

Fe-(Mo,Mn)-P계 Lean alloy의 소결특성에 미치는 Si와 Sn의 영향

정우영^a · 옥진욱^a · 박동규^c · 안인섭^{a,b,*}

^a경상대학교 나노·신소재 공학부, ^b경상대학교 그린에너지 융합연구소,
^c경상대학교 링크사업단

The Effects of Si or Sn on the Sintered Properties of Fe-(Mo,Mn)-P Lean alloy

Woo-Young Jung^a, Jin-Uk Ok^a, Dong-Kyu Park^c and In-Shup Ahn^{a,b,*}

^aSchool of Nano and Advanced Materials Science & Engineering,

^bRIGET and ^cLINC, Gyeongsang National University, 900 Gajwa-dong, Jinju, Gyeongnam 660-701, Republic of Korea

(Received May 23, 2018; Revised June 4, 2018; Accepted July 7, 2018)

Abstract A lean alloy is defined as a low alloy steel that minimizes the content of the alloying elements, while maintaining the characteristics of the sintered alloy. The purpose of this study is to determine the change in microstructure and mechanical properties due to the addition of silicon or tin in Fe-Mo-P, Fe-Mn-P, and Fe-Mo-Mn-P alloys. Silicon- or tin-added Fe-Mo-P, Fe-Mn-P, and Fe-Mo-Mn-P master alloys were compacted at 700 MPa and subsequently sintered under a H₂-N₂ atmosphere at 1120°C. The sintered density of three alloy systems decreases under the same compacting pressure due to dimensional expansion with increasing Si content. As the diffusion rate in the Fe-P-Mo system is higher than that in the Fe-P-Mn system, the decrease in the sintered density is the largest in the Fe-P-Mn system. The sintered density of Sn added alloys does not change with the increasing Sn content due to the effect of non-dimensional changes. However, the effect of Si addition on the transverse rupture strengthening enhancement is stronger than that of Sn addition in these lean alloys.

Keywords: Lean alloy, Green density, Sintered density, Transverse rupture strength, Microstructure

1. 서 론

분말야금공정은 주조공정에 비해 기계가공이 적고, 손실량이 적어 경제적이지만 잔류 기공으로 인해 주단조제에 비해 낮은 강도를 가지는 단점이 있다. 이를 개선하기 위해 성형밀도를 높이거나 합금원소를 첨가하여 강도를 보완하기도 한다. 그러나 합금원소를 다량 첨가 시 성형성이 낮아져 성형압력을 높여야 하고 이로 인해 다이 마모를 증가시켜서 금형의 수명을 감소시키고 경제성이 떨어지게 되는 단점이 있다. 이와 같은 단점을 해소하기 위하여 고가의 합금원소 첨가량을 감소시키고 대체 원소를 활용하는 린합금(Lean alloy)에 대한 개발연구가 진행되고 있다. 린합금은 소결합금의 기계적 강도를 유지하면서 Ni 과 같은 고가의 합금원소 함량을 최소화시키면서 비교적

가격이 저렴한 Cr, P, Mn 또는 Si 등의 원소를 첨가한 저합금강으로 알려져 있다[1, 2]. 분말야금에서의 린합금 개발을 위한 Cr, Mn, P 등의 첨가원소는 산소와의 높은 친화성으로 인해 재료의 기계적 특성을 감소시키는 단점을 가지고 있다[3, 4]. 또한 P의 함량이 0.6% 이상 첨가할 경우 입자간 취성파괴의 위험이 증가되는 문제를 가지고 있다[5]. 이를 방지하기 위해 모합금 개념을 사용하여 산소와의 높은 친화성을 가지는 화학작용을 감소시켜 산화를 억제시킬 수 있는 가능성이 제시되었고[1], 이러한 모합금을 사용함으로써 소결성을 향상시키고 합금원소의 분포를 균질화 할 수 있었다.

