

사출성형용 Stellite미분말의 소결 치밀화에 관한 연구

임 태 환

선문대학교 공과대학 재료금속공학부

A Study on the Densification of Stellite Fine Powder for Injection Molding

T-W. Lim

Division of Metallurgical and Materials Engineering, University of Sunmoon,
Asan 337-840, Korea

(Received May 13, 1997)

ABSTRACT The densification of the compacts of Co+32%Cr+20%W+1.5%C, Co+32%Cr+20%W+3.0%C and Co+32%Cr+20%W+4.5%C sintered under H₂ gas or vacuum was investigated. The effect of V and B addition on the densification was also investigated. The densification of these compacts were always incomplete regardless of sintering atmosphere, temperature and time. The amounts of oxygen and carbon in compacts sintered in H₂ for 3.6ks at 1523K were 0.105~0.160 mass% and 0.33~0.89 mass%, respectively. And those in vacuum were 0.028~0.032% and 0.957~4.08%, respectively. Relative density(Ds) of Co+29%Cr+17%W+3.0%C compact containing 6%V and Co+32%Cr+20%W+2.97%C compact containing 0.03%B were 99 and 100%, respectively, indicating complete densification by solid phase sintering. Vickers hardness of sintered compacts containing 6%V or 0.03%B were 632 and 568, showing 50~60% increase in comparison to those without V or B. These results can be explained in terms of oxidation/reduction of oxides and equilibrium pressure of CO in isolated pore, instead of presence of liquid formation and grain boundary separation from pores due to large grain growth.

1. 서 론

금속 사출성형법에 의한 제품의 제조 공정은 분말의 유동성을 주기 위하여 미분(5~15 μm)과 성형 결합제(30~40 vol%)를 혼합하고, 사출성형, 결합제 제거, 소결과정을 거쳐 제품을 생산한다. 현재 금속 사출성형법을 적용하여 부품이 제조되는 분야는 시계, 사무기기/OA기기, 정밀기기, 의료기기, 자동차 등¹⁾이며 점차 사용 범위가 확대되고 있다. 위와 같은 부품의 생산에 적용하고 있는 금속 분말의 종류는 내식용 재료로 stainless steel분말, 구조용 재료로 Fe-Ni계 분말, 경질 내마모용 재료로 SKD11, SKH57분말, 연자성 재료로 Fe, permalloy, permender분말, 봉착합금 및 저열팽창 재료로 kovar, super-invar분말 등¹⁾이 있다. 여기서 연구하려 하는 stellite는 일반적으로 공구강으로 사용되고 있으나, 내식성이 좋고, 고온에서 치

수성이 좋고, 열충격에 대하여 저항력이 강한 특징²⁾이 있다. 따라서, stellite미분의 금속사출법의 적용은 3차원적으로 복잡한 공구, 자동차용 부품, 장신구(시계frame 및 band), 원자력용 부품 등의 제조에 적합하다고 생각한다.

따라서 본 연구는 stellite(Co-25~32%Cr-10~20%W-1.5~2.5%C)계 미분의 사출성형 소결법의 적용에 있어서 먼저 미분말의 소결특성을 조사하여야 하므로 분말에 binder를 첨가하지 않고 금형 성형법을 적용하여 소결체의 치밀화 특성을 기초적으로 조사하였다.

2. 실험방법

원료분으로는 Co미분(입도: 9.7 μm, O: 0.941%), Cr미분(입도: 4.1 μm, O: 0.666%), W미분(입도: 5.3 μm, O: 0.206%) 및 탄소분말(5 μm)을 사용하여, 탄

소량이 서로 다른 3종류의 Co+32%Cr+20%W+1.5% C, Co+32%Cr+20%W+3.0% C, Co+32%Cr+20%W+4.5% C 혼합분말을 만들었다. 이 이외도 필요에 의하여 위의 3.0% C 혼합분말에 B(입도: 5 μm) 분말 및 V 분말(입도: 1.5 μm, V-16.83% C 모합금 분말)을 소량 첨가한 혼합분말도 작성하였다. 분말에는 결합제 및 윤활제를 첨가하지 않고 금형성형하여 압분체의 상대밀도를 사출성형체의 밀도와 동일하게 약 60%로 만들었다. 소결 분위기는 H₂(노점: 213K) 및 진공(~10⁻² Pa)으로 하여 승온속도는 0.17 Ks⁻¹로 하였다. 소결온도(Ts)는 1273~1573K로 하여 소결시간(ts)은 3.6~28.8 ks 범위에서 변화시켰다. 제조된 소결체에 대하여는 소결체의 상대밀도 측정, 조직관찰, 산소 탄소량 분석, 시차 열분석(DTA), 비커스경도(Hv) 측정 등을 실시하여 결과 고찰을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1에는 탄소량이 서로 다른 3종류의 Co+32%Cr+20%W+1.5% C, Co+32%Cr+20%W +3.0% C, Co+32%Cr+20%W+4.5% C 혼합분말에 대하여 소결체의 상대밀도(Ds)에 미치는 Ts의 영향을 H₂분위기 중에

서 조사한 것을 나타내었다. 소결체의 Ds는 어느 경우에도 Ts의 상승과 함께 증가하는 경향을 나타내고 있으나, 3.0~4.5% C 첨가 소결체에서 최대 92%로 되어 치밀화는 불완전하였다. 그림 2에는 H₂중 소결체의 광학 현미경 조직을 나타내었다. 소결체에는 Ds가 100%로 되지 않은 것과 상응하여 20~30 μm의 기공이 다수 잔류하였다. 결정입도는 3.0~4.5% C 소

