

혼합 및 합금고속도강 소결체의 치밀화에 미치는 구성성분의 역할

임 태 환

선문대학교 공과대학 금속공학과

Role of Alloyed Components on Densification of Mixed and Prealloyed High Speed Steel Powder Compacts

T.-W. Lim

Department of Metallurgical Engineering, University of Sunmoon,
Asan 337-840, Korea

(Received July 11, 1994)

ABSTRACT The effect of the role of alloyed components on the densification of two kind of high speed steel (mixed and prealloyed powder), which were sintered at 1403~1573 K for 7.2 ks in vacuum, was investigated. The results obtained were as follows. (1) Without the presence of Vanadium (V), the relative density of sintered compacts (Ds) could not reached the density of 100% regardless of the elements in the compacts. (2) The addition of V up to 2 mass% did not result in the complete densification when the carbon content was fixed at 2% in the compact. (3) With the fixed amount of V of 7%, Ds decreased with the increase of the carbon content. (4) The addition of mixed fine powder to the prealloyed powder in the range of 20 to 40% provided the complete densification and carbide particles of 1~2 μm through the solid phase sintering. (5) The V element played important role in controlling the complete or incomplete densification of the sintered compacts in the alloyed component because of its formation of stable oxide and carbide as well as the low equilibrium pressure of CO gas.

1. 서 론

저자는 지금까지 평균 입도가 5~15 μm 의 사출 성형용 Cu계 미분 및 Fe계, Ni계 미분에 대하여 소결에 의한 치밀화 특성을 조사 하였다.¹⁻⁵⁾ Fe⁴⁾의 경우를 예로들면, 안정한 산화물을 형성하는 Al, Nb, Ti, V원소를 첨가한 소결체는 완전 치밀화 하였고, Cr, Mo, W원소 등을 첨가한 소결체는 완전 치밀화 하지 않는 것을 알았다. 그 결과, 소결체가 완전 치밀화 하지 않는 것은 대부분의 경우 소결체 내부에 잔류하는 산화물이 불순물 탄소 또는 소결 분위기의 수소에 의하여 환원되어 생성되는 CO 또는 H₂O gas의 고립기공내 평형압과 기공수축의 구동력인 표면응력과의 대소 관계에 의하여 설명할 수 있는 것을 명확하게 하였다. 여기서, 종래의 고속도강 소

결체(액상 또는 고상소결)의 연구논문^{6,7)}에 의하면 소결체는 94~96%에서 포화되지 않고 완전 치밀화에 대하여 구성성분의 역할을 조사한 연구논문은 지금까지 없었으므로, 본 연구는 Fe-C-Cr-Mo-W-V계에 의하여 구성된 혼합 고속도강 소결체의 치밀화 거동에 미치는 구성성분의 역할 및 각종 조성의 합금 고속도강분(조분과 미분)의 치밀화 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

원료분은 시판의 철미분(평균입도 : 5.3 μm , 산소 : 0.40 mass%, 탄소 : 0.03 mass%), 흑연분말(평균입도 : 0.04 μm) 및 Co, Fe-62mass%Cr, Cr₃C₂, Mo, W,