Si는 소결강에 첨가할 때 고용강화에 의한 페라이트의 강도 증가와 펄라이트 미세화 효과를 가져오는 원소로 잘 알려져 있으며, Si 함량이 증가할수록 소결밀도와 연신율

*Corresponding Author: In-Shup Ahn, TEL: +82-55-772-1662, FAX: +82-55-772-1670, E-mail: ais@gnu.ac.kr

은 감소하지만 경도와 인장강도 등 PM(Powder Metallurgy) 스틸의 기계적 특성을 향상시키는 원소로 잘 알려져 있다[6]. 또한 Si는 단독으로 첨가할 때 보다는 Mo와 Mn과 함께 첨가 될 때 기공이 구상화 되며, 소결성이 촉진되어 입자 성장을 가져오지만[7], 0.45% 이하의 소량의 인과 함께 첨가되면 강도와 연성이 증가하다고 알려져 있다. 그러나 선행연구에 의하면 Si 첨가로 린합금의 성형밀도가 낮아지는 결과를 얻었고 따라서 소결밀도 또한 저하되는 결과를 얻었다. 따라서 소결밀도 및 성형밀도를 향상시키기 위해서는 Si와 같은 체적팽창원소가 아니며 α 상 영역을 확대시키는 Sn과 같은 원소를 첨가할 필요가 있다. Sn은 체적 수축원소이면서 α 상 영역 확대원소로 알려져 있고 소결시 액상으로 존재함으로써 높은 확산속도로 소결체의 치밀화 및 합금화를 피할 수 있다.

본 연구에서는 자동차 및 산업기기의 부품으로 응용 가능성이 있는 Fe-Mo-P, Fe-Mn-P 및 Fe-Mo-Mn-P계에서 산소와의 반응을 억제시킬 수 있는 모합금에 Si와 Sn을 각각 첨가하여 이들 함량 변화에 따른 소결조직 변화와 강도에 미치는 영향에 대해 비교조사 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용 된 분말은 POSCO사의 Fe분말(IPB)과 Quebec Metal Powder사의 Fe-0.85Mo 합금분말(AT-4401)을 기본으로 하고, 합금 첨가물들은 산화를 낮춰 소결공정 중에 확산이 용이하게 진행되도록 Fe-25P, Fe-75Mn 및 Fe-75Si의 모합금 형태로 사용하였다. 모합금은 덩어리 형태로 구매하여 볼밀(ball mill)을 이용하여 45 μm 의 입도로 분쇄 후 사용하였다. 이러한 분말을 이용하여 Fe-0.5Mo-0.5P, Fe-0.2Mn-0.5P, Fe-0.5Mo-0.2Mn-0.5P의 합금조성을 가지는 혼합분말을 제조하여 Si와 Sn의 첨가량에 따른 특성 변화를 관찰하고자 하였다.

조성 설계를 통해 얻어진 기본 조성을 바탕으로 표 1과

Table 1. The chemical composition of mixed powder (wt%)

Alloy	Fe	Mo	Mn	P
Fe-Mo-P		0.5	-	
Fe-Mn-P	Bal.	-	0.2	05
Fe-Mo-Mn-P		0.5	0.2	

같은 조성을 가지는 Fe-0.5Mo-0.5P, Fe-0.2Mn-0.5P 및 Fe-0.5Mo-0.2Mn-0.5P의 합금 조성에 Si와 Sn 함량 변화에 따른 강도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Si 함량과 Sn 함량을 중량비로 각각 0.1%, 0.3%, 0.5%로 달리하여 혼합을 실시하였다. 혼합조성의 원료 분말 첨가량은 각각의 원소의 성적서의 데이터를 바탕으로 계산하여 첨가하였다. 성형을 용이하게 진행하기 위해 총 분말 중량의 0.2%에 해당하는 Zn stearic acid를 윤활제로 첨가하였다. 혼합은 각 조성별로 V-Mixer를 이용하여 회전속도비 250 rpm으로 30분 동안 실시하였다.

혼합한 분말을 유압식 프레스를 이용하여 700MPa의 성형압으로 50 × 4 × 4 mm인 bar 형태로 성형하였다. 소결은 벨트로(Belt type furnace)에서 1120°C 온도로 수소-질소 분위기에서 30분간 실시하였으며, Si와 Sn 첨가에 따른 밀도 변화를 알아보기 위해 마이크로미터를 이용하여 치수 밀도를 측정하였다. 조직관찰 및 분석은 광학현미경(OM, Olympus Co., GX51)을 이용하여 소결체를 연마 후 부식시켜 미세조직을 비교하였다. 강도에 미치는 영향을 분석하기 위해 TRS(Transverse Rupture Strength) 시험을 실시하였다. Push Pull Gauge(IMADA Co., ZTS-5000N)를 이용하여 실시하였고, TRS 측정값은 각 10회 측정하여 평균값으로 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 Fe-Mo, Fe-Mn 및 Fe-Mo-Mn의 세가지 합금계를 동일한 성형압 700 MPa로 성형한 성형체의 Si 함량 변

