

화학기상증착에 의한 Fe-6.5wt%Si철심재료의 특성평가

윤재식* · 김병일 · 박형호* · 배인성* · 이상백**

순천대학교 재료금속공학과

*화유금속 소재 연구소

**순천대학교 자동차 부품 및 소재 연구 개발센터

Characteristics of Fe-6.5wt%Si Core Material by Chemical Vapor Deposition Method

Jae Sik Yoon*, Byung Il Kim, Hyung Ho Park*, In Sung Bae* and Sang Back Lee**

Material Science and Metallurgical Engineering Suncheon National University

*Korea Research Institute of Rare Metals

**Research and Development Center for Automobile Parts and Materials

(2001년 1월 1일 받음, 2001년 1월 1일 최종수정본 받음)

초 록 6.5wt%Si 강판은 낮은 철손실, 고투자율 그리고 자왜가 거의 0으로 우수한 자성재료로 잘 알려져 있다. 본 실험에서는 화학기상증착 (Chemical Vapor Deposition) 으로 6.5wt%Si 강판을 만들었다. 이 과정은 튜브 노내에서 실리콘의 함량이 낮은 Si강판에 SiCl₄가스를 반응시킨다. 이때 SiCl₄가스에서 분해된 Si의 원자들은 모재인 강판 표면에 증착되어 표면에 Si가 풍부한 층을 형성한다. 마지막으로 고온에서 확산과정을 통하여 모재 내부로부터 실리콘의 함량이 균일한 강판을 얻을 수 있다. 0.5mm 두께를 갖은 6.5wt%Si 강판의 철손실은 고주파수에서 약 8.92W/kg를 나타냈으며 투자율은 53,300으로 일반 실리콘강판, 즉 2.5wt%Si 강판의 투자율은 37,100보다 약 두배 가량 증가하였다. 또한 기계적인 특성을 평가하기 위해서 일반 6.5wt%Si강판과 773K의 온도에서 수시간 열처리한 강판을 인장실험 하였다. 따라서 수 시간 열처리한 시편에서 연신율이 증가함을 알 수 있었으며 파단면을 관찰한 결과 입계파단면이 현저히 감소했음을 알았다.

Abstract It has been well known that 6.5wt% Si steel sheets have excellent magnetic properties such as low core loss, high maximum permeability and low magnetostriction. In this work, we studied a method for producing 6.5wt% Si steel sheets using a chemical vapor deposition (CVD) method. The following is the procedure adopted in this work to produce 6.5wt% Si steel sheets; SiCl₄ gas is applied onto a low content-Si steel sheet placed in a tube furnace. Silicon atoms resulted from the decomposition of SiCl₄ are permeated through the surface of the steel sheet. Finally, by the diffusion process maintaining it under a high temperature the silicon atoms diffuse uniformly into the sheet. Through this process, 6.5wt% Si steel sheets can be obtained. The manufactured Fe-6.5wt% Si steel sheet with a thickness of 0.5mm exhibited a high frequency core loss (W_{21k}) of 8.92 W/kg. Its permeability increased from 37,100 to 53,300 at 1 tesular(T). The mechanical properties of the manufactured steel sheets were also estimated and the result showed that the workability was significantly improved by annealing in vacuum at 773K. Increased plastic deformation was also observed prior to fracture and the amount of grain boundary rupture was reduced.

Key words: Chemical Vapor Deposition, Soft Magnetic, Permeability, Iron Loss, Magnetostriction, Plastic Deformation

1. 서 론

규소강판은 전기기기의 철심재료로서 매우 중요한 소재 중의 하나이다. 변압기, 발전기, 모터, 스위치 전원 등의 철심 재료로 사용되고 있으며 수요가 매년 증가하며 종류 및 용도도 다양화되고 있다. 최근 전기기기의 고 효율화, 소형 화를 목적으로 작동주파의 고주파화가 진행되고 규소강판 도 뛰어난 고주파 자기 특성이 요구되고 있다. 규소강판은 Fe와 Si의 합금으로 Si의 첨가에 따라 전기저항이 증가하고 자기 특성은 향상되며 특히 Si 함량이 6.5%가 되면 큰 전기 저항을 가지기 위해서 와전류 손실 (current loss)은 작아지고 고주파 철손실 (iron loss)이 감소하며 자왜 (magnetostriction)가 0이 된다.^{1~3)} 하지만 실리콘 함량이 4%

이상으로 되면 기계적 성질은 극적으로 감소하고 일반 전기 강판과는 달리 너무 취약하여 6.5wt%Si강판을 열-냉간 압연하기가 매우 어렵다.

최근 전기, 전자기기의 고주파화 추세에 따라 수반되는 에너지 손실도 그만큼 더 커지고 있다. 일반적으로 고주파 영역에서 사용되는 전기 강판에는 우수한 여자(余磁) 특성과 함께 작은 와전류 손실이 요구되는데 주파수가 증가할수록 철손실(이력손실과 와전류손실)중에서 와전류 손실이 차지하는 비중이 커지므로 철손실이 증가한다. 따라서 고주파 영역에서 사용되는 재료에 대해서는 두께를 감소시키거나 비저항을 증가시켜 와전류손실을 감소시켜 왔다. 이러한 고주파용 재료로는 6.5wt%Si강판이 주목되고 있으며 소음이 적고 낮은 철손실로 인하여 고주파 영역에서 사용이 불

가피하다.^{4,5)} 따라서 수년에 걸쳐 압연, 급냉, 실리콘화 방법을 통하여 6.5wt%Si 강판을 생산하였지만 6.5wt%Si 강판은 열-냉간 압연이 불가능하므로 일본 NKK에서는 일반상업용 6.5wt%Si 강판을 제조하기 위한 연속 CVD 실리콘화 생산라인을 완성하였으며 100t/month이상을 생산하고 있다. 하지만 국내에서는 수요에 비해 제조 과정이 복잡하고 생산비가 고가이므로 철심재료로 일반 3.0wt%Si 강판을 사용하고 있다.

