

분말사출성형된 17-4 PH STS 소결체의 밀도에 따른 인장 특성

성환진 · 하태권 · 안상호 · 장영원*
포항산업과학연구원 재료공정연구센터
*포항공과대학교 신소재공학과

Effect of Relative Density on the Tensile Properties of Powder Injection Molded PH 17-4 Stainless Steel

Hwan-Jin Sung, Tae Kwon Ha, Sangho Ahn and Y.W. Chang*
Research Institute of Industrial Science & Technology, Pohang, Kyungbuk 790-600
*Center for Advanced Aerospace Materials
Pohang University of Science and Technology, Pohang, Kyungbuk 790-784
(Received July 30, 2002 ; Accepted form August 14, 2002)

Abstract It is well known that the powder injection molding (PIM) process can overcome the shape limitations of traditional powder compaction, the costs of machining, the productivity limits of isostatic pressing and slip casting, and the defect and tolerance limitations of conventional casting. Increasing demands from industry for not only the dimensional accuracy but mechanical strength in PIMed parts have had much effort focused on the investigation of mechanical properties of sintered parts formed with high-strength metallic powders. The 17-4 PH stainless steel powders, one of the best corrosion-resistant high-strength materials, with average diameter of 10 μm were injection-molded into flat tensile specimens. Sintering of the compacts was carried out at the various temperatures ranging from 900 to 1350°C. Sintering behavior of the compacts and tensile properties of sintered specimens were investigated.

Keywords : Powder injection molding (PIM), Sintering, Tensile property, Relative density, 17-4 PH STS

1. 서 론

부품을 제조하는 공정으로는 주조, 기계가공, 단조 및 분말야금 등을 들 수 있는데, 그 중 분말야금은 고품위 부품을 제조하기 위해 사용되는 공정이고 특히 분말사출성형 공정은 난가공성 복잡형상의 부품을 net-shape으로 제조 가능한 기술이다. 분말사출성형 (Powder Injection Molding, 이하 PIM) 기술은 분말야금 기술과 정밀 플라스틱 부품의 대량생산 기술인 사출성형 기술이 접목된 신 분말야금 성형 공정으로서 최근 연구 개발이 가장 활발한 분말야금 기술의 중의 하나이다.¹⁾ PIM 공정은 미세한 금속 또는 세라믹 분말과 이들 분말의 유동을 위해 다성분

고분자 결합제를 혼합하여 혼합체 펠릿(pellet)을 만들고 사출 성형기를 이용하여 금형에 충전 한 후, 결합제를 제거하고 분말만을 최종 소결하는 요소 공정들로 구성되어 있다.²⁾ 금속, 세라믹, 초경, 금속간 화합물 등 모든 분말재료를 이용한 3차원 정밀부품의 대량생산이 가능하므로 경제적인 효과가 매우 크다.³⁾ 특히 금속분말 사출성형의 경우 고상소결만으로도 이론 밀도의 95-100% 까지 달성이 가능하므로 기존의 성형 및 소결법보다 기계적 특성이 크게 향상되어 난가공재나 일반 주조법 적용이 불가능한 소재를 중심으로 기계가공 및 정밀주조 부품을 대체하여 가고 있다.

PIM공정은 높은 밀도에 의한 우수한 기계적 특성과 높은 생산성이 인정되면서 구조용 부품의 제조 공

정으로 그 응용이 크게 확대되고 있다. 일례로 최근에는 미군 해군용 전투기인 Pratt & Whitney F 119과 Allison T-406 엔진에 각각 INCONEL 7184과 17-4PH 스테인레스 강⁵⁾이 원가 절감(약 50%)과 부품의 재설계에 의한 무게 감소 효과로 사용 예정이며, 저주기 및 고주기 피로시험 평가를 마치고 엔진시험 중인 것으로 보고된 바 있다.⁶⁾ 그러나 PIM 기술의 본격적인 연구개발은 1980년대 초반부터 시작되어 현재까지도 PIM과 관련된 대부분의 연구는 주로 요소 공정과 관련된 원료분말의 특성, 결합제 개발, 사출 성형 거동, 가장 긴 시간이 소요되는 공정인 결합제 제거시 공정시간 단축, 공정 변수에 따른 소결 특성 등이 주로 연구되었다.⁷⁾ 향후 구조용 소재로의 응용을 확대하기 위해서는 PIM된 소결체의 기계적인 특성에 대한 활발한 연구가 시급한 실정이다.

