

분말압연에 의해 제조된 인바(Fe-36Ni)판재의 열팽창 계수에 미치는 미세 가공 및 합금 원소 첨가 효과

이동원 · 정형식 · 박광호*
한국기계연구원 재료공정연구부
*(주)동부제강

Effects of Mn, Co Additions and Microporosities on the Thermal Expansion Coefficient of Powder Rolled Fe-36Ni Invar Strip

D. W. Lee, H. S. Chung and K. H. Park*
Korea Institute of Machinery and Metals, Materials Forming Lab.,
Changwon 641-010, Korea
*Dongbu Steel Co., Ltd.
(Received July 27, 1995)

ABSTRACT The effects of Mn and Co additions up to 0.6 and 2.0 wt% respectively and the amount of cold-rolled reduction on the thermal expansion coefficient (TEC) of powder rolled Fe-Ni Invar strips were investigated. The compacted strips were sintered, homogenized and cold-rolled to the final thickness of 0.8 mm, 0.65 mm and 0.4 mm. All the strips reached full density except the case of 0.8 mm sample which has a very few porosities. The interstitials which are well known to increase TEC were minimized to the level of 10 ppm C, S and N, O by the processing. TEC was found to decrease by increasing the cold reduction. The Mn content had little effect on the TEC. But in Fe-Ni-Co system, TEC decreased with Co content up to 0.4 wt% and then increased, yielding the minimum value of $0.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ at 0.4 wt% Co. This value is much lower than that of commercial Invar product. Such effect of Co is considered to be related with the maximum spontaneous-magnetostriction effect.

1. 서 론

인바합금(Fe-36Ni)은 상온에서의 열팽창 계수가 극히 작은 특성을 갖고 있어,¹⁾ 유리 봉착용(Glass Sealing), 공작기계의 위치제어용, 고화질 브라운관의 세도우 마스크 및 세도우 마스크의 열팽창 보정용 후크 스프링(Hook Spring) 등의 열팽창 조절 부품으로 광범위하게 사용된다.²⁾

인바의 상온 열팽창 계수는 약 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 일반 탄소강에 비해 약 10배 가량 낮다. 또한 온도-열팽창 관계 곡선에서, 저온에서는 온도증가에 따라 열팽창 계수의 증가율이 매우 작으며, 임의 온도 T_i (inflection temperature)를 기점으로 그 이상의 온도에서는 저열팽창 특성을 상실하여 급격히 열팽창하는 특성

을 갖고 있다.³⁾ 즉 저열팽창특성이 요구되는 용도로 사용될 경우 T_i 가 높을 수록 바람직하다고 할 수 있다. 인바의 열팽창 특성은 큐리온도(curie temperature, T_c)와 밀접한 관계를 갖고 있으며 그 이유는 큐리온도 이하에서는 강자성체를 나타내고 그 이상에서는 상자성특성을 띠는 자기적 성질을 갖기 때문이다. 즉 인바가 T_c 이하에서 저열팽창 특성을 갖는 이유는, T_c 이하에서 온도증가에 따라 나타나는 자발 자화강도(spontaneous magnetization intensity)의 감소가 음의 체적 자기변형(negative volume magnetostriction)을 유발시켜 이 효과가 원자진동에 의한 열팽창 양을 거의 상쇄시키기 때문으로 보고 되고 있다.³⁾ 본 연구에서는 현재 전량 수입하고 있는 인바 판재를 분말압연(powder rolling) 공정으로 제

