

급속응고된 Fe-6.5wt% Si 강판의 미세조직과 자기적 특성에 미치는 열처리의 영향

黃敦夏 · 李甲鎬 · 李兌行* · 具滋洺*

충남대학교 공과대학 금속공학과 급속응고 신소재연구소

*천안공업전문대학 열처리과

Effect of Heat Treatment on Microstructures and Magnetic
Properties of Rapidly Solidified Fe-6.5wt% Si sheet

D. H. Hwang, K.H.Lee, T.H. Lee* and J. M. Koo*

Dept of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 302-764

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

ABSTRACT

The alloying of 6.5wt% Silicon in iron decreases the magnetization and the anisotropy and minimizes the iron loss noticeably. But it is very difficult to make thin sheets because of its poor ductility which is due to an ordering reaction (body centered cubic to CsCl type crystal structure). However the ordering reaction can be suppressed by rapid solidification method. The cooling rate of rapidly solidified Fe-6.5wt% Si alloy is about 10^3 K/s and rapidly solidified structure are fine structure, cellular structure, dendrite and equiaxed grain from surface. The precipitates of DO₃ Phase emerges on B₂ matrix and the coercive force was 0.51 Oe (50cycle, 15KGauss) in Fe-6.5wt% Si alloy which was processed by heat treatment of 1150°C for 1hr in high vacuum.

1. 서 론

크고 작은 변압기를 비롯하여 전동기, 발전기 및 전자석 등의 전기제품에 다양하게 사용되는 전기강판은 전기전자 산업이 크게 발전함에 따라 수요가 급증하고 있으며, 그 중 교류회로에 가장 적합한 재료는 규소강판(Fe-Si Steel Sheet)이다. 규소강

판에 요구되고 있는 전자기적 특성은 저철손, 고투자율, 고자속밀도, 저자왜, 저 시효, 고점적율 등을 들 수 있으며 기계적 성질로는 박판화가 용이해야 한다.

Hadfield¹⁾에 의해 개발된 규소강판은 열간 및 냉간 압연과 열처리를 통해 (110)[112]로 집합 조직을 발달시켜 최종적으로 고온열처리하여 (110)

[001]집합조직을 갖는 방향성 규소강판을 만들어²⁾ 사용되고 있다. 또한 AlN, MnS 등 1차 재결정의 성장을 제어할 수 있는 제어제가 개발됨에 따라 2차 재결정 과정에서 (110)[001]집합조직을 갖는 규소강판의 제조도 가능해졌다³⁾. (110)[001]방향성 규소강판은 자왜가 낮으며 이방성의 존재로 자화과정을 방해하지 않기 때문에 결과적으로 저자계에서도 자화가 크게 되어 철손이 격감하게 된다⁴⁾.

Ruder⁵⁾는 Fe-Si 합금에서 Si함량이 증가하면 전기저항이 증가하고 결정자기 이방성과 자왜의 감소로 인하여 항자력이 감소하며, 특히 6.5wt% Si에서 자왜가 0으로 되기 때문에 연자기 특성은 6.5wt%Si 조성에서 기대된다고 보고하였다.

Narita⁶⁾등은 급속응고된 Fe-6.5wt%Si 강판의 자기적 특성에 대한 강판 두께의 영향을 연구한 결과, 20~80 μ m 두께의 Fe-6.5wt%Si 강판에서 두 종류의 규칙상 (DO_3 및 B_2 ordered phase)이 존재하기 때문에 높은 전기저항으로 인하여 자기적 특성이 크게 변화된다고 보고하였으며 大森豊明⁷⁾은 두께가 감소하면 과전류 손실이 감소하여 철손의 감소가 예상되지만 임계두께(0.15mm)이하에서는 오히려 철손이 증가한다고 보고하였다. 즉 규소강판의 조성을 Fe-6.5wt%Si로 하고 조직을 (110)[001]집합조직으로 발달시켜 0.15mm의 두께로 제조하면 철심의 에너지 손실감소와 대용량 변압기의 소음감소에 매우 효과적인 것으로 결론 지을 수 있다.

