

소결 밸브시트의 미세조직 및 기계적 성질에 미치는 볼밀 분말 혼합비의 영향

최성태 · 박종관 · 최창수* · 정인상**

대한소결금속주식회사, *(주)평화발레오 기술연구소

**경북대학교 대학원 금속공학과

Effects of Mixing Ratio of the Milled Powder on Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Valve Seats

Sung-Tae Choi, Jong-Kwan Park, Chang-Soo Choi* and In-Sang Chung**

Korea Sintered Metal Co., Ltd., Daegu 711-855, Korea

**Dept. of Research, Valeo Pyeong Hwa Co., Ltd, Daegu 704-190, Korea*

***Dept. of Metall. Eng., Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea*

(Received 10 February 2003 ; Accepted form 25 March 2003)

Abstract The recent trend of miniaturization and high performance of vehicle engines has put an urgent necessity for the development of valve seats which can operate under more severe conditions. In order to develop valve seat material that has the most excellent wear resistance at operating temperature of engine through improvement of the progress of work, the effects of mixing ratio of the milled powder on sintered and Cu-infiltrated properties of sintered valve seats have been studied. The resultant radial crushing strength and hardness of sintered specimens were gradually increased with increasement of volume of milled powders. It is because increasement of sintering density by increasing of surface diffusion. The hardness of Cu-infiltrated specimens became lower than that of the commercial powders as the increasement of volume of milled powders. It was due to the decrease of the amount of the martensite. By results of this research, It has been found that martensite is formed around of the Cu-infiltrated site and the decrease of the amount of the martensite is due to decrease of the amount of the Cu-infiltrated site by the decrease of gas channel.

Keywords : Valve seat, Sintering, Mixing ratio, Microstructure, Mechanical property

1. 서 론

자동차 엔진부품인 밸브시트는 밸브와 밀착되도록 실린더 헤드나 실린더 블록에 삽입되어 연소실 내의 기밀유지 및 밸브의 방열을 조장하는 매우 중요한 기능부품으로서 형상은 그림 1과 같다. 일반적으로 밸브시트는 배기가스에 노출되고, 밸브로부터의 열전달에 의해 고온 분위기에서 밸브의 충격작용 및 불규칙한 회전에 의한 미끄럼 작용을 받는다^{1,4)}.

최근에는 엔진이 소형화되고 고효율화되는 추세에 있으며 특히, 디젤엔진의 경우에는 기술린엔진에 비

해 연소압력과 온도가 높고 연료 중의 유황이나 바나듐에 의한 화학적 부식을 수반하기 때문에 내열, 내마모성 및 내식성이 더욱 뛰어난 밸브시트가 요구되고 있다⁵⁻⁷⁾. 또한 밸브 수가 많아짐에 따라 밸브의 간격도 좁아져서 밸브시트의 두께가 얇아져야 할 뿐만 아니라 실린더 헤드의 온도분포 또한 변하기 때문에 이전에는 문제가 없었던 흡기 밸브시트마저도 고강도, 고탄성이 요구되고 있다.

자동차용 소결 밸브시트는 통상적으로 성형, 소결, 용침, 열처리 공정을 거쳐 제조되는데, 이러한 공정으로 제조되는 밸브시트의 경우 윤활제뿐만 아니라

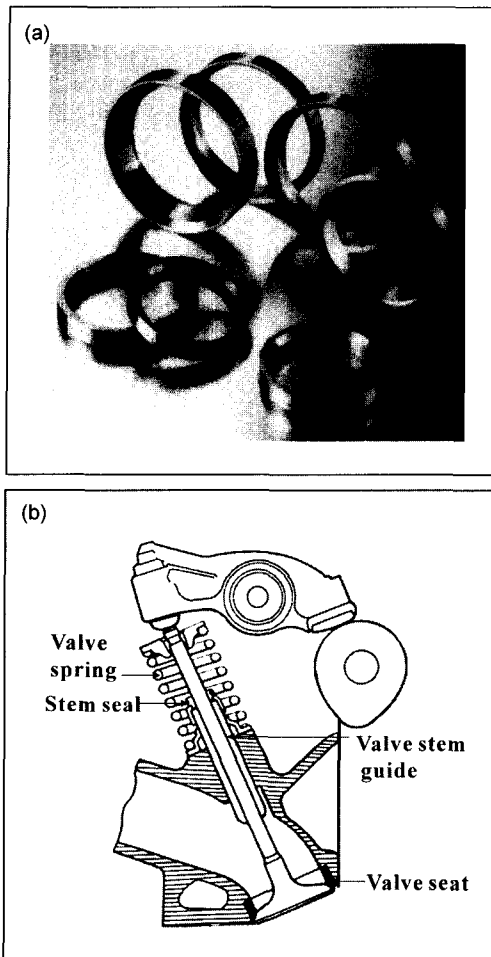


Fig. 1. (a) Valve seat and (b) parts of valve system.