조하여 그 특성을 고찰하고자 하였다. 분말 압연이란 회전하는 두 롤(roll) 사이에 원료 분말을 공급하여 두 롤의 압연력에 의해 상대밀도가 약 70~80%의 성형판재를 제조한 후, 소결 및 냉간압연을 거쳐 진밀도의 최종 판재를 제조하는 공정이다.⁴⁾ 이 공정은 일반적인 잉고트 판재제조 공법에 비해 용해 및 열간압연 공정을 생략할 수 있어 원가절감이 가능하고 고순도 및 고탍금의 판재를 소량 다품종 형태로 생산할 수 있는 장점이 있기 때문에 응용범으로 제조가 어려운 특수용도 판재의 제조에 널리 응용된다. 미국, 영국 등 선진 외국의 경우는 이미 Fe-Ni, pure Ni, Fe 및 Ni-Co 등의 판재가 분말압연 공법으로 제조 후 상용되고 있으나^{5,6)} 국내의 경우는 아직까지 분말압연 공정을 이용한 실제제품의 사례가 없으며, 순수 니켈 등 일부 특수용도 소재의 경우 전량 수입하여 사용하고 있다. 인바 판재를 분말압연법으로 제조할 경우, 최종 판재 내부에 존재할 수 있는 미세 기공은 T_c 이하에서 자속(magnetic flux)을 감소시킴으로써 저열팽창 특성을 방해할 가능성이 있다.⁷⁾ 그러므로 본 연구에서는 최종 인바 판재의 미세 기공량의 차이를 두기 위하여 분말압연 판재의 전체 냉간 압연량을 53, 62, 76%으로 변화시켰다. 한편 인바의 열팽창 특성에 영향을 주는 합금원소로 Co와 Mn을 선정하였다.⁸⁾ Mn은 비자화 원소로써 Fe 대신 첨가되며, 인바 판재의 냉간압연성 및 가공성을 증대시키는 역할을 하고, 일반적으로 첨가량은 약 0.5% 이하로 제한된다. Co의 경우는 자화원소로써 열팽창 계수를 더욱 낮게하는 목적으로 Ni 대신 첨가된다. 한편 현재까지 Mn 및 Co 등의 합금원소 첨가에 의한 연구는, 0.5%에서 수십 %까지의 많은 연구결과가 보고되어 왔으나, 1% 이내의 미세첨가의 효과를 예측하기 위한 연구자료 및 문헌은 대단히 미흡하다. 한편 최근에 비록 정성적이긴 하지만, 약 0.5~1%의 Co 첨가에 의해 자속이 최대가 되면서 그 이상(약 4%까지)의 첨가에서는 점차적으로 감소된다는 연구결과가 보고된 바 있다.⁹⁾ 이러한 현상은 1% 이하의 임의 Co 첨가에 의해 최소 열팽창 계수를 나타낼 가능성을 시사하며, 또한 고가인 Co의 첨가량을 최소화할 수 있는 측면에서 바람직한 현상이다. 이러한 배경으로 본 연구에서는 Fe-36Ni의 기본 인바 조성에 Ni 대신 Co의 함량을 0.2, 0.4, 0.6, 1.0, 2.0%로, Fe 대신 Mn을 0.2, 0.4, 0.6% 변화시켜 인

바의 중요한 요구 특성인 열팽창 계수와 T_c 의 변화를 관찰하였고, 최종적으로 이러한 합금 원소 효과와 미소 기공량 차이에 의한 특성을 비교 분석함으로써, 인바 판재를 제조하기 위한 최적의 분말압연 공정 확립을 도모하고자 하였다.

2. 실험방법

인바의 저열팽창 특성 원인이 온도 상승에 따른 자발자화량의 감소인점을 감안할 때 재료의 순도는 자성체의 자화특성에 중요한 요인이 되므로, 본 연구에서는 이미 선진국에서 자성 재료용 원료 분말로 주로 사용되고 있는 순도가 우수한 Fe(Hoeganaes ABC 100.30) 및 Ni 분말(Inco 255)을 실험분말로 선정하였다. 또한 합금원소로 첨가된 Mn은 SCM사, 그리고 Co는 (주)창성의 제품을 이용하였다. 이때 Fe, Ni, Mn, Co의 평균분말 크기는 각각 43, 1, 30, 10 μm 이었다. 원료분말을 V형 분말혼합기에서 원하는 조성으로 각각 균일하게 혼합 후 1차적으로 분말압연에 의한 공법으로 성형판재를 제조하였다. 이때 제조 가능한 최대의 성형 판재의 두께와 밀도는 분말의 형상과 유동도, 압연롤의 크기 및 롤의 표면조도 등 여러가지 요인에 의해서 결정되는데,^{9,10)} 당 연구팀이 보유하고 있는 분말압연기를 이용하여 충분한 예비 실험을 수행한 결과, 약 75% 이상의 상대밀도를 갖는 최대 제조가능 성형 판재의 두께는 약 1.8 mm이었다. 성형 판재의 밀도와 두께는 소결전예의 취급을 용이하게 하고, 최종 제품의 두께가 결정될 경우 전체 압연량 및 재료의 충분한 치밀화의 여부를 결정하는 측면에서 매우 중요하다. 합금 조성별로 얻어진 각 성형 판재는 1170°C의 수소 분위기 소결로에서 20분 소결 후, 원료 분말들이 충분히 확산하여 각각의 조성이 부위별로 균일하도록 1250°C에서 60시간 균질화 열처리하였다. 이때 충분한 균질화

Table 1. Cold rolling and annealing processes after homogenizing

1차 압연 후 두께	중간소둔	최종 압연 후 두께	전체 압연량(#)
1.35 mm	900°C, 20분, in H ₂	0.8 mm	53%
1.10 mm	〃	0.65 mm	62%
1.10 mm	〃	0.4 mm	76%

