

수분무 STS 316 L 분말사출성형체의 탈지 및 소결공정에 따른 인장 특성

윤태식 · 성환진* · 안상호* · 이종수**

베스너 주식회사

*포항산업과학연구원, 재료공정연구센터

**포항공과대학교, 항공재료연구센터

Effect of Debinding and Sintering Conditions on the Tensile Properties of Water-atomized STS 316 L Parts by Powder Injection Molding

Tae-Shik Yoon, Hwan-Jin Sung, Sang-Ho Ahn, and Chong-Soo Lee

Bestner, Inc, Sunghnam, Kyunggi, 462-120, Korea

RIST, Advanced Materials Division, Pohang, Kyungbuk, 790-330, Korea

POSTECH, CAAM, Pohang, Kyungbuk, 790-320, Korea

(Received July 30, 2002 ; Accepted form August 14, 2002)

Abstract The purpose of the present study is to investigate the influence of thermal debinding and sintering conditions on the sintering behavior and mechanical properties of PIMed 316L stainless steel. The water atomized powders were mixed with multi-component wax-base binder system, injection molded into flat tensile specimens. Binder was removed by solvent immersion method followed by thermal debinding, which was carried out in air and hydrogen atmospheres. Sintering was done in hydrogen for 1 hour at temperatures ranging from 1000°C to 1350°C. The weight loss, residual carbon and oxygen contents were monitored at each stage of debinding and sintering processes. Tensile properties of the sintered specimen varied depending on the densification and the characteristics of the grain boundaries, which includes the pore morphology and residual oxides at the boundaries. The sinter density, tensile strength (UTS), and elongation to fracture of the optimized specimen were 95%, 540 MPa, and 53%, respectively.

Keywords : Powder metallurgy, 316L stainless steel, Binder, Injection molding, Solvent extraction, Sintering, Yield strength

1. 서 론

분말사출성형(Powder Injection Molding, 이하 PIM)은 정형(net shape) 부품의 대량생산에 적합한 신 분말성형기술로서 최근 연구 개발이 가장 활발한 분말야금 공정기술의 하나이다¹⁾. PIM 공정은 미세한 분말과 유동성을 부여하기 위한 결합제를 혼합한 후 사출성형기에서 형상을 제조하며, 사출성형품에서 결합제를 용매추출법이나 열분해법으로 제거한 후 최종 고온 소결하여 부품을 제조하는 요소 공정으로 구성되어 있다²⁾. 주요 특징으로는 미세한 분말을 이용

한 고온 소결로 기존의 상용 분말야금법에서는 얻기 어려운 이론밀도 95% 이상의 고 밀도를 달성 할 수 있어서 우수한 기계적 특성을 지니며, 초경과 세라믹과 같은 난 가공재 부품도 후 가공이 거의 필요 없이 대량생산이 가능하고, 무엇보다도 복잡형상 부품의 정밀한 치수 제어가 가능하다는 장점이 있다. 일반 탄소강에 비하여 난 가공재인 오스테나이트 스텐레스 316 L 강(이하 316 L)도 PIM공정으로 정형 제조에 의한 재료의 절감과 대량 생산이 가능하며, 또한 고 밀도화에 의한 보다 향상된 내식성, 기계적인 특성, 자성 특성 등을 달성 할 수 있어서 최근 의료

기기, 컴퓨터 부품, 시계 부품 분야 등을 중심으로 응용이 확대되고 있다³⁻⁶⁾.

최근에 구조재로서 316 L의 응용이 요구되고 있으나 아직 PIM 소결 부품의 기계적인 특성에 대한 신뢰성이 확립되어있지 않다. 그것은 기존의 문헌에 발표된 316 L PIM 부품의 기계적인 특성이 일반 압연된 316 L에 비하여 아주 열악하거나 또는 비견되는 등 많은 차이가 있으며²⁾, 더욱이 일반 분말야금의 경우와 마찬가지로 동일한 분말재료에서도 소결 후의 물리적, 화학적 특성이 PIM 공정변수에 따라 다른 결과를 초래하기 때문이다. 이와 같이 PIM 공정에서 분말의 특성, 사출성형체의 분말 충전율, 결합제의 종류, 결합제 제거 방법, 소결 분위기 및 가열 조건 등의 여러 공정 변수에 따라 소결된 316 L의 기계적인 특성도 많은 값의 차이를 나타내고 있다⁷⁻¹⁰⁾.

