

304 및 316L 스테인레스강 미립 분말의 소결 특성

임태환^{1*}

Sintering Characteristics of 304 and 316L Stainless Steel Fine Powder

Tae-Whan Lim^{1*}

요 약 5~15 μ m의 오스테나이트계 304(Fe-18%Cr-12%Ni) 및 316L(Fe-18%Cr-13%Ni-2.4%Mo)미립 분말을 사용하여 소결 특성을 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다. (1) 3.6ks의 소결 시간으로는 어느 경우에 있어서나 소결조건에 관계없이 소결체의 상대밀도는 95~98%에서 포화하여 완전 치밀화된 소결체를 얻을 수 없었다. (2) 5 μ m분말을 진공소결 하였을 경우, $t_s=57.6$ ks에서 거의 완전 치밀화된 소결체가 얻어졌다. (3) 소결 분위기에 상관없이 304 및 316L소결체에는 0.5~0.6%정도의 산소가 잔류하였다. (4) 진공 소결의 경우, 탄소분 첨가에 의해 소결체의 잔류 산소량은 무첨가 소결체에 비하여 0.3%이상 감소하였고, 조직적으로도 산화물은 거의 관찰되지 않았다. 또한 탄소 첨가는 소결체의 밀도 향상 효과로 작용하여 목적하는 완전 치밀화된 고성능 소결체를 제조하는 것이 가능하게 되었다.

Abstract The characteristics of 304 (Fe-18%Cr-12%Ni) and 316L (Fe-18%Cr-13%Ni-2.4%Mo) austenite stainless-steel compacts sintered with 5 ~ 15 μ m powder were investigated and the results led to the following conclusions: (1) When the sintering time was 3.6ks, the relative density of sintered compacts was 95 ~ 98%, regardless of any other sintering condition. (2) When a vacuum sintering was done with 5 μ m stainless steel powders, almost fully-dense sintered compacts were obtained at $t_s = 57.6$ ks. (3) The amount of residual oxygen in 304 and 316L sintered compacts was 0.5 ~ 0.6%, regardless of sintering atmosphere. (4) The amount of residual oxygen in the vacuum sintered compact decreased more than 0.3 % due to addition of carbon powder, thereby reducing the formation of oxides. Furthermore, the addition of carbon improved the density of sintered compact, which enables us to make a fully-dense high performance sintered compact.

Key Words : stainless steel, sintering, sintered compact, carbon powder.

1. 서론

최근, 구조용·기능성 소결 부품의 사용 증대로 스테인레스강 분말이 한층 주목받고 있다. 스테인레스강 소결 부품의 제조에 있어서는 조대한 분말(60~80 μ m)을 사용하여 고압성형(7~8ton/cm²)한 후 소결공정에서 치밀화 시킨다. 이때 얻어지는 소결체의 상대 밀도는 87~90%이다. 따라서 고성능·고기능성 소결 부품으로 사용하기 위해서는 소결체의 밀도에 한계가 있다. 현재 이와 같은 밀도 한계를 극복하기 위한 방법으로 2성형·2소결을 실시하거나, 액상 소결 후 sizing하는 등의 소결 후처리 공정이 실시되고 있다[1]. 따라서 본 연구에는 소결 후처리 공정

없이 고성능·고기능성 스테인레스 소결체를 제작하기 위한 방법으로 분말 입도가 5~15 μ m의 오스테나이트계 304(Fe-18%Cr-12%Ni) 및 316L(Fe-18%Cr-13%Ni-2.4%Mo)미립 분말을 사용하여 소결 특성 즉 소결 치밀화 거동을 평가하고, 소결체의 완전 치밀화 방법에 대하여 기초적으로 조사하였다.