합금원소의 균일 분산 및 결정립 미세화는 소결 재료의 인성과 고온 내마모 특성을 결정짓는 중요한 인자이다. 저자들이 수행한 앞선 연구에서는 여러 가지 합금원소 즉 Ni과 Mo¹⁰⁾, Co, Cr¹¹⁾, 그리고 고체 윤활제¹²⁾의 영향에 대해서 연구가 이루어 졌으며, 본 연구에서는 종전의 공정에서 사용하던 혼합 원료분말과 이들을 다시 불밀을 이용해서 제조한 미세분말(이하 불밀 분말)과의 혼합비를 조절하여 밸브시트를 제조함으로써 엔진 구동 온도에서 가장 내마모성이 우수한 재료개발에 필요한 기초 자료를 얻는 것을 목적으로 하고 있으며, 또한 다른 소결부품의 응용에도 이용하고자 한다. 본 논문은 용침 공정까지 검토되어 졌으며, 이 후 최종 열처리 조건에 따른 특성변화에 대한 연구결과가 발표될 예정이다.

2. 실험 방법

2.1. 혼합분말과 미세분말의 제조

본 연구에 사용된 기지(matrix alloy) 분말은 Fe-Cr-Mn-Mo-C성분의 합금분말(-100 mesh)이다. 그리고, 경질 입자(hard alloy)로 존재하여 철계 소결체의 내열 및 내마모성을 향상시키기 위해 Fe-Mo(-250 mesh), Co-Mo-Cr(45~63 μm)과 고가의 Co 대체용으로 탄화물 분산형인 Cr-Co-W-Mo(-150 mesh)분말을 사용하였으며, 기지를 강화시키기 위해 순수한 Ni(3~7 μm)분말을 첨가하였다. 또한 고온에서의 자기윤활성을 부여하기 위한 고체윤활제로는 CaF₂(-45 μm)를 첨가하였고, 원료배합시 성형성을 좋게 하기 위한 윤활제는 stearic acid, palmitic acid의 혼합물을 사용하였다. 각각의 원료분말의 형상은 그림 2와 같다. Ni의 입도가 작은 것은 기지내에서의 확산속도가 느린 것을 고려하였기 때문이다.

시편은 Fe-1%C-2%Ni-7%Mo-4%Cr-4%Co조성을 목표로 원료분말을 배합하여 30 kg 용량의 double cone mixer를 이용하여, 회전속도 34 rpm으로 한시간씩 균일하게 건식혼합하였다. 본 실험에 사용된 재료의 화학성분은 표 1과 같다. 불밀 분말은 건식혼합된 분말을 attritor를 이용하여 2~18시간까지 불밀링하여 제조하였다.

혼합된 분말은 예비 실험의 경우 각 종류의 분말을 직경 1 cm의 원통모양으로 4, 6, 8, 10 ton/cm²의 성형압으로 성형하였으며, 본 실험의 성형시편은 성형체의 밀도 6.6, 6.8 g/cm³의 외경 33 mm, 내경 26 mm, 높이 8 mm의 밸브시트형상으로 제조하였고, 상온 양단식 40 ton 기계식 성형프레스를 이용하여 성형하였다.

제조된 성형시편은 N₂ 분위기 하에서 1100°C, 1150°C에서 1시간 소결을 실시하였으며, Cu용침은 각각 시편의 소결밀도 조건에 따라 소결체 중량대비 10~15 wt%로 1120°C에서 20분간 실시하였다. 소결과 용침은 현재 양산품을 제조하고 있는 pusher furnace를 이용하였다.

미세조직은 알루미늄 분말로 경면연마한 후 5% nital 용액으로 수초간 부식하여 광학현미경으로 관찰하였고, 용침후의 상변화는 X선 회절분석으로 확인하였다.