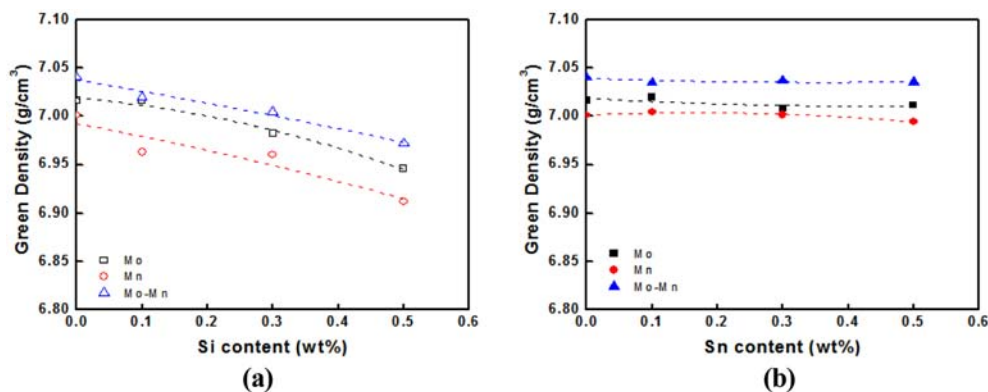


Fig. 1. The green density changes of Fe-0.5Mo-0.5P, Fe-0.2Mn-0.5P and Fe-0.5Mo-0.2Mn-0.5P with (a) Si added, (b) Sn added lean alloy.

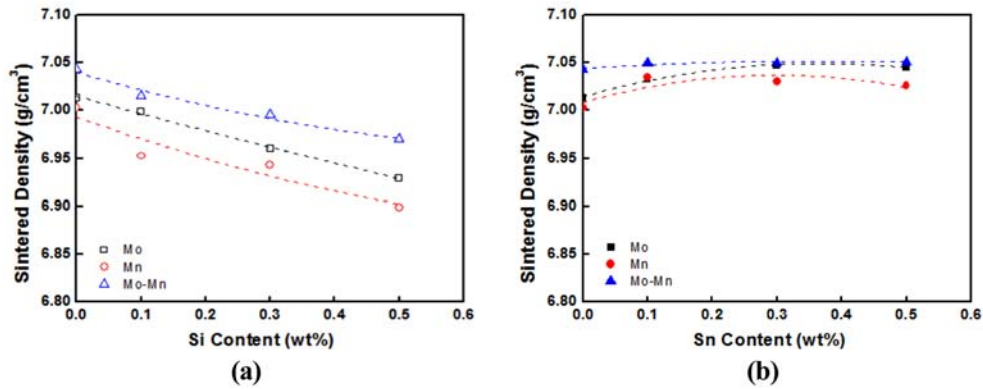


Fig. 2. The sintered density changes of Fe-0.5Mo-0.5P, Fe-0.2Mn-0.5P and Fe-0.5Mo-0.2Mn-0.5P with (a) Si added, (b) Sn added lean alloy.

화와 Sn 함량 변화에 따른 성형밀도를 비교하여 나타낸 그래프이다. Si를 첨가한 경우는 Si 함량이 증가할수록 성형밀도가 감소하는 반면 Sn을 첨가한 경우는 첨가량에 관계없이 거의 비슷한 성형 밀도를 얻었다. Si가 첨가된 시편에서는 성형성이 저하되면서 밀도가 저하되는데 특히 Fe-Mn계에서 성형성이 많이 저하됨을 알 수 있었다. 이는 Si 및 Mn 모두 압축성을 저하시키는 원소로 작용하는 원소이기 때문에 그 함량이 증가할수록 성형밀도는 저하된 것으로 판단된다. 그러나 Sn을 첨가한 시편의 경우는 이

와는 대조적으로 Sn의 함량이 많아져도 성형성을 크게 저하시키지 않았다. 하지만 대체로 Fe-Mo-Mn 계에서 높은 성형밀도를 얻을 수 있었던 것으로 보아서 Mo와 Mn을 동시에 첨가하는 것이 성형성을 가장 향상시킬 수 있는 합금조성임을 알 수 있었다.

