

13Cr-1.5Nb-Fe 스텐레스 센서재료의 제조 및 연자기특성

윤성호 · 김택기

충남대학교 공과대학 금속공학과, 대전 305-764

조 용 수

동부기술원, 대전 305-308

(1998년 1월 22일 받음, 1998년 4월 30일 최종수정본 받음)

13Cr-1.5Nb-Fe합금분말이 수분사법으로 제조되었다. 제조된 합금분말을 압축기를 이용하여 ring형상으로 성형한 후, 진공중에서 소결하였다. as-prepared 분말의 형상, 입도분포, 성분분석 및 포화자화를 조사하였으며, 소결된 시편의 투자율, 교류자기이력손실이 조사되었다. as-prepared 13Cr-1.5Nb-Fe합금분말의 포화자화는 160 emu/g이었으며, 산소함유량은 약 6000 ppm이었다. 입도분포는 약 70 μm 에서 50 % vol.을 나타낸다. 교류투자율은 소결온도 및 성형온도가 증가할수록 증가한다. 주파수 20 KHz에서 교류자기이력손실은 12 ton/cm² 성형압력 및 1200 °C 소결온도 조건에서 107 W/cc로 가장우수하다.

I. 서 론

연자성 스텐레스강은 내식성이 우수한 자성재료로써 전자밸브를 중심으로 폭넓게 사용되고 있으며, 의료분야, 마이크로 자기소자 등에 대한 응용이 기대되고 있다[1]. 특히, 메카트로닉스산업의 성장을 배경으로 연자성 스텐레스강이 중요한 자성재료의 하나로써 각광을 받고 있다[2, 3]. 이와같은 연자성 스텐레스강은 제강기술의 진보와 더불어 극저수준까지 탄소 및 질소 등의 제거가 가능해짐에 따라, 공업용 순철에 버금가는 우수한 자기특성을 나타낸다.

최근 연자성 스텐레스강에 대한 연구경향은 고주파 영역에서의 동적자기특성 향상, 내식성 향상에 관한 연구 및 다량의 Cr 함유량에 따라 야기되는 가공성의 개선에 대한 연구가 진행되고 있다. 연자성 스텐레스강은 Cr함유량이 12% 이상 함유한 Fe-Cr합금으로 Cr함유량이 13% 이상에서 γ 상으로 변태된다. 자기 특성의 향상을 위해서는 α 단상 조직이 확보되어야 하므로 본 연구에서는 자기특성을 중요시한 12Cr-Fe계 합금에 Si, Al, Ti, Ta, Nb, Mo 등의 제3원소를 첨가하여 첨가원소의 종류에 따른 구조 및 포화자화값을 조사하였다. 또한 13Cr-1.5Nb-Fe 합금분말을 수분사법으로 제작한 후 성형압력 및 소결온도에 따른 자기특성의 변화를 체계적으로 조사하였다.

II. 실험 방법

합금설계된 13Cr-1.5Nb-Fe조성의 합금을 25 kW, 10 KHz의 고주파 용해로에서 용해한 후 수분사 장치를 이용하여 분말을 제조하였다. 고주파 용해로의 용탕온도는 1550~1600 °C, 턴디쉬(tundish)의 예열온도는 1500 °C이었으며 nozzle의 내경은 7.0 mm이었다. 또한 수분사장치의 main nozzle 및 side nozzle의 분사각도는 각각 50°, 30°이고 분사압력은 55 bar이었다. 제조된 분말은 침전, 탈수, 건조 과정을 거쳐 70 mesh이하로 구분하였으며, 분말의 입도분포와 형상을 조사하기 위하여 입도분포측정기 및 주사전자현미경(SEM)을 사용하였다.

건조된 분말은 2% parplast가 용해된 아세톤에 부어 균일하게 혼합후 건조하였다. 건조된 분말은 일방향 성형 몰드를 사용하여 4~15 ton의 입력하에서 코아형상으로 제작되었다. 성형된 코아는 약 10⁻⁵ torr의 진공분위기를 유지하는 소결로에서 소결되었다.