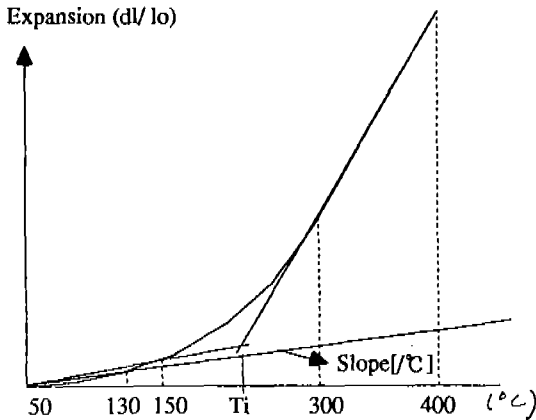


Fig. 1. Schematic diagram for measurement method of thermal expansion coefficient and T_i .

여부는 EPMA(Model: Noran Series 2)로 500배의 연마 조직상에서 부위별로 무질서하게 약 10회 이상 점성분 분석을 수행하여, 각 성분의 오차 범위가 10% 이내인 것으로써 확인하였다. 균질화 판재로는 최종 두께가 0.8 mm, 0.65 mm, 0.4 mm가 되도록 2단계에 걸친 냉간 압연을 수행하였으며 그 공정은 표 1과 같다.

분말압연 공정에 있어서의 냉간 압연중 중간소둔의 목적은 압하량을 더욱 크게 하기 위한 일반적인 목적 이외에, 냉간 압연 후 존재하는 미세 균열 형태의 압착기공들을 제거하는 목적이 더욱 중요시된다. 각 공정별로 얻어진 시편에서는 미세조직의 변화 및 재료 내부에 존재하는 불순물(C, S, N, O)량의 변화를 측정하였다. 최종 판재로는 열팽창 계수와 T_i 를 측정하였다. 이때 열팽창 계수는 최종 압연 판재를 폭 3 mm, 길이 10 mm로 가공하여 열팽창 변형 측정기(Dilatometer, Model: Adamel Lhomergy DT1000)에서 상온부터 400°C까지 5°C/min의 승온속도로 측정한 온도 vs 선폽량 곡선으로부터 상온과 130°C 사이의 평균치로 구하였다. 또한 최종 압연된 0.65 mm 판재의 경우는 최종 소둔처리를 수행하여 소둔 상태와 압연 상태의 TEC를 비교하였다. T_i 의 경우는 역시 온도 vs 팽창량 곡선에서 저온측과 고온측 곡선에 의한 기울기의 교차점으로 측정하였는데, 이때 각 시편당의 상대적 오차를 최소화하기 위하여 모든 측정에 있어서 저온측은 50°C와 150°C, 고온측은 300°C와 400°C의 데이터점을

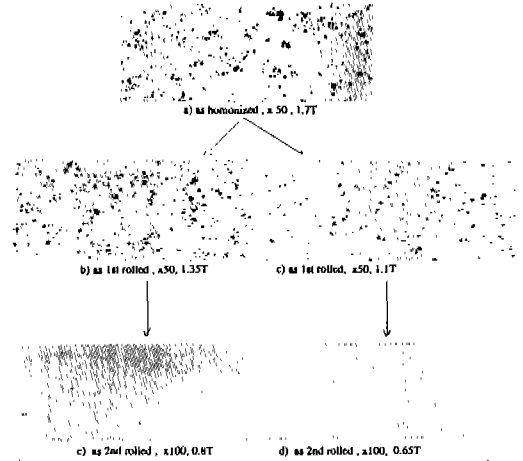


Fig. 2. The optical micrographs of Fe-36Ni0.4Mn alloy with cold rolling process.

있는 두개의 직선을 사용하였다. 그림 1은 본 연구에서 선택한 열팽창 계수와 T_i 측정법에 대한 개략도를 나타낸다.

3. 실험결과 및 고찰

일반적으로 분말제품의 미세조직의 경우 부식조직도 중요하지만, 내부 기공량 및 형상도 매우 중요하다. 이는 재료내부에 존재하는 미세기공이 재료의 강도 및 인성 등과 같은 기계적 특성 뿐만 아니라 전기 및 자기적 특성 등의 물리적 특성에 민감하게 작용하기 때문이다. 특히 저열팽창성 인바 판재의 경우 최종 제품내에 존재할 수 있는 미세한 기공은 재료의 자화 강도를 저하시켜 상온 열팽창 계수를 높힐 가능성이 있다. 그러나 본 연구에서 제조된 최종 인바 판재의 경우 균질화 열처리 후 모두 약 50% 이상의 전체 냉간 압하율을 가지므로 53, 62, 76%의 전체 압하율을 제공한 각 시편내부에서의 기공량 차이는 매우 미소할 것으로 판단되며, 이러한 차이가 열팽창 특성에 어느 정도의 영향을 미칠지는 매우 관심있는 일이다. 그림 2는 Fe-36Ni-0.4Mn계에 있어서 최종 두께가 0.65 및 0.8 mm의 인바판재를 제조하는 각 공정에 따른 대표적인 시편 내부의 기공량 변화를 나타낸다. 균질화 상태에서부터 냉간 압연이 진행됨에 따라 기공량이 급격히 감소됨을 볼 수 있고, 0.65t 최종 시편의 경우 미세기공이 거의 소멸되었