White와 German⁷⁾은 평균입자 크기가 11.5 μm 인 가스분무(gas atomized, 이하 G/A) 316 L 분말이 동일한 소결 조건(1340°C, 1시간, 수소분위기)에서 분말 충전율(65~69 vol%)의 증가에 따라 소결체의 인장강도(UTS) 및 연신률은 각각 266~463 MPa 및 6~35%로 증가하였다고 보고하였으나, Bloemacher 등⁸⁾은 이와 유사한 입자 크기의 G/A 316 L 분말의 사출성형체를 탈지 조건은 다르나 앞의 논문과 동일한 조건에서 소결하였을 때 61%와 63 vol%의 상대적으로 낮은 분말 충전율에도 불구하고 약 450 MPa의 비교적 높은 인장강도를 얻었다. 동일한 분말로 충전율만을 달리한 사출성형체는 열분해를 통하여 결합제가 완전히 제거된 예비소결(pre-sintering) 단계에서의 밀도는 거의 동일 하므로, 분말 충전율이 최종 소결 밀도에 큰 영향을 주기는 어렵다. 또한 Minuth 등⁹⁾은 유사한 입자 크기의 G/A 분말과 수분무(water atomised, 이하 W/A) 분말에 의한 소결 특성을 비교하였으며 이들의 인장강도 값은 각각 520 MPa 및 390 MPa로서 W/A 분말의 인장 특성이 매우 낮았으나, Cai와 German¹⁰⁾은 W/A 분말의 경우에 G/A 분말보다 낮은 분말 충전율 및 소결 밀도에도 불구하고 더 우수한 인장 특성을 갖는다고 보고하였다.

이상과 같이 PIM 공정에 의한 소결체의 인장 특성은 분말 특성과 공정변수에 따라 큰 값의 편차를 보이고 있으며, 이것은 각 단계별 공정변수가 최종 소결체의 밀도, 기공형상 및 분포, 결정립 크기 등의

미세조직과 산소, 탄소 등의 잔류 원소에 영향을 주기 때문이다. 앞에 서술한 보고서에서는 PIM의 부분적 공정변수에 따른 결과로서 소결체의 인장 특성만 논의 되었을 뿐 실제로 공정이 소결체의 물리적, 화학적 특성에 미치는 영향과 이에 따른 기계적 성질에 대한 해석은 행하지 못하였다. 본 연구에서는 W/A 316 L 분말을 사용하여 용매 추출된 사출성형체의 열분해 분위기 및 소결 조건에 따른 잔류원소와 치밀화 거동을 조사하여 이들이 소결체의 미세조직과 기계적인 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 분말특성

실험에 사용된 분말은 고압수 분무법(high pressure water atomization)으로 제조된 ATMIX사(일본)의 316 L(grade PF-15)을 사용하였다. 입자의 형상은 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)으로 관찰하였으며 그림 1과 같이 불규칙한 형상이었다. 입자의 크기 및 분포는 laser scattering(Cilas Alcatel사, Granulometer 850)법으로 측정하였으며, 입자의 크기는 입도 분석 결과 8 μm 정도였다. 안식각(angle of repose)과 겉보기 밀도(apparent density)는 Hall flow meter (ASTM B417-76)를 사용하여 측정하였다. 탭 밀도(tap density)는 MPIF 46 표준을 기초로 하여 측정하였으며, 분말의 진밀도는 헬륨 pycnometer를 사용하여 측정하였다. 표 1은 사용된 분말의 물리적 특성과 화학 조성을 나타내었다. 성분 원소의 대부분은 316 L의 규격을 만족하고 있으며, 고압수 분무법으로 제조되어 탈산제로 첨가된 실리콘과 함유

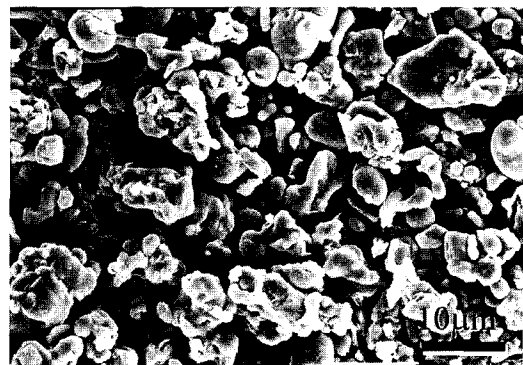


Fig. 1. SEM morphology of W/A STS316L powder.

Table 1. Powder characteristics of W/A STS316L powder used in this study.

Item	Property
Vendor(grade)	PAMCO(PF15)
Mean Particle Size ((m)	8
Particle Size Distribution((m)	$d_{10} = 4, d_{50} = 8, d_{90} = 16$
Apparent Density(g/cm^3)	1.96
Tap Density (g/cm^3)	3.54
Pycno Density (g/cm^3)	7.95
Angle of Repose(o)	50

산소량이 비교적 높은 것이 관찰 되었다.

2.2 혼합체의 제조 및 사출성형

실험에 사용된 결합제는 자체적으로 개발된 열가소성 다성분계 고분자를 사용하였다. 사출성형용 혼합체의 분말 충전율은 53 vol%이었으며 double planetary 혼합기를 사용하여 150°C에서 1시간 혼합하였다. 혼합체는 사출성형이 용이하도록 냉각 후 파쇄하여 금형 체결력(clamping force)이 27톤인 사출성형기(Arburg사, Allrounder 220 M)에서 표점 거리가 40 mm인 평판형 인장시편(8W×4T×92.5 L mm)으로 사출성형하였다. 사출성형 조건은 각각 노즐 온도 130°C, 사출압력 300 kg/cm² 및 금형 온도는 35°C로 하였다.

