

論 文

鑄鐵粉末의 燒結性에 미치는 酸化鐵 添加의 效果

김형수*, 김철범**, 나형용**

The Effect of Fe-Oxide Addition on the Sintering Properties of Cast Iron Powder

Hyung-Soo Kim*, Chul-Bohm Kim**, Hyung-Young Ra**

Abstract

In order to lower the carbon content of sintered products below the solubility of austenite, Fe-oxide was added to cast iron powder of which matrix was pearlite. And the effects of it on some sintering properties and mechanical properties were investigated.

Roughly speaking, the linear shrinkage, density, and tensile strength of sintered properties increased as the sintering temperature became higher, the size distribution of powder became finer, and the amount of Fe-oxide added became less. The maximum tensile strength of sintered products was 78kgf/mm² more or less, of which carbon content was 1.4% and sintering temperature was 1180°C.

1. 서론

주철분말 소결체는 높은 강도, 분말제조 용이성, 그 밖의 여러가지 이점¹⁾ 때문에 최근 주목을 받고 있으며, 따라서 이에 대한 연구²⁻¹⁴⁾가 많이 진행되어 왔다. 앞서 수행된 몇 가지 연구 결과²⁻⁴⁾에 의하면 주철분말 소결체의 기계적 성질은 흑연의 형상, 특히 구상화 여부에 큰 영향을 받으며, 이것은 소결체의 전탄소량에 의하여 결정되는 것으로 나타났다. 즉, 소결체의 전탄소량이 γ 상의 고용한도 이하일 경우에는 소결중에 흑연이 모두 γ 상중에 고용되지 못한 흑연이 남아 있게 되어 기계적 성질에 악영향을 미치게 된다.

한편 이제까지의 주철분말의 탄소량 저감은 주로 기계적인 파쇄 및 탈흑연에 의하여 이루어져 왔으나 주철분말 입자내의 흑연은 제거하기가 불가능하며, 특히 모재주철의 기지조직이

pearlite인 경우는 기지조직내에 상당량의 탄소가 존재하여 전탄소량을 γ 상의 고용한도 이하로 감소시키기가 대단히 어려웠다. 따라서 기지조직이 pearlite인 주철분말의 경우는 다른 방법에 의한 추가적인 탈탄이 필요하다. 이러한 추가적인 탈탄처리에 대한 연구의 예로는 녹생성 처리 및 이의 환원에 의한 주철분말의 탈탄⁴⁾, 산화철 분말과의 혼련 및 γ 상 영역 이하에서의 가열에 의한 주철분말의 탈탄⁵⁾ 등을 들 수 있으나 그 처리과정이 대단히 번잡한 등의 문제가 있다. 이러한 처리의 번잡성을 피하기 위하여 본 실험에서는 탈탄처리제로서 산화철을 사용하는 한편 별도의 환원과정이 없이 소결을 하고자 시도하였다. 즉, 주철분말에 산화철을 첨가하여 성형 및 소결함으로써 산화철 중의 산소와 주철분말 중의 탄소와의 반응에 의한 탈탄반응과 함께 소결이 진행되게 하는 방안에 대하여 연구·검토하였다.

* 동양공업전문대학(Dong yang Technical collage)

** 서울대 금속공학과(Dept. of Metal. Eng. Seoul University)

Table 1. Chemical composition of mother cast iron. (wt %)

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu
wt. %	3.31	2.06	0.67	0.10	0.07	0.29	0.21

2. 실험방법

본 실험에 사용된 시료는 Table 1에 표시된 바와 같은 화학성분을 가진 모재주철의 절삭칩을 파쇄한 것으로서 탈흑연처리 후의 탄소량은 2.7% C내외이었다. 탈흑연처리한 주철분말은 분급한 후 소정의 입도분포가 되도록 혼합하였다. 첨가한 산화철로는 500mesh이하의 Fe₂O₃과 Fe₃O₄를 사용하였으며, 이들을 먼저 첨가하여 잘 혼합한 다음 0.5%의 스테아린산 아연을 혼합하였다. 각 시료의 목표 탄소량은 각각 1.0%, 1.4% 및 1.8%이며, 산화철의 첨가량은 주철분말의 탈탄 및 산화철의 환원반응이 C+O=CO의 반응에 의하여 진행된다는 가정하에 化學量論적으로 계산한 것이다. 그리고 주철분말, 산화철 및 스테아린산 아연의 혼합은 V-blender로써 24시간 실시하였다.

조제된 시료는 10.2×56.0mm의 직사각형 공간을 가진 금형중에서 8ton/cm²의 압력으로 성형하였다. 각 성형체는 600℃에서 30분간 가열하여 스테아린산을 제거한 다음 10⁻²mmHg의 진공 분위기에서 각각 1160℃, 1180℃ 및 1200℃에서 1시간 동안 소결하였다. 단, 여기서의 소결시간은 소결온도에서의 전체 유지시간중 탈탄시간을 제외한 시간만을 의미하며, 탈탄시간은 반응가스의 방출이 완료되는 시점까지의 시간으로 정하였으며 이것은 Geissler 관에서의 방전여부로서 판단하였다. 실제 실험에 있어서의 탈탄시간은 탄소량에 따라 대체로 60분, 45분, 30분 정도였다. 소결시의 熱履歷曲線은 Fig. 1과 같다.

한편 시료분말의 입도분포 및 탄소량은 Table 2와 같다. 실험은 주로 반응가스의 방출을 돕기 위하여 230mesh 이하의 미세분말을 제거한 시

료 1에 대하여 실시하였으며 나머지 시료는 입도분포의 영향을 조사하기 위한 것으로서 시료 번호가 클수록 입도분포가 작다. 즉, 시료 2는 230-270mesh의 분말을 첨가, 시료 3은 여기에 270-325mesh의 미세분말을 첨가, 시료 4는 70-100mesh의 조대한 분말의 양을 감소시킨 것이다. 입도분포의 영향 조사는 모두 목표 탄소량 1.4% C를 목표로 Fe₃O₄를 첨가하여 1180℃로 소결한 시편에 대하여 실시하였다.