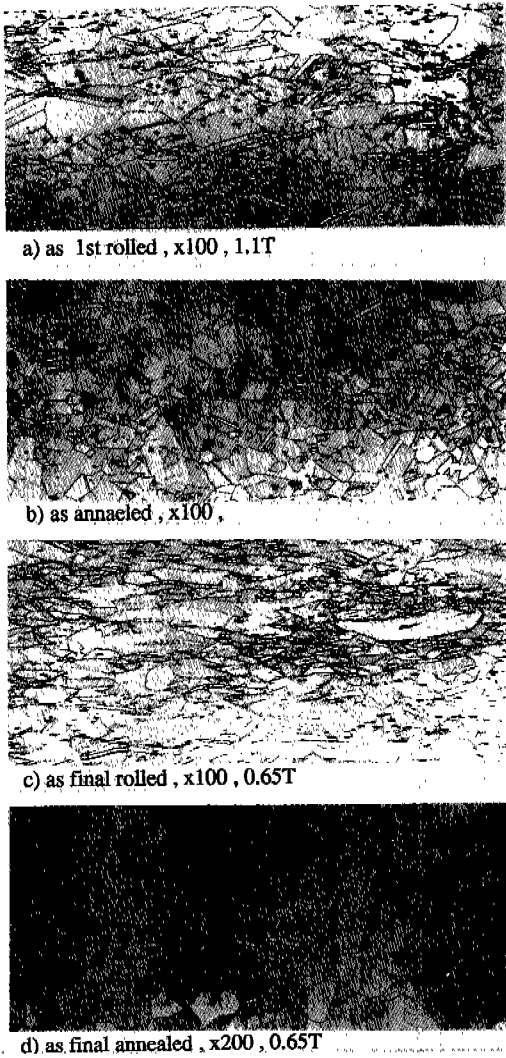


Fig. 3. The optical micrographs of etched invar alloy with cold rolling process.

음을 관찰할 수 있다. 그러나 0.8t의 시편에서의 전체 압하량이 다소 작은 관계로, 미세한 기공들이 다소 산재되어 있는 현상을 볼 수 있다. 그림 3의 경우는 공정별로 관찰한 대표적인 부식 조직을 나타낸다. 1차 압연상태의 부식조직을 보면 납작한 형상과 구형의 두 가지 형상의 기공이 관찰되는데, 이때 납작한 형상의 기공은 냉간압연에 의해 압착되어진 압착 기공이고 구형의 기공은 압착되지 않고 남은 기공이다. 이러한 압착 기공은 매우 미세한 균열 형태로 존재하므로, 일반적으로 연마 상태에서는 거의 관찰되지 않고 부식조직에 의해 드러나게 된다. 한편 1차

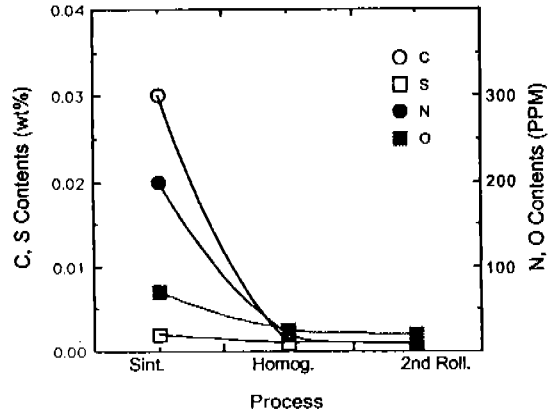


Fig. 4. Relative density according to each process.

압연 후 중간 소둔조직에서는 1차 압연에 의해 생성된 압착기공은 확산 접합에 의해 거의 소멸되었고 대부분 비압착 기공들만 그대로 남아있는 형상을 볼 수 있다. 또한 최종 관재의 조직에서는 중간 소둔 후 잔류하는 규형 기공들이 대부분 압착되어진 형태를 볼 수 있고 최종 소둔조직에서는 약간의 구형 기공만이 존재할 뿐, 대부분의 기공이 소멸되어 있음을 볼 수 있다. 결국 분말압연 관재의 조밀화는 냉간압연에 의해 압착된 기공이 소둔시 소멸되는 과정의 반복으로 진행됨을 알 수 있다. 그러므로 완전한 형태의 진밀도 관재를 얻기 위해서는 충분한 전체 냉간 압연량과 각 압연 사이의 적절한 중간 소둔이 요구됨을 알 수 있다. 이때 전체 압연 회수, 각각의 압연량 및 중간 소둔 조건은 조밀화는 물론 재료의 미세조직에도 큰 영향을 미치므로 최종 제품의 특성 요구조건에 따라 적절히 제어되어야 한다.

