

## 3% Si 강의 추출복제시료제조에 미치는 전해액의 영향

박신화 · 김재관 · 김재남 · 안병량 · 이도형

### The effect of electrolytes on the preparation of an extraction replica in 3 wt. % Si steel

Shin Hwa Park, Jae Kwan Kim\*, Jae Nam Kim

Byung Ryang An and Do Hyung Lee

(Received March 10, 1993)

#### ABSTRACT

The effect of electrolyte on the extraction replicas of the precipitates in 3% Si steel was investigated. Three Kinds of electrolyte, 2% Nital solution (2% nitric acid+methanol; acid solution), Sodium Citrate solution (5% sodiumcitrate+1% KBr+0.5 KI+H<sub>2</sub>O; aqueous neutral solution) and 10% AA solution (10% acetylacetone+1% tetramethylammoniumchloride +methanol; non-aqueous neutral solution), were compared.

The precipitates in 3% Si steel were dissolved in 2% Nital, but they were not dissolved in the Sodium Citrate and 10% AA solution. In Sodium Citrate solution, however, large second artifacts were introduced during sample preparation. Therefore 10% AA solution was found to be most useful for the preparation of extraction replica. The electrolysis condition of a matrix and precipitates were also checked by the measurement of potential-current curve in 10% AA solution. The matrix was electrolyzed at -400mV with respect to SCE(Saturated Calomel Electrode). In contrasts precipitates were electrolyzed above 300mV. Precipitates were respected to be stable in 10% AA solution in the range of -380mV~-300mV usually used to prepare extraction replicas.

#### 서 론

방향성 전기강판의 자기적 특성은 (110)[001]의

cube-on-edge 집합조직과 밀접한 연관이 있으며 이들 집합조직의 형성은 1차 재결정 억제와 2차 재결정시 이들 집합조직이 급격히 성장하는 2차 재결정 과정에 의해 형성되는데, 이들 과정에서 특히 중요한 것은 1차 재

산업과학기술연구소, 분석실

\* 산업과학기술연구소, 전기강판 연구실

Anal. Lab., Research Institute of Industrial Science & Technology

\* Si steel Lab, Research Institute of Industrial Science & Technology

결정 억제제로 사용되는 AlN과 MnS 등의 미세 석출물의 분포상태이다. 따라서 이들 석출물의 분포상태를 정확하게 평가하는 것은 전기강관의 자기적 특성을 개선하기 위해서 매우 중요한 것으로 알려져 있다(길병용 등, 1984; Böttcher *et al.*, 1992).

통상 내부조직 변화와 조대한 석출물 및 개재물 분포상태는 화학에칭이나 전해에칭 후에 광학현미경이나 주사전자현미경을 이용하여 관찰하며, 상 확인 작업들은 X-선 회절기를 이용하기도 한다. 하지만 주사전자현미경이나 광학현미경의 분해능으로 관찰이 불가능한 미세한 석출물의 경우에는 이를 추출복제시료로 만들든지 아니면 직접 박막시료로 제조하여 투과전자현미경으로 관찰하는 것이 필요하다. 그러나 실제 강의 기계적 특성에 크게 영향을 미치는 것은 이들 미세한 석출물이므로 이들 미세 석출물을 존재하는 상태 그대로 정확하게 분포상태, 결정구조 및 화학결합 상태등을 조사하는 것이 강의 재질특성을 예측하는데 중요한 것으로 알려져 있다(Honeycom, 1983).

미세한 석출물을 직접 박막시료로 만들어서 투과전자현미경을 관찰할 경우에는 시료의 내부 조직과 더불어 석출물 분포상태를 조사할 수 있다는 장점을 가지고 있지만, 시료제조에 시간이 많이 걸리고 EDS 등으로 성분 분석시에 기지조직의 영향을 많이 받게 되므로 통상 석출물 분포상태와 석출물의 결정구조 및 조성등에만 관심이 있는 경우에는 추출복제시료를 제조하여 관찰하는 것이 용이하여 이 방법을 많이 이용하고 있다.

