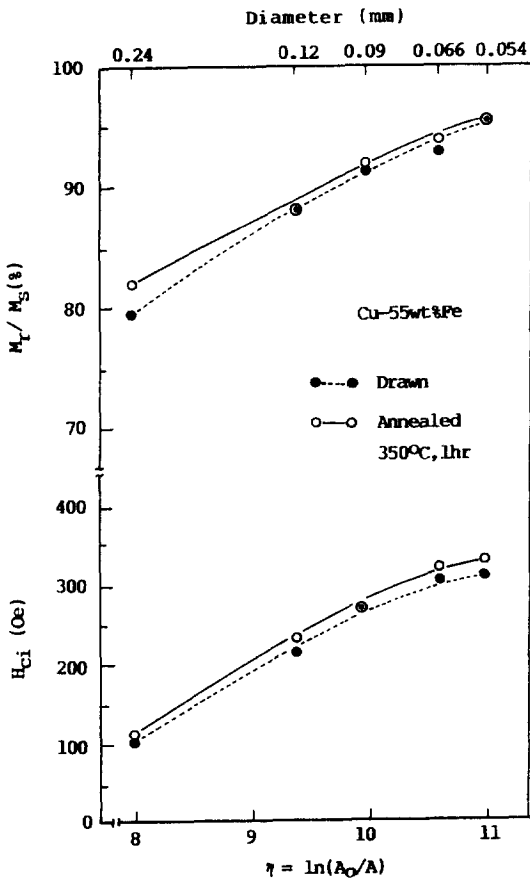


Fig. 5. Intrinsic coercivity and remanence to saturation ratio of in situ Cu-55 wt%Fe wire composites as a function of $\eta = \ln(A_0/A)$

狀의 균일성이 좋아지기 때문이나, 더 높은 加工度에서는 纖維狀이 더욱 미세화되어 熱效果에 의해 다시 감소된다. 일반적으로 磁場을 걸어주면 각 粒子는 magnetic moment, $\mu = M_s \cdot V$ 를 갖게 되는데 이 磁場은 粒子의 moment를 磁場方向으로 배열시키는 경향이 있다. 그러나 열에너지에 의해 粒子의 magnetic moment는 불규칙적인 배열을 하게 되는데 이러한 현상을 熱效果라 하며, 臨界粒子 크기 이하에서는 큰 영향을 미치게 되어, 微細粒子間에 상호작용을 야기시킴으로써 H_{ci} 의 감소를 가져오게 된다.

본 실험에서와 같이 높은 加工度에 의해 強磁性 粒子인 Fe를 纖維狀으로 만든 경우에는 結晶異方性보다 形狀異方性이 크게 나타나며 軸比, c/a (a :短軸, c :長

軸)가 크므로 $N_a - N_c$ 는 2π 가 되므로 Néel 식은 $H(P) = 2\pi M_s(1-P)$ 로 되며 이때 P 는 부피분율이다. 따라서 Fe 含量이 높을수록 H_{ci} 는 감소되는 것이다. 加工度에 관계없이 어닐링에 의해 H_{ci} 및 M_r/M_s 이 개선되는 것을 알 수 있는데, H_{ci} 가 증가되는 것은 中間어닐링에 의해 미세한 Fe 纖維狀내에 固溶되어 있는 Cu가析出되고, 또한 반복된 加工과 어닐링에 의해 Cu析出 粒子가 성장함에 따라 Fe相이 분리되어 單磁區化가 촉진되기 때문이며, M_r/M_s 이 개선되는 것은 加工한 후 中間어닐링을 하면 母相인 Cu의 軟性이 회복되어 加工性이 좋아져서 纖維狀의 균일성이 개선되기 때문이라 생각된다.

Cu-30, 45, 55 wt%Fe 含量을 여러가지 加工度로 引拔한 후 350°C에서 1시간 동안 어닐링했을 때의 B_r 값의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. Cu-30 wt%Fe는 0.09