각 시편은 성형, 스테아린산 아연의 제거, 소결 전후에 치수와 중량 및 밀도를 측정하였다. 이 때 시편의 길이는 digital vernier calipers로써 1/100mm까지, 다른 치수는 micrometer로써 1/1000mm까지 측정하였으며, 중량은 1/1000 gr까지 측정하였다. 또한 제조된 소결체는 기계 가공하여 ANSI/ASTM E8-79a에 규정된 소

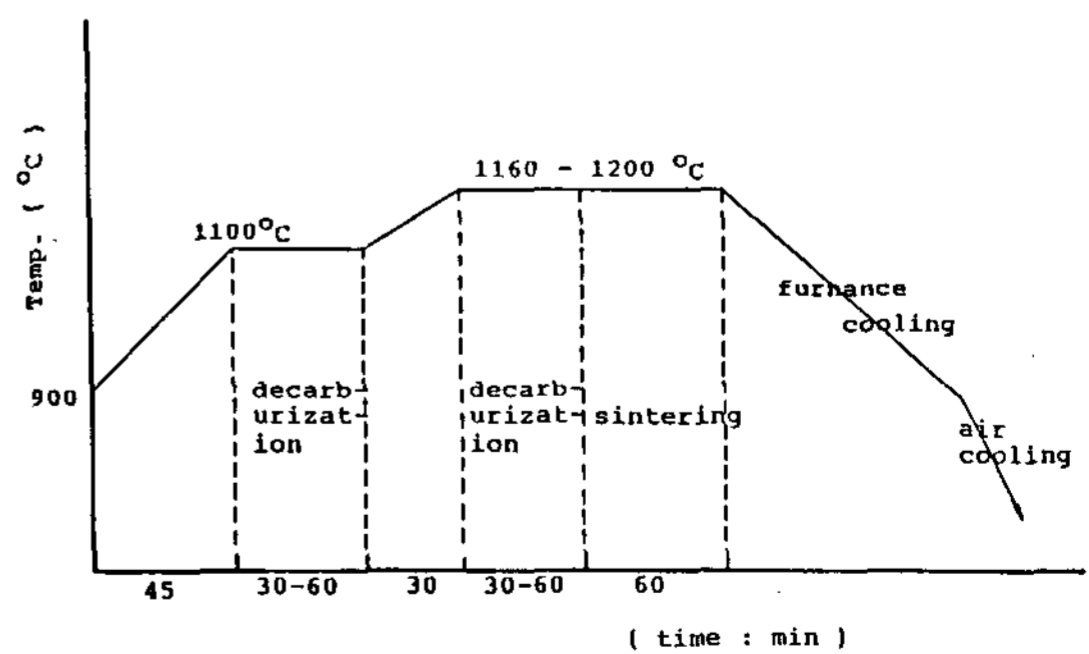


Fig 1. Thermal history of sintered products

Table 2 Size distribution and carbon content of samples

Sample \ mesh	70 — 100	100 — 140	140 — 200	200 — 230	230 — 270	270 — 325	Carbon Content (%)
1	35.0	43.0	15.0	6.0	—	—	2.75
2	32.0	40.1	14.2	7.5	6.5	—	2.71
3	32.2	40.1	14.2	5.5	4.5	3.5	2.68
4	22.2	40.1	17.7	8.5	6.5	5.0	2.63

형 인장시편의 비례시편(직경 6mm)을 만들어 인장시험을 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 소결체의 탄소량, 중량 감소율, 수축률 및 밀도

소결체의 실제 탄소량은 목표 탄소량이 1.0% 및 1.4%인 경우에는 서로 잘 일치하였으나, 목표 탄소량이 1.8%인 경우에는 실제 탄소량은 1.6% 정도로 나타났다. 이것은 목표 탄소량 1.8%인 소결체의 경우에는 소결온도 부근에서 γ 상 중에 고용되지 못한 흑연이 잔류하게 되고 이들 유리탄소는 γ 상 중의 고용탄소에 비하여, 반응가스의 방출시 함께 빠져 나가거나 진공 분위기와는 큰 농도차이로 인한 확산방출되기 쉽기 때문으로 추정된다.