일반적으로 투과전자현미경 추출복제시료는 메탄올에 희석한 질산이나 브롬산을 이용하여 경험적으로 전해액과 전압을 선택하여 추출복제시료를 제조해 왔으나, 석출물의 종류에 따라서는 이들 산에 녹아 나기도 하고 이들 산과 반응하여 실제 존재하지 않는 산화물이나 다른 화합물을 형성하기도 하여 실제강에 존재하는 석출물의 종류 및 분포상태 등을 정확하게 관찰하는데 시료의 종류에 따라서는 문제점을 수반하기도 하였다(Goodhew, 1985).

따라서 본 연구에서는 산에 용해되기 쉬운 미세 석출물들을 많이 함유하고 있는 전기강관의 추출복제시료 제조에 있어서 전해액의 영향을 조사하여 최적의 추출복제시료 제조 조건을 확립하고자 하였다.

## 실 험 방 법

산성용액에 용해되기 쉬운 것으로 알려진 AlN, MnS 등의 석출물을 다량 함유하고 있는 전기강관의 추출복제시료 제조에 있어서 석출물에 대한 전해액의 영향을 조사하기 위해서, 본 실험에서는 기존의 추출복제시료제조시에 주로 활용해 왔던 산성용액인 2% Nital 용액(2% nitric acid + methanol)과 수용매계 전해액인 Sodium Citrate 용액(5% sodium citrate + 1% KBr + H<sub>2</sub>O)(小泉眞人 등, 1980) 및 최근에 석출물 추출분리에 많이 사용되고 있는 비수용매계 전해액인 10% AA 용액(10% acetylacetone + 1% tetramethylammoniumchloride + methanol)(黒澤文夫 등, 1981, 1990)을 아래 표1의 조성비로 혼합한 다음 각 용액에서의 시료 제조상태를 비교하였다.

**Table 1.** Composition of electrolytes used in experiment.

Electrolyte	Composition of electrolyte
acid solution	2% nitric acid + 98% methanol
neutral aqueous solution	5% sodium citrate + 1% KBr + 0.5% KI + H <sub>2</sub> O
non-aqueous solution	10% acetylacetone + 1% tetramethyl-ammoniumchloride + methanol

본 실험에 사용한 시료는 방향성 전기강관으로 주요 화학조성은 3.2wt% Si, 0.07wt% Mn, 0.06wt% C, 0.025wt% Al, 0.025wt% S, 0.08wt% N 이며, 전기강관 열연판을 1120°C에서 석출 소둔한 후 실험을 행하였다.

추출복제시료 제조는 기존의 방법과 동일하게 1차 에칭, 탄소막 증착, 탄소막을 분리하는 2차 에칭을 행하여 시료를 제조 하였으며, 2% Nital 용액의 경우, 시료 제조는 1차 에칭은 기계적 연마 후 전압을 걸지 않고서 침전하는 방식을 택해서 실시하였으며, 2차 에칭은 시료와 대극 사이에 약 3V 정도의 전압을 걸어서 탄소막과 시료를 분리하여 추출복제시료를 제조하였다. Sodium Citrate 용액의 경우에는 1차 에칭은 이 용액에서 전기강관 열연판의 전압·전류 곡선을 측정하여 다음 전류값이 증가하기 시작하는 전압보다 높은 전압인 기준전압인

SCE (Saturated Calomel Electrode)에 대해 약 -600 mV에서 행하였으며, 시료로부터 탄소막을 분리하는 2차 예칭도 이 전압에서 하였다. 10%AA 용액도 Sodium Citrate 용액과 동일하게 전기강판 열연판의 전압-전류 곡선을 측정된 다음 전류값이 증가하기 시작하는 전압보다 약간 높은 전압인 약 -380mV에서 1차 예칭과 탄소막 분리를 위한 2차 예칭을 실시하였다.

전압-전류 곡선 측정은 자체 제작한 Deford 형의 정전위 전해장치(이중주 등, 1991)를 사용하였으며, 그 개략도는 그림 1과 같다. 전기강판과 같은 판상의 시료는 15×15×2mm의 크기로 절단한 후 판상의 양극에 올려 놓고서 직접 측정하였으며, 추출잔사나 표준시료로 구입한 화합물처럼 분말시료 상태로 존재하는 경우에는 탄소 도전성 도료와 혼합하여 백금전극에 도포하는 방식을 택해서 측정하였다(神森大彦 등 1969) 전압-전류 곡선 측정시 전압 변화는 분당 40mV로 하였으며, 특히 분말시료를 도포한 경우에는 기준전극인 SCE에 대해 +900mV에서 수 쿨롱 정도 전해시켜 탄소 도전성 도료로 완전히 감싸진 입자들을 활성화 시킨 다음 측정하였다.