포화자화는 진동시편자력계(LDJ model 9000)를 사용하여 최대 8 kOe의 인가자장 하에서 측정하였으며, 시료의 초투자율은 1 KHz부터 100 KHz 주파수 범위에서 impedance/gain phase analyzer(HP 4194A)를 사용하여 측정하였다. 교류자기이력손실은 $B_m=80$ G의 조건에서 AC B-H loop tracer(Iwatsu제 SY-8232)로 측정

하였다. 시편의 가공율은 단면이 연마된 시편을 5 ml HCl, 1 g picric acid, ethanol(95%) 부식액으로 부식한 다음 광학현미경(OLYMPUS PMG-3), PIAS(personal image analysis) 및 KIT-500을 이용하여 단면을 관찰한 후 계산하였다.

III. 실험 결과 및 고찰

연자성합금은 기본적으로 단상조직을 가져야한다. 따라서 본 연구에 사용되는 연자성합금의 최적조성을 조사하기 위하여 구조 및 재료의 자기상수인 포화자화를 조사하였다. 고주파유도도를 이용하여 제조된 13Cr-87Fe, 17Cr-83Fe 및 13Cr-2M-85Fe(M=Al, Si, Nb, Mo, Ta), 13Cr-Ti-86Fe 합금조성의 x-선회절실험에 의한 구조분석 결과를 그림 1(a), (b)에 나타내었다. 13Cr-87Fe, 17Cr-83Fe 및 13Cr-2Al-85Fe, 13Cr-2Nb-85Fe합금의 경우 그림 1(a)와 같이 α 상만이 존재하는 것으로 분석되나, 13Cr-2M-85Fe(X=Si, Mo, Ta) 및 13Cr-Ti-Fe합금은 α 상 이외에 γ 상이 출현함을 알 수 있다. 이와같은 결과를 이용하여 α 단상조직을 갖는 13Cr-87Fe조성에 α 상 안정화 원소인 Nb를 소량첨가

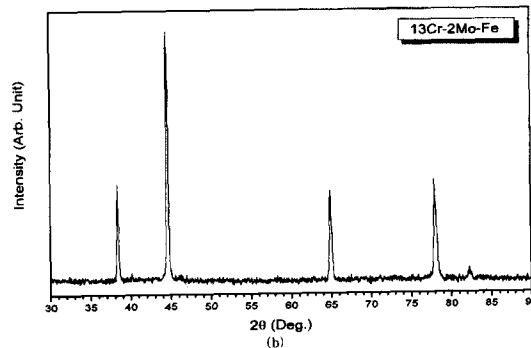
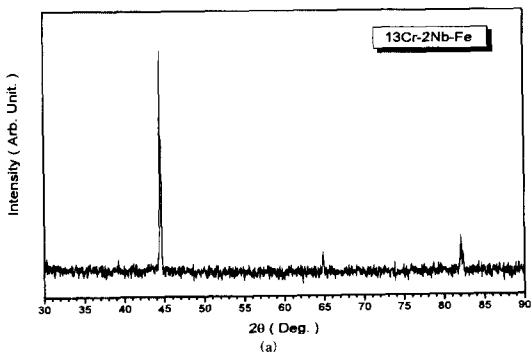


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of a) as-prepared 13Cr-2Nb-Fe and b) 13Cr-2Mo-Fe alloy powder.

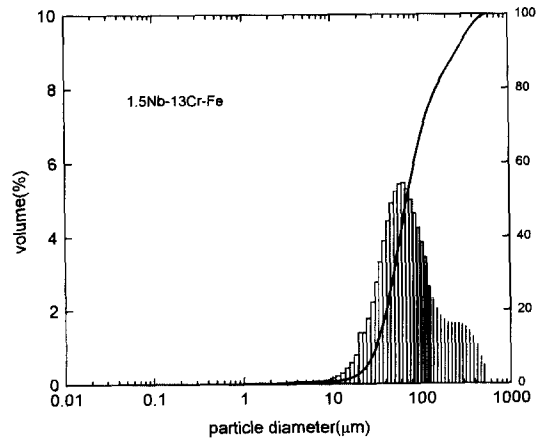


Fig. 2. Particle size distribution of 13Cr-1.5Nb-Fe alloy powder prepared by water atomizing technique.

