

Fe-Cu계 소결합금의 이상팽창에 관한 연구 (I)

송영준 · 김윤채

삼척대학교 재료금속공학과

A Study on Abnormal Expansion of Fe-Cu Sintered Alloy

Young-Jun Song, Youn-Che Kim

Dept. of Materials and Metallurgical Engineering, Samcheok National University, Samcheok 245-711, Korea

(Received 18 August 2004 ; Accepted form 23 September 2004)

Abstract In order to investigate behavior of abnormal expansion of the iron-copper compacts, we compared the dilatometric curves of the compacts which mixed the copper powder to the iron powder with those of compacts which mixed the copper powder to the iron-copper alloy powder. The dilatometric curves were obtained below the sintering conditions, which heated up to 1150°C by a heating rate of 10°C/min, held for 60min at 1150°C and cooled down at a rate of 20°C/min to room temperature. The dilatometric curves of the compacts showed the different expansion behavior at temperatures above the copper melting point in spite of same chemical composition. All of the compacts of former case showed large expansion, but all of the compacts in latter case showed large contraction. The microstructures of sintered compacts also showed the different progress in alloying of the copper into the iron powder. Namely we could observe the segregation at alloy part of copper into iron powder in case of the sintered compacts, which mixed the copper powder to the iron powder, but could not observe the segregation in compacts which mixed the copper powder to the iron-copper alloy powder. But the penetration of liquid copper into the interstices between solid particles was occurred at both cases. Therefore, the showing of the different dimensional changes in the compacts in spite of same chemical composition is due to more the alloying of copper into iron powder than the penetration of liquid copper into the interstices between solid particles.

Key words : Sintered compact, Iron-copper alloy, Abnormal expansion, Dilatometric curves

1. 서 론

용점이 다른 2종의 금속분말 압분체를 소결하면 먼저 용점이 낮은 금속분말이 용해, 액상이 되어, 용점이 높은 금속분말(고상 입자)을 재배열, 용해 석출시키는 등의 액상소결이 진행된다. 그 결과 소결체는 치밀화 정도가 상승하여 수축하게 되며, 그 전형적인 예가 텅스텐 중합금 소결기구이다¹⁾.

그러나 Fe-Cu계는 그 혼합분말 압분체를 Cu 용점 이상에서 소결하면 팽창하기 때문에 이를 이상팽창 혹은 동팽창이라 하여 이전부터 연구되어 왔다²⁻²⁰⁾. 그간의 연구결과에서는 이상팽창의 현상, 즉 Fe-Cu계 혼합분말 압분체는 특히 가열과정의 Cu 용점 이

상에서 급격한 팽창을 일으키며, 또 그 팽창 정도는 Cu 분말 혼합량 8-12wt%에서 최대치를 보인다는 점에서는 일치된 결과를 보이고 있으나, 그 원인에 대해서는 불분명한 점이 많은 것이 현황이다.

Fe-Cu계 소결합금의 이상팽창의 원인에 대해서는 Cu의 합금화설^{2), 12-14)} 및 입계침입설^{6), 16-20)}로 설명되고 있다. 즉 전자의 합금화설은 Fe-Cu계 혼합분말 압분체를 가열하면 Cu 분말이 그 용점에서 액상이 되어 골격을 구성하고 있는 Fe 분말에 확산, 합금화됨에 따라 소결체가 팽창하게 되며, 그 최대 팽창율은 Fe에 대한 Cu의 고용한이 Cu의 용점 이상에서는 약 8wt%이기 때문에 Cu 분말 혼합비 8wt% 전후에서 출현하는 것으로, 또 후자의 입계 침입설은 액상

Cu가 골격을 구성하고 있는 고상 Fe 분말의 입자간 혹은 그 결정립 간에 침입하여 그 간격을 확장시킨 것에 기인한 것으로 각각 설명되고 있다. 그러나 전자의 합금화설은 그 급격한 팽창현상을 확산현상만으로는 설명하기 어렵고, 또 후자의 입계침입설은 팽창율과 Cu 혼합비와의 관계, 액상소결의 치밀화 과정측면에서 설명하기 어렵다. 뿐만 아니라 전술한 액상 Cu의 합금화 현상과 입계 침입 현상이 거의 동시에 일어나기 때문에 이를 구분하여 이상팽창에 미치는 Cu의 영향을 명료화하는데 어려움이 있었다.

따라서 본 실험에서는 Fe-Cu계 혼합분말 압분체의 소결 중에 특히 Cu의 용점 이상에서 일어나는 액상 Cu의 고상 Fe 분말에 대한 합금화를 억제 혹은 배제시켜 이상팽창에 미치는 Cu 합금화의 영향을 극소화시킬 경우의 액상 Cu가 본 계의 이상팽창에 미치는 영향을 검토하고자 하였다. 즉 Fe에 Cu가 그 고용도까지 고용된 Fe-Cu계 합금분말에 Cu 분말을 혼합한 압분체의 소결 중에 발생하는 치수변화를 종래의 Fe-Cu계 혼합분말 압분체의 그것과 비교 검토하여 이상팽창에 미치는 Cu 첨가방법의 영향을 검토하였다.