각 공정별 시편에서의 경도측정은 기계적 연마 후

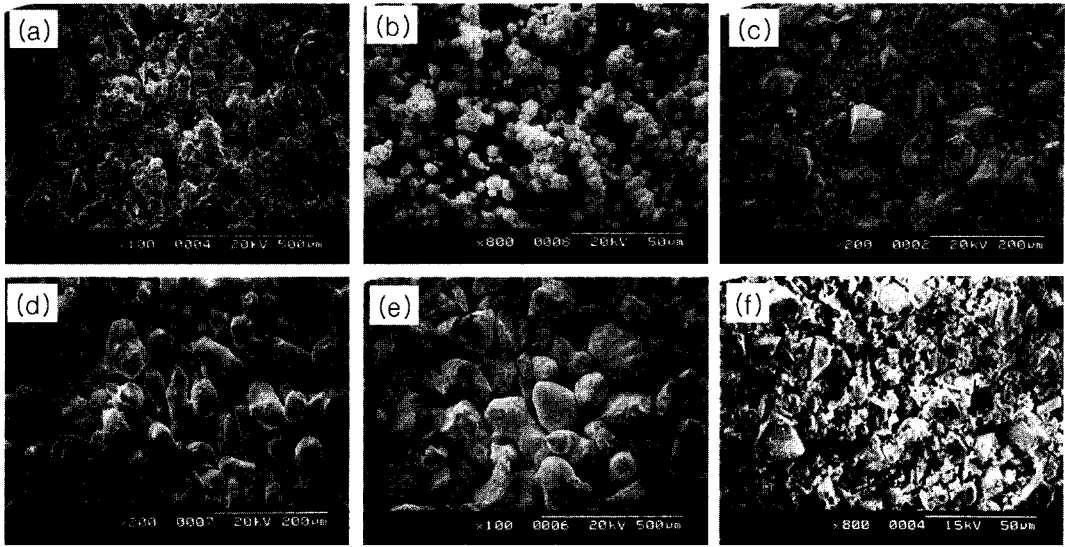


Fig. 2. Scanning electron micrographs of (a) FeCrMoMnC (b) Ni (c) FeMo (d) CoMoCr (e) CrCoWMo (f) CaF₂ powders.

Table 1. The chemical composition of specimens

Chemical Composition (wt %)										
Fe	Ni	Mo	Co	Cr	Mn	W	C	CaF ₂	Others	
Bal.	2.0	7.3	4.5	4.8	0.5	1.8	1	0.5	0.17	

비커스(H_v)경도기를 이용하였고, 압환강도(radial crushing strength : RCS)측정은 밸브시트를 Instron type의 인장시험기를 사용하여 ram축과 시편의 원주 방향이 일치하도록 하부 ram 상단에 시편을 고정시킨 후, ram speed 1 mm/min로 가압하여 실시하였다. 이때 파단시의 밸브시트 변형량을 압환연신이라고 정의하였다. 모든 경도와 압환강도 시험값은 각각 5회 이상 측정하여 최대, 최소치를 제외한 값들의 평균치를 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 예비 실험 결과

예비실험은 1차와 2차로 나누어서 실시하였으며, 1차 실험에서는 불밀 시간에 따른 기계적 특성평가로 불밀 시간을 2시간부터 18시간까지 조절하여 실시하였다. 1차 실험의 최종 열처리 후의 경도 값을 측정해 본 결과, 불밀 시간이 10시간을 초과하면 경도가 과도하게 낮게 나타났으므로, 불밀 시간을 2~10시간으로 2차 예비실험을 실시하였다. 2차 예비실험은 1

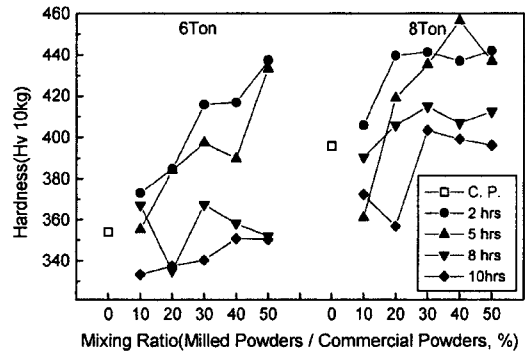


Fig. 3. Change of the hardness of heat-treated specimens with different mixing ratio having two compacting pressure sintered at 1150°C (C. P. : commercial powders).

차에서 선택된 불밀 조건의 분말을 혼합비율을 조절하여 실험하였다. 그림 3은 성형압 6, 8 ton/cm²로 성형 후 불밀 시간과 불밀 분말의 혼합비에 따른 최종 열처리 후의 경도변화이다. 불밀 시간 조건에서는 전반적으로 2시간일 경우에 경도가 가장 높게 나타났으며, 불밀 분말의 혼합비가 증가할수록 경도가 증가하였다.

예비실험 결과 불밀 시간은 2시간으로 선정하였으며, 불밀 분말의 혼합비율은 0~50%까지로 선정하였다.