Fig. 2는 시료1의 소결에 있어서 스테아린산 아연을 제거하고 난 다음의 중량에 대한 소결

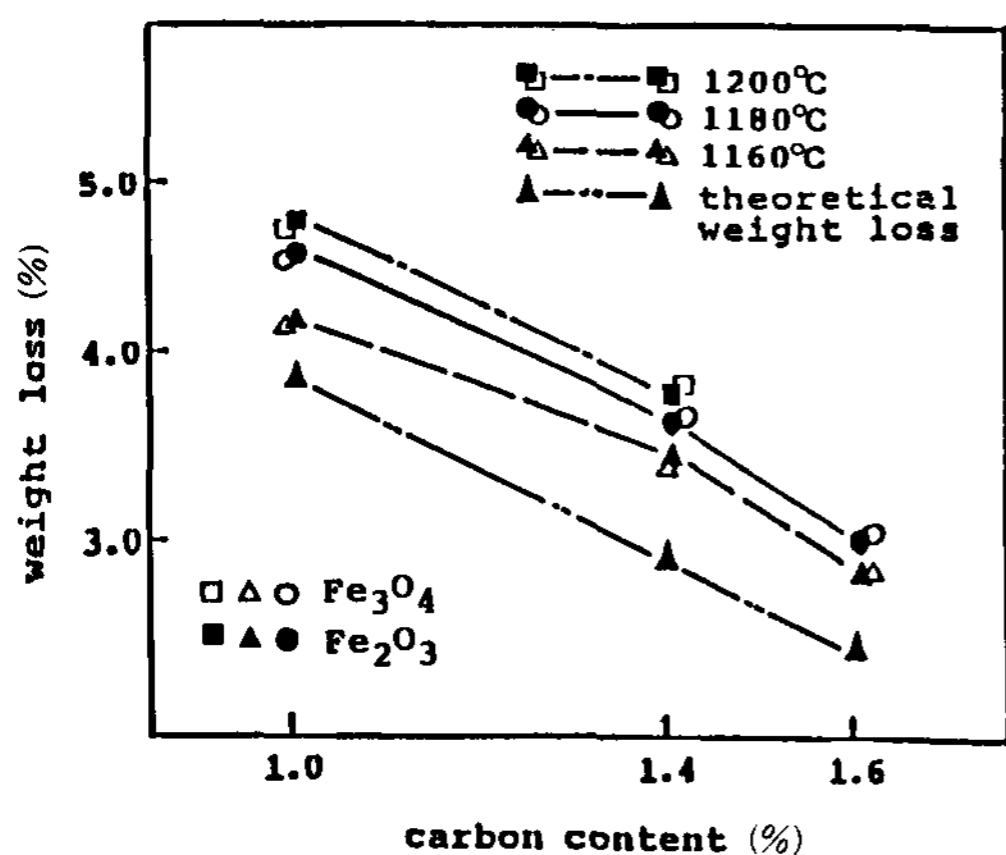


Fig 2. Weight loss of sintered products of sample 1

체의 중량 감소율을 표시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 중량감소율의 첨가 산화철의 종류에 따른 차이는 인지하기 어려울 만큼 극히 미미하였다. 측정된 중량 감소율은 $C+O=CO$ 의 반응에 의하여 계산한 이론치에 비하여 상당히 높았는데, 이것은 미제거된 스테아린산 아연의 증발, 흑연의 확산방출, 반응가스의 방출 압력에 의한 미세한 산화철 또는 주철분말 입자의 방출 등이 그 주된 원인으로 생각된다.

소결체의 치수변화는 산화철의 종류에 따라서는 거의 차이가 없었다. Fig. 3은 시료1을 소결하였을 때의 수축률을 표시한 것으로서, 소결

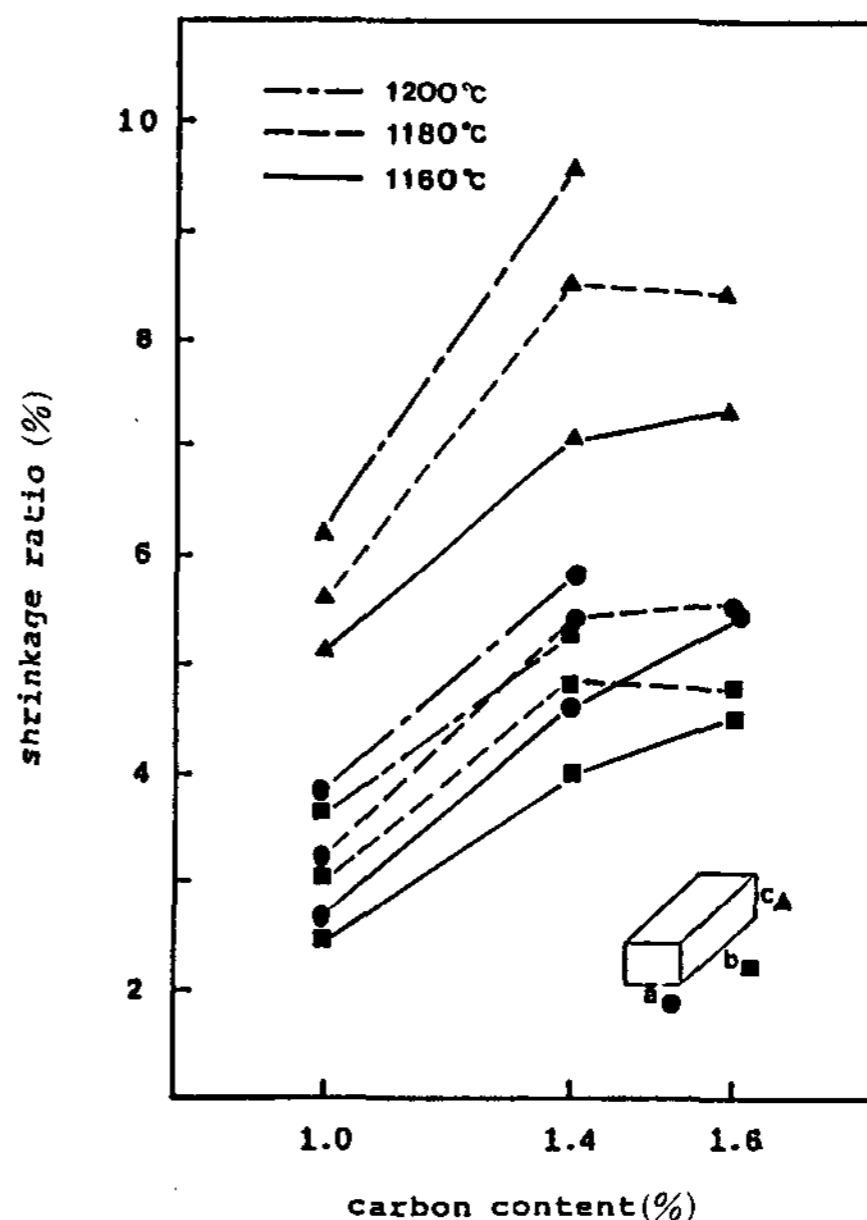


Fig 3. Dimensional changes in each direction of sintered products (Fe₂O₃ or Fe₃O₄ added sample 1