2. 실험방법

주원료 분말로 수분무 Fe 분말[川崎製鐵(株)製, KIP-300A]과 Cu 함유량이 약 7.18wt%인 수분무 Fe-Cu계 합금분말[福田金屬箔粉工業(株)製, Fe-7.18Cu]을, 또 첨가분말로 전해동 분말[福田金屬箔粉工業(株)製, CE-8]을 각각 사용하였다. 이들 분말의 입도는 주원료 분말이 -100mesh이었으며, 첨가분말은 상기의 전해동 분말을 -150/+200mesh로 분급하여 사용하였다. 첨가분말의 입도를 -150/+200mesh로 분급하여 사용한 것은 특히 이 범위의 입도 분말이 Fe-Cu

계 소결합금의 이상팽창에 미치는 영향이 크기 때문이다²¹⁾.

각 원료 분말은 Table 1에 표시한 화학조성이 되도록 주원료 분말에 첨가분말을 혼합하였다. 첨가분말의 혼합방법은 원소법에서는 종래의 실험방법과 동일하게 각 화학조성이 되도록 주원료 분말인 Fe 분말에 첨가분말인 Cu 분말을 첨가하였으며, 합금법에서는 상기의 원소법과 동일한 화학조성이 되도록 주원료 분말인 (Fe-7.18Cu) 합금분말에 첨가분말인 Cu 분말을 첨가한 후 각 시료를 3차원 혼합기[WAB社製, T2F]에서 약 30분 간 균일하게 혼합하였다. 이와 같은 방법으로 작성한 각 혼합분말은 외경 12 mm, 내경 6 mm, 높이 5 mm인 실린더형 시험편과 5×5×30 mm인 직방체형 시험편을 성형압 290~589MPa로 압축 성형하여 각각 작성하였다. 이 경우 압분체의 다공율은 공허 약 20%로 동일하게 하였다. 또 상기의 Fe-Cu계 압분체와 비교, 검토하기 위해 Fe계 압분체를 동일한 성형방법으로 작성하였다.

실린더형의 시험편은 로점 약 -20°C, 유량 약 0.7L/min의 수소 기류 중에서 가열속도 10°C/min로 900~1100°C의 각 소결온도까지 가열하여 60분간 유지한 후, 냉각속도 20°C/min으로 실온까지 냉각하는 방법으로 소결체를 작성하여 압분체에 대한 소결체의 치수변화를 산출하였다. 직방체형 시험편은 열팽창 측정장치[成瀬科學器機(株)製, KD-3型]를 이용하여 실린더형 시험편과 동일한 시험조건으로 1150°C까지 가열하여 60분간 유지한 후 실온까지 냉각하는 과정의 열팽창율을 연속적으로 측정하여 Fe-Cu계의 이상팽창을 검토하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. Fe-Cu계 소결체의 치수변화

Table 1. Mixing condition of raw powders.

Chemical composition (wt%)	Mixing condition	
	Elementary powder method	Alloy powder method
Fe-7.44Cu	Fe-7.44wt%Cu	(Fe-7.18%Cu)*-0.26wt%Cu
Fe-11.88Cu	Fe-11.88wt%Cu	(Fe-7.18%Cu)*-4.70wt%Cu
Fe-15.18Cu	Fe-15.18wt%Cu	(Fe-7.18%Cu)*-8.00wt%Cu
Fe	Fe	-

* Iron based alloy powder containing 7.18wt% copper

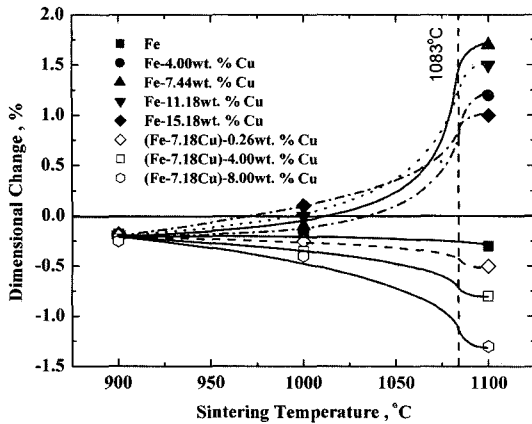


Fig. 1. Dimensional change of iron and iron copper powdercompacts sintered for 60min, as a function of sintering temperature.

Fig. 1에 Fe 분말과 (Fe-7.18Cu) 합금분말에 동일한 화학조성이 되도록 Cu 분말을 혼합한 각 Fe-Cu계 소결체의 치수변화에 미치는 소결온도의 영향을 표시하였다. 또 이들 Fe-Cu계 소결체의 치수변화와 비교 검토하기 위해 Fe계 소결체의 치수변화도 함께 표시하였다.

Fe계 소결체는 모든 소결온도에서 약 0.2%의 선수축율을 보인 반면 Fe 분말에 Cu 분말을 혼합한 Fe-Cu계 소결체는 Cu의 용점 이하의 1000°C에서 극히 적은 팽창율을 보였으나 그 이상의 약 1100°C에서는 크게 팽창하였다. 그 팽창율은 Cu 분말 혼합량이 증가함에 따라 상승하여 7.44wt%에서 최대치인 약 1.8%를 보였으나 그 이상의 Cu 분말 혼합량에서는 감소하였다. 이에 비해 (Fe-7.18Cu)의 합금분말에 Cu 분말을 혼합한 Fe-Cu계 소결체는 모든 소결온도에서 특히 1100°C에서 심하게 수축하였으며, 그 수축율은 Cu 분말 혼합량이 많을수록 증가하여 8wt% 혼합한 것이 최대 약 1.3% 수축하였다.

