

0.45%인(P)이 피복된 철분말 소결강의 조직 및 열처리

정재우 · 이완재

한양대학교 공학대학 금속재료공학과

Microstructures and Heat-treatment of Sintered Steels Using Iron Powder Coated with 0.45% Phosphorus

Jae-Woo Joung and Wan-Jae Lee

Department of Metallurgy and Materials Science, Hanyang University,
Ansan 425-791, Korea

(Received January 8, 1994)

ABSTRACT Commercial pure iron powder and iron powder of coated 0.45% phosphorus were mixed with graphite powder in dry mixer to control carbon content from 0 wt% to 0.8 wt%. Mixed powder was pressed in the mould under the pressure of 510 MPa. Compacts were sintered at 1180°C for 40 min. in cracked ammonia gaseous atmosphere. Some of these sintered specimens were quenched in oil, and tempered in Ar gas. All of these specimens were investigated for microstructure, density and hardness in relation to coated phosphorus and carbon content. The results obtained were as follows: (1) The microstructure of the sintered specimens revealed that the amount of pearlite was increased with increasing C content but decreased by P-addition. (2) The P-addition affected the microstructure of pores in which the pore shape became round and its mean size was decreased by P-addition. (3) After tempering of sintered specimens the structure of pearlite was changed from fine structure to coarse one in P added specimen. (4) Hardness was higher in P added specimens.

1. 서 론

철계소결체의 기계적 성질을 향상시키는 방법으로서 기공을 감소¹⁾와 기조직 강도가 제안되고 있다.²⁾ 동일 기공율의 경우에도 소결체의 강도는 기공의 형상과 크기 및 분포에 의존한다고 알려져 있다.³⁾ 이러한 기공을 제어하는 방법으로 소량의 붕소(B), 인(P), 구리(Cu) 등을 첨가한다.⁴⁾ 이들은 소결시 미량의 액상을 출현시켜서 소결체의 기공률을 낮추고,⁵⁾ 기공의 형상을 구형화하여 응력집중이 완화되므로 이들의 상승작용으로 소결체의 강도가 상승한다고 보고되었다.^{6,7)}

김동욱 등⁸⁾은 4600계 소결강에 인(P)을 Fe₂P합금 분말 형태로 첨가한 결과 소결체내의 기공의 형상은 구형화되지만 기공률은 상승하였다. 이러한 결과는 Fe₂P 분말입자가 소결시 액상이 되어 주위의 철입

자사이로 습윤하여 들어가면서 그 위치에 기공을 형성시키기 때문이었다. 그러므로 철계에서 소결시 액상을 출현시키기 위하여 첨가하는 성분은 단독 분말형태보다는 철분말에 피복된 형태로 되어있는 것이 바람직하다는 것을 알았다.

따라서 본 연구는 철 분말에 인(P)이 0.45 wt% 피복된 분말(PASC 45)과 순철분말(ABC 100.30)을 사용하여 소결체 조직에 미치는 인(P)의 영향을 조사하였다. 그리고 이들 철분말에 흑연(graphite)을 첨가하여 소결체의 탄소량을 조절한 경우 인(P)의 피복 유무에 따른 조직의 차이점과 열처리에 의한 조직변화를 조사 검토하였다.

2. 실험방법

원료 분말은 철 분말에 인(P)을 0.45 wt% 피복한

PASC 45 분말(Höganäs사, 평균 입도 45 μm , 탄소량 0.02 wt%)과 순철분말인 ABC 100.30 분말(Höganäs사, 평균 입도 50 μm , 탄소량 0.002 wt%)을 사용하였고, 탄소량을 조절하기 위하여 흑연(graphite, 평균 입도 10 μm) 분말을 사용하였다. 이들 원료분말의 SEM 사진을 그림 1에 표시하였다. 이들 철 분말에 탄소량이 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 wt%가 되도록 흑연을 첨가하고, 운할제로 아연 스테아린산(Zn-stearic acid)을 0.8 wt% 첨가하여 30분간 건식혼합하였다. 각 혼합분말의 성형은 510 MPa로 하였다. 소결은 7.65°C/min로 승온하여 철의 α - γ 변태가 일어나는 온도보다 약간 높은 온도인 1180°C에서 40분간 유지하였으며, 소결 후 냉각속도는 8.65°C/min로 하였다. 소결 분위기는 분해 암모니아가스와 질소가스의 혼합으로 수소가스와 질소가스의 몰 분압비가 6대 10이 되도록 하였으며, 이슬점 온도는 -15°C 이하로 하였다.