최근에 6.5wt%Si 강판의 저철손, 저자왜 등의 우수한 특성이 대두되므로써 관심을 모으고 있으며, 6.5wt%Si 강판을 생산하는데 가장 효과적인 방법이 CVD법으로 알려져 있다. 따라서 본 실험에서는 CVD (Chemical Vapor Deposition) 법을 이용하여 6.5wt%Si강판을 제조하였으며 자성 특성 및 기계적 성질에 대해서 연구하였다.

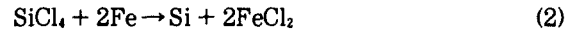
2. 실험 방법

2.1. 실리콘화 과정

그림 1에 화학기상증착 (CVD) 방법으로 6.5wt%Si 강판을 제조하는 과정을 설명하였다. 냉간 압연이 가능한 저Si 강판 (2.91wt%Si) 을 먼저 0.5mm의 두께로 압연한 후 불활성 (N₂) 분위기에서 고온으로 가열한다. 가열된 모재 표면에 silicon tetrachloride (SiCl₄) 가스를 carrier gas인 N₂ 와 함께 장입하고 화학증착반응 및 확산 반응을 통하여 6.5wt%Si화가 이루어진다. 이 반응은 식 (1)과 같다.⁶⁾



식 (1)에서 보는 바와 같이 강판의 Fe는 SiCl₄가스의 Si와 치환되어 모재에 Si이 증착된 후 실리콘이 부화된 Si-rich 표면층이 형성된다. 다음에 재료를 불활성 분위기 내에서 고온으로 유지시키면 표면의 Si-rich 층의 실리콘이 강판의 중심부로 균일하게 확산된다. 이 과정에서 Si의 농도는 반응시간, 반응온도, 반응가스 농도, 반응가스 유량등에 의해서 좌우된다.



CVD반응에 의해서 모재표면에 형성된 매우 안정된 금속간 화합물인 Fe₃Si, 즉 Si-rich 층은 강판내부로 확산되며 확산되기 위해서는 식 (2)와 같이 Fe와 상호 교환되는 치환형 반응으로 치환된 Fe원자는 반응가스중의 Cl₂와 반응하여 FeCl₂의 회색분말을 형성하여 배기된다.⁶⁾ 반응중에 형성된 미세한 FeCl₂의 회색분말은 매우 미세하므로 반응가스와 carrier gas의 유속에 의해 모재와 분리되며 반응관 내의 벽에 잔류하거나 일부는 배기계로 배기된다.

2.2. CVD처리 설비

그림 2에서 화학증착에 의한 Fe-6.5%Si철심재료의 제조 장치도는 원료공급계, 화학증착 반응계 및 확산, 배기계로 분류된다.

원료공급계는 유량계, 기화기, SiCl₄(l) 저장용기, 가열순환장치, 진공 배기계 등으로 구성되어있다. 기화된 SiCl₄(g)는 bubbling gas(N₂)와 함께 반응로로 공급되며 이때 가열된 기체 SiCl₄가 응축되지 않도록 이송관은 모두 SiCl₄(g)의 끓는점보다 약간 낮은 50℃로 유지하였다. 또한 유

