

철계 소결 부품의 증기처리에 관한 연구

임태환, 장태석

선문대학교 공과대학 재료화학공학부

A Study on the Steam Treatment of Ferrous Sintered Parts

T. W. Lim and T. S. Jang

Division of Materials & Chemical Engineering, Sunmoon University

Abstract

Mixed powders of Fe + 0.7% C, Fe + 0.7% C + 1.6% Cu, and Fe + 0.7% C + 0.3% MnS were pressed in a mold so that the green-compact densities were 6.3, 6.5, 6.7, and 6.9 g/cm³, respectively. Then, the compacts were sintered at 1125 °C for 30 minutes and subsequently steam treated at 600 °C for 60 minutes. From the results, it was found that the overall properties of the steam-treated compacts, such as the weight gain of the sintered compacts, the diffusion of oxides into the sintered compacts, the surface hardness, and the formation of surface oxide layer, were primarily influenced by the density of the compacts and the oxides that were formed on the surface of the compacts by the steam treatment.

1. 서 론

일반적인 소결 기계부품 제조법은 조대한 철계 분말을 사용, 고압(7~8ton/cm²) 성형 후 보호분위기 속에서 소결하여 소결체를 1~2% 치밀화 시킨다. 이와 같은 방법에 의해 제조된 소결기계 부품에서는 약 11~14% 정도의 기공(소결체의 상대밀도: 86~89%)이 잔류하고 있고, 그 기공 중에는 약 50% 정도의 개기공(開氣孔: open pore)이 함유되어 있다. 따라서 일반적인 소결 기계부품을 1) 고압력 기

을 유지할 수 없고, 2) 사용환경에서 침입하는 불순물에 의해 소결체 표면이 오염(녹 발생)되기 쉽고, 3) 내마모성이 떨어지는 단점이 있다¹⁾. 현재, 이와 같은 3가지 문제점을 동시에 해결할 수 있는 방법으로 소결체 표면에 증기처리를 실시하면, 개기공이 산화물로 피복되어 폐쇄되고, 표면 산화물 층이 불순물 침입을 방지하여 녹 발생을 억제하고, 또한 표면 경도를 높이므로 제품의 내마모성은 향상된다. 현재, 이와 같은 증기처리는 자동차 및 가전 제품의 내식·내마모용 소결 부품²⁾에 주로 실시된다.

여기서 위의 3가지 항목을 동시에 만족시키고,

건전한 증기처리 피막층을 가진 철계 합금 소결 부품을 제작하기 위한 방법의 하나로 일정 증기 처리 조건에서 Fe에 C첨가 소결체, Fe-C에 Cu(액상 출현 원소) 및 MnS(소결체의 피삭성 향상 원소)를 각각 첨가한 소결체에 대하여 소결체의 밀도(성형체의 밀도와 관련) 변화에 따른 증기처리 피막층의 체계적인 평가가 필요하나, 구체적인 보고자료를 찾아 볼 수 없다. 따라서 본 연구에서는 일정 증기처리 조건에서 Fe-0.7%C, Fe-0.7%C-1.6%Cu, Fe-0.7%C-0.3%MnS소결체에 대하여 소결체의 밀도 변화에 따른 증기처리 피막층을 평가하는 것은 연구의 목적으로 하였다.

2. 실험 방법

원료분말로는 평균 입도가 63 μ m인 3종류의 혼합 분말을 사용하였고, 원료분말의 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 여기서 사용한 3종류의 혼합 분말은 소결 기계 부품 제작에 있어 일반적으로 많이 사용되는 분말³⁾이다. 성형은 양산용 기계식 자동 프레스를 이용하여 성형체 밀도가 6.3, 6.5, 6.7, 6.9g/cm³가 되도록 성형체(소결 인장 시험편)를 제작하였다. 소결은 양산용 mesh belt를 사용하여 ENDO 가스 분위기 하에서 1125 $^{\circ}$ C의 소결온도에서 30분간 실시하였다. 소결체에 대하여 증기처리는 mesh belt를 사용하여 시간당 2.2kg의 증기압력으로 600 $^{\circ}$ C에서 60분간 실시하였다.