PIM에서는 금속, 세라믹, 초경 등 다양한 재료들이 사용되고 있는데 이중 스테인레스 강이 차지하는 비율은 50% 이상이다. 그 중에서도 STS 316L의 응용이 가장 많으나 점차 PIM 부품이 형상위주의 부품에서 항공기, 자동차, 의료기구 등 기계적 특성이 요구되는 구조재로서의 부품으로 전환됨에 따라 고강도의 17-4 PH STS이 점차 증가하는 추세에 있다. 17-4 PH STS은 마르텐사이트계 석출경화형 합금으로 고강도 합금 중 가장 내부식성이 뛰어난 재료중의 하나이다. 본 연구에서는 분말사출성형된 17-4 PH STS의 기계적 특성에 미치는 순수 가공율의 영향을 규명하기 위해 분말사출성형으로 직접 인장시험편 형태로 17-4 PH STS를 성형하고, 소결조건에 따른 가공율의 변화와 가공의 형상변화를 관찰한 후 그에 따른 기초 기계적 물성의 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 분말특성

실험에 사용된 분말은 고압수 분무법(high

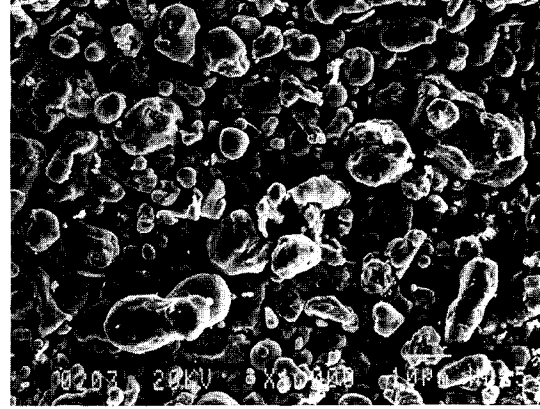


Fig. 1. Morphology of 17-4 PH STS powder used in this study.

pressure water atomization)으로 제조된 미쯔비시금속의 17-4 PH STS 분말로 자세한 화학조성은 표 1과 같다. 입자의 형상은 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)으로 관찰하였으며 그림 1과 같았다. 입자의 크기 및 분포는 laser scattering (Cilas Alcatel 사, Granulometer 850) 법으로 측정하였으며, 입자의 크기는 입도 분석 결과 평균 $10\mu\text{m}$ 정도였다.

2.2 혼합체의 제조 및 사출성형

실험에 사용된 결합제는 자체적으로 개발된 열가소성 다성분계 고분자를 사용하였다. 사출성형용 혼합체의 분말 충전율은 체적분율로 60%였으며 double planetary 혼합기를 사용하여 150°C 에서 1시간 혼합하였다. 혼합체는 사출성형이 용이하도록 냉각한 후 파쇄하여 금형 체결력(clamping force)이 47톤인 사출성형기(Technoplus사, S2M-4780A)에서 표점 거리가 40 mm인 평판형 인장시험편($8\text{W}\times 4\text{T}\times 92.5\text{L mm}^3$)으로 성형하였다. 사출성형 조건은 각각 노즐 온도 130°C , 사출압력 300 kg/cm^2 그리고 금형 온도는 35°C 이었다.

Table 1. The chemical compositions of the 17-4 PH stainless steel

(wt.%)	Cr	Ni	Cu	Si	Mn	Mo	P	S	C	O	other	Fe
Spec. (MPIF)	15.5-17.5	3.0-5.0	3.0-5.0	Max. 1	Max. 1	-	Max. 0.04	Max. 0.03	Max. 0.07	Max. 0.7	0.15-0.45 Nb	Bal.
Mitsubishi Powder	15.99	4.15	3.88	0.71	0.28	-	0.004	0.006	0.07	0.59	0.35	Bal.

