

논문

AIM 및 ESR 법에 의해 제조한 Fe-29Ni-17Co 합금의 조직 및 성질

이정근 · 김문현 · 주대현 · 김명호†

Structure and Properties of Fe-29Ni-17Co Alloy Manufactured by Air Induction Melting and Electro-Slag Remelting

Jeong-Keun Lee, Moon-Hyun Kim, Dae-Heon Joo and Myung-Ho Kim†

Abstract

The structure and properties of Fe-29Ni-17Co alloy which had been melted using induction furnace in air atmosphere and than electroslag-remelted were investigated. The oxygen content was reduced to 0.03% when the ingot was refined from 0.09~0.12% of that air melted. The amounts of spheroidal oxides inclusions and gas porosities of ingot were markedly reduced by the ESR process. CTE of ESR ingot contained small amount of oxides and porosities was found to be lower than that of AIM ingot, and tensile properties of ESR ingot and plate were found to be superior than that of AIM ingot and plate.

(Received June 15, 2002)

Key words : Fe-29Ni-17Co Alloy, KOVAR, Electro-Slag Remelting, CTE

1. 서 론

ASTM F-15로 알려져 있는 Fe-29Ni-17Co(Kovar)합금은 보론 규산염계 경질유리(borosilicate hard glass)와 유사한 열팽창 특성을 나타내기 때문에 파워튜브, 트랜지스터, 다이오드 및 각종 센서 등 유리화 금속, 세라믹과 금속, 에폭시와 금속의 밀봉접착에 이용되고 있다[1-5]. 이 합금은 원소재의 재료비가 최종 제품의 가격의 수% 이내인 고부가가치 소재로 전 세계적으로 Kovar, Dilver, Nicoseal, Rodar, Telcoseal 등의 다양한 상품명으로 생산·판매되고 있다. 그러나 국내의 경우 반도체, 전자통신산업, 정밀 측정 기기 산업은 비약적인 성장을 보여 조립생산 부분에서는 세계적으로 상위권의 경쟁력을 확보하고 있으나, 부품소재의 국산화가 미흡하여 선진국에서 대부분 수입에 의존하고 있으며, 특히 저팽창성 Kovar합금 소재의 경우 국내 생산 능력이 전무하여 전량 수입하고 있는 실정이다.

유리봉착용 재료로서 만족되어야 할 주요한 특성은 열팽창계수가 유리와 유사하고 표면산화특성이 균일하여

야 하며, 압연, 압출, 인발등이 용이하도록 인성 및 가공성이 우수하여야 한다. 따라서 이러한 유리봉착용 재료는 합금성분 및 편석도 등에 의해서 특성이 크게 변화되기 때문에 이의 제어기술이 우수한 유리봉착용 소재 제조의 핵심기술이라 할 수 있다. 특히 Kovar합금은 Fe, Ni, Co 등의 주요 합금원소 이외에 Mn, Si, C, Al, Zr, Ti, P, S 등이 미량 합금원소나 불순물로 함유되어 있으며, 이러한 미량원소들은 열팽창특성, 접합성 등 유리봉착용 재료의 주요특성에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다[1,4-5].

현재까지 유리봉착용 재료의 경우 국산화가 어려웠던 것은 합금량을 정확히 조절/제어할 수 있는 고품위 용해/주조기술 및 유해원소 및 계재물의 혼입, 합금성분의 편석을 방지할 수 있는 기술이 널리 보급되어 있지 않았기 때문이다. 일반적으로 니켈 및 니켈합금은 대기 용해 시 수소가스 제거 및 탈황처리가 곤란하여 일반적으로 진공 용해하여 제조하고 있으나, 주조 시 비금속계재물, 불균일한 수축, 편석, 기공 등의 결함이 발생될 수 있기 때문에 높은 신뢰성을 지닌 합금을 제

인하대학교 재료공학부(School of Materials Science and Engineering, Inha University)

†E-mail : mhkim@inha.ac.kr

조하는데 어려움이 있다. 따라서 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서는 ESR법과 같은 고품위 용해 주조 공정기술을 도입하여 합금원소의 양을 요구치에 맞게 조절할 필요가 있다.

일렉트로 슬래그 재용해(ESR)법 진공 유도 용해(VIM)법, 진공 아크 용해(VAR)법, 플라즈마 아크 용해(PAR)법, 전자 빔 용해(EBM)법 등과 같이 응용성이 넓은 특수 용해정련법으로 화학조성의 제어가 용이하고, 용융금속과 슬래그의 반응으로 유해 불순물(S, P, O, N 등) 및 비금속개재물 등의 혼입을 최소화시킬 수 있으며, 각종 합금원소의 편석현상을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 화학적 정련이 가능하다는 특징을 가지고 있다[6-11].

따라서 본 연구에서는 ESR법을 통하여 성분원소가 균일 분포할 뿐만 아니라 불순물이 제거되어 우수하고 재현성 있는 저열팽창특성 및 기계적성질을 갖는 우수한 성능의 Fe-29Ni-17Co합금을 국산화 개발하기 위하여, AIM 및 ESR법에 의해 제조한 KOVAR합금의 조직 및 성질을 연구하였다.

2. 실험방법

25 kg용량의 고주파 유도 용해로를 사용하여 40 mmφ × 500 mm크기의 봉상 인고트를 대기상태에서 제조하였다. 이때 장입재는 pure-Fe(99.9%), pure-Ni(99.9%), pure-Co(99.7%)를 장입계산 후 칭량하여 사용하였다. 이렇게 AIM법으로 제조한 40 mmφ의 봉상 인고트는 표면산화물의 제거를 위하여 선반을 이용하여 37 mmφ로 표면가공(scalping) 후 소모성 전극으로 사용하였으며, CaF₂-15Al₂O₃-15CaO의 삼원계 플럭스(flux)를 용해 50 kg 용량의 ESR장치를 사용하여 ESR을 행하였다. 이때 용해전류(Melting current)는 1500 A, 이차전압(Secondary voltage)은 35 V, 전극/주형비는 0.66, 용해속도는 5 mm/min로 하였으며, 전체 플럭스 소모량은 160 g/kg이었다. 대기 유도 용해법으로 제조한 시편(AIM재) 및 일렉트로 슬래그 재용해법으로 제조한 시편(ESR재)은 1200°C에서 4시간동안 균질화 열처리(homogenizing) 후, 절단 및 밀링가공하여 4 mm × 40 mm × 120 mm 크기의 판상으로 제작하였다. 압연은 시편을 460°C에서 10분 유지 후 1 mm까지 행하였으며, 이때 변형율은 75%이었다. 제조한 AIM재 및 ESR재는 어닐링(annealing)처리 및 절단 후 미세조직

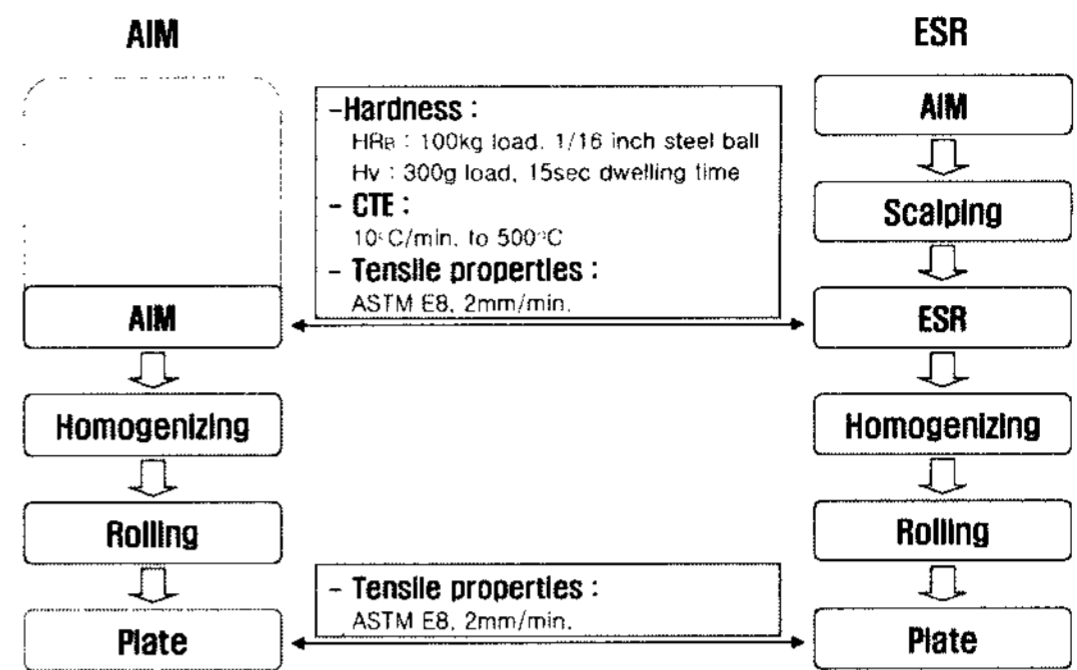


Fig. 1. Experimental procedures.