2. 실험방법

원료 분말로는 평균입도가 5, 10, 15 μ m의 물 분사 304(0.8~0.9%O) 및 316L(0.7~0.8%O)스테인레스 미분말

¹선문대학교 하이브리드공학과

접수일 08년 08월 26일

수정일 08년 12월 10일

*교신저자: 임태환(itw@sunmoon.ac.kr)

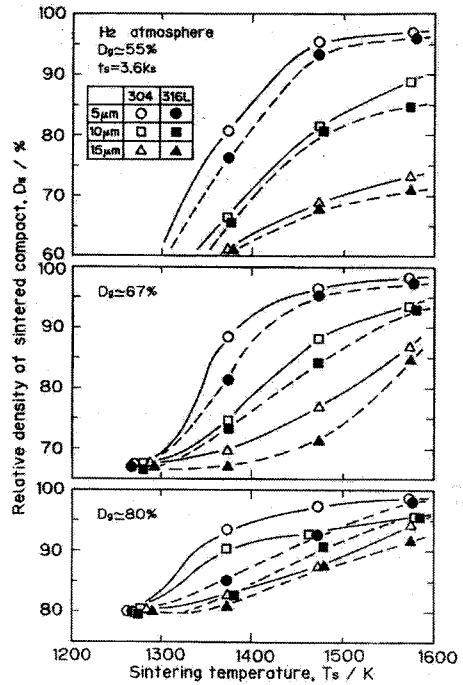
계재확정일 08년 12월 16일

을 사용하였다. 이 분말 이외에도 필요에 의하여 첨가분말로서 탄소 분말(0.04 μ m)도 사용하였다. 분말에는 결합재 및 윤활제를 첨가하지 않고 금형을 사용, 성형 압력을 변화시켜 성형체의 밀도가 55~80%가 얻어지도록 성형체를 제작하였다. 소결 분위기는 H₂(로점, 213K) 가스 및 진공($\sim 10^{-4}$ torr)으로 하였다. 소결 온도(Ts)는 1273~1573K의 범위에서 변화시켜, 소결 시간(ts)은 일반적으로 3.6ks로 하여 다. 냉각은 노중 냉각시켰다. 얻어진 소결체에 대하여는 소결체의 상대 밀도 측정, 광학 현미경 조직 관찰, 산소·탄소량 분석 등을 실시하였다.

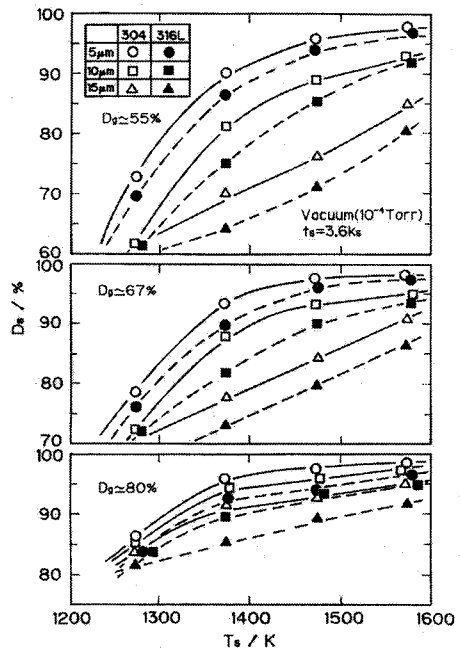
3. 실험결과 및 고찰

그림 1에는 소결체의 상대밀도(Ds)에 미치는 소결온도(Ts)의 영향을 H₂분위기 중에서 3.6ks소결한 결과를 나타내었다. 어느 경우에 있어서나 소결체의 상대밀도(Ds)는 Ts의 상승과 더불어 증대하는 경향을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 가장 크게 소결 치밀화가 발생한 Ts=1573K에서 소결한 304소결체의 결과를 보면, 5 μ m분말의 Ds는 성형체의 상대밀도(Dg)에 관계없이 96~97%로 되어 있는 것을 알 수 있다. 10, 15 μ m분말의 Ds는 Dg의 상승과 더불어 증가하는 경향을 나타내고 있고, 최대 Ds는 Dg=80%에서 각각 95, 94%로 나타났다. 316L소결체의 Ds는 어느 경우에 있어서나 304소결체에 비해 1~3%낮게 나타났다. 그림 2에는 소결분위기를 진공으로 하였을 경우의 소결체의 Ds에 미치는 Ts의 영향을 나타내었다. Ts=1400K이하에서 저온 소결한 소결체의 Ds는 어느 경우에 있어서나 수소 중 소결체에 비하여 5~15% 정도 높게 나타났다. Dg를 80%로 높게 하여 Ts=1573K에서 고온 소결한 304 소결체의 Ds는 5, 10, 15 μ m분말에서 각각 최대 98, 97, 95%로 나타났다. 316L 소결체의 Ds는 수소 중 소결체의 결과와 같이 304 소결체에 비해 1~3% 낮게 나타났다. 어느 경우에 있어서나 3.6ks소결로는 완전 치밀한 소결체를 얻을 수 없었다.

