

4600계 소결강의 조직에 미치는 Fe₂P 첨가의 영향

金 東 郁 · 李 完 宰

한양대학교 공과대학 금속재료공학과

Effect of Fe₂P Addition on Microstructures of Sintered 4600 Steel

D. W. Kim, W. J. Lee

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791

초 록 AISI 4600계 철 분말에 Fe₂P 분말을 사용하여 인(P)을 0~1.0% 그리고 흑연 분말을 사용하여 탄소를 0~0.8% 첨가하여 회전혼합기를 사용하여 혼합하였다. 혼합분말을 양단압금형에서 800MPa로 가압하여 성형체를 만들었다. 성형체는 진공 또는 수소와 질소 혼합가스 분위기에서 1150°C에서 30분간 소결하였다. 소결체를 연마하고 2% 질산용액으로 에칭하였다. 소결체 조직을 Image Analyzer와 금속현미경으로 관찰하였다. 밀도는 ASTM B312로, 경도는 미세 비커스경도기로 측정하였다.

얻어진 결과는 다음과 같다. (1) Fe₂P 첨가량이 증가하면, 소결체 조직은 치밀화되고 입자 크기는 더 커졌다. (2) Fe₂P량과 함께 기공의 형상은 둥글고, 그 숫자는 감소하였으나 평균크기는 더 커졌다. (3) 입자의 크기는 Fe₂P와 흑연분말을 동시에 첨가한 경우가 각각 단독으로 첨가한 경우보다 커졌다. (4) 미세조직에 미치는 소결분위기의 영향은 거의 없었다. (5) 경도는 인과 탄소량이 증가하면 상승하였다.

Abstract AISI 4600 Iron powder was mixed with 0~1.0% phosphor as Fe₂P powder and/or 0~0.8% carbon as graphite powder in rotating mixer. Mixed powder was pressed 800MPa in double-punch mould. Compacts were sintered at 1150°C for 30 min. in vacuum or mixed hydrogen and nitrogen gas. Sintered compacts were ground and polished, and etched by 2% nital etchant. The microstructure was observed by image analyzer and optical microscope. Density and microhardness were tested by ASTM B312 and Microvickers hardness tester.

The results obtained were as follows : (1) As the amount of Fe₂P powder increased, sintered microstructure showed more densified effect and the grain size was larger. (2) The shape of pore was rounded and the number of pore was decreased by Fe₂P addition. But mean pore size was larger with Fe₂P content. (3) Simultaneous alloying addition of Fe₂P and graphite brought about larger grain growth than respective addition. (4) Sintering atmosphere did not affect the microstructure. (5) Hardness of sintered compact increased with phosphorous and carbon content.

1. 서 론

분말야금법으로 제조되는 소결강 기계부품은 내부에 기공이 존재하여 기계적 성질이 타 방법에 비하여 낮은 결점이 있다. 이러한 문제를 보완하기 위하여 P, Cu, B등을 약 0.3~1.0% 첨가하여 소결중 미량의 액상을 출현시키는 방법이 많이 행하여 지고 있고,^{1~3)} 이들 원소들은 Fe와 고용 또는 공정에 의하여 소결중에 액상을 형성하며 치밀화를 촉진시키고

기공을 구형화시키며 또 Fe중에 고용되어 기계적 성질을 향상시키고 있다.

이들 액상 형성 원소중 인(P)은 Fe-P상태도⁴⁾에서처럼 여러가지 형태로 첨가되나 주로 인화제3철(Fe₃P)분말을 사용하여 P의 함량이 약 0.3~0.5%가 되도록 배합하여 첨가하고 있다.³⁾ 이 Fe₃P는 승온중에 분해가 일어나지 않으며 1048°C 근방에서 α+Fe₃P→L의 공정반응으로 액상을 형성하고, 모세관 현상으로 철입자 사이에 액상이 스며들어가 입자

간의 결합을 촉진시키며, 기공을 구형화 시키므로 응력집중이 완화되어 기계적 성질이 향상된다. 그러나 Fe₃P입자가 존재한 위치는 액상이 되어 주위로 스며들어가므로 소결체에 기공을 발생시킨다.³⁾ 이것은 Fe₃P 입자중 P 함유량이 15.3%이므로 일정량의 P, 예를들어 0.5%P를 첨가하기 위하여는 Fe₃P첨가량이 2.76%로 첨가 분율이 높게 되기 때문이다. 그러므로 소결체의 기공률을 낮추기 위하여 P 함유량이 더 높은 Fe₂P로 첨가 분율을 낮추는데 관심을 갖게 된다.