온도가 높을수록 그리고 산화철의 첨가량이 적을수록 수축률이 증가함과 산화철의 종류에 따른 차이가 거의 없음을 알 수 있다. 산화철의 첨가량이 가장 많은 1.0% C의 소결체의 경우, 다른 두 경우에 비하여 수축률이 작았다. 이것은 첨가된 산화철의 양이 많음으로 인하여 미환원된 산화물이 남아 있거나, 환원이 완료되는데 긴 시간이 요하게 되어 소결의 진행이 어려워지기 때문으로 추정된다. 한편 그림에서 가압방향으로의 수축률이 나머지 두 방향에 비하여 큰 것은 Fe계 소결체에 있어서는 일반적인 현상으로서, 黒木 등에 의하면 성형 후 압력제거시의 spring back^{15, 16}이나 윤활제 제거시의 팽창과 거의 비례관계가 있다¹⁷고 한다. 본 실험에서는 윤활제 제거시 팽창이 큰 가압방향이 다른 두 방향에 비하여 수축률이 크게 나타났으며 이 결과는 黒木 등의 결과와 일치한다. 그러나 산화철의 첨가량이 많은 시편 특히, 1.0% C의 경우는 Fig. 4에 표시된 바와 같이 윤활제인 스테아린산 아연 제거시의 팽창률이 가장 큼에도 불구하고 소결시의 수축률은 다른 경우에 비하여 더 작게 나타났다. Fig. 4를 보면 윤활제 제거시 성형체의 팽창률은 길이나 폭 방향은 산화철 첨가량에 무관하나 가압방향인 높이의 팽

창률은 산화철 첨가량이 많을 수록 커짐을 알 수 있다. 이것은 입자가 미세한 산화철이 많이 첨가되면 발생가스의 방출이 어렵게 되어 背壓이 높아지기 때문으로 생각된다. 윤활제 제거시의 팽창에 의한 밀도의 감소는 Fig. 5에서도 볼 수 있다.

Fig. 5는 시편의 각 공정에서의 밀도를 표시한 것으로서 성형체의 밀도는 5.8-6.0 gr/cm³ 정도로 비교적 낮았으며 산화철의 첨가량이 많을수록 그 값이 작았다. 이것은 산화철의 밀도가 주철분말에 비하여 작기 때문일 것이다. 또 소결체의 밀도는 소결온도가 높고, 첨가된 산화철의 양이 적은 시료일수록 증가하여 1200°C에서 소결한 1.4% C의 소결체의 경우는 최고 7.1gr/cm³에 이르렀다. 탄소량이 1.0%인 시료가 다른 두 경우에 비하여 밀도가 현저하게 떨어지는 것은, 앞서 언급한 작은 수축률과 함께, 산화철의 첨가량이 많은 경우에는 소결이 진행되기 어렵다는 것을 의미하며, 이것은 소결체 중에 미환원된 산화물이 존재하기 때문으로 추정된다.