그러나 Fe-6.5wt%Si 조성의 합금은 규칙화과정에서 경도가 증가하고 연성이 급격히 감소하여 냉간 압연이 극히 곤란하므로 박판화가 아직 실현되지 못하고 있는 실정이다. 그러나 1960년대에 Gun법을 이용한 급속응고에 대한 실험결과가 보고된 후⁸⁾, 급속응고 기술 및 효과에 대한 연구가 활발히 진행되었으며 고규소강판의 박판화에도 적용하기에 이르렀다. 즉 급속응고법을 이용하면 규칙화과정의 제어가 가능하므로 연성-취성 천이가

고 Si쪽으로 이동되어 Fe-6.5wt%Si 합금도 연성이 있는 강판으로 제조할 수 있다는 보고가 발표되었다⁹⁾. 급속응고의 효과는 재질적으로 고용한도의 확대, 편석의 제거, 석출물의 미세화, 입자의 미세화, 집합조직의 생성 등이 있으며 제조공정상으로는 난가공재료의 박판화 및 박판제조 공정의 단축 등을 들 수 있다^{10,11)}.

박판제조를 위한 급속응고법은 크게 Melt Spinning법(단롤법)과 Twin Roll법(쌍롤법)이 있으며¹²⁾ 쌍롤법은 박판이 양면에서 냉각 및 압연되기 때문에 기포에 의한 표면 기공이 없는 양호한 표면의 박판을 얻을 수 있다. 따라서 연자성 특성을 갖는 고규소강판을 얻기 위해서는 쌍롤법을 이용하여 용탕으로부터 직접 박판으로 제조하는 방법이 기대된다.

본 연구에서는 쌍롤법으로 두께 0.15~0.2mm의 Fe-6.5wt%Si 강판을 제조하고, 열처리에 따른 미세구조와 자기적 특성을 조사하고자 한다.

2. 실험방법

Fe-6.5wt%Si강판은 전해철(99.9%)과 페로실리콘(76%Si-Fe)을 사용하여 Fe-6.5wt%Si가 되도록 평량한 다음, 알루미늄이나 도가니를 사용하여 Ar 가스분위기 중에서 고주파 용해로(Phillar, 25KHz)로 용해한 후 회전하는 쌍롤사이로 용탕을 Lamellar flow 상태로 주입시켜 제조하였다¹³⁾. 주입온도는 용융점보다 100 $^{\circ}$ C 높은 1550 $^{\circ}$ C 부근으로 하였으며 롤 회전수는 110rpm(선속 1730mm/sec), 롤 간격은 0.15mm로 하였다. 시료의 장입량은 1회 2kg으로 하였으며 제작된 시료의 길이는 5000~6000mm이고, 폭은 약 100mm이다. 시료의 성분분석을 ICP 분석기를 이용하였으며 표 1에 제조된 시료의 성분 분석 결과를 나타내었다.

급속응고 조직 및 열처리 조직을 조사하기 위하여 박판시료를 emery paper(#100~#1200)로

Table 1. Chemical composition of specimen(wt%).

C	P	S	Ni	Si	Fe
0.04	0.004	0.007	0.07	6.45	Bal

조연마 후 $0.03\mu\text{m}$ 크기의 Al_2O_3 분말로 미세연마 하였으며, 연마된 시료를 10% Nital 용액으로 부식한 후 금속현미경(NIKON)으로 관찰하였다. 미세조직 및 회절상을 조사하기 위하여 박판시료를 두께 0.1mm 까지 기계적 연마 후 초산과 과염소산을 85:15 비율로 혼합한 전해액에서 양면 분사형 전해연마기(Twin jet Polisher)를 이용하여 관찰용 시편을 제작한 다음 투과전자 현미경(TEM: ABT-002B, 200KV)으로 관찰하였다. 금속용고상태 및 열처리 후의 상분석을 위하여 X-선 회절장치(RIGAKU Geigerflex Model 2080)를 이용하여 가속전압 30KV, 전류 15mA, 주사속도 $1^\circ/\text{min}$, chart speed $2.5\text{mm}/\text{min}$, 2θ 범위 $20\sim 120^\circ$ 에서 측정하였으며, Target와 Filter는 각각 Fe K α 및 Mn을 사용하였다. 얻어진 회절상을 ASTM Card를 이용하여 해석하였다.