Fe-P상태도에서 Fe₂P는 Fe₃P에 비하여 P 함유량이 약 22%로 높고 용점이 약 1360°C이며, 경도가 높다. 또 소결시 Fe입자에 P가 확산하여 Fe₂P가 Fe₃P로 된 후에 α+Fe₃P→L의 공정액상이 되므로, Fe₂P가 Fe₃P로 변화되는 시간만큼 느리게 액상이 형성될 것이다. 또한 진공중 소결의 경우에는 용점이 높고 더 안정하여 분해가 잘 일어나지 않으므로 Fe₂P가 소결체의 골격 유지에 유리할 것이다.

이상과 같은 이유로 미세한 Fe₂P 분말을 철합금 소결에 첨가 적용 해보는 것은 매우 흥미있는 일이며 여기에서는 이 분말을 사용하여 4600계 소결강의 조직과 경도에 미치는 P의 영향을 P량, 탄소량, 소결분위기등과의 관계로 조사 검토해 보기로 하였다.

2. 실험 방법

원료분말은 AISI 4600계 철 분말(Qubec Metal Powder Co. 평균입도 약 63μm), Fe₂P분말(7μm), 흑연분말(7μm)을 사용하였다. 이들 원료분말의 SEM사진을 Photo. 1에 표시하였으며 Table 1에는 4600계 분말의 화학적 조성구분 특성을 표시하였다. 이들 분말을 사용하여 인(P)의 첨가량이 0.5, 1.0%가 되도록 하였으며, 또 탄소량이 0, 0.4, 0.8% 되도록 칭량하여 혼련기에서 30분동안 건식혼합하였다.

윤활제는 전혀 참가하지 않았으며 프레스 성형시 금형벽에 윤활제로 아연스테아린산을 도포하여 800MPa로 양단 가압하여 성형체를 만들었다. 이들 각 조성의 성형체를 약 10⁻³torr의 진공분위기와 수소 대 질소의 비가 3:1인 혼합가스 중에서 승온속도는 800°C까지는 30°C/min으로 하여 30분간 유지한 후, 승온속도 15°C/min로 하여 1150°C에서 30분동안 소결하였다.

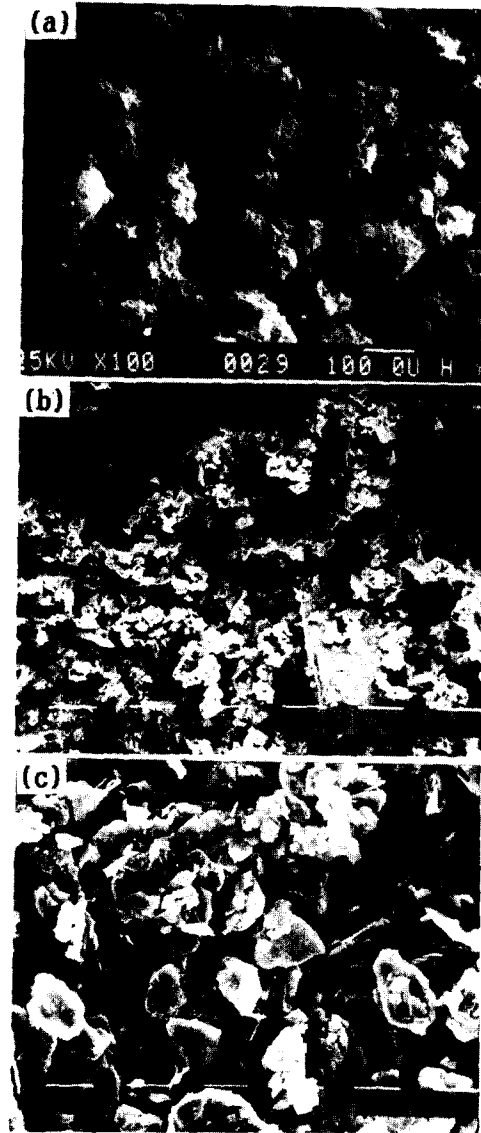


Photo.1 Scanning electron micrographs of 4600 Iron, Fe₂P and graphite powders used.

(a) 4600 iron powder (b) Fe₂P powder
(c) graphite powder

이들 소결체를 연마한 시편과 2% 질산용액으로 에칭한 시편의 조직을 금속현미경과 Image Analyzer로 관찰하여 입자의 크기, 기공률, 페라이트량등을 P첨가량, 탄소량, 소결분위기등과의 관계로 조사 검토하였다. 또 각 시편의 소결체 밀도를 ASTM B312에 의하여 측정하고, 미소경도기로 하중 300gr로 경도를

Table 1. Characteristics and Chemical Composition of 4600 Iron Powder

Size	63 μ m					
Shape	Irregular					
Apparent Density	2.86gr/cm ³					
Flow Time(sec/50gr)	26					
Fabrication	Atomization					
Maker	Qubec					
(wt%)						
Ni	Mo	Mn	C	O	S	Fe
1.76	0.51	0.18	0.003	0.08	0.006	Balance