## 실험결과 및 고찰

### 전해액의 영향 조사

산성용액에 불안정한 것으로 알려져 있는 전기강판의 석출물들의 추출복제시료 제조에 있어서 전해액의 영향을 판단하기 위해서 2% Nital 용액, 5% Sodium citrate 용액, 10% AA 용액을 사용하여 추출복제시료를 제조한 결과가 그림 2-4와 같다. 그림 2는 2% Nital을 사용하여 추출복제시료를 제조한 경우로서 (a)와 같이 석출물이 0.4 $\mu$ m 정도의 조대한 MnS 석출물은 부분적으로 녹아난 양상을 보이는 반면에, (b)의 0.06 $\mu$ m이하의 미세한 석출물은 완전히 용해되어 탈락된 모습과 국부적으로 용해된 듯한 모습을 보이고 있다. 이 결과를 보면 전기강판의 미세 석출물들은 2% Nital용액에서는 불안정하여 용해됨을 알 수 있다.

그림 3의 경우는 5% Sodium citrate 용액을 사용한 경우로 이 경우에는 (a), (b)에 보여준 것처럼 석출물이 전혀 전해되지 않은 양호한 시료도 얻을 수 있었지만, (c)에서처럼 탄소막을 분리하기 어려워 장시간 전해할 경우에 조대한 제 2상 입자들이 형성됨을 관찰할 수 있다. 이 조대한 제 2상 입자를 EDS로 분석한 결과

가 (d)이다. 이 분석결과에 의하면 조대한 제 2상은 전해된 기지조직의 Fe와 용액에 첨가된 K 등의 원소로 구성되어 있음을 알 수 있다. 따라서 이들 조대한 제 2상 입자들은 전해된 Fe 이온이 용액에서 침출되어 형성된 제 2상인 것으로 판단하는 것이 타당하다고 생각된다. 즉 Sodium citrate 용액의 경우에는 시료를 단시간 전해할 경우에는 제 2상 침전이 형성되지 않아서 양호한 시료를 얻을 수 있으나(小泉眞人 등, 1980), 장시간 약 10시간 정도 전해할 경우에는 실제 시료에 존재하지 않았던 제 2상 침출 문제가 초래되는 것을 관찰할 수 있었다.

그림 4는 비수용매계 전해액인 10% AA용액으로 제조한 경우로 이 경우는 석출물 입자가 조대한 (a)의 경우와 미세한 (b)의 경우 모두 양호한 결과를 얻을 수 있었다. 즉 석출물이 부분적으로 용해된다거나, 시료에 존재하지 않았던 제 2상들이 형성된다거나 하는 문제가 없이 아주 양호한 결과를 얻을 수 있었다(黑澤文夫 등, 1981, 1990).

이상의 결과를 보면 Fe 이온과 결합하여 안정한 화합물을 형성하는 것으로 알려져 있는 Acetylacetone을 킬레이트제로 사용하고, 전기전도도를 주기 위해서 Tetramethylammoniumchloride를 사용한 10% AA 용액이 위에서 조사한 3가지 용액 중에서 가장 양호한 결과를 나타냄을 알 수 있었다. 물론 수용매계 전해액인 Sodium citrate 용액과 2% Nital 같은 산성용액의 경우도 추출복제시료 제조가 용이한 경우 즉 탄소막 분리가 용이하여 장시간 전해하지 않을 경우에는 제 2상이 침출될 정도로 많은 Fe 이온이 전해되지 않을 것이며, 또 앞서 그림 2에서 관찰했듯이 석출물의 전해 속도도 매우 빠른 것처럼 보이지 않으므로, 양호한 시료를 얻을 수 있을 것으로 판단되나, 시료제로 조건에 관계없이 항상 양호한 시료를 제조하고자 할 경우에는 10% AA용액이 가장 타당할 것으로 판단된다.