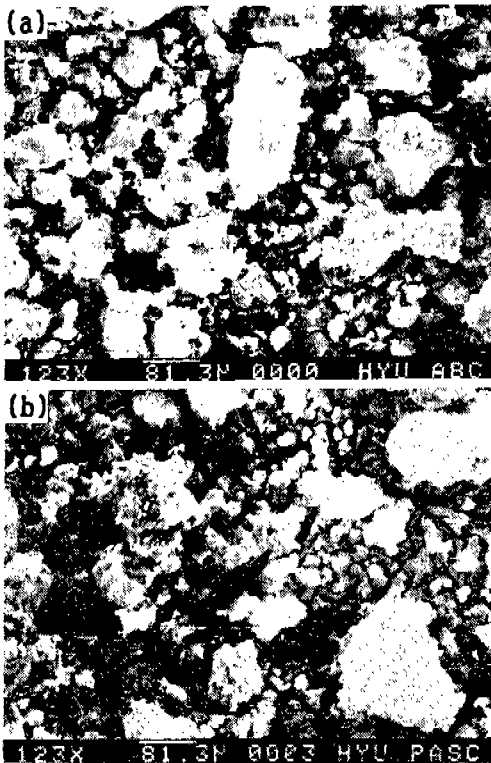


Fig. 1. SEM morphology of (a) Pure iron powder (ABC 100.30) and (b) coated phosphorus iron powder (PASC 45).

소결 후 일부 시편의 열처리하는 아르곤가스(Ar gas) 분위기 중에서 그림 2와 같이 탄소량을 고려하여 Ac_3 선에서 50°C 위의 온도에서 20분간 유지한 후 오일 퀘칭(oil quenching)을 하였으며, 일부 시편은 다시 450°C에서 60분간 템퍼링(tempering)을 행하였다.

각 조성의 소결체 조직 및 열처리 조직은 각 시편을 연마하고 질산용액으로 부식시켜 광학현미경으로 관찰하고 일부 시편은 SEM으로 관찰하였다. 밀도는 수중부유법(Archimedes' method; ASTM B 328)⁹⁾으로 측정하였다. 경도는 비커스경도기(Vickers hardness tester)를 사용하여 하중 5 kgf, 하중 속도 60 $\mu\text{m}/\text{sec}$, 하중 부하시간 20초로 하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 소결체의 밀도

각 조성 시편의 성형체 밀도는 이론밀도의 약 84.5%이었으며, 이들을 1180°C에서 40분간 소결한 후 수중부유법(ASTM B 328)에 의하여 소결체 밀도를 측정하여 각각의 이론 밀도에 대한 소결체의 밀도비(상대밀도비)를 그림 3에 표시하였다. 소결체 밀도는 이론밀도의 90% 이상으로 7.0 g/cm³ 이상이었으며, 상대밀도는 순철분말(ABC)의 경우는 인(P)이 피복된 분말(PASC)에 비하여 높았으며, 어느 분말의 경우나 탄소량이 증가할수록 감소하는 경향이 나타났다. 공율을 Khan의 식¹⁰⁾에 의하여 계산한 결과 인(P)이 첨가되지 않은 0.2 wt%C에서 0.0661이었다. 전체적

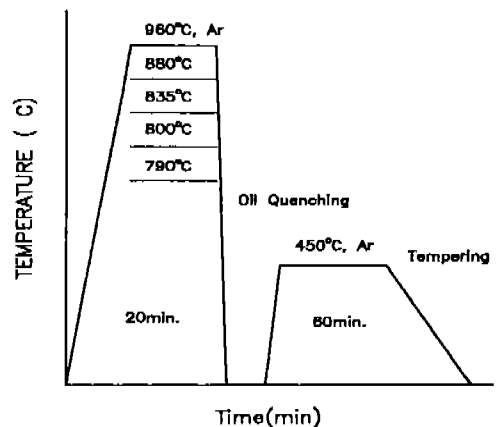


Fig. 2. Schematic diagram of heat-treatment process.

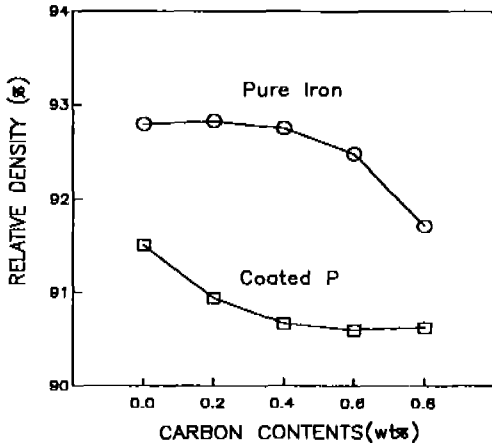


Fig. 3. Relation between the relative density and the carbon contents on sintered specimens of pure iron powder and coated phosphorus iron powder.