그림 2는 동일한 성형압 700 MPa로 제조된 Fe-Mo, Fe-Mn 및 Fe-Mo-Mn 세 합금계를 1120°C 소결한 후 Si 함량 변화와 Sn 함량 변화에 따른 소결밀도를 비교하여 나타낸 그래프이다. Si 함량이 증가하면 소결밀도도 크게 저하하

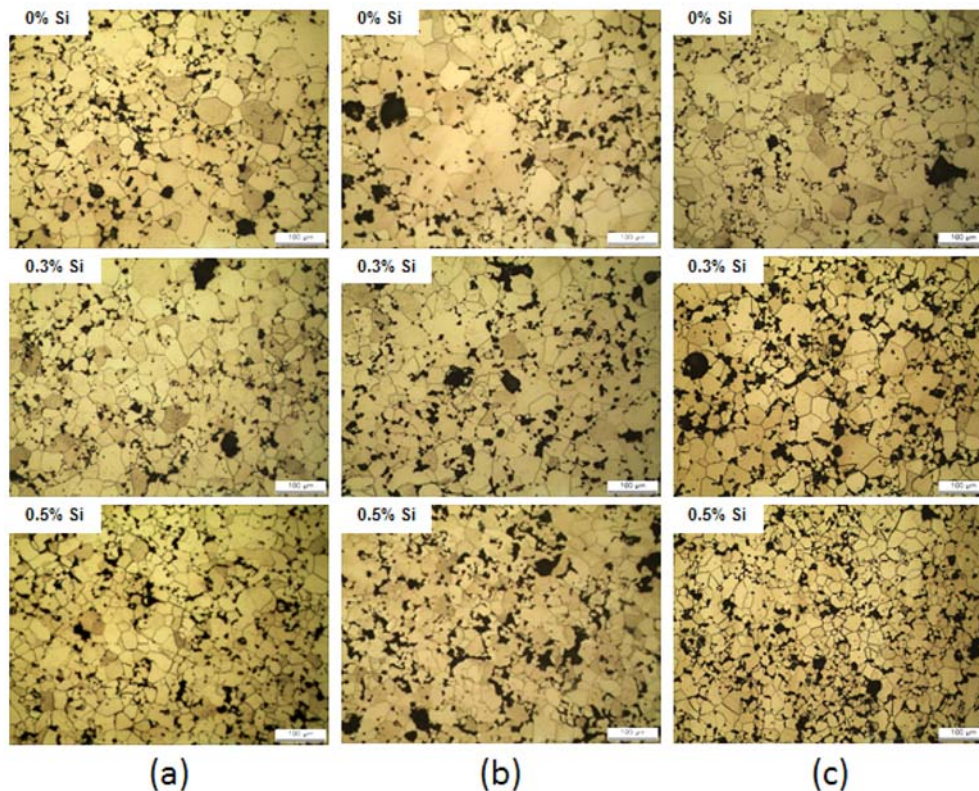


Fig. 3. Microstructures of (a) Fe-0.5Mo-0.5P-xSi, (b) Fe-0.2Mn-0.5P-xSi and (c) Fe-0.5Mo-0.2Mn-0.5P-xSi sintered at 1120°C for 30min.

였고 저하되는 쪽은 세가지 합금계에서 거의 유사하였다. 이러한 현상은 선행연구에서 Si를 첨가하여 7.0 g/cm^3 의 동일한 성형밀도를 갖도록 제조된 성형체를 소결 시에도 소결밀도는 Si 함량이 증가할수록 감소하는 결과를 얻은 바[8], 이는 Si가 체적 팽창을 일으키는 원소이기 때문에 밀도감소를 야기시켜서 Si 함량이 증가할수록 밀도 감소 폭이 더 커지는 것으로 판단된다. 반면에 Sn을 첨가한 시편의 경우 Sn의 함량이 증가할수록 소결밀도는 다소 증가하는 양상을 나타내고 있다. 이는 용점이 낮은 Sn이 액상 소결로 인해 확산속도를 증가시켜 소결을 촉진시키는 효과를 가져 올 뿐만 아니라 체적수축을 야기시키는 원소로 작용하였기 때문인 것으로 판단된다. 공통적으로 각 합금계의 소결밀도는 첨가원소와 관계없이 Fe-Mn계가 가장 낮은 것을 확인 할 수 있다. 이는 Mn 또한 치수 팽창과 함께 확산이 늦어져서 밀도가 가장 낮게 나타난 것으로 판단된다[8].