측정하여 P량, 탄소량과의 관계로 검토 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

우선 4600계 철분말에 인(P)을 Fe₂P 분말 상태로 0, 0.5, 1.0% 첨가하고 진공분위기에서 1150°C에서 30분간 소결한 조직을 Photo. 2에 표시하였다. 이들 조직에서 P가 첨가되지 않은 경우는 입자가 미세하고 기공도 많고 형상도 불규칙하였으나, P의 첨가량이 증가할수록 평균입자 크기는 증대하였다. 입자크기는 기공이 존재하므로 정확히 측정하기 어려우나 단위길이당 입자수로 나누워 대략 계산하면 P첨가량이 0, 0.5, 1%에서 각각 13, 22, 36 μ m로 증가하였다. 기공(검은색)은 P첨가량이 증가하면 형상이 구형화되는 경향이 있고 기공률도 0.5%P와 1.0%P를 첨가한 시편의 경우 각각 약 2.5%와 4.0%로 증가하였다. 이들 기공(검은색)들은 입자 크기가 작은 경우에는 입계에 존재하지만, 큰 경우에는 입내(粒内)에도 존재하였다.

이와같이 4600계 철분말에 인(P)을 첨가하여 기공이 구형화되고 입자가 성장된 것은 Fe-P 2원계 상태도에서 공정온도가 1048°C이며, γ 영역이 좁고 α 영역이 확장되는 것과 관련되어 있다고 생각된다. 즉 본 연구에서 인을 Fe₂P분말 형태로 첨가 하였는데 이 분말 입자중 P원자는 고진공분위기($\sim 10^{-3}$ Torr)에서 Fig. 1에 표시한 바와 같이 승온 과정과 1150°C 소결시에 철분말 입자중에 확산하여 공정조성이 되면 액상을 형성하여 철입계에 잘 스며 들어가고 불규칙한 표면적을 줄여감으로써 Fe₂P 입자 위치는 구형의 기공

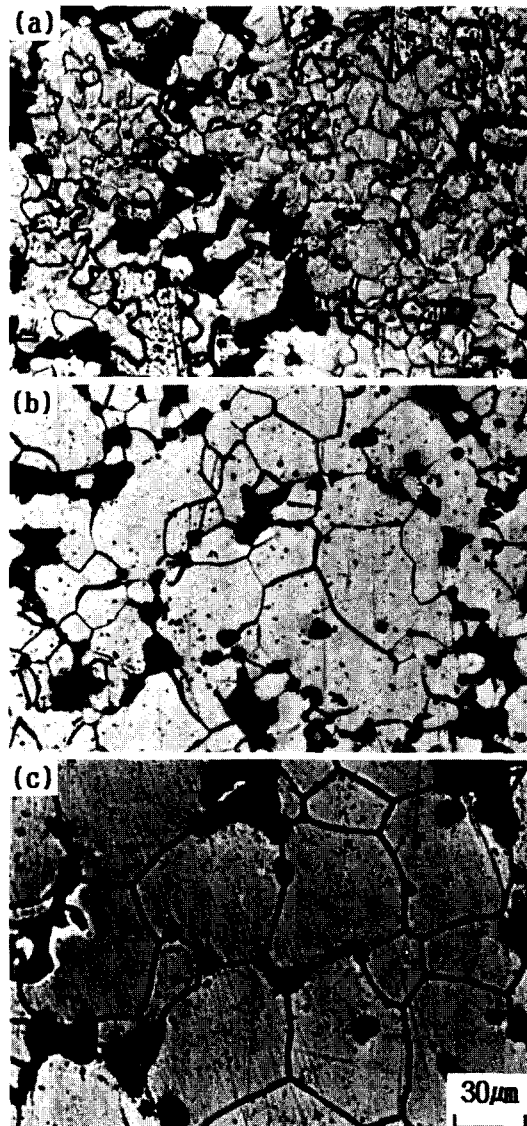


Photo.2 Microstructures of 4600 iron powder mixed with Fe₂P powder sintered at 1150°C for 30 min in vacuum.