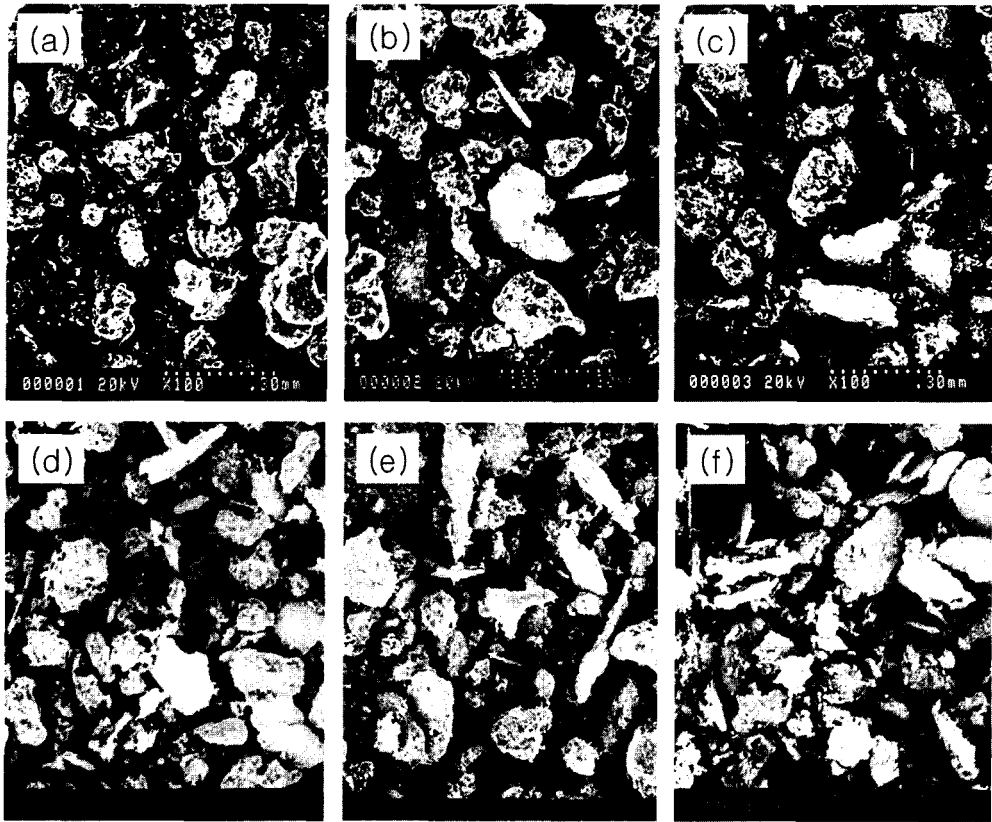


Fig. 4. Scanning electron micrographs of mixing with various ratio of milled powder to commercial powder (volume %) (a) 0% (b) 10% (c) 20% (d) 30% (e) 40% (f) 50%.

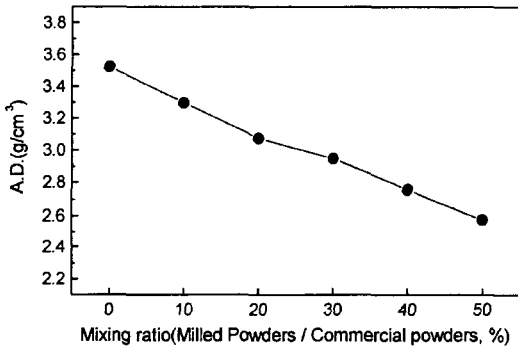


Fig. 5. Change of the apparent density with different mixing ratio.

3.2. 미세조직 및 그 특성

3.2.1. 불밀 분말의 혼합비에 따른 분말 형상

그림 4는 불밀 분말의 혼합비에 따른 분말의 형상을 나타낸 사진이다. 불밀 분말의 혼합비가 증가할수

록 분말의 형상은 입상에 비해 판상이 상대적으로 증가하고 있으며, 또한 작은 크기의 분말이 증가하고 있다. 그림 5는 양산분말과 불밀 분말의 혼합비에 따른 겉보기 밀도를 나타낸 그림이다. 겉보기 밀도는 분말화된 재료의 최저 조밀 상태를 나타내며 차후 과정에서 치밀화의 정도를 관련지을 수 있는 기본적인 인자이다. 겉보기 밀도에 영향을 미치는 인자로는 여러 가지가 있지만, 본 실험의 결과와 관계를 지을 수 있는 것은 입자간의 마찰력이다. 입자간의 마찰력은 표면 거칠기와 비표면적이 클수록 증가해 입자의 이동이 제한되므로 겉보기 밀도가 감소한다. 또한 입자 크기가 작아져도 마찰력이 증가되므로 입자의 공간 배열시 무질서도를 증가시켜 겉보기 밀도가 감소한다. 따라서 본 실험의 결과와 같이 불밀 분말의 함량이 증가하면 분말의 평균 크기도 작아지고, 판상 형태의 분말이 마찰력을 증가시키므로 겉보기 밀도가 감소한다.

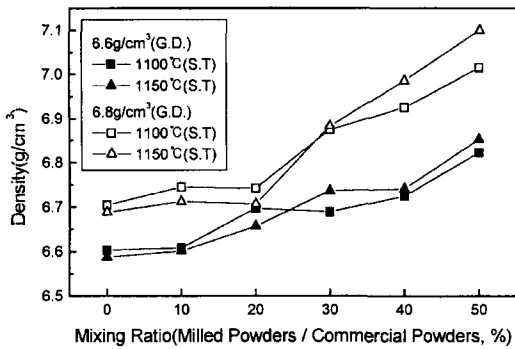


Fig. 6. Change of the density of as-sintered specimens with different mixing ratio having two green density sintered at 1100°C, 1150°C respectively (G. D. : green density, S. T. : sintering temperature).