관찰 및 인장특성, 경도, 열팽창계수를 측정하였다. 제조공정 및 실험조건은 그림 1에 요약하여 나타낸 바와 같다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 성분분석 및 산소분석

제조한 인고트를 원소분석법(ICP)으로 성분분석 한 결과는 표 1에 보이는 바와 같다[12]. 분석결과 제조한 Kovar합금의 조성은 Fe-31Ni-17Co임을 알 수 있었다. AIM재와 ESR재의 성분 분석결과를 비교하여 보면, AIM재를 ESR하여도 성분의 큰 변화는 없는 것으로 나타났다. 또한 C 및 S 함량의 경우 0.002~0.006 wt.%로 매우 낮은 값을 보였으며, ESR에 의한 성분의 큰 변화는 나타나지 않았다. 본 연구에서 제조한 Fe-Ni-Co합금은 KOVAR에 비해 Ni의 함량이 약 2 wt.%높음을 알 수 있다.

제조한 AIM재 및 ESR재에 대한 산소분석 결과는 그림 2에 보이는 바와 같다. AIM재의 산소함량은 0.09~0.12 wt.%로 분석되었으며, ESR재는 0.03 wt.% 수준으로 매우 낮은 값을 보였다. 이상의 결과로부터 ESR법은 AIM재 내부에 존재하는 산화물 또는 비금속 개재물을 감소키는 것으로 판단되며, 이에 따라 인고트의 품질을 크게 향상시킬 것으로 생각된다.

Table 1. Chemical composition of AIM and ESR ingot. (wt.%)

	Ni	Co	C	S	Fe
AIM	31.15	17.93	0.006	0.005	Bal.
ESR	31.19	17.84	0.005	0.002	Bal.
KOVAR	29.00	17.00	0.020	-	Bal.

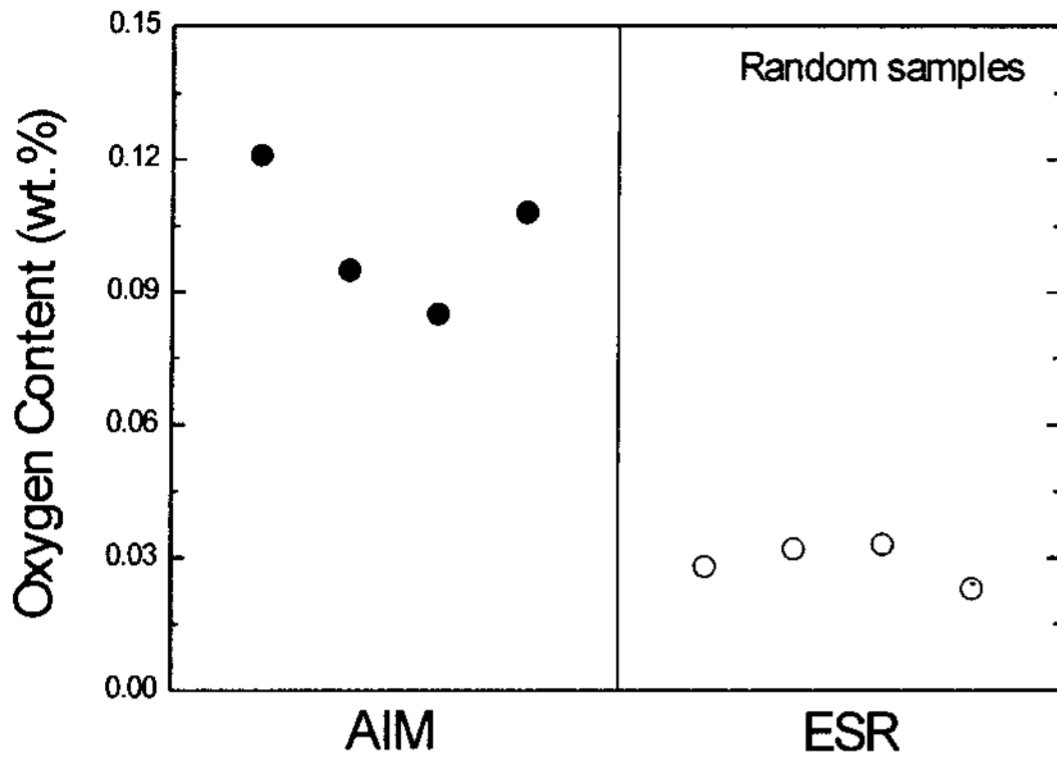


Fig. 2. Oxygen contents of AIM and ESR ingots.

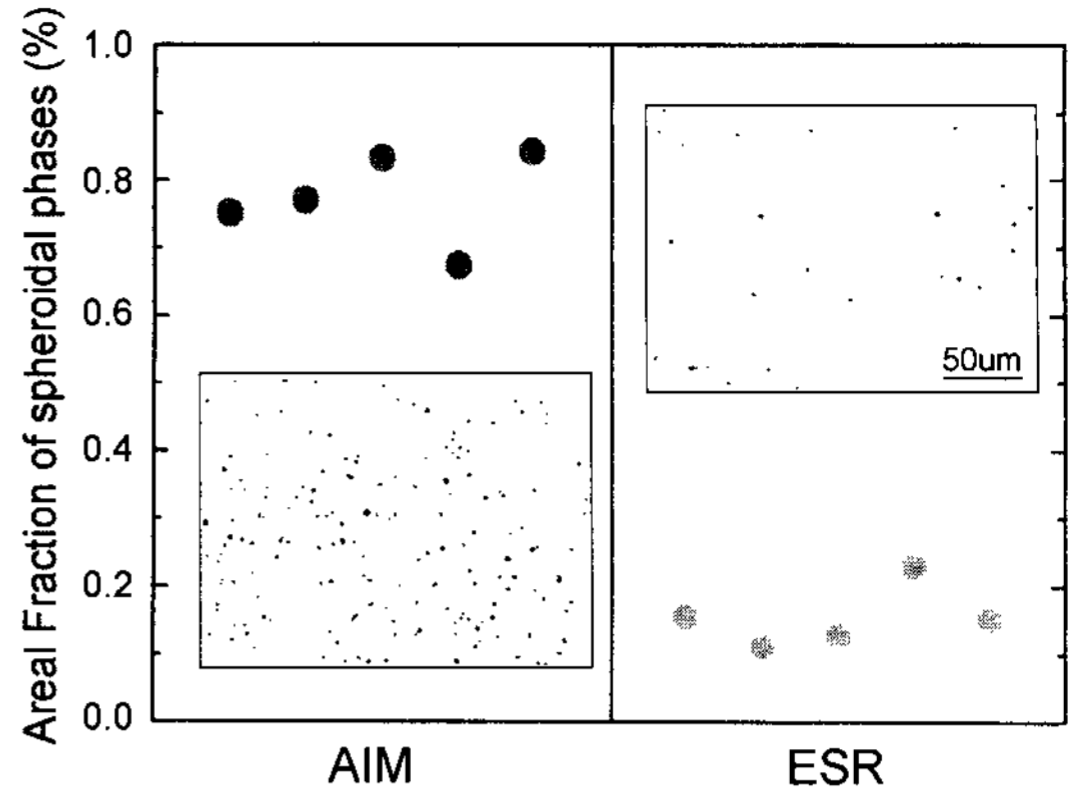


Fig. 4. As-polished microstructure and the result of image analysis for spheroidal phase in ingots.