얻어진 소결체에 대하여는 밀도측정, 조직관찰, 중량 증가율 측정, 증기처리 표면의 SEM관찰 및 피막층 두께측정, 표면 경도측정 등을 실시하였다.

Table 1. Chemical composition (wt%) of S1, S2, and S3 powders.

	Fe	C	Cu	MnS
S1	bal.	0.7	-	-
S2	bal.	0.7	1.6	-
S3	bal.	0.7	-	0.3

Lubricant : 0.6~0.8%Zn-Stearate

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 조성이 서로 다른 3 종류의 S1(Fe+0.7%C), S2(Fe+0.7%C+1.6%Cu), S3(Fe+0.7%C+0.3%MnS) 혼합분말에 대하여 소결체의 밀도에 미치는 성형체의 밀도 영향을 나타내었다. 그 결과, 소결체의 밀도는 어느 경우나 성형체의 밀도 증가와 함께 상승하는 경향을 나타내었다. 예를 들어, 6.9g/cm³의 성형체 밀도에서 S1, S2, S3 소결체의 밀도값은 각각 7.1, 7.0, 6.9g/cm³로 나타나 성형체의 밀도보다 1~2% 치밀화 되었음을 알 수 있었다. 소결체 밀도가 가장 높은 S1소결체의 경우, 성형체 밀도가 6.3g/cm³에서 소결체의 상대밀도는 83% (6.4g/cm³)로 기공률이 약 17%, 성형체 밀도가 6.9g/cm³에서 소결체의 상대밀도는 92%로 기공률이 약 8%인 것을 알 수 있다.

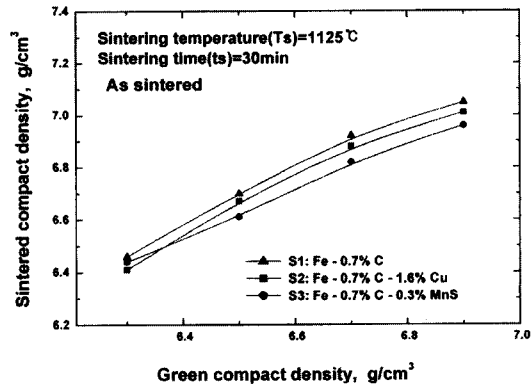


Fig. 1. Effect of the green-compact density on the density of Fe-0.7%C, Fe-0.7%C-1.6%Cu and Fe-0.7%C-0.3%MnS sintered compacts. Sintering was done at 1125 $^{\circ}$ C for 30minutes under ENDO gas atmosphere.

Fig. 2에는 증기처리를 실시한 각 소결체에 대하여 성형체의 밀도 변화에 따른 중량 증가율을 나타내었다. 어느 경우에 있어서나 성형체 밀도가 증가함에 따라 증기처리 후의 소결체 중량 증가율은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 여기서 S1, S2, S3 소결체의 증기처리 후 중량 증가율을 보면 6.3g/cm³의

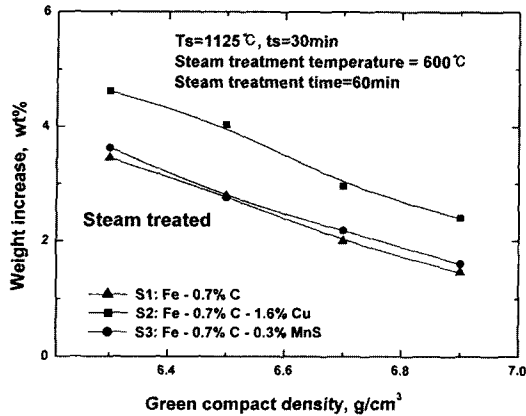


Fig. 2. Effect of the green-compact density on the weight increase of the sintered compact after steam treatment at 600°C for 60 minutes.