그림 3에는 5 μ m의 304, 316분말을 Dg \approx 55%로 성형한 후 수소 중 소결한 소결체 및 소결 후 85%로 압연한 소결체의 광학 현미경 조직 예를 나타내었다. 어느 경우에 있어서나 소결체의 Ds 결과에 비해 많은 양의 기공이 관찰 되었다. 이에 소결체를 85%로 압연하여 Ds \approx 100%로 만든 후 조직 관찰한 결과, 다량의 산화물(2~3 μ m의 회갈색)이 존재하는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.



[그림 1] 수소 중 소결체의 상대밀도(Ds)에 미치는 소결온도(Ts)의 영향

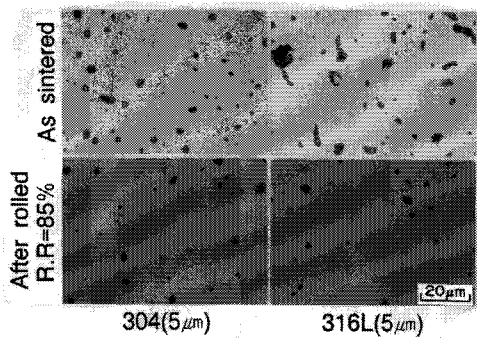


[그림 2] 진공 중 소결체의 Ds에 미치는 Ts의 영향

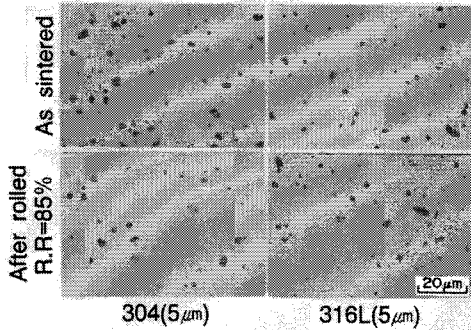
따라서 소결체의 Ds에 비하여 많은 양의 기공이 관찰된 것은 연마 과정에서 산화물이 탈락되었기 때문이라고

생각하였다. 그림 4에는 진공 중 소결체의 광학 현미경 조직 사진 예를 나타내나, 수소 중 소결체와 거의 유사한 조직을 나타내고, 어느 경우에 있어서나 다량의 산화물이 관찰된 것이 특징적이다.

표 1에는 5 μ m분말을 사용, 1573K에서의 수소 및 진공 중 소결한 소결체의 산소량을 나타내었다. 그 결과, 소결체의 산소량은 수소 중 소결의 경우 0.61~0.64%잔류하였고, 진공 소결의 경우는 0.53~0.55%잔류하였다. 소결체의 산소량은 진공 중 소결체에 비하여 수소 중 소결체에서 0.08 ~0.09%높게 나타내고 있는 것을 알 수 있다.



[그림 3] 수소 중 소결체 및 소결 후 압연한 소결체의 광학 현미경 조직 사진 예. 성형; 성형체의 상대밀도 (Dg)≈55%, 소결; Ts=1573K, ts=3.6ks.



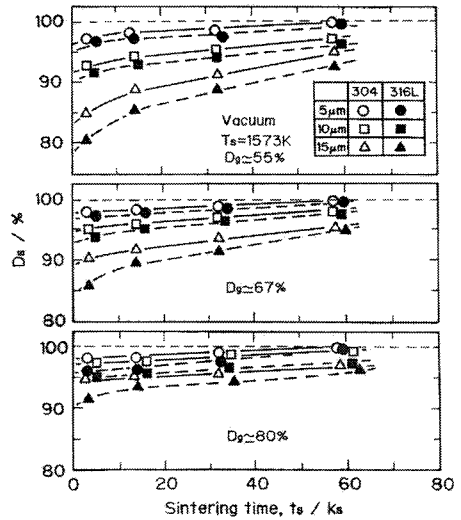
[그림 4] 진공 중 소결체 및 소결 후 압연한 소결체의 광학 현미경 조직 사진 예. 성형; Dg≈55%, 소결; Ts=1573K, ts=3.6ks.