Fe-51mass%V, VC분말(평균입도는 각각 1.40, -44, 2.10, 1.34, 2.04, -44, 1.60 μm)을 사용하여 만든 혼합분말 및 합금분말을 사용하였다. 합금분말(평균 입도: -44 μm, 산소: 0.04~0.17 mass%)의 화학조성은 표 1에 나타내었다. 필요에 의하여 H2, H4합금분과 같은 조성의 혼합미분을 사용하였다. 분말에는 결합제 또는 윤활제를 첨가하지 않고 금형성형하여 압분체의 상대밀도(Dg)를 54~57% 및 84%로 대소 2종류 만들었다. 소결분위기는 진공(~10⁻⁵ torr)으로 하여 승온속도는 0.17 Ks⁻¹로 하였다. 소결온도(Ts)는 1373~1573 K의 범위에서 변화시켜 소결시간(ts)은 7.2 ks로 하여 냉각속도는 0.34 Ks⁻¹로 하였다. 제조된 소결체에 대하여 소결체의 상대 밀도(Ds) 측정, 조직관찰, 산소 탄소분석, 시차열분석(DTA) 등을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1에는 Fe-4mass%Cr-3.2mass%Mo-3.5 mass%W에 2.0mass%C 또는 7.0mass%V(Fe-V 모 합금)을 첨가한 소결체의 광학현미경조직을 나타내었다. C첨가 소결체의 Ds는 91% 정도에서 포화하여 직경이 50-70 μm의 pore가 잔류하여 100%는 되지 않았다. 그러나, V를 첨가한 소결체는 완전치밀화 하였다. V첨가 소결체에서 보이는 반점은 pore가 아니라 산화물인 것으로 생각된다.⁴⁾ 여기서, V첨가량이 7 mass%에서 소결체가 완전치밀화 되었으므로 그림 2에는 C첨가량을 2.0 mass%로 일정하게 하여 소결체의 Ds에 미치는 V첨가량의 영향을 나타내었다. 1523~1573 K의 온도범위에서 V첨가량이 0~1 mass%의 소결체는 완전치밀화 하였다. 그 외의 소결체는 V첨가량의 증가와 더불어 소결체의 Ds는

상승하여 V첨가량이 5~6 mass%에서 소결체는 완전치밀화 하였다. 그림 3에는 광학현미경 조직을 나타내었다. 소결체의 Ds의 결과와 대응하여 V를 0~1 mass% 첨가한 소결체는 조직적으로 전형적인 액상소결의 형태로 되어 불균질한 것을 알 수 있다. 따라서 실용적으로는 사용할 수 없을 것으로 생각 하였다. 고상소결에 주목하면 V를 2~3 mass% 첨가한 소결체는 Ds의 결과와 대응하여 91~94%로 되었으나, V를 6 mass% 첨가한 소결체는 완전치밀화한 것을 알 수 있다. V를 6 mass% 첨가한 소결체의 액상출현 유무는 그림 4에 나타낸 것 같이 액상이 출현되지 않았음을 알 수 있다.

이상의 결과를 Fe⁴⁾의 경우와 같이 CO gas압의 관점으로부터 고찰하였다. 먼저, 1503 K에서 구성성분의 Fe, Cr, Mo, W, V원소의 산화물 표준생성 자유에너지 ΔG^o는 각각 -331, -487, -237, -349, -636 kJ/mol, O₂이고, 탄화물의 표준생성 자유에너

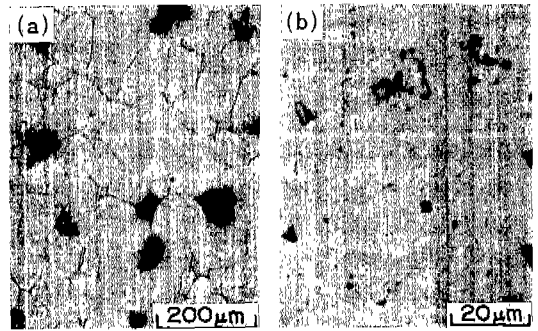


Fig. 1. Typical microstructures of (a) Fe-2%C-4%Cr-3.2%Mo-3.5%W and (b) Fe-4%Cr-3.2%Mo-3.5%W-7%V compact vacuum-sintered at (a) 1473 K and (b) 1523 K for 7.2 ks.

Table 1. Chemical composition (mass%) of high speed steel (H.S.S) pre-alloyed powders

Pre-alloyed powder		Fe	Co	C	Cr	Mo	W	V
H1	○	73.63	7.87	1.24	3.90	9.79	1.60	1.19
H2	□	79.14	0.56	1.33	3.97	5.57	5.78	3.07
H3	△	71.76	8.22	1.35	3.99	5.13	6.25	2.67
H4	○	70.65	5.02	1.78	4.09	0.40	12.48	4.88
H5	▽	62.03	9.40	2.86	4.01	3.45	9.38	8.31

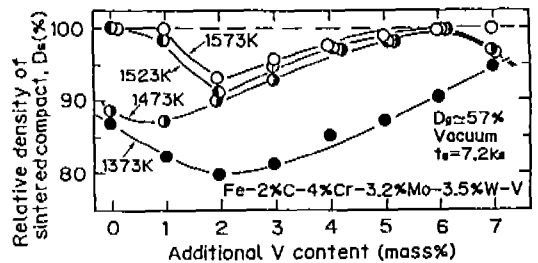


Fig. 2. Effect of additional V powder content and sintering temperature (Ts) on the relative density (Ds) of H.S.S vacuum-sintered compact.