2.3 결합제 제거

결합제 제거는 용매추출(solvent extraction) 후 열분해하는 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 단시간에 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 대기 및 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(debided specimen)의 잔류 탄소 및 산소는 각각 LECO사의

CS444와 TC 136로 분석하였다. 열 분해에 의한 결합제의 제거는 수평 관상로에서 알루미늄 기판에 올려놓고 상압에서 처리하였으며, 유량은 1 L/min으로 하였다.

2.4 소결 및 평가

소결은 순수한 수소 분위기(dew point -40°C)에서 행하였다. 소결은 열분해 조건을 달리한 탈지체를 가열속도 5°C/min으로 1000°C~1350°C의 온도 범위에서 1시간 행하여 소결 거동을 조사하였으며, 특히 1350°C의 소결 조건에서는 1100°C에서 1시간 유지하여 예비소결 효과를 조사하였다. 소결체는 밀도, 잔류 탄소, 잔류산소, 미세구조 및 인장 특성을 평가하였다. 소결체 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 항복응력, 인장강도 및 연신율을 측정하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 용매추출거동

그림 2는 사출성형된 인장 시편의 40°C, 45°C 및 50°C의 온도에서 결합제의 추출량을 시간에 대하여 조사한 결과로서 결합제 조성 중 왁스 성분의 완전

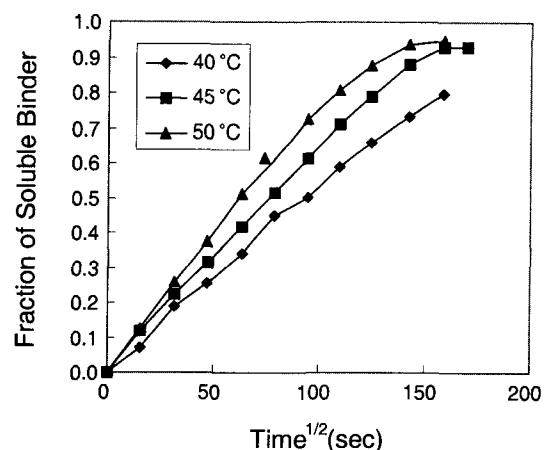


Fig. 2. Fractional removal of soluble binder from injection molded specimen versus square-root of debinding times for three different solvent temperatures.

한 제거를 기준으로 하였다. 초기에는 용매 추출 반응의 전형적인 거동으로서 반응 시간($t^{1/2}$)의 증가에 따라 직선적으로 추출되고 있으나, 반응의 후기에는 반응 속도의 감소와 함께 점차 직선적인 경향에서 벗어나고 있음을 관찰 할 수 있다. 용매 추출 과정은 용매가 결합제 속으로 확산되면서 왁스 성분을 용해시키는 과정과 이어서 추출된 왁스가 확산에 의해 입자간에 형성된 채널을 통하여 사출체를 빠져나가는 과정으로 되어있다¹¹⁾. 일반적으로 율속단계는 후자의 경우이며, 이때 용매 추출 거동은 시간에 parabolic

law를 나타낸다. 그러나 실제의 용매추출 과정은 좀 더 복잡한 과정으로 이루어져 있으며, 특히 반응이 진행되면서 형성되는 복잡한 기공 채널은 반응의 정량적인 해석을 어렵게 한다. 온도의 상승에 따라 동일한 시간에서 결합제의 추출률은 증가하였다. 50°C에서는 용매 추출 속도는 매우 빨랐으나 사출체의 표면에서 용매와 결합제의 과도한 반응으로 인한 미세한 균열이 관찰 되었다. 따라서 적정 용매 추출 온도는 45°C로 정하였으며, 왁스 성분의 완전한 제거를 위하여 약 7시간이 소요되었다.

그림 3은 사출성형체와 용매 추출 시간에 따른 미세 조직을 비교한 것이다. 그림 3(a)는 사출성형체의 단면으로서 분말의 표면과 분말간에 결합제가 존재하는 것을 관찰 할 수 있다. 그림 3(b)는 45°C에서 420분간 용매 추출 후의 조직으로서 추출성분이 대부분 제거되어 해면 조직과 유사한 형상을 나타내고 있어 후 공정인 열분해 단계에서 분해 가스가 원활하게 제거 될 수 있는 기공이 형성되어 있는 것을 관찰 할 수 있다. 그림 3(c)는 용매추출 후 수소에서 500°C, 1시간 유지 후의 단면 조직으로서 거의 모든 결합제가 제거 되었음을 관찰 할 수 있다.