그림 3은 성형압 700 MPa로 제조된 성형체를 1120°C 소결 후 Si 함량변화에 따른 소결조직을 보여주는 그림으로, Si이 첨가되지 않았을 때 거대기공이 존재하며, 거대기공 주변에 결정립들이 크게 성장해 있는 것을 확인 할 수 있다. 이는 선행 연구에서 언급된 바와 같이 P가 액상

이 되어 빠른 확산 속도로 주변의 입자로 들어가면서 생긴 거대기공으로 사료된다. 또한 P가 산소와의 반응으로 인해 거대기공 주변에 결정립이 조대화되어 강도에 영향을 미치는 것으로 보고된 바 있다[9]. 또한 그림 3에서 보여주는 바와 같이 Fe-Mo, Fe-Mn, Fe-Mo-Mn 세 합금계 모두 Si 함량이 증가할수록 밀도가 감소하여 기공의 양이 증가하는 반면에, 결정립 크기와 기공의 크기는 감소하는 경향을 나타내고 있다. Si 원소는 린합금에 첨가 시 성형성을 저하시키는 단점을 가지고 있어 Si 함량이 증가할수록 밀도는 감소하지만, 페라이트 안정화 원소로 작용하여 함량이 증가할수록 치밀화를 향상시켜주는 역할을 하는 것으로 알려져 있다[9]. 이는 선행연구 결과 거대기공 주위의 크기가 큰 결정립에서는 P의 함량이 높게 나타나 Fe-P영역이 존재하는 것을 확인하였고, Si 함량이 증가할수록 거대기공은 줄어들며, 결정립 크기가 감소하는 결과와 일치하였다[10]. 또한 Mo와 Mn을 단독으로 첨가한 합금계에 비해 Mo와 Mn을 동시에 첨가한 합금계에서 더욱 균일하고 미세한 결정립을 나타내고 있었다. 이는 Si 첨가 시 Mo, Mn과 함께 합금화 될 경우 시너지 효과로 인해 향상된 열처리 특성을 갖는 것으로 알려져 있다[11]. 따라서 린합금에 Si 첨가 함량이 증가할수록 밀도는 감소하지

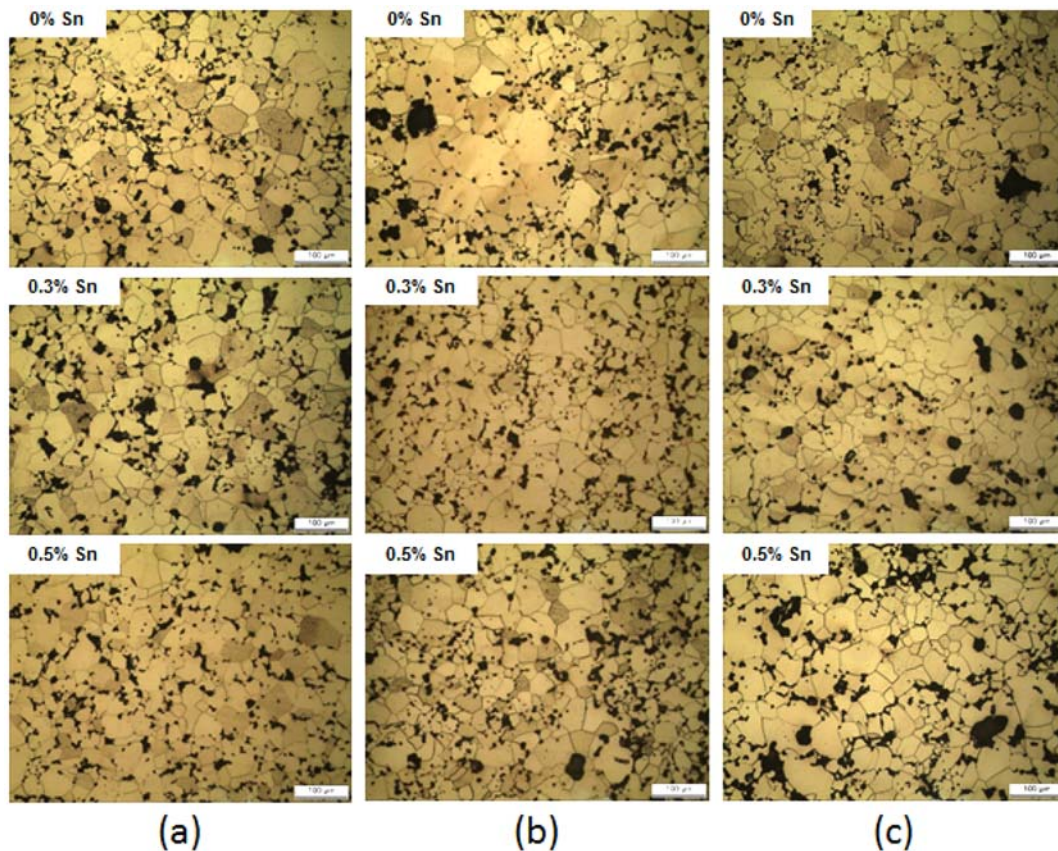


Fig. 4. Microstructures of (a) Fe-0.5Mo-0.5P-xSn, (b) Fe-0.2Mn-0.5P-xSn and (c) Fe-0.5Mo-0.2Mn-0.5P-xSn sintered at 1120°C for 30min.