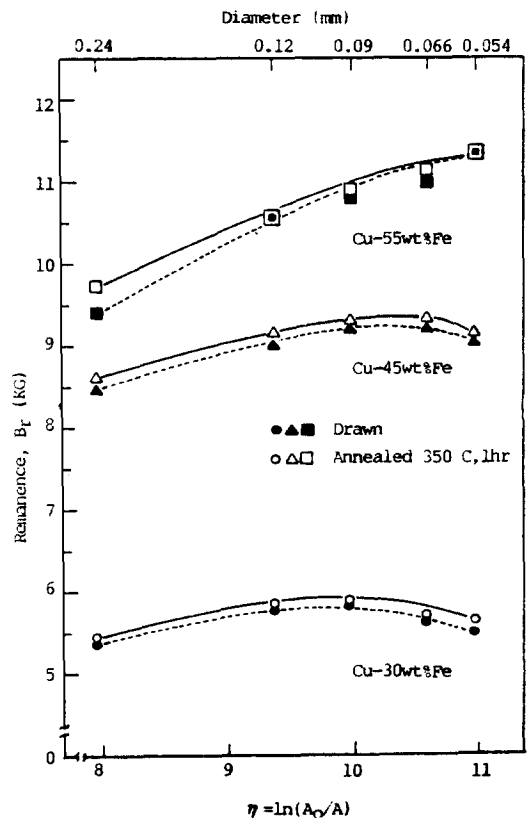


Fig. 6. Effect of Fe content on remanence of in situ Cu-Fe wire composites after annealed at 350°C for 1 hr.

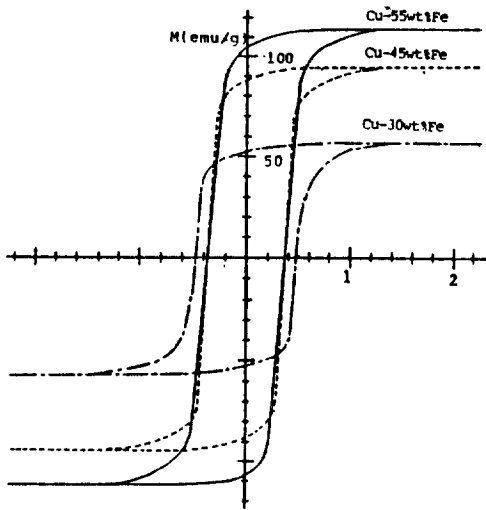


Fig. 7. Hysteresis loops of optimally annealed Cu-30 wt%Fe 0.09 mm ϕ , Cu-45 wt%Fe 0.066 mm ϕ and Cu-55 wt%Fe 0.054 mm ϕ wire.

mm ϕ 에서 B_r 값이 5.86 KG로 가장 높았고, Cu-45 wt%Fe에서의 최대값은 0.066 mm ϕ 에서 9.35 KG으로 나타났으며, Cu-55 wt%Fe는 0.054 mm ϕ 에서 11.35 KG의 B_r 값을 가졌다. Fe 함량이 높아짐에 따라 현저하게 B_r 값이 증가되었다.

각 조성에서의 가장 우수한 磁氣의 特性은 Cu-30 wt%Fe를 0.09 mm ϕ 까지 가공한 후 350°C에서 1시간 동안 어닐링했을 때, Cu-45 wt%Fe를 0.066 mm ϕ 까지 가공한 후 어닐링했을 때와 Cu-55 wt%Fe를 0.054 mm ϕ 까지 인출한 후 어닐링했을 때이다. 이 조건에서의 M-H 곡선을 Fig. 7에 나타내었다.

Cu-30, 45, 55 wt%Fe 합금을 여러가지 加工度로 인출한 후 350°C에서 1시간동안 어닐링한 試片의 $(BH)_{max}$ 를 Fig. 8에 圖示하였다. Cu-30 wt%Fe에서는 0.09 mm ϕ 까지 인출한 경우에는 加工度가 클수록 $(BH)_{max}$ 가 비례적으로 증가하였으나 그 이상의 加工度에서는 다시 저하되었고, Cu-45 wt%Fe의 경우에 0.066 mm ϕ 까지는 加工度에 비례하여 $(BH)_{max}$ 가 증가되었으나 0.054 mm ϕ 에서 다시 저하되었다. 그러나 Cu-55 wt%Fe는 加工度에 비례하여 계속적으로 $(BH)_{max}$ 가 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 Cu-55 wt%Fe를 0.054 mm ϕ 까지 加工한 후 어닐링을 했을 때 가장 우수한 $(BH)_{max}$ 가 나타났다. 이와같이 Fe 성분 변화에 따라 臨