성형체 밀도에서는 각각 3.6%, 4.7%, 3.7%로 나타났고, 6.9g/cm³의 성형체 밀도에서는 각각 1.5%, 2.4%, 1.6%로 나타났다. 3종류의 소결체 중에서는 S2 (Fe-0.7% C-1.6% Cu) 소결체 경우가 가장 높은 증량 증가율을 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 3에는 증기처리를 실시한 S1, S2, S3소결체

(성형체의 밀도 : 6.7g/cm³, 소결체의 밀도 : 6.8 ~ 6.9g/cm³, 기공율 : 11~12%)의 단면 중심부를 광학 현미경으로 관찰한 조직 사진 예를 나타내었다. 어느 경우에 있어서나 소결체 밀도의 결과에 대응하는 기공이 잔류하고 있는 것을 알 수 있다. 특히 주목할 만한 것은 S2소결체의 경우는 증기가 소결체의 중심부까지 침투하여 산화물(열은 회색상)이 생성되었으나, S1, S3소결체는 소결체 중심부까지 산화물이 생성되지 않았음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 성형체의 밀도와 상관관계가 없는 것을 확인하였다.

다음은 소결체의 기계적 특성 평가의 일환으로 위의 3종류의 소결체에 대하여 증기처리 전과후의 경도 (H_RB)를 측정하여 Fig. 4, 5에 나타내었다. 먼저 증기처리 전의 소결체 경도 (Fig. 4)를 보면, 예를 들어, 6.3g/cm³의 성형체 밀도에서 증기처리 전 S1, S2, S3소결체의 경도 값을 보면 각각 42, 72, 72로 나타났고, 증기처리 후 (Fig. 5)에는 각각 63, 96, 85으로 나타나, 증기처리 전에 비하여 약 13~24정도 경도 값이 상승한 것을 알 수 있다. 또한, 증기처리 후의 표면경도 값은 어느 경우에 있어서나 S2소결체의

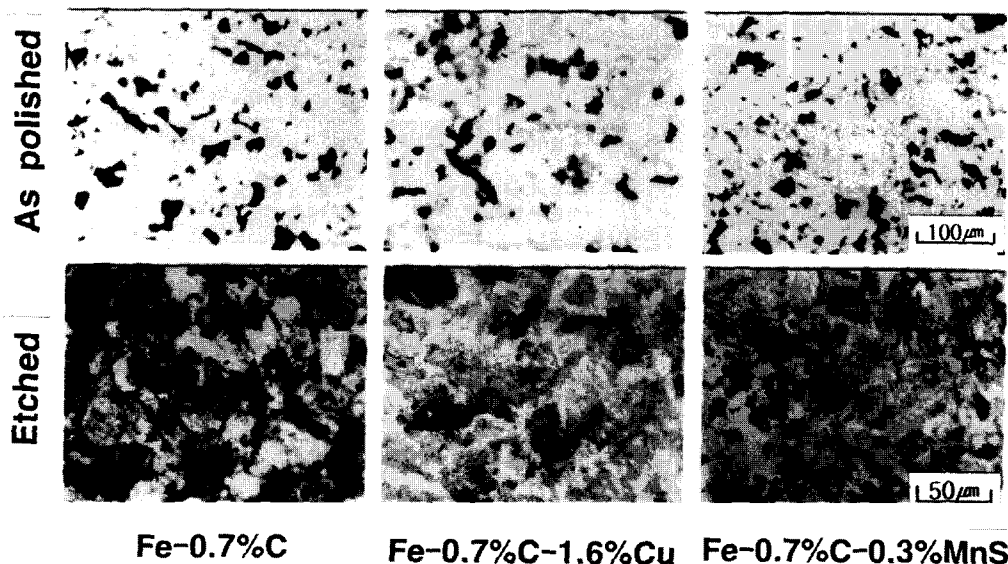


Fig. 3. Optical micrographs of the sintered and subsequently steam-treated compacts, taken from the central area of the cross section of the specimens. The density of the green compact was 6.7g/cm³.