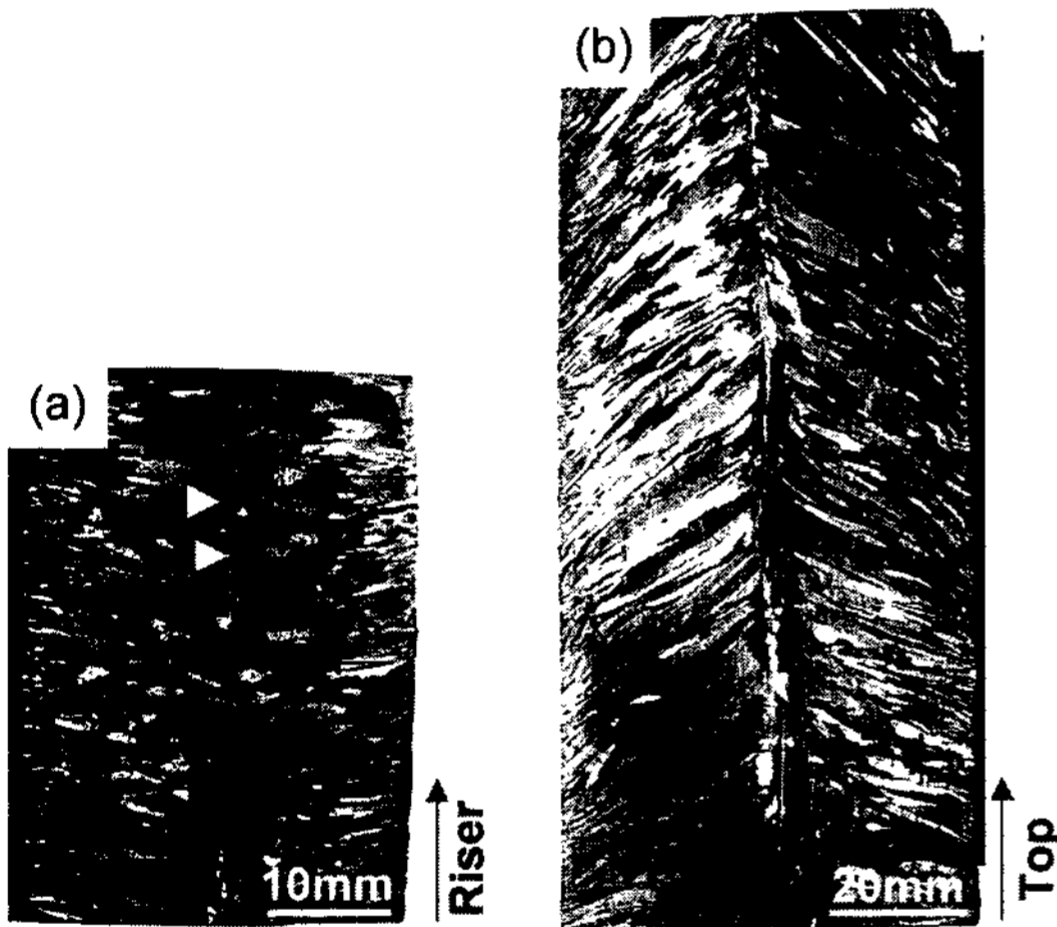


Fig. 3. Macrostructures of ingots; (a) air melted and (b) electroslag-remelted.

3.2 미세조직 및 성분원소의 편석

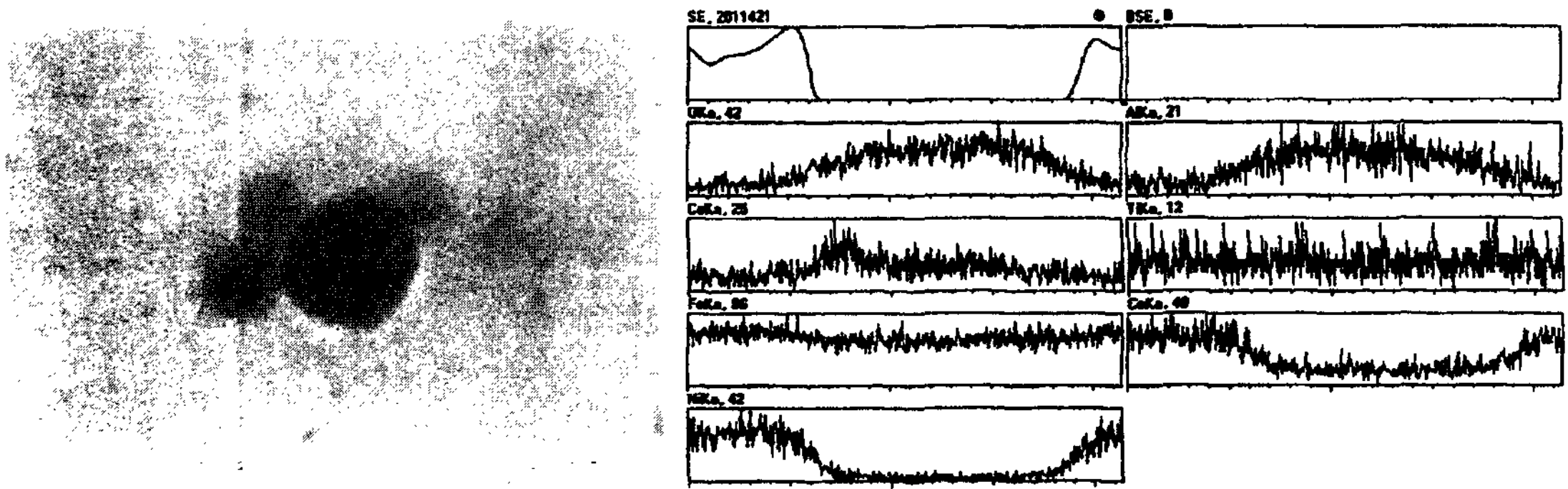
AIM재 및 ESR재의 거시조직(macro-structure)은 그림 3에 보이는 바와 같다. AIM재는 주형 벽으로부터 칠(chill)조직, 주상정(columnar), 등축정(equiaxed)으로 구성된 전형적인 주조조직을 보이고 있으나, ESR재는 주상정조직이 관찰되었다. 결정립의 성장방향을 비교하여 보면, AIM재는 주형 벽면과 직각방향으로 성장이 이루어 졌으나, ESR재는 주형 벽면으로부터 주형의 상부방향으로 성장이 이루어 졌음을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 ESR법은 용융금속의 순차적인 적층응고 및 지향성 응고를 일으킴으로서 기공등의 결함 생성이 없는 인고트를 제조 할 수 있음을 알 수 있다[11]. 그러나 AIM법은 고온의 용탕이 주형에 주입된 후 빠른

냉각속도로 응고되기 때문에 결정립은 ESR재에 비하여 다소 미세하지만, 지향성 응고가 거의 이루어지지 않기 때문에 중심부에 조대한 다량의 기공을 형성시킴을 확인할 수 있었다.

As-polished상태에서 AIM재 및 ESR재에 대한 미세조직 및 영상분석결과는 그림 4에 보이는 바와 같다. 두 시편에서 회색의 구형상(spheroidal phase)을 다량 관찰 할 수 있었으며, 이러한 구형상은 AIM재에 비해 ESR재에서 크게 감소되어 있음을 알 수 있었다. 또한 이를 정량화 하기 위해 영상분석을 통해 상 분석한 결과 구형상의 화합물은 ESR재에 비해 AIM재에 5배 이상 존재함을 확인 할 수 있었다.