(a) 0% P (b) 0.5% P (c) 1.0% P

을 형성하게 된다고 생각한다. Miura³⁾등은 철분말에 Fe₃P를 첨가하여 수소분위기 중에서 공정온도 1050°C 이상과 이하의 온도에서 소결하여 기공의 형상을 관찰한 결과, 잔류기공은 공정온도 이하에서는 불규칙한 형상인데 반하여 그 이상의 온도에서는 구형화되었다고

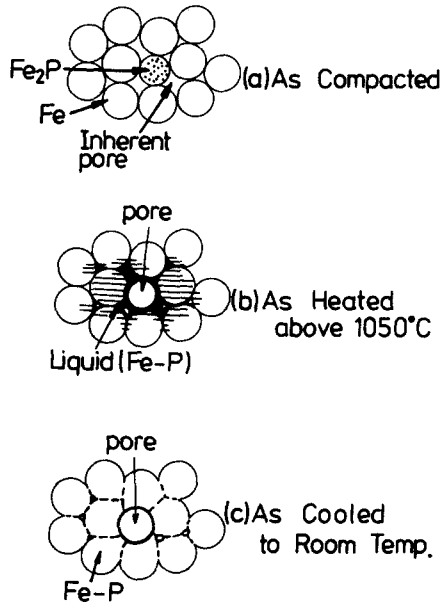


Fig. 1 Schematic representation on the forming process of spherical pores of Fe- Fe_2P mixed powders compact.

보고하였다. 본 연구에서도 Fe_2P 를 그 첨가하고 1000°C에서 소결한 조직에서 기공이 Miura등과 유사한 불규칙 형상이 관찰되었다.

그리고 인(P) 첨가량이 증가할수록 결정 입자가 성장한 것은 소결중에 액상액상이 많이 생성되어 철입자 주위에 스며들어 액상막을 형성하므로 액상을 통한 원자의 이동이 활발하여, 인(P)첨가량이 많을수록 액상량이 많아지기 때문에 더욱 입성장이 잘 일어났다고 생각된다. 또 Fe-P 상태도 중 1150°C에서 0%P는 γ 상이고, 0.5%P는 $\gamma+\alpha$ 상, 1.0%P는 α 상인 사실도 입계에서의 원자이동과 관계가 있을 것으로 생각한다.

다음으로 동일한 철분말에 인(P)는 첨가하지 않고 탄소(C)를 흑연(graphite)분말 상태로 0, 0.4, 0.8% 첨가한 소결체 조직을 Photo. 3에 표시하였다. 여기서도 탄소가 첨가되지 않은 경우는 입자는 미세하고 기공은 불규칙한 형상을 나타내고 있으나, 탄소 함량이 증가할수록 결정입자는 성장하였으며 기공의 크기는 커지고 그 형상은 구형화 되었다. 그러나 이와 같은 결정입자 성장과 기공의 구형화는 인(P)첨가보다 뚜렷하지 않았다. 이러한

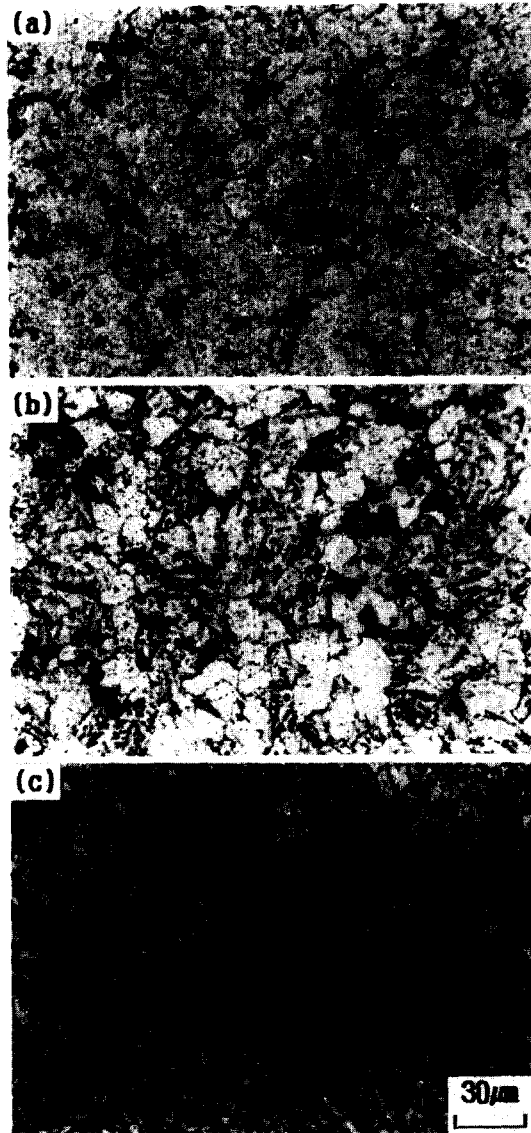


Photo.3 Microstructures of 4600 iron powder mixed with graphite powder sintered at 1150°C for 30 min in vacuum.