2.3 결합제 제거

결합제 제거는 용매추출(solvent extraction) 후 열 분해하는 2단계 공정을 사용하였다. 용매추출은 용매에 시편을 담그는 방식(immersion method)으로 행하였으며 용매로는 지방족계 석유 용제를 사용하였다. 용매추출 조건은 사출성형체를 온도 및 시간에 따른 용매추출 거동을 조사하여 결합 없이 가장 단 시간에 추출성분을 제거 할 수 있는 조건을 사용하였으며 최적 조건은 45°C에서 7시간 추출하는 조건이었다. 이때 각 사출성형체 내의 용해되는 성분의 추출률은 95% 이상이었다. 용매추출 후 사출성형체는 수소 분위기에서 열 분해 공정을 행하였다. 각각의 분위기에서 열 분해 거동은 가열 속도는 1°C/min에서 200-500°C 범위에서 탈지 후 잔류 탄소와 산소를 분석하여 조사하였다. 탈지체(debinded specimen)의 잔류 탄소 및 산소는 각각 LECO사의 CS444와 TC 136으로 분석하였다. 열 분해에 의한 결합제의 제거는 수평 관상로에서 알루미늄 기판에 올려놓고 상압에서 처리하였으며, 유량은 1 L/min으로 하였다.

2.4 소결 및 기계적 특성 평가

소결은 순수한 수소 분위기(dew point: -40°C)에서 행하였다. 소결은 열분해 조건을 달리한 탈지체를 5°C/min의 가열속도로 900°C-1350°C의 온도 범위에서 1시간씩 행하여 소결 거동을 조사하였으며, 소결체의 상대밀도, 미세구조 및 인장 특성을 평가하였다. 소결체의 밀도는 wax immersion법 (ASTM C914-79)을 이용하여 전체 기공률을 구하였으며, 입도의 측정은 영상분석기(Leica, Quantimet 570)를 사용하였다. 인장 시험은 Instron 8501(cross head speed 5 mm/min)을 사용하여 상온에서 행하였으며, 강도 및 연신율을 측정하였다. 아울러 파단면을 주사전자 현미경으로 관찰함으로써 소결 조건에 따른 하중지탱영역 특성을 규명하여 인장 강도의 변화를 설명하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 소결온도에 따른 기공율의 변화

그림 2에 소결온도에 따른 17-4 PH STS의 선수축율과 상대밀도의 관계를 나타내었다. 소결온도가 900°C인 경우에는 상대밀도가 약 61%였으나

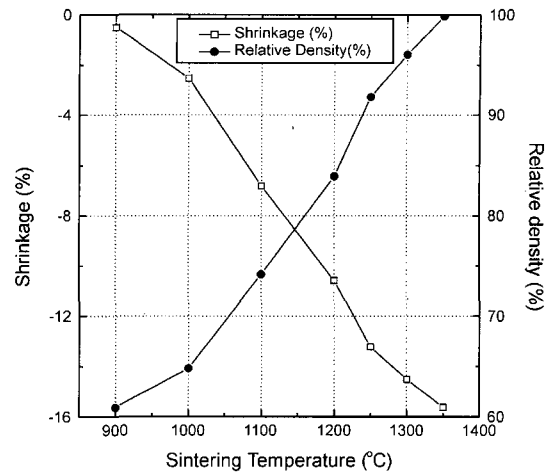


Fig. 2. Linear shrinkage and relative density of PIMed 17-4 PH STS as a function of sintering temperatures.