열처리는 로타리 확산펌프가 장착된 진공열처리로(ABT Co.)를 사용하여 10^{-5}torr 의 진공도에서 1150°C , 1시간 열처리한 다음 600°C 까지 냉각하였다. 항자력은 직류 B-H loop Tracer을 이용해서 800A/m 인가시의 자속밀도와 1600A/m 인가시의 항자력을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 금속용고 조직 및 열처리 조직

사진 1(a)는 Fe-6.5wt%Si 강판의 단면조직으로, 제조시 박판의 양면에서 동시에 냉각되었기 때문에 박판 표면에서 박판면에 거의 수직으로, 박판의 두께 방향 중앙부를 향하여 용고가 이루어졌음을 알 수 있다. 용고양상은 물과 접촉한 표면에서부터 초기 핵생성영역(fine structure), 세포상조

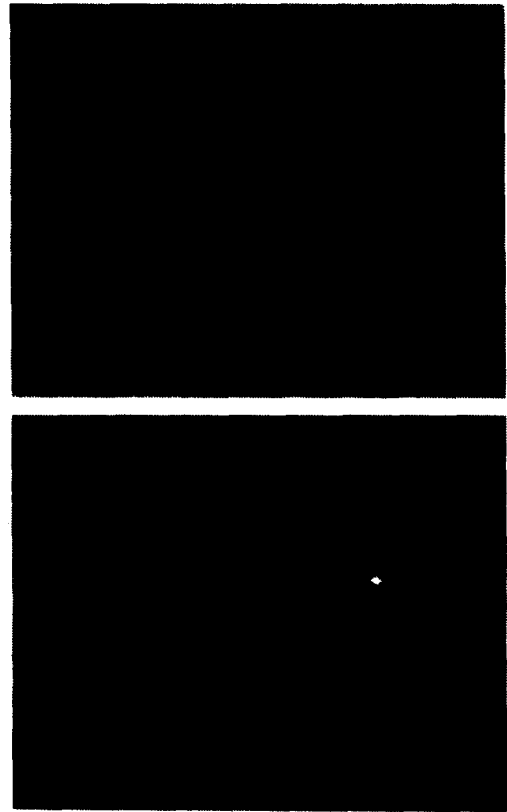


Photo. 1 Optical micrographs of Fe-6.5wt%Si alloy.

- (a) Rapidly solidified.
- (b) Heat treated at 1150°C for 1hr in vacuum.

직의 성장영역(cellular growth), 미세 수지상 형성영역(fine dendrite) 그리고 박판 중앙에서는 충돌에 의한 결정립(equiaxed grain)의 형성을 볼 수 있다.

용고조직이 세포상에서 수지상으로 천이된 것은 시료의 중앙 부위로 갈수록 G/V값이 작아져 고액 계면의 안정성에 기인된 것으로 생각된다¹⁴⁾. 또한 세포상 조직 및 수지상 조직의 성장 방향이 일정하지 않은 것은 용탕이 롤 사이로 주입될 때 롤 간격에 pool이 발생하여 용탕과 롤면에 접하는 각도가 다르고, 용탕 각부의 온도차에 의해 조직의 성장조건이 다르기 때문으로 해석된다.

급속응고된 고규소강판의 냉각속도는 1차 수지상 간격을 측정하여 Kishitaga's equation¹⁵⁾에 의해 구하였다.

$$d_1 = a[mC(k-1)]^{1/6}/V^{1/2}$$

- 여기서 d_1 은 1차 수지상 간격(μm)
- m 은 액상선 구배($-20^\circ\text{C}/\text{wt}\%$)
- c 는 용질농도(6.5wt%)
- k 는 평형분배 계수(0.68)
- a 는 $110\mu^\circ\text{C}^{1/3}/\text{sec}^{1/2}$
- v 는 냉각속도(K/sec)

본 연구에서는 1차 수지상 간격을 응고방향에 수직한 면에서 20개의 수지상 간격을 측정하여 평균을 구한 결과 수지상 간격은 $5\sim 7\mu\text{m}$ 이었으며, 구배 m 은 $m = (\text{Te}(\text{Co}) - \text{Te}) / (\text{Co} - \text{Ce})$ 에서 기울기를 구하였다. Fe-6.5wt%Si 합금의 (Te(Co))는 1390°C , Te는 1434°C , Co는 6.5wt%Si로 하였으며 상수 a 는 Fe-6.5wt%Si 수지상 간격에 의해서 냉각속도를 구한 Kishitaga식에서 인용하였다. 본 연구의 Fe-6.5wt%Si 강판의 냉각속도는 10^3k/s 범위를 갖는다.