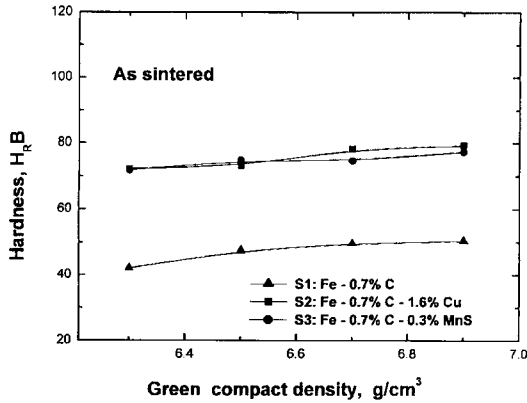


Fig. 4. Effect of the green-compact density on the hardness of the sintered compacts.

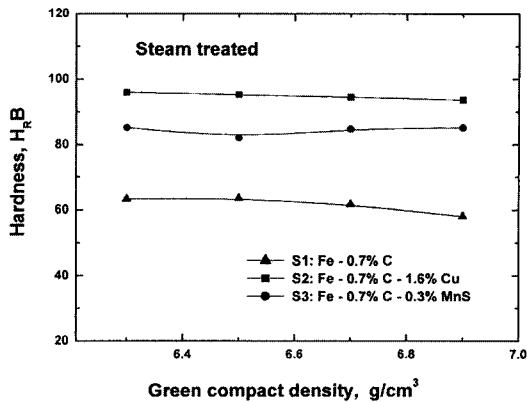


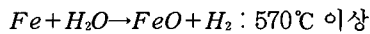
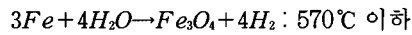
Fig. 5. Effect of the green-compact density on the hardness of sintered and subsequently steam treated compacts.

경우가 가장 높은 것을 알 수 있다. 특히 동일 조성에서 증기처리 후의 표면 경도값은 성형체의 밀도와는 상관없이 거의 동일하게 나타났다. 이것은 소결체 표면의 기공을 산화물이 전부 폐쇄하였기 때문이라고 생각하였다.

이상 3종류의 소결체에 대하여 증기처리 후의 특성을 평가한 결과 Fe-0.7%C에 Cu를 1.6%첨가한 S2소결체의 경우가 가장 우수한 증기처리 특성을 나타내었다.

고온 산화에 있어 Fe표면에 생성되는 산화물은 Fe-O계의 2원계 평형 상태도⁴⁾에 의하면 FeO,

Fe₃O₄, Fe₂O₃의 3종류가 있고, 다층구조의 스케일을 형성하는 구조로 되어있다. 스틱처리를 실시하면 일반적으로 570°C를 기준으로 하여 다음과 같은 화학 반응에 의해 소결체 표면에 산화물을 생성시킨다. 또한 Benard⁵⁾ 등에 의하면 Fe를 570°C이상의 온도에서 고온 산화시키면 Fe표면에 약 90~98%의



FeO 산화물을 생성시키고, 그 산화물 위에 2~10%의 Fe₃O₄ 산화물이 생성된다. 또한, 570°C이상의 온도에서 고온 산화시킨 Fe를 냉각시키면 570°C에서 FeO 산화물이 4FeO → Fe₃O₄ + Fe로 공석 변태를 일으킨다는 연구 보고가 있다. 따라서 Fig. 6에는 XRD를 이용하여 증기 처리된 3종류 소결체 표면의 생성 산화물을 조사하여 나타내었다. 그 결과, S2소결체에서는 Fe₃O₄ 산화물이 생성되었고, S1, S3소결체에서는 Fe₃O₄ 및 FeO 산화물이 생성되었다. 또한 생성 산화물의 종류는 어느 경우에 있어서나 성형체의 밀도와 관계없이 동일한 것을 확인하였다.