(a) 0% C (b) 0.4% C (c) 0.08% C

차이는 결정립계에 인(P)첨가의 경우는 액상 박막이 존재하였으나, 탄소(C)첨가의 경우는 액상이 존재하지 않았기 때문이라고 생각된다. 그리고, 페라이트(Pearlite)조직은 탄소가 입자내에 확산하여 형성되기 때문이며 0.4% 탄소 첨가한 조직에서 페라이트 조직을 나타내는 입자는 흑연분말의 주위에 있었던 철분말 입자라고 생각된다.

탄소량이 증가할수록 입자가 커지고, 기공이 구형으로 커진 현상에 대하여 살펴보면 탄소는 승온과 소결 과정중에 철 분말입자중에 확산하므로 흑연 분말입자는 소멸하면서 기공을 형성한다. 탄소의 고용량이 증가할수록 재결정온도는 낮아지므로 동일온도인 1150°C에서 소결하면 탄소량이 높을수록 입자는 더 성장할 것이다. 그리고 탄소함량이 증가할수록 잔류기공은 더 많아진다. 이는 흑연분말을 사용하여 탄소량을 조절하였기 때문에 탄소량이 증가할수록 흑연 입자가 많이 첨가되어 기공을 형성하였기 때문이라고 생각한다. 기공의 형상은 구형화 되며 이러한 형상은 탄소량이 증가할수록 더 명확하였다. 이는 철입자가 상호 접촉한 예리한 이면각 부분에 철원자가 확산에 의하여 충전되면서 성장하므로 기공이 점차 구형화 된다. 소결온도가 높고 시간이 길수록 철원자의 확산은 증가하여 기공은 더욱 구형화로 된다.

탄소량이 증가할수록 기공의 구형화가 촉진된 것은 흑연 입자에 의하여 형성된 미세기공들이 상호 결합하여 성장하기 때문이라고 생각된다.

다음에 인과 탄소를 동시에 첨가한 시편중에서 대표적으로 인을 0.5%로 일정하게 하고 탄소를 0, 0.4, 0.8% 첨가한 소결체의 조직을 Photo. 4에 표시하였다. 인과 탄소가 동시에 첨가되면 Photo.2와 Photo.3에 표시된 조직에 비하여 입자 크기가 더 커지고 있다. 사진은 생략하였으나 인의 양이 1.0%인 경우는 일정한 탄소량에서 입자가 더욱 커졌다. 탄소량 0.4% 첨가된 소결체의 조직에서는 인이 첨가되면 인이 첨가되지 않은 경우에 비하여 페라이트량이 더 적고 페라이트량이 많이 나타났다. Photo.3과 Photo.4에 표시한 시편을 예칭하기 전에 조직중에 나타난 잔류 기공을 Image Analyzer로 분석한 결과를 탄소 함량과의 관계로 Fig. 2에 표시하였다. 일반적으로 기공률은 탄소량과 함께 인이 첨가된 시편에서 약 5~7.5%이고 인이 첨가되지 않은 시편에서 약 2.5~6%로 나타났으며, 탄소 첨가량이 증가하면 어느 경우나 기공률은 증가하였다. 동일 탄소량에서는 기공률은 인을 0.5% 첨가에 의하여 약 2~3% 더 높게 나타났다.

인(P)과 탄소(C)를 복합 첨가한 Photo. 4

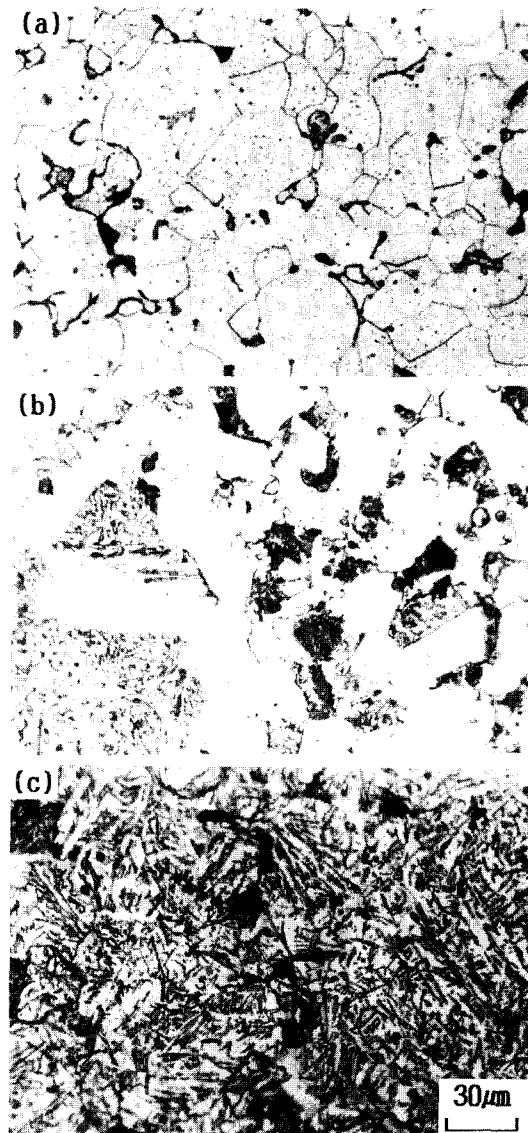


Photo.4 Microstructures of 4600 iron powder mixed with Fe_2P and graphite powder sintered at 1150°C for 30 min in vacuum.