으로 밀도가 낮은 이유는 성형압이 510 MPa로 통상의 600 MPa이나 800 MPa보다도 낮았고, 또 성형성을 돕기 위해 첨가했던 윤활제인 아연 스테아린산(Zn-stearic acid)은 용점이 122°C 이고 공기 중에서 220°C 부터 급격히 무게감소(weight loss)가 일어나 450°C 에서는 완전히 제거되나 소결시 승온속도가 약간 빨라서 윤활제가 제거된 자리가 소결이 진행되는 동안에 완전히 채워지지 못하였기 때문이라고 생각된다. 그리고 순철분말의 경우가 기공율이 더 낮았고 치밀한 조직을 나타낸 것은 소결 중 입계에서의 철원자의 확산이 인(P)이 피복된 분말에 비하여 원활하였기 때문이라고 생각된다.

3.2. 소결체의 조직

우선 순철분말(ABC 100)에 탄소를 0~0.8 wt% 첨가하여 분해 암모니아가스 분위기 중 1180°C 에서 40분간 소결한 조직을 그림 4에 표시하였다. 이중 0.4 wt%의 탄소가 함유된 시편의 SEM 사진을 그림 6의 (a)에 나타냈다. 첨가한 흑연은 소결 중에 철입자 중에 확산하여, 퍼얼라이트(pearlite) 조직을 형성하며, 그 량은 첨가한 탄소량에 비례하여 증가하였다. 배합 탄소량이 0.2 wt%와 0.4 wt%의 경우 소결 후 시편을 탄소분석한 결과 0.25 wt%와 0.427 wt%로 약간 높은 값의 탄소를 함유하고 있는 것으로 나타났으며, 배합 탄소량이 0.6 wt%와 0.8 wt%는 0.51 wt%와 0.74 wt%의 탄소를 포함하고 있는 것으로

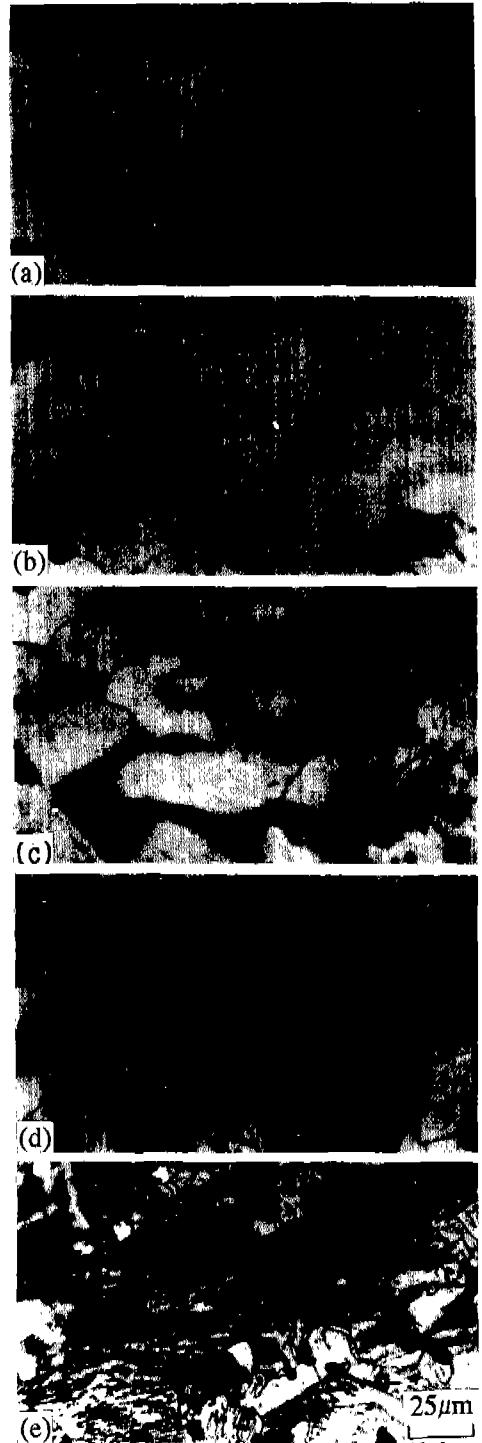


Fig. 4. Microstructures of Fe(ABC 100.30)-(0~0.8) wt%C compacts sintered at 1180°C for 40 min in H₂ + N₂ gas, (etched 2% nital). (a) 0 wt%C, (b) 0.2 wt%C, (c) 0.4 wt%C, (d) 0.6 wt%C, (e) 0.8 wt%C.