사진 1(b)는 열처리후의 단면조직으로 열처리에 의해 급속응고 조직이 재결정 및 입자성장이 이루어져 있음을 알 수 있다. 일반적인 규소강판은 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 범위에서 재결정이 시작되어 판 두께의 2~3배 정도까지 결정립이 성장하는 것으로 보고되고 있다¹⁶⁾. 즉, 정상적인 입자성장은 재결정입자의 크기가 증가해 결정면의 계면에너지를 감소시키는 과정이므로, 판 두께 이상의 결정립으로 성장하기는 어렵다. 그러나 사진에 보는 바와 같이 결정립의 크기가 판 두께보다 훨씬 크게 성장한 것은 이상적(異常的)인 결정립 성장과정이라 할 수 있으며, 이는 정상적 입자성장이 완료한 다음 결정입자 중 직경이 다른 것에 비해 2배 이상 조대한 소수의 결정립이 급속히 성장하여 다른 결정립을 잠식했기 때문이다. 이와 같은 이상 결정립 성장과정은 표면 에너지가 작은 결정면이 박판 표면에 평행하게 성장하는 우선방위를 형성시킨다. 또한 표면

에너지가 작은 결정면이 박판 표면에 평행하게 성장하는 우선방위를 형성시킨다. 또한 표면 에너지가 거의 같은 경우에는 큰 결정립이 작은 결정립을 잠식하여 성장한다. 사진에서 결정립의 경계면이 직선적이 아닌 것으로 보아 결정립이 성장중이라는 것을 알 수 있다. Fe-6.5wt%Si 강판은 (100)면 또는 (110)면에 평행한 집합조직을 나타내며, 이들 집합조직 형성에 관해서는 결정의 계면에너지뿐만 아니라 결정면의 표면에너지가 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다¹⁷⁾.

그림 1은 Fe-6.5wt%Si강판의 급속응고된 상태 및 열처리된 상태의 X-선 회절 도형으로 급속응고 상태(a)에서는 $\alpha\text{-Fe}$ 구조에 의한 peak와 Fe_3Si 구조($\text{DO}_3\text{-type}$)에 의한 peak가 나타났다. 그러나 열처리후의 상태(b)에서는 급속응고 상태와는 다른 특징을 보인다. (110)면의 우선배향에 따른 (110)[hkl]집합조직이 형성되어 (110)면의 반사강도가 증가하였으며 (200)면에 의한 반사는 관찰되지 않는다. 진공 열처리에 의해 (110)면이 우선적으로 성장하는 원인은 규소철 합금과 같은 체심입방구조를 갖는 금속은 고진공 분위기에서는 결합원자간 거리가 가장 짧은 (110)면의 표면에너지가 가장 낮기 때문에 (110)면을 갖는 결정립의 성장이 일어난다¹⁸⁾. 또한 급속응고 상태와 같이 Fe_3Si 구조

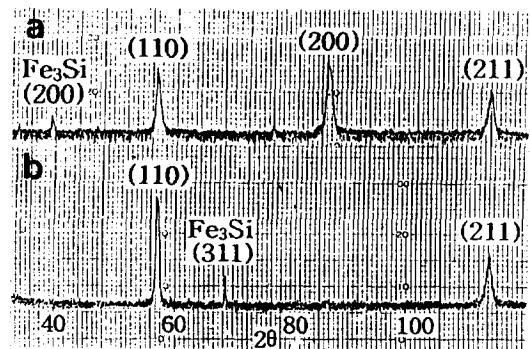


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Fe-6.5wt% Si alloy.
 (a) Rapidly solidified.
 (b) Heat treated at 1150°C for 1hr in vacuum.