1350°C에서 한 시간 소결한 경우에는 이론 밀도에 거의 가까워짐을 알 수 있다. 잘 알려진 바와 같이, 소결공정은 기공의 형태와 분포를 기준으로 초기, 중기, 말기의 세 단계로 나눌 수 있다.⁸⁾ 초기(initial stage)는 분말 입자들이 접촉하여 일종의 망 구조(network structure)를 형성하는데, 이러한 접촉부위에서 넥(neck)이 형성되며, 이 넥들이 서서히 성장하는 단계이다. 이러한 넥에 의해 소결체는 하중지탱능력이 생기기 시작한다. 중기(intermediate stage)는 기공의 형상이 나타나게 되는데 대부분 결정립계를 따라 연결되고 배열된 형태인 소위 관상형 기공(channel porosity) 또는 열린 기공(open pore)를 나타내게 된다. 말기(final stage)에는 기공이 결정립계나 결정립 내부에 독립된 형태로 존재하게 되고 소결체의 결정립 성장이 함께 일어난다. 이렇게 독립된 형태의 기공을 닫힌 기공(closed pore)라 한다. 그림 3은 소결 온도에 따른 소결체의 미세조직을 보여주는 주사전자현미경 사진으로 900°C 소결체의 경우에는 거의 소결이 일어나지 않았음을 알 수 있고 소결온도가 높아짐에 따라 기공의 형상이 전체적으로 길게 연결된 형태에서 구형으로 독립적으로 존재하게 되는 것을 알 수 있다. 앞서 언급한 소결의 세 단계로 구분하자면, 900°C와 1000°C에서 한 시간 소결한 경우에는 초기, 1100°C와 1200°C에서 한 시간 소결한 경우는 중기, 소결온도가 1250°C 이상의 경우는 독립된 형태의 기공과 결정립 성장을 관찰할 수 있는 말기

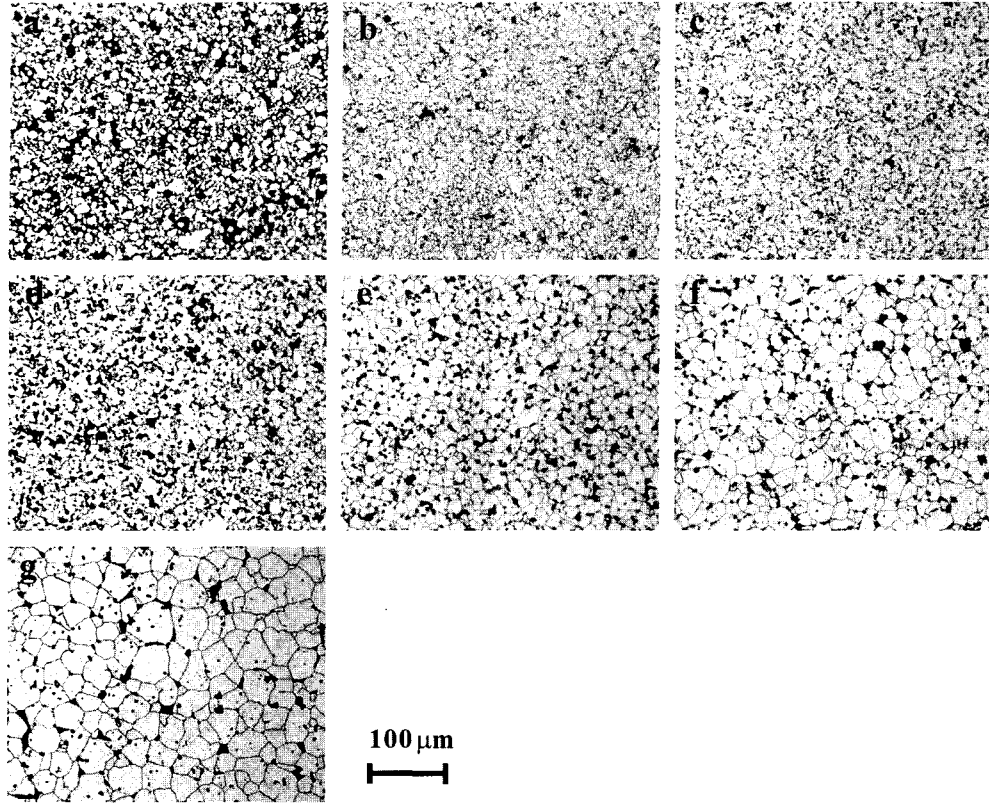


Fig. 3. Micrographs of PIMed 17-4 PH STS specimens sintered at various temperatures of (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C, (e) 1250°C, (f) 1300°C, and 1350°C

로 구분할 수 있다.