### 전압-전류 곡선 측정

전해액의 영향을 조사해 본 결과 10% AA 용액의 경우가 산성용액에 불안정한 석출물을 다량 함유하고 있는 전기강판의 추출복제시료 제조에 가장 적당함을 알 수 있었다. 따라서 이 용액에서 추출복제시료 제조를 위한 최적의 조건을 설정하기 위하여 각 석출물과 기지조직의 전압-전류 곡선을 측정된 결과가 그림 5이다. 기지조직인 즉 전기강판의 모재인 경우는 적정한 크기 약 15×15

×2mm 정도로 절단한 후 이를 백금 전극 위에 놓고서 측정된 결과로, 이 결과에 의하면 전기강관은 10% AA 용액에서 SCE 기준전극에 대해 약 -400mV에서 전해되기 시작함을 알 수 있으며, MnS, AlN, CuS, Cu<sub>2</sub>S와 같이 석출물에 대한 표준시료로 구입한 화합물에 대해서 얻은 전압-전류 곡선들을 보면, MnS는 조금 불안정 하지만 대체로 10% AA 용액에서 SCE 기준전극에 대해 약 +800mV 이상에서 전해되기 시작하였으며, AlN은 +900mV 이상에서 전해되기 시작하였고, CuS의 경우에는 +500mV에서는 급격히 상승하는 경향을 나타내었으며, Cu<sub>2</sub>S는 +300mV 이상에서 전해되기 시작하였다.

이상의 결과를 보면 표준시료의 전해전압은 기저조직인 전기강관이 전해되기 시작하는 전압인 -400mV 보다 상당히 높은 값을 나타내었으며, 통상의 추출복제시료 제조시에 사용하는 전압인 SCE 기준전극에 대해 -380~300mV 범위에서는 표준시료 형태로 존재하는 석출물은 10% AA 용액에서는 전혀 전해되지 않는 것을 알 수 있다. 석출물과 기저조직이 전해되기 시작하는 전해전압의 차는 전해전압이 가난 낮은 Cu-Sulfide의 경우에 약 700mV 이었으며, 이 이상으로 상당히 큰 차이를 나타내고 있었으므로 석출물은 전해되지 않고 기저조직만 전해할 수 있는 전해전압의 선택폭이 상당히 넓기 때문에 전해속도를 제어하기가 용이함을 알 수 있다.

전기강관의 추출잔사의 경우에는 10% AA 용액에서 -380mV 전압으로 전해추출하여 추출잔사를 0.2μm의 필터공을 가진 필터를 이용하여 필터한 다음 이들 잔사를 메탄올로 깨끗하게 세척하고, 앞서의 표준시료와 동일하게 준비한 후 전압-전류 곡선을 측정된 결과로 이 결과에 의하면 추출잔사는 저전압에서도 조금 불안정하게 전류가 흐르고 있지만, 300mV에서 서서히 증가하다가 급격하게 상승하는 것은 +500mV 부근이었다. 이들 전류값은 CuS와 Cu<sub>2</sub>S 표준시료들이 전해되기 시작하는 전압값인 +600mV와 +300mV 사이에 있었으며, 급격히 상승하는 값은 Cu<sub>2</sub>S 보다 약간 낮은 500mV 부근이었다. 이는 아마 상용되고 있는 전기강관에 존재하는 Cu-Sulfide 석출물이 다양한 상태로 존재하기 때문에 이런 양상을 나타내는 것으로 판단된다.

이들 표준시료로 구입한 석출물과 추출잔사로 얻은 석출물의 상을 확인하기 위해서 X-선 회절패턴을 얻은 결과가 그림 6이다. 이 결과에 의하면 표준시료로 구입한

MnS는 α-MnS이고, AlN은 육방정계 구조를 가진 AlN이었으며, CuS는 Covellite로 확인되었으나, Cu<sub>2</sub>S의 경우에는 Cu<sub>2</sub>S Chacocite와 β-Cu<sub>2</sub>S 및 Cu<sub>1.93</sub>S Djurleite 등이 혼합되어 있는 패턴을 나타내었다. 전기강관 중에서 추출한 추출잔사의 회절패턴은 그림 7에 도시하여는데, 회절패턴의 peak-to-background비는 나뉘었지만 이를 확인해 본 결과 대체로 Cu<sub>7.2</sub>S<sub>4</sub>, Cu<sub>2</sub>S, Cu<sub>7</sub>S<sub>4</sub>, AlN과 α-MnS이었으며, 특히 Cu-Sulfide의 경우에는 Cu<sub>2</sub>S의 표준시료보다 더 다양한 상으로 강중에 존재하고 있는 것으로 판단된다.