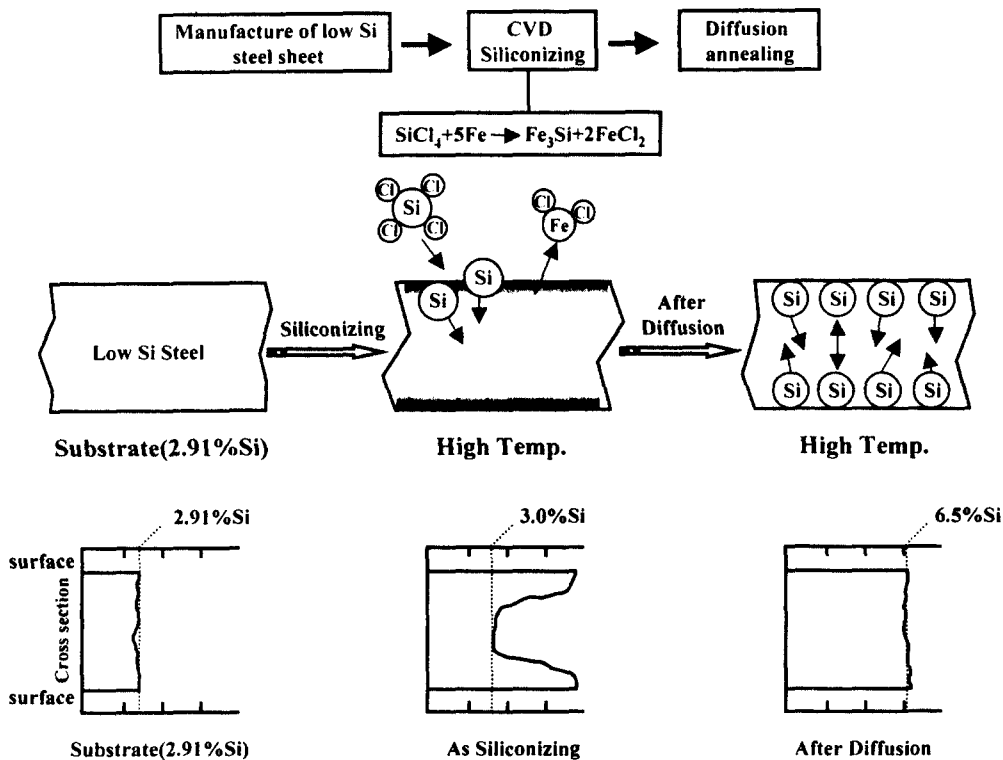


Fig. 1. Principle of siliconizing for manufacturing 6.5wt%Si steel sheet.

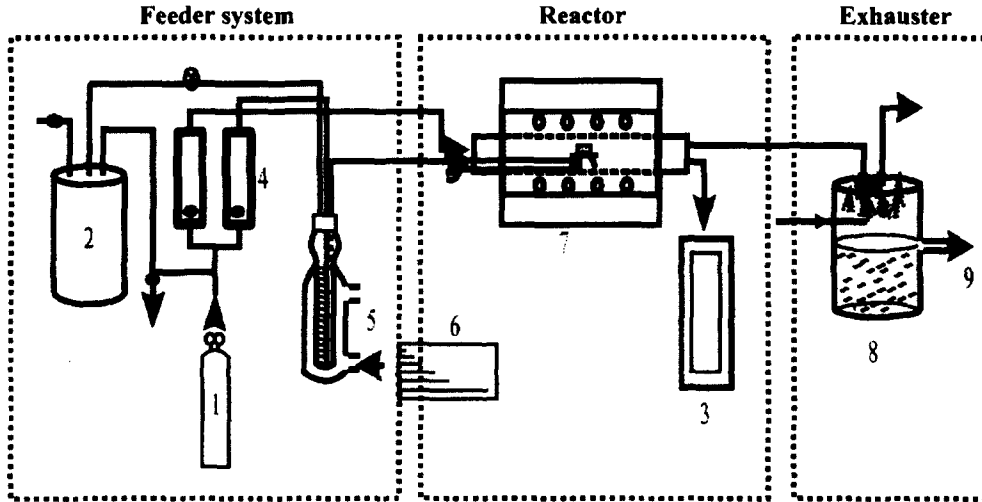


Fig. 2. Schematic diagram of chemical vapor deposition equipment for siliconizing
 1. N₂ gas 2. Reservoir of SiCl₄ 3. Vacuum pump 4. Flow meter 5. Vaporizer
 6. Hot water 7. Tube furnace 8. Scrubber 9. Exhaust gas

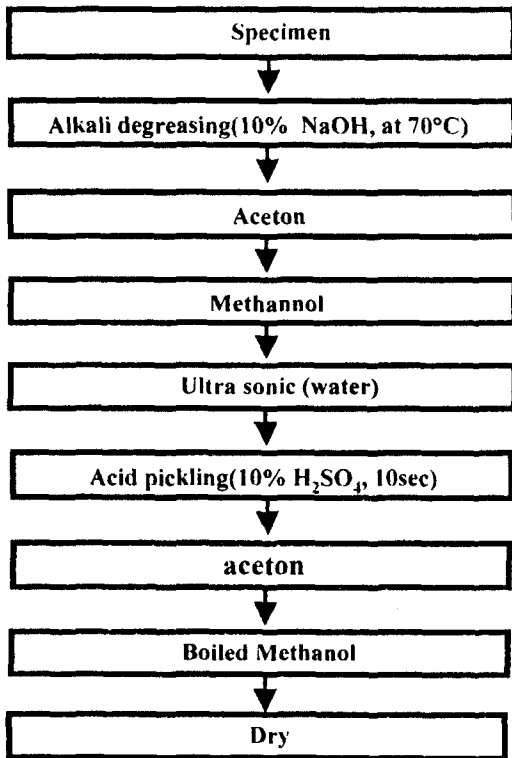


Fig. 3. Flow chart of pre-treatment on specimens before CVD process.

량은 flow meter와 반응실내의 혼합기체 (N₂+SiCl₄) 농도를 조절하기 위해 by-pass 가스용 flow meter를 사용하였다. 로터리펌프를 설치하여 SiCl₄ 저장탱크 및 glove box의 진공 및 분위기를 유지하였으며 반응로 내부로 이송된 SiCl₄와 N₂ 혼합기체는 소정의 반응온도에서 소정의 시간반응이 진행된 후에 모재에 증착된 Si 입자가 모재내부로 확산, 침투되도록 설계, 제작하였다. 반응관은 siliconite tube furnace내에 직경 50mm, 길이 1000mm인 석영관을

사용하였으며 반응실 입구와 출구쪽은 실리콘 고무로 밀폐시켰다. 반응실험이 진행되기 전에 먼저 모재 (Fe-2.91% Si)를 자체 제작한 시편 홀더위에 장착시키고 CVD 반응 및 확산반응에서 확산반응의 온도를 정확히 측정하기 위하여 열전대를 모재 하단에 위치시켰다. 출구쪽에 연결된 진공펌프를 이용하여 반응실 내부를 충분히 진공으로 유지한 후 수차례 N₂ 가스로 퍼징을 하였다. 또한 반응로에서 배출된 가스, 즉 반응물 FeCl₂나 미반응 SiCl₄, Cl₂ 등은 외부로 배출되어야 하지만 이러한 물질이 대기중에 노출되면 인체에 미치는 해는 물론 대기오염 등의 심각한 문제가 수반된다. 따라서 반응로를 거쳐 나온 가스는 직경 500mm, 높이 800mm의 아크릴로 제작된 scrubber를 통해서 물과의 반응으로 중화되어 대기중으로 배출하였다.