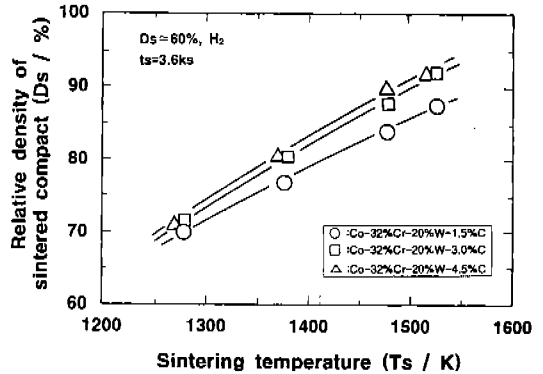


Fig. 1. Effects of the sintering temperature (Ts) on the relative density (Ds) of Stellite sintered compact. Sintering atmosphere is H₂ gas (dewpoint, 213 K) and sintering time(ts) is 3.6 ks.

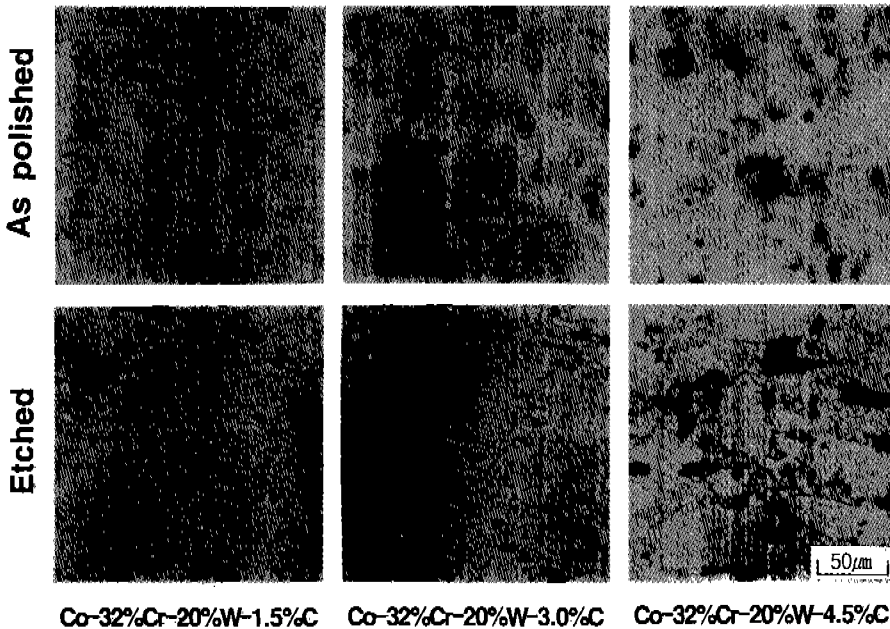


Fig. 2. Typical microstructures of Co-32%Cr-20%W-1.5% C, Co-32%Cr-20%W-3.0% C and Co-32%Cr-20%W-4.5% C compacts sintered at 1523 K for 3.6ks in H₂.

결체에서 40~60 μm로 되어 원료분말에 비하여 폐입자성장 되어있는 것을 알 수 있다. 그림 3에는 소결체의 Ds에 미치는 ts의 영향을 나타내나, 소결체의 Ds는 4.5% C 소결체에서 최대 95%로 포화되어, 어느 경우에 있어서도 100%로는 되지 않았다. 그림 4에는 ts를 28.8ks로 연장하여 소결한 소결체의 광학 현미경 조직을 나타내었다. 소결체의 기공의 크기 및 기공량은 3.6ks 소결한 소결체에 비하여 각각 작아지고 감소하였으나, 치밀화는 불완전하였다.

그림 5에는 소결분위기를 진공으로 하였을 경우의 소결체의 Ds에 미치는 Ts의 영향을 나타내었다. Ts

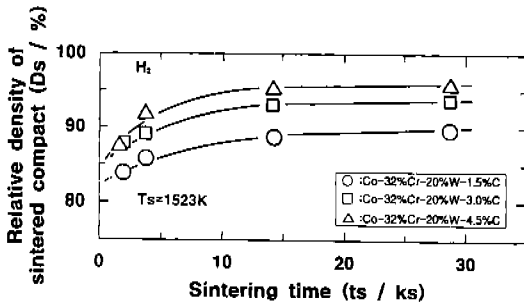


Fig. 3. Effects of sintering time (ts) on the relative density (Ds) of sintered compact in H₂ gas.

가 1523 K인 경우 1.5, 3.0, 4.5% C첨가 소결체의 Ds는 각각 81, 89, 95%로 되어 첨가 탄소량의 증가에 따라 6~8% 높게 나타났으나, 어느 경우에 있어서도 H₂중 소결과 같이 고상소결에 의하여는 소결체를 완전 치밀화시킬 수 없었다(1573 K에서 소결한 소결체에는 액상이 출현되어 있는 것을 조직적으로 확인하였다). 그림 6에는 진공중 소결체의 광학 현미경 조직을 나타내나, 소결체에는 기공이 다량 잔류하였고,

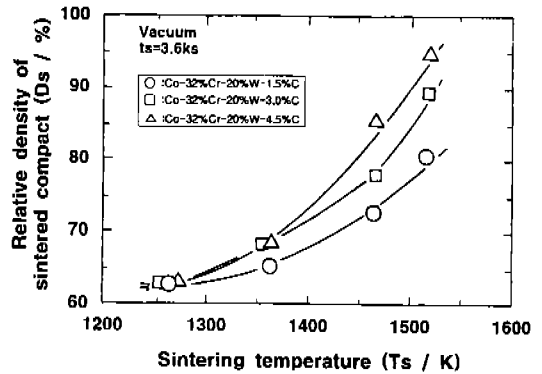


Fig. 5. Effects of the sintering temperature (Ts) on the relative density (Ds) of Stellite vacuum-sintered compact.