그림 4와 5는 성형관재에서부터 최종 냉간압연까지의 각 공정에 있어서 관재의 밀도와 성분 변화를 나타낸다. 밀도 측정의 경우 관재를 직사각형으로 가공 후 정확한 부피와 무게를 측정하여 구하였고, 성분의 경우 분말 압연 관재 내부에 불순성분으로 존재할 수 있는 C, S, N, O를 습식 분석법으로 측정하였다. 소결 및 균질화를 거쳐 1차 압연 후의 관재 밀도는 약 99%의 상대밀도를 나타내면서, 2, 3차 압연 후에는 거의 100%에 접근함을 알 수 있었다. C, S, N, O 성분의 경우 장시간 균질화 열처리시 수소분위기에 의해 충분히 제거된 성분량이 최종 공정 이후까지 그대로 유지됨을 알 수 있다. 그림

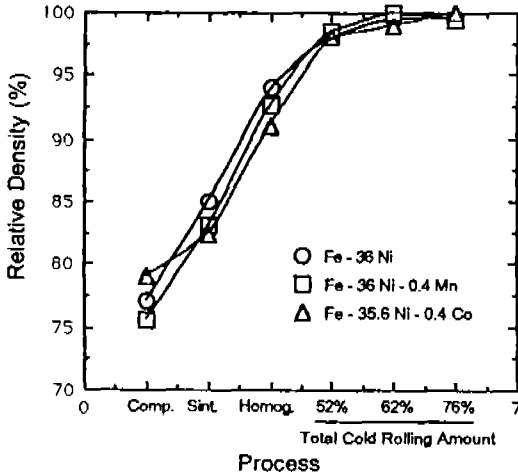


Fig. 5. C, S, N, O contents according to each process.

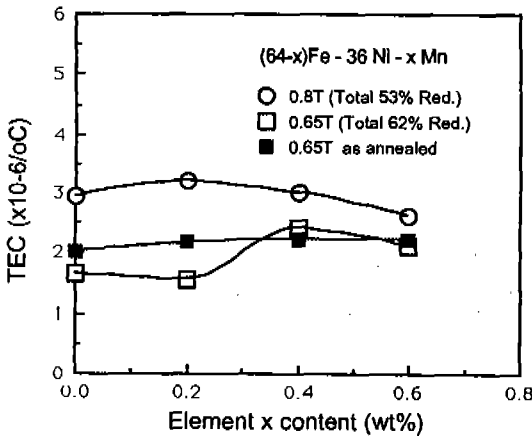


Fig. 6. TEC according to the total reductions and Mn contents.

6과 7은 전체 압연량 및 합금원소의 증가에 따른 열팽창 계수 변화를 나타낸다. 전체적으로 볼 때 Mn과 Co첨가량에 관계없이, 전체 압연량이 클 때 열팽창 계수가 약간 감소함을 볼 수 있는데, Fe-Ni-Mn계 경우가 Fe-Ni-Co계 경우에 비해 그 효과가 약간 큼을 알 수 있다. 또한 Mn량의 증가에 따른 열팽창계수는 약간 증가하는 추세를 보이지만 전체적으로 큰 변화가 없으며, 반면 Co첨가 경우는 0.4% 첨가에 의해 최소의 열팽창 계수를 가지면서 그 이상에서는 Mn의 경우와 같이 약간 증가하는 경향을 나타낸다. Mn의 함량이 증가할 수록, 그리고 약 0.6% 이상에서 Co함량이 증가할 수록 열팽창 계수가 약간 증가하는 현상은 e/a(원자당 3d 전자 비율) 개념으로

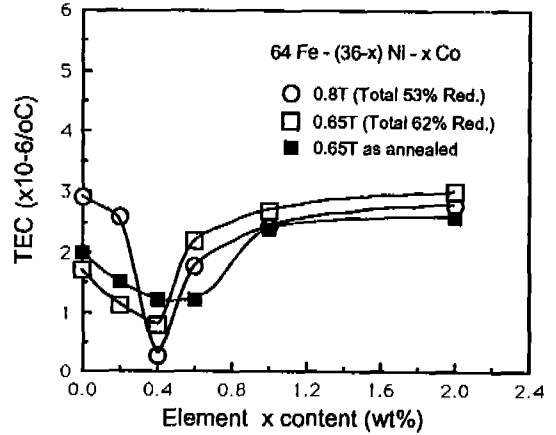


Fig. 7. TEC according to the total reductions and Co contents.