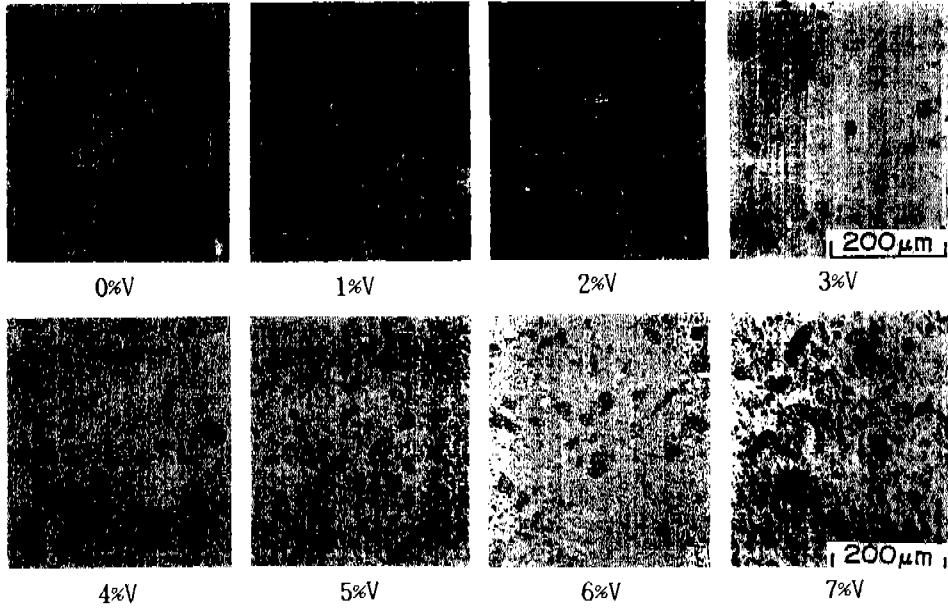


Fig. 3. Effect of additional V powder content on the microstructures of Fe-2%C-4%Cr-3.2%Mo-3.5%W compact sintered at 1523 K for 7.2 ks.

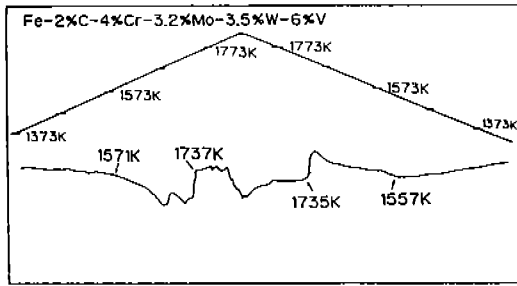


Fig. 4. DTA (differential thermal analysis) curve for Fe-2%C-4%Cr-3.2%Mo-3.5%W-6%V powder mixture compact.

지 ΔG_f^\ominus 는 각각 1.9, -56, -29, -46, -91 kJ/mol, C이다. 열역학적으로 V이 구성성분의 원소중 가장 안정한 산화물 또는 탄화물을 형성하는 것을 알 수 있다. 실제, V원소를 7 mass% 첨가한 소결체에서는 O 및 C량은 각각 0.18, 1.78 mass%로 되어, V원소 첨가소결체 중 가장 많이 존재하였다. V을 6 mass% 첨가의 경우 소결체에 잔류하는 C량이 1.5 mass%인 것을 고려하여 C와 탄화물형성원소와의 바란스(balance)식^{10,11)}에 의하여 필요한 탄소량을 계산하면 $0.06 \times 4 + 0.033 \times 3.5 + 0.06 \times 3.2 + 0.2 \times 6 = 1.75 \text{ mass\%}$ 가 된다. 따라서, 소결체의 C량이 1.75 mass%까지는