3.2 인장시험 결과

그림 4는 소결온도를 달리하여 얻은 소결체의 상온에서의 인장시험 결과를 정리한 것이다. 그림 3에서 확인한 바와 같이 900°C에서 소결한 경우에는 소결이 거의 진행되지 않았기 때문에 연신율과 강도가 거의 나타나지 않고 단힌 기공이 관찰되기 시작하는 1200°C에서부터 강도와 연신율이 현저하게 증가하는 것을 알 수 있다. 소결온도에 따른 인장강도의 변화를 기공율과 관련하여 그림 5에 나타내었는데 거의 직선적으로 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 그림 6에 나타난 이전의 기공체에 대해 보고되고 있는 기공율과 인장강도와의 관계^{9,10)}와 다른 경향으로 본 연구에서 사용하고 있는 분말사출성형을 통해 얻어진 소결체 내의 기공의 형태와 분포가 전통적인 분말야금법으로 얻어진 재료와는 전혀 다르

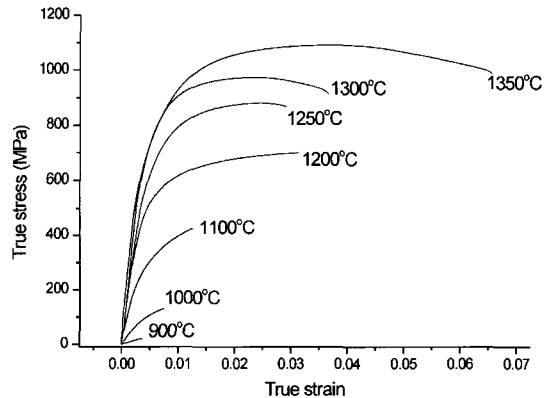


Fig. 4. Stress-strain curves of PIMed 17-4 PH STS specimens tested at room temperature.

다는 사실에 기인하는 것으로 생각된다. 기존의 전통적인 분말야금의 경우에는 100 μm 정도의 조대한 분말을 사용하는 경우가 많고 프레스 압력에 의해 치

밀화 정도가 결정되며, 실제 소결 시에는 접촉된 분말들의 계면 접합만이 일어나므로 소결공정에 의한 수축율은 수 % 미만이다. 따라서 기공의 형태가 소결공정의 증기에 나타나는 열린 기공인 경우가 많으므로 같은 상대밀도를 갖는 소결체의 경우에도 강도 및 연신율의 편차가 크고 상대밀도가 이론밀도 근처에 이르러서야 급격히 증가하는 양상을 보이게 된다. 많은 연구자들에 의해 소결체의 상대밀도에 따른

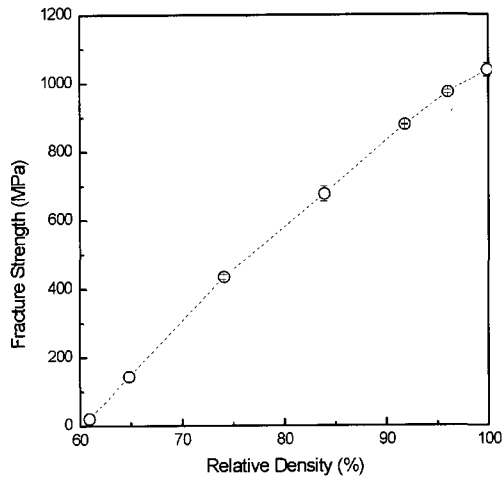


Fig. 5. Tensile strength of PIMed 17-4 PH STS as a function of relative density.

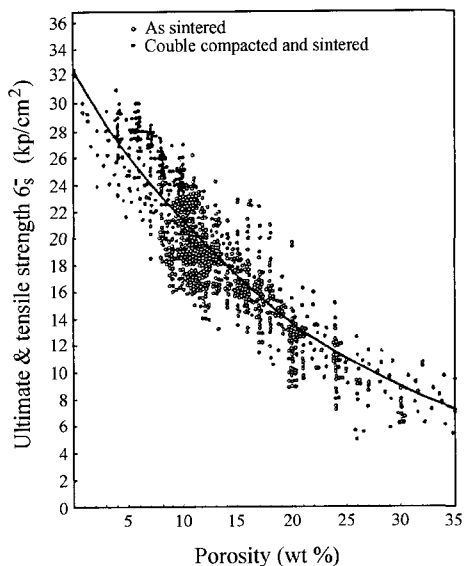


Fig. 6. An example of collected data of tensile strength as a function of porosity.