이상의 결과를 종합하여 보면 진공 중 소결체가 수소 중 소결체에 비하여 우수한 소결 특성을 나타내고, 소결체에 잔류하는 산소량도 적으나, 어느 경우에 있어서나 목적하는 0.3%이하[2]의 산소량은 얻을 수 없었다. 또한 3.6ks의 소결시간으로는 어느 경우에 있어서나 완전 치밀한 소결체를 얻을 수 없었기에 그림 5에는 진공 중에서 소결 시간을 57.6ks까지 연장하여 소결을 실시한 결과를

나타내었다.

[표 1] 5 μ m분말, 수소 및 진공 중 소결체의 산소량.

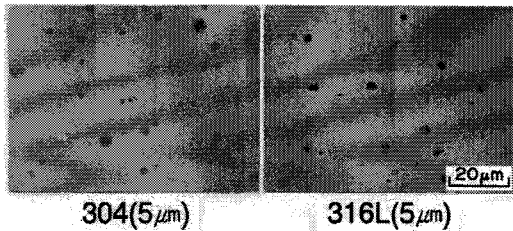
Determinators: LECO, TC600	Powder (5 μ m)		Dg≈55%, Sintered compact (1573K×3.6ks)			
			H2		Vacuum	
	304	316L	304	316L	304	316L
Oxygen content (%)	0.87	0.78	0.64	0.61	0.55	0.53



[그림 5] 진공 중 소결체의 Ds에 미치는 소결 시간(ts)의 영향

그 결과, 5 μ m분말의 Ds는 어느 경우에 있어서나 ts의 증가와 더불어 상승하여 ts=57.6ks에서 완전 치밀화 되었다. 304 소결체의 경우, 10, 15 μ m분말의 Ds는 Dg의 상승, ts의 연장과 더불어 증가하는 경향을 나타내고 있고, 최대 Ds는 Dg=80%, ts=57.6ks에서 각각 99, 97%로 나타났다. 316L 소결체의 Ds는 소결 시간을 연장하여도 어느 경우에 있어서나 304 소결체에 비해 1~3%낮게 나타났다. 특히 소결 시간의 연장에 의해 5 μ m분말의 경우 완전 치밀화 된 것이 주목된다. 그림 6에는 소결 시간의 연장에 의해 완전 치밀화 된 5 μ m분말, 304 및 316L 진공 중 소결체의 광학 현미경 조직 사진 예를 나타내며, 다량의 회갈색 산화물이 관찰되었다. 따라서 다음은 소결체에 다량의 산화물이 관찰되는 것에 대하여 고찰하였다. 먼저 소결 분위기를 H₂로 하였을 경우, 산화물의 환원은 H₂가스의 환원반응에 있어서 H₂O/H₂평형 가스 분압비와 사용 H₂가스의 불순물(H₂O)량에 의한 H₂O/H₂평형 가스 분압비와의 대·소관계에 의해 좌우된다. 여기서 소결온도에

서 생성되는 산화물을 생각해보면 FeO, NiO, Cr₂O₃ 이외에 복산화물도 있으나 복산화물의 gibbs free energy 값은 불분명하다. 단산화물 FeO, NiO, Cr₂O₃와 H₂가스와 환원반응에 의해 생성되는 H₂O/H₂평형 가스압 비는 0.93, 2.2×10^2 , 2.7×10^3 [3,4]로 계산된다. 여기서 사용가스의 불순물(H₂O)량에 의한 H₂O/H₂평형 가스압 비를 보면 1.1×10^{-5} 로 된다. 따라서 위의 3종류의 산화물은 환원가스 H₂에 의해 환원되어 H₂O를 생성하고, 생성된 H₂O는 소결 분위기인 H₂가스의 노점상승으로 작용한다. 여기서 환원에 있어 문제가 되는 것은 Cr₂O₃ 산화물이다. 이 산화물의 경우, 일정한 온도 이상에서부터는 생성된 H₂O에 의해 H₂의 로점이 상승하여 2.7×10^3 이상이 되면 Cr₂O₃ 산화물의 환원이 중단되고 역반응의 산화반응이 발생한다. FeO, NiO의 H₂O/H₂평형 가스압 비는 매우 높은 값을 가지고 있으므로 H₂가스의 로점이 2.7×10^3 이상 되어도 충분히 환원된다. 즉 사용 H₂가스로는 Cr₂O₃ 산화물의 환원이 불가능한 것을 알 수 있다.