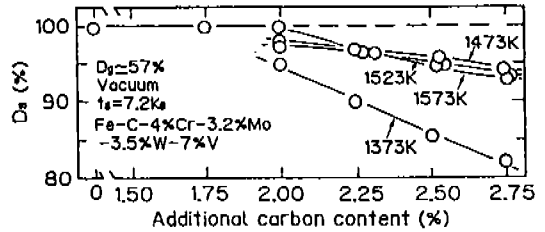


Fig. 5. Effect of additional carbon content on the relative density (D_s) of Fe-4%Cr-3.2%Mo-3.5%W-7%V vacuum-sintered compact.

전부의 C가 구성원소와 반응하여 탄화물을 형성하는 것으로 생각된다. 이와 같은 결과로부터 V원소는 VO 또는 VC⁹⁾로써 산소와 탄소를 고정하므로 CO gas가 생성되지 않아 기공수축의 구동력인 높은 표면에너지에 의하여 소결체의 기공은 소실된 것으로 생각되어진다.

그림 5에는 V첨가량을 7 mass%로 일정하게 하여 소결체의 D_s 에 미치는 C첨가 영향을 나타내었다. $T_s = 1573 \text{ K}$ 의 소결체는 C첨가량이 2.0 mass%(소결체의 C량: 1.78 mass%)까지는 완전치밀화 하였으나, 첨가원소량이 2.0 mass% 이상되면 소결체는 완전치밀화 되지 않았다. 이와 같은 결과는 소결시간(t_s)을

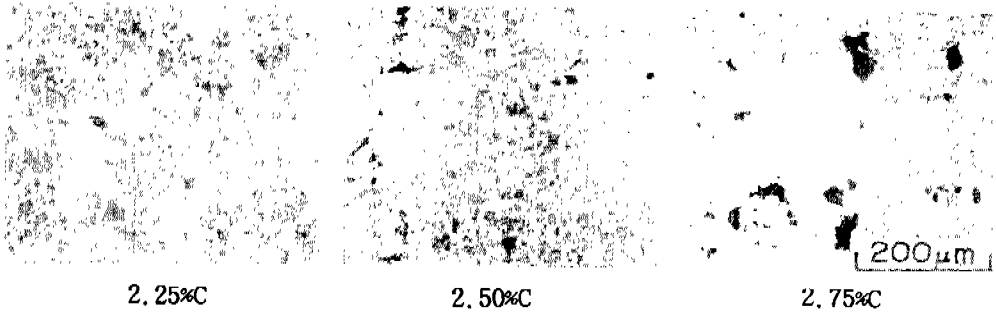


Fig. 6. Effect of additional carbon content on the microstructures of Fe-4%Cr-3.2%Mo-3.5%W-7%V compact sintered at 1523 K for 7.2 ks.

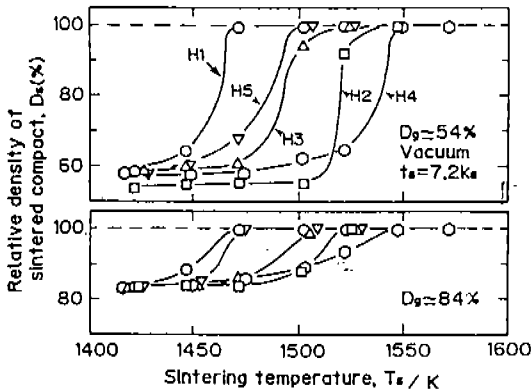


Fig. 7. Effects of green density (D_g) and sintering temperature (T_s) on the relative density (D_s) of H.S.S vacuum-sintered compact.