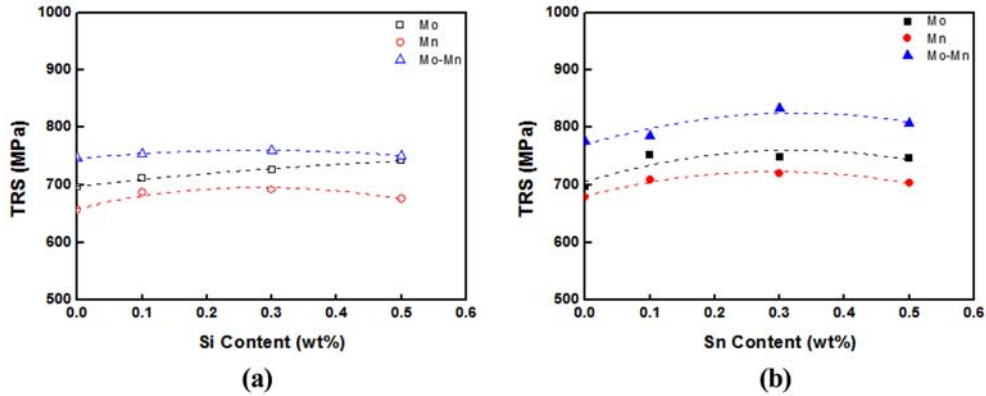


Fig. 5. TRS changes of Fe-0.5Mo-0.5P, Fe-0.2Mn-0.5P and Fe-0.5Mo-0.2Mn-0.5P with (a) Si added, (b) Sn added lean alloy.

만 반면에 소결 미세조직의 결정립 미세화 효과를 확인 할 수 있었다. 그림 4는 Fe-Mo, Fe-Mn, Fe-Mo-Mn 세 합금계에 첨가된 Sn 함량 변화에 따른 소결 조직의 변화를 보여주는 그림이다. Sn이 첨가 될 경우 함량이 증가함에 따라 뚜렷한 밀도의 변화나 기공의 변화 그리고 결정립의 크기변화가 관찰 되지 않았다. 전반적으로 Sn의 첨가는 성형성을 증가시켜서 성형밀도 및 소결밀도는 증가시킬 수 있었으나 소결조직에 크게 영향을 주지는 않는 것으로 사료된다.

그림 5는 동일한 성형압 700 MPa로 제조된 성형체를 1120°C 소결 후 (a)는 Si 함량변화, (b)는 Sn 함량변화에 따른 TRS 강도 그래프이다. 공통적으로 강도 값은 Fe-Mo-Mn, Fe-Mo, Fe-Mn 합금계 순으로 높은 강도값을 나타내고 있다. 이는 소결밀도와 비교했을 때, 밀도에 비례하여 강도값이 증가하는 것으로 생각된다. 또한 Mo와 Mn을 단독으로 첨가하는 것 보다는 Mo와 Mn을 동시에 첨가했을 때 균일하고 미세한 조직을 얻을 수 있었고 이로 인해 높은 강도 값을 나타내는 것으로 판단된다.

그림 5의 (a)에서 보여주는 바와 같이 Si를 첨가한 경우 Si 함량이 증가할수록 소결밀도는 감소했지만 강도 값은

다소 증가하거나 일정수준을 유지하였다. 이는 선행연구에서 Si 함량이 증가하게 되면 체적 팽창으로 인하여 밀도와 연신율은 감소하지만, 경도와 인장강도 등 소결강의 기계적 특성을 향상시킨다는 연구결과와 일치함을 나타내고 있다[12]. 또한 P와 Si가 함께 첨가되어 P의 산소와의 반응을 억제시켜 입계취성을 억제시켜 일정한 기울기의 강도 값을 나타내는 선행 연구결과와 일치하였다[8].