- (a) 4600Fe+0.0%C+0.5%P
- (b) 4600Fe+0.4%C+0.5%P
- (c) 4600Fe+0.8%C+0.5%P

의 경우에 인이나 탄소를 단독으로 첨가한 경우에 비하여 입자가 성장한 것은 Fe에 인과 탄소가 동시 고용되면 액상출현 온도를 더욱 낮추어 입자 성장이 빨리 일어나 조대화 되었

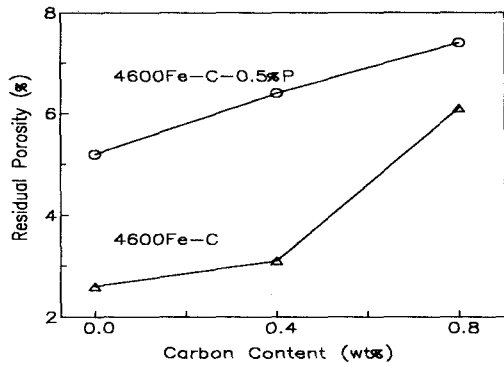


Fig. 2 The residual porosity of specimens sintered at 1150°C for 30 min in vacuum, measured by Image Analyzer.

다고 생각된다. Fig. 2에서 기공률이 P첨가에 의하여 높아진 것은 Fig. 1에서 설명한 바와 같이 소결중 액상을 형성하여 철입자 계면에 스며 들어가서 Fe₂P 입자 위치가 기공으로 잔존하기 때문에 P첨가량의 증가에 의하여 잔류기공이 많아진다고 생각된다. 또 탄소량 증가에 따라 상승한 것은, 성형체중 흑연입자가 위치한 곳이 소결중에 철입자내로 확산하여 미세한 기공을 형성하고, 이들이 Ostwald ripening에 의하여 상호 결합하여 더 큰 기공으로 되어 조직중에 남기 때문에 첨가한 흑연분말량이 많을수록 기공률이 증가한다고 생각된다.

다음으로 소결체의 밀도를 탄소량과의 관계로 Fig. 3에 표시하였다. 그림에는 성형체밀도와 계산밀도도 함께 표시하였다. 계산밀도는 비중이 낮은 탄소량이 증가할수록 약간 낮아

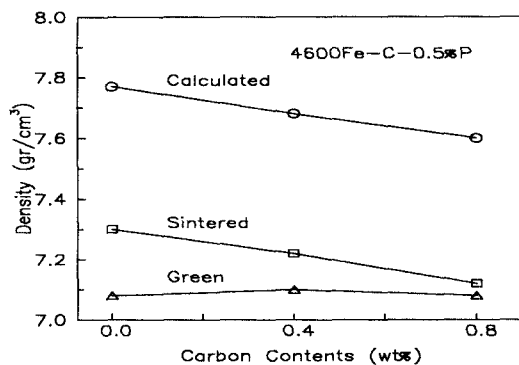


Fig. 3 Sintered density of specimens compared with green and calculated density.

지고 있으며, 성형체 밀도는 무게와 체적을 측정하여 계산한 것이다. 성형체밀도가 거의 유사한 것은 성형시 흑연 입자가 윤회제 역할을 하여 치밀화 되었기 때문이라 생각된다. 소결체밀도는 ASTM B312에 의하여 측정된 것으로 계산밀도의 약 93%에 근접하였다. 이와같이 100% 치밀화되지 못한 것은 Photo. 2 ~ Photo. 5의 미세조직과 Fig. 2에 표시한 기공률이 나타내는 바와 같이 내부에 기공이 남아있기 때문이다.

다음으로 Photo. 3과 Photo. 4에 표시한 조직중에 나타난 퍼라이트량을 Image Analyzer로 면분석하여 기공을 제외하고 탄소 함유량과의 관계로 Fig. 4에 표시하였다. 어느 경우나 탄소량이 증가하면 퍼라이트량은 증가하며 Fe-Fe₃C상태도에서 탄소 함량에 따른 퍼라이트량이 0.4%C에서 50%, 0.8%C에서 100%인 것처럼 조직 분석에서도 약 45%와 95%근방에 접근 하였다. 단 인이 첨가된 경우에는 약간 낮은 값을 나타내었다.

