論 文

Ar/Ar-H_2 플라즈마 및 전자선 용해에 의한 인바 및 퍼멀로이 Fe-Ni합금의 정련

박병삼, 백홍구

Refining of Invar and Permalloy Fe-Ni Alloys by Ar/Ar-H_2 Plasma and Electron Beam Melting

Byung-Sam Park and Hong-Koo Baik

Abstract

It is difficult to remove such interstitial impurities as sulfur, oxygen, hydrogen and carbon in Fe-Ni alloys. Thermodynamic and kinetic studies were carried out on the behavior of hydrogen gas, oxygen gas, Si, Al and slag, and the reaction time by the Ar/Ar-H_2 plasma and electron beam melting. After the addition of Al, Si, they were melted by Ar plasma with reaction time changed. 80%Ni-Fe alloys showed a better deoxidation than 36%Ni-Fe alloys. At Ar-H_2 plasma melting, the deoxidation was significant. In the case of the electron beam melting, the residual oxygen was higher than in Ar plasma melting because electron beam melting temperature was lower than that of Ar plasma. For the decaburization, it was melted by Ar-O_2 plasma melting, which could remove effectively carbon by activated oxygen in plasma. We added slag to Fe-Ni alloys for the desulfurization. As the result of this experiments, the amount of residual sulfur was not changed according to the slag ratio and reaction time.

(Received December 1, 1994)

1. 서 론

Fe-Ni합금은 우수한 전기적·자기적 성질과 가공성을 가지고 있으므로 여러 분야에서 사용되어 왔다. 35~90%Ni-Fe합금은 투자율이 높은 합금으로 퍼멀로이로 불리우며, 변압기, 자기헤드, 스위칭 전원, 쉴드재 등 전자부품의 핵심재료로 사용되고 있다[1]. 최근에는 제품 성능의 고품질화 및 소형화에 따라 전자기적 성질의 개선이 요구되고 있는데, 미량의 침입형 불순물(탄소, 산소, 황, 수소)은 재료의 격자상수를 변화시키며 전기적·자기적 성질[2] 및 기계적 성질[3,4]을 저하시킨다. 그러므로 가급적 침입형 불순물을 많이 제거할 필요성이 있다.

또한, 36%Ni-Fe합금은 체적변화의 온도 의존성이 거의 0에 가깝게 되는 인바 재료이며[5] 정밀계측기, LNG저장탱크 라이닝 재료, 도량 원형기, 바이메탈 등에 사용되어 왔다[6]. 최근에는 HDTV의 브라운관에 화질의 선명도를 향상시키기 위해 주로 인바 합금을 사용하고 있다. 이 Shadow Mask용 인바 합금은 여러 물리적 특성 및 재질이 요구되지만, 특히 낮은 열팽창률과 낮은 항복강도가 요구된다[7]. 그러므로 침입형 불순물(탄소, 산소, 황, 수소)을 가급적 많이 제거하여 항복강도 및 열팽창률을 감소시켜야 한다[8,9].

기존의 Fe-Ni합금은 대부분 유도용해법에 의해 제조되었다[10]. 그 중에서도 수소분위기에서

연세대학교 금속공학과(Department of Metallugical Engineering, Yonsei Univesity)

유도용해를 할 경우, 우수한 탈산효과를 얻을 수 있지만, 반응속도가 느리며, 전기효율이 나쁘다는 단점이 있다. 또한, 진공 유도용해법에 의해 제조될 경우, 증기압이 높은 금속계 불순물들은 제거하기 용이하지만, 장입재료가 99.9%이상의 고순도 소재이어야 하며, 탄소, 산소, 황 등의 침입형 불순물을 효과적으로 제거하기 어렵고, 고진공하에서 조업하므로 재료의 증발손실이 증가하며, 합금의 조성을 조절하기가 어렵다는 단점이 있다. 그러나, 플라즈마 아크 용해법은 원재료의 선택이 자유로우며, 대기압의 아르곤 기체 분위기에서 조업하므로 합금 조성의 조절 및 조업이 쉽다. 또한, 플라즈마 형성기체로 아르곤 기체와 함께 수소 및 산소 기체 등 분위기 기체를 사용할 수 있으므로 활성화된 수소기체 및 산소기체에 의해 탈산 및 탈탄의 반응이 촉진되며[11], 탈산제인 Al, Si과 슬래그인 $CaO-SiO_2$, $CaO-Al_2O_3$를 사용하여, 탈산 및 탈황을 할 수 있다는 장점을 가지고 있다[12].

그러므로 본 연구에서는 Ar/Ar-H_2플라즈마에 의한 Fe-Ni합금의 정련을 목적으로 하여, 정련반응에 수반되는 기초적인 열역학적 및 반응속도론적 고찰과 함께 고순도 Fe-Ni합금제조공정을 연구하였다. 첫번째는 반응성 플라즈마 형성기체에 의한 정련으로, Ar-H_2플라즈마 정련시의 수소에 의한 탈산, 탈탄반응과 Ar-O_2플라즈마하에서 산소에 의한 탈탄반응을 열역학 및 반응 속도론적으로 규명하고자 하였다. 둘째로는 Ar플라즈마하에서 탈산제인 Al, Si을 첨가하여 반응시간에 따른 탈산을 연구하였으며, 셋째는 슬래그 반응으로 $CaO-Al_2O_3$, $CaO-SiO_2$를 각각 CaO/Al_2O_3, CaO/SiO_2비와 반응시간을 변화시켜, 반응속도론적 거동 및 탈황의 최적조건을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 시료는 99%이상의 순도를 가지는 Fe와 Ni분말을 사용하였으며, 분말의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. Fe와 Ni분말은 총 10g을 36%Ni-Fe, 80%Ni-Fe조성으로 12시간 이상 혼합하여, 3~4ton/cm^2의 압력으로 직경 18mm, 높이 10mm의 pellet으로 압축성형하였으며, 36%Ni-Fe합금과 80%Ni-Fe합금에 대해서 각각 압축성형한 시료를 최대 용량 15kW의 DC아크 플라즈마 장치와 최대 출력 70kW용량의 전자선 용해 장치를 이용하여 용해하였다.

첫째로, 탈산제와 슬래그를 각각 첨가하여 Ar 플라즈마 아크 용해하였으며, 아르곤 기체의 유량은 5 ℓ/min, 사용전력은 2kW(15V, 130A)이었다. 이때 탈산제로 Si을 사용할 때, Fe-Ni합금내 Al의 영향을 억제하기 위하여 전자선용해를 하여 Al을 증발 제거한 후, Ar-2vol%O_2플라즈마 아크를 사용하여 합금내에 용존산소량을 증가시켰다. 또한, Ar플라즈마 용해시 반응시간에 따른 탈산효과를 알아보기 위하여, 0.5wt%Al, 0.5wt%Si을 함유한 Fe-Ni합금을 각각 반응시간을 1분, 3분, 5분, 10분, 15분, 20분, 25분으로 하여 실험을 수행하였다. 금속내 황의 함량을 줄이기 위해 사용한 슬래그는 CaO/Al_2O_3, CaO/SiO_2이며, 그 비를 각각 1, 1.5, 2로 바꾸어 염기도에 따른 탈황을 조사하였다. 한편, Slag내의 Ca과 용융금속내 S의 반응성을 알아보기 위하여 반응시간을 5분, 10분, 15분, 20분으로 하여 실험을 행하였다.

둘째, 탈산에 관한 활성화 수소의 영향을 알아보기 위해 Ar-H_2플라즈마 용해하였다. 이때, Ar-H_2플라즈마 하에서 수소함량의 탈산에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 아르곤 기체의 유량은 5 ℓ/min으로 고정하였고, 수소 기체를 5, 10, 15, 20vol% H_2로 변화를 주었으며, 전력은 수소량에 따라 3kW(25V, 120A)에서 4kW(35V, 120A)로 변하였다. 또한, Ar-20%H_2 플라즈마하에서 용융금속과 수소와의 반응성을 알아보기

Table 1. Impurity Content of Fe-Ni Powder

(wt%)

	Cu	Co	C	S	O	H	Si	Al
Fe	0.064	0.004	0.01	0.007	0.57	0.09	0.035	0.51
Ni	0.0016	0.0009	0.063	0.0045	0.12	0.006	0.030	0.12

위하여, 반응시간을 1분, 3분, 4분, 5분, 10분, 15분, 20분으로 하여 실험을 수행하였으며, 약 9.5g의 반구형태의 금속을 얻었다.