2.3. 시편준비 및 전처리

본 실험에서 사용된 시편은 포항제철(주)에서 생산되고 있는 무방향성의 2.91%Si강판을 사용하였다. 시편은 길이에 따라 Si의 증착량을 측정하기 위하여 인장시험편 (10×38×0.5mm, 평행부 14mm)을 제작하였으며 Si 증착 후 파단면을 따라 증착량을 측정하였다. 또한 50×50×0.5mm로 가공한후 철손실 및 자기적 성질을 측정하였다. 증착실험 전에 시편 전처리 과정을 그림 3에 나타내었다.

2.4. 자성측정

자성측정기는 독일의 Brockhaus Messtechnik사의 모델 DEM25K 장비로 측정능력은 Hmax가 20000A/m이다. 측정방법은 50×50mm되는 시편을 압연방향과 압연방향에 직각방향의 자성을 각각 측정하여 그 평균값으로 사용하였다. 입력변수로는 시편의 무게, 두께, 밀도 (substrate는 3%Si강판으로 7.69g/cm³, 6.5%Si 강판은 7.49g/cm³), 주파수 등이다. 6.5%Si 강판은 두께에 따라 철손실 및 투자율이 다르다. 따라서 본 실험에서는 0.5mm 두께이며 1T-50Hz, 1T-400Hz, 0.2T-1kHz, 1T-1kHz로 각각 철손실 및 투자율을 측정하였으며 투자율은 같은 grain내에서

도 자구가 다르기 때문에 여러 grain에서 측정한 후 평균값으로 하였다.

2.5. 미세구조 및 기계적 특성

증착실험 후 모재표면의 미세조직을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(HITACHI S-3500N)을 이용하여 자구를 관찰하였으며 인장실험 후 파단면을 관찰하였다. 또한 Fe-6.5wt%Si 강판에서 열처리를 하기전 시편과 773K에서 3시간 열처리를 한 시편을 각각 인장실험을 실시하여 기계적 성질 및 파단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SiCl₄가스 유량조건, 반응시간, 확산시간에 따른 실리콘 농도변화

CVD법에 의한 Fe-6.5wt%Si 침식재료의 제조에서 모재로 사용하는 Fe-2.91wt%Si 강판을 사용하였다. 그림 4는 Fe-Si 합금에 대한 평형상태도에서 $\gamma \rightarrow \alpha$ 상의 변화는 Si농도가 약 2.5wt%이하에서 발생한다. γ 상의 확산속도는 α 상보다 느리며 가열도중에 상변태가 발생할 수 있으므로 Fe금속에 대한 조직변화를 고려해야 한다. 따라서 2.5wt% Si이하를 함유한 강은 CVD법으로 고규소강판을 제조하는데 사용될 수 없다. 또한 CVD반응으로 Fe₃Si중의 Si가 강판내부로 연속적으로 확산이 일어나지 않으면 표면에서 SiCl₄와 반응하는 Fe원자는 소모되고 모재내부에 공공을 형성한다. 그러므로 CVD반응과 확산속도를 증가시키기 위해 높은 온도에서 반응시켜야 한다. 그림4에서 강의 용점은 14wt%Si 조성에서 1250℃까지 Si함량이 증가함에 따라 감소한다. 결과적으로 1250℃이상의 온도에서 CVD반응이 일어나면 Fe₃Si층이 일부 용해되므로 CVD처리 온도는 1250℃를 초과해서는 안되며 적절한 반응온도를 선택하여 1200℃에서 본 실험을 하였다.

Si를 증착시키기 위하여 공급계의 SiCl₄(l)를 반응계로 공급하면서 carrier gas인 N₂의 유량에 따라 SiCl₄(l)의 기화온도와 SiCl₄(l) 기화량을 조사한 결과는 그림 5와 같다. 이때 bubbler의 주위온도에 따라 N₂가스의 유량을 증가시키므로써 모든 온도구간에서 직선적으로 SiCl₄의 공급속도가 증가하였으며 특히 기화온도가 높을수록 공급량이 증가하였다. 하지만 SiCl₄가스의 공급량이 너무 많으면 반응존내에서 큰 와류로 인해서 시편내에 균일한 Si증착을 방해하므로 SiCl₄가스의 양과 carrier gas량을 적절히 조절할 필요가 있다. 따라서 본 실험에서는 bubbler의 분위기 온도를 45℃로 유지하고 carrier gas인 N₂의 유속을 200 ml/min로 하였을 때 SiCl₄의 기화량은 1.5ml/min였다.