14.4 ks까지 연장하여도 거의 동일하였다. 그림 6에는 광학현미경 조직 예를 나타내었다. 조직적으로도 C 첨가량이 2.0 mass% 이상의 소결체는 95~97% 정도에서 포화하여 100%가 되지 않는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과도 위와 같이 화학량론적으로 소결체의 탄소량이 1.75 mass%까지는 안정한 탄화물을 형성하나, 그 이상되면 탄화물을 형성한 후에도 잔류하는 유리 C가 구성원소의 Fe, Cr, Mo, W, V의 산화물과 반응하여 생성되는 고립기공 내부의 CO 평형 gas압력은 1503 K에서 각각 5.1×10^1 , 0.1 , 2.2×10^3 , 2.5×10^1 , 2.6×10^{-4} MPa⁹로 계산되어진다. 여기서, 소결체가 100%로 되지 않은 것은 Fe, Mo, W구성원소의 CO평형 gas압이 높기 때문이라고 생

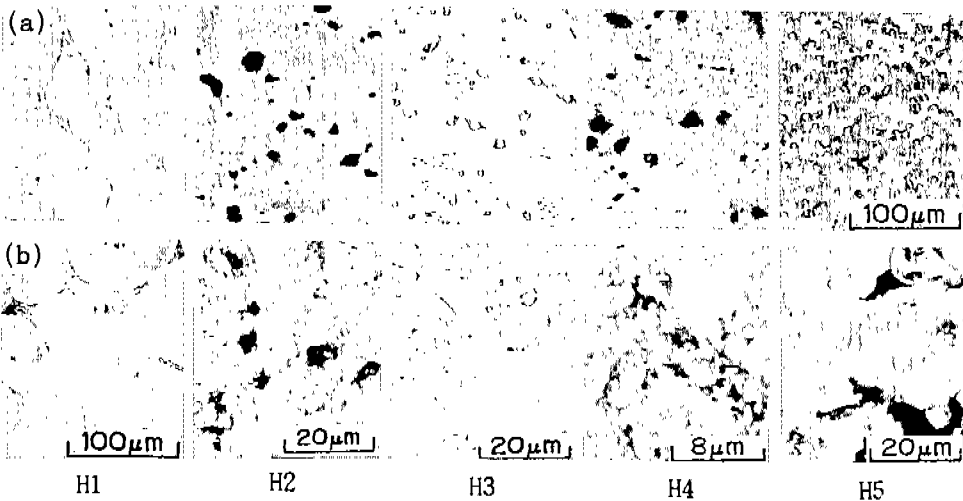


Fig. 8. Typical microstructures of various H.S.S compacts sintered at 1503 K for 7.2 ks in vacuum: (a) as-polished, (b) etched.

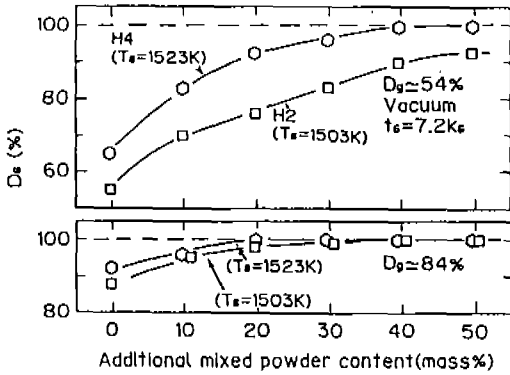


Fig. 9. Effect of addition of H2 and H4 fine powder mixtures, green density (Dg), and sintering temperature (Ts) on the relative density (Ds) of H2 and H4 pre-alloyed compacts.

각하였다.

다음은 화학량론적으로 균등한 C이 존재하는 시판의 합금고속도강분(조분)을 Dg=54%, 84%로 하였을 경우 소결체의 Ds에 미치는 Ts의 영향을 그림 7에 나타내었다. 먼저, Dg=54%인 결과를 보면 모든 소결체의 Ds는 일정 온도 이상이 되면 급격히 상승하여 100%가 되는 것을 알았다. Ds가 100%로 되는 Ts는 H1, H2, H3, H4, H5소결체에서 각각 1470, 1550, 1523, 1550, 1500 K인 것을 알았다. Dg=84%의 결과도 Dg=54%의 결과와 거의 동일하였다. 이상의 결과는 종래의 고속도강 소결체⁷⁾의 결과와 거의 동일하였다. 그림 8에는 Dg=84%, Ts=1503 K 소결체의 광학현미경조직 예를 나타내었다. 조직적으로도 H2, H4소결체는 100%로 되지 않았으나, H1, H3, H5소결체는 100%로 된 것을 알 수 있다. 여기서, H1, H3, H5소결체가 100%로 된 것에 주목하면, 결정입도와 탄화물의 입도는 Ds가 100%로 되지 않은 소결체의 3~6, 1~2 μm에 비하여 40~70, 8~10 μm으로 입자성장되었으므로 액상이 출현된 것으로 생각하였다. 이상의 결과로부터 액상의 출현없이 완전치밀한 소결체가 얻어질까를 이하 검토하였다.