이와 같이 동일한 화학조성인 Fe-Cu계 소결체가 Cu의 첨가방법에 따라 특히 Cu의 용점 이상의 소결온도에서 그 치수변화가 다른 양상을 보이는 것은, 즉 Fe 분말에 Cu 분말을 혼합한 소결체가 심한 팽창을 보인 반면에 (Fe-7.18Cu) 합금분말에 Cu 분말을 혼합한 소결체는 심한 수축을 보이는 것은 그 소결과정에서 Cu의 합금화 정도가 서로 다른 것에 기인한 것으로 사료된다.

Fe 분말에 Cu 분말을 혼합한 압분체는 소결 중에 Cu가 Fe 중에 확산, 합금화되나, 그 정도는 Cu의 용점 이하 예를 들면 소결온도 1000°C에서의 입계확산계수가 약 $10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ ²²⁾이나, 체적확산계수는 $7.8 \times 10^{-13} \text{cm}^2/\text{s}$ ²³⁾로 낮을 뿐만 아니라 확산이 실질적으로 일어날 것으로 기대되는 Cu와 Fe간의 계면이 그 분말 입자들간의 접촉면으로 제한되어 있기 때문에 매우 적고, 따라서 합금화에 따른 그 팽창율도 적다. 그러나 Cu의 용점 이상 1100°C에서는 Cu 분말이 용해되어 액상 Cu가 되나, 고상 Fe에 대한 접촉각 θ 가 10° 이하이고²⁴⁾ 또 그 2 면각 ϕ 도 약 20° 이하이기 때문에²⁵⁻²⁷⁾ 액상 Cu는 골격을 구성하고 있는 Fe 분말 표면에 젖어 그 결정립 간에 침입하는 침입현상²⁸⁾이 일어날 뿐만 아니라 Cu와 Fe의 계면 확장에 따른 합금화 현상도 활발할 것으로 기대된다. 따라서 Cu의 용점 이상에서 Fe-Cu계가 보이는 큰 팽창은 액상 Cu가 골격을 구성하고 있는 고상 Fe 분말 입자간에 침입 혹은 합금화에 기인한 것으로 해석할 수 있다. 그러나, 양 현상이 거의 동시에 일어나기 때문에 이를 구분하여 Fe-Cu계의 이상팽창에 미치는 영향을 명료화 하기는 매우 어렵다.

한편 (Fe-7.18Cu) 합금분말에 Cu 분말을 혼합한 압분체는 주원료 분말인 합금분말 자체에 Cu가 최대 고용도²⁹⁾에 가까운 약 7.18wt% 이미 함유되어 있기 때문에 혼합된 Cu 분말의 합금화 정도는 매우 미미할 것으로 사료된다.

Cu의 용점 이상 1100°C에서는 액상 Cu의 고상 (Fe-7.18Cu)에 대한 접촉각 θ 와 2면각 ϕ 는 소결체의 조직검사 결과 전술한 Fe 분말에 Cu 분말을 혼합한 압분체의 경우와 유사할 것으로 관찰되었다. 따라서 (Fe-7.18Cu) 합금분말에 Cu 분말을 혼합한 압분체 내에서 액상 Cu의 고상 (Fe-7.18Cu) 합금분말에 대한 젖음성과 그 입자간의 침입거동도 전술한 Fe 분말에 Cu 분말을 혼합한 압분체와 큰 차가 없을 것으로 사료된다. 그러므로 혼합된 Cu 분말은 그 용점에서 액상이 되나 (Fe-7.18Cu) 합금분말 자체에 이미 Cu가 거의 포화상태까지 고용되어 있기 때문에 그 합금화가 억제되어 대부분의 액상 Cu는 고상 (Fe-7.18Cu) 합금분말 입자 혹은 그 결정립 간에 침입하여 고상입자를 재배열, 용해-석출시키는 등의 액상소결을 일으키게 되므로 소결체가 수축한 것으로 사료된다.

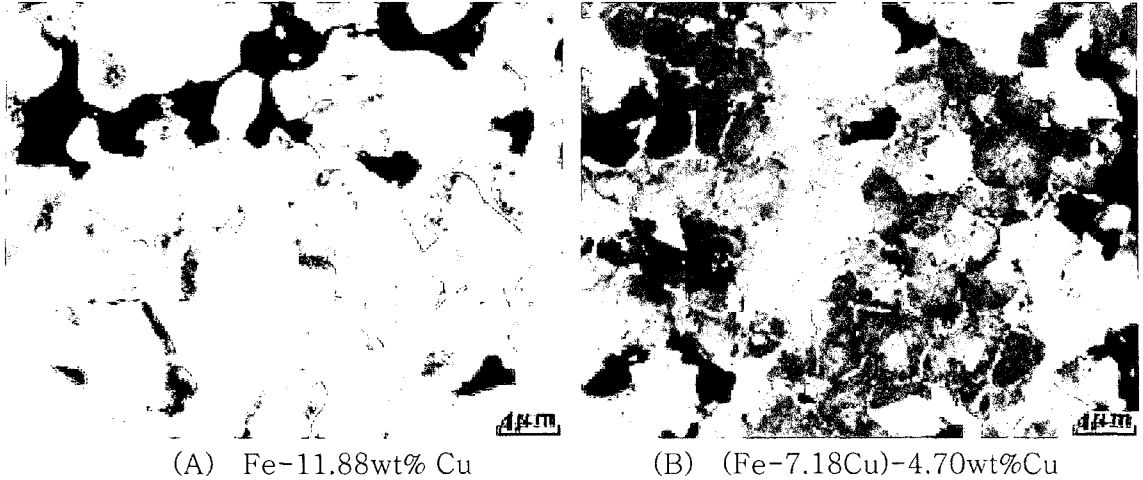


Fig. 2. Comparison of microstructure of sintered compact from a mixture of iron and copper powders (A) with compact from a mixture of iron alloy powder containing 7.18wt% copper and copper powder (B), sintered for 60min at 1100°C.