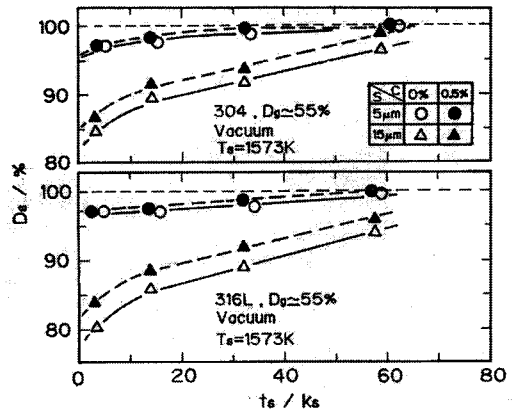


[그림 6] 진공 중, ts=57.6ks 소결에 의해 완전 치밀화된 소결체의 광학 현미경 조직 사진 예. 성형; Dg ≈ 55%, 소결; Ts=1573K.

다음은 진공 중 소결체에 존재하는 산화물에 대하여 고찰하였다. 소결 온도 1573K에서 3종류 산화물 FeO, NiO, Cr₂O₃의 산소(O) 해리압은 각각 1.9×10^{-11} , 1.1×10^{-6} , 2.4×10^{-16} atm으로 계산[3]되어 본 실험의 소결로 내 진공도($\sim 10^{-6}$ atm)로는 FeO, Cr₂O₃의 환원이 불가능하다. 즉 어느 경우에 있어서나 Cr₂O₃의 산소해리는 전혀 일어나지 않는다. 따라서 소결체에 다량의 산화물이 존재하다고 생각하였다. 이상의 고찰로부터 알 수 있듯이 소결체의 산소량을 감소시키기 위해서는 FeO, NiO, Cr₂O₃의 산소를 해리시켜야 한다. 열역학적으로 진공 분위기 하에서 탄소(C)에 의한 FeO, NiO, Cr₂O₃의 산소 해리 가능한 온도를 계산해 보면 각각 986, 713, 1501K [3, 4]로 계산된다.

따라서 다음은 소결체의 산소량을 감소시킬 목적으로 304, 316L 분말(5, 15µm)에 탄소를 0.5% 첨가하여 Dg ≈ 55%가 되도록 성형한 후 소결 분위기 진공으로 하여 소결체의 Ds에 미치는 ts의 영향을 조사하여 그림 7에 나타

내었다. 그 결과, 탄소 첨가 5µm 304 소결체의 Ds는 ts=32.4ks 이상에서 거의 완전 치밀화 되었다. 그 이외의 5µm 분말의 Ds는 어느 경우에 있어서나 ts=57.6ks에서 완전 치밀화 되었다. 15µm 분말의 경우도 Ds는 ts의 증가와 더불어 상승하여 304, 316L, 304+0.5%C, 316L+0.5%C 소결체의 최대 Ds는 ts=57.6ks에서 각각 96, 93, 99, 95%를 나타내어, C첨가 소결체의 Ds는 무첨가 소결체에 비하여 2% 정도 높은 것을 알 수 있다.



[그림 7] 진공 중 소결체의 Ds에 미치는 ts의 영향.

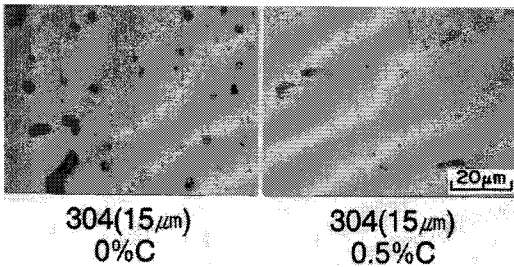
표 2에는 15µm 분말을 1573K에서 3.6ks로 소결하였을 경우, 탄소 무첨가 소결체와 탄소 첨가 소결체의 산소·탄소량을 분석하여 나타내었다. 그 결과, 탄소 무첨가 304 및 316L 소결체의 산소량은 각각 0.44, 0.52%로 나타났고, 탄소첨가 304 및 316L 소결체의 산소량은 각각 0.14, 0.16%로 나타났다. 어느

[표 2] 탄소 무첨가 소결체 및 탄소 첨가 소결체의 산소·탄소량.