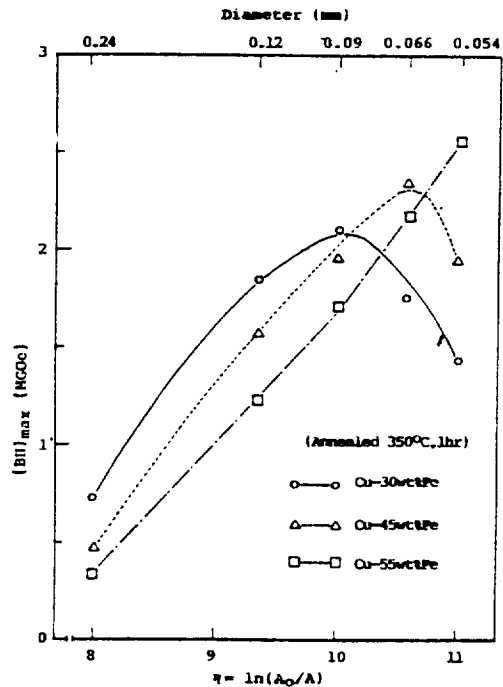


Fig. 8. $(BH)_{max}$ of in situ Cu-Fe wire composites as a function of $\eta = \ln(A_0/A)$

界點이 나타나는 加工度가 다른데 이것은 Photo. 1에서 알 수 있는 바와 같이 Fe 함량이 높을수록 Fe 입자가 粗大化되어 있기 때문에 單磁區粒子크기로 微細化시키기 위해서는 더 많은 加工이 필요하기 때문이다.

加工度에 비례하여 $(BH)_{max}$ 가 증가하는 이유는 多磁區粒子는 磁壁移動에 의해 磁化되므로 強磁性粒子의 크기에 반비례하여 H_{c1} 가 증가하다가 單磁區粒子가 되는 臨界크기에서 최대로 되며 또한 加工度の 증가에 따라 角形性이 좋아지기 때문이다. 그러나 더 높은 加工度에서는 纖維狀이 더욱 微細化되어 熱效果에 의해 다시 $(BH)_{max}$ 는 저하하게 된다.

4. 結 論

極細 多纖維狀 複合組織의 제조방법중에서 공정이 가장 간단하고 대량생산이 용이한 點을 가진 in situ 법에 의해 제조한 Cu-Fe 複合材料의 磁氣의 特性에 미치는 가공 및 열처리의 영향에 대한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Cu-Fe合金의線材는加工度가클수록纖維狀은微細化되며纖維狀사이의거리는얇아질뿐만아니라,纖維狀의단면은ribbon형으로된다.

2. Fe含量이높을수록保磁力은감소되었으나,殘留磁束密度는현저하게증가되었다.

3. Cu-55 wt%Fe線材는加工度가클수록保磁力과角形性은증가되었으나Cu-30 wt%Fe는0.09 mm ϕ 일때, Cu-45 wt%Fe는0.066 mm ϕ 에서각각최대값을가진후다시저하되었다.

4. 中間어닐링을하므으로써保磁力, 殘留磁束密度및角形性이0.054 mm ϕ 까지加工한후어닐링한경우가가장높은(BH)_{max}를나타냈다.

참고문헌

1. R.W.Kraft, U.S. Patent No.3129952 (1968).
2. J.D.Verhoeven, E.D.Gibson, F.A.Schmidt, D.K.Finnemore, J. Mater. Sci. 15 (1980) 1449.
3. J.J.Sue, J.D.Verhoeven, E.D. Gibson, J.E.Ostenson, D.K.Finnemore, Adv. Cry. Eng. 28 (1982) 501.
4. R.Roberge, J.L.Fihey, IEEE Trans. on Magnetics MAG-15 (1979) 818.
5. D.G.Howe, J.L.Francavilla, D.V.Gibser, IEEE Trans. on Magnetics MAG-13 (1977) 15.
6. R.Bormann, H.C.Freyhardt, H.Bergmann, Appl. Phys Lett. 35 (1980) 944.
7. F.P.Levi, J. Appl. Phys. 31 (1960) 1469.
8. J.H.Swisher, E.O.Fuchs, J. Appl. Phys. 41 (1970) 1097.
9. G.Dublou, F.Habbal, J. Bevk, Appl. Phys. Lett. 39 (1981) 659.
10. W.F.Hosford, Jr. Trans. Metall. Soc. AIME 230 (1964) 12.
11. G.Wassermann, Z.Metallkd. 64 (1973) 844.
12. 本村, 日本金屬學會誌, 4 (1965) 513.
13. R.A.Wolfe, H.W.Paxton, Trans. AIME, 230 (1964) 1426.
14. E.Hornbogen, H.P.Jung, Z. Metall., 55 (1964) 691.