그림 5의 (b)와 같이 Sn을 첨가한 합금의 경우는 Si를 첨가한 경우 보다는 TRS값이 다소 높아졌는데 이는 소결 밀도의 상승에 따른 효과인 것으로 생각된다. 선행 연구자들에 의하면 Sn을 첨가한 합금은 1100°C 부근 온도에서 Sn이 2% 이상 첨가 되어야 완전한 α상이 생성되어 높은 강도를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다[13]. 그러나 Si와 Sn을 각각 0.5% 첨가한 시편의 X선 회절 패턴 결과 그림 6에서 보여주는 바와 같이 Si와 Sn을 첨가한 경우 모두 완전한 αFe 상이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

본 실험에서는 P를 0.5%로 고정하였으므로 Sn과 P를 동시에 첨가 시 γ 영역을 감소시키고 Sn을 소량 첨가하여도 완전한 α 상을 생성할 수 있는 것으로 판단되며, Sn 첨가량이 증가할수록 BCC 영역이 확대되어 완전한 alpha 상

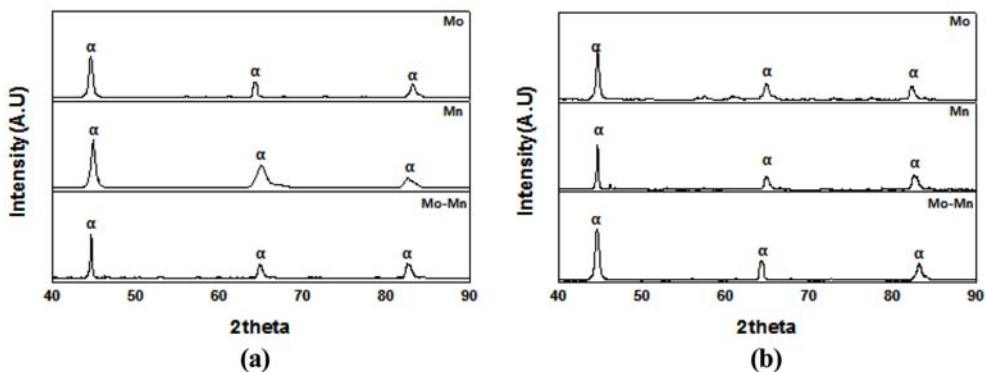


Fig. 6. X-ray diffractograms of (a) 0.5%Si and (b) 0.5%Sn added Fe-0.5Mo-0.5P, Fe-0.2Mn-0.5P and Fe-0.5Mo-0.2Mn-0.5P alloys.

Table 2. Maximum P-contents in wt% for alpha phase sintering for different Sn and Si contents by ThermoCalc. ((a) Fe-0.5%Mo-0.5%Si-X%Sn-P, (b) Fe-0.5Mo-0.5Sn-X%Si-P)

Sn Content	X1	X2
0	0.22	0.50
0.25	0.18	0.42
0.5	0.13	0.35
0.75	0.09	0.28
1.0	0.00	0.14

(a)

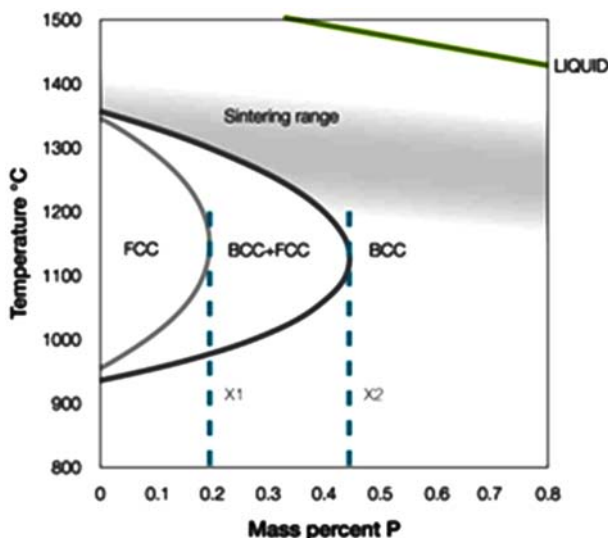
Sn Content	X1	X2
0	0.22	0.50
0.2	0.18	0.42
0.4	0.13	0.35
0.6	0.09	0.28
0.8	0.05	0.21
1.0	0.00	0.14

(b)

이 형성될 가능성이 높아지게 된다. 즉, 조밀화를 촉진 시킬 수 있는 목적으로 첨가된 Sn이 상의 변화에는 크게 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었고, 다만 소결거동을 촉진시키는 효과보다는 성형밀도를 향상시키는 원소로 작용하여 조밀화를 촉진시키는 효과를 볼 수 있었다.