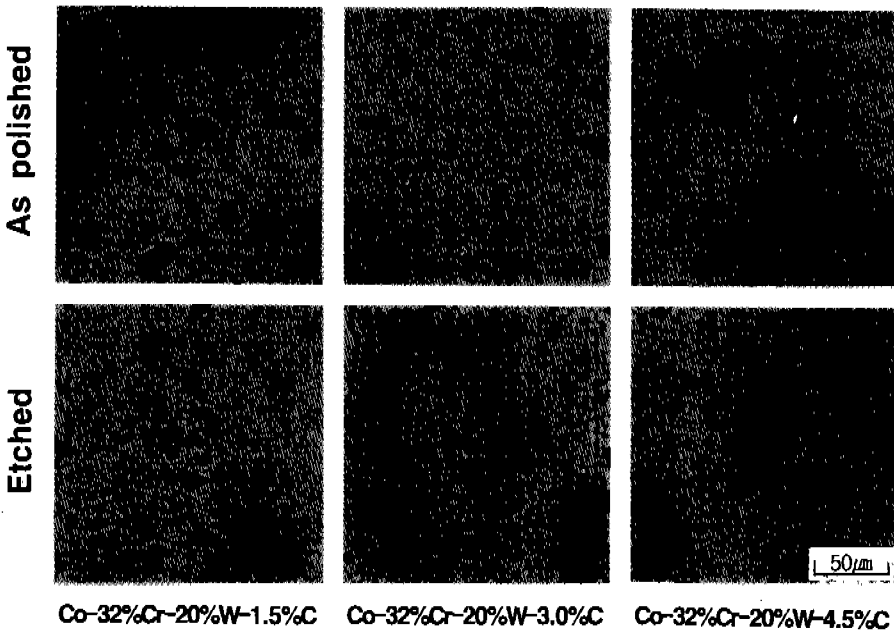


Fig. 4. Typical microstructures of Co-32%Cr-20%W-1.5% C, Co-32%Cr-20%W-3.0% C and Co-32%Cr-20%W-4.5% C compacts sintered at 1523 K for 28.8ks in H₂.

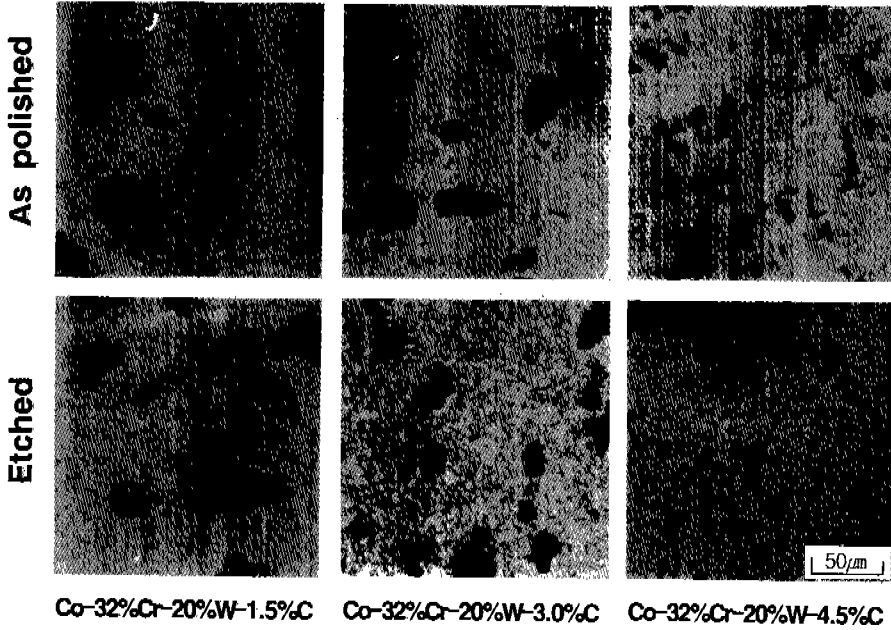


Fig. 6. Typical microstructures of Co-32%Cr-20%W-1.5% C, Co-32%Cr-20%W-3.0% C and Co-32%Cr-20%W-4.5% C compacts sintered at 1473 K for 3.6 ks in vacuum.

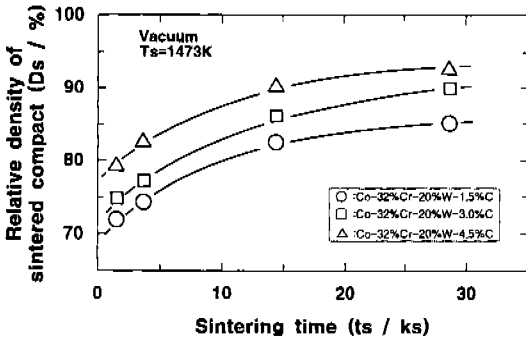


Fig. 7. Effects of sintering time (ts) on the relative density (Ds) of sintered compact in vacuum.