CVD반응에 있어서 SiCl₄ 즉 반응가스의 농도 및 반응시간, 확산시간 등이 중요한 요소로 나타난다. Si의 생성량은 carrier가스 유량에 의해 좌우된다. 유속이 증가함에 따라 Si의 양도 증가한다. 그림 6과 같이 시편주위에서 반응속도에 따른 효과는 유속을 증가시키므로써 반응중에 부산물인 FeCl₂의 생성이 억제될 뿐만 아니라 Si의 균일한 증착을 방해하는 반응가스와 모재에서 형성된 boundary layer를 최소화함으로써 시편전체에 균일한 Si을 증착할 수 있다. 그

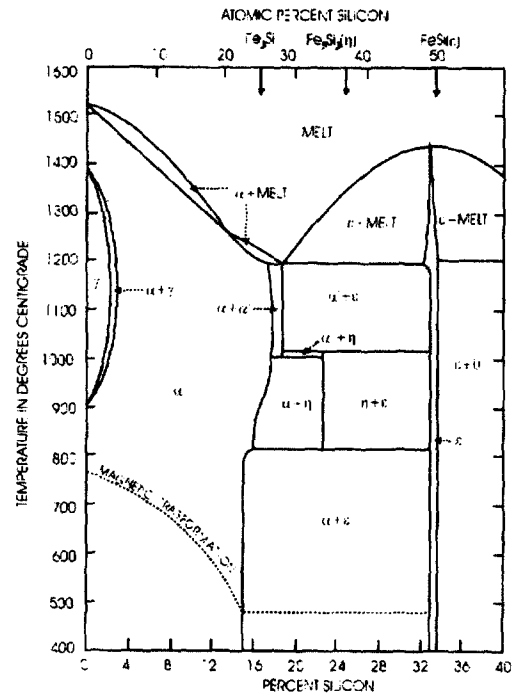


Fig. 4. Fe-Si alloy phase diagram.

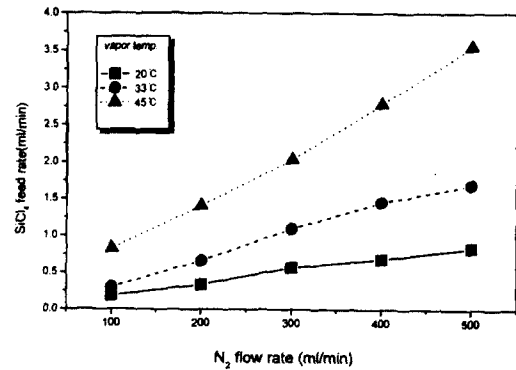


Fig. 5. Relationship between SiCl₄ feed rate and N₂ flow rate with vapor temperature.

림 6(a)에서 보는 바와 같이 반응가스는 모재와 만나 큰 경계층을 형성하므로 ○부분에서는 와류로 인하여 급격히 속도가 감소하며 형성된 FeCl₂가 모재표면에 남아 더 이상 Si의 침입을 방해한다. 따라서 본 실험에서는 (b)와 같이 모재주위에 홀더를 설치하여 반응가스의 와류로 발생하는 경계층을 최소화하였다.

따라서 본 실험에서는 반응온도 및 확산온도는 1200℃에서 가스유량, 반응가스의 속도와 확산시간에 따른 실리콘 증착량의 변화를 그림 7에 나타내었다. 그림 7에서 보는 바와 같이 가스유량을 200ml/min으로 하고 반응시간을 20분으로 하였을 때 확산시간에 따른 실리콘의 양의 변화를 나타낸다. 확산시간이 30분인 경우는 Si가 전혀 침투되지 않은 상태이며 확산시간이 60분일 때 본 실험의 목표치인 6.5%Si이 깊이방향으로 균일한 강판을 얻었다.

3.2. 자성특성

Fe-6.5wt%Si 침식재료는 우수한 연자성 특성을 가지고

Table 1. Magnetic properties of 6.5%Si steel sheet.

Material	Thickness (mm)	Flux Density (T)	Permeability (μm)	Iron Loss			
				$W_{10/50}$	$W_{10/400}$	$W_{2/1k}$	$W_{10/1k}$
2.91%Si	0.5	1.0	37,100	2.514	72.2	32.83	310.2
		0.2					
6.5%Si		1.0	53,300	1.69	35.6	8.92	118.1
		0.4					

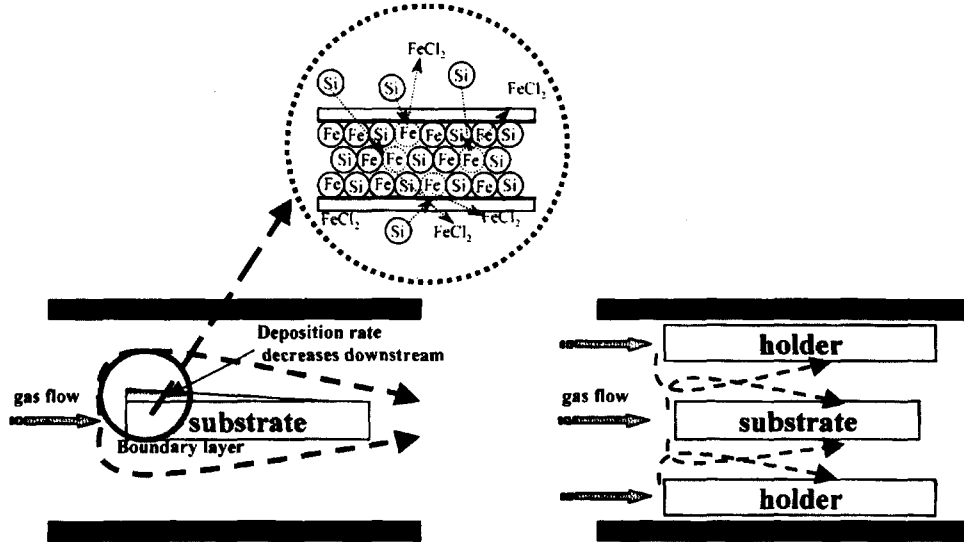


Fig. 6. Control of deposition uniformity.