한 첨가한 13Cr-1.5Nb-Fe합금을 수분사법(water atomizing method)으로 분말화하였다. 그림 2는 제조된 as-prepared 13Cr-1.5Nb-Fe합금분말을 약 70 mesh에서 1차 분류한후 측정된 입도분포 결과이다. 약 70 μ m에

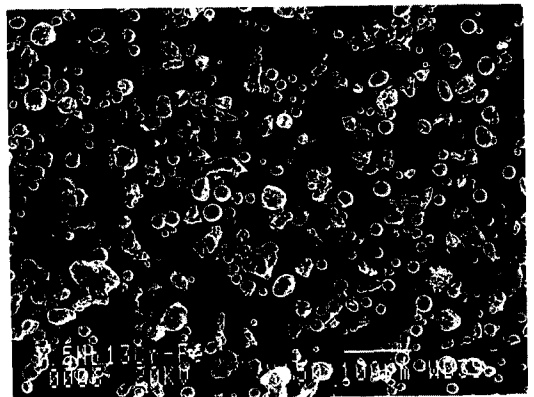
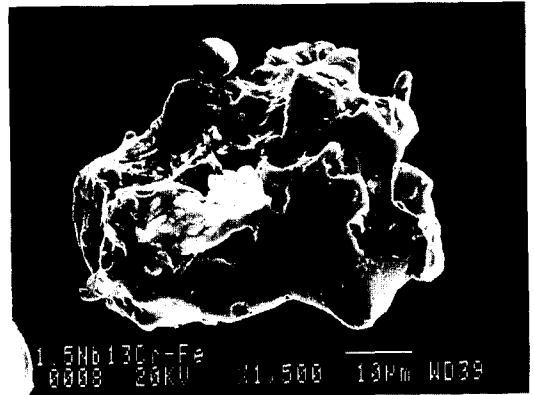


Fig. 3. SEM photograph of 13Cr-1.5Nb-Fe alloy powder prepared by water atomizing technique.

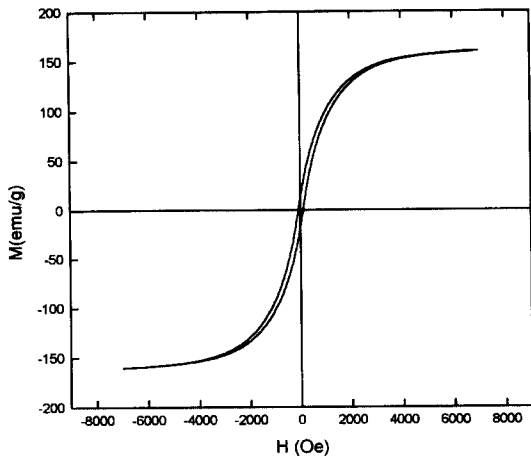


Fig. 4. Hysteresis loop of 13Cr-1.5Nb-Fe alloy powder prepared by water atomizing technique.

서 50% 부피분율이 나타나며, 비교적 고른 분포를 나타낸다. 그림 3은 as-prepared 분말을 주사전자현미경 (SEM)을 이용하여 조사한 결과이다. 약 40 μm이하에서는 구상이나 이 이상의 분말크기에서는 불규칙한 형상을 나타냄을 알 수 있다.

As-prepared 13Cr-1.5Nb-Fe 합금분말의 자기특성을 조사하기 위하여 자기이력곡선을 조사한 결과는 그림 4와 같다. 그림 4의 결과는 as-prepared 13Cr-1.5Nb-Fe 합금분말이 연자성의 자기이력특성임을 나타내며, 포화자화는 약 160 emu/g이었다. 만일 첨가된 Nb 원소가 자화값에 영향을 주지 않는다고 가정하면, Slater-Pauling 곡선으로 부터 13Cr-Fe 합금의 포화자화는 약 170 emu/g로 예상된다. 수분사된 as-prepared 13Cr-1.5Nb-Fe 합금의 포화자화가 이론값에 비하여 저하된 이유는 수분사시 형성된 표면 산화막에 의한 것으로 사료된다. 이는 표 I에 나타낸 as-prepared 13Cr-1.5Nb-Fe 분말의 C, N, O, S 분석결과로부터 확인할 수 있다.