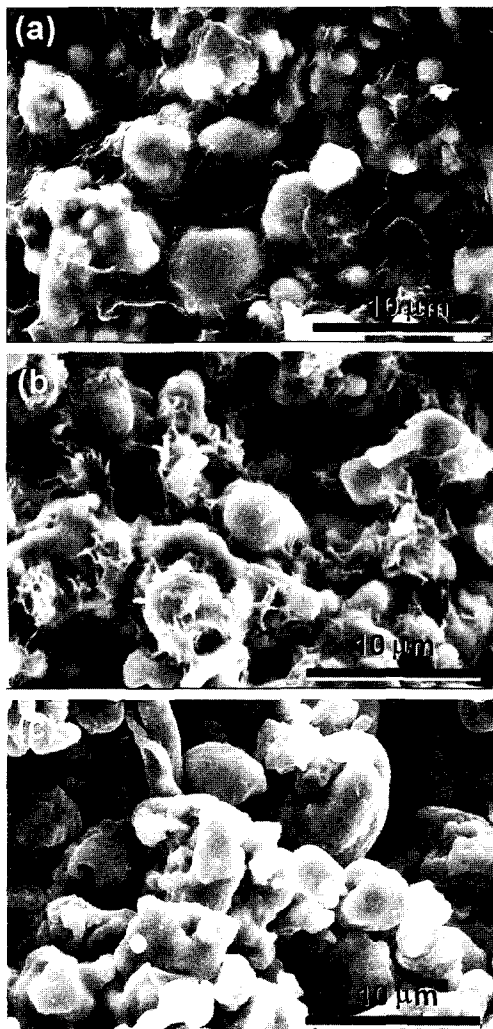


Fig. 3. Cross-section of (a) injection molded STS316L specimen, (b) the solvent extracted for 420 minute, and (c) the thermally debound followed by solvent immersion.

3.2 열 분해거동

그림 4는 용매추출된 사출성형체의 대기 및 수소 분위기에서 열 분해 온도에 따른 잔류하는 탄소(그림 4(a))와 산소량(그림 4(b))을 나타낸 것이다. 용매추출 후의 시편에 잔류한 탄소는 3.2 wt%이었으며, 열분해 온도 상승에 따라 잔류 탄소량은 감소하였다. 대기 및 수소분위기에서 500°C, 1시간 열분해 후 잔류 탄소량은 각각 0.03 wt%, 0.3 wt%로서 결합제는 거의 전부 제거 되었다. 대기에서의 열 분해 온도 상승에 따른 결합제의 제거는 수소 분위기에 비하여 매우 효과적이었으나, 그림 4(b)와 같이 산화 반응이 진행되어 결합제가 모두 제거된 후의 잔류 산소량은 원료 분말의 2배 이상 존재하여 후 공정에서 산화물의 환원을 필요로 한다. 수소 분위기에서 탈지 후의 잔류 산소는 원료 분말 수준으로 잔류하였다.

3.3 소결특성

그림 5는 대기 및 수소 분위기에서 결합제를 제거한 시편을 1000°C~1350°C의 범위에서 각각 1시간 소결한 후 밀도를 나타낸 것이다. 대기 및 수소에서

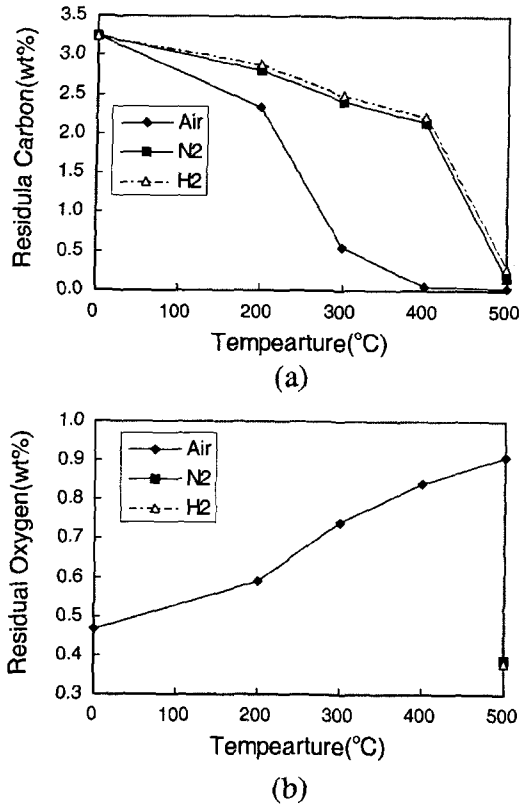


Fig. 4. Effect of thermal debinding atmospheres versus debinding temperatures: (a) residual carbon and (b) residual oxygen.

의 열분해 온도는 각 400°C와 500°C로서, 이때 결합제는 모두 제거된 것으로 간주되었다. 소결은 수소 분위기에서 3°C/min으로 500°C까지 승온하여 1시간 유지 후 각각의 온도에서 소결한 것이다. 1300°C 이하에서 소결 온도에 따른 치밀화 거동은 대기에서 결합제 제거 후 소결한 경우가 수소 분위기에서 결합제를 제거한 경우보다 과도한 잔류 산소량에도 불구하고 약간 높은 소결 밀도를 나타내었다. 그러나 1350°C에서는 결합제 제거 조건과 무관하게 소결체 밀도는 약 7.5 g/cm³ 정도로 유사하였다. 316L의 주요 성분 중에 Fe, Cr, Mn, Si은 분말 제조시에 산소와 반응하여 주로 분말 표면에 안정한 산화물을 형성한다^{12,13}. 대부분의 산화물은 수소 분위기와 1000°C 이상의 초기 소결 과정에서 모두 환원되지만, SiO₂는 수소 분위기의 노점(dew point)을 아주 낮추지 않으면 환원이 어렵다¹⁴. 대기에서 탈지한 경