인장강도를 예측하는 모델이 제안되어 왔으며 그 중 Salak¹¹⁾, Fleck과 Smith¹²⁾, Tronshenko¹³⁾, 그리고 Exner와 Pohl¹⁴⁾에 의해 제안된 대표적인 관계식들은 다음과 같다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-4.3\eta) \quad (1)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp(1-\eta^{2/3})^2 \quad (2)$$

$$\sigma = \sigma_0 (1-\alpha\eta)/(1+\beta\alpha\eta) \quad (3)$$

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-K\eta) \quad (4)$$

$$\sigma = \sigma_0(1-\lambda\eta^{2/3}) \quad (5)$$

여기서 η 는 기공율, σ 는 인장강도 σ_0 는 무기공 상태에서의 인장강도를 의미하며, α , β , λ 그리고 K 는 상수이다. 이상의 관계식을 본 연구결과에 적용한 결과를 그림 7에 나타내었다. 앞서 언급한 바와 같이 상기한 어느 관계식도 본 연구결과를 설명할 수 없었고 기존의 모델에서는 기공도와 인장강도 사이에 아래로 볼록한 곡률을 가지는 곡선관계를 예측하고 있으나 본 연구결과는 오히려 위로 볼록한 형태의 곡률을 갖는 곡선관계를 나타내고있다. 이와 같이 분말사출성형으로 제조된 고상 소결체에 대한 기공율-인장강도 관계에 대해서는 새로운 관점에서 접근해야 함을 알 수 있고 현재 이에 대한 연구가 진행 중이다.

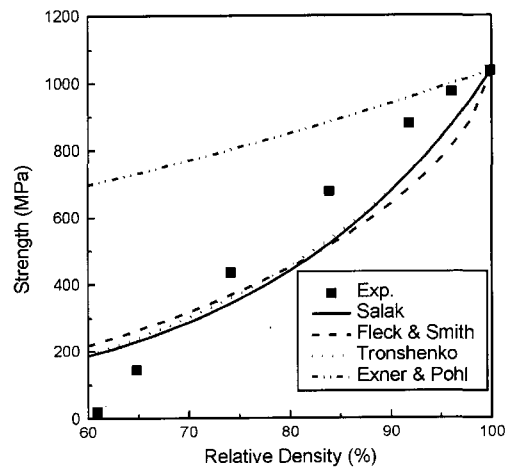


Fig. 7. Application of proposed relations between tensile strength and relative density of porous materials to the results obtained in this study.

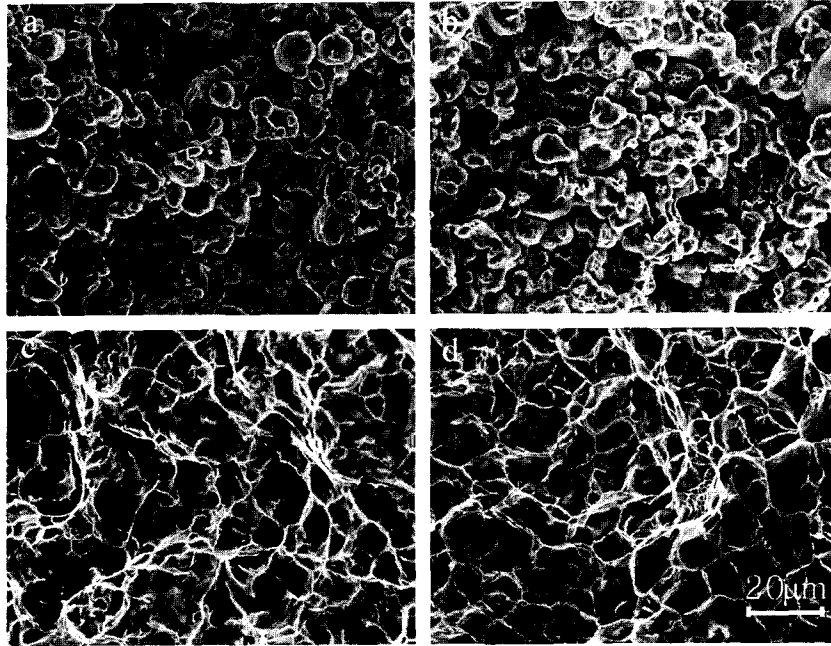


Fig. 8. Fractographies of PIMed 17-4 PH STS specimens sintered at the temperatures of (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1250°C, and (d) 1350°C