As-prepared 13Cr-1.5Nb-Fe 합금분말을 성형한 후 진공중에서의 소결온도 및 성형압력에 따른 자기특성을 조사하였다. 진공분위기 하에서 소결후 포화자화는 약 5% 가량 증가함을 확인하였다. 이는 제조시 분말에 존재하는 표면산화막의 환원에 기인하는 것으로 판

Table I. C, N, O, S analysis of as-prepared 13Cr-1.5Nb-Fe alloy powder.

성분	C	N	O	S
%				
ppm	260	50	5760	100

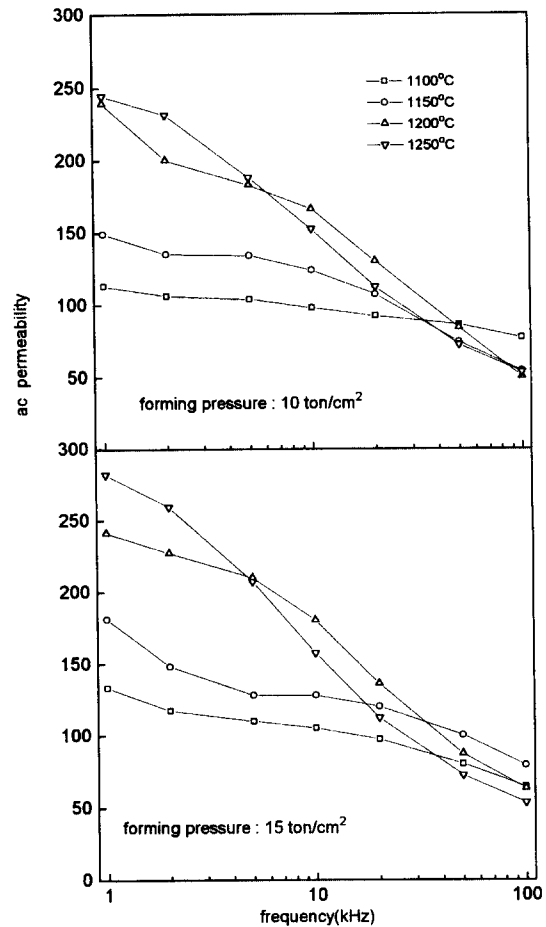


Fig. 5. AC permeability of sintered 13Cr-1.5Nb-Fe alloy as a function of frequency.

단된다. 소결온도 및 주파수에 따른 교류투자율의 변화를 조사한 결과는 그림 5와 같다. 소결온도 및 성형압력이 증가할수록 교류투자율이 증가하며, 주파수가 증가할수록 감소하는 경향을 나타낸다. 그림 5의 결과로부터 소결온도 및 성형압력이 증가할수록 분말간의 상호확산에 의한 소결밀도 증가가 기공율의 감소 및 결정립 크기의 증가를 유발하여 교류투자율을 개선시키는 것으로 사료된다. 따라서 우수한 동적자기특성을 유지하기 위해서는 성형압력 및 소결온도의 조절이 필요하다[4].

소결 연자성재료의 자기특성은 기공의 존재에 의한 밀도의 저하가 직류자기 특성의 약화시키는 요인으로 심각히 고려되고 있다. 그러나 기공의 존재가 재료의 비저항을 증가시켜 고주파에서의 와전류손실을 감소시키는 요인으로 작용하므로써 교류자기이력손실에