이해될 수 있다.¹¹⁾ 그러나 이러한 해석은 합금 원소 첨가량이 더욱 많을 경우, 즉 약 5% Mn과 수십 %까지의 첨가량에 대한 추론이므로, 본 실험조성 범위의 경우는 열팽창 계수 변화가 거의 없는 것으로 고려하는 것이 타당할 것이다. 이러한 개념은 1990년에 Wasserman에 의해 제안되었는데,¹¹⁾ 이는 70년대까지 보고된 Fe-Ni, Fe-Ni-Mn, Fe-Pt, Fe-Ni-Cr, Fe-Ni-Co 등의 각종 인바 합금계에 대한 상온 열팽창 계수를 총 종합하여, e/a가 8.7을 기준으로 그 이하에서는 e/a가 증가할 수록 열팽창 계수가 감소하고 그 이상에서는 e/a가 증가할 수록 열팽창 계수가 급격히 증가하여, e/a가 8.7에서 최소의 열팽창계수를 나타낸다고 보고하였다. 이러한 현상은 인바합금계의 e/a가 8.7에서 자발적 체적 자기변형이 최대인 동시에 우수한 강자성체의 요구 조건인 강한 스핀 배열(인바의 경우 3d 전자군) 때문으로 생각할 수 있다. 순수한 Mn, Fe, Co, Ni원소의 e/a는 각각 7, 8, 9, 10이며 Fe-36Ni 합금 경우의 e/a는 약 8.7에 해당하고, 인바 조성의 Fe나 Ni 대신에 e/a가 7과 9인 Mn 또는 Co가 대체될 경우 합금의 e/a는 8.7에서 벗어나게 된다. 즉 위와 같은 개념이 Mn과 0.6% 이상의 Co함량이 증가할 때, 비록 그 경향은 작지만 열팽창 계수가 약간 증가되는 원인으로 이해될 수 있다. 또한 전체 압하량을 76%로 한 판재의 열팽창 계수를 추가한 결과를 그림 8에 나타내었다. 이때 열팽창 계수는 Fe-Ni, Fe-Ni-Mn에 한해서 전체 압하량 증가에 따라 약간 감소되는 경향을 보

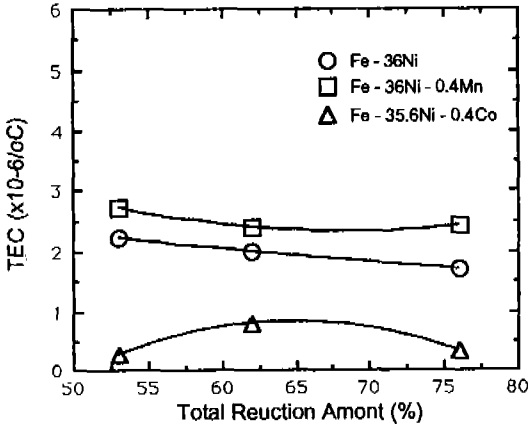


Fig. 8. TEC according to the alloy systems and total reductions.

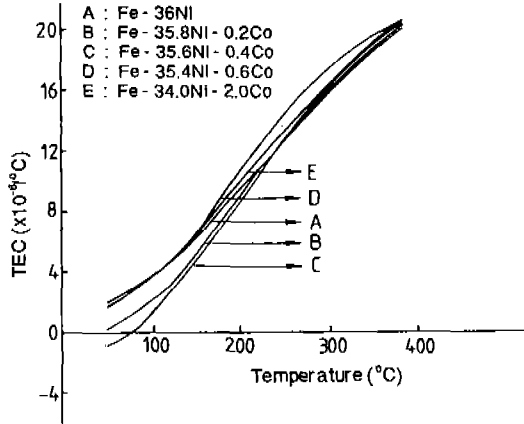


Fig. 9. TEC according to temperature and Co contents.