분석측정되었다. 즉, 소결분위기에 의하여 배합 탄소량이 낮은 경우는 가탄이 되고 높은 경우는 탈탄이 되었으며 이러한 값은 그림 4의 퍼얼라이트량과 대응되었다.

소결체 내부에는 어느 경우나 기공이 관찰되었다. 탄소함량이 많을수록 기공의 평균크기는 커지고 그 수는 적어졌으며, 상당히 불규칙한 모양을 하고 있었다. 이는 작은 기공들이 서로 결합하여 큰 기공으로 되어 그 수는 적어졌다고 생각된다. 탄소가 많이 함유된 경우에 기공이 더 커진 것은 Fe-Fe₃C 상태에서 0.8% wtC까지는 탄소량 증가와 함께 α-γ 변태온도가 낮아지고 또 용점도 낮아지므로 같은 온도인 1180°C에서 각 조성의 시편을 동시에 소결하였으므로 용점에 대한 소결온도비(T_s/T_m)가 0 wt% C에서 0.767, 0.8 wt% C에서 0.797로 높아져서 입계확산이 더 활성화되므로 기공들간의 Ostwald Ripening이 일어나 평균기공의 크기가 더 커졌다고 생각된다.

탄소가 첨가되지 않은 경우에 블럭형 페라이트(blocky ferrite)가 나타나고 있다. 고 탄소의 경우 결정입계에는 흰 망상세멘타이트(network cementite)가 나타났으며, 이것은 탄소강에서 0.77 wt% 이상의 탄소가 포함되면 냉각과정 중 세멘타이트(cementite)가 오스텐나이트(austenite)의 입계에 망상 또는 침상으로 석출하게 되고 오스텐나이트는 퍼얼라이트가 되는 점을 고려하면, 소결 중 탄소원자가 입계확산으로 입계의 탄소농도가 높았기 때문이라고 생각된다. 이 망상세멘타이트는 기계적 성질을 나쁘게 한다고 알려져 있다. 입자 크기는 탄소량이 증가하면 작아졌으며, 대부분의 기공들은 입자 내부(粒内)에 갇혀 있어서 더 긴 시간의 소결이 진행되어도 완전 치밀화는 어렵다고 생각되었다. 입자 성장을 억제시킨다면 기공이 입계(粒界)에서 소멸되어 치밀화가 더 진행되리라고 생각된다.

인(P)이 0.45 wt% 피복된 철분말(PASC 45)에 흑연을 0~0.8 wt% 첨가하고 순철분말과 동일조건에서 소결한 조직을 그림 5에 나타내었고, 대표적으로 0.4 wt%의 탄소가 포함된 경우의 SEM 사진을 그림 7의 (a)에 나타냈다. 인(P)이 함유된 경우에는 기공의 크기는 탄소량과 무관하게 거의 유사하며, 그 형상은 구형으로 되는 경향이 있다. 이것은 그림 4에 표시한 순철분말의 경우에 비하여 기공크기는 작아졌고 구