셋째, $Ar-O_2$ 플라즈마하에서 산소함량의 탈탄에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 플라즈마 형성기체의 산소함량을 0.15vol%, 0.3vol%, 0.4vol%, 0.6vol%로 변화시켰으며, $Ar-O_2$플라즈마하에서 용융금속내의 산소와 탄소와의 반응성을 알아보기 위하여, 반응시간을 1분, 3분, 5분, 10분, 15분, 20분으로 하여 실험을 수행하였다. 이때의 사용전력은 2.2kW(17V, 129A)이었다.

마지막으로 플라즈마하에서의 정련과 비교하기 위하여 전자선 용해를 하였다. 이때의 조업압력은 1.5×10^{-5}Torr이었으며, 반응시간에 따른 불순물의 제거를 조사하기 위하여 용해시간을 30초, 1분, 2분, 3분, 5분, 10분으로 변화시켰다. 이때 사용전력은 6kW(15kV, 0.4A)이었다.

각 실험의 성분분석은 탄소, 황의 경우 LECO사의 CS-244장치, 산소의 경우 LECO사의 TC-436장치, 수소의 경우 LECO사의 RE-1장치를 이용하였으며, Al, Si, Ca 등의 불순물은 ICP방법을 사용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 탈산제 첨가에 의한 Fe-Ni합금의 탈산

탈산제로서는 Al, Si을 사용하였으며, Fe-Ni합금에서 Al과 용존산소와의 반응에 의한 탈산실험을 행한 결과 Fig. 1와 같은 결과를 얻었다. 이 반응에 대한 기존의 열역학 자료를 사용할 경우, 실험온도인 약 2300°K에서 용해도적 $K'=[wt\%Al]^2[wt\%O]^3$의 계산값은 $5.47\times10^{-17}\sim5.53\times10^{-22}$사이의 값을 가진다. 또한 36%Ni합금에서 잔류Al의 양은 0.4wt%로서 열역학적으로 계산된 용존산소의 양은 0.00151ppm~0.0699ppm이었으며, 80%Ni합금의 경우에서도 잔류Al의 양은 0.16wt%로서 열역학적으로 계산된 값은 0.0028ppm~0.129ppm이다. 그러나, 실험결과 36%Ni합금의 경우 용존산소의 양은 217ppm, 용해도적 K'는 1.63×10^{-6}이었으며, 80%Ni합금의 경우 용존산소의 양은 89ppm, 용해도적 K'는 1.63×10^{-6}이었으며, 80%Ni합금의 경우 용존산소의 양은 89ppm, 용해도적 K'는 1.13×10^{-7}으로서 기존의 열역학적 계산값 보다 큰 값을 나타내었다. 이와같이 용존산소량과 용해도적이 증가한 원인은 다음과 같이 생각할 수 있다. 플라즈마와 접한 부분은 고온으로 유지되며, 수냉 Cu도가니와 접한 부분은 냉각되어 용융금속내에 큰 온도구배가 형성된다. 이 온도구배에 의해 용융금속의 유동성이 증대되며, 10g정도의 작은 시료를 용해하였으므로 응고시 급냉된다. 그러므로, 표면으로 이동하여 제거되지 못한 잔류 반응생성물이 존재하게 되며, 이 반응생성물 때문에 합금내의 용존산소량이 평형값보다 많이 존재한다고 생각된다.

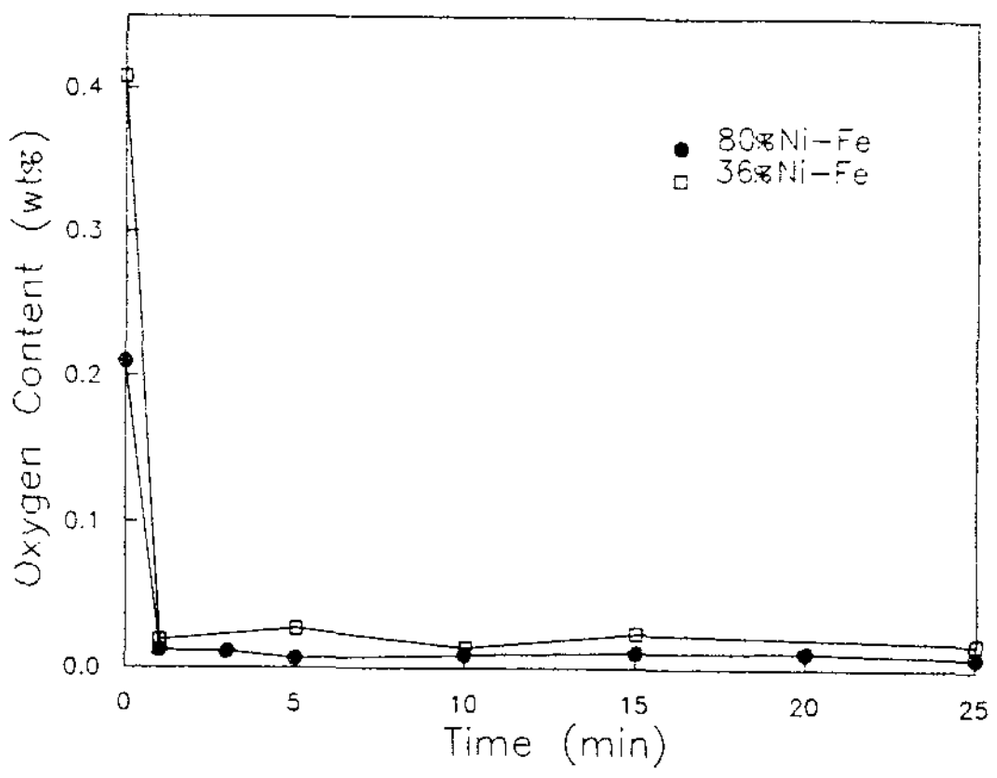

Fig. 1. Variation of oxygen content with reaction time(Ar plasma arc melting, 0.5% Al addition)

한편, Fe-Ni합금내에 Si과 용존산소와의 반응에 의한 탈산실험을 행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 반응에 대한 기존의 열역학적인 자료들을 사용하여 실험온도인 2300°K에서 Fe-Ni합금의 용해도적 $K'=[wt\%Si][wt\%O]^2$의 값을 구하면, $1.03\times10^{-5}\sim5.06\times10^{-3}$의 값을 가진다. 또한, 36%Ni합금에서는 잔류Si의 양이 0.15wt%로서, 열역학적으로 계산된 용존산소의 양은 82.8ppm~1662ppm이었으며, 80%Ni합금의 경우 잔류 Si의 양은 0.15wt%로서, 기존의 열역학 자료를 사용하여 계산된 용존산소의 양을 구하면 82.8ppm~1662ppm사이의 값을 가진다. 실험결과 36% Ni합금의 용존산소의 양은 284ppm, 용해도적 K'는 1.21×10^{-4}이었으며, 80%Ni합금의 용존 산소량은 160ppm, 용해도적 K'는 3.84×10^{-5}으로서 기존의 열역학적 계산값 범위 내의

값을 가짐을 알 수 있었다. 이는 첫째, 반응생성물인 Al_2O_3, SiO_2 중에서, SiO_2가 Al_2O_3보다 비중이 작고 유동성이 좋으므로[13] 슬래그로의 분리가 잘 되기 때문으로 생각된다. 둘째, Al의 경우 기존의 열역학 자료에 의해 예측된 용존산소량은 0.1ppm이하로서 매우 적은 양이기 때문에 합금내에 잔류 반응생성물이 미량 존재하여도 합금내의 산소량이 매우 커다란 영향을 미치게 된다. 즉, Si에 의한 탈산의 경우 잔류 반응생성물에 의한 영향이 기존의 열역학 자료에서 예측한 용존산소량의 오차범위에 들기 때문에 열역학 자료와 비슷한 값을 가진다고 생각된다.