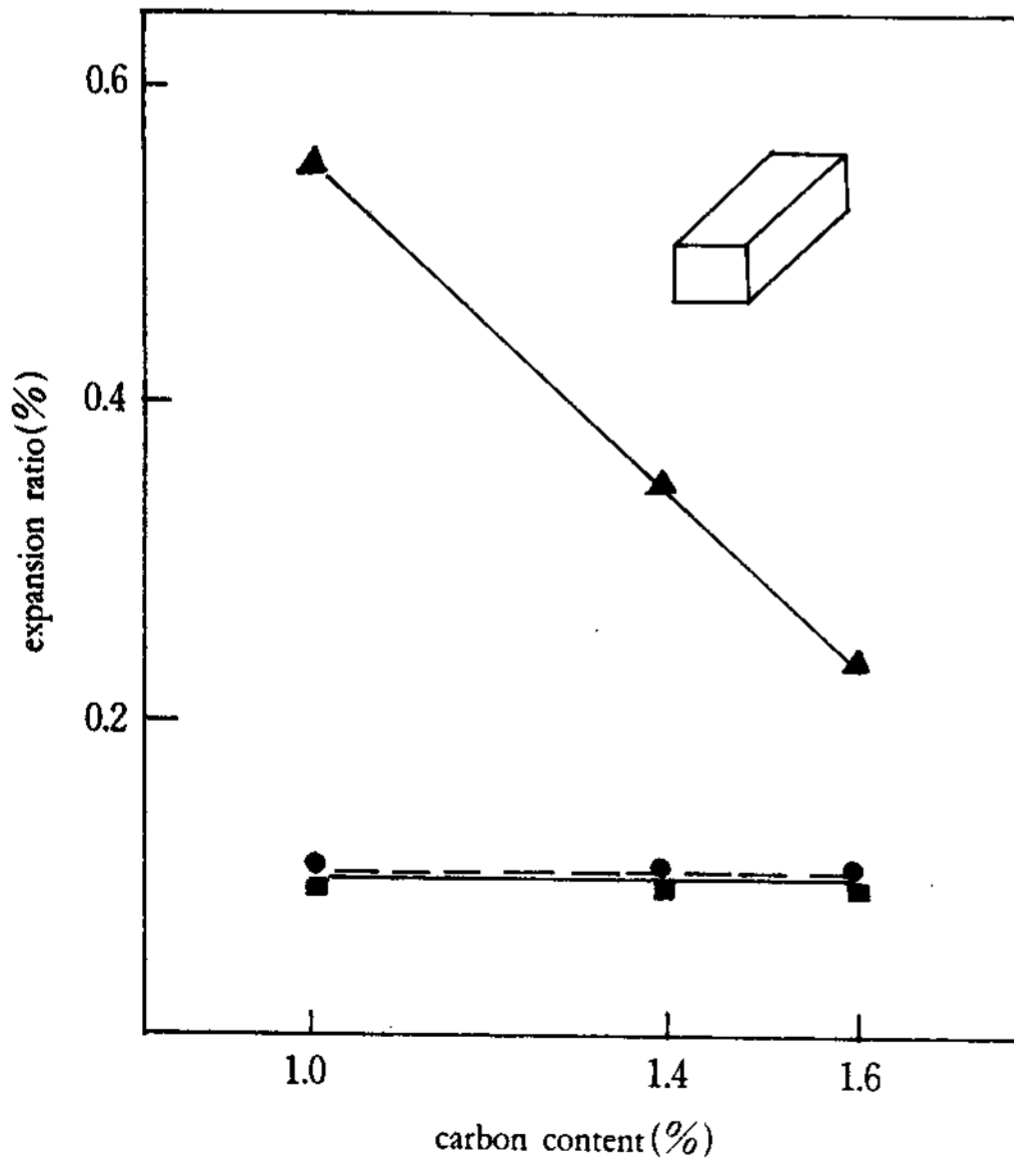


Fig 4. Linder expansion ratio of de-waxed compacts of sample 1

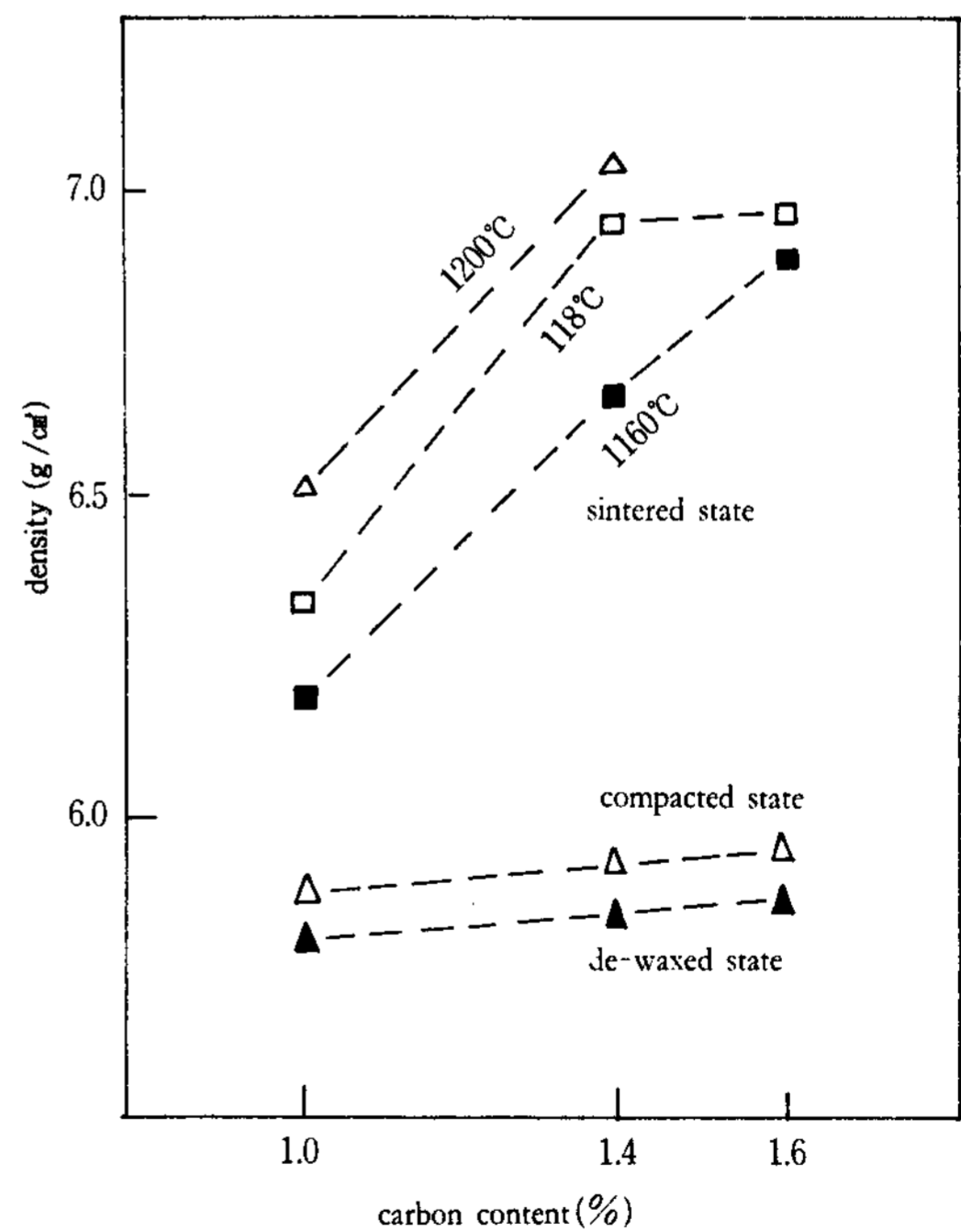


Fig 5. Density of sintered products of Fe₂O₃ or Fe₃O₄ or added sample 1 at each process