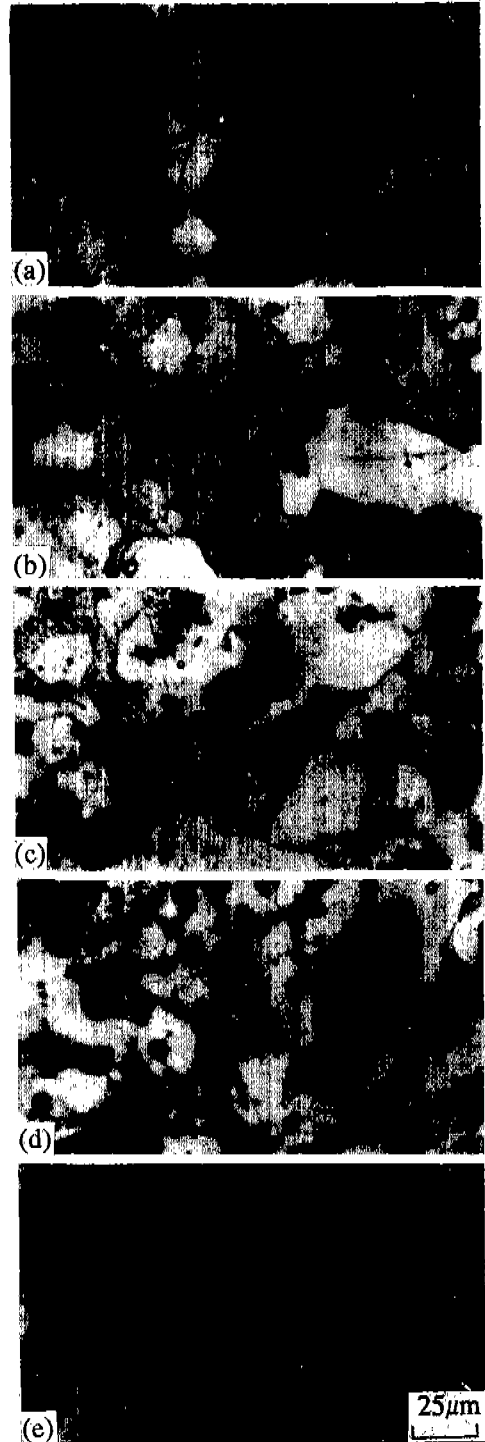


Fig. 5. Microstructures of Fe(PASC 45)-(0~0.8) wt% C compacts sintered at 1180°C for 40 min in H₂ + N₂ gas, (etched 2% nital). (a) 0 wt% C, (b) 0.2 wt% C, (c) 0.4 wt% C, (d) 0.6 wt% C, (e) 0.8 wt% C.

형을 하고 있다. 탄소량이 증가할수록 퍼얼라이트량은 증가하였으나, 그림 4의 순철분말의 경우와 비교하여 동일 탄소량에서 퍼얼라이트량이 적고, 또 입자의 크기도 작게 나타났다. 인(P)이 철과 결합하여 만드는 Fe_3P 화합물이 철분말 표면에 형성되면 입계에서의 원자확산속도가 극히 느리게 된다.^{8,11)} 따라서 철입자 표면에 인(P)이 피복되어 있으므로 소결 중 탄소원자의 입계 및 입내 확산은 인(P)에 의하여 많은 영향을 받았다고 생각되며 또 입자성장도 억제되었다고 생각된다. 0.8 wt% C의 경우 인(P)이 첨가되지 않은 경우에 나타났던 망상세멘타이트(network cementite)가 관찰되지 않으며 이것은 인(P)에 의하여 탄소원자의 확산이 저해되었고, 소결체를 탄소분석한 결과가 저 배합탄소량인 0.2, 0.4 wt%의 경우에는 0.19, 0.28 wt%로 나타났으나 0.6, 0.8 wt%의 경우는 0.34, 0.60 wt%로 훨씬 낮게 나타났기 때문이라고 생각된다. 이들 소결체의 탄소량은 인(P)을 첨가하지 않은 경우에 비하여 훨씬 많은 탈탄이 일어난다는 것을 알 수 있었으며, 소결분위기를 조절할 필요가 있다고 생각되었다.

3.3. 열처리 조직

우선 각 소결체를 탄소량에 따라 Ac_3 선의 $50^\circ C$ 위에서 20분간 아르곤가스 분위기 중에서 가열한 후 오일 중에 퀘칭(quenching)한 조직 중 대표적으로 배합 탄소량이 0.4 wt%인 경우를 그림 6의 (b)와 7의 (b)에 나타냈다. 그림 6은 순철분말을 사용한 경우이며 그림 7은 인(P)이 0.45 wt% 피복된 PASC 45 분말을 사용한 경우이다. 그림 6의 (b)에서는 마르텐사이트(martensite) 조직이 잘 나타나지 않지만 SEM으로 더 고배율로 관찰하면 명확히 나타났다. 어느 탄소량의 경우나 마르텐사이트보다는 미세한 퍼얼라이트(fine pearlite)가 좀 더 많이 관찰되었다. 이는 오일(oil)을 소입제(quenching material)로 사용하여 냉각속도가 다소 느렸기 때문이라고 생각된다.

인(P)이 피복된 경우에 있어서는 보다 많고 조대한 마르텐사이트들이 관찰되었고, 마르텐사이트 기지내에 미세한 퍼얼라이트(fine pearlite; 트루스타이트 troostite)도 약간 관찰되었다. 이러한 현상은 앞서 설명한 것과 같이 탄소량을 오일 중에 급냉했을 경우 냉각능이 낮아 Ar'' 변태에 의한 마르텐사이트 생성