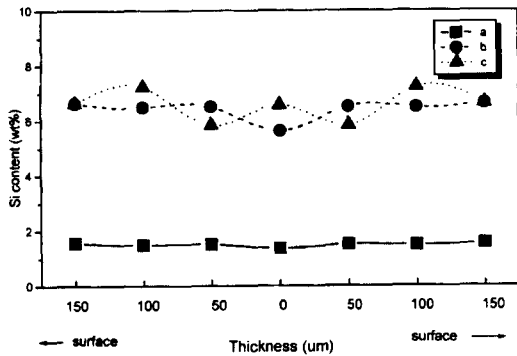


Fig. 7. The relationship between Si content in cross sectional direction and diffusion time. (N_2 rate: 200ml/min, reaction time: 20min) (a) 30min (b) 60min (c) 120min

있다. 특히 전기저항은 이전에 사용하던 3wt%Si 강판에 비하여 약 2배정도 높고 와전류손실이 매우 작아 고주파 영역에서 철손실이 매우 감소한다.

그림 8은 두께 0.5mm, 6.5%Si 강판의 철손실과 투자율을 나타낸다. 사용주파수는 1T-50Hz, 1T-400Hz, 0.2T-1kHz, 1T-1kHz로 각각 측정하였다. 자기적 조건에 따라서 6.5wt%Si 강판의 철손실은 일반 2.91wt%Si 강판보다 현저히 낮게 나타났으며, 상용주파수에서 철손실, 즉 $W_{10/40}$ 에서 6.5%Si 강판은 35.6, 2.91%Si 강판은 72.2를 나타냈으며, $W_{2/1k}$ 에서 6.5wt%Si 강판은 8.92, 2.91wt%Si 강판은 32.8로 6.5wt%Si 강판의 철손실이 매우 낮게 나타났다. 따라서 Si함량이 6.5%가 되면 Si에 의하여 큰 전기저

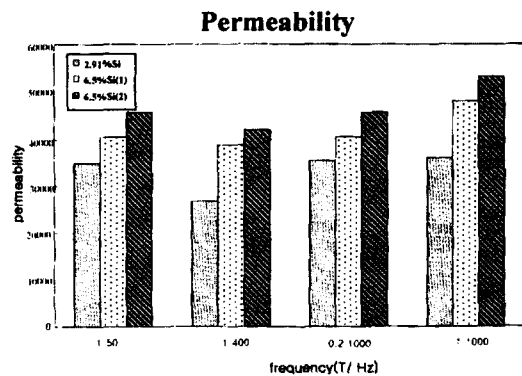
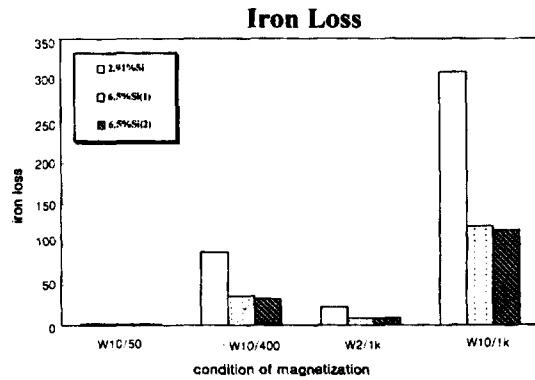


Fig. 8. Iron loss and Permeability of 6.5wt%Si steel sheet.