다음은 증기처리를 실시한 3종류의 소결체에서 중량 증가율, 소결체 속으로의 산화물의 확산속도(확산 깊이), 표면 경도, 표면 생성 산화물 등이 차

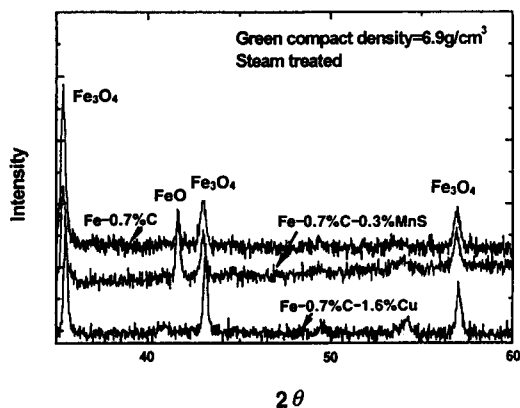


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Fe-0.7%C, Fe-0.7%C-1.6%Cu, and Fe-0.7%C-0.3%MnS, showing the formation of an additional oxide FeO in Fe-0.7%C and Fe-0.7%C-0.3%MnS.

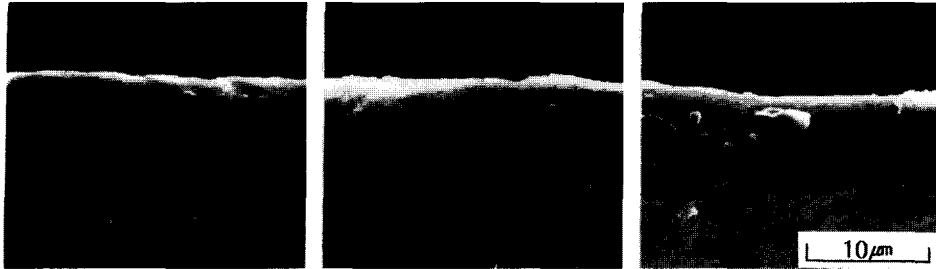


Fig. 7. Scanning electron micrographs showing the oxide layer on the surface of the sintered and subsequently steam-treated compacts.

이하는 점에 대하여 고찰하였다.

먼저 각 소결체의 중량 증가율의 차이점을 알아보기 위하여 각 소결체 표면의 산화물 층 두께를 SEM으로 관찰하여 Fig. 7에 나타내었다. 그 결과 3종류 소결체의 증기처리 피막층의 두께는 어느 경우에 있어서나 표면 생성 산화물의 종류, 첨가원소와 관계없이 약 7~8 μm 으로 나타나, 소결체의 중량 증가율은 피막층의 두께와는 상관 관계가 없는 것을 알 수 있다.

따라서, 소결체의 중량 증가율은 소결체 속으로의 산화물의 확산속도(확산 깊이)와 밀접한 관계가 있지 않은가 생각하여, 소결체의 중량 증가율을 표면 생성 산화물의 소결체 속으로 확산속도(확산 깊이) 차이점과 연계하여 고찰하였다. 먼저 菡浦⁹⁾ 등의 하면 FeO (983 $^{\circ}\text{C}$)의 생성속도는 $6.7 \times 10^{-7} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$ 이고, Fe_3O_4 (1000 $^{\circ}\text{C}$)의 생성속도는 $8.1 \times 10^{-9} \text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$ 로 보고되어 있다. 따라서 소결체 표면에서 FeO 산화물의 생성속도가 Fe_3O_4 산화물의 생성속도에 비하여 약 100배 가량 빠른 것을 알 수 있다. 증기처리 온도에서 FeO 및 Fe_3O_4 산화물이 동시에 생성되었을 경우에는 소결체 표면에는 FeO 산화물이 먼저 적층되고 그 위에 Fe_3O_4 산화물이 적층된다. 따라서 Fig. 8에는 산화물의 생성속도 및 다층구조의 산화물 구조를 근거로 하여 증기처리된 소결체 표면에서 산화물이 생성되는 과정 및 소결체 속으로 확산·침투하여 가는 과정을 모식도로서 나타내었다. (A)와 같이 증기처리된 소결체 표면에 Fe_3O_4 산화물만이 생성되는 경우는 생성된 Fe_3O_4