3.2.2. 불밀 분말의 혼합비율에 따른 소결 후의 미세조직 및 특성

그림 6은 불밀 분말의 혼합비를 50%까지 증가시키에 따른 소결밀도를 보여주고 있다. 전반적으로 소결온도나 성형압에 관계없이 불밀분말의 혼합비 증가에 따른 소결 밀도의 증가 양상은 유사하게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 소결온도 1150°C의 경우를 보면, 성형밀도가 6.6 g/cm³이었을 경우 소결밀도는 6.6 g/cm³에서 6.85 g/cm³으로 점차적으로 증가했으며, 성형밀도가 6.8 g/cm³이었을 경우에는 소결밀도가 6.7 g/cm³에서 7.1 g/cm³까지 증가하였다. 이는 소결에 큰

영향을 주는 요소인 입자크기와 형상 때문으로 생각된다. 분말의 평균 입자크기가 작거나 얇을 수록 소결재료의 내부 표면적이 크게 증가하므로 소결구동력은 매우 커진다고 알려져 있다⁸⁾. 본 실험에서도 불밀 분말의 함량 증가에 따라 작은 분말과 두께가 얇은 분말의 양이 많아지므로 소결체 내에서의 확산이 용이하게 이루어져 소결밀도가 증가된 것으로 보인다. 그림 7은 6.8 g/cm³로 성형하고 1150°C로 소결한 시편의 소결미세조직을 관찰한 것이다. 미세조직을 보면 검은 부분이 기공인데 불밀 분말의 함량이 증가할수록 기공의 크기가 점차적으로 감소함을 볼 수 있다. 이것은 소결밀도의 결과와 일치한다. 소결밀도는 소결체의 기계적 특성과 밀접한 연관성을 가지기 때문에 소결 후 시편의 압축강도 및 경도를 측정해 보았다.

그림 8은 불밀 분말의 함량 증가에 따른 소결시편의 압축강도와 경도를 나타내고 있다. 불밀 분말의 함량이 증가할수록 소결시편의 압축강도는 1150°C 소결시편의 경우 2가지 성형밀도 조건에서 모두 비슷하게 약 35%의 증가를 보였고, 1100°C 소결시편의 경우 성형밀도가 6.6 g/cm³인 시편은 75%, 6.8 g/cm³인 경우에는 100%이상의 증가를 보였다. 경도 역시 불밀 분말의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다. 소결시편의 압축강도의 경우 상용 분말 (commercial powder)은 성형밀도 보다는 소결온도에

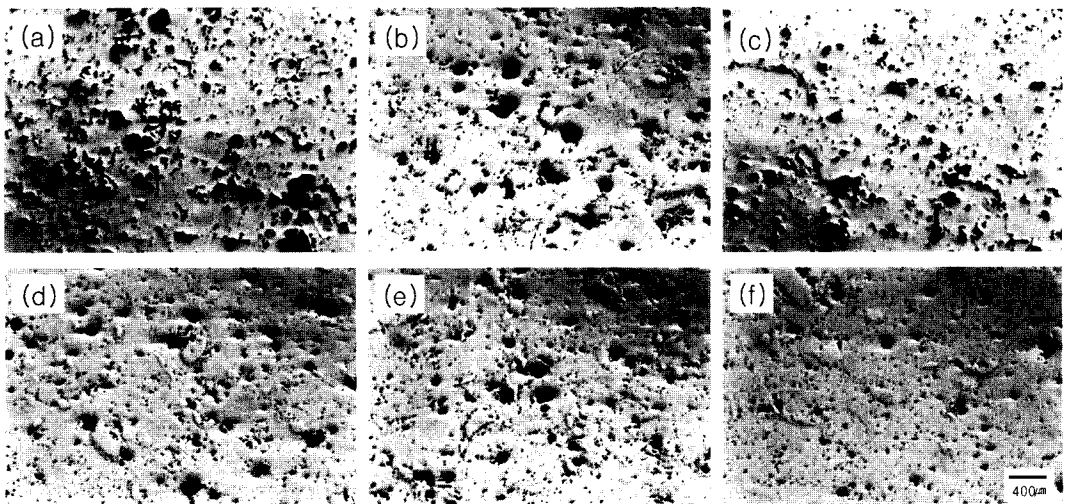


Fig. 7. Optical micrographs of as-sintered specimens (unetched) with various ratio of milled powder (vol. %) (a) 0% (b) 10% (c) 20% (d) 30% (e) 40% (f) 50%.

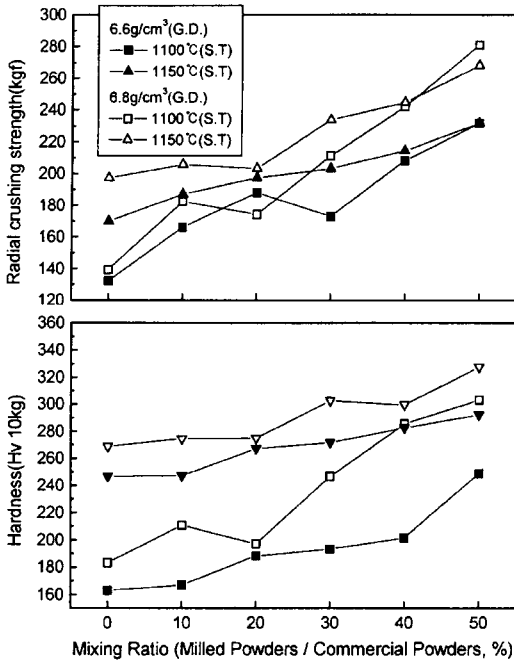


Fig. 8. Change of the RCS and hardness of as-sintered specimens with different mixing ratio having two green density sintered at 1100°C, 1150°C respectively (G. D. : green density, S. T. : sintering temperature).