항을 가지기 위해서 와전류 손실은 작아지며 따라서 철손실

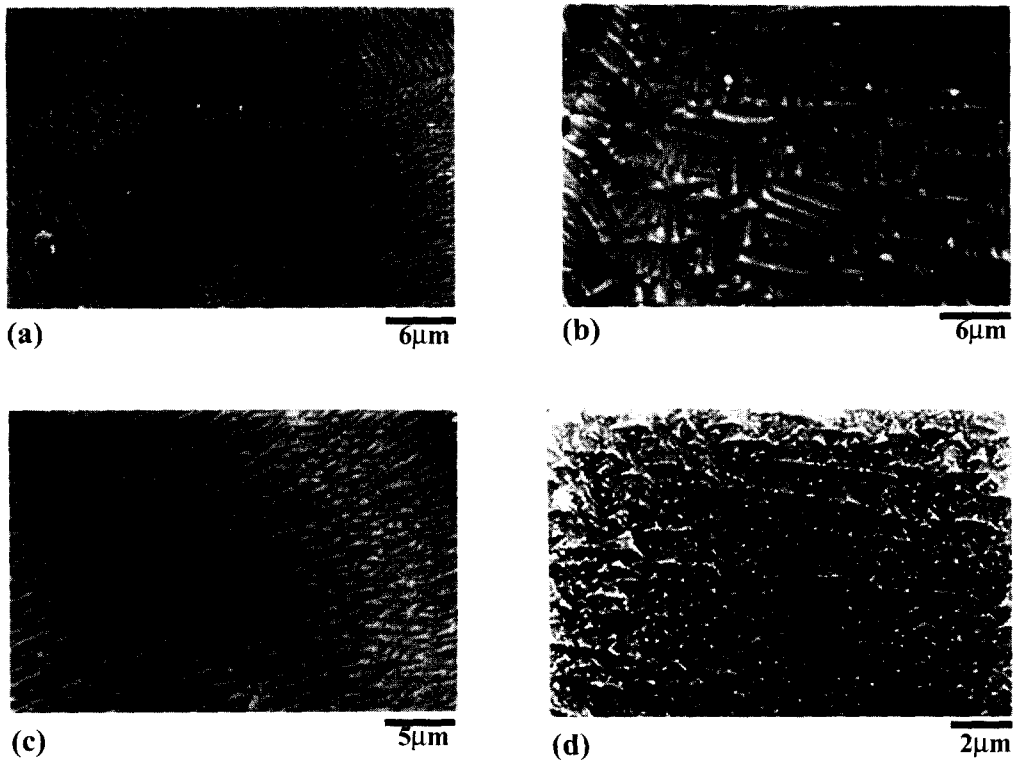


Fig. 9. SEM Photographs of magnetic domain pattern for polycrystal.

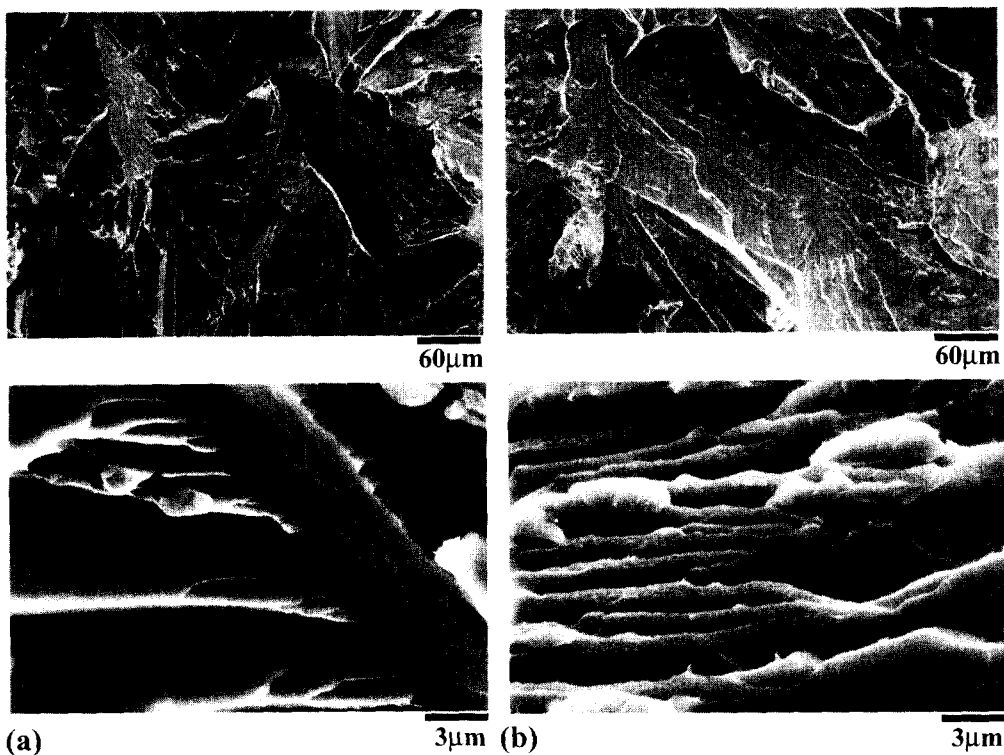


Fig. 10. Fractural surface of 6.5wt%Si(a) and annealed 6.5wt%Si(b) steel sheet.

이 감소한다.

그림 8에서 보는 바와 같이 투자율은 각 grain마다 자구가 다르기 때문에 여러 grain에서 각각 투자율을 측정하여 그 평균값으로 하였으며 6.5%Si 강판의 투자율은 53,300으로 나타났으며 2.91%Si 강판의 투자율은 37,100으로 6.

5%Si 강판에서의 투자율이 2배정도 증가하였다. 또한 고주파 영역으로 갈수록 투자율이 증가하였다. 표 1에서 다음의 철손실과 투자율을 나타낸다.

3.3. 미세구조 및 기계적 성질

연자성 재료의 자기적 특성은 자벽의 동적거동을 기초로

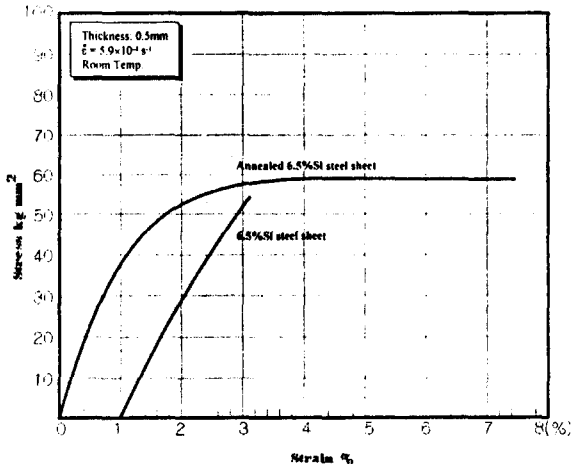


Fig. 11. Stress-Strain curve of 6.5wt%Si steel sheet.