탄소량의 증가에 따라 기공의 크기가 작아졌다. 그림 7에는 Ds에 미치는 ts의 영향을 나타내나, 어느 경우에 있어서도 H₂중 소결체와 같이 치밀화는 불완전하였다. 그림 8에는 ts를 28.8 ks로 연장한 소결체의 광학 현미경 조직을 나타내나, Ds의 결과와 상응하여 다량의 기공이 잔류하였다.

다음은 1523 K에서 3.6 ks 소결한 H₂ 및 진공 중 소결체의 산소 및 탄소량을 분석하였다. 소결체의 산소량은 H₂중 소결의 경우 0.105~0.160 mass% 잔류하였고, 진공중 소결의 경우는 0.028~0.038% 잔류하였다.

소결체의 탄소량은 H₂중 소결의 경우 Co+32%Cr+20%W+1.5% C, Co+32%Cr+20%W+3.0% C, Co+32%Cr+20%W+4.5% C 소결체에서 각각 0.330, 0.800, 0.890% 잔류하였고, 진공중 소결에서는 각각 0.957, 2.390, 4.080% 잔류하였다. 어느 경우에 있어서나 소결체의 탄소량은 첨가 탄소량의 증가와 더불어 증가하나, H₂ 및 진공 소결체의 탄소량은 첨가 탄소량에 비하여 각각 1.17~3.61%, 0.42~0.61% 탈탄되었다. 특히 소결체의 산소 탄소량의 분석 결과로부터 주목할 것은 H₂중 소결체의 경우가 산소량은 진공중 소결체에 비하여 0.092~0.128% 많게 잔류하고, 탄소의 탈탄량도 H₂중 소결체가 진공중 소결체에 비하여 0.75~3.00% 많다는 것이다. 따라서 다음은 H₂ 및 진공중 소결체의 산소 탄소량의 결과를 열역학적으로 고찰하였다.

먼저, H₂중 소결체에서 산소량이 0.105~0.160 mass% 잔류한 원인은 다음과 같이 생각할 수 있다. 일반적으로 H₂가스를 사용하여 금속 산화물을 환원할 경우 금속 산화물의 환원 능력은 H₂가스의 순도(H₂O의 량) 즉 노점에 의하여 결정된다. 따라서 사용한 H₂가스의 노점(213 K)을 이용하여 H₂에 의해 금속 산화물을 환원 가능한 PH₂O/PH₂압력비를 계산하면 2.0×10⁻⁵로 된다. 그리고 혼합 분말에는 산소가

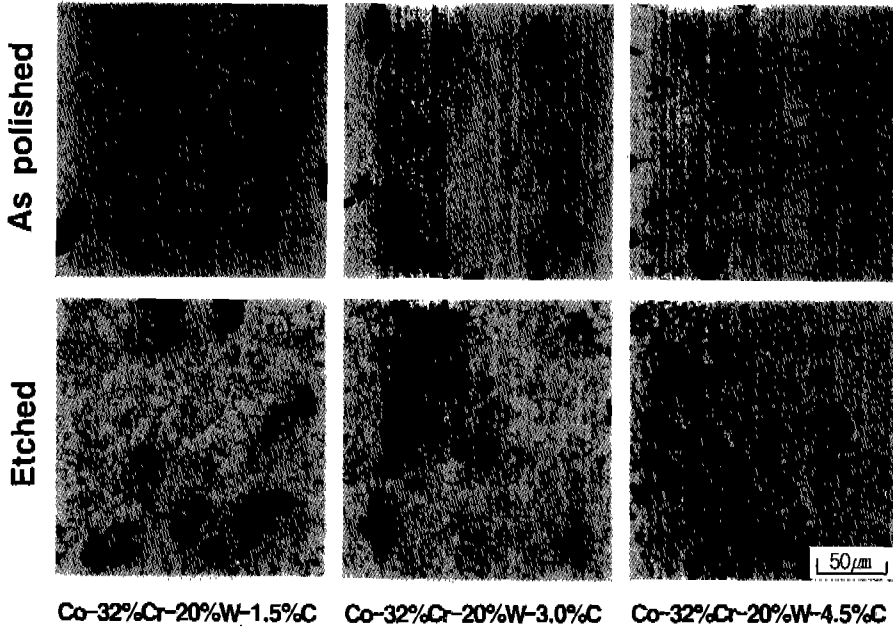


Fig. 8. Typical microstructures of Co-32%Cr-20%W-1.5% C, Co-32%Cr-20%W-3.0% C and Co-32%Cr-20%W-4.5% C compacts sintered at 1473 K for 28.8 ks in vacuum.

0.206~0.941% 존재하므로 소결 중의 산화물은 CoO, Cr₂O₃, WO₂³⁾이다. 이 3종류의 CoO(CoO+H₂ → Co+H₂O; ΔG<0, ΔG=G_f^o+RTlnP_{H₂O}/P_{H₂}; G_f^o=3000-3.8T cal·mol⁻¹,O), Cr₂O₃(1/3Cr₂O₃+H₂ → 2/3Cr+H₂O, ΔG_f^o=30266-7.6T cal·mol⁻¹,O), WO₂(1/2WO₂+H₂ → 1/2W+H₂O, G_f^o=10350-5.2T cal·mol⁻¹,O)⁴⁾가 1523 K에서 H₂가스에 의해 환원되어 생성되는 P_{H₂O}/P_{H₂}비를 계산하면 각각 18.2, 2.1×10³, 0.45로 계산된다. 따라서 CoO 및 WO₂는 사용한 H₂가스에 의해 충분히 환원되나, Cr₂O₃의 경우는 P_{H₂O}/P_{H₂}비가 2.1×10³으로 매우 작으므로, H₂가스의 환원반응에 의해 생성되는 개기공(open pore)내 H₂가스의 P_{H₂O}/P_{H₂}는 쉽게 평형에 도달하여(Cr₂O₃의 P_{H₂O}/P_{H₂}와 동일) Cr산화물의 환원이 정지된다. 따라서 소결체에 산소가 0.105~0.160 mass% 잔류한 것은 Cr산화물의 환원이 불충분하였기 때문이라고 판단하였다. 수소중 소결체의 경우 첨가 탄소량에 비하여 탄소량이 적은 것은 C+2H₂ → CH₄(ΔG_f^o=16941-52.58TlnT-155.35Tcal·mol⁻¹, CH₄)³⁾반응에 있어서, P_{H₂O}/P_{H₂}압력비가 약 770 K이하에서 1이상이 되므로 본 반응에 의하여 특히 저온에서 탈탄이 현저하게 일어났다고 판단하였다. 진공중 소결체 산소량의 결과에 대하여 생각하면, 소결온