린합금에 성형 및 소결밀도에 상반되는 영향을 주는 Si와 Sn을 동시에 첨가할 경우에도 기계적강도를 더 향상시킬 수 있는 α 상이 형성될 수 있는지 여부를 확인하기 위하여 Mo, Mn 및 P가 첨가된 합금에 Si와 Sn을 동시에 첨가한 조성으로 ThermoCalc를 이용하여 분석을 실시하였다. 표 2는 Mo, Mn 및 P와 함께 첨가된 합금조성에서 Si 및 Sn 함량변화에 따른 상태도의 변화와 상변화에 따른 조성변화를 보여주는 ThermoCalc 분석 결과이다.

표 2의 합금조성은 선행연구 결과를 바탕으로 P에 의한 입체취성과 산소와의 반응을 억제하기 위해 P는 0.5%로 고정하였을 때, 조성 X1은 초기 α 상이 생성되는 조성이며, X2는 완전한 α 상이 생성되는 조성으로 Si 또는 Sn 동시 첨가량이 증가함에 따라 두 경우 모두 X1 및 X2 값이 낮아짐을 알 수 있었다. 이는 Sn 또는 Si의 함량이 증가하게 되면 그림 7에서 보여주는 X1과 X2의 값이 낮아져서

**Fig. 7. Fe-P-1.0%Mo phase diagram calculated by ThermoCalc [7].**

FCC(γ 영역)이 줄어들고 BCC(α 영역)이 확대되는 것을 의미하는 것으로, Sn과 Si이 동시에 첨가될 경우 린합금의 완전한 alpha phase sintering에 의한 강도를 더 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

동일한 성형압으로 성형한 Fe-(Mo,Mn)-P계 lean alloy의 조직 특성 및 강도에 미치는 Si 및 Sn의 영향에 대한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

동일한 성형압으로 성형 시 Si 함량이 증가할수록 성형성이 저하되어 성형밀도 및 소결밀도는 감소하였다. 반면 Sn 함량이 증가하여도 일정 수준의 밀도를 유지하는 것으로 보아 성형성은 Si를 첨가한 경우보다는 양호하였다. 그러나 소결 조직을 비교해 볼 때, Si는 기공의 크기와 결정립의 크기를 미세화시키는 역할을 하지만 Sn은 소결조직 즉 기공의 크기나 결정립의 크기에 거의 영향을 주지는 않고, Sn 첨가로 γ 영역을 감소시키고 완전한 α 상을 생성시켜서 기계적 강도를 다소 향상시키는 효과를 얻을 수 있었다.

또한 ThermoCalc 분석 결과 린합금에 Sn과 Si를 동시에 첨가하면 완전 α 형성과 성형 및 소결 밀도향상을 꾀할 수 있을 것으로 기대된다.

References

- [1] R. Oro, M. Campos, JM. Torralba and C. Capdevila: Powder Metall., **55** (2012) 294.
- [2] G. Schlieper and F. Thummler: Powder Metallurgy International, **172** (1979) 174.
- [3] F. Castro, M. Sarasola, S. Sainz and T. Gomez-Acebo: Progress in Powder Metallurgy, **534** (2007) 705.
- [4] P. Beiss: Advances in Powder Metallurgy & Particulate Material, **1** (2006) 14.
- [5] V. Vassileva, D. Krecar, C. Tomastik, Ch. Gierl-Mayer, H. Hutter and H. Danning: Powder Metall., **15** (2015) 37.
- [6] C. Schade, T. Murphy, A. Lawley and R. Doherty: Powder Metall., **49** (2013) 15.

- [7] Jens Rassmus, Anna Larsson and Heike Grosser: PIM International, **5** (2011) 84.
- [8] W. Y. Jung, J. U. Ok, D. K. Park and I. S. Ahn: J. Korean Powder Metall. Inst., **24** (2017) 400.
- [9] B. Lindsley, R. Lawcock, A. Lawley and P. J. McGeehan: Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials., **7** (2008) 17.
- [10] W. Y. Jung, D. K. Park, B. H. Ko, J. W. Park and I. S. Ahn: J. Korean Powder Metall. Inst., **23** (2016) 397.
- [11] F. Castro, S. Sainz, B. Lindsley and W. B. James: Powder Metall., **29** (2007) 304.
- [12] C. Schade, T. Murphy, A. Lawley and R. Doherty: International Journal of Powder Metallurgy, **48** (2012) 6.
- [13] T. Kono: Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, **25** (1978) 13.