3-2 기계적 성질

소결체의 인장강도는 Fig. 6에 표시된 바와 같이 첨가한 산화철의 종류에 따른 차이는 거의 없었으며, 대체적으로 소결온도가 높을수록 그 값이 컸다. 또 인장강도는 산화철 첨가량에 따라 탄소량 1.0%와 1.4%사이에서는 모든 소결온도에서 급격히 증가하였다. 그러나 1.4%와 1.6% 사이에서는 소결온도가 1160°C인 경우에는 완만하게 증가하여 1.6%C에서 최대값을 나타내었으며, 1180°C에서 소결한 경우에는 1.4%C에서 최대값을 나타내고 그 이상에서는 상당히 감소되는 경향을 보였다. 이것은 1.6%C의 경우 액상선이 1180°C 이하이어서 부분적인 용해가 일어났기 때문으로 추정되며, 이런 현상은 Fig. 3과 Fig. 5에 표시된 수축률과 밀도에도 나타나 1.4%와 1.6%사이에서 그 증가율이 미소하거나 오히려 감소하는 현상을 보이고 있다. 그리고 1.0%C의 소결체의 경우 전체 가열시간은 가장 긴데도 불구하고 인장강도가 현저하게 낮은 것은 앞에서 언급한 바와 같이, 탄소함량에 비하여 너무 많은 산소량 때문에 산화물의 환원이 충분히 진행되지 못하여 결과적으로 소결이 잘 되지 못하였기 때문으로 추정된다.

한편 이러한 인장강도 값의 경향은 Fe-흑연계 소결체의 경우와는 상당히 다른 결과로서 Gummerson¹⁸⁾ 등의 연구에 의하면 이 경우에는

공석조성 부근인 0.85%C까지는 강도가 서서히 증가하다가 그 후는 급격히 감소된다고 하며, 이것은 기공과 기공사이를 연결하는 결정립계를 따라 初析 시멘타이트가 석출되어 존재하기 때문으로 추정하였다. 그러나 본 실험에서는 모재주철 중의 Si의 영향으로 초석 시멘타이트가 석출하지 않는다는 점, 유리흑연은 기공중에 우선 석출하므로 양이 적을 경우는 소결체의 강도에 악영향을 끼칠 가능성이 적다는 점, 그리고 산화철 첨가량이 적을 수록 산화물의 환원이 용이할 것이라는 점 등으로 부터 공석조성을 지나서도 강도가 계속 증가하는 이유를 추정할 수 있다. 그러나 물론 탄소량이 γ 상의 탄소용한도 이상으로 되어 유리흑연이 기공 이외의 지지조직 중에 많이 존재하게 되면 강도는 다시 감소하게 될 것으로 추정된다. 전반적으로 인장강도의 소결온도, 탄소량 및 산화철의 종류에 따른 경향은 소결체의 수축률이나 밀도와 상당히 유사하여 잘 일치하여 이들 상호간에 대단히 밀접한 관계가 있음을 나타내고 있다. 한편 소결체의 경도는 Hv 130-270정도, 그리고 연률은 0.8-2.7% 정도로서 인장강도가 큰 시료일수록 그 값이 컸다. 이것은 인장강도가 큰 시료일수록 밀도가 높고 기공률이 낮기 때문으로 추정된다.

3-3 주철분말의 입도분포의 영향

Fig. 7은 주철분말의 입도분포에 따른 몇 가지 소결성의 변화를 표시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 소결체의 수축률, 밀도, 인장강도는 입도분포가 미세할 수록 그 값이 컸으며, 인장강도의 최대치는 78kgf/mm² 내외로서 시료 4에서 얻어졌다. 입도분포의 미세화에 따른 이들 세 성질의 증가량은 시료1과 시료2 사이에서 가장 컸으며, 시료3과 시료4사이에서 가장 작았다. 이것은 이들 소결성에 미치는 영향은 230-270mesh의 미세분말의 첨가, 그 다음은 270-325mesh의 미세분말의 첨가효과가 크며, 70-100mesh의 조대분말의 감소는 미세분말 첨가에 비하여 그 효과가 그다지 크지 않음을 말해주고 있다. 이러한 현상은 입도분포가 미세해지면 분말입자의 표면적이 넓어져 산화철 분말과 주철분말 입자의 접촉면적이 넓어지는 한편 탄소의 확산도 용이해져 결과적으로 환원반응이