Fig. 4의 퍼라이트량이 인(P)첨가에 의하여 약간 낮게 나타난 것은 Fe-P상태도에서 0.5%P 첨가의 경우에는 소결중에 $\gamma + \alpha$ 2상 영역이며 γ 량 : α 량의 비를 계산하면 약 1 : 2이고 인이 첨가되지 않은 경우 γ 상으로만 된다. 인이 첨가된 경우는 $\gamma + \alpha$ 2상 영역이 적어 탄소 고용에 차이가 있고 소결 후 냉각시 γ 상중에 과포화된 탄소의 석출량이 적기 때문에 퍼라이트량이 그만큼 낮아졌다고 생각된다. 따라서 기공을 피하여 건전조직의 미세경도를 측정하여 Fig. 5에 표시한 바와 같이 탄소 첨가보다 인 첨가의 경우가 약간 낮게 나타났다. 이것은 철중에 탄소와 인의 고용강화에 의한 것이며 탄소는 침입형으로 인은 치환형으로 고용되며, 고용강화는 치환형 고용체의 경우 고용원소 농도의 1/2승에 비례하며, 침입형 고용체의 경우는 10배 이상의 강화효과를 나타내는 것과 탄소가 고용되면 퍼라이트 조직을 형성하는 사실을 고려하면 동일 무게 비에서 탄소 첨가의 경우 경도가 상승된 것은 이해될 수 있다.⁵⁾ 또한 탄소와 인을 동시에 첨가한 경우는 철중에 침입형과 치환형으로 고용되어 격자를 심하게 비대칭으로 변형시켜 전위의 이동을 억제하고, 퍼라이트 조직중 탄화물(Fe₃C)도 전위의 이동을 방해하므로 두

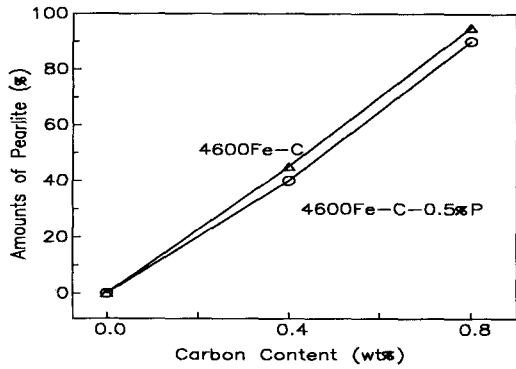


Fig. 4 The amount of pearlite in specimen sintered at 1150°C for 30 min in vacuum, measured by Image Analyzer.

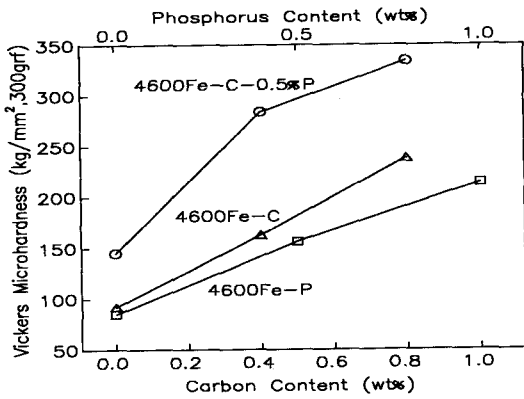


Fig. 5 Microhardness of sintered specimens.

가지 강화효과 이동을 방해하므로 두가지 강화효과가 상승하여, 탄소나 인 만을 첨가한 경우와 비교하여 동시 첨가의 경우, 경도가 약 100kg/mm² 상승하였다.

다음에는 소결분위기의 영향을 비교하기 위하여 철계소결체 제조시에 주로 사용되는 분해 암모니아 가스와 동일조성으로 수소와 질소의 비가 3:1인 H₂+N₂ 혼합가스 중에서 소결한 조직을 Photo. 5에 표시하였다. 혼합가스 분위기에서 소결한 조직도 진공중에서 소결한 조직 (Photo. 4)과 같이 인과 탄소량이 증가할수록 입자가 성장하였으며, 기공이 구형화되어 가스 분위기가 조직에 미치는 영향은 거의 유사하였다. 그외로 가스 분위기에서는 가스중의 수분에 의하여 약간의 탈탄이 일어나므로 페라이트 양

의 감소와 경도의 저하가 발생할 것으로 생각되며, 일반적으로는 가스분위기 조절로 미세조직의 제어를 행하고 있고 많은 변수가 포함되어 있다. 따라서 본 실험에서는 입자성장과 기공에만 관심을 갖고 분위기의 영향을 비교하였다.