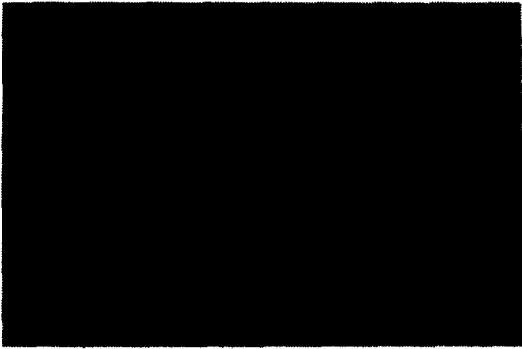


Photo. 2 Diffraction pattern with the [011] zone axis and HREM image of heat treated Fe-6.5wt%Si alloy.

에 의한 peak가 관찰되나 (110)[uvw]집합조직의 형성에 의해 (311)면에서 반사가 관찰된다. 사진 2는 열처리한 Fe-6.5wt%Si 강판의 [011] 입사에 의한 전자회절도형과 고분해능상으로, 전자회절도형에는 불규칙 bcc의 기본격자 반사 외에도 DO_3 -type의 규칙격자 반사들(111, 200등)이 관찰된다. 이에 대응하는 고분해능상에는 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 및 $[1\bar{1}1]$ 방향을 따라서 Fe_3Si 의 (111)면 간격에 대응하는 약 0.33nm의 간격을 갖는 밝은 점(bright point)들이 전 영역에 규칙정연하게 배열되어 있는 것을 볼 수 있다. Swann 등¹⁹⁾에 의하면 $A_2 \rightarrow B_2 \rightarrow DO_3$ 의 변태과정 중 $A_2 \leftrightarrow B_2$ 규칙화는 T_c 이하의 온도에서 모두 균일하게 일어난다. 그러나 $B_2 \leftrightarrow DO_3$ 규칙화는 T_c 이상의 온도에서는 spinodal 분해 등 비고전적 방법에 의해 진행되며 T_c 이하의 온도에서는 핵생성 및 성장기구에 의해 진행된다. Fe-6.5wt%Si 합금의 경우 B_2 변태 후 DO_3 상이 석출하여 매우 조대한 결정립으로 성장한 것으로 해석된다.

3. 2 자기적 성질

As cast상태의 고규소철 합금은 사진 1(a)에서 볼 수 있듯이 조직이 매우 미세하며, 또한 제조시 용력에 의해 많은 전위자들이 도입된다. 진공중 열

처리에 의해 결정립들은 사진 1(b)와 같이 크게 성장하며, 이와 같은 결정립 크기의 변화는 합금의 자기적 특성과 밀접한 관계가 예상된다. 그림 2는 Fe-6.5wt%Si 합금의 열처리온도에 따른 항자력의 변화를 조사한 결과이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 항자력이 감소하여 1150°C(1hr)에서 진공열처리한 Fe-6.5wt%Si 합금은 50Hz, 15KGauss에서의 항자력은 0.51Oe를 나타낸다. 이것은 시료의 열처리온도에 따른 조직(사진 1)에서 본 바와 같이 열처리 온도가 고온으로 증가함에 따라 결정립의 조대화 및 B_2 기지 내에 DO_3 상이 석출(사진 2)하기 때문에 항자력이 감소된 것으로 고찰된다.

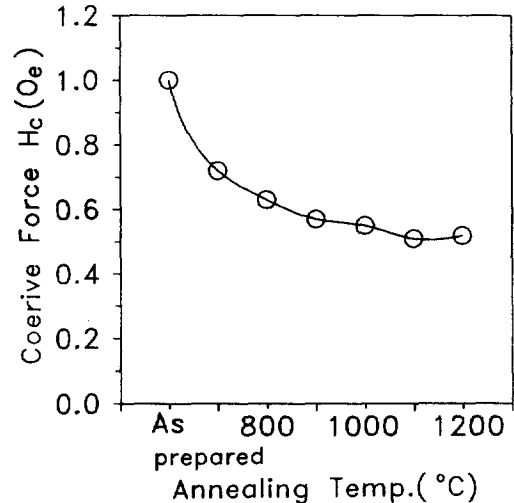


Fig. 2 Annealing temperature dependence of the coercive force at the magnetic induction of 15,000gauss and the frequency of 50Hz for the Fe-6.5wt%Si alloy.