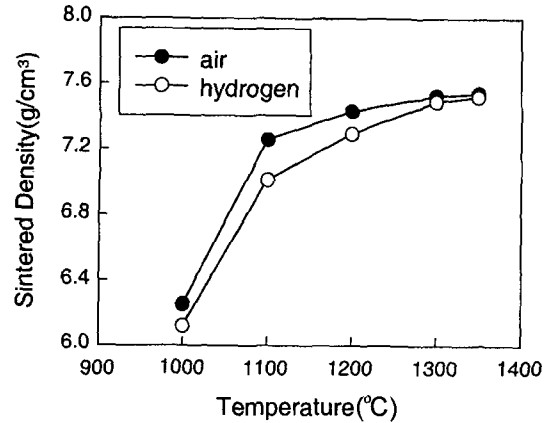


Fig. 5. Effect of temperature on sintered density according to debinding atmospheres.

우에는 수소 분위기에서의 소결에도 불구하고 상당량의 산소가 소결체에 잔류하여 치밀화를 억제할 것으로 예상되었으나, 오히려 환원에 의한 분말 표면의 활성화 효과에 의하여 치밀화가 촉진 되었다.

그림 6은 수소에서 결합제를 제거한 시편의 소결 온도에 따른 미세조직을 나타낸 것으로서 소결 온도의 상승에 따른 치밀화와 입자성장을 관찰 할 수 있다. 1000°C에서는 아직 소결의 초기단계로 기공은 원료분말 표면 형상을 가지고 있으며, 입계도 매우 취약할 것이 예상된다(그림 6(a)). 1100°C에서 기공은 모두 입계에 존재하며 또한 기공채널의 폐쇄 및 구형화 단계를 보여주고 있으며(그림 6(b)), 소결 밀도도 급격히 상승하여 88%~90%에 이른다. 그러나 이때의 입자크기는 아직 초기분말의 입도를 유지하고 있다. 1200°C에서는 이미 입자성장이 일어나 입자 내에 기공이 보이기 시작하며(그림 6(c)) 소결체는 90% 이상의 밀도를 갖는다. 1350°C에서는 대부분의 기공이 입자 내에 존재하며, 입자성장으로 인하여 상당히 조대한 입도를 보여주는 소결의 최종 단계를 잘 나타내고 있다(그림 6(d)). 이와 같이 입내에 존재하는 기공은 소결 온도의 상승이나 시간의 연장으로도 제거하기 어려우며, 1350°C에서 탈지조건에 무관하게 94% 정도의 치밀화는 포화 밀도에 도달했음을 의미한다.

그림 5에서와 같이 1350°C까지 연속적인 승온 조건에서의 소결 밀도는 MPIF 표준¹⁵인 7.6 g/cm³에 못 미치고 있다. 전술한 바와 같이 기공이 입계를 벗

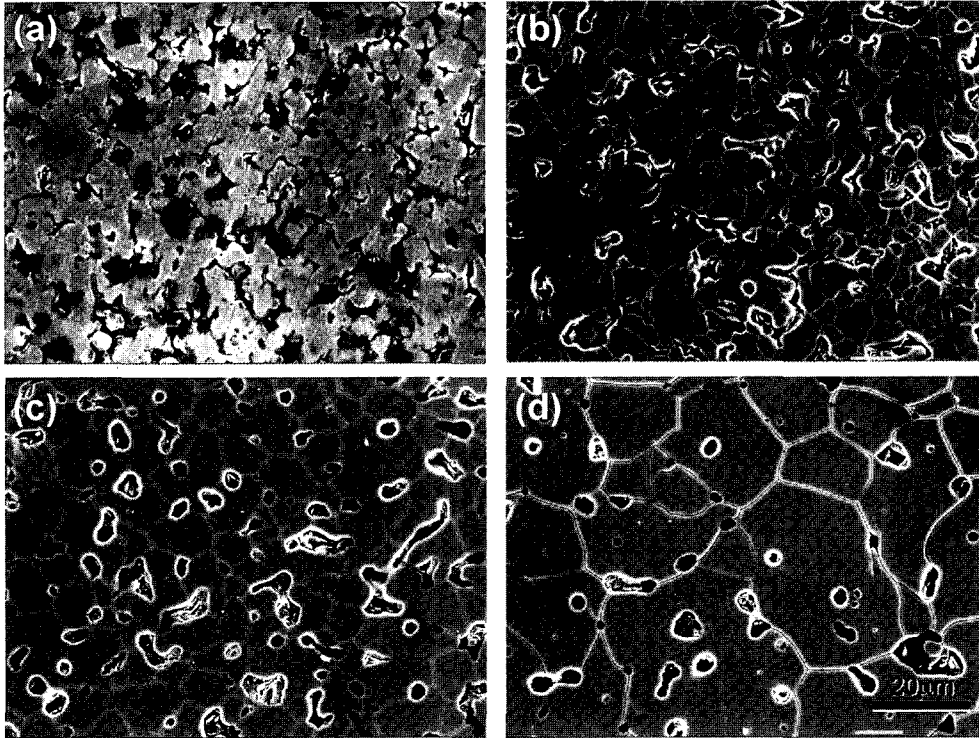


Fig. 6. Microstructure of specimens sintered at (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, and (d) 1350°C