영향을 받는 반면에, 볼밀 분말의 첨가량이 증가할수록 소결온도의 영향보다는 성형밀도에 더 영향을 받는데, 이는 볼밀에 의해 분쇄된 분말의 첨가가 소결성을 증가시키므로 소결온도가 낮아지더라도 압환강도에는 크게 영향을 미치지 않기 때문으로 판단된다. 또한 소결시편의 경도는 1150°C로 소결한 시편보다는 1100°C로 소결한 시편의 경우 볼밀 분말 첨가에 더 민감하다. 소결시편의 기계적 성질은 소결밀도와 잘 일치하며, 전반적으로 소결밀도의 증가에 따라 압환강도 및 경도가 증가함을 볼 수 있다.

3.2.3. 용침 후의 조직 및 특성

소결 시편의 Cu용침은 소결체 중량대비 10~15 wt%로 1120°C에서 20분간 실시하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

그림 9는 볼밀 분말의 혼합비율의 차이에 따른 Cu용침 후의 밀도의 변화이다. 볼밀 분말의 함량이 증가됨에 따라 용침밀도는 점차적으로 증가했으며, 용침밀도는 소결시편의 기공채널을 Cu로 채우므로 소결밀도에 비해 약 1.0 g/cm³~1.2 g/cm³ 정도 증가하였다. 그림 10은 소결시편을 Cu로 용침시킨 후의

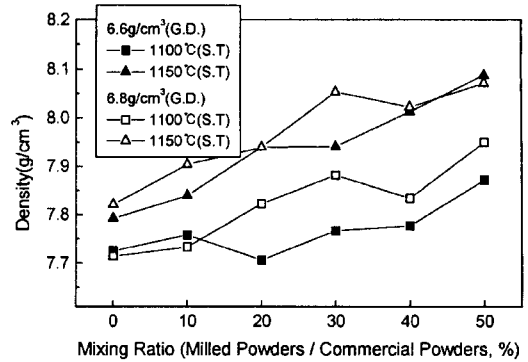


Fig. 9. Change of the density of Cu-infiltrated specimens with different mixing ratio having two green density Cu-infiltrated at 1120°C (G. D. : green density, S. T. : sintering temperature).

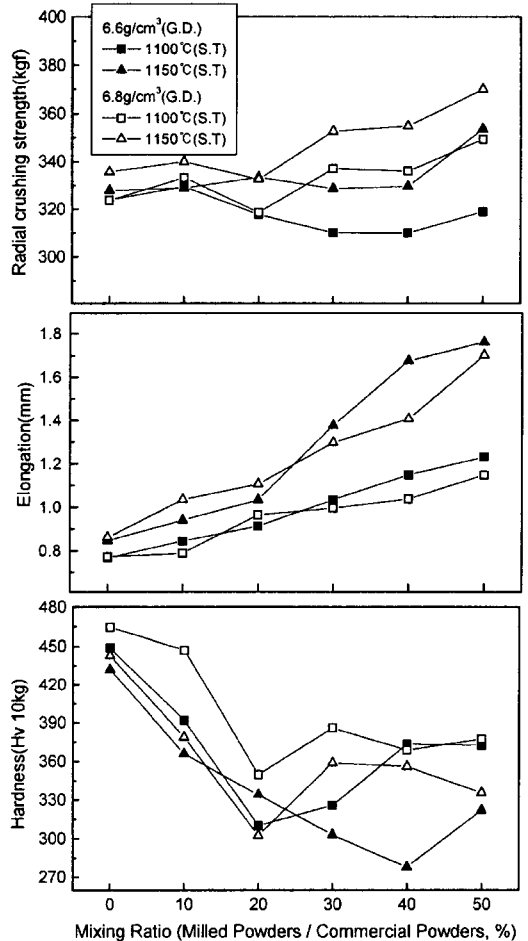


Fig 10. Change of the RCS, elongation and hardness of Cu-infiltrated specimens with different mixing ratio having two green density sintered Cu-infiltrated at 1120°C after sintering (G. D. : green density, S. T. : sintering temperature).

불밀 분말의 혼합비율에 따른 압환강도와 압환연신 및 경도를 나타내고 있다. 압환강도는 6.6 g/cm³로 성형 후 1100°C에서 소결한 시편을 제외하고는 불밀 분말이 40%로 증가할 때까지 거의 비슷한 강도를 나타내다가 50% 첨가했을 때 다시 증가하는 경향을 보였다. 그러나 압환연신은 불밀 분말의 함량 증가에 따라 조금씩 증가했으며, 1150°C로 소결했을 경우 2 배 이상 증가하였다. 또한 경도는 상용 분말의 제품은 400 kgf이상의 높은 값을 보인 반면, 불밀 분말의 혼합비 20%에서는 100 kgf이상 감소하다가 그 이상 첨가 시에 거의 비슷한 값을 보였다. 용침 후 밀도가 증가함에도 불구하고 압환강도가 크게 변화하지 않고 또 경도가 감소하는 이유를 확인하기 위해 용침 후의 미세조직을 광학현미경으로 관찰하였다.