그림 9에는 H2, H4분말에 대하여, Dg=54, 84%의 경우 Ds에 미치는 합금분과 같은 조성의 혼합미분 첨가의 영향을 나타내었다. 먼저, Dg=54%의 H2, H4소결체는 혼합미분 첨가량의 증가와 더불어 Ds는 상승하여 H4소결체는 첨가원소량이 40 mass%에서 완전치밀화 하였다. Dg=84%에서는 첨가원소량이

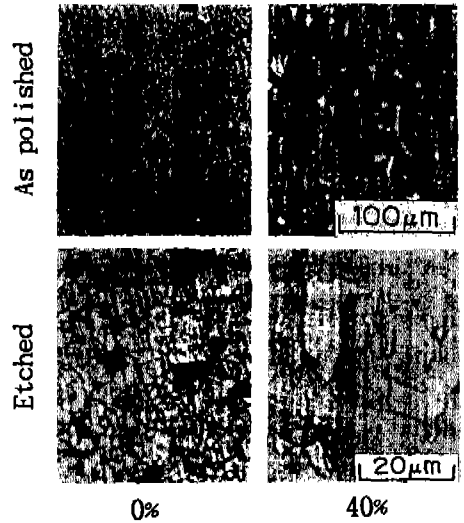


Fig. 10. Effect of addition of H2 fine powder mixture on the microstructures of H2 compacts sintered at 1503 K for 7.2 ks.

20~30 mass%에서 소결체는 완전치밀화 하였다. 그림 10, 11에는 H2, H4소결체에 혼합미분을 첨가한 경우의 광학조직의 예를 나타내었다. 먼저, H2소결체의 조직은 소결체의 Ds 결과와 대응하여 혼합미분 첨가량의 증가와 더불어 소결체의 기공량은 감소하여, 첨가 원소량이 40 mass%에서 기공이 없어지고 소결체는 완전치밀화 하였다. 그러나, 탄화물 및 결정입도는 혼합분 무첨가 소결체에 비하여 상당히 성장되어 있고, 조직적으로도 불균질한 것을 알 수 있다. H4소결체도 H2소결체와 같이 미분첨가 원소량이 증가함과 더불어 기공은 없어져, 첨가량이 20 mass%에서 완전치밀화 하였다. 탄화물 및 소결체의 결정입도는 무첨가의 경우와 거의 동일하여 1~2 μm 및 5 μm 정도인 것을 알 수 있다. 여기서, H4소결체는 고상소결로 완전치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. 첨가량이 20 mass%에서 완전치밀화한 것은 미분의 효과 및 그림 2의 결과로부터 알 수 있듯이 화학량론적으로 안정한 산화물 또는 탄화물을 형성하도록 제조되었기 때문에 V원소가 안정한 산화물 또는 탄화물을 형성하므로서 CO gas가 생성되지 않았기 때문에 소결체는 완전치밀화 하였다고 생각하였다.