이지만 전체적으로 볼 때 합금원소의 첨가에 의해 지배적으로 제어됨을 알 수 있다. 그림 7에서 자화 원소인 Co를 0.4% 첨가할 경우 최소의 열팽창 계수를 나타내는 것은 매우 흥미있는 현상이다. 이러한 현상에 대하여 좀더 정밀하게 조사하기 위하여 Co 첨가량에 따른 온도-열팽창 계수의 곡선을 열팽창 변형 측정기에서 조사하였으며, 그 결과를 그림 9에 나타내었다. 그림에서 보이듯이 0.4% Co첨가 경우, 저온측의 열팽창 계수가 최소로 되면서 그 이상의 첨가량부터는 점차적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 인바의 저열팽창 특성 원인이 자발자화의 변화효과로 볼 때 실제로 인가자장이 없는 상태에서 나타나는 자발자화 강도의 측정은 매우 어렵다. 그러므로 이

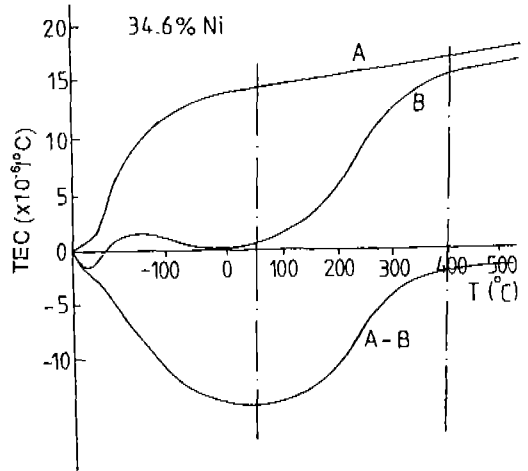


Fig. 10. Schematic diagram of TEC according to temperature related with each expansion effects.

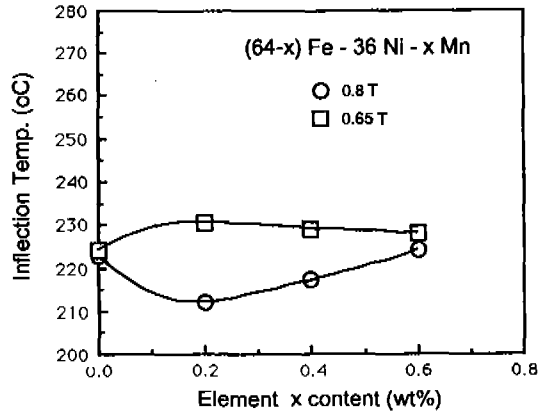


Fig. 11. Inflection temperature according to the total reduction and Mn contents.

러한 현상을 정성적으로 파악하기 위해서는 흔히 재료의 열팽창 계수를 실제 실험치와 이론적인 순수한 원자 열적 진동의 두 가지항 차로 자주 고려된다. 이를 위하여 Massaki 등이 제시한 개념을 그림 10에 나타내었다.¹²⁾ 그림 10에서 A곡선은 원자의 열적 진동에 의한 팽창량을 이론적으로 계산한 곡선이며, B곡선은 실험 결과이고, 그 차이를 A-B곡선으로 나타나는 자기변형으로 도출하였다. 즉 이 결과만을 볼 때 인바합금에 있어서의 자기 변형 효과는 상온부근에서 가장 크며, 온도가 증가할 수록 점차적으로 감소하여 T_c 부근(약 300°C)에서는 그 효과가 거의 소멸됨을 알 수 있다. 즉 그림 9와 10을

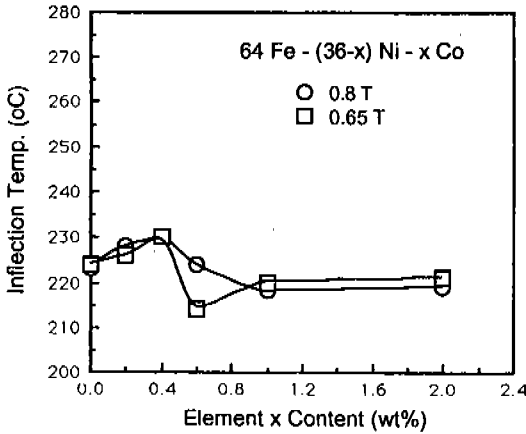


Fig. 12. Inflection temperature according to the total reduction and Co contents.