Fig. 2는 Cu 함유량이 11.88wt%인 Fe-Cu계 압분체를 1100°C에서 60분 소결한 소결체의 단면조직을 나타낸 것이다. (A)는 주원료 분말로 Fe 분말을 사용한 경우로써 소결 중에 액상 Cu가 고상 Fe 분말에 확산, 합금층이 형성되어 있으며 잔류 액상 Cu가 그 입자 간에 개재되어 있음을 알 수 있다. 이와 같이 고상입자 간에 개재되어 있는 잔류 액상은 Cu 분말 혼합량이 7.44wt% 이하인 Fe-Cu계 소결체에서는 극히 적거나 관찰할 수 없었다. (B)는 주 원료분말로 (Fe-7.18Cu) 합금분말을 사용한 경우로써 (A)와 같은 합금층은 관찰하기 어려우나 액상 Cu가 그 입자 간에 개재되어 있는 것은 (A)와 동일하다. 즉 (A)와 (B) 양 경우의 압분체를 Cu의 용점 이상 1100°C에서 소결할 경우에는 액상 Cu의 고상 입자간에 침입하는 현상은 양 압분체 모두에서 일어나는 반면, 액상 Cu의 고상 입자에서의 합금화 현상은 (A)의 경우가 (B)의 경우보다 매우 현저할 것으로 사료된다. 여기서 (A)의 고상입자가 (B)의 그것에 비해 비교적 큰 것은 주원료분말의 특성에 기인한 것으로, 양자의 제조공법은 모두 수분무법이나 환원처리 시간이 (A)가 (B)보다 길어 입성장한 결과 큰 것으로 사료된다.

이상의 실험결과 및 고찰로부터 Fig. 1에 도시한 Fe-Cu계의 치수변화 특히 소결온도 1100°C의 경우는 다음과 같이 정리할 수 있다.

Fe 분말에 Cu 분말을 혼합한 압분체와 (Fe-7.18Cu) 합금분말에 Cu 분말을 혼합한 압분체는 모두 그 용점에서 용해된 액상 Cu가 골격을 구성하고 있는 고상분말 표면에 젖거나 그 입자 혹은 결정입자 간에 침입함으로써 Cu와 고상입자간의 접촉면이 크게 증가하게 된다. 그러나 전자의 압분체는 Cu의 고상분말에서의 합금화가 촉진되어 소결체가 크게 팽창한 반면에 후자의 압분체는 고상분말에 이미 Cu가 거의 포화상태로 고용되어 있기 때문에 혼합된 Cu 분말의 대부분이 액상으로 잔류하게 되어 액상소결이 촉진된 결과 소결체가 수축하게 된다. 따라서 Fe-Cu계 혼합분말 압분체가 Cu의 용점 이상에서 보이는 팽창의 즉 이상팽창의 원인은 액상 Cu가 골격을 구성하고 있는 Fe분말의 입자간 혹은 그 결정입자에 침입(입계침입 설)하는 것에 기인하기보다는 액상 Cu가 Fe분말 입자 혹은 그 결정입에 확산, 합금화(합금화 설)에 기인 한 것으로 해석할 수 있다.

3.2. Fe-Cu계 압분체의 열팽창 곡선

3.1 항에서는 Fe 분말에 Cu 분말을 혼합한 소결체와 (Fe-7.18Cu) 합금분말에 Cu 분말을 혼합한 소결체의 치수변화에 미치는 소결온도의 영향을 비교, 검토하였으며, 전자의 소결체가 소결온도 약 1100°C에서 보이는 팽창의 원인을 액상 Cu의 고상 Fe 분말에서의 합금화에 기인한 것으로 고찰하였다. 따라서 본

항에서는 전항의 실험결과와 고찰을 보다 구체적으로 검토하기 위해 양자 압분체의 소결과정 즉 가열, 유지 및 냉각과정의 열팽창율을 연속적으로 측정, 검토하였다.

3.2.1. Fe-Cu계 압분체의 열팽창 곡선

Fig. 3에 Fe계 압분체 및 Fe 분말에 Cu 분말을 혼합한 Fe-Cu계 압분체의 열팽창 곡선을 도시하였다. 먼저 Fe계 압분체는 가열과정에서 약 600°C까지는 α Fe의 열팽창율 $1.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}^{30}$ 에 기인하여 거의 직선적으로 팽창하나, 그 이상 A_{γ} 변태점 약 910°C까지의 온도역에서는 α Fe 분말의 소결현상³¹⁾에 따른 수축으로 인해 그 팽창율이 약간 저하한다. 또 910°C에서는 $\alpha \rightarrow \gamma$ 상변태로 큰 수축을 보인 후, 그 이상의 온도역에서는 γ Fe 분말의 완만한 소결현상³²⁾ 때문에 거의 직선적으로 팽창할 뿐만 아니라 1150°C의 유지중에도 매우 완만한 수축을 보인다. 1150°C부터 냉각과정에서는 약 850°C까지 거의 직선적으로 수축하여 850°C에서 $\gamma \rightarrow \alpha$ 상변태에 따른 큰 팽창을 보인 후, 상온까지 냉각에 따른 거의 직선적인 수축을 일으켜 소결체로써는 약 0.25% 수축한다.