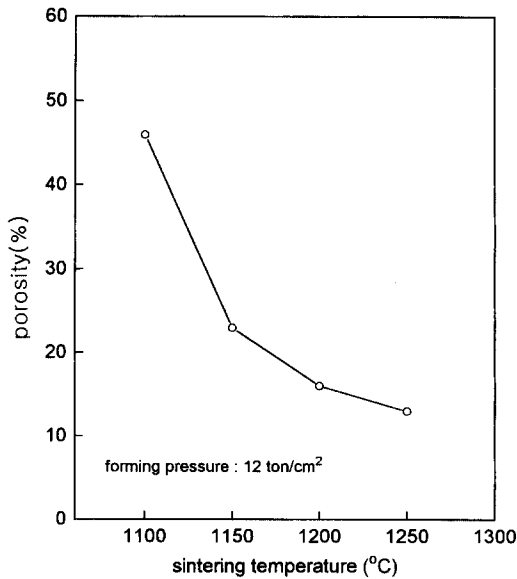


Fig. 6(a). Porosity of 13Cr-1.5Nb-Fe alloy as a function of sintering temperature.

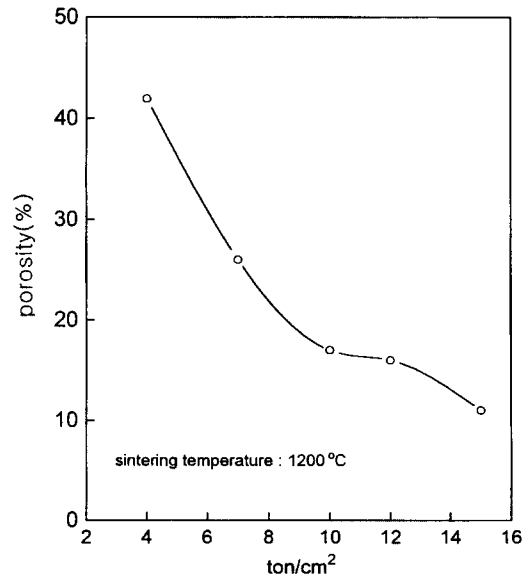


Fig. 6(b). Porosity of 13Cr-1.5Nb-Fe alloy as a function of forming pressure.

관해서는 오히려 향상을 기대할 수 있다[5-7]. 그림 6(a), (b)은 1200 °C 소결온도에서의 성형압력 변화 및 12 ton/cm²의 성형압력하에서의 소결온도변화에 따른 기공율을 조사한 결과이다. 그림 6(a), (b)에서 성형압력 및 소결온도가 증가할수록 입자간의 상호확산에 의하여 기공율이 감소하는 것으로 사료된다. 그림 7은 1200 °C, 1시간 소결조건에서 성형압력 및 주파수 변화

에 따른 교류자기이력손실 변화를 조사한 결과이다. 그림 7에서 자기손실은 주파수가 증가할수록 12 ton/cm²에서 최소를 나타낸후 다시 증가하는 경향을 나타낸다. 이와같은 결과로부터 고주파 영역에서 기공율의 감소가 교류자기이력손실에 중요한 요인으로 작용하는 것으로 사료된다. 즉, 한정된 범위까지 기공율 감소는 고주파영역에서 큰 중요한 전기비저항 증가가 효

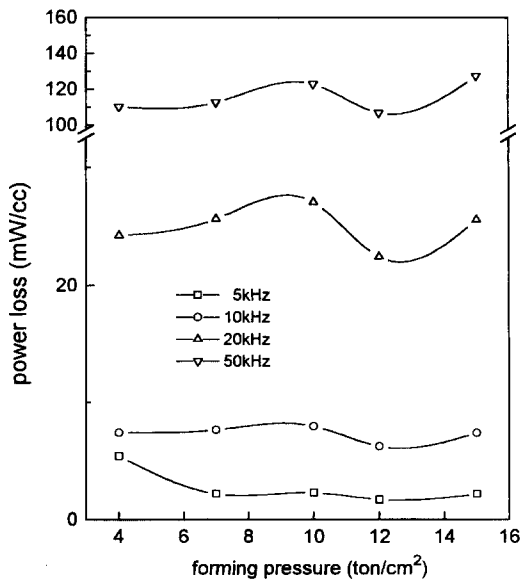


Fig. 7. Power loss as a function of forming pressure.