도(1523 K)에서 CoO, Cr₂O₃, WO₂의 해리압은 2.0 × 10⁹, 2.7×10¹⁷, 1.3×10⁻¹² atm⁴⁾이므로 본 실험의 소결노 내 진공도(~10⁻⁷ Pa≈~10⁻⁷ atm)로는 CoO, Cr₂O₃, WO₂의 해리는 일어나지 않는다.

따라서 진공 중에서 산화물의 탄소환원을 알아보기 위해 각 산화물의 탄소에 의한 환원 가능한 온도를 계산하면 CoO(CoO+C → Co+CO; ΔG<0, ΔG=ΔG_f^o+RT lnP_{CO}, P_{CO}=1 atm; ΔG_f^o=29200-37.85 Tcal·mol⁻¹, CO), Cr₂O₃(Cr₂O₃+3C → 2Cr+3CO, ΔG_f^o=187400-124.95 Tcal·mol⁻¹,CO), WO₂(WO₂+2C → W+2CO, ΔG_f^o=85100-78.5Tcal·mol⁻¹,CO)⁴⁾에서 각각 771, 1499, 1084 K로 되어 어느 경우에 있어서도 소결온도 1523K에서는 진공 중에서 탄소에 의하여 환원 가능하다. 따라서 진공 소결체에서는 산소가 0.028~0.038%로 적게 잔류하였다고 판단하였다. 이상의 결과로부터 수소중 소결체에는 산소가 다량 존재하고 탄소도 다량 탈탄되어 현재 시판(사용)되고 있는 stellite의 건전 탄소 영역(1.5~2.5%C)에 들어가지 않으므로 H₂분위기 중에서 제작한 stellite는 실용상 사용 곤란하다고 생각하였다.

다음은 소결후기 단계에서 소결체의 불완전한 현상을 소결체에 잔류하는 산소량 및 탄소량을 고려하

여 이전의 연구^{6,8)}에서와 같이 고립기공 내의 평형가스 압의 관점으로 부터 고찰하였다. 먼저 수소중 소결의 경우를 보면, Co-W-Cr-C-O의 5원계 상태도가 확인되지 않으므로 소결온도 1523K에서 생성되는 산화물 및 산화물의 표준생성 자유에너지 값을 알 수 없다. 따라서 이전의 연구⁸⁾에서와 같이 혼합법칙(예를 들면 CoO, Cr₂O₃, WO₂의 ΔG_f° 값으로부터 계산된 각각의 P_{H₂O} 값 1.82, 2.1×10^{-4} , 4.5×10^{-2} MPa를 사용)을 사용하여 소결체의 고립기공 내의 H₂O 평형가스 압력을 계산하면 0.88MPa로 계산된다. 이것은 소결체의 기공 수축 구동력인 표면응력($\sigma = 2 \gamma / r$ [Co-Cr-W-C계의 혼합법칙에 의해 계산, $\gamma(\text{Co}) = 1.87 \text{ N/m}$, $\gamma(\text{Cr}) = 1.70 \text{ N/m}$, $\gamma(\text{W}) = 2.5 \text{ N/m}$ ⁹⁾; 기공의 반경(r)은 각 분말의 평균반경]) 4.61 MPa보다 낮으므로 H₂중 소결체의 불완전 치밀화 현상은 H₂O 평형 가스압의 관점으로부터는 설명되지 않는다. 그러나, CO 평형가스 압의 관점으로부터는 설명된다고 생각한다(후술).

다음은 진공중 소결체의 불완전 치밀화 현상을 고찰하였다. 먼저 소결온도(1523 K)에서 Co-W-Cr-C계의 탄소 고용량을 알 수 없으므로 편의상 Co-C, Cr-C, W-C 2원계 상태도³⁾로 부터 1523 K에서 탄소의 고용량을 보면 각각 0.69, 0, 0 mass% 고용한다. 즉 소결체의 탄소량은 고용한도 이상의 충분한량이 잔류하므로 활동도(a_c)는 1의 값에 접근하리라 생각하여 편의상 1로 간주 소결체 고립기공 내의 P_{CO} 평형가스 압력을 혼합법칙(CoO, Cr₂O₃, WO₂의 ΔG_f° 값으로부터 계산된 각각의 P_{CO} 값은 1.2×10^3 , 0.1, 2.9×10^1

(MPa)에 의해 계산하면 5.8×10^2 MPa로 된다. 이것은 기공 수축의 구동력(σ) 4.61 MPa 보다 높은 것을 알 수 있다. 이상으로부터, 진공 및 수소중 소결체의 불완전 치밀화 현상은 소결체 고립기공 내의 CO 가스 압력이 높기 때문이라고 생각하였다.