종합해 볼 때, Co가 0.4% 첨가될 경우는 A-B 곡선인 자기 효과가 최대가 됨을 알 수 있다. 이와 같은 미량의 Co첨가효과에 대해서는 아직까지 체계적인 연구가 진행된 바 없으며, 단지 최근의 연구 보고에서 약 0.5~1% Co를 첨가할 경우 자기 모멘트가 상승되다가 그 이상의 첨가시 점차적으로 감소된다는 결과와 정성적으로 일치할 뿐이다.¹³⁾ 현재까지 이러한 결과는 자기 이방성 차이에 의한 자기 모멘트 증가효과¹⁴⁾와, Fe-Co계 합금에서 고려되는 전자들간의 상호 교환적분(Jex)의 증가에 의한 자기 모멘트 상승 효과¹⁵⁾의 두 가지 측면에서 예측되어지고 있으나 더욱 정확한 원인의 분석이 요구된다. 그림 6과 7에서 소둔처리한 0.65 μm 시편의 TEC가 압연상태의 경우와 거의 유사한 것으로 보아 인바의 내부조직의 차이에 따른 TEC의 변화는 거의 없는 것으로 판단되었다. 그림 11과 12는 전체 압연량 및 합금 원소 첨가량에 따른 T_i를 측정된 결과로써, 역시 T_i의 경우도 Mn첨가량 및 0.6% 이상의 Co첨가량에 따라서는 T_i의 뚜렷한 변화가 없으며, 단지 Mn첨가의 경우 전체 압연량의 크기에 의해서 그리고 Co의 경우는 0.4%의 첨가에 의해서 T_i의 증가 효과를 나타내고 있다. T_i의 증가는 가능한 높은 온도까지 저열팽창성을 유지시키는 것을 의미하는데 이런 측면에서 볼 때 0.4% Co에서 T_i가 약간 증가하는 결과는 그림 9의 결과와 정성적으로 일치한다. 지금까지 측정된 열팽창 계수와 T_i의 변화를 볼 때, Fe-Ni-Mn계에서는 전체 압하량으로, Fe-Ni-Co계에서

는 Co 함량 변화로 공정을 제어함으로써 더욱 높은 T_i와 낮은 열팽창 계수를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 그러나 인바 판재의 경우 그 사용 온도가 대부분 상온 ~100°C 부근으로 T_i보다 훨씬 낮기 때문에 사용 용도상 T_i값보다는 열팽창 계수에 더욱 관심을 가져야 할 것이다. 본 연구에서 얻은 최소의 열팽창 계수는 Fe-35.6Ni-0.4Co계에서 약 0.2×10⁻⁶/°C이다. 그러나 외국에서 상용되고 있는 Fe-Ni, Fe-Ni-Mn 계의 인바 판재의 경우 1×10⁻⁶/°C 이하로 제조되고 있는 점을 감안할 때, 전체 분말압연 공정의 세부 변수를 더욱 개선 후 지속적인 연구가 요구된다.

4. 결 론

분말 압연 공정을 적용하여 Fe-36Ni 인바 판재를 제조 후 열팽창 특성에 미치는 제품 내부의 미세기공 및 Mn, Co첨가 효과를 조사한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1) 분말 압연용 인바 판재에 있어서 상대 밀도가 약 85%의 소결 판재를 균질화한 후 전체 냉간 압연량을 약 60% 이상 제공할 경우 진밀도 판재를 얻을 수 있었다.

2) 초기 분말에 존재하는 C, S, N, O 불순 성분은 균질화 처리이후 충분한 환원에 의해 약 0.001 wt%의 C, S와 약 10 ppm의 N, O의 수준으로 최소화되었다.

3) 균질화 처리 후 냉간압연량이 증가할 수록 열팽창 계수는 낮게 측정되었으며, 이런 현상은 Fe-Ni-Co합금계의 경우보다, Fe-Ni 및 Fe-Ni-Mn 합금계에서 그 경향이 상대적으로 크게 나타났다.

4) 소둔 및 압연상태, 즉 내부용량의 차이에 따른 TEC의 변화는 거의 없었다.

5) Mn의 첨가량이 0.4 wt%까지 증가할 때 열팽창계수의 변화는 거의 없으며, Co의 경우 약 0.4 wt% 첨가시 약 0.2×10⁻⁶/°C로 최소가 되고 약 1 wt%까지 증가하다가 그 이후에는 거의 변화가 없다. Co의 이러한 효과는 0.4 wt% 첨가시 최대의 체적 자기 변형 효과로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. C. E. Guillaume: Compt. Rend. Acad. Sci. Paris,

- 124 (1987) 1515
2. F. Ono: J. Phys. Japan, **47** (1979) 84
 3. M. Maisui and S. Chikazumi: J. Phys. Soc. Japan, **45**(2) (1978) 458
 4. R. K. Dube : International Materials Reviews, **35** (5) (1990) 253
 5. Kishor. M. Kulkarni: Powder Metallurgy for Full Density Product, 8, MPIF (1987) 23
 6. A. Weaver: MPR 9 (1987) 23
 7. D. B. Cullity: *Introduction to Magnetic Materials* (1972) 17
 8. 이종현, 김희중, 강일구, 김학신: 대한자기학회지, **3**(1) (1993) 7
 9. E. B. Vernik: Poroshk. Metal, No. 7 (139) 15
 10. Metals Handbook, 9th Edition 17
 11. E. F. Wasserman: Ferromagnetic Materials, edited by K. H. Buschow and E. P. Wohlfarth, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1990) 237
 12. ref 3)
 13. ref 8)
 14. K. Honda: *Physics and Applications of Invar Alloys*, Marusen Company, Ltd. Tokyo (1978) 149
 15. ref 7) 134