	Powder (15µm)		Dg ≈ 55%, Vacuum Sintered compact (1573K × 3.6ks)			
			0% C		0.5% C	
	304	316L	304	316L	304	316L
Oxygen content (%)	0.76	0.78	0.44	0.52	0.14	0.16
Carbon content (%)	0.065	0.042	0.022	0.043	0.083	0.087

경우에 있어서나, 탄소 첨가 소결체의 산소량은 무첨가 소결체에 비하여 0.3 ~ 0.36% 감소한 것이 특징적이다. 또한 스테인레스 소결체의 물리·화학적 특성에 큰 영향

을 미치는 소결체의 탄소량은 탄소 무첨가 304, 316L 소결체에서는 각각 0.022, 0.043%이고, 탄소 첨가 소결체에서는 0.083, 0.087%로 나타났다. 소결 시간을 57.6ks로 연장한 탄소 첨가 304, 316L 소결체의 탄소량은 각각 0.025, 0.030%로 나타나, 목적하는 0.03%이하[2]를 나타내고 있는 것을 확인하였다. 그림 8에는 304, 15 μ m분말의 탄소 무첨가 소결체 및 첨가 소결체의 광학 현미경 조직을 나타내었다. 그 결과, 0.5% 탄소를 첨가한 소결체의 Ds는 조직과 상응한 99%가 얻어졌고, 산화물도 거의 관찰되지 않았다. 이상의 연구로부터 목적하는 저산소량의 완전 치밀한 고성능의 소결체를 얻을 수 있었다.



[그림 8] 탄소 무첨가 소결체 및 탄소 첨가 소결체의 광학 현미경 조직 사진 예. 성형; Dg=55%, 소결; 진공, Ts=1573K, ts=57.6ks.

4. 결론

분말 입도가 서로 다른 5~15 μ m의 오스테나이트계 304(Fe-18%Cr-12%Ni) 및 316L(Fe-18%Cr-13%Ni-2.4%Mo)미립 분말을 사용하여 소결 특성을 평가하고, 소결체의 완전 치밀화 방법을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 304 및 316분말의 경우, 3.6ks의 소결 시간에서는 분말의 입도, 성형체의 상대밀도, 소결 분위기, 소결온도에 관계없이 소결체의 상대밀도는 95~98%에서 포화하여 완전 치밀화 된 소결체를 얻을 수 없었다.
2. 5 μ m분말을 진공소결 하였을 경우, ts=57.6ks에서 거의 완전 치밀화된 소결체가 얻어졌다.
3. 소결 분위기에 상관없이 304 및 316L소결체에는 0.5~0.6%정도의 산소가 잔류하였다.
4. 진공 소결의 경우, 탄소분 첨가에 의해 소결체의 잔류 산소량은 무첨가 소결체에 비하여 0.3%정도로 감소하였고, 조직적으로도 산화물은 거의 관찰되지 않았다. 또한 탄소 첨가 소결체의 밀도는 무첨가 소결체에 비하여 높게 나타나 목적하는 완전 치밀화

된 고성능 소결체를 제조하는 것이 가능하게 되었다.

참고문헌

- [1] 日本粉末冶金工業會(1987), “燒結機械部品,” 技術書院.
- [2] 藤 新之(1994), “我が國の金屬射出成形技術の現状,” 日本 太平洋金屬(株) Report
- [3] D. R. Gaskell(1973), “Introduction to Metallurgical Thermodynamics,” McGraw-Hill
- [4] O. Kubaschewski(1967), “C.B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry,” 4th Edition, Charles E. Tuttle Co.

임 태 환(Tae-Whan Lim)

[정회원]



- 1986년 2월: 한양대학교 금속재료과(공학사)
- 1989년 3월: 일본, 동경대학교 금속재료과(공학석사)
- 1992년 2월: 일본, 동경대학교 재료학과 (공학박사)
- 1992년 3월 ~ 현재 : 선문대학교 하이브리드공학과 교수

<관심분야>

고성능 자동차 부품 제조 및 가공.