따라서, 소결체의 고립기공내 CO 가스압력을 저감시키고, 안정한 산화물을 형성하는 여러 원소 중에서 본 연구에서는 stellite에 미량 첨가되는 V($\Delta G_f^\circ = 76.250 - 0.0389T \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, O. Ts=1523 K, P_{CO}= 3.6×10^{-4} MPa, VO 산화물 형성) 및 B($\Delta G_f^\circ = 702.380 - 0.226T \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, O. Ts=1523 K, P_{CO}= 5.6×10^{-14} MPa, B₂O₃ 산화물 형성)^{3,4)}를 선택하여 3종류의 혼합분말 중, 소결체에 가장 적정량의 탄소를 포함하고 있는 Co-32%Cr-20%W-3.0%C 진공중 소결체에 V 및 B 분말 첨가의 영향을 조사하였다(V 첨가의 경우는 V가 탄화물 형성원 소이기 때문에 Co 및 C량을 일정하게 하고 V 첨가량의 증가에 비례하여 Cr 및 W량을 감소시켰고, B 첨

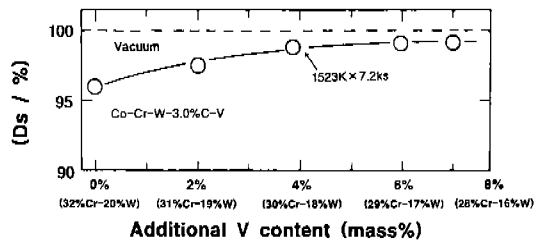


Fig. 9. Effect of additional V powder content on the relative density (Ds) of Co-(28.5~32)%Cr-(16.5~20)%W-3.0%C sintered compacts in vacuum.

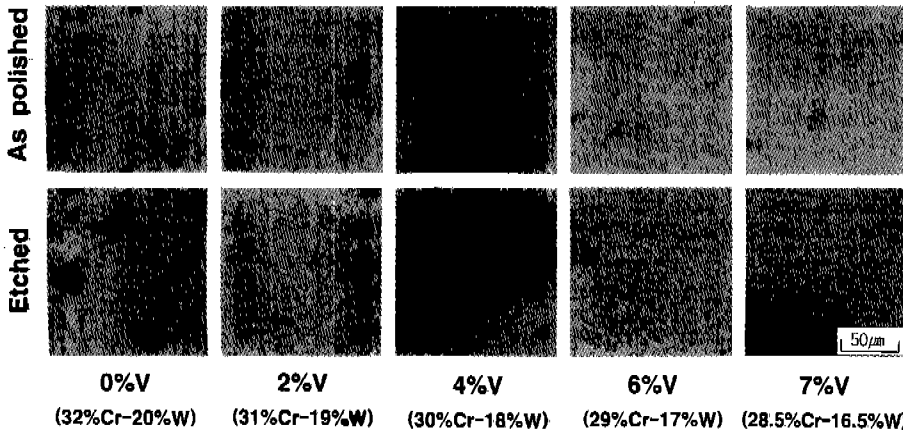


Fig. 10. Effect of additional V powder content on the microstructures of Co-(28.5~32)%Cr-(16.5~20)%W-3.0%C compacts sintered at 1523 K for 7.2 ks in vacuum.

가의 경우는 Co, Cr 및 W의 량을 일정하게 하고 B첨가량의 증가에 비례하여 C량을 감소시켰다. 그림 9에는 Co-(28.5~31)%Cr-(16.5~19)%W-3.0%C소결체의 Ds에 미치는 V첨가의 영향을 나타내나, V첨가량의 증가에 따라 Ds는 상승하여 6%V 첨가 소결체에서 최대 99%로 되었다. 그림 10에는 V첨가 소결체의 광학 현미경 조직을 나타내었다. 6%이상 V첨가 소결체는 Ds와 대응하여 2~5 μm의 기공이 약간 잔류하여 거의 완전치밀화 되었다. 그림 11에는 Co-32%Cr-20%W-(2.94~2.98)%C소결체의 Ds에 미치는 B첨가의 영향을 나타내었다. Ts가 1523K의 경우 소결체의 Ds는 B첨가량의 증가와 더불어 상승하여 첨가 B량이 0.03% 및 그 이상 되면 100%로 되어 소결체는 완전치밀화되었다. B첨가 소결체의 광학 현미경 조직은 그림 12에 나타나나, 소결체의 기공의 유무는 Ds결과와 대응하여 B를 0.03%이상 첨가한

소결체에서는 기공이 전혀 잔류하지 않고 완전치밀화 되었다. 위와 같은 량의 V 및 B첨가로 소결체의 치밀화가 충분한 것은 B 및 V원소가 모상의 고용한도 이상 존재하기 때문이라고 생각한다.

위와 같이 소결체가 완전 치밀화 된 것은 소결체의 고립기공내의 가스압설(안정한 산화물 원소 첨가에 의한 고립기공내의 가스압 저감) 이외에도 액상출현의 유무, 확산속도, 고립기공과 결정립계와의 분리설에 의하여도 설명 가능하므로 이와 같은 설의 관점으로 부터도 고찰하였다.