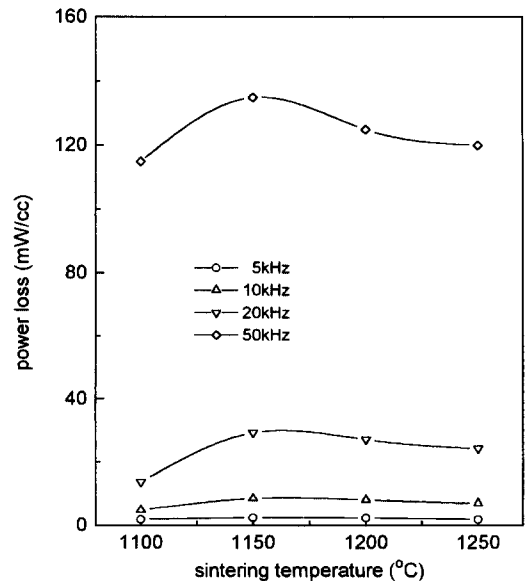


Fig. 8. Power loss as a function of sintering temperature.

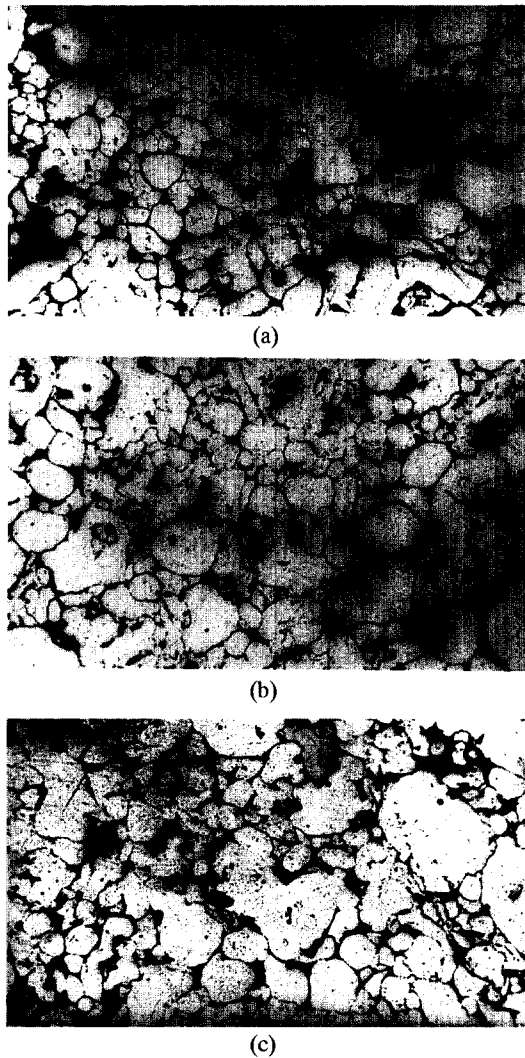


Fig. 9. Photographs of 13Cr-1.5Nb-Fe alloy sintered at a) 1150 °C, b) 1200 °C, c) 1250 °C.

과적으로 작용하여 와전류손실을 감소시키고 이로 인하여 교류자기이력손실이 감소하는 것으로 사료된다. 한편, 이 이하의 기공율에서는 전기비저항 감소가 와전류손실을 증가시켜 교류자기이력손실 증가에 영향을 주는 것으로 사료된다. 그림 8은 최적성형압력인 12 ton/cm²에서 소결온도에 따른 교류자기이력손실의 변화를 나타낸 것이다. 주파수가 증가할수록 교류자기이력손실의 변화가 나타나며, 115 °C 이상에서 소결온도 증가할수록 교류자기이력손실이 개선됨을 알 수 있다. 그림 6, 7 및 8의 결과로부터 교류자기이력손실은 기공율이 약 15%에서 가장 개선된 값을 나타내며 15%

이하로 감소하면, 입자성장에 의한 전기비저항의 감소가 와전류손실 증가를 유발하여 열화됨을 알 수 있다. 그림 9는 12 ton/cm² 성형압력에서의 소결온도변화에 따른 조직사진이다. 소결온도가 증가할수록 기공율이 감소함을 알 수 있으며, 1250 °C의 경우 소결밀도 증가에 의한 입도의 증가가 나타난다. 이는 그림 7 및 8의 결과에서 교류자기이력손실이 증가하는 결과에 대한 설명이 가능할 것으로 판단된다. 따라서 교류자기이력손실을 향상시키기 위해서는 적절한 성형압력과 소결온도를 설정하여야 할 것으로 사료된다.