한편, Al이 Si보다 탈산효과가 우수함을 알 수 있었으며, Al에 의한 보다 효과적인 탈산을 위해서는 반응생성물의 문제를 해결하여야 한다. 이 문제 해결을 위해서는 첫째, 급냉을 피하기 위하여 MgO 또는 Al_2O_3 등의 내화도가니를 사용하고 양을 늘려 실험하거나, 둘째, 반응생성물이 기체로 잘 제거될 수 있는 탈산제를 사용하는 것이 필요하다고 생각된다.

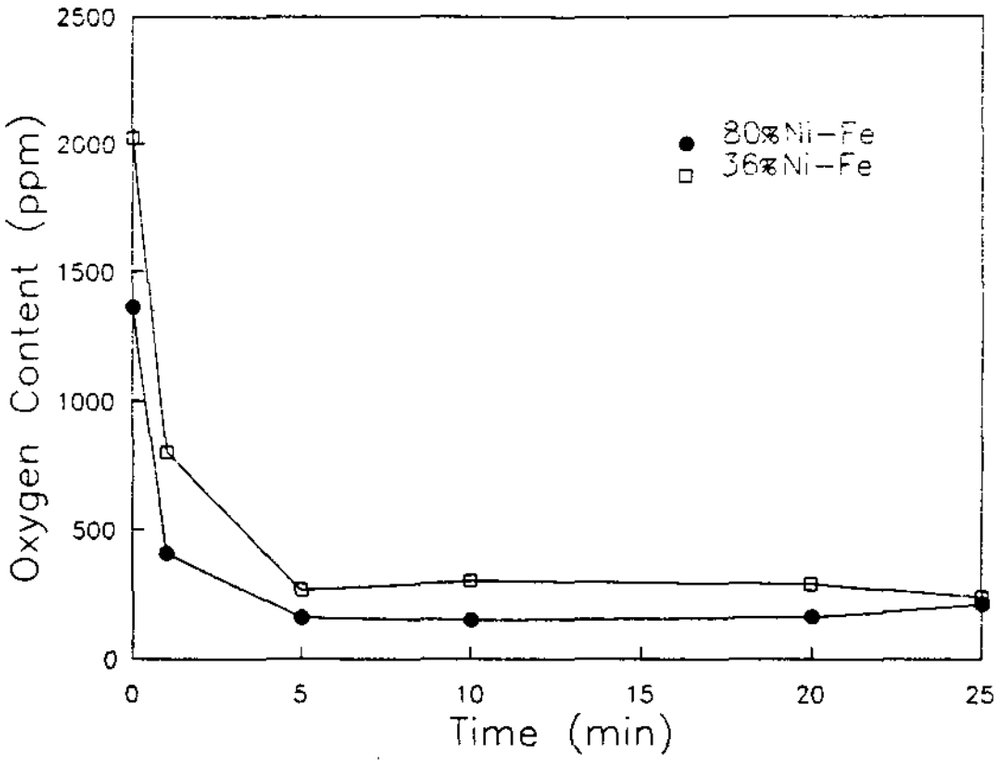

Fig. 2. Variation of oxygen content with reaction time (Ar plasma arc melting, 0.5%Si addition)

3.2 Ar-H_2 플라즈마에 의한 탈탄 및 탈산

Fig. 3, Fig. 4에서는 플라즈마 형성기체내 수소량의 탈산 및 탈탄에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 수소첨가량을 5, 10, 15, 20vol%H_2로 변화시키면서 실험한 결과를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 수소첨가량이 5vol%H_2만 되어도 80%Ni합금과 36%Ni합금에서 모두 Ar플라즈마 용해를 하였을 경우보다 용존 산소량은 절반 이하로 감소하였으며 수소 첨가량이 증가될수록 탈산효과가 증가하여, 20vol%H_2 첨가시 80%Ni합금에서는 25ppm, 36%Ni합금에서는 35ppm까지 용존산소량이 감소하였다. 수소 첨가량을 20vol%H_2이상으로 하여 실험할 경우, 열역학적으로 탈산효과가 계속 증가하리라고 예상되지만, 수소의 해리 에너지에 의한 플라즈마내의 이온화율 저하때문에 아크의 안정화를 유지하기 위해 더 많은 전력을 사용해야 된다. 한편, 전력의 증가는 온도를 상승시키고, 온도의 상승은 탈산효과를 감소시키기 때문에 수소첨가량을 20vol%H_2까지로 제한하였다. 이때, 용존탄소의 양은 60~70ppm의 일정한 값을 나타내었고, 용존수소의 양은 Ar만을 사용했을 경우에는 1.13ppm이었으며, 20vol%H_2혼합기체를 사용했을

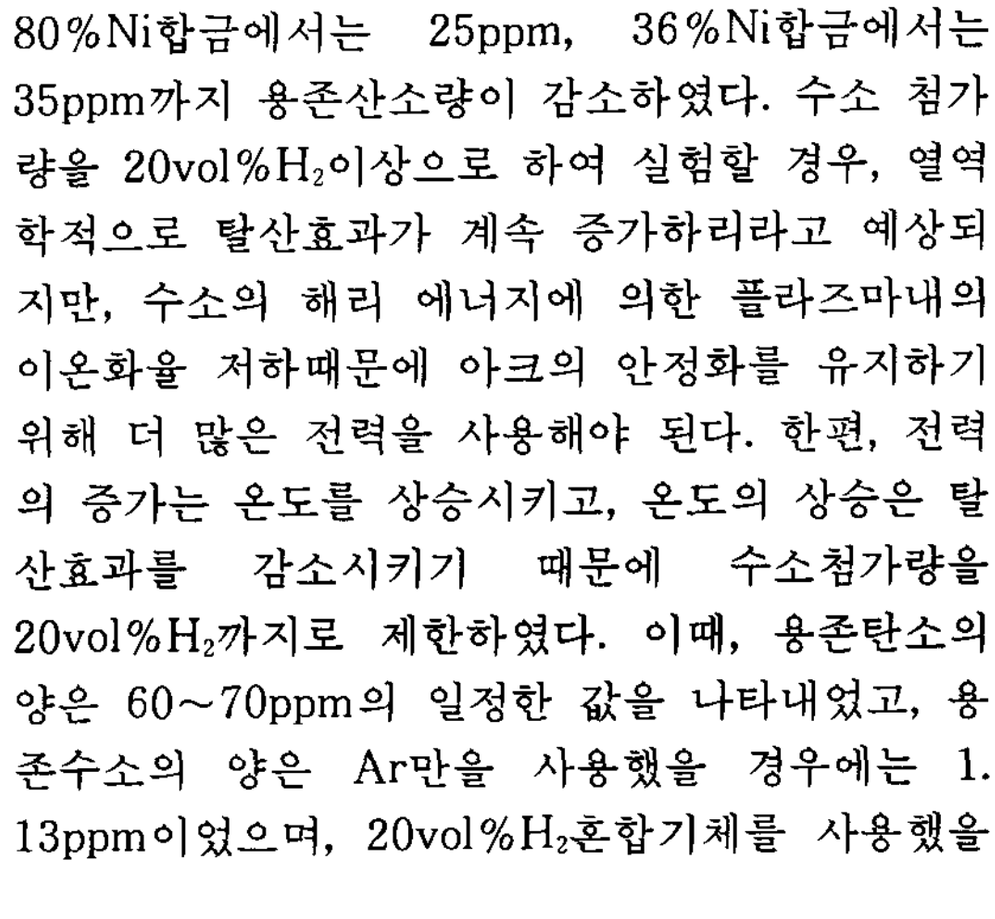

Fig. 3. Variation of interstitial content with H_2 portion (80%Ni-Fe alloy, reaction time 10min.)