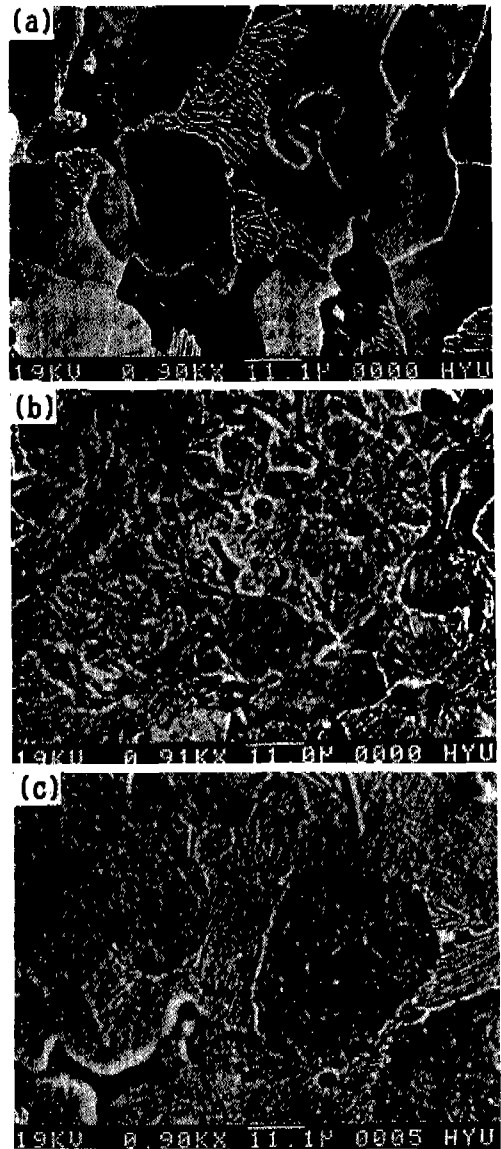


Fig. 6. SEM microstructures of Fe(ABC 100.30)-0.4 wt% C (a) sintered, (b) quenched, (c) tempered specimens, (etched 2% nital).

이전에 오스텐나이트에서 미세한 퍼얼라이트로 Ar' 변태가 입계에서 일어나 결정상의 미세한 퍼얼라이트로 된다. 이어서 나머지의 오스텐나이트가 Ar'' 변태인 마르텐사이트로 변화한다. 0.8 wt% C의 경우엔 마르텐사이트보다는 미세한 퍼얼라이트가 더 많이 관찰되었다. 마르텐사이트조직은 SEM으로 관찰하면 인(P)이 첨가되지 않은 경우에 미세하게 나타났으며, 인(P) 첨가된 경우엔 비교적 굵은 침상으로

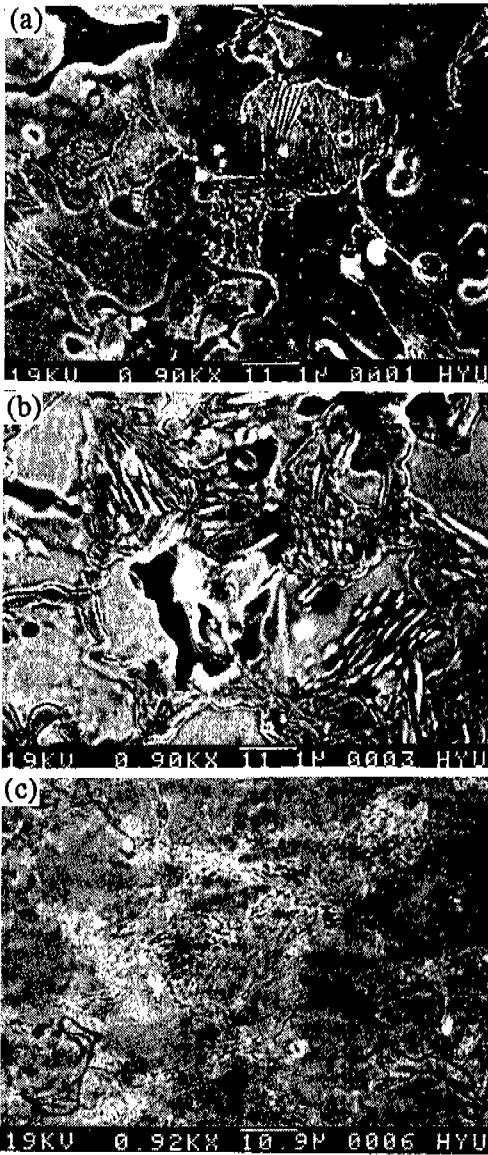


Fig. 7. SEM microstructures of Fe(PASC 45)-0.4 wt%C (a) sintered, (b) quenched, (c) tempered specimens, (etched 2% nital).