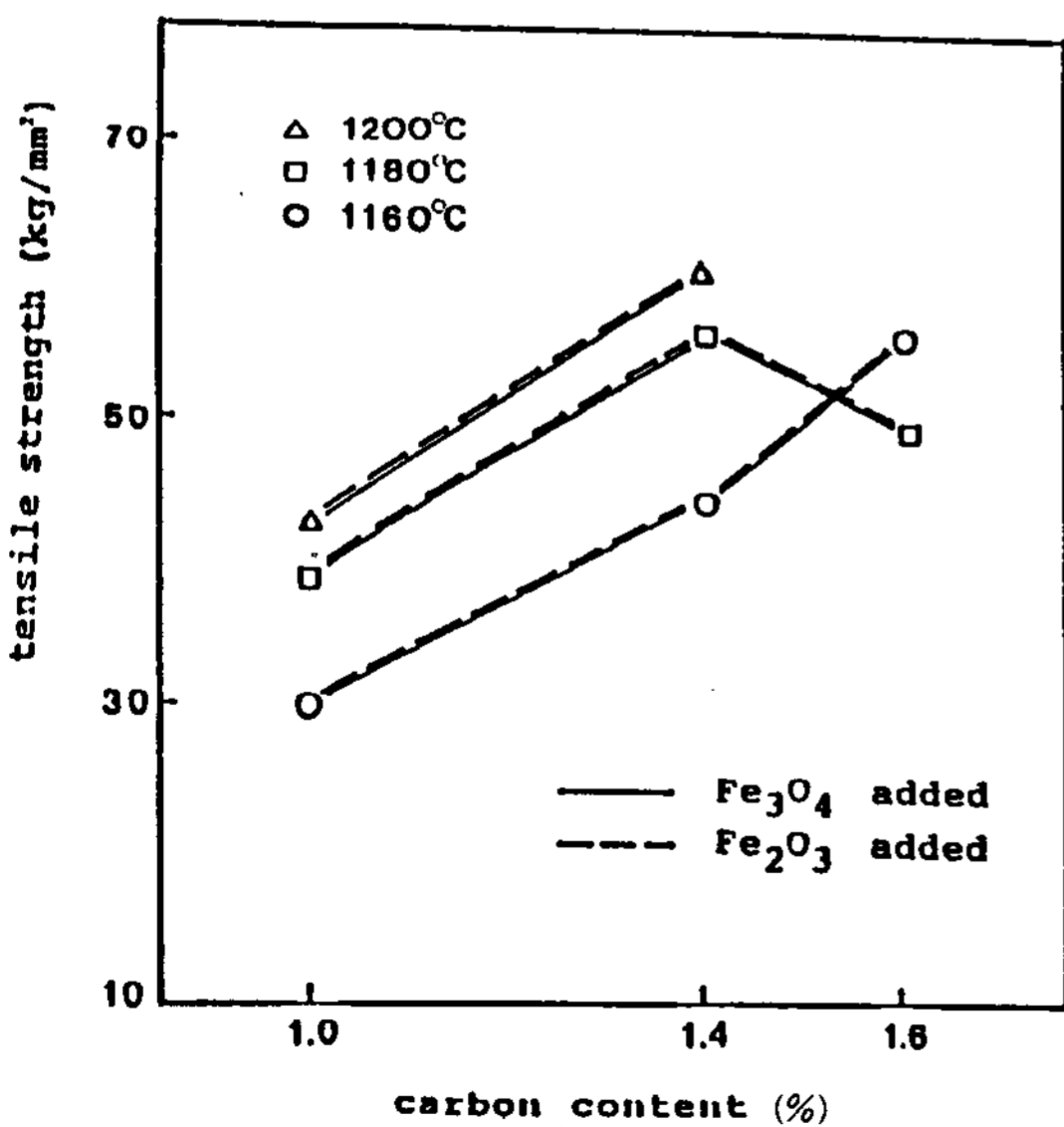


Fig. 6 Tensile strength of sintered products,

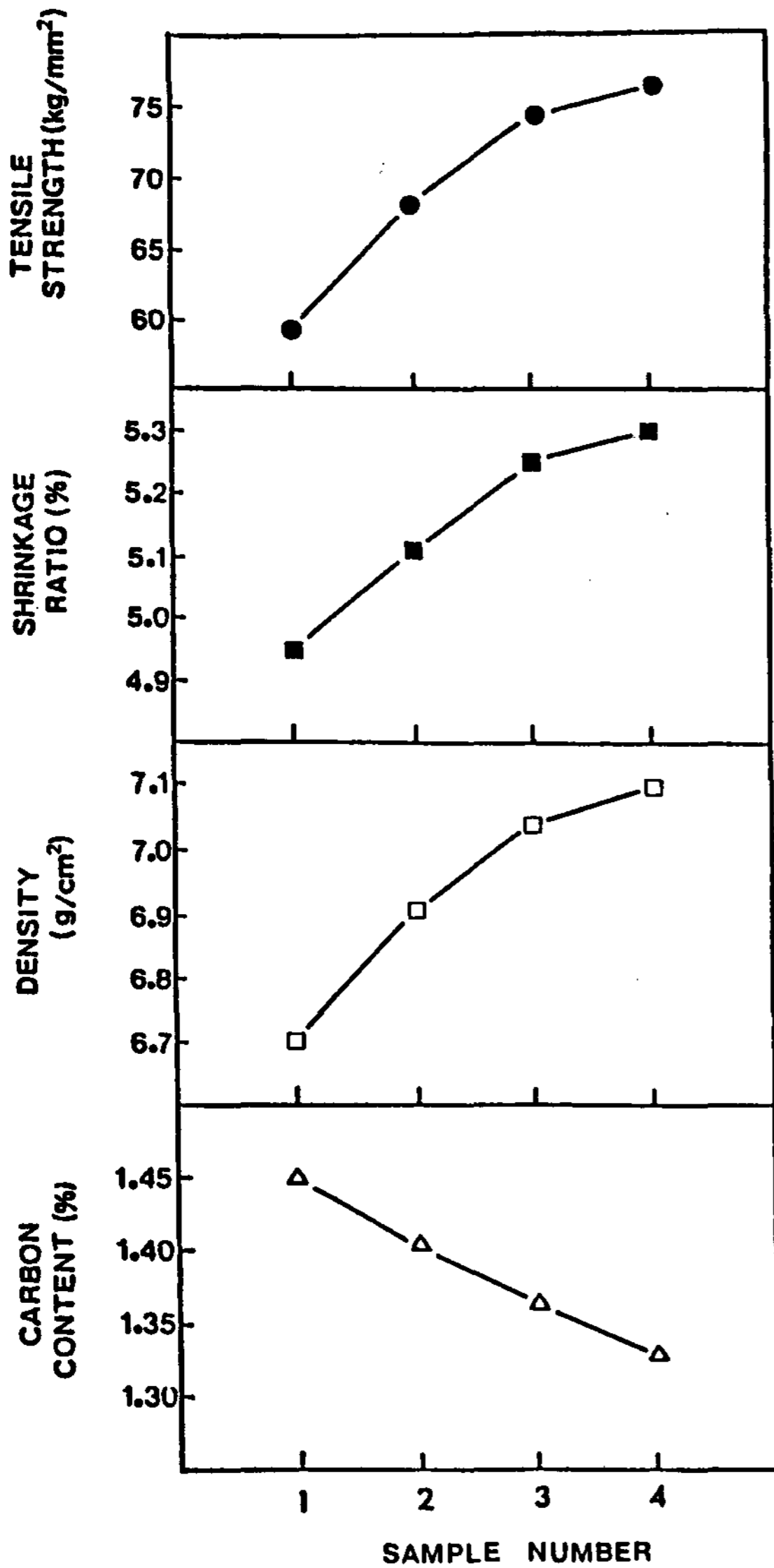


Fig 7. Effect of size distribution on some sintering properties of sample 4

더욱 빠른 속도로 진행되기 때문으로 생각된다. 또한 미세한 분말이 첨가되면 분말사이의 공간이 작아지게 되고, 이에 따라 여기에 들어가게 되는 산화철 입자들의 덩어리들도 그 크기가 작아지게 되어 결과적으로 산화철 전체가 환원되기가 쉬워지게 되는 것도 큰 요인의 하나로 추정된다. 물론 금속분말의 소결에 있어서 입도분포의 미세화가 소결성에 미치는 이러한 효과는 일반적¹⁶⁾이기는 하나 본 실험의 경우는 산화물이 환원되지 않고는 소결이 진행되기가 어렵

다는 점을 감안한다면 입자분포의 미세화가 미치는 영향은 더욱 클 것으로 생각된다. 한편 Fig. 7을 보면 수축률, 밀도, 인장강도 등의 변화양상이 거의 비슷하여 이들 상호간에는 비례관계가 있음을 알 수 있으며, 이것은 Fig. 4, Fig. 5 및 Fig. 6을 비교해 보아도 인지할 수 있다.

또 Fig. 7에는 입도분포가 미세해짐에 따라 탄소량이 감소하는 것으로 나타나 있다. 이것은 각 시료들이 탄소량 2.75%인 시료 1을 기본으로 하고 여기에 미세한 입자를 첨가하거나 조대한 입자를 감소시켰기 때문에 일어나는 현상으로 생각된다. 즉 미세하게 파쇄할수록 흑연의 탈락이 많이 일어나 분말 자체의 탄소량이 감소되어 결과적으로 소결체의 탄소량이 감소하게 되는 것이다. 이 결과는 Table 2에 표시된 시료의 탄소량과 그 경향이 일치한다.

4. 결 론

Pearlite계 주철분말에 Fe₂O₃ 또는 Fe₃O₄를 첨가한 후 1160°C, 1180°C 및 1200°C에서 1시간 동안 진공소결하여 1.0%C, 1.4%C 및 1.6%C의 소결체를 얻었으며, 이들 및 입도분포를 변화시킨 네 가지 소결체에 관하여 그 소결성과 여기에 미치는 입도분포의 영향을 조사·연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 성형체의 스테아린산 아연 제거시의 팽창 및 소결시의 수축률은 가압방향이 다른 두 방향에 비하여 훨씬 컸다. 그러나 전자는 1.0%C의 소결체에서 가장 컸으나, 후자는 1.4%C 또는 1.6%C의 것이 가장 컸다.

2. 소결체의 수축률, 밀도 및 인장강도는 첨가한 산화철의 종류에는 무관하였으며, 그 첨가량이 적을수록, 소결온도가 높을 수록, 그리고 주철분말의 입도분포가 미세할수록 그 값이 컸다. 그리고 이들 세 성질은 서로 비례하였다.