3.3 파면관찰 결과

인장시험 후의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 그림 8에 나타내었다. 소결온도가 높아질수록 파면의 형태는 연성파괴를 대표하는 딴플(dimple)로 대표되고 있음을 알 수 있다. 반면, 소결온도가 낮은 경우에는 기공율이 매우 높아 초기 분말입자의 형태가 거의 그대로 유지되고 있으며, 앞서 언급한 바와 같이 형성되고 성장하여 하중지탱영역으로서의 역할을 한 흔적들을 볼 수 있다. 이 경우에는 특히 직경 1 µm 정도로 미세한 분말이 상대적으로 직경이 큰 분말입자들 사이에서 접착제 역할을 하게 되고 하중이 가해질 경우 주된 하중지탱영역으로 작용하게 됨을 알 수 있었다. 소결온도가 높아서 상대밀도가 매우 높은 영역에서는 단힌 형태의 기공보다 소결시에 형성된 조대한 석출물이 파괴거동에 지배적인 역할을 하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

분말사출성형을 통해 17-4 PH STS 분말을 이용하여 다양한 기공율을 갖는 인장시험편을 제조할 수

있었다. 소결온도를 900°C에서 1350°C까지 변화시킴으로써 상대밀도를 60%에서 99%까지 얻을 수 있었다. 소결온도가 높아질수록 기공의 형태는 구형에 가까워 졌으며 단힌기공의 형태로 존재하는 것으로 나타났다. 분말사출성형한 17-4 PH STS에서는 상대밀도와 인장강도 사이에는 기존에 기공체들에 대해 보고된 것과는 달리 위로 볼록한 곡률을 가진 형태의 곡선이 얻어졌는데 이는 기공의 형태 및 분포의 변화에서 기인하는 것으로 판단된다. 상대밀도가 매우 낮은 경우에는 상대적으로 직경이 작은 분말입자가 소결 후에 주된 하중지탱영역으로 작용함을 알 수 있었고 상대밀도가 매우 높은 경우에는 소결과정에서 생성된 조대한 석출물들이 파괴에 지배적인 역할을 하는 것으로 나타났다.

후 기

이 연구는 2001-2002년 민군겸용기술개발과제를 통한 연구비 지원에 의해 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. Cornwall : MPR, **53**(7/8) (1998) 32.
2. R. M. German, and A. Bose : Injection Molding of Metals and Ceramics, MPIF (1997).
3. A. Bose: JOM, **47** (1995) 24.
4. A. Bose, J. J. Valencia, J. Spirko, and R. Schmees : Adv. in Powder Metall. and Particulate Mater., 3, MPIF, (1997) 18.099.
5. J. J. Valencia, T. J. McCabe, and H. Dong : Adv. in Powder Metall. and Particulate Mater., 2, MPIF, (1995) 6.205.
6. R. Schmees and J. J. Valencia : Int. Conf. on Powder Metall. And Particulate Mater., Las Vegas, (1998).
7. R. M. German : Powder Metall. Int., **25** (1993) 165.
8. R. M. German : Sintering theory and practice, John Wiley & Sons, NY (1996) 1.
9. R. Haynes : The Mechanical Behaviour of Sintered of Sintered Metals, Freund Pub., London, UK (1981).
10. G. F. Bocchini : Int. J. Powder Metall., **22** (1986) 185.
11. A. Salak, V. Miskovic, E. Dudrova and E. Rudnayova : Powder Metallurgy International, **6** (1974).
12. N. A. Fleck and R. A. Smith : Powder Metall., **24** (1981) 121.
13. V. T. Troshchenko : Soviet Powder Metall. Metal Ceram., **2** (1963) 179.
14. H. E. Exner and D. Pohl : Powder Metall. Int., **10** (1978) 193.
15. T. J. Griffiths, R. Davies, and M. B. Bassett : Powder Metall., **22** (1979) 119.