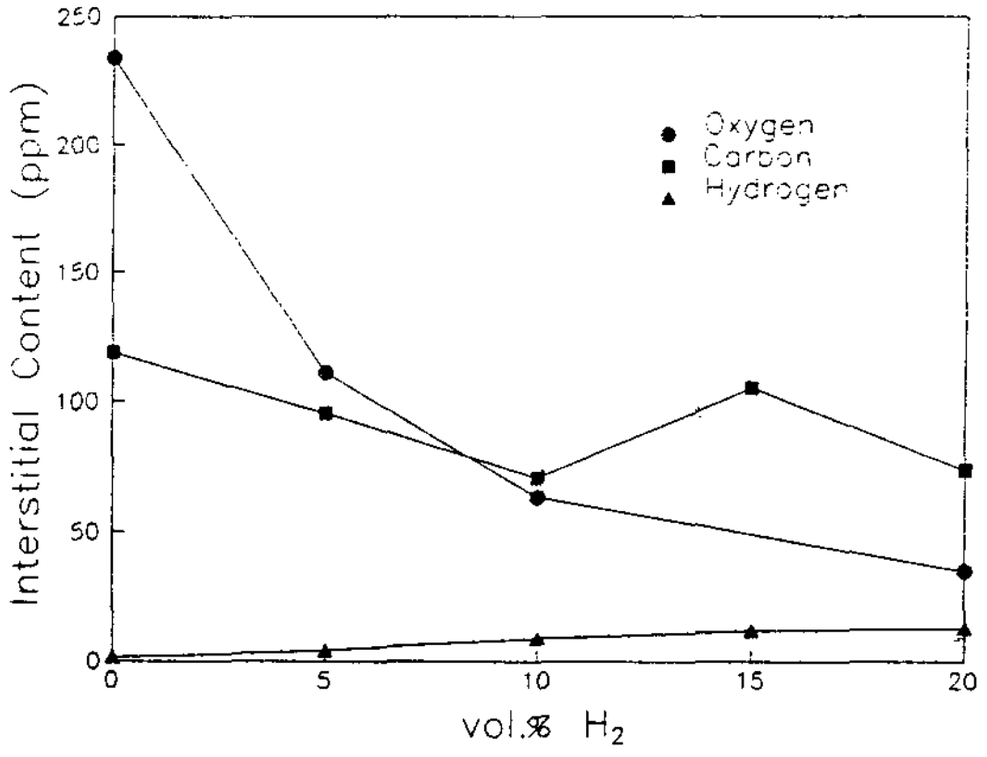

Fig. 4. Variation of interstitial content with H_2 portion (36%Ni-Fe alloy, reaction time 10min.)

경우에는 12.5ppm으로 증가하였다.

탈산 및 탈탄 반응을 검토하기 위하여, Ar-H_2 플라즈마 정련시, 고려할 수 있는 탈산 및 탈탄의 가능한 화학식을 나타내면 다음 식들과 같다.

$$[C]+[O]=CO(g) \quad (1)$$
$$[O]+2H(\text{or } H_2)=H_2O \quad (2)$$
$$1/n[C]+2H(\text{or } H_2)=CH_n \quad (3)$$

이외에도 잔류산소와 금속과의 반응에 의한 산화물로의 증발반응이 있으나, 그 효과는 미약하다고 보고되고 있다[14]. 또한, (1)식에 의한 반응은 용존 C양이 0.01wt%미만이므로 미약하리라고 생각된다. 또한, (2),(3)식들의 표준 Gibbs자유에너지 변화와 온도와의 관계는 Fig. 5에 나타내었으며, 조업조건인 2300°K정도의 고온영역에서는 (2)식의 수소에 의한 탈산반응의 진행가능성과, (3)에 의한 수소의 탈탄반응이 진행되기 어려움을 예측할 수 있었으며, 본 실험 결과와 잘 일치하고 있다.

한편, Ar-H_2플라즈마 용해에 의한 탈산속도 및 탈산기구를 알아보기 위해, 반응시간에 따른 탈산에 관한 실험을 하였다. 이 실험결과, 탈산반응은 시간에 따라 지수함수적으로 감소하였으며, 시간에 따른 불순물 농도를 Fig. 6, Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와같이 80%Ni조성과 36%Ni조성에서 4분이내에 수소에 의한 탈산반응이 평형상태에 도달함을 알 수 있었다. 이와같은 수소기체와 용융 Fe-Ni합금내에서의 탈산기구에 관여하는 반응을 지배하는 율속단계를 개략적으로 다음과 같이 5단계로 검토하였다.

① 기체상 내에서의 H_2, H, H_2O 이동
② 기체내 경계층 중에서 H_2, H, H_2O 이동
③ 기체-용융금속 계면에서 흡착, 화학반응, 탈착

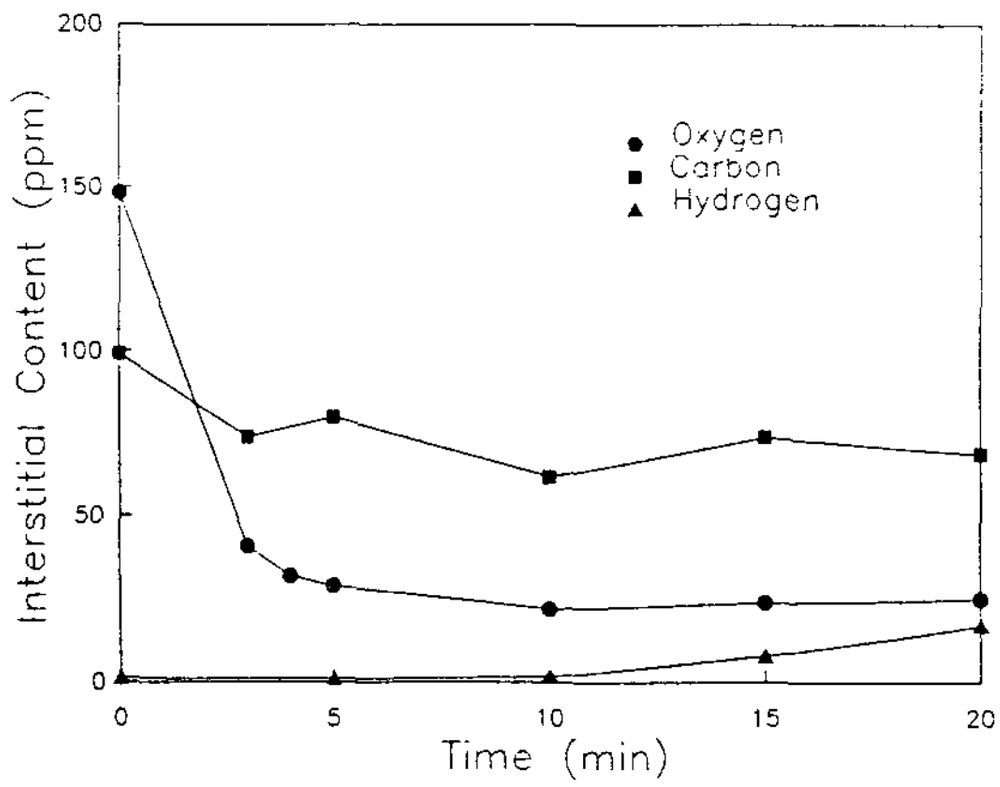

Fig. 6. Variation of interstitial content with reaction time(Ar-20%H_2 plasma arc melting, 80% Ni-Fe alloy)