3. 소결체의 인장강도는 소결온도 1160°C에서는 1.6%C, 소결온도 1180°C 및 1200°C에서는 1.4%C의 소결체에서 최대값을 보였다. 그러나 입도분포를 가장 미세화시킨 시료 4의 인장강도는 이들보다 상당히 높아 1180°C에서 소결하였을 때 78kgf/mm²정도가 되었다.

4. 입도분포의 미세화는 70-100mesh의 조대한 분말을 감소시키는 것 보다 230-270mesh 또는 270-375mesh의 미세한 분말을 첨가하는

것이 그 효과가 컸다.

참 고 문 헌

1. 塙, 中川;金屬, 아그네社, 54(1984), No. 4, 54
2. 塙 et al;日本金屬學會誌, 44(1980), 943
3. 中川, 載;生産研究, 東京大學 生産技術研究所, 32(1982), 551
4. Z. Hara et al;Material Science Monographs, vol 14, 299-304, 1982 Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam;Proceeding of the 5th International Round Table Conference on Sintering, Portoroz, Yugoslavia, 7-10 September 1981.
5. K. Hanawa et al;Trans. JIM. 21(1980), 765
6. W. L. Schroeder, P. Vernia;U. S. Patent No. 3, 368,980;Feb. 13 1968
7. 塙 et al;日本金屬學會誌, 46(1982), 551
8. 明知 et al;粉體 および粉末冶金, 30(1983), 167
9. 明知 et al;粉體 および粉末冶金, 29(1982), 50
10. 明知 et al;粉體 および粉末冶金, 30(1983), 29
11. T.Nakagawa, C.S.Sharma;Mordern Development in Powder Metallurgy, 12(1981), 347
12. T.Nakeda, F.S.Dai, H.Y.Ra;Mordern Development in Powder Metallurgy, 12(1981), 745
13. Y.Takeda, N.Kuroishi, S.Nji, A.Hara;Mordern Development in Powder Metallurgy, 12(1981), 745
14. 塙, 中川;生産研究, 東京大學 生産技術研究所, 36(1984), 79
15. 黒木;粉體 および粉末冶金, 27(1982), 213
16. 黒木;粉體 および粉末冶金, 33(1986), 367
17. 黒木, 林;粉體 および粉末冶金, 33(1986), 361
18. P.Ulf Gummesson, Athan Stosuy;Source Book on Powder Metallurgy(1979), p. 49, ASM, Metals Park, Ohio

〈후 기〉

본 연구는 주식회사 기아산업의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이 자리를 빌어 당사에 감사의 말씀을 드린다.