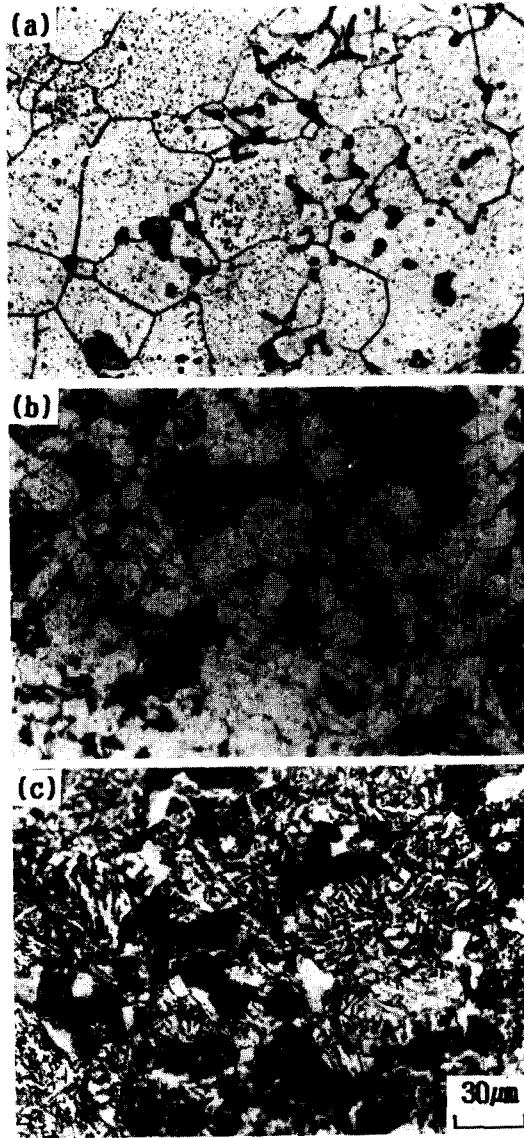


Photo.5 Microstructures of 4600 iron powder mixed with Fe₂P and graphite powder sintered at 1150°C for 30 min in H₂+N₂ mixed gas.

- (a) 4600Fe+0.0%C+0.5%P
- (b) 4600Fe+0.4%C+0.5%P
- (c) 4600Fe+0.8%C+0.5%P

4. 결 론

4600계 철분말에 Fe₂P를 사용하여 인(P)의 함량을 0, 0.5, 1.0% 첨가하고, 흑연 분말을 사용하여 탄소 함량이 0, 0.4, 0.8% 첨가하여 건식 혼합 후 800MPa로 가압하고 1150°C 진공분위기에서 30분 소결하여 인(P)과 탄소가 소결체의 조직에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 소결중 Fe₂P 분말은 철분말과 반응하여 1048°C 근방에서 액상이 형성되어 입계로 스며들어가 조직을 치밀하게 하고 기공의 구형화를 조장하였다.
2. 인(P) 첨가량이 증가할수록 입자성장이 일어나 조직이 조대화되고 기공의 크기도 커지며 그 숫자는 감소하였다. 또 탄소를 첨가한 경우에도 유사한 경향이지만 그 정도는 인 첨가에 비하여 낮았으며 조직중의 퍼라이트 양은 탄소량과 함께 증가하였다.
3. 인(P)과 탄소를 동시에 첨가하면 단독 첨가한 경우에 비하여 입자성장이 더 명확하였다. 그러나 조직중의 퍼라이트량은 일정한 탄소량에서 인이 첨가되면 약간 낮은 경향이 있다.
4. 소결분위기가 미세조직에 미치는 영향은 진공과 수소·질소의 혼합가스(H₂:N₂=3:1)에서 비교한 결과 차이는 거의 없었다.

5. 소결체의 경도는 인(P)첨가량이 0, 0.5, 1.0%에서 각각 약 70, 140, 200kg/mm²로, 탄소 첨가량이 0, 0.4, 0.8%에서 각각 약 80, 150, 230kg/mm²로 상승하였다. 또한 인을 0.5%로 일정하게 하고 탄소량을 0, 0.4, 0.8%로 변화시킨 경우에는 약 140, 280, 330kg/mm²로 상승하였다.

후 기

본 연구는 88년도 문교부 신소재분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. Lindskog, J. Tengzelius & S.A. Kvist : Modern Developments in Powder Metallurgy, **10** (1977), 97
2. R.M. German & K.A.D. Angelo : International Metals Reviews, **29** (1984), 249
3. H. Miura & Y. Tokunaga : Int. J. of Powder Metall. & Powder Tech., **21** (1985), 269
4. ASM : Metal Handbook, 8th Ed., **8** (1973), 304
5. F.B.Pickering : Physical Metallurgy and the Design of Steel (1978), Applied science Publishers Ltd. P11