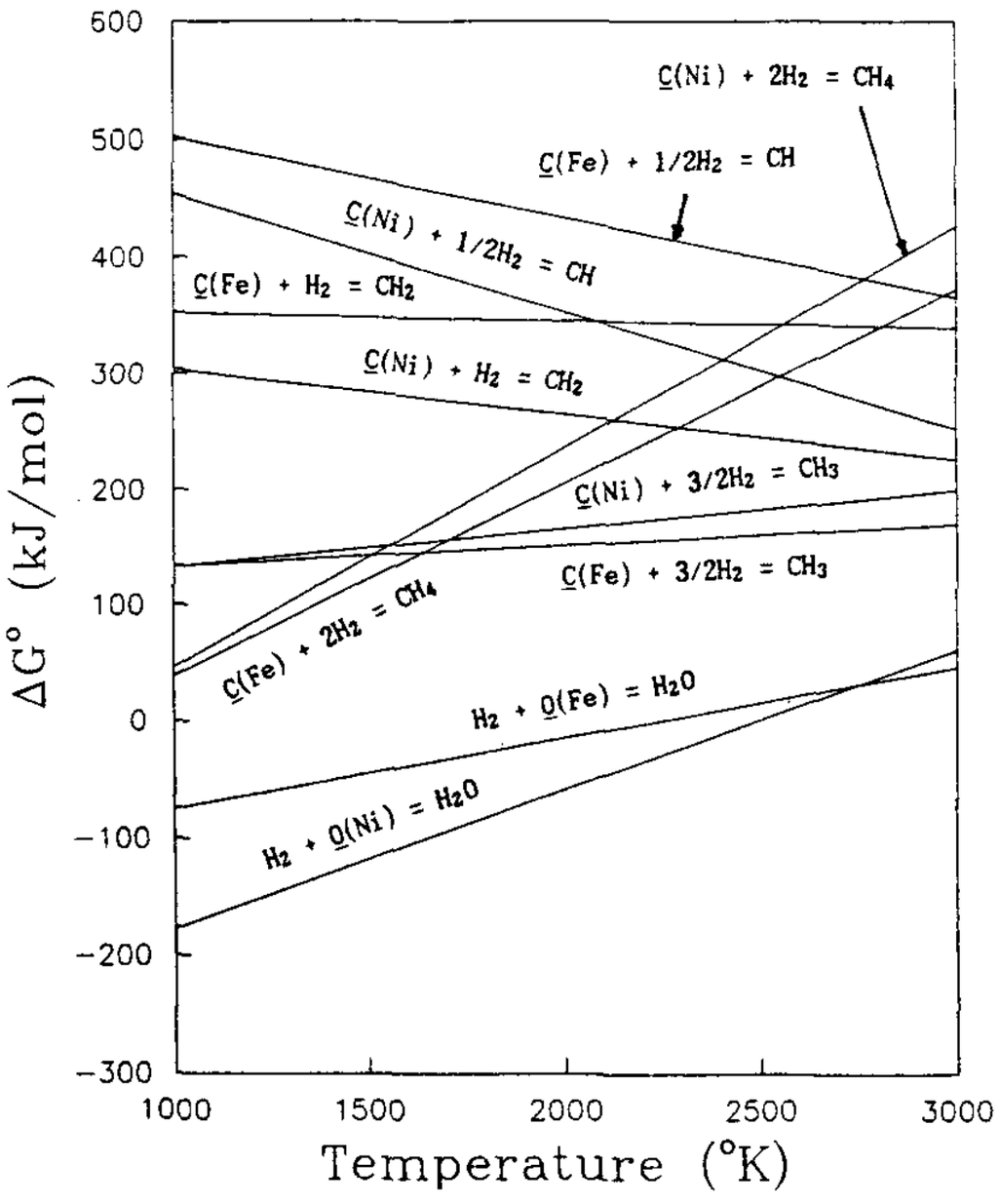

Fig. 5. Free energy change with temperature for deoxidation and decarburization of Fe and Ni by H_2

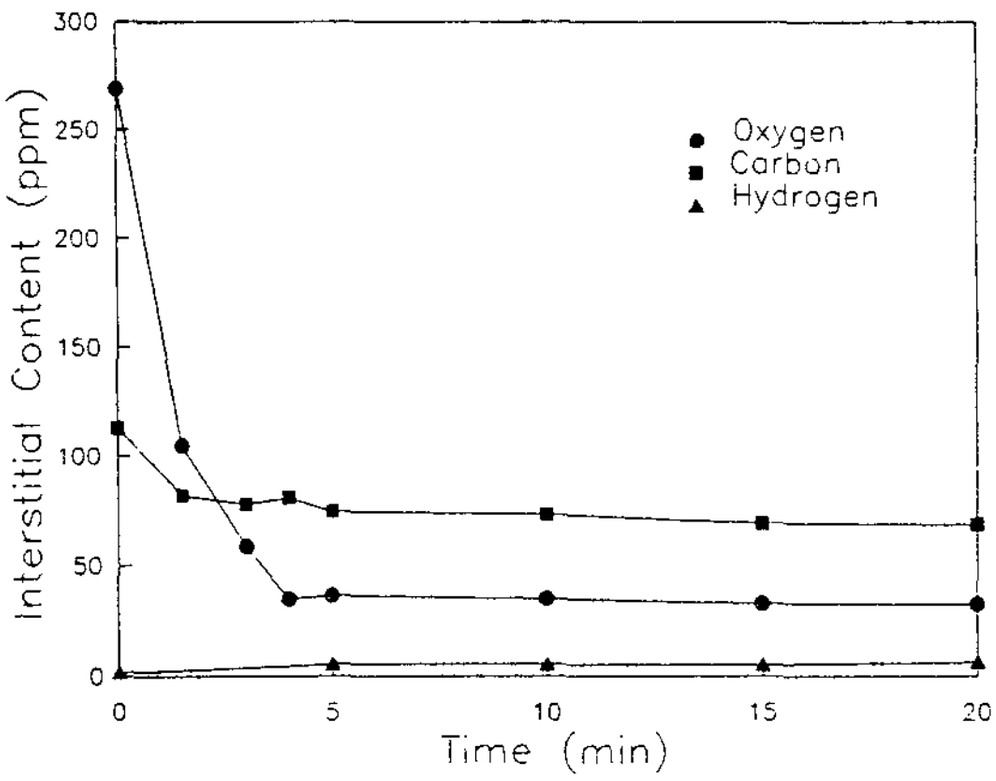

Fig. 7. Variation of interstitial content with reaction time(Ar-20%H_2 plasma arc melting, 36% Ni-Fe alloy)

④ 용융금속 경계층에서 산소의 이동

⑤ 용융금속 내에서 산소의 이동

플라즈마 용해에서는 큰 온도구배에 의한 교반 효과가 활발하며, 플라즈마 기체가 고속으로 용융금속 부근까지 도달하므로 ①,②,⑤반응은 율속단계라고 생각할 수 없다. 또한, 플라즈마의 특성상 화학반응의 활성화 에너지가 낮아지게 되어, 반응이 빨리 일어나게 되므로 율속단계는 ④의 확산 kinetic에 의해 지배될 것이다. 이때의 반응속도는 1차 반응속도식인 식(4)과 같이 쓸 수 있으며, 적분하여 식(5)과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{dC}{dt} = \beta\left(\frac{S}{V}\right)C \qquad (4)$$

t : time　　C : concentration in melt

S : surface area　V : volume

β : reaction rate constant

$$\log(C/C_o) = -\beta(S/V)t \qquad (5)$$

(5)식에서 시편을 반구라고 가정하면, 표면적(S)는 $7.07\times10^{-4}m^2$이며, 체적은 $1.77\times10^{-6}m^3$이다. 이때, 시간에 따른 $\log(C/C_o)$를 Fig. 8에 나타내었으며, 직선의 기울기는 80%Ni의 경우 -3.07×10^{-3}, 36%Ni의 경우 -2.86×10^{-3}이었다. 이 값들로부터 구한 반응속도상수 β는 80%Ni의 경우 $9.25\times10^{-6}m/sec$, 36%Ni의 경우 $7.16\times10^{-6}m/sec$이었다.

이와같은 결과로부터 탈산제로서는 Al, Si의 첨가보다 수소에 의한 탈산효과가 우수함을 알 수 있었다. 또한, 수소의 경우 반응생성물이 기체로 잘 제거되며, 잔류수소도 계속적인 열간압연 공정이나 열처리 공정에서 제거될 수 있지만, Al, Si의 경우 잔류반응생성물과 잔류 Al, Si의 제거가 어렵다. 그러므로, 수소에 의한 탈산공정이 보다 효과적이라고 생각된다.