IV. 결 론

내식성이 우수하여 자기센서 등으로 응용이 기대되는 13Cr-1.5Nb-Fe 합금분말을 수분사법으로 제조한 후 성형 및 소결조건에 따른 교류자기 특성에 대하여 조사한 결과는 다음과 같다.

1) 13Cr-Fe 합금에 Al 및 Nb을 첨가할 경우 α 단상이 형성되며, Si, Ti, Mo를 첨가할 경우 γ상이 석출하여 자기특성이 열화된다.

2) As-prepared 13Cr-1.5Nb-Fe 합금분말의 포화자화는 약 160 emu/g이며, 평균입도분포는 약 70 μm에서 50% vol이다. 분말형상은 40 μm 이하의 경우 구상이나, 이 이상의 분말은 불규칙한 형상을 나타낸다.

3) 성형압력 및 소결온도가 증가할수록 기공율이 감소하며, 기공율이 감소할수록 소결밀도 및 결정입경의 증가에 의하여 교류투자율은 개선된다.

4) 교류자기이력손실은 12 ton/cm² 성형압력 및 1200 °C 소결온도에서 가장 우수하며, 이때의 기공율은 약 15%이다.

5) 1250 °C의 소결온도에서 교류자기이력손실의 급격한 증가는 기공율감소 및 입자성장에 의한 와전류손실의 증가에 기인하는 것으로 고찰된다.

감사의 글

이 논문은 1996년도 교육부 학술 연구 조성비(신소재분야)에 의하여 연구하였음.

참고 문헌

- [1] 本藏義信, 特殊鋼 43(7), 32 (1994).
- [2] 同部有道: 鑄鍛鋼 4, 33 (1970).
- [3] 特殊鋼: 軟質磁性材料特輯 35, 20(1986).

- [4] T. Kato, S. Yoshino and T. Kato, 日本應用磁氣學會誌 **19**(2), 441 (1995). and Katsushi Kusaka, 粉體および粉末冶金 **41**(7), 881 (1994).
- [5] Tetsuo Kato, Noriyoshi, Yu Tomioka and Katsushi Kusaka, 粉體および粉末冶金 **43**(1), 72 (1996). [7] Tetsuo Kato, Noriyoshi Kurata, Makato Kawamura and Katsushi Kusaka, 粉體および粉末冶金 **42**(5), 639 (1995).
- [6] Tetsuo Kato, Hiroataka Kanazawa, Makato Kawamura

Fabrication and Magnetic Process of 13Cr-1.5Nb-Fe Stainless Sensors

S. H. Yoon and T. K. Kim

Dept. of Metall. Eng., Chungnam national Univ., Taejon 305-764, Korea

Y. S. Cho

Technical Research Institute, Dongbu Steel Co. Ltd., Taejon 305-308, Korea

(Received 22 January 1998, in final form 30 April 1998)

13Cr-1.5Nb-Fe alloy powder was fabricated by water atomization method, and ring-shape specimen of this composition was fabricated by oil press, and then sintered in the vacuum furnace. Powder shape, size distribution, composition (C, N, O, S) analysis and saturation magnetization of as-prepared 13Cr-1.5Nb-Fe alloy powder were investigated. Ac permeability and power loss was measured after forming and sintering process. Saturation magnetization and contents of oxygen of the alloy powder is 160 emu/g and about 6000 ppm, respectively. 50 % volume fraction indicate particle size of 70 μm . The ac permeability of sintered specimen increases with increasing sintering temperature and forming pressure. The power loss is 107 W/cc at sintering temperature of 1200 $^{\circ}\text{C}$, 12 ton/ cm^2 forming pressure, and 20 KHz. It is the lowest among the prepared specimen.