어나 입내에 존재하면 기공의 소멸은 대단히 어렵다. 따라서 소결 밀도의 향상을 위하여 대부분의 기공이 입계에 존재하는 1100°C에서 1시간 유지한 후 1350°C에서 1시간 소결하였다. 표 2는 탈지 조건을 달리한 시편을 1100°C에서 1시간 예비 소결한 소결체의 밀도와 기계적 특성을 나타낸 것이다. 결합제 제거 조건에 상관없이 소결 밀도는 모두 7.6 g/cm³ 이상 도달되었다.

3.4 인장특성

그림 7은 결합제 제거 분위기에 따른 소결체의 기계적 특성을 나타낸 것이다. 소결체의 강도는 일반적으로 결정립 크기 등의 미세구조보다는 조대 기공, 취약한 입계 등 결합에 의하여 결정된다. 따라서 치밀화는 소결체의 강도를 높이기 위한 가장 중요한 요소이다. 다량의 기공이 존재하는 소결체의 인장강도(UTS)는 대체로 연신율에 의해 결정된다. 그림 7에서 소결 온도의 증가에 따라 연신율과 인장강도가 함께 증가하는 것을 볼 수 있다. 1000°C에서의 소결체

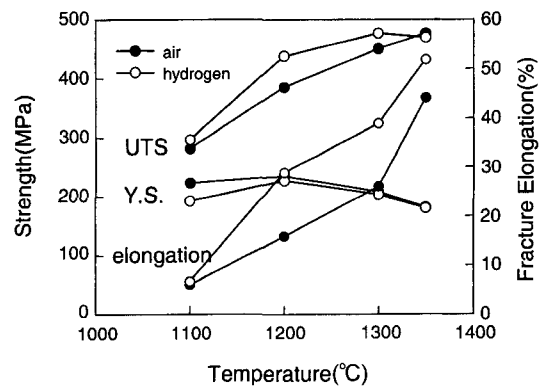


Fig. 7. Tensile properties as a function of sintering temperatures and thermal debinding atmospheres.

는 아직 치밀화의 초기단계로서 많은 기공과 함께 취약한 입계를 가지고 있어서 탄성 영역에서의 취성과 파괴 현상을 보였다. 1100°C에서도 치밀화는 상당히 진행되었으나 입계의 기공들이 주도적으로 연성을 저하시켜서 소결체는 탈지 분위기와 무관하게 매우 낮

Table 2. Effect of pre-sintering condition, hold 1100°C for 1 hr, on sintered densities, tensile properties and residual carbon and oxygen contents for sintered specimens with various debinding conditions.

Debinding Condition	Density(g/cm ³)	YS(MPa)	UTS(MPa)	Elong.(%)	Carbon(wt%)	Oxygen(wt%)
400 °C -air	7.64	207	490	49	0.03	0.45
500 °C -air	7.62	200	480	32	<0.01	0.51
500 °C -H ₂	7.62	219	540	53	0.03	0.23

은 연신율(~7%)을 보인다. 1200°C이상의 온도에서 치밀화가 진행됨에 따라 입계 기공들이 소멸되면서 연신율은 급격히 상승하여 1350°C의 경우 압연재에 비견되는 50% 이상의 연신율을 얻을 수 있었다.

탈지 조건과 소결 온도에 따른 소결체 밀도변화와 인장특성을 비교하면, 각 소결 온도에서의 밀도는 대기 탈지체가 높지만 연신율과 이에 따른 인장강도는 오히려 수소 탈지체가 훨씬 우수한 것으로 나타났다. 또한 소결 온도 상승에 따른 밀도변화는 1000°C와 1100°C 사이에서 급격히 일어난 반면에 연신율의 증가는 상대적으로 밀도 변화가 적은 1200°C 이상에서 급격히 나타났다. 이것은 소결체의 치밀화가 어느 정도 진행될 때까지는 밀도에 무관하게 모두 취성을 보이기 때문에 밀도 변화에 따른 연신율 변화는 미약하나, 치밀화가 이루어진 뒤에는 입계에 분포하는 기공과 입계의 특성에 따라 연신율이 민감하게 좌우되기 때문이다. 1200°C 이상의 소결 온도에서 대기에서 탈지한 시편이 수소에서 탈지한 경우에 비하여 연신율에서 현격한 차이를 보이는 것은 입계에 기공과 함께 존재하는 산화물이 응력 집중으로 인한 입계의 취성을 유발하여 연신율을 저하시키기 때문이다¹⁶⁾. 표 2와 같이 탈지분위기를 달리한 소결체의 밀도는 유사하나 잔류 산소량에 따라 연신율과 인장강도는 상당한 차이를 보이며, 수소 분위기에서 탈지한 경우 인장강도 및 연신율은 각각 540 MPa 및 53%로서 가장 우수한 특성을 나타내었다. 이러한 산화계재물의 영향은 입계의 기공이 소멸되면서 점차 감소하게 된다.