이와같이 결정립의 크기가 증가함에 따라 항자력이 감소하는 현상에 대해서 정성적으로 다음과 같이 설명할 수가 있다²⁰⁾. 입계를 사이에 둔 2개의 결정립에서는 통상 그 결정자기 이방성의 자화용이축의 방향이 다르다. 이 때문에 입계부근에서는 자극이 생기고 그것에 의해 정자(鄭磁)에너지가 발생한다. 한편 결정립의 크기가 증가하면 입계의 총면적이 감소하기 때문에 자극의 밀도 및 정자에너지

지가 감소하여 항자력이 감소한다. 실험적으로 결정립의 크기와 항자력은 반비례하는 것으로 알려져 있으며, 평균 결정립 크기의 역수에 대한 항자력의 변화율은 결정자기 이방성 정수의 1/2승에 비례한다²¹⁾. 규소철 합금과 같이 결정자기 이방성이 큰 재료는 결정립의 크기가 항자력에 큰 영향을 미치게 되며, 항자력을 감소시키기 위해서는 결정립의 성장이 매우 중요하다.

4. 결 론

쌍롤법을 이용하여 제조한 Fe-6.5wt%Si 강판에 대하여 X-선 및 전자현미경을 이용하여 미세조직의 변화를 관찰하고, 자기적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) 급속응고상태의 조직은 표면으로부터 초기 핵 생성영역(fine structure), 세포상조직(cellular), 수지상조직(dendrite), 등축정(equiaxed grain) 조직이 형성된다.

2) 급속응고시 냉각속도는 약 10^3K/sec 이었다.

3) 1150°C 에서 1시간 동안 진공열처리한 조직은 이상결정립 성장에 의해 조대화 되며 (110) 집합조직을 형성하고 B_2 기지 위에 Fe_3Si 상이 석출하였다.

4) 열처리된 강판의 항자력은 0.51Oe이다.

후 기

본 연구는 1993년도 포항종합제철주식회사의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 日本鐵鋼協會：鐵鋼材料便覽 (1967)814

2. N. P. GOSS : U. S. Patent. 1(1934)68
 3. T. Taguchi and A. Sakakura : Acta. Met., 14(1966)405
 4. R. C. Hall : J. Appl. Phys., 30(1969)816
 5. W E. Ruder : Proc. Ire., 30(1942)437
 6. K. Narita, Me. Enokizono, M. Teshima and Y. Morii : J. Magn. Mat., 19(1980)143
 7. 大森豊明：전자전기재료 마ニアル (1983)419
 8. P. Duwez : Trans. ASM, 60(1967)607
 9. M. J. Tenwick and H. A. Davies : Rapidly Quenched Metals, (1985)1639
 10. 少氣史男, 少決三子晴, 涉谷晴, 鐵と鋼 (1985) A229
 11. I.E. Collins : Canadian Metallurgy Quarterly, 21(1986)59
 12. J. Ishihara and I. Ikuta : J. Jpn Inst Metals, 46(1982)94
 13. 吳明錫 外 3名：韓國鑄造工學會 第8卷 第1號 (1988)34
 14. S. C. Hung, R. P. Laforce, A. M. Pitter and R. P. Goehner : Metall. Trans., 16A(1985) 1773
 15. 岸武勝彦, 本平：鐵と鋼 63(1967)425
 16. G. Facaros and R. G. Aspeen : J. Appl. Phys. 33(1962)1220
 17. K. FASTER, J. J. Kramer and G. W. Wiener : Trans. Metal. Soc. AIME, 227(1963)1963
 18. F. Assums, K. Detert and G. Ibe : Z. Metallked 48(1957)344
 19. P. R. Swann, L. Gramas and J. H. Bucher : AIME, NY (1972)61
 20. 近角聽信, 太田惠造, 安達健五, 津屋昇, 石川儀和編：滋性體 ハント"フック (1982)1070
 21. F. Nagashima : Berichte Arbeitsgem, Ferr-amag. (1959)148