## 결 론

본 연구에서는 산에 불안정한 미세 석출물들을 함유하고 있는 전기강관의 보다 정도 높은 추출복제시료 제조를 위하여 전해액의 영향과 적절한 전해전압을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 추출복제시료 제조에 있어서 전해액의 영향을 조사해 본 결과 전해액으로는 비수용매계 전해액인 10% AA 용액이 산성용액인 2% Nital 용액이나 수용매계 전해액인 5% Sodium citrate 용액에 비해서 훨씬 양호한 결과를 나타내었다. 2% Nital 경우에는 석출물이 부분적으로 용해되는 양상을 보였으며, 5% Sodium citrate의 경우에는 시료에 존재하지 않던 조대한 제 2상이 침출하여 결함을 초래하였다.

2) 전기강관에서 관찰되는 각종 석출물의 표준시료는 10% AA 용액에서, SCE 기준전극에 대해서 +200mV 이상에서 전해되기 시작하였으며, 기저조직인 3% Si 강은 -400mV에서 전해되기 시작하였다. 따라서 10% AA 용액을 선택할 경우에는 석출물은 전해되지 않고 기저조직만을 전해할 수 있는 넓은 전압범위를 가질 수 있음을 확인하였다.

## 참 고 문 헌

- 길병용, 박준철. 1984. 예비소둔이 방향성 전기강관에 미치는 영향. 연구기보, POSCO, 제 6권, 제 3호, 76-84.
- Böttcher, A., Gerber, T. and Lücke, K. 1992. Determination of microstructure of initial stages of secondary recrystallization in Fe-3 wt% Si by etch

- pitting Mater. Sci. and Tech. 8, 16-22.
- Honeycombe, R.W.K. 1983. 微量合金化の効用. 日本金屬學會會報. 第22卷, 第5號, 377-388.
- Goodhew, P.J. 1985. Thin Foil Preparation for Electron Microscopy. Ed. Glauret, A.M., Elsevier, Amsterdam. 176-179.
- 이중주, 정성욱, 이도형. 1991. 강중 Ti, Nb, B, V 석출물 정량분석기술 개발. 연구보고서, 산업과학기술연구소, 24-30.
- 小泉真人, Kikuti, T., 板東誠志郎. 1980. 方向性珪素鋼板の製造工程における MnSの形態の變化. 鐵と鋼. 第8號, 113-1122.
- 黑澤文夫, 佐伯正夫. 1990. 鐵鋼材料の狀態分析の將來. 鐵と鋼. 第4號, 483-493.
- 神森大言, 田口勇, 谷野 滿. 1981. 鐵鋼材料研究における定電位電解選擇腐蝕法の應用. 日本金屬學會會報. 第20卷, 377-384.

## FIGURE LEGENDS

- Fig. 1.** A schematic representation of potentiostatic electrolysis apparatus.
- Fig. 2.** Carbon extraction replicas showing that sulfides in 3wt.% Si steel were partially dissolved in 2% Nital solution. Bar=0.2 $\mu$ m.  
(a) large precipitate, (b) small precipitate
- Fig. 3.** Carbon extraction replicas prepared in 5% Sodiumcitrate solution. Bar=2 $\mu$ m.  
(a) large precipitate, (b) small precipitate,  
(c) large artifacts introduced during sample preparation,  
(d) EDS result of large artifacts.
- Fig. 4.** Carbon extraction replicas obtained in 10% AA solution without any defects. Bar=0.2 $\mu$ m.  
(a) large precipitate, (b) small precipitate.
- Fig. 5.** The potential-current curve of 3 wt.% Si steel, standard compounds and extraction residues of 3 wt.% Si steel.  
(a) 3 wt.% Si steel, (b) MnS, (c) AlN, (d) CuS,  
(e) Cu<sub>2</sub>S, (f) extraction residues of 3 wt.% Si steel.
- Fig. 6.** X-ray diffraction patterns of standard compounds observed in 3 wt.% Si steel.  
(a) MnS, (b) AlN, (c) CuS, (d) Cu<sub>2</sub>S
- Fig. 7.** The X-ray diffraction pattern of extraction residues of 3 wt.% Si steel.

1