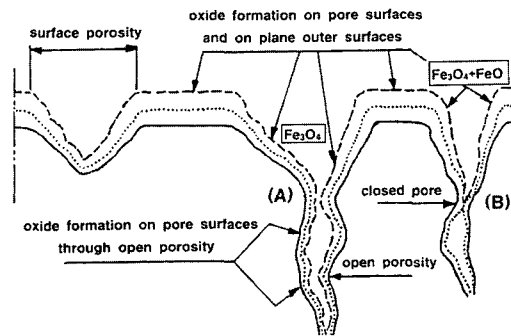


Fig. 8. Schematic model of the growth mechanisms of the oxide layers.

산화물이 소결체 표면의 개기공 (open pore)를 통하여 소결체의 중심부까지 확산·침투되어 간다. 그러나, (B)와 같이 소결체 표면에 다량의 FeO 와 수%의 Fe_3O_4 산화물이 동시에 생성되는 경우에는 생성속도가 빠른 FeO 가 소결체 속으로 Fe_3O_4 보다 먼저 확산·침투하여 들어가 개기공 주변에 생성되어 개기공을 폐쇄하므로 생성속도가 느린 Fe_3O_4 가 소결체 중심까지 침투하는 것을 방해한다. 따라서 S2 소결체의 경우가 S1, S3소결체에 비하여 산화물이 소결체 중심부까지 생성되었고, 어느 경우에 있어서나 중량 증가율이 가장 많았다고 생각하였다.

다음은 증기처리 실시 후의 소결체 표면 경도값의 차이를 알아보기 위하여 증기처리 피막층의 산화물 입자 크기를 SEM으로 관찰하여 Fig. 9에 나타내었다. 그 결과 표면에 생성된 산화물의 평균 입자크기는 S1, S2, S3소결체에서 각각 약 1.9 μm , 0.75 μm , 1.3 μm 정도로 나타나, 증기처리 후의 표면 입자 크기는

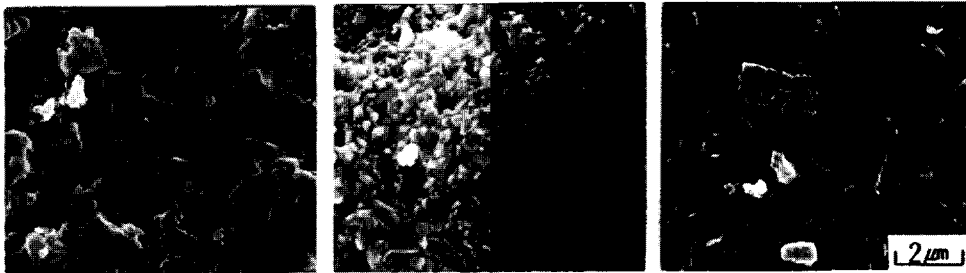


Fig. 9. Scanning electron micrographs showing the particle size of the oxides on the surface of the sintered and subsequently steam-treated compacts.

표면 경도값과 상관관계가 있는 것을 알 수 있다. 또한 소결체 표면 경도값은 FeO 보다 치밀하고 견고한 Fe_3O_4 산화물의 생성²⁾과도 밀접한 관계가 있지 않은가 생각한다.