먼저, 완전 치밀화된 소결체의 액상 출현의 유무를 알아보기 위하여 그림 13에는 V 및 B첨가 소결체에 대하여 DTA분석(Ar중)한 결과를 나타내었다. 그 결과 6%V 첨가 소결체 및 0.03%B첨가 소결체의 액상 출현온도는 각각 1545, 1543 K로 나타나, 소결온도 1523 K에서는 액상이 출현되지 않는 것을 알 수 있다. 따라서 Ds의 결과는 액상 출현의 유무로부터도 설명되지 않는다.

침입형 원소인 B 및 치환형원소인 V가 구성원소의 확산거리에 어느 정도 영향을 미치는가의 확산 데이터는 불분명¹⁰⁾하나, B는 침입형원소이기 때문에 구성원소의 확산거리에 영향을 미치고, V는 치환형원소이기 때문에 구성원소의 확산거리에 큰 영향을 미치지 않는다고 생각한다. 이 점에 대하여는 검토할 필요가 있을 것으로 생각한다.

고립기공과 결정립계의 분리 관점으로부터 보면, 예를 들어 치밀화가 불완전한 Co-32%Cr-20%W-3.0

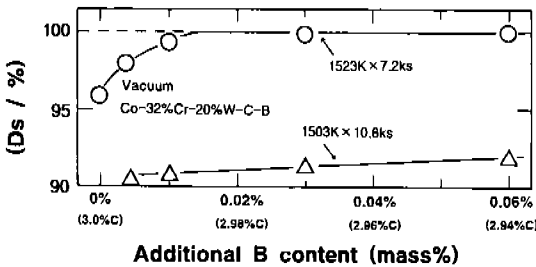


Fig. 11. Effect of additional B powder content on the relative density (Ds) of Co-32%Cr-20%W-(2.94~3.0)%C sintered compact in vacuum.

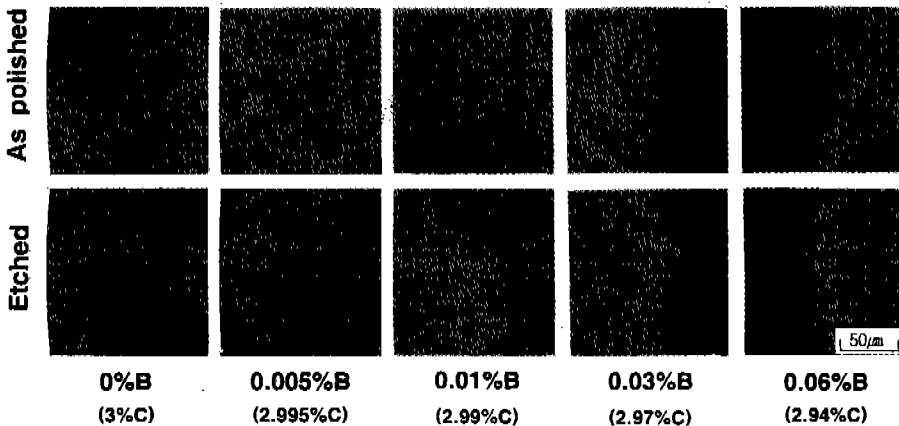


Fig. 12. Effect of additional B powder content on the microstructures of Co-32%Cr-20%W-(2.94~3.0)%C compacts sintered at 1523 K for 7.2 ks in vacuum.

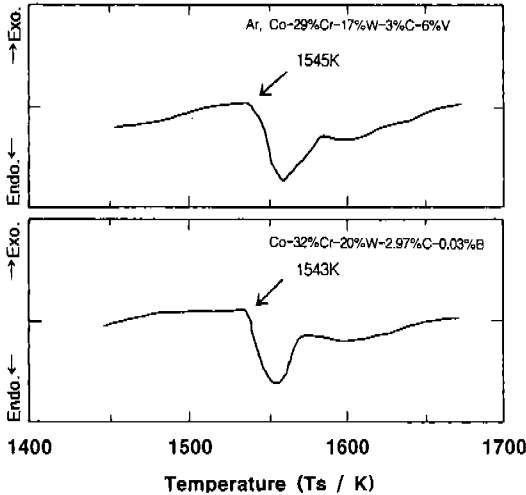


Fig. 13. DTA (differential thermal analysis) curve for Co-29%Cr-17%W-3.0%C-6%V and Co-32%Cr-20%W-2.97%C-0.03%B powder mixture compacts.

Table 1. An example of contents (mass%) of carbon in compacts sintered in vacuum

| Co-Cr-W-3.0%C-V, Vacuum, 1523 K-7.2 ks | | | | |
|--|--------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| | 2% V (31%Cr+ 19%W) | 4%V (30%Cr+ 18%W) | 6% V (29%Cr+ 17%W) | 7%V (28.5%Cr+ 16.5%W) |
| Carbon content mass% | 2.69 | 2.68 | 2.67 | 2.68 |
| Co-32%Cr-20%W-C-B, Vacuum, 1523 K-7.2 ks | | | | |
| | 0.005%B (2.995%C) | 0.01%B (2.99%C) | 0.03%B (2.97%C) | 0.06%B (2.94%C) |
| Carbon content mass% | 2.67 | 2.64 | 2.57 | 2.59 |

%C소결체(Ds≈95%)의 결정입도는 20 μm정도이고, 여기에 6%V 첨가한 소결체(Ds≈99%) 및 0.03%B첨가한 소결체(Ds≈100%)의 결정입도는 각각 20, 25 μm정도이다(그림 10, 12). 따라서 소결체의 완전치밀화 여부는 소결체의 결정입도와는 상관관계가 없는 것을 알 수 있다. 그러므로 본 시료의 Ds결과는 고립기공과 결정립계의 분리설로도 설명되지 않는다. 이상으로부터 소결체의 완전치밀화 여부는 고립기공 내의 평형가스압력에 의해 설명된다고 생각한다.