나타났다. 이러한 현상은 마르텐사이트가 퍼얼라이트와 달리 탄소의 확산이 일어나기전에 격자의 변태로 된 조직이기 때문에 소결체의 탄소량이 0.28 wt%로 인(P)이 첨가되지 않은 경우의 탄소량 0.41 wt%에 비하여 낮은 점과 인(P)이 영역을 좁혀주므로 이들 상호작용에 의한 것으로 추측된다.

다음은 퀘칭한 시편을 450°C에서 60분 동안 아

르곤가스 분위기에서 템퍼링한 조직 중에서 배합 탄소량이 0.4 wt%인 경우를 대표적으로 그림 6의 (c)와 7의 (c)에 나타냈다. 인(P)이 첨가되지 않은 경우에 템퍼링에 의해 고용된 탄소가 탄화물로 석출하게 되어 안정된 탄화물이 되고 페라이트와 세멘타이트의 혼합물인 투루스타이트가 된다. 이는 인(P)이 첨가된 경우에도 마찬가지이며, 인(P)이 첨가된 경우가 더 미세한 퍼얼라이트를 가지는 것을 더 고배율로 관찰하여 확인할 수 있었다. 마르텐사이트는 승온 중 150°C 이상이 되면 분해가 일어나 미세퍼얼라이트로 변화하기 시작하며 미세퍼얼라이트는 400°C 이상에서 조대화하기 시작한다. 따라서 인(P)이 첨가되지 않은 경우가 이러한 변화속도가 더 빠르게 진행되어 상기와 같은 결과가 나타났다고 생각된다.

3.4. 경도

우선 인(P)이 첨가되지 않은 경우의 비커스경도값(Vickers hardness)을 그림 8의 (a)에 표시하였다. 소결체의 경도는 0 wt%C에서 약 70 kg·f/mm²로 탄소량이 증가할수록 상승하여 0.8 wt%C에서 약 105 kg·f/mm²가 되었다. 오일 퀘칭한 시편의 경우는 0.2 wt%C에서 약 130 kg·f/mm²로 급격히 상승하였으며 0.6 wt%까지 탄소량과 함께 상승하다가 그 이상에서는 약간 감소하였다. 이러한 현상은 소결체의 경우 상대밀도가 탄소의 첨가량이 증가할수록 낮아져 경도값이 낮아져야 하나 탄소의 첨가로 인해 퍼얼라이트의 양이 증가하여 0.8 wt%C까지 경도값이 상승하였다고 생각된다. 퀘칭한 경우에는 경도값이 0.6 wt%C까지는 마르텐사이트의 양이 증가하여 급격하게 상승하지만 그 이상 탄소량에서는 크게 변하지 않았다. 이것은 마르텐사이트가 탄소의 확산이 충분히 일어나기전에 격자의 변태로 된 조직이므로 탄소의 양이 많아지면 그만큼 더 큰 냉각능을 가져야 마르텐사이트량이 증가될 수 있기 때문이라고 생각된다. 템퍼링한 경우도 탄소량 증가와 함께 경도값이 상승하여 0.6 wt%C에서 최대값을 나타내었다. 경도값은 퀘칭한 경우와 소결한 경우의 중간값을 나타내었다, 동일 탄소량에서는 예를들면 0.4 wt%C의 경우 퀘칭한 시편이 약 145 kg·f/mm²로 최고값을 나타내었고, 다음이 템퍼링한 시편이 약 110 kg·f/mm²이며 소결체는 약 80 kg·f/mm²로 경도값이 가장

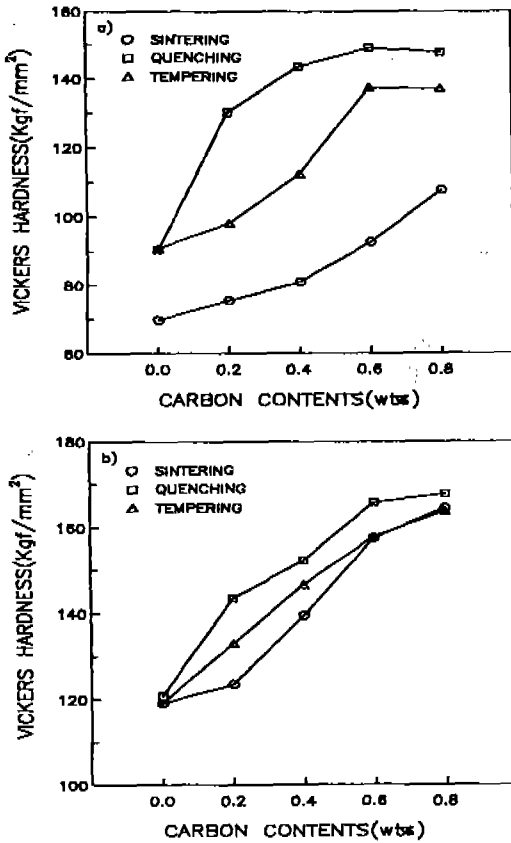


Fig. 8. Relation between the hardness and the carbon contents on specimens sintered, quenched and tempered. (a) Fe(ABC 100.30)-(0~0.8) wt%C, (b) Fe(PASC 45)-(0~0.8) wt%C.