한편 Fe 분말에 Cu 분말을 혼합한 Fe-Cu계 압분체는 가열과정의 약 600°C까지는 Fe계 압분체의 열팽창 곡선과 거의 동일하고, 또 그 이상 Cu 용점 부근까지는 Fe계보다 낮은 팽창율을 보이나 $\alpha \rightarrow \gamma$ 상변태 개시온도는 Fe계와 대체로 동일하다. 그러나 Cu 용점 이상에서는 Fe계에서 볼 수 없는 급격하고

큰 팽창을 일으키며 이러한 팽창은 1150°C의 유지과정에서도 약 10분 동안 계속되어 최대치를 보인 후 그 시간이 경과함에 따라 Fe-7.44wt%Cu계가 Fe계와 유사한 수축현상을 보인 반면 Cu 함유량이 가장 많은 Fe-15.18wt%Cu계는 Fe계보다 큰 수축현상을 보인다. 또 1150°C로부터의 냉각과정에서는 Fe계와 거의 동일하게 냉각에 따른 거의 직선적인 수축을 보이나, $\gamma \rightarrow \alpha$ 상변태에 따른 팽창 개시온도가 Fe계의 약 850°C 보다 저온에서 시작된다. 즉 그 개시온도는 Fe-4.00wt%Cu계가 약 720°C, Fe-7.44wt%Cu계가 약 700°C이나, Cu 함유량이 7.44wt% 이상인 경우는 Fe-7.44wt%Cu계와 대체로 동일하다. $\gamma \rightarrow \alpha$ 상변태 후 상온까지는 Fe계와 동일하게 냉각에 따른 거의 직선적인 수축을 보여 상온에서는 Fe계 소결체가 약 0.25% 수축하는데 비해 모든 Fe-Cu계 소결체는 크게 팽창하였으며 그 정도는 Fig. 1의 1100°C에서 60분 소결한 것과 큰 차가 없었다.

이와 같이 Fe-Cu계 소결체는 Fe계에 비해 크게 팽창하였으며 그 팽창은 주로 가열과정의 Cu 용점 이상에서 일어나고 있으므로 Fig. 1에 표시한 소결체의 팽창도 주로 Cu의 용점 이상에서 발생한 것이라 할 수 있다. 또 냉각과정의 Fe-Cu계의 $\gamma \rightarrow \alpha$ 상변태 개시온도가 Fe계의 약 850°C보다 낮은 것은 가열과정 특히 팽창이 급격한 Cu의 용점 이상과 1150°C의 유지과정에서 액상 Cu의 고상 Fe분말에의 합금화에 기인한 것으로 사료된다. 또 Fe-Cu계의 $\gamma \rightarrow \alpha$ 상변태 개시온도가 Cu의 함유량이 증가할수록 저하하나 7.44wt% 이상에서는 약 700°C로 거의 일정한 것은 Cu의 Fe에 대한 고용한도가 약 1100°C 이상에서는 약 8wt%이기 때문에 이에 따른 합금화의 역제로 해석된다.

Fig. 3의 Fe-Cu계 압분체가 가열과정의 Cu의 용점 이상에서 보인 급격한 팽창과 냉각과정에서 보인 $\gamma \rightarrow \alpha$ 상변태 개시온도 저하와의 관계를 검토할 목적으로 Fig. 3과 동일한 조건으로 가열하여 최대 팽창율을 보인 시점 (1150°C에서 최대 약 10min)에서 동일한 냉각속도로 냉각한 경우의 열팽창 곡선을 Fig. 4에 표시하였다. 비교 검토하기 위해 함께 표시한 Fe계는 1150°C에서 60min 유지한 경우이다.

냉각과정의 $\gamma \rightarrow \alpha$ 상변태 개시온도는 Fe계가 약 850°C임에 비해, Fig. 4에는 표시하지 않았으나, Cu의 용점 이하인 1060°C까지 가열하여 곧바로 냉각한

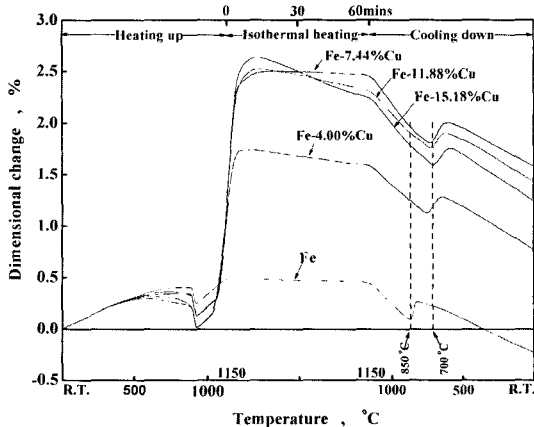


Fig. 3. Dilatometric curve of compacts made from pure iron powder and iron-copper powder mixture heated at a rate of 10°C/min to 1150°C, held for 60min, at 1150°C and cooled at a rate of 20°C/min to room temperature.