구형상이 어떠한 화합물인지를 알아보기 위하여 SEM을 사용하여 WDS분석한 결과는 그림 5에 나타낸 바와 같다. AIM재 및 ESR재 시편에서 관찰된 모든 구형상에서 산소원소가 분석되었으며, 이로부터 흑색의 구형상은 산화물임을 알 수 있었다. 또한 ESR재의 경우 플럭스에 존재하는 성분원소인 Ca 및 Al이 분석되었으며, 이는 ESR시 전극으로부터 용융되어 적하 침강하는 용탕과 플럭스(CaF₂-Al₂O₃-CaO)간의 화학적 반응에 기인하여 형성된 것으로 판단된다[11,13].

AIM재 및 ESR재의 미세조직, XRD분석결과 및 삼원계 상태도를 그림 6~8에 나타내었다. AIM재가 ESR재에 비해 빠른 냉각속도에 기인한 미세한 결정립을 가지고 있는 것으로 나타났다. 또한 미세조직 관찰 및 XRD분석결과 KOVAR합금은 단상의 γ 및 α 고용체로 이루어져 있음을 알 수 있었으며, 이를 상태도로부터 확인할 수 있었다.



	O	Fe	Ni	Co	Ca	Al
AIM	8.98	46.34	24.49	20.16	-	-
ESR	48.66	40.90	0.30	-	2.68	6.31

(wt.%)

Fig. 5. SEM/WDS analysis result for spheroidal phase.

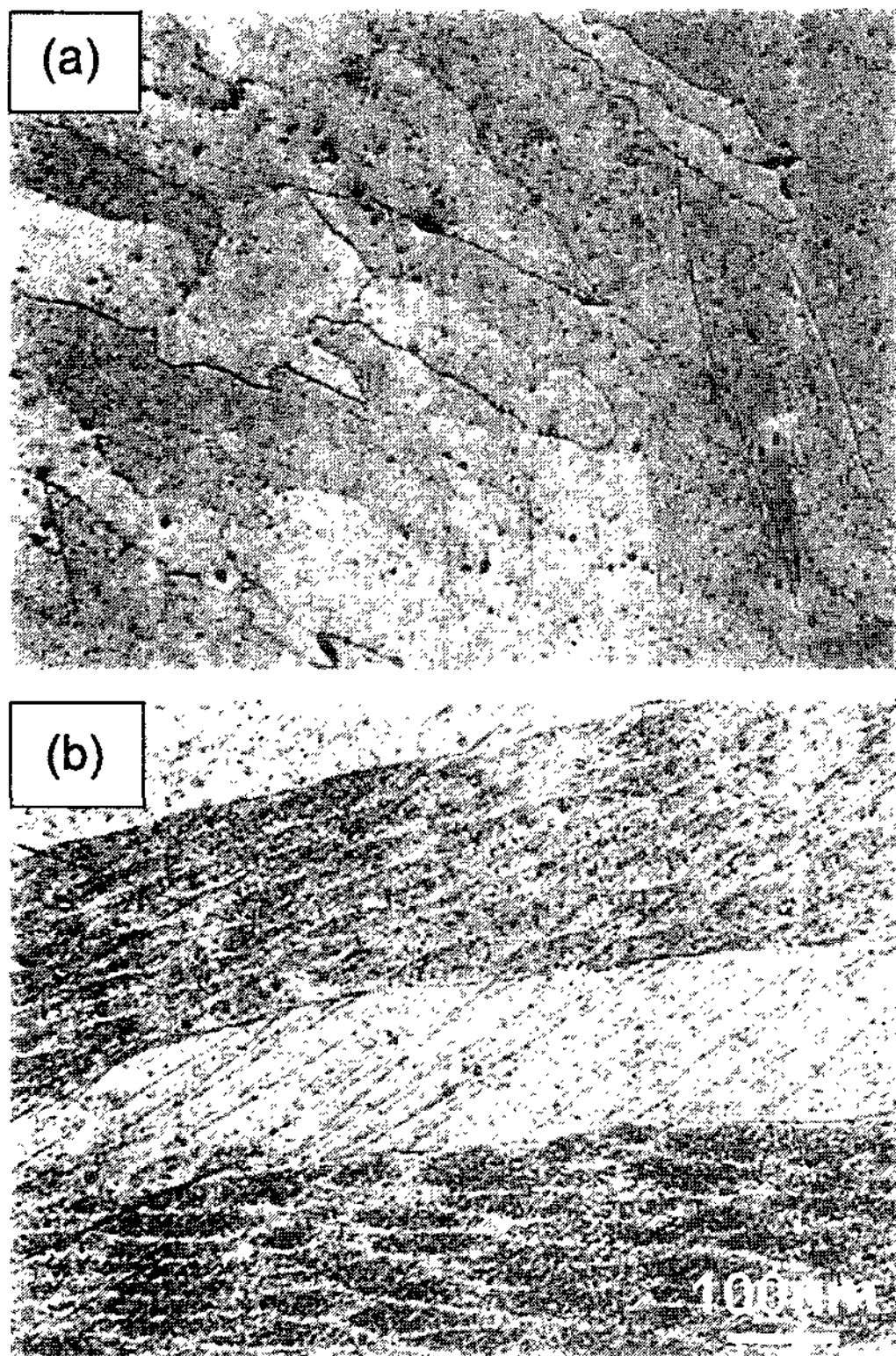


Fig. 6. Optical microstructures of ingots; (a) air melted and (b) electroslag-remelted.

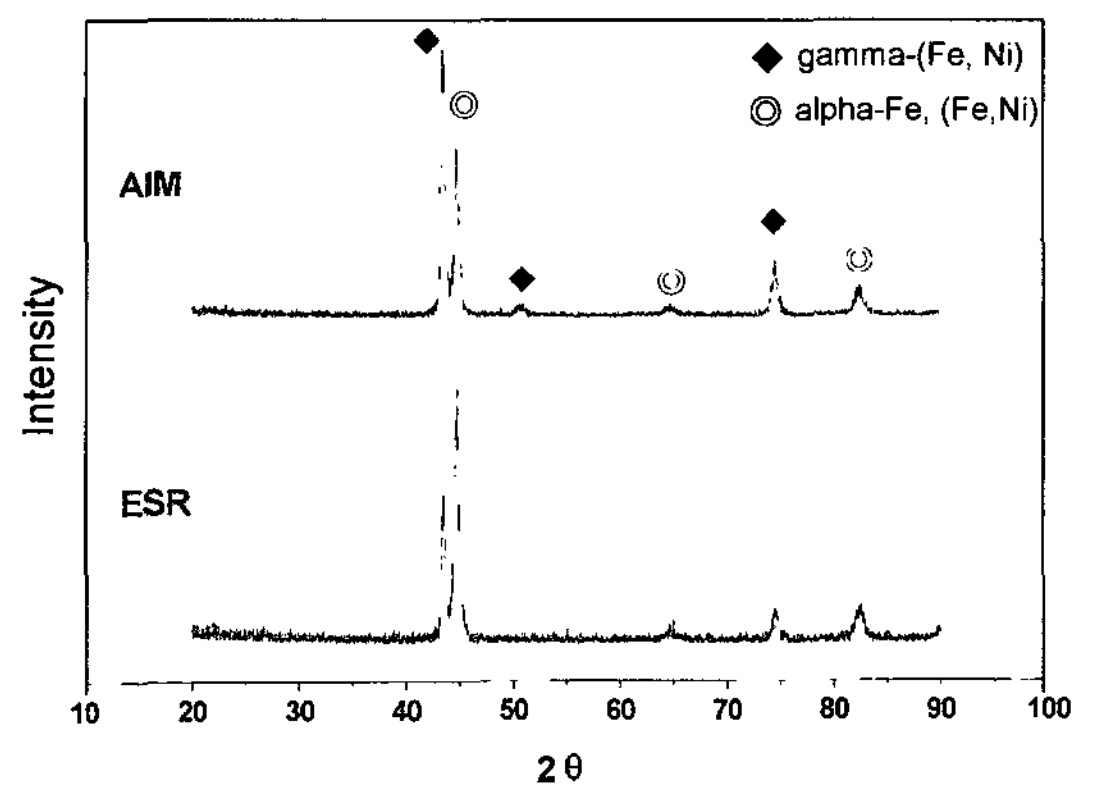


Fig. 7. XRD pattern of AIM and ESR ingots.