다음은 소결체 속으로 산화물의 확산 속도 차이점 고찰을 근거로 하여 3종류 소결체 표면에 생성된 생성 산화물의 결과에 대하여 고찰하였다. 먼저 S2소결체에서 Fe_3O_4 산화물만이 생성되고, FeO 산화물이 생성되지 않은 것은 첨가원소인 Cu가 Fe속에 완전 고용되어 합금화⁷⁾된다. 따라서 이 합금 화합물이 FeO 생성을 억제시키지 않았나 생각하였다. 또한 S1, S3소결체에서 Fe_3O_4 및 FeO 산화물이 생성된 것은 증기처리 온도에서 생성된 다량의 FeO 가 냉각과정에서 과냉되어 $4FeO \rightarrow Fe_3O_4 + Fe$ 로 변화하는 공석 변화가 충분히 진행되지 않았기 때문에 FeO 가 잔류하였다고 생각하였다. 앞으로 생성 산화물의 결과에 대하여는 정량적으로 연구할 필요가 있으나, 첨가 원소가 생성 산화물의 종류에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

조성이 서로 다른 S1(Fe+0.7%C), S2(Fe+0.7%C+1.6%Cu), S3(Fe+0.7%C+0.3%MnS) 혼합분말을 성형체의 밀도가 6.3, 6.5, 6.7, 6.9g/cm³가 되도록 성형하고, 1125°C에서 30분간 소결한 후 소결체 표면에 증기처리를 600°C에서 60분간 실시하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) S1, S2, S3소결체의 밀도값은 예를 들어, 6.9g/cm³의 성형체 밀도에서 7.1, 7.0, 6.9g/cm³로 나타나, 성형체 밀도에 비하여 약 1~2% 치밀화 되었다.

2) 증기처리 후 S1, S2, S3소결체의 중량 증가율은 어느 경우에 있어서나 소결체 밀도 증가와 더불어 감소하는 경향을 나타내었고, 3종류 재질의 소결체 중에서 중량 증가율은 어느 경우에 있어서나 S2소결체의 경우가 가장 높게 나타났다. 또한 S2소결체의 경우는 산화물이 소결체 중심까지 침투되었다.

3) 증기처리 후 S2소결체 표면에는 Fe_3O_4 산화물이 생성되었고, S1, S3소결체에서는 Fe_3O_4 와 FeO 산화물이 생성되었다.

4) S1, S2, S3소결체의 증기처리 후 피막층의 두께는 어느 경우에 있어서나 약 7~8μm정도로 나타났다.

5) S1, S2, S3소결체의 증기처리 전과 후의 표면 경도(H_RB)를 측정한 결과, 어느 경우에 있어서나 증기처리 전에 비하여 약 13~24정도 상승하였다. 또한 증기처리 후의 표면 경도 값은 어느 경우에 있어서나 S2소결체의 경우가 소결체의 밀도와 상관없이 약 95로 가장 높은 값을 나타내었다.

6) 증기처리를 한 소결체 표면의 산화물 평균 입자크기는 S1, S2, S3 소결체에서 각각 1.9, 0.75, 1.3 μm정도로 나타났다.

7) 증기처리를 실시한 3종류의 소결체에 대하여 소결체 중량 증가율, 소결체 속으로 산화물의 확산

속도(확산 깊이), 표면 경도, 표면 생성 산화물 등의 증기처리 특성에는 성형체의 밀도 및 첨가한 원소에 따른 증기처리 표면에서 생성되는 산화물 종류가 가장 큰 영향을 미치는 것을 알았다.

참고문헌

1. R. M. German : Powder Metallurgy of Iron and Steel, A Wiley-Interscience Publication, 1998
2. 日本粉末冶金工業會 : 燒結機械部品, 技術書院, 1987
3. Catalogue of Searon Automotive Corp., 2000
4. Massalski : Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition, APDIC, 2(1992)1739
5. J. Benard and O. Coquelle : Compt. rend., 222 (1946)796
6. 菴浦次憲 : 金屬表面技術, 燒結合金シリーズ, 32 (1981)265
7. 松山芳治, 三谷裕康, 鈴木壽 : 總說粉末冶金學, 日刊工業新聞社, 1972