3.3 슬래그 첨가에 의한 Fe-Ni합금의 탈황

실험결과는 80%Ni-Fe 합금의 경우 Fig. 9, 36% Ni-Fe합금의 경우 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 합금내 황의 함량은 시간에 따라 불규칙적으로 변화하며 40~60ppm내에 존재함을 알 수 있었다. 이와같이 본 실험에서 탈황효과가 미미한 이유는 Al을 탈산제로 사용했을 경우와 마찬가지로 다음과 같이 생각된

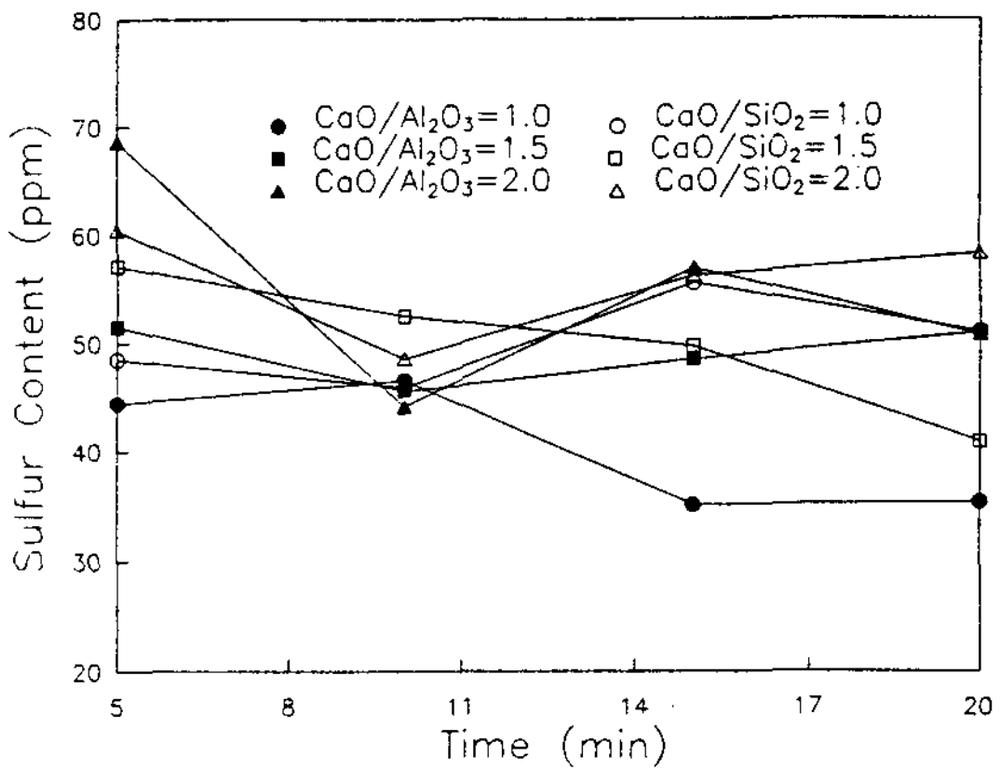

Fig. 9. Variation of sulfur content with reaction time (Ar plasma arc melting, 80%Ni-Fe alloy)

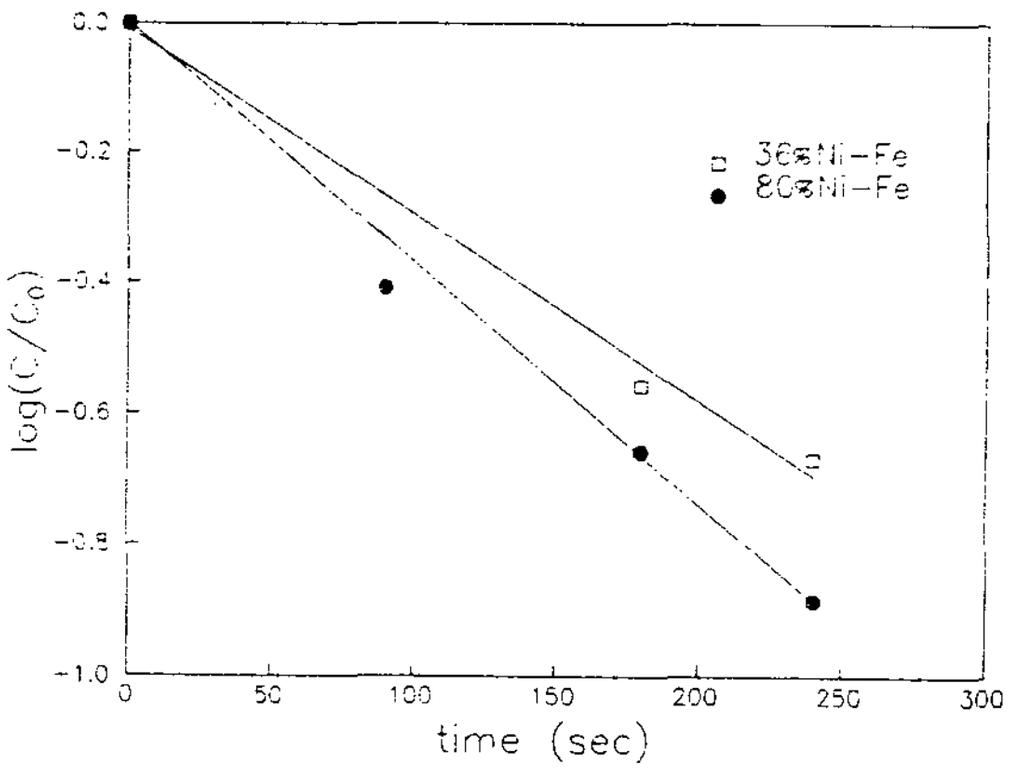

Fig. 8. Variation of oxygen content with time by Ar-20%H_2 plasma treatment

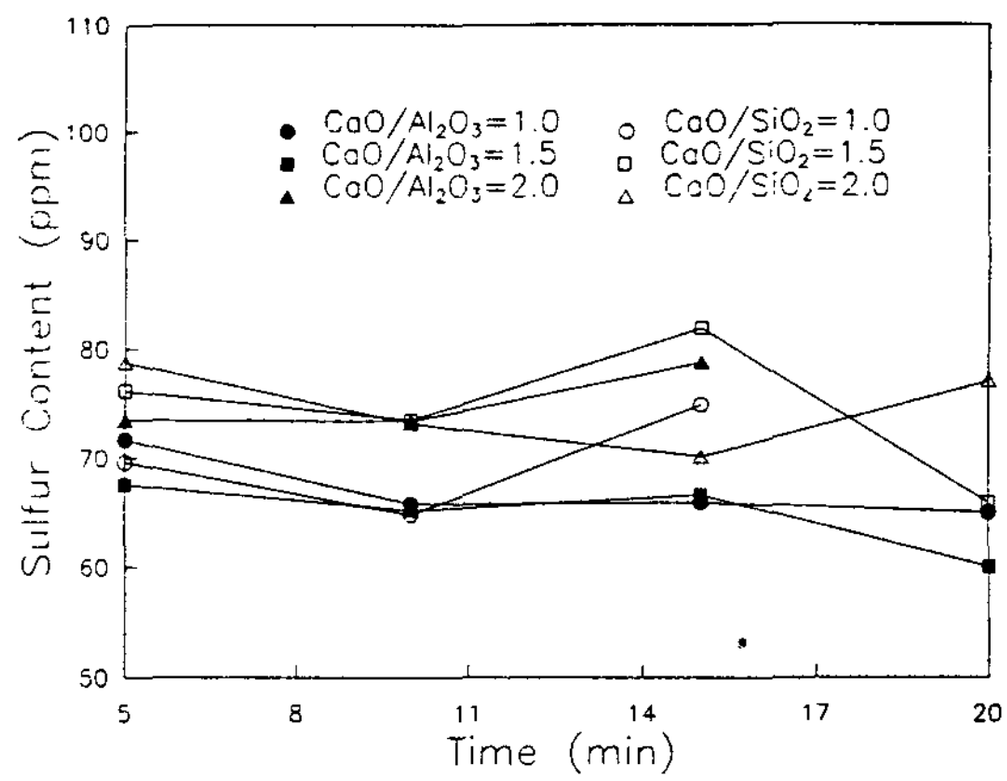

Fig. 10. Variation of sulfur content with reaction time (Ar plasma arc melting, 36%Ni-Fe alloy)

다. 플라즈마와 수냉 Cu도가니 사이에서는 온도 구배가 매우 크기 때문에, 용융금속내부의 유동이 활발하다. 따라서, 금속내부에 CaS등의 반응생성물이 고루 퍼져있다고 생각된다. 이때, 본 실험에서는 시료의 양이 10g정도로 작은 양이며, 수냉 Cu도가니에서 급냉되기 때문에 응고할 때, 시료내부에 탈황 반응생성물이 잔류하게 된다. 그러므로 이 잔류 반응생성물의 제거가 문제된다. 이 문제를 해결하기 위해서는 시료의 양을 늘리고, MgO, Al_2O_3 등의 내화도가니를 사용하여, 급냉을 피하고 플라즈마 아크밖의 표면으로 슬래그를 분리해야 된다고 생각된다.