3.3 기계적성질

균질화처리 전·후 AIM재 및 ESR재의 경도 측정 결과는 그림 9에 나타난 바와 같다. 경도값은 HRB 80~82로 측정되었으며, 열처리 및 제조법(AIM 및 ESR)에 따라 경도값의 차이는 나타나지 않았다. KOVAR합금은 고용체를 쉽게 형성하여 단상조직을 갖는 합금이기 때문에 응고시 성분원소의 편석 또는 화합물의 생성을 발생시키지 않기 때문에 주조시 냉각속도 및 열처리법에 따라 경도값의 큰 변화는 일으키지 않는 것으로 판단된다.

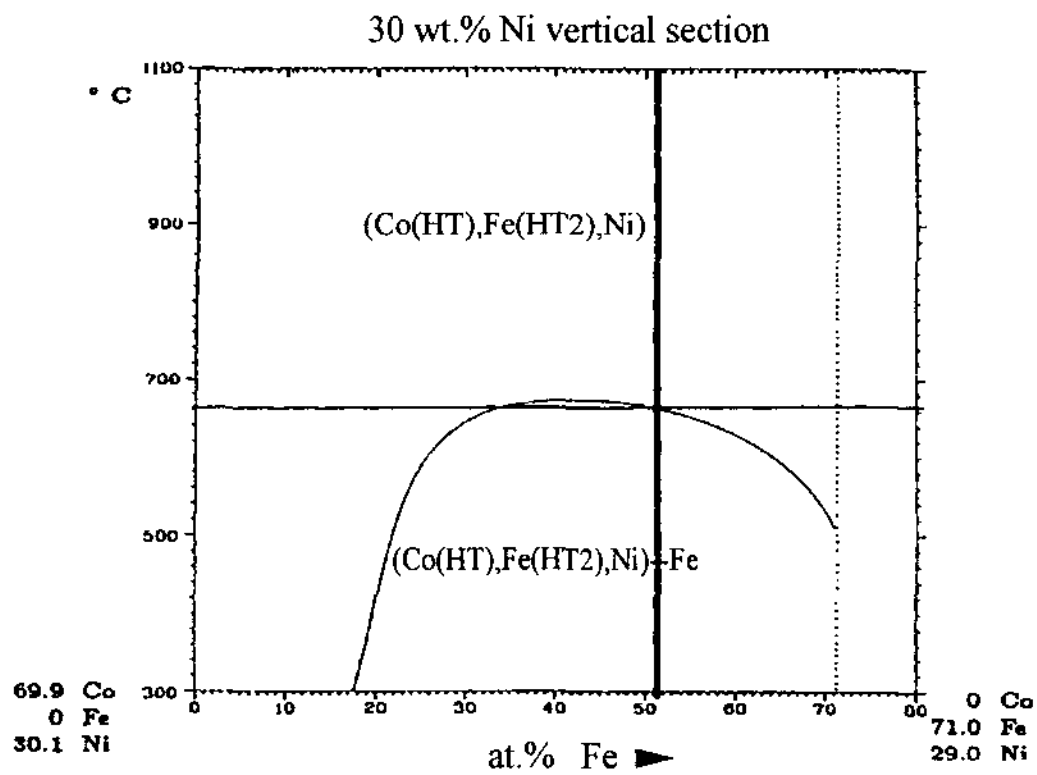


Fig. 8. Ternary phase diagram for Fe-Ni-Co alloy

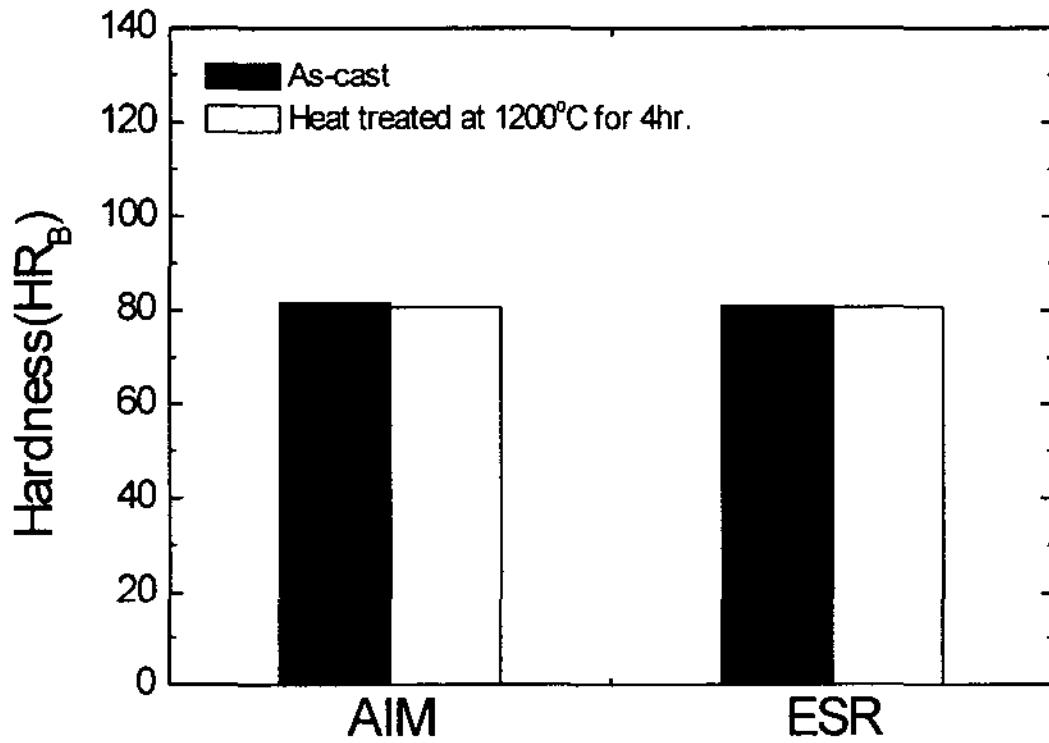


Fig. 9. Result of hardness test for AIM and ESR samples.

AIM법 및 ESR법으로 제조한 시편을 3개씩 random sampling하여 온도에 따른 열팽창계수(CTE) 변화를 측정 한 결과는 그림 10에 나타낸 바와 같다. AIM재에 비해 ESR재의 열팽창계수 변화폭(deviation)이 매우 적 게 나타났으며, 이로부터 ESR법으로 Kovar합금을 제 조할 경우 산화물 및 기공의 생성을 최소화 할 수 있 기 때문에, 고도의 신뢰성과 품질이 보장된 주조품을 제조할 수 있는 것으로 나타났다.