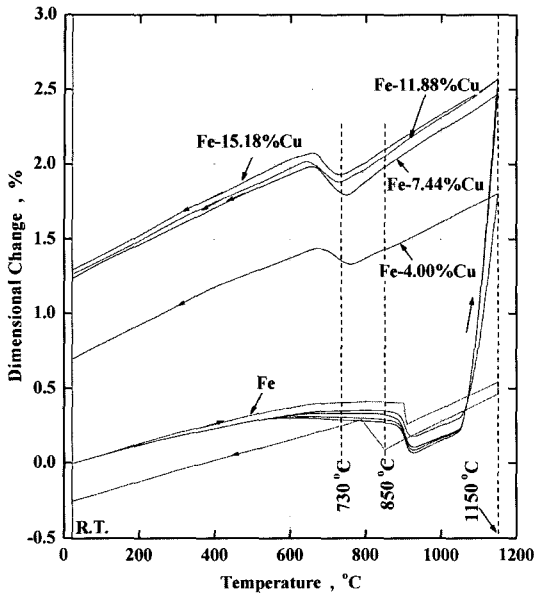


Fig. 4. Dilatometric curve of compacts from pure iron-copper powder mixture, heated at a rate of 10°C/min to 1150°C and cooled at a rate of 20°C/min from maximum expansional point.

Fe-7.44wt%Cu는 약 830°C로 Fe계와의 차가 매우 적고, 따라서 Cu의 용점 이하의 온도에서는 Cu확산에 의한 합금화는 활발하지 않는 것으로 사료된다. 이에 비해 Cu 용점 이상의 최대 팽창율을 보인 시점에서 곧바로 냉각한 경우는 Fe-4.00wt%Cu가 약 780°C, Fe-7.44wt%Cu가 약 730°C, Fe-11.88wt%Cu가 약 720°C, Fe-15.18wt%Cu가 약 730°C로 Cu 함유량이 7.44wt% 이상인 경우는 720~730°C의 범위였다. 이 온도는 전술한 Fe계의 850°C 및 1060°C에서 곧바로 냉각한 Fe-7.44wt%Cu계의 830°C에 비해 약 100°C 이상 낮으나, 1150°C에서 60분 유지한 Fe-7.44wt%Cu의 약 700°C(Fig. 3)에 비하면 큰 차이가 없다. 따라서 Fe 분말에 Cu 분말을 혼합한 Fe-Cu계 압분체가 가열과정의 Cu 용점 이상에서 보인 큰 팽창은 Cu가 Fe에 합금화 됨에 따라 그 변태 개시온도가 저하한 것으로 해석할 수 있기 때문에 Cu의 합금화와 관련이 깊은 것으로 사료된다.

3.2.2. (Fe-7.18Cu)-Cu계 압분체의 열팽창 곡선

Fig. 5에 (Fe-7.18Cu) 합금분말에 Cu 분말을 3.2.1항에서 검토한 경우와 동일한 화학조성이 되도록 혼합한 경우의 열팽창 곡선을 도시하였으며, 또

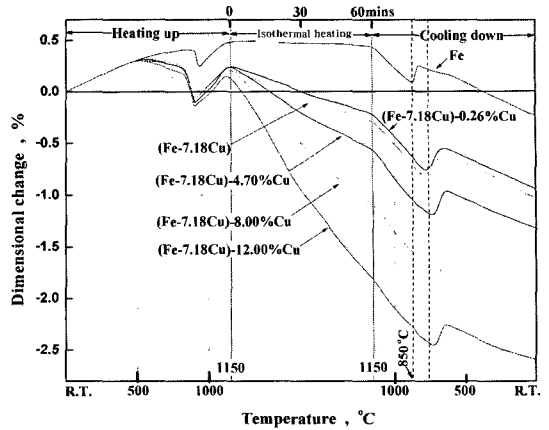


Fig. 5. Dilatometric curve of compacts made from iron alloy powder containing 7.18wt% copper and copper powder mixture, heated at a rate of 10°C/min to 1150°C held for 60min at 1150°C and cooled at a rate of 20°C/min.

이들 결과와 비교 검토하기 위해 Fe계 압분체의 열팽창 곡선도 함께 표시하였다.

먼저 Cu 분말을 혼합하지 않은 (Fe-7.18Cu) 합금 분말 압분체의 열팽창 곡선이 가열과정에서 약 600°C까지는 Fe계와 거의 동일하나, 그 이상의 온도에서는 열팽창율이 Fe계보다 크게 낮은 것은 주로 원료분말의 특성에 기인한 것으로 사료된다. Fig. 6은 실험에 사용한 주원료 분말의 입도분포를 비교한 것으로 (Fe-7.18Cu) 합금분말은 Fe 분말 (KIP-300A)에 비해 특히 -350mesh의 미분이 많고, 따라서 미분은 많은 즉 (Fe-7.18Cu) 합금분말을 사용한 압분체가 보다 소결이 촉진되어 Fe계 보다 낮은 팽창율을 보

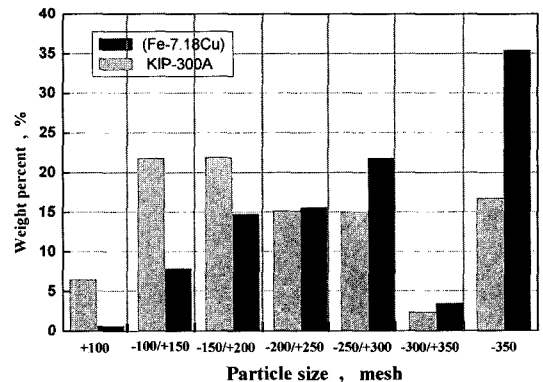


Fig. 6. Particle size distribution of the main raw powders.