그림 11은 성형밀도 6.6 g/cm³로 성형 후 1150°C에서 소결한 시편의 불밀 분말의 혼합비 증가에 따른 용침조직사진이다. Cu는 용침공정시에 소결체 기공으로 침투되는데 그림 11에서 불밀 분말의 혼합비가 증가할수록 기공크기가 작아지므로 인한 Cu 용침된 부분이 줄어들었음을 확인할 수 있고, 입자 크기가 점차적으로 작아짐을 확인할 수 있다. 또한 30% 이상 첨가한 경우에는 미세한 입자가 조직 전반에 걸쳐 골고루 분포해 있음을 볼 수 있다. 용침 후 시편의 조직은 크게 세 부분으로 나눌 수 있는데, 첫 번째 부분은 강화상으로 첨가한 경질입자상이 분포한

부분이고, 둘째 부분은 Cu가 용침된 주위에 Cu가 일부 확산하여 기지에 고용되어 비교적 느린 냉각속도에서도 마르텐사이트가 형성된 어두운 부분이다⁹⁾. 나머지 부분은 전반적으로 밝은 부분인데, 이것은 잔류오스테나이트로 추정된다. 이러한 상의 변화를 확인하기 위해 X-선 회절시험을 하였다. 그림 12는 성형 밀도 6.8 g/cm³로 성형 후 1100°C에서 소결한 시편의 불밀 분말의 혼합비율이 0%, 20%, 40%로 증가함에 따른 용침 후(a, b, c)의 X-선 회절시험의 결과이다. 결과를 보면 상용 제품의 경우 γ 피크와

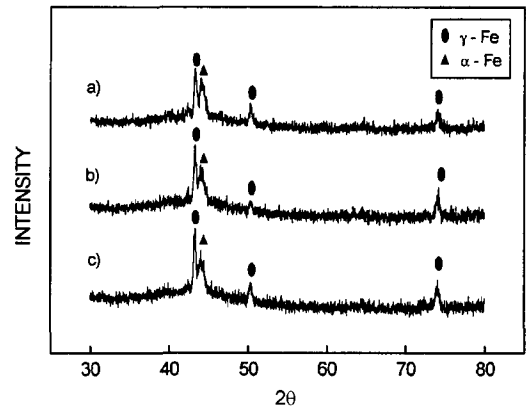


Fig. 12. X-ray diffraction pattern of (a) 0%, (b) 20% and (c) 40% after Cu-infiltration (γ -Fe : Austenite, α -Fe : Martensite).

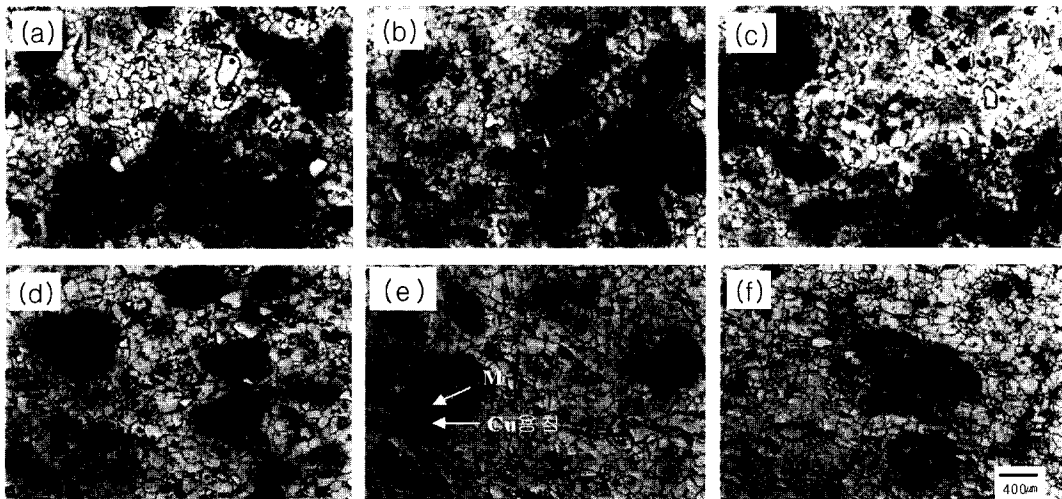


Fig 11. Optical micrographs of Cu-infiltrated specimens (unetched) with various ratio of milled powder (vol. %) (a) 0% (b) 10% (c) 20% (d) 30% (e) 40% (f) 50%.