소결 온도에 따른 항복강도의 변화를 살펴보면 탈지 조건과 무관하게 치밀화와 함께 증가하다가 1200°C이상의 온도에서는 오히려 감소하는 경향을 보인다(그림 7). 일반적으로 다공질 재료의 기계적 강도는 밀도의 증가에 따라 향상되는 것으로 알려져 있는데 이와는 다소 상반된 결과이다. 이는 강도와 밀도의 관계를 다룬 문헌이 조대한 분말을 사용하는 일

반 분말야금의 실험결과이기 때문이다. 조대한 분말을 사용하는 일반분말야금에서는 소결 온도를 높여 밀도를 향상시키기가 어렵기 때문에 성형 압력을 높혀 밀도를 향상시키고 있고 소결에서는 압착된 분말의 표면을 단순히 결합시키는 공정이다. 따라서 기존의 문헌에서는 미세조직의 변화가 크게 없이 밀도와 강도, 특히 인장강도의 변화를 주로 나타내어 왔다. 그러나 미세한 분말을 사용하는 분말사출성형에서는 초기 결정립의 크기가 작아 소결 온도에 따른 결정립의 크기 변화가 일반 분말야금의 경우에 비해 상대적으로 훨씬 크기 때문에 이를 반드시 고려해 주어야 한다. 소결 온도가 상승됨에 따라 밀도는 증가되지만 결정립 또한 커져 소결체의 강도에 있어서는 두 요소가 서로 보합적인 관계에 있으며 어느 것이 더 주도적인 역할을 하느냐에 따라 강도가 결정될 수 밖에 없다.

따라서 분말사출성형된 소결체의 강도, 특히 항복강도를 표현해 주기 위해서는 밀도 뿐만 아니라 미세조직적 특성(결정립 크기)이 고려된 새로운 모델이 필요하다.

일반 분말야금 소결체의 강도를 예측하는데 Gurson²⁰⁾에 의하여 제안된 다음과 같은 항복 조건식이 널리 사용된다.

$$\left(\frac{q}{\sigma_y}\right)^2 + 2\phi \cosh\left(-\frac{3P}{2\sigma_y}\right) = 1 + \phi^2 \quad (1)$$

여기서, q, P 및 σ_y 는 각각 유효응력(effective stress)과 정수응력(hydrostatic pressure) 및 기공이 없는 모재(matrix)의 항복강도를 나타내며 ϕ 는 기공도(porosity)를 나타낸다. 일축인장의 경우 식 (1)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\left(\frac{\sigma_{11}}{\sigma_y}\right)^2 + 2\phi \cosh\left(\frac{1}{2}\frac{\sigma_{11}}{\sigma_y}\right) = 1 + \phi^2 \quad (2)$$

여기서, σ_{11} 은 기공을 갖는 분말 소결체의 항복강도를 나타낸다. 식 (2)에서 cosh 함수의 내부항은 일

반적으로 0.5 이하의 값이 되므로 테일러 급수 전개로부터 다음과 같이 가정 할 수 있다.

$$\text{Cosh}x = 1 + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \dots \approx 1 + \frac{x^2}{2} \quad (3)$$

식 (3)을 식 (2)에 대입하여 정리하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\sigma_{11}}{\sigma_y} = \sqrt{\frac{1 + \phi^2 - 2\phi}{1 + \frac{\phi}{4}}} \quad (4)$$

여기서, σ_{11}/σ_y 는 소결체의 상대 항복강도(relative yield stress)를 나타낸 것으로서 σ_{11} 은 일축 인장 시의 소결체의 기공률에 따른 이론 항복 강도이다.

그러나 위 식에서 σ_y 는 소결체의 미세조직에 따라 변하게 되므로 기공율에 따라 미세조직이 변하게 될 경우 반드시 이를 고려해주어야 한다. 기공이 없는 재료의 결정립 크기에 따른 재료의 항복강도는 Hall-Petch 관계식으로 도출 할 수 있으며^{17,18)}, 316 L 스테인레스 스틸의 경우에는 Norstrom¹⁹⁾이 제안한 Hall-Petch 관계식을 이용하여 결정립 크기에 따른 항복강도를 다음과 같이 예측할 수 있다.

$$\sigma_y(\text{MPa}) = 134 + 10.12d^{-1/2} \quad (5)$$

여기서 d는 결정립의 크기(mm)이다.

식 (4)와 식 (5)의 관계로부터 결정립 크기가 고려된 소결체의 이론 항복 강도(σ_{11})는 다음과 같이 표현 될 수 있다.

$$\sigma_{11} = (134 + 10.12d^{1/2}) \sqrt{\frac{1 + \phi^2 - 2\phi}{1 + \frac{\phi}{4}}} \quad (6)$$

그림 8은 본 실험에서 얻은 316 L(수소탈지)의 소결 온도에 따른 항복강도와 밀도를 식 (6)으로 보정한 것과 이론적인 항복강도를 비교한 도식이다. 예측된 항복강도가 측정값에 비하여 다소 낮지만, 소결체의 치밀화 즉, 밀도변화와 이에 수반되는 결정립 성장의 결과로서 얻어지는 항복강도의 변화는 대단히 잘 일치하고 있다. 따라서 소결체의 기계적 강도를 예측하기 위해서는 단순히 밀도 뿐만 아니라 미세조직적 특성을 반드시 고려해 주어야 한다.