인 것으로 사료된다. 또 가열과정에서의 $\alpha \rightarrow \gamma$ 상변태 개시온도도 Fe-Cu계의 합금분말인 관계로 Fe계보다 저온에서 개시된다. 1150°C의 유지과정에서도 전기 한 원료분말의 특성으로 Fe계에 비해 훨씬 낮은 열팽창율을 보이며, 1150°C로부터의 냉각과정에서는 $\gamma \rightarrow \alpha$ 상변태 개시온도가 Fe계보다 저온에서 시작된 후, 냉각에 따른 거의 직선적인 수축으로 상온에 이르게 되어 소결체로써는 약 1.0% 수축하게 된다.

한편, (Fe-7.18Cu) 합금분말에 Cu 분말을 혼합한 압분체의 열팽창 곡선은 가열과정에서 Cu의 용점 이하까지의 온도역에서는 (Fe-7.18Cu) 합금분말만의 압분체와 거의 동일한 열팽창 곡선을 보일 뿐만 아니라 그 이상의 온도에서도 3.2.1항에서 검토한 즉 Fe 분말에 Cu 분말을 혼합한 압분체의 열팽창 곡선과 같은 급격하고 큰 팽창은 출현하지 않는다. 또 1150°C의 유지과정에서는 (Fe-7.18Cu)-0.26wt%Cu를 제외한 모든 시료가 (Fe-7.18Cu)보다 수축하였으며 그 정도는 유지시간이 증가할수록 또 Cu 혼합량이 많을수록 현저하였다. 1150°C로부터의 냉각에 의한 열팽창 곡선 변화 경향은 (Fe-7.18Cu) 합금분말 압분체의 경우와 동일하나, 상온에서의 소결체 치수는 Cu 분말 혼합량이 증가할수록 심하게 수축하여 최대 약 2.6%의 수축율을 보였다.

이와 같이 (Fe-7.18Cu) 합금분말에 Cu 분말을 혼합한 경우의 열팽창 곡선은 Fe 분말에 Cu 분말을 혼합한 압분체의 경우와 화학조성 등의 제조조건이 동일함에도 불구하고 특히 가열과정의 Cu 용점 이상에서의 급격한 팽창을 보이지 않는 것은 Cu의 첨가방법에 따라 그 합금화 과정이 다른 것에 기인한 것으로 사료된다. 즉 (Fe-7.18Cu) 합금분말은 Cu가 그 최대 고용도에 근접하게 고용되어 있기 때문에, (Fe-7.18Cu) 합금분말에 혼합된 Cu 분말은 가열과정의 그 용점에서 액상이 되어 골격을 구성하고 있는 (Fe-7.18Cu) 합금분말의 표면에 젖어 그 입자 혹은 결정 입 간에 침입하는 등의 침입현상이 일어나게 되나, Cu 확산에 의한 합금화 현상은 극히 제한되거나 억제된다 (Fig. 2). 따라서 (Fe-7.18Cu) 합금분말에 혼합된 Cu 분말은 그 대부분이 잔류 액상으로 개재하게 되므로 고상 (Fe-7.18Cu) 합금분말 입자들의 재배열, 용해·석출 등을 일으켜 수축하게 된다. 즉 액상 Cu가 고상입자간에 침입하여도 Cu의 합금화가 일어나지 않으면 팽창에 미치는 영향이 극히 적거나 팽

창하지 않은 것으로 해석할 수 있다.

3.2.3. Fe-Cu계 압분체와 (Fe-7.18Cu)-Cu계 압분체의 열팽창 곡선 비교

본 항에서는 3.2.1항 및 3.2.2항에서 검토한 즉 Fe 분말에 Cu 분말을 혼합한 압분체와 (Fe-7.18Cu) 합금분말에 Cu 분말을 혼합한 압분체의 열팽창 곡선을 비교, 검토하였다. Fig. 7은 그 일례로 화학조성이 Fe-11.88wt%Cu로 일정한 경우를 비교한 것이다.

Fe 분말에 Cu 분말을 11.88wt% 혼합한 압분체의 경우가 특히 Cu의 용점 이상의 온도에서 심한 팽창을 보인 반면에, (Fe-7.18wt%Cu) 합금분말에 Cu 분말을 4.70wt% 혼합한 압분체의 경우는 팽창을 거의 보이지 않고 심하게 수축하고 있음을 알 수 있다.

가열과정의 Cu 용점 이상에서 전자의 경우는 액상 Cu의 고상 Fe 분말 입자간의 침입현상과 합금화가 일어나나, 주로 합금화에 의해 크게 팽창하는 반면에, 후자의 경우는 액상 Cu의 고상 (Fe-7.18Cu) 분말 입자간에 침입현상이 일어나나, Cu의 합금화 현상이 억제되기 때문에 전자와 같은 팽창은 관찰할 수 없고 액상소결에 의한 심한 수축만을 보이게 된다. 즉 양 압분체 모두 가열과정의 Cu 용점 이상의 온도역에서는 액상 Cu에 의한 침입현상이 일어나나 팽창에 미치는 영향은 적은 것으로 사료된다. 따라서 전자의 즉 Fe 분말에 Cu 분말을 혼합한 압분체가 Cu의 용점 이상에서 보이는 큰 팽창도 액상 Cu의 침입에 의한 영향은 극히 적고 그 합금화에 의한 영향이 큰 것으로 사료된다.