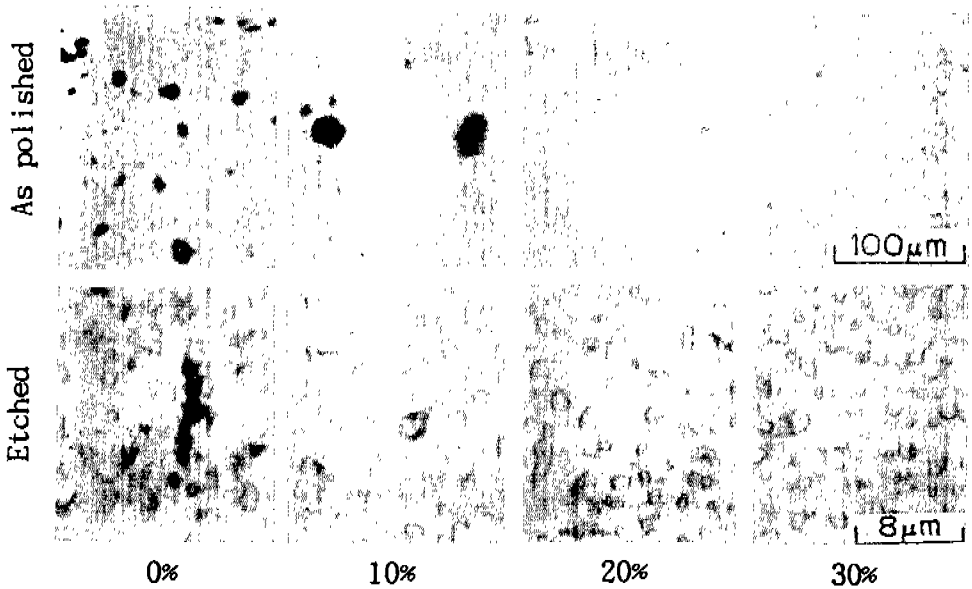


Fig. 11. Effect of addition of H4 fine powder mixture on the microstructures of H4 compacts sintered at 1503 K for 7.2 ks.

4. 결 론

감사의 글

혼합 고속도강 및 합금 고속도강분말에 대하여 소결체의 상대밀도(Ds)에 미치는 구성성분의 영향을 진공중, 1373~1573 K의 온도범위, 7.2 ks의 소결시간에서 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) C첨가, V무첨가 소결체의 Ds는 Cr, Mo, W 구성원소에 관계없이 100%로는 되지 않았다.

(2) C량을 2.0 mass%로 일정하게 하여 V첨가량을 변화시킨 소결체의 Ds는 V량이 0~2 mass%까지는 90% 정도이었으나, V량이 증가하면 Ds는 상승하여 V량이 6~7 mass%에서 100%로 되었다.

(3) V량을 7 mass%로 일정하게 하여 C첨가량을 변화시킨 소결체의 Ds는 C첨가와 더불어 저하되었다.

(4) 합금조분과 같은 성분의 혼합비분을 20~40 mass% 첨가함으로써, 액상이 생성되지 않는 Ts에서도 Ds는 100%가 되었다. 그리고, 탄화물 입자는 1~2 μm으로 미세하였다.

(5) 이상의 결과에 의하면 고속도강 소결체의 Ds가 100%로 될까, 되지 않을까는 구성성분 원소중에서 가장 안정한 산화물 또는 탄화물을 형성함과 더불어 CO평형 gas압력이 낮은 V원소가 중요한 역할을 한다고 생각하였다.

본 연구는 東京大學 生産技術研究所 林宏爾 教授의 指導로 수행되었으며 이에 感謝드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Hayashi, T. W. Lim, M. Itabashi : Morden Developments in Powder Metallurgy, **18** (1988) 287
2. 林宏爾, 林台煥 : 日本金屬學會誌, **53** (1989) 601
3. 林宏爾, 林台煥 : 日本金屬學會誌, **53** (1989) 608
4. K. Hayashi and T. W. Lim : Advances in Powder Metallurgy, **4** (1991) 173
5. 임태환, 林宏爾 : 대한금속학회, 분말야금 제5회 심포지움 (1993) 93
6. 中村 秀樹 : 粉末冶金技術講座 (1987) 28
7. 山田 和俊, 上月 秀徳 : 粉體および粉末冶金, **38** (1991) 1
8. 粉體および粉末冶金, **32** (1985) 68, 112, 146, 237, 294
9. 日本鐵鋼協會編 : 鐵鋼便覽 제3판 1基礎, 丸善 (1981) 6
10. G. Steven, A. E. Nehrenberg and T. V. Phillip : Trans. ASM, **57** (1964) 925
11. 清永欣吾 : 特殊鋼, **20** (1971) 59