낮았다. 이는 소결체의 경우 퍼얼라이트가, 퀴칭한 조직에서는 마르텐사이트가, 템퍼링한 조직에서는 미세퍼얼라이트가 주 조직으로 나타나기 때문이라고 생각된다.

인(P)이 피복된 철분말(PASC)의 경우도 비커스 경도와 탄소량과의 관계를 그림 8의 (b)에 표시하였다. 이 경우에 있어서도 탄소량이 증가할수록 경도는 상승하였고, 동일 조성에서의 열처리에 의한 경도값도 퀴칭, 템퍼링, 소결체 순서로 낮아졌으며 그 값의 차이는 매우 적은 편이었다. 소결체의 경도값은 0.4 wt%C 시편에 대하여 인(P)이 첨가되지 않은 경우 약 80 kg·f/mm²인데 비하여 인(P)이 첨가된 경우는 약 140 kg·f/mm²로 약 1.8배에 가까운 경도차이를 나타내었다. 이는 인(P)에 의한 고용강

화와 입자 크기의 미세화가 원인이라고 생각된다.

4. 결 론

순철분말과 인(P)이 피복된 철 분말에 탄소량을 0~0.8 wt% 변화시킨 성형체를 분해 암모니아가스 분위기 중 1180°C에서 소결하여, 탄소량, 인(P) 첨가의 유무로 조직을 관찰하고, 열처리와 조직과의 관계를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 소결체 조직은 탄소량에 비례하여 퍼얼라이트량이 나타났으나, 인(P)이 첨가되면 동일 탄소량에서 인(P)이 없는 경우에 비하여 퍼얼라이트량은 약간 적게 나타났다.

2) 소결체 중의 기공은 인(P)이 첨가되면 형상이 구형화되고 평균크기가 커지고, 그 숫자는 감소하는 경향이 나타났다.

3) 결정입자의 평균크기는 인(P) 첨가로 미세화되었으며, 인(P)이 입자성장을 방해하였기 때문이라고 생각된다.

4) 소결강의 경우도 일반강과 마찬가지로 열처리에 의하여 조직을 제어할 수 있으며, 오일 퀴칭에 의하여 마르텐사이트 조직을, 템퍼링에 의하여 미세 퍼얼라이트 조직을 얻었다. 인(P)이 함유되면 퀴칭으로 굵은 침상 마르텐사이트 조직과 템퍼링으로 투루스타이트가 나타났다.

5) 소결체 상대밀도는 탄소량이 증가하면 약간 감소하였으며, 인(P)이 첨가되면 전체적으로 더 낮은 값을 나타냈다.

6) 경도는 탄소량이 증가할수록 상승하였으며 인(P)이 0.45 wt% 첨가되면 동일 탄소량에서도 높은 값을 나타냈다. 경도는 열처리에 의하여 상승하였으며 퀴칭한 경우 최고값을 나타내고 템퍼링, 소결 순서로 낮아졌다. 그러나 인(P)이 첨가된 경우는 열처리에 의한 경도 차이가 작았다.

감사의 글

본 연구는 90년도 교육부 신소재분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T. Hanley, A. Krausz and N. Krishna: Intern. J. of Powder Metall., **13** (1977) 215
2. 冲, 阪上, 秋山, 庄司: 粉體および粉末冶金, **27** (1983) 229
3. M. J. Koczak and A. Lawley: Powder Metall. Intern., **4** (1972) 186
4. W. F. Jandeska: Progress in Powder Metall., **37** (1981) 233
5. H. Danninger: Powder Metall. Intern., **20** (1972) 21
6. R. M. German and K. A. D. Angelo: Intern. Metals Reviews, **29** (1984) 249
7. P. Lindskog, J. Tengzelius and S. A. Kvist: Modern Developments in Powder Metallurgy, **10** (1977) 97
8. 김동욱, 이완재: 한국재료학회지, **6** (1992) 428
9. ASM: Metals Handbook Ninth edition, **7** (1984) 482
10. M. H. Khan: Intern. J. Powder Metall., **15** (1979) 271
11. H. Miura and Y. Tokunaga: Intern. J. Powder Metall. & Powder Tech., **21** (1985) 269