그림 11은 AIM재, ESR재, 미국 Carpenter사의 KOVAR 및 각종 유리(glass)의 열팽창곡선을 함께 나 타낸 것이다[12]. 본 연구에서 제조한 AIM재 및 ESR 재가 Carpenter사의 KOVAR 에 비해 모든 온도범위 에서 낮은 열팽창계수를 보였다. 이는 성분분석 결과 (표 1)에서 나타낸 바와 같이 Carpenter사에서 제조한 KOVARTM에 비해 AIM재 및 ESR재가 다소 높은 Ni함량을 가지고 있기 때문으로 판단된다. 또한 AIM

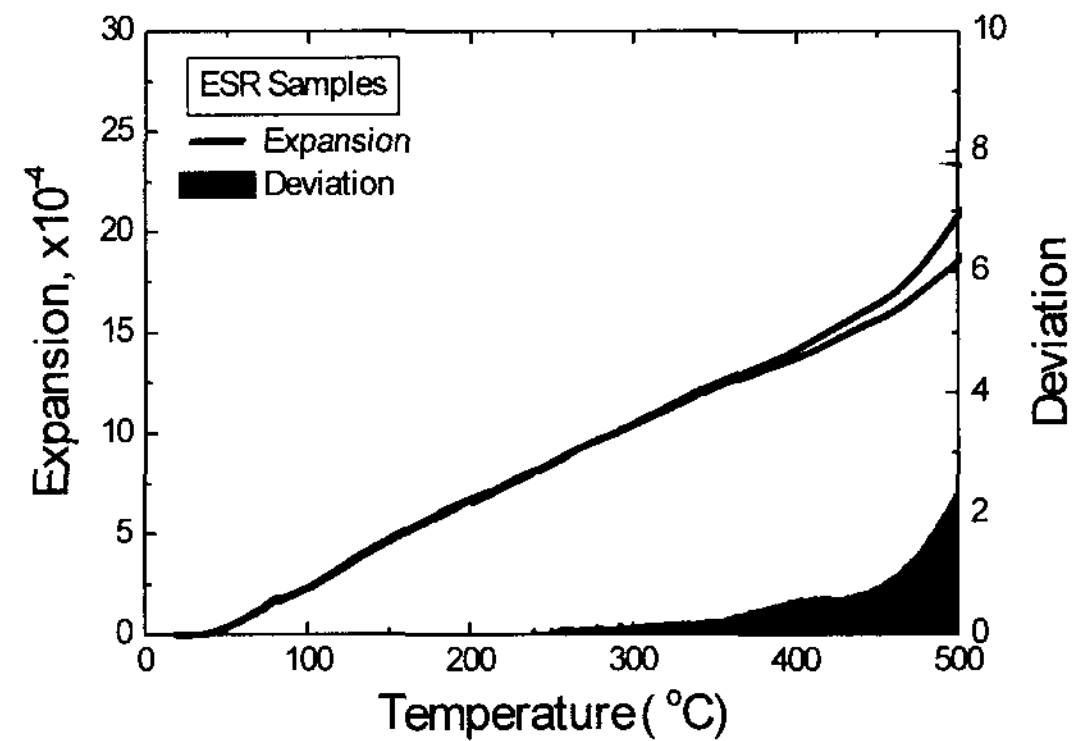
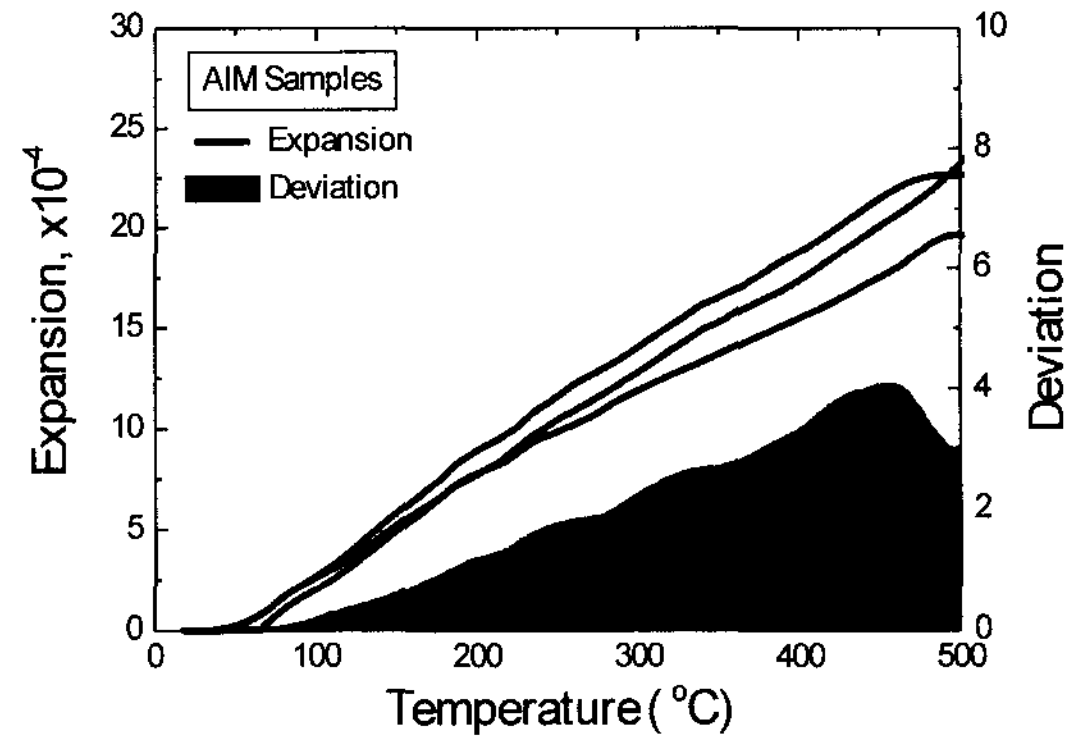


Fig. 10. Variation of CTE with temperature for AIM and ESR ingots.

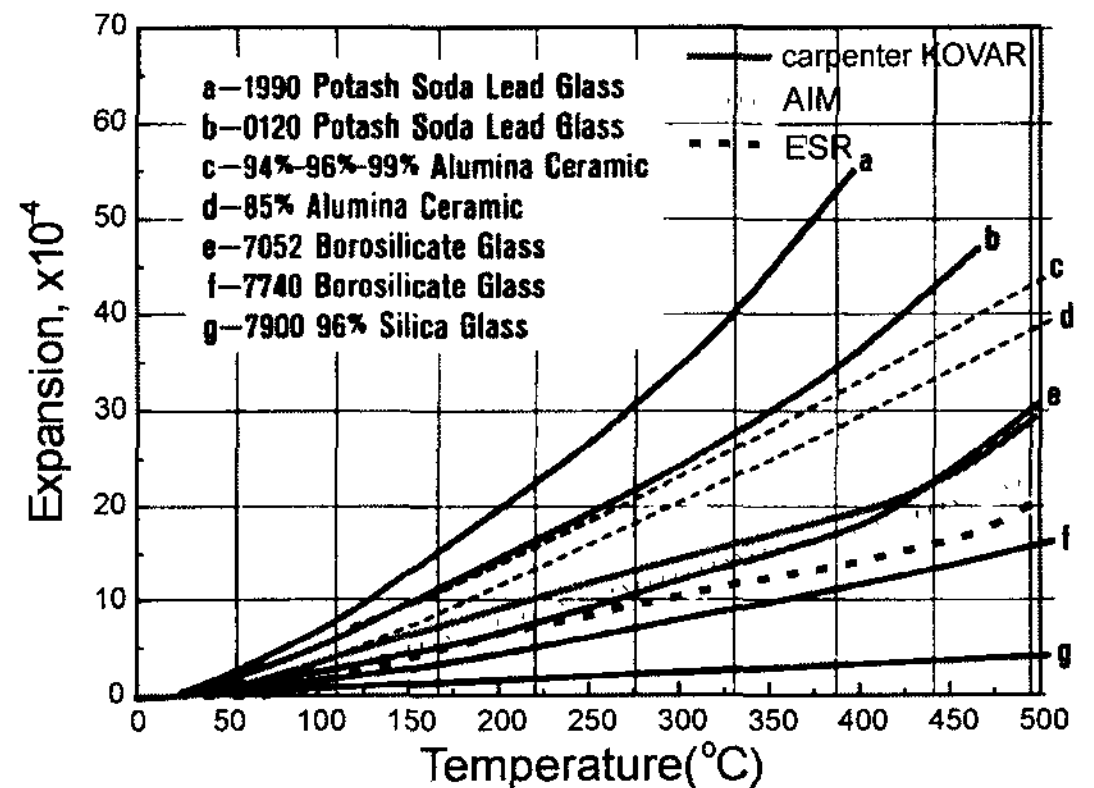


Fig. 11. Variation of CTE with temperature for AIM ingot, ESR ingot, carpenter KOVAR and commercial glass.