3.4 Ar-O_2 플라즈마에 의한 Fe-Ni합금의 탈탄

실험결과로서 산소분율에 따른 용존산소량, 용존탄소량의 변화는 Fig. 11, 반응시간에 따른 변화는 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 11에서 보는 바와같이, 본 실험에서 산소분율이 증가함에 따라 80%Ni-Fe합금의 경우 0.3vol%O_2까지 용존산소량이 증가하여 약 775ppm으로 유지되었으며, 36%Ni-Fe합금의 경우 0.4vol%O_2까지 증가하여 약 1460ppm으로 유지되었다. 또한, 잔류탄소의 경우 0.15vol%O_2의 첨가에 의해서도 36%Ni의 경우 113ppm에서 57.2ppm으로, 80%Ni의 경우 99.1ppm에서 57.1ppm까지 감소하였으며, 산소분율이 증가하여도 더 이상의 탈탄은 일어나지 않음을 알 수 있었다.

한편, Fig. 12에서 용존산소량은 36%Ni-Fe합금의 경우 6분, 80%Ni-Fe합금의 경우 3분이내에 동적평형상태에 도달하였으며, 각각 1595ppm, 1204ppm이었다. 이때, 실험자료의 부족으로 반응속도 상수를 구할 수 없었으며, 3분이내에서의 더 많은 실험이 이루어져야 된다고 생각된다. 용존탄소량의 경우 3분이내에 탈탄이 완료되어, 36%Ni-Fe, 80%Ni-Fe합금에서 55ppm으로 감소하였다. 그러므로 탈탄후 Ar-H_2 플라즈마로 탈산처리를 하면, 주된 침입형 불순물인 탄소, 산소의 양을 50ppm이하로 감소시킬 수 있다고 생각되며, 이에 대한 실험이 더욱 연구되어야 한다고 생각된다.

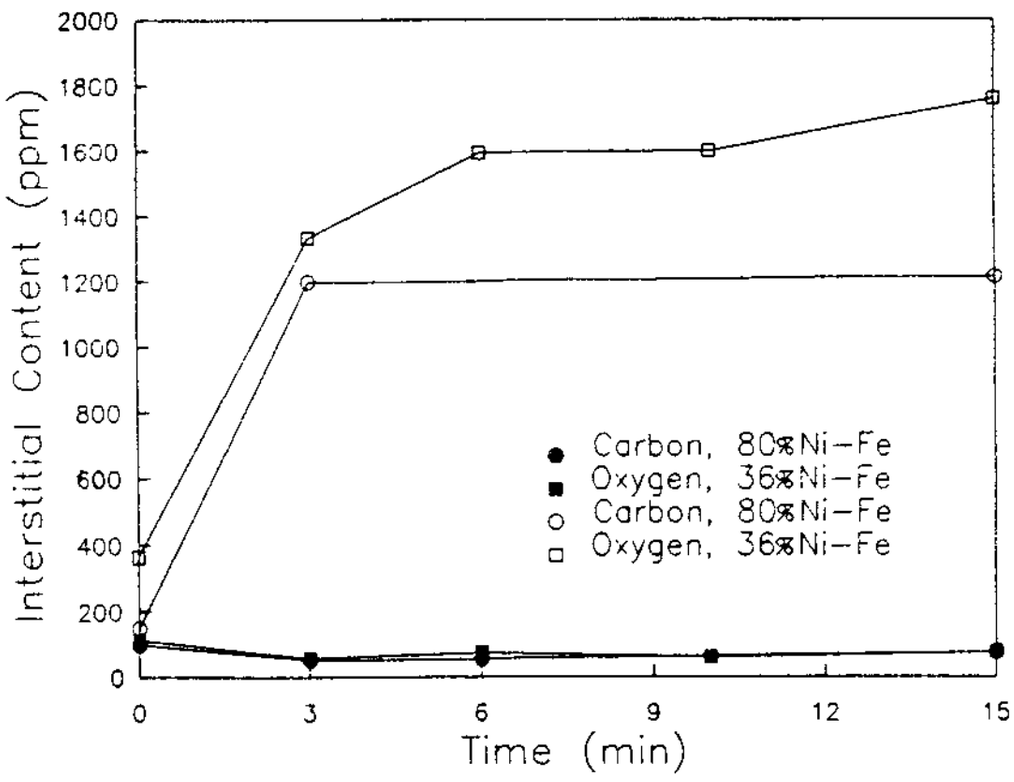

Fig. 12. Variation of interstitial content with reaction time(Ar-0.3%O_2 plasma arc melting)

3.5 전자석 용해법에 의한 Fe-Ni 합금의 탈산

전자선 용해법에 의한 실험결과를 Fig. 13에 나타내었다. 이때, 전자선 용해법은 전자의 산란을 방지하고, 전자의 운동 에너지가 시료 표면에 그대로 전달되도록 하기 위하여 고진공하에서 조업하며, 본 실험에서는 1.5×10^{-5}Torr에서 조업하였다. 또한, 온도상승에 의한 용융금속의 증발손실을 억제하기 위하여 융점직상의 온도에서 조업을 하였으므로 조업온도는 과열된 부분도 있지만 평균적으로 약 1900°K로 추정된다.

Fig. 13에서 보는 바와같이, 반응은 1분이내에 완료되었으며, 이때의 반응속도 상수 β는 실험자료가 부족하여 계산할 수 없었다. 한편, 기존의 열역학 자료에 의하면, T=1900°K, $P_0=10^{-8}$ atm에서 55~1373ppm의 산소가 Fe-Ni합금내에 용해된다. 이를 실험결과와 비교하여 Fig. 13

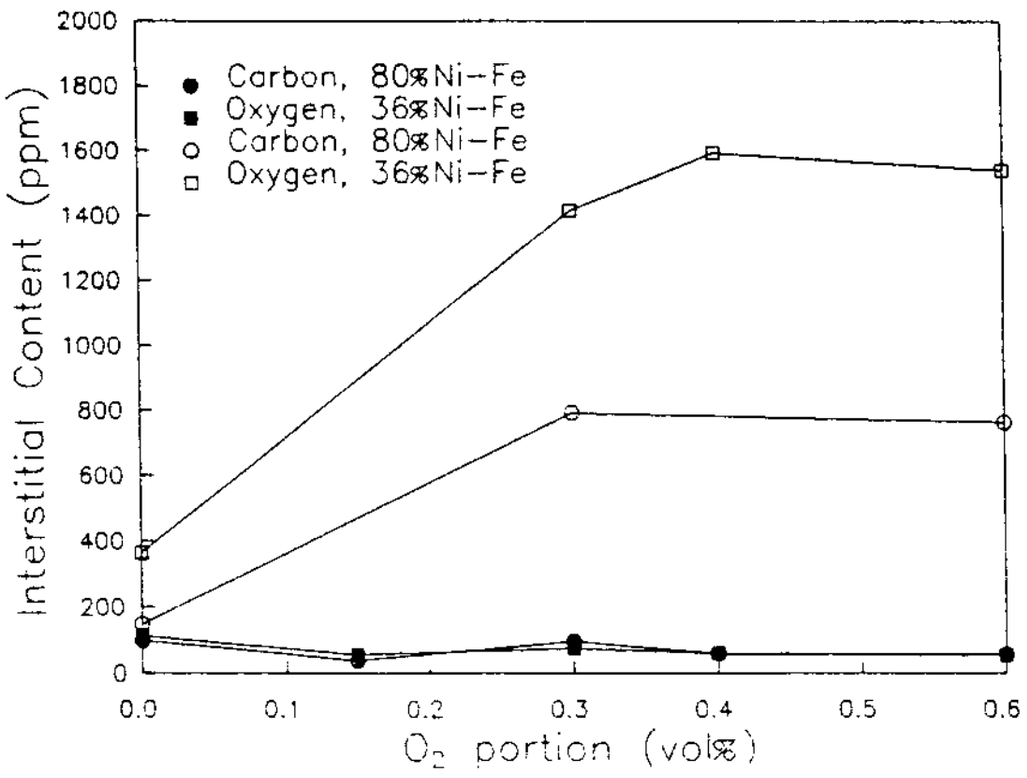

Fig. 11. Variation of interstitial content with O_2 portion(reaction time 10min)