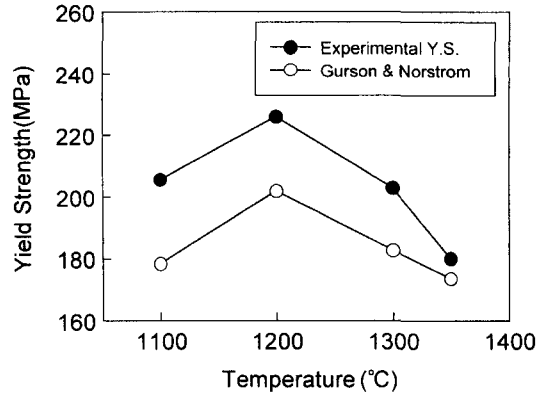


Fig. 8. Comparison between experimental yield strength and the modified strength model as a function of sintering temperatures.

4. 결 론

W/A 316 L 분말을 사용하여 용매 추출된 사출성형체의 열분해 분위기 및 소결 조건에 따른 잔류원소와 치밀화 거동을 조사하여 이들이 소결체의 미세조직과 기계적인 특성에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 열분해 결합제 제거시 대기는 수소나 분위기보다 매우 효과적이었으나 400°C 이상의 탈지온도에서 탈지체의 잔류 산소량은 원료분말의 두배 이상으로 증가하여 소결 후의 연신율과 인장강도에 영향을 주었다.

2) 연속적인 승온 조건에서의 소결체 밀도는 탈지 조건의 영향, 즉 잔류 산소량과 무관하게 1350°C, 1시간 소결 조건에서 7.5 g/cm³ 정도였으며, 1100°C 예비소결로 인하여 소결 밀도는 7.6 g/cm³로 향상되었다.

3) 소결체의 인장강도(UTS)는 연신률의 증가에 따라 함께 증가하였다. 소결체의 연신률은 치밀화 정도와 이에 따른 기공분포에 크게 의존하며, 또한 탈지 후의 잔류 산소량의 증가는 연신율의 저하를 초래하였다.

4) 분말사출성형된 316 L 스테인레스강의 항복강도는 아래 식과 같이 나타낼 수 있다.

5) 최적 공정조건은 수소 분위기에서 열분해 후, 1100°C 예비소결과 1350°C에서 1시간 소결하는 것이었으며, 이때의 인장강도 및 연신률은 각각

540 Mpa 및 53%였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 G7 프로젝트 중 정보(전자)에너지 첨단소재기술 사업의 지원에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사 드립니다. 그리고, 소결체의 항복강도 해석에 토의와 도움을 주신 포항공과대학교의 김기태 교수님께 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Bose: JOM, 47 (1995), 26.
2. R.M.German: Powder Injection Molding, MPIF, Princeton, NJ(1990).
3. Y.Kato, K. Nakabayashi and T. Shimura: MPR, 48 (1993) 32.
4. H.Suzuki and H.Ohtsubo: MPR, 49 (1994) 28.
5. A.Bose: MPR, 48 (1993) 18.
6. H.Cohrt, M. Enders, and L. Kramer: PIM Symposium, MPIF, Princeton, NJ (1992) 471.
7. G.R.White and R. M. German: Adv. in Powder Metallurgy and Particulate Materials 1994, 4, MPIF, Princeton, NJ(1994) 185.
8. M. Bloemacher and D. Weinand: PIM Symposium, MPIF, Princeton, NJ (1992) 99.
9. P.K. Minuth, P. Kunert, D. Meinhardt, F. Petzoldt and G. Veltl: Adv. in Powder Metallurgy and Particulate Materials 1995, 3-part 11, MPIF, Princeton, NJ (1995) 65.
10. L.Cai and R.M. German: Int. J. Powder Metall., 31 (1995) 257.
11. S.T.Lin and R. M. German: pmi, 21 (1989) 19.
12. D.F. Ferris: Int. J. Powder Metall. and Powder Tech., 19 (1983) 11.
13. P. Bracconi and G. Gasc: Metall. Mater. Trans. A, 25A (1994) 509.
14. C. Lall: Int. J. Powder Metall., 27 (1991) 315.
15. MPIF Standard #35.
16. G. Bockstiegel and C. -A. Blande: Proc. 4th PM Int. Conf., Zakopane, Poland, 2 (1975) 233.
17. E.O. Hall: Proc. Phys. Soc. London, B64 (1951) 747
18. N. J. Petch: J. Iron Steel Inst., 174 (1953) 25.
19. L.A. Nordstrom: Met. Sci., 11 (1977) 208.
20. A.L. Gurson: J. Eng. Mater. Technol. (Trans. ASME), 99 (1977) 2.