재에 비해 ESR재가 낮은 열팽창계수를 보임을 알 수 있었으며, ESR재는 7740 borosilicate glass와 유사한 열팽창 거동을 보이는 것으로 나타났다.

75% 압연한 판재의 재결정 열처리 조건을 설정하기

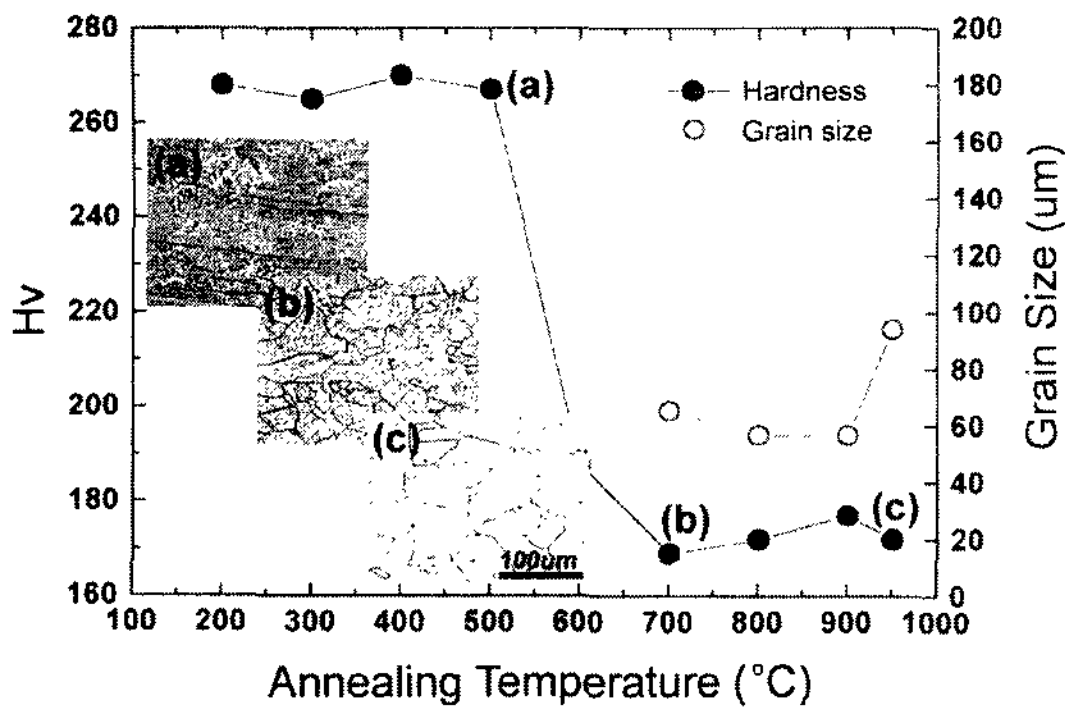


Fig. 12. Variation of microstructure, hardness and grain size of as-rolled ESR plates with annealing temperature for 1 hour.

위하여 해당온도에서 1시간 유지 후 온도에 따른 경도 값 및 미세조직 변화는 그림 12에 나타낸 바와 같다. 75% 압연된 Kovar합금 판재는 700°C에서 1간 열처리 할 경우 충분히 재결정이 일어남을 알 수 있다. 그러나 900°C 이상의 온도 1시간동안 열처리를 할 경우 오히려 결정립이 조대해짐(grain growth)을 관찰할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 제조한 1 mm 두께의 판재를 700°C에서 1시간 동안 열처리하였다.

AIM법 및 ESR법에 의해 제조한 인고트 및 판재에 대한 인장특성 변화를 Carpenter사의 KOVAR 판재와 비교하여 그림 13에 나타내었다[12]. 주조상태의 인고

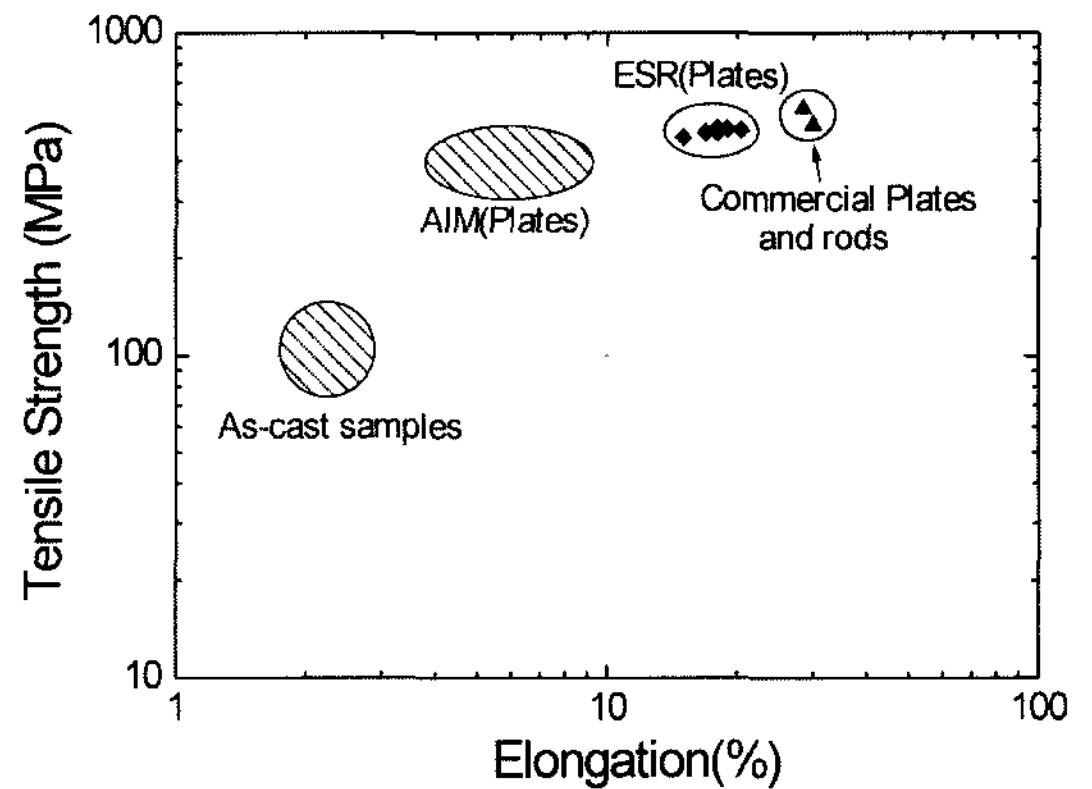


Fig. 13. Variation of tensile properties for as-cast ingots and annealed plates manufactured by AIM and ESR.