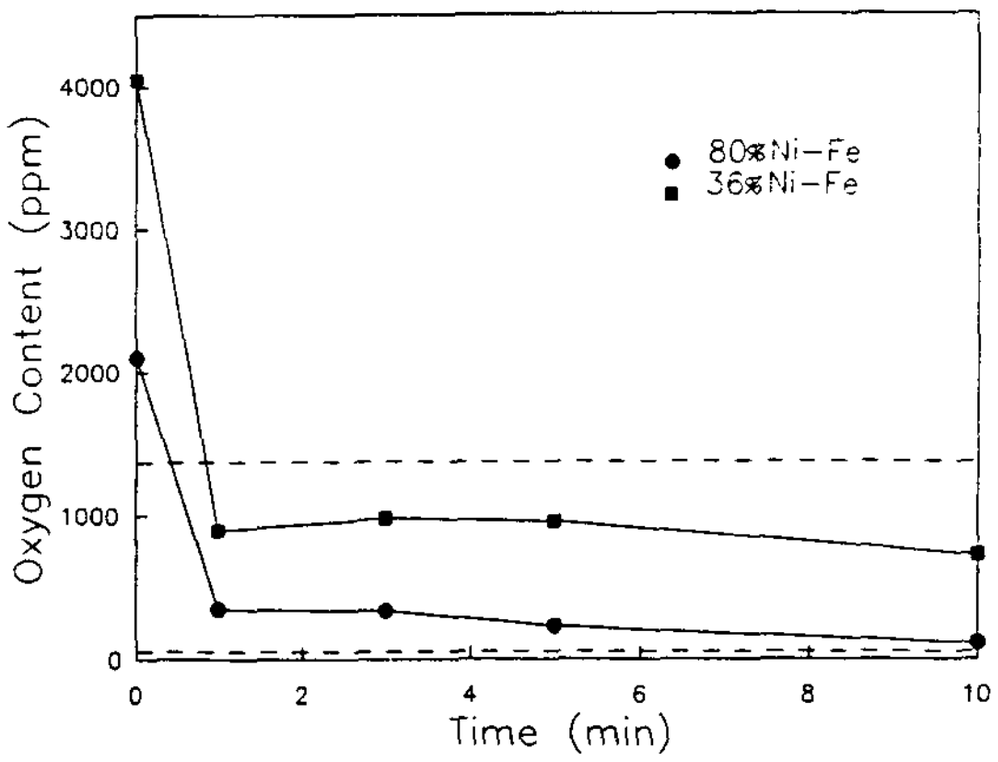

Fig. 13. Variation of interstitial content with reaction time(Electron beam melting, 1.5×10^{-5} Torr)

에 점선으로 나타내었으며, 실험결과가 점선으로 표시한 내부에 위치한 것을 볼 수 있다. 이와같은 사실들로부터 전자선용해법은 현 실험조건인 1900°K, 1.5×10^{-5}Torr에서 플라즈마 용해보다 탈산이 잘 되지 않는다고 알 수 있다. 이와같은 실험결과는 다음과 같은 원인에 의해 설명될 수 있다. 즉, 플라즈마 아크 용해에 있어서 Ar-20 %H_2 플라즈마 아크의 안정성을 얻기위한 실험조건으로 2300°K정도의 온도에서 조업을 하였으나, 전자선 용해법에서는 시료의 증발손실을 최대한 억제하기 위하여 융점직상의 온도 약 1900°K에서 실험하였다. 이때 온도가 증가할수록 Fe-Ni합금내 산소의 용해도가 증가함을 알 수 있으므로, 플라즈마 아크 용해에서의 용존산소량이 전자선 용해에서보다 작은 이유는 온도차에 의한 용해도차로 설명될 수 있다. 따라서, 전자선 용해법에서 효과적인 탈산을 위하여 온도의 증가, 작업압력의 저하 또는 탈산제의 사용이 필요하다고 생각된다.

4. 결　　론

Fe-Ni합금을 Ar/Ar-H_2/Ar-O_2플라즈마 및 전자선용해에 의해 정련하였으며, 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Al에 의한 탈산실험에서 용존산소량은 80 %Ni의 경우 89ppm, 36%Ni의 경우 217ppm까지 감소하여 기존의 열역학적인 값들보다 많이 존재하였으며 그 이유는 반응생성물의 잔류량이 많기때문으로 생각된다. 한편, Si에 의한 탈산실험에서 용존산소량은 80%Ni의 경우 160ppm, 36%Ni의 경우 284ppm까지 감소함을 알 수 있었으며, Al이 Si보다 탈산효과가 우수함을 알 수 있었다.

(2) 활성화 수소에 의한 탈산반응은 5vol%정도의 수소만으로도 탈산효과가 우수하였으며, 20vol%H_2에서 용존산소량은 80%Ni의 경우 25ppm, 36%Ni의 경우 35ppm까지 낮아졌다. 한편, 4분이내에 반응이 평형에 도달하며, 반응속도 상수는 80%Ni의 경우 9.25×10^{-6}m/sec, 36 %Ni의 경우 7.16×10^{-6}m/sec값을 가짐을 알았다.

(3) Ar-O_2플라즈마에서 활성화산소에 의한 탈탄반응은 0.15vol%정도의 산소혼합으로 용존탄소량이 80%Ni의 경우 99.1ppm에서 57.1ppm, 36%Ni의 경우 113ppm에서 57.2ppm으로 감소하였다.

(4) 전자선용해법에 의한 탈산효과는 미약하여, 실험 후 용존산소량은 80%Ni의 경우 250ppm, 36%Ni의 경우 800ppm이었다. 효과적인 탈산을 위하여는 온도의 증가, 조업압력의 저하, 탈산제의 첨가 등의 작업이 필요하다고 생각된다.

후　　기

본 연구는 1994년도 포항종합제철주식회사의 연구비 지원으로 수행되었음.

참고문헌

[1] 金喜中 : 5th Applied Physics Symposium on the Magnetic Material and Application, (1991) 49

[2] J. Rassman, M. Wich : Ferromagnetismus (1959) 181

[3] G. B. A. Schuster, R. A. Yeske and C. J. Altstetter : Met. Trans. 11A (1980) 1657

[4] M. Stefan and P. Arato : IEEE Trans. MAG-11 (1975) 1638

[5] C. E. Guillaume : Compt. Rend., 1205 (1987) 235

[6] E. P. Wohlfarth : IEEE Trans., Vol. MAG-11 (1975) 1638
[7] M. Inaba, K. Teshima, E. Higashinakagawa and Y. Ohtakea : IEEE Trans. Elec. Devices 35 (1988) 1721
[8] M. Inaba and K. Teshima : J. Mat. Sci. Lett., 6 (1987) 727
[9] M. Inaba and K. Teshima : J. Mat. Sci. Lett., 6 (1987) 727
[10] Ito Koin and Sano Kokichi : J. Jpn. Inst. Met., 29 (1965) 626
[11] V. Dembovsky : Plasma Metallurgy, Elsevier, New York (1985)
[12] F. L. Kemeny, I.D. Sommerville and A. Mclean : Electric Furnace Conference Proceedings, 42 (1984) 111
[13] George W. Healy : Proc. Electric Furnace Conference (1963) 6
[14] Leo Brewer and Gerd M. Rosenblatt : Trans. AIME, 224 (1962) 1268