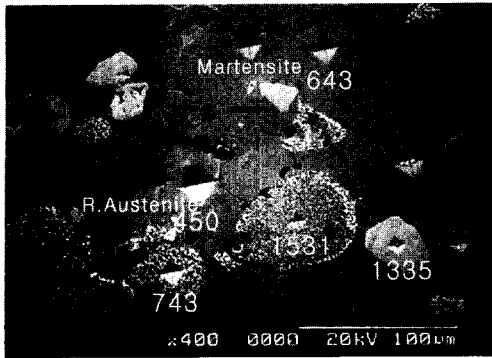


Fig. 13. Scanning electron micrograph of Cu-infiltrated specimens in Fig. 11(a) and Micro-Vickers hardness.

α 피크가 비슷하게 나타나며, 이것으로 그림 11의 용침조직에서 추측했던 밝은 부분이 잔류오스테나이트임을 확인할 수 있다. 또한 용침 후 시편의 X선 회절시험 결과(a, b, c)는 미세조직에서 관찰한 것과 마찬가지로 Cu 주위의 마르텐사이트가 많은 상용 시편의 α 피크가 제일 크며, 볼밀 분말의 첨가량이 증가할수록 γ 피크에 비해 α 피크가 상대적으로 낮아지고 있다. 이러한 결과로 볼때 용침 후의 볼밀 분말의 함량이 증가함에 따라서 마르텐사이트가 감소하여 경도가 감소된 것으로 생각된다.

그림 13는 그림 11의 a) 조건의 용침 후 부분적인 미소경도를 측정된 조직사진이다. 미소경도는 Cr경질상의 경우 Hv 1531, Mo경질상은 Hv 1335, Co경질상은 Hv 743, 그리고 밝게 보이는 기지는 Hv 450, 나머지 Cu에 의해 마르텐사이트로 변태한 어두운 부분의 경도는 Hv 643이다. 따라서 Cu 확산에 의해 생성된 마르텐사이트가 전반적인 경도에 영향을 주어 비교적 많은 양의 Cu를 함유한 상용 제품이 경도가 높고, 볼밀 분말의 함량이 증가할수록 마르텐사이트의 비율이 줄어들어서 경도가 감소하고 압축연신은 증가한 것으로 판단된다. Cu용침에 의해 기지상과 경질상의 결합상태는 매우 양호하게 됨을 알 수 있다.

4. 결 론

종전의 공정에서 사용하던 혼합원료 분말과 이들을 다시 볼밀하여 제조한 미세 분말을 혼합비를 달리하여 제조한 벨브시트 시편으로 연구한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 볼밀 분말 혼합비의 증가에 따른 분말의 형상 분포를 보면, 입상에 비해 두께가 얇은 판상의 분말과 크기가 작아진 분말이 상대적으로 증가하고 있다.

2) 소결시편에서는 볼밀 분말의 혼합비 증가에 따라 소결밀도가 증가하며, 그에 따라 압축강도 및 경도는 전반적으로 증가한다. 또한 이러한 소결성의 증가에 의해 기계적 특성은 소결온도의 영향보다는 성형밀도에 더 큰 영향을 받는다.

3) 용침시편의 밀도는 Cu가 소결시편의 기공채널을 채우므로 소결시편에 비해 전반적으로 증가한다. 그리고 소결시편에서와 마찬가지로 볼밀분말의 혼합비 증가에 따라서 밀도가 증가한다. 그러나 이런 밀도의 증가에도 불구하고 압축강도는 큰 변화가 없고 경도는 오히려 감소한다. 이는 기공채널에 들어간 Cu주위에 마르텐사이트가 형성되는데, 상용제품에서는 소결후 기공채널이 크고 양이 많아서 Cu용침량이 많고 따라서 주변에 마르텐사이트가 많이 형성되는 반면에, 볼밀분말의 함량이 증가할수록 기공 채널이 좁고 양이 적어 Cu용침량이 적으므로 주변에 형성된 마르텐사이트가 적어서 경도가 감소한 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. K. Suzuki, Y. Ikenoue, H. Endoh and M. Uchino: "Modern Developments in Powder Metallurgy", **21** (1988).
2. SAE Handbook Part II (1976) 25.
3. A. Fujiki and M. Kano : SAE Paper No.920570 (1992).
4. M. S. Lane: "Modern Development in Powder Metallurgy", **15** (1984).
5. M. Oohashi: Powder and Powder Metall. (Japanese), **30** (1983) 214.
6. S. K. Suh: KIMM Technical Report USN 149-378C (1983) 26.
7. Pep. of Korea Patent: 97-1323 (1997) 72.
8. The Kor. Insr. of Met. & Mater.: PM Handbook (1987) 115.
9. S. K. Suh: KIMM Technical Report USN 180-524C (1984) 55.
10. K. S. Kim, I. C. Lee and I. S. Chung: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **37** (1999) 694.
11. W. S. Koo, J. K. Park, C. S. Choi and I. S. Chung: J. Kor. Inst. Met. & Mater., **40** (2002) 49.
12. J. K. Choi, J. K. Park and I. S. Chung: J. of Kor. Powder Metall., Insti., **6** (1999) 163.