트의 경우 제조법에 따른 인장특성의 큰 변화를 관찰할 수 없었지만, 판재의 경우 AIM법으로 제조한 판재에 비해 ESR법으로 제조한 판재의 인장특성이 매우 우수하게 나타났다. 또한 ESR법으로 제조한 판재의 경우 현재 생산·판매되고 있는 미국의 Carpenter사 제품과 거의 유사한 인장특성을 나타내었다. 이렇게 AIM재에 비해 ESR재의 인장특성이 우수하게 나타나는 이유는 소재 내부의 산화물 및 기공등을 ESR공정에 의해 크게 저감시키기 때문인 것으로 판단된다. 그림 14는 AIM법 및 ESR법에 의해 제조한 판재의 인장파면

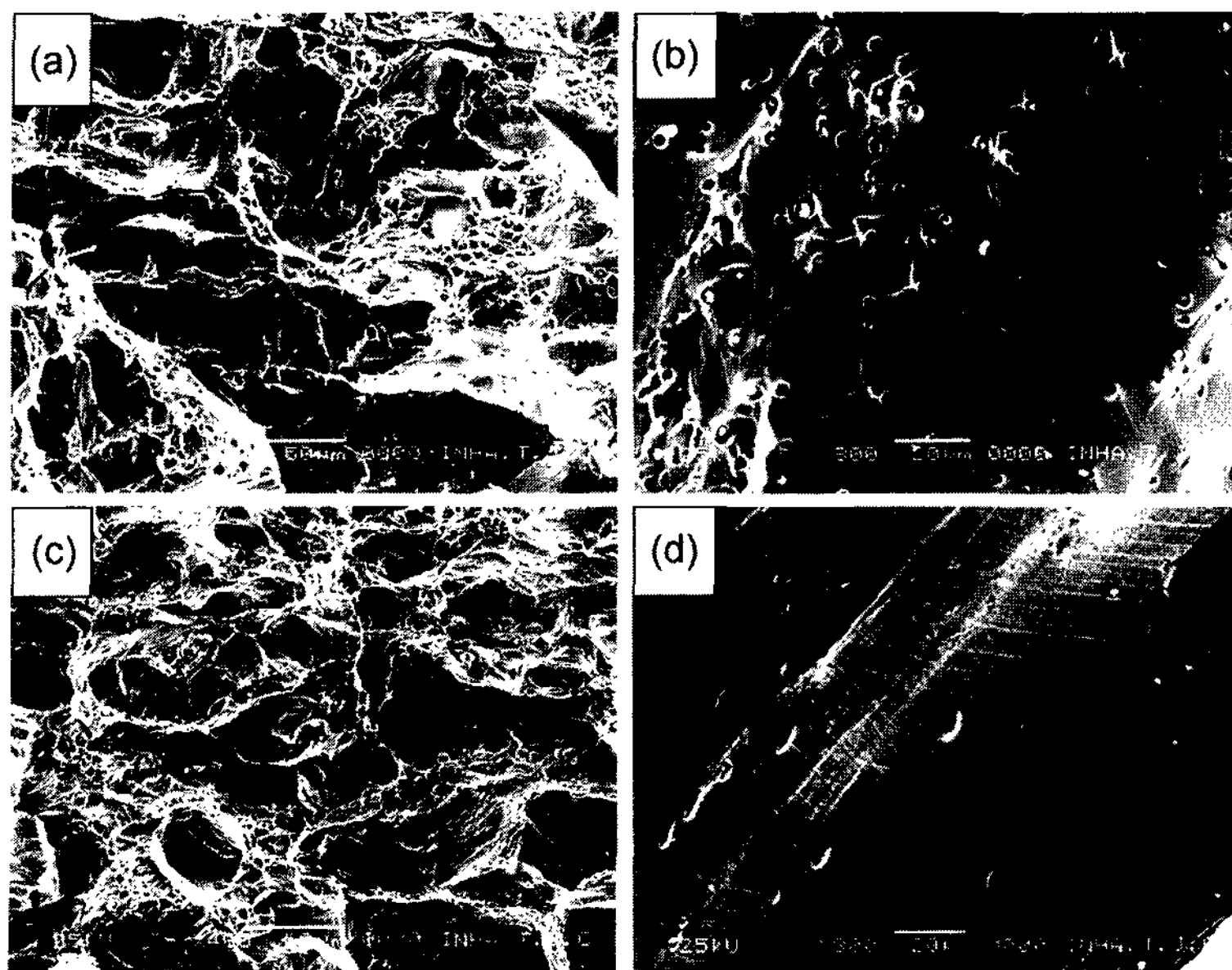


Fig. 14. Fractographs of tensile test specimens manufactured by AIM(a, b) and ESR(c, d).

을 SEM을 사용해 관찰한 것이다. AIM재에 비해 ESR재의 인장파면이 더욱 미세한 딩플(dimple)파면을 보임을 알 수 있었으며, AIM재에서 구형상의 산화물이 기지내에 다량 존재하고 있음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

AIM 및 ESR법을 이용하여 제조한 Fe-19Ni-17Co합금의 조직 및 성질에 관한 연구를 수행한 결과 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1. 산소함량을 분석한 결과 AIM법에 비해 ESR법으로 제조한 인고트의 산소함량이 크게 감소함을 알 수 있었다.
2. 미세조직 관찰결과 AIM법에 비해 ESR법으로 제조한 인고트에서 구형상의 산화물이 크게 감소하였음을 알 수 있었으며, 이로부터 ESR법은 AIM재 내부에 존재하는 산화물을 효과적으로 제거시킬 수 있음을 알 수 있었다.
3. 열팽창계수 측정결과 AIM법에 의해 제조한 인고트보다 ESR법으로 제조한 인고트가 낮고 재현성 있는 열팽창계수값을 나타내었다.
4. AIM법에 비해 ESR법으로 제조한 판재의 인장특성이 매우 우수한 값을 나타내었으며, 이는 ESR법에 의한 구형상의 산화물 감소효과에 기인한 것으로 여겨진다.

후 기

본 연구의 일부는 "인하대 소재 경량화 TIC의 2000년도 산학협동기술개발사업" 및 "중소기업청의 2001년도 산·학·연 공동기술개발 컨소시엄"의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] J. H. Sok : A Master's Thesis in Sung Kyun Kwan

University, The Effect of Decarburization on The Glass Sealing of Kovar, (1987) 1-25.

[2] A. Zanchetta and P. Lefort : J. of European Ceramic Society, Thermal Expansion and Adhesion of Ceramic to Metal Sealings : Case of Porcelain-Kovar Junctions, 15 (1995) 233-238.

[3] A. Zanchetta, P. Lortholary and P. Lefort : J. of Alloys and Compounds, Ceramic to Metal Sealings : Interfacial Reactions Mechanism in A Porcelain-Kovar Junction, 228 (1995) 86-95.

[4] F. Y. Hunang, H. M. Chow, S. L. Chen and K. A. Yan : J. of Materials Processing Technology, The Machinability of KOVAR Material, 87 (1999) 112-118.

[5] B. S. Kim, M. H. Kim, S. W. Kim, D. K. Choi and Y. B. Son : J. of the Microelectronics and Packing Society, The Oxidation of Kovar in Humidified N₂/H₂ Atmosphere, 8 (2001) 1-7.

[6] H. Y. Young, J. I. Choi and K. Y. Kim : J. of the Korean Inst. of Metals, Structure and Wear Properties of Al-Sn Alloy Produced by Electroslag Remelting, 21 (1983) 469-481.

[7] S. C. Lee, H. W. Kwon and S. S. Kim : J. of the Korean Inst. of Metals, The Refining of 321 Stainless Steel by Electroslag Remelting, 26 (1988) 697-705.

[8] J. Choi, M. C. Shin, M. Mun, C. R. Kim, S. H. Lee and H. S. Choi : J. of the Korean Inst. of Metals, On the Remelting of Specialty Steels by the Electroslag Remelting Process, 14 (1976) 31-39.

[9] J. Choi, S. H. Suh and M. H. Choi : J. of the Korean Inst. of Metals, Effects of Remelting of Tool Steels by the Electroslag Remelting Process, 17 (1979) 337-394.

[10] H. S. Choi, S. H. Suh and J. Choi : J. of the Korean Inst. of Metals, The Effect of Metal Rate on the Microstructure of Ingot in the Electroslag Remelting Process, 14 (1976) 129-140.

[11] R. L. Craik : Proceeding of a Conference on Electroslag Refining, University of Sheffield, on 10-11 January, Electroslag Refining, (1973) 1-196.

[12] Carpenter Technology Corporation: Electronic Alloy 25, Alloy Data - Carpenter Glass Sealing 52 (1990) 10-90/5M.

[13] I. B. Kim, J. S. Lee and S. T. Kang : Trends in Materials Engineering, Behavior of Oxygen and Silicon in Alloy Steel during ESR operation, 13 (2000) 33-38.