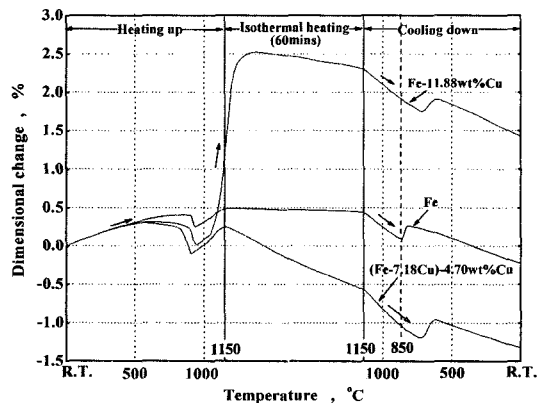


Fig. 7. Comparison of dilatometric curves of compacts made from Fe-11.88%Cu powders mixture with that of compacts made from (Fe-7.18Cu)-4.70%Cu powders mixture.

4. 결 론

Fe-Cu계 소결합금의 이상팽창에 미치는 Cu 첨가방법의 영향을 검토할 목적으로 Cu 함유량이 7.18wt%인 (Fe-7.18Cu) 합금분말에 Cu 분말을 혼합한 압분체의 소결중에 발생하는 치수변화를 종래의 Fe와 Cu 혼합분말 압분체의 그것에 비교, 검토하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) Fe분말에 Cu분말을 혼합한 압분체는 가열과정의 Cu의 용점 이상에서 심한 팽창을 보였으며, 그 팽창 정도는 Cu분말 혼합량 7.44wt%에서 최대치를 보였다.

2) (Fe-7.14Cu)합금분말에 Cu분말을 1)항의 경우와 동일한 화학조성이 되도록 혼합한 압분체는 가열과정의 Cu의 용점 이상에서 심한 수축을 보였으며, 그 수축 정도는 Cu분말 혼합량이 증가할수록 심하였다.

3) Fe분말에 Cu분말을 혼합한 소결체는 골격을 구성하는 Fe분말에 합금층이 형성되어 있음에 비해, (Fe-7.18Cu)합금분말에 Cu분말을 혼합한 소결체에서는 그와 같은 합금층을 관찰할 수 없었다. 그러나 양 소결체 모두 고상입자간에 Cu상의 침입현상이 관찰되었다. 따라서 Fe-Cu계 혼합 압분체의 소결과정에서 출현하는 이상팽창은 Cu의 Fe에 합금화 영향이 큰 것으로 사료된다.

참고문헌

- G.H. Price, C. J. Smithells and S. V. Williams : J. of the Inst. of Metals, **62**(1938)239.
- P. U. Gummeson and L. Förss : The 11th Annual Meeting, Metal Powder Association, May(1955) 11 ; Precision Metal Molding, **13**, October(1955) 55.
- 渡?恍? : 粉?および粉末冶金 '8 (1961) 63.
- 藤井康次 : 粉?および粉末冶金 '11(1964) 231.
- 群馬 '栗野 浜本 木村: 粉?および粉末冶金 **16** (1969) 150.
- D. Berner, H. E. Exner and G. Petzow : Morden Development of Powder Metallurgy, **6**(1974) 237.
- Y. Trudel, R. Augers : Int. J. of P/M and P/T, **11**(1975) 5.
- 渡?恍?, 川口雅史 : ??報告 `27 (1973) 65.
- N. C. Kothari and J. Waring : Powder Metallurgy, **7**(1964) 13.
- P. Ramakrishnan and R. Lakshminarasimhan : Inter. J. of P/M, **3**(1967) 63.
- Matsumura, G : Rep. Government Ind. Res, Inst. Nagoya, **5**(1956) 438.
- 三谷裕康 `西垣賢一 : 日本金??誌 '32(1968) 478.
- G. Bockstiegel : Stahl und Eisen, **79**(1959) 33.
- G. Findeisen : ibid, 473.
- F. J. Esper, K. H. Friese, R. Zeller : ibid, 19.
- J. F. Kuzmic, E. N. Mazza : J. of Metals, **118**(1950), 1218.
- T. Kranty : Inter. J. of Powder Metallurgy, **5**(1969) 35.
- H. Silbereisen : Powder Metallurgy, W. Leszynsky(Ed.) Interscience, New York, London(1961) 611.
- N. Dautzenberg : Archiv F. D. Eisenhüttenwesen, **41**(1970) 1005.
- V. B. Phadke and B. L. Davies : Inter. J. of P/M and P/T, **13**(1977) 253.
- 渡?恍? : ??報告 '18(1966) 12.
- T. Kranty : Inter. J. of Powder Metallurgy, **5**, No. **3**(1969) 35.
- H. Oikawa : Tech. ReP., Tohoku Univ. (1982)67.
- B. Bondi : Chem. Rev., **52**(1953), 417.
- 松村源太? : ?結機構 (粉末冶金講座I) '日刊工業新聞社 (1964) 174.
- C. S. Smith : Grains, Phases and Interfaces, An Interpretation of Microstructure, Institute of Metals Division Lecture, New York Meeting, Feb.(1948).
- T. J. Whaten, M. Humenik, Jr., Progress in Powder Metallurgy, **18**(1962), 92.
- F. V. Lenel : Powder Metallurgy, MPIF (1980) 296.
- E. A. Brandes : Smithells Metals Reference Book (6th), Butterworths (1983) 11-219.
- 東京天文臺 : 理科年表, 丸善(株) (1984) 463.
- P. Laurent and M. Eudier : Revue de Metallurgia, **6**(1953) 382.
- P. Duwez and H. Martens, A Dilatometric Study of the Sintering of Metal Powder Compacts, Trans. AIME, **185**(1949), 571.