한다. 자성재료의 발달은 많은 자구에 관한 연구를 통하여 진보하였다. 표면 폐쇄자구, 자벽 피닝 (pinning) 등과 같은 자기 현상은 고분해 SEM을 통하여 정적, 동적자벽 거동을 관찰할 수 있다.⁷⁾

(110) [001] 방위로 자구의 배열을 개선하고 유동자벽수를 증가시키고 자벽 피닝현상의 감소등과 같은 방향성 Si 강판을 제조할 수 있는 기술은 동적 자구패턴을 관찰함으로써 설명할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 CVD처리 후 시편의 표면 부분을 주사전자현미경으로 관찰하여 Fe-6.5wt%Si강판의 자구를 관찰하였다. 그림 9는 Fe-6.5wt%Si강판의 자구 모식도로서 주요 자벽의 방향과 폐쇄자구의 밀도는 grain마다 다르며 시료에 따라 다르게 나타나며 결정립이 (110) [001] 방위로 배열된 복합결정재료이다.

Fe-6.5wt%Si강판은 일반적으로 상온에서 매우 큰 취성을 나타낸다. 모재중에 Si의 함량이 증가함에 따라 취성과 파괴를 일으키며 또한 입계 내의 산소로 인한 공공이 재료가 파단될 때 취성파괴의 주요한 요인으로 생각된다.

그러나 강판의 표면이나 입계에서의 산화를 방지함으로써 연성이 있는 재료제조가 가능하다는 것이 입증되었다. 제조공정에서 산화는 고온 반응시에 생성된다. 로내의 산소 농도를 정밀하게 관리하는 것이 로내에서 강판의 산화를 제어하고 가공의 취약성을 보완할 수 있다.⁸⁾

그림 10(a)는 Fe-6.5wt%Si강판의 파단면을 나타내고 그림 10(b)는 773K에서 3시간 열처리한 시편의 파단면을 나타낸다. 그림에서 알 수 있는 것과 같이 열처리를 하지 않은 시편에서는 입계 파단면을 많이 볼 수 있으며 열처리 후에 입계 파단면이 급격히 감소하였다. 또한 고배율의 사진에서 보는바와 같이 열처리를 한 시편에서는 재료의 연성 파괴인 파단면에서 덩풀을 관찰하였다.

그림 11은 두 시료를 인장실험한 결과를 나타낸다. 변형 속도 ($\dot{\epsilon}$)가 $5.4 \times 10^{-3} s^{-1}$ 일 때 상온에서의 stress-strain곡선이다. 열처리를 하지 않은 시료는 소성변형구간 없이 σ 는 약 $55kg/mm^2$ 에서 파단 되었으며 열처리를 하고 난 후 연신율이 7.5%로 열처리를 하지 않은 시료보다 약 50~60% 증가하였다.

4. 결 론

Fe-6.5wt%Si 강판을 제조하기 위한 CVD반응실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

CVD반응은 온도가 높을수록 반응속도가 빨라 반응속도 측면에서 유리하기 때문에 반응온도 1200℃, carrier gas (N₂) 유량 200ml/min, by pass gas (N₂) 유량 1.5ml/min, 반응시간이 20min, 확산시간 60min에서 두께 0.5mm의 무방향성 2.91wt%Si 강판으로부터 균일한 6.5%Si강판을 제조할 수 있었다.

여러 자기 조건에 따른 철손실은 6.5%Si강판에서 현저히 낮게 나타났으며 루자율은 고주파 영역으로 갈수록 증가하였다.

Fe-6.5wt%Si 강판의 표면자구에서 다양한 자구의 형태를 관찰할 수 있었으며 압연방향에서 (110) [001] 방향으로 배열하고 고루자율, 저철손을 얻을 수 있었다.

Fe-6.5wt%Si 강판은 Si가 증가함에 따라 상온에서 매우 큰 취성을 나타낸다. 파단면은 입계 파단을 나타내며 취성파단면을 관찰할 수 있었다. 따라서 최적의 열처리 온도에서 열처리를 한 후 인장실험 한 결과 소성변형구간이 관찰되었으며 입계파단면이 급격히 감소하였음을 알 수 있었다. 또한 연신율은 7.5%로 열처리를 하지 않은 시편보다 약 60% 증가하였다.

감사의 글

본 논문은 과학기술부·한국과학재단 지정 순천대학교 자동차 부품 및 소재연구·개발센터 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며 본 연구를 위하여 각종 실험을 도와주신 포항제철 기술연구소 표면처리연구 그룹장 장삼규 박사님과 연구원 차상운 박사님께 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. G. L yudkovski, P. K. Rastogi, M. Bala, *J. Met.*, Jan. 18 (1986).
2. B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Material Addison-Wesley, Reading MA.* 493 (1972).
3. E. T. Stephenson: *J. Appl., Phys.* (1984).
4. H. Haiji, K. Okada, T. Hiratani, M. Abe, and M. Ninomiya, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 160, 109-114 (1996).
5. H. Ninomiya, K. Turu, A. Hiura, Y. Tanaka and Y. Masuda: *日本應用磁氣學會誌*. 14, 201 (1990).
6. R. H. Pry and C. P. Bean: *J. Appl., Phys.*, 29, 532 (1985).
7. M. Birsan, J. A. Szpunar, T. W. Krause and D. L. Atherton: *IEEE Trans. on Magnetics*. 32. No. 2 (1996).
8. M. Ishikawa, K. Okada, Y. Okami, K. Suzuki and Y. Takada: *NKK技報*. No.145 (1994).