다음은 6%V첨가 소결체(Ds≈99%) 및 0.03%B첨가 소결체(Ds≈100%)의 산소량 분석을 한 결과 각각

Table 2. Micro-Vickers hardness (1 kg) of additional V or B specimens sintered in vacuum

| Co-Cr-W-3.0%C-V, Vacuum, 1523 K×7.2 ks | | | | | |
|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------|
| V addition (mass%) | 0% V (32%Cr+ 20%W) | 2% V (31%Cr+ 19%W) | 4% V (30%Cr+ 18%W) | 6% V (29%Cr+ 17%W) | 7% V (28.5%Cr+ 16.5%W) |
| Hardness | 378 | 327 | 523 | 632 | 699 |
| Co-32%Cr-20%W-C-B, Vacuum, 1523 K×7.2 ks | | | | | |
| B addition (mass%) | 0%B (3%C) | 0.005%B (2.995%C) | 0.01%B (2.99%C) | 0.03%B (2.97%C) | 0.06%B (2.94%C) |
| Hardness | 378 | 463 | 559 | 568 | 575 |

0.291, 0.030%로 나타났다. V첨가 소결체에 산소량이 다량 잔류한 것은 안정한 산화물 형성원소인 V첨가량이 B첨가량 보다 많기 때문이라고 생각하였다. 그리고, 소결체의 기계적 특성을 좌우하는 소결체의 탄소량을 조사한 결과 6%V첨가 소결체 및 0.03%B첨가 소결체의 탄소량은 각각 2.67, 2.57%잔류하여 건전 탄소 영역에 들어가는 것을 알 수 있다(표 1).

다음은 기계적 특성 평가의 일환으로 비커스 경도를 측정하여 표 2에 나타내었다. 거의 완전치밀화된 6%V, 7%V첨가 소결체의 비커스 경도는 각각 632, 699으로 나타났고, 소결체의 치밀화가 완전한 0.03%B, 0.06%B첨가 소결체에서 각각 568, 575로 나타났다. 이 값은 현재 조질처리하여 사용되고 있는 시판 stellite(98 M2)의 값 650¹¹⁾ 보다 B첨가 소결체 및 6%V 첨가 소결체의 경우는 낮으나, 조질처리하면 경도의 향상이 기대된다.

4. 결 론

탄소량이 서로 다른 3종류의 Co+32%Cr+20%W+1.5%C, Co+32%Cr+20%W+3.0%C, Co+32%Cr+20%W+4.5%C stellite 혼합 미분말에 대하여 수소 및 진공중 소결을 할 경우 치밀화특성을 조사하고, 치밀화에 영향을 미치는 V, B 원소 첨가의 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 고상소결의 경우, 수소 및 진공 중 소결체의 Ds는 어느 경우에 있어서도 최대 94~95%로 포화되어 치밀화는 불완전하였다.
2. 소결체의 산소, 탄소량은 수소중 소결에서 각각 0.105~0.160%, 0.330~0.890%로 나타났고, 진공중

소결에서는 각각 0.028~0.032%, 0.957~4.080%로 나타나, 소결체의 산소량은 진공중 소결체의 경우가 수소중 소결체에 비하여 0.092~0.132%적게 잔류하였다. 소결체의 탈탄량은 수소중 소결의 경우 1.17~3.60% 탈탄되었다.

3. 진공중 소결의 경우 Co+29%Cr+17%W+3.0%C에 V를 6%첨가한 소결체 및 Co+32%Cr+20%W+2.97%C에 B를 0.03%첨가한 소결체의 Ds는 각각 99, 100%로 되어 고상소결에 의해 거의 완전 치밀화되었다.

4. 6%V, 0.03%B를 첨가하여 거의 완전 치밀화된 소결체의 비커스 경도(Hv)값은 각각 632, 568로 나타나, 첨가하지 않은 소결체에 비해 50~60% 증가하였다.

5. 이상의 결과는 액상출현의 유무, 결정립 성장에 의한 설로는 설명되지 않고, 산화물의 산화 환원, 고립 기공내의 가스압 관점으로부터 설명된다고 생각한다.

감사의 글

이 논문은 1995년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비 및 선문대학교의 교내 연구비에 의하여 연구

되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 加藤 欽之: 我が國の金屬射出成形技術の現狀, 日本太平洋金屬(株) Report, (1994).
2. H. E. Boyer, T. L. Gall: *Metals Handbook*, ASM, Desk Edition, (1984) 17-9.
3. T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, Second Edition, voll-3, (1986).
4. O. Kubaschewski, C. B. Alcock: *Metallurgical Thermochemistry*, 4th Edition, Charles E. Tuttle Co, (1967) 345.
5. D. R. Gaskell: *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, McGraw-Hill, (1973) 497.
6. 林台煥, 林宏爾: 日本金屬學會誌, **54**, (1990) 224.
7. 林台煥, 木原宏, 林宏爾: 日本金屬學會誌, **57**, (1993) 289.
8. 임태환: 한국 분말야금 학회지, **3**, (1996) 97.
9. 日本金屬學會編: 金屬 Data Book, 丸善, (1993) 16.
10. E. A. Brandes: *Smithells Metals Reference Book*, Seventh Edition, (1983) 13-40.
11. H. E. Boyer, T. L. Gall: *Metals Handbook*, ASM, Desk Edition, (1984) 19-7.