

철계 소결부품의 사출성형에 관한 연구*

김충식 · 김환태 · 권영순 · 김영홍**
재료공학과 · 금속공학과**

<요 약>

P가 첨가된 미세한 Fe 분말을 사용하여 Fe 및 Fe-Mo-Ni계에 대해 금속사출 성형방법에 의한 소결부품의 제조 가능성에 대해 조사한 결과, 바인더로 사용한 Methylcellulos의 부피 분율이 11vol%, 용매인 물의 양이 12wt%일때 우수한 성형성 및 소결특성을 보였다. 사출 성형 조건은 다이의 예열온도가 110℃, 다이내의 유지시간이 3분일때 우수한 성형성을 보였으며, 650℃의 온도에서 1시간 유지하였을때 바인더는 완전히 제거되었다.

Fe계 사출성형체의 소결시 얻어진 소결밀도는 이론밀도의 90%였으며, 활성제인 P가 소량 첨가됨으로써 소결성이 개선되어 95%정도의 소결밀도를 나타내었다.

The Metal Injection Molding of the Ferrous P/M Component*

Kim, Choong-Sig · Kim, Hwan-Tae · Kwon, Young-Soon · Kim, Young-Hong**
Dept. Mater. Sci. & Engineering, Dept. Met. Engineering**

<Abstract>

Using fine powders, the possibility for the Metal Injection Moulding of the Fe and Fe-Mo-Ni steel with addition phosphours was investigated. The experimental results were obtained as follows;

1. The relative good molding and sintering behavior were obtained by using the binder constituted of 11 vol% methylcellulose and 12w% water solvent.

* 본 연구는 89/91년도 교육부의 대학 부설 연구소 연구비 지원에 의해 수행되었음.

2. The preheated mould temperature and residence time were 110°C and 240 sec for the optimal moulding condition. The binder could be fully removed by debinding at 650°C for 1 hour.
3. The injection moulded Fe-parts could be obtained the relative sintered density about 90%. By addition of the small amount of phosphorus the more densification and then the relative sintered density could be obtained about 95%.

1. 서 론

금속 사출성형 (Metal Injection Moulding, MIM)이란 플라스틱의 사출성형 방법을 금속분말의 성형공정에 응용한 것으로, 금속분말을 열경화성 플라스틱 결합제(Binder)와 혼합하여 이 혼합체를 원하는 형태의 사출금형 내부로 사출성형 시키고, 이렇게하여 얻어진 성형체에 탈결합제 공정을 부가해서 결합제를 제거하여 통상적인 분말 야금공정과 같이 소결처리하는 새로운 성형기술이다.^{1,2,3,4)}

이러한 MIM방법으로 성형할 경우 성형체 내부의 밀도구배가 없으며 균일하게 수축이 일어나 치수 정밀도가 높고 복잡한 형태의 성형도 가능하다는 점 뿐만 아니라 MIM에서는 일반적으로 미세한 금속분말을 사용하므로 표면의 조도도 낮고 소결체의 결정립도 미세하게 되어 우수한 조직을 얻을 수 있는 장점을 갖는다.^{5,6)} 그러나 MIM 성형기계 부품에 사용되는 철 분말들은 성형성과 소결성의 문제로 일반적으로 분말의 입도가 20 μ m 미만의 카보닐 분말이 사용되는데 카보닐 분말인 경우 통상 시판되는 sieve 사이즈의 분사분말이나 환원분말에 비하여 그 가격이 5배 가까이 비싸고 분말 입도가 미세함에 따라 유동성과 결합제의 제거가 어려우며 화학반응성이 커 인체에 유해하다는 결점을 가지고 있다.^{3,7)} 이와같

은 결점에도 불구하고 그간 전통적인 P/M 공정으로 얻기 어려운 복잡한 형태의 소결철이나 합금강 부품의 제조에 MIM 방법이 적용되어 1980년 이후 MIM 방법이 실용화 단계로 급성장해 1987년 북미 지역내에서도 이미 그 생산량이 약 850만볼에 달했으며 1993년에는 약 20억볼로 성장하였다^{8,9)}.

철계의 MIM 방법은 고상소결에서 소결성의 문제로 10 μ m 미만의 미세한 분말들이 사용되며⁶⁾ 실제적인 제반공정의 변수는 각종 개발회사의 특허 또는 기술 사용자의 노하우로 공개되지 않고 있다¹⁰⁾. 따라서 본 연구에서는 언급한 사출성형 방법을 철계 P/M 부품에 응용하여 기존의 철계 MIM 방법의 응용확장을 시도하고 나아가서는 미국, 일본을 비롯한 구미 각국의 P/M 업체들이 MIM 실용화에 대한 기술의 국산화 준비에 즉 MIM 국산화 개발에 기초적인 연구가 본 연구의 기본 목적이다. 또한, "Rivers Process"라는 사출성형 방법으로 제조된 소결체의 특성을 바인더의 조성비, 사출성형성, 바인더 제거공정의 조건, 소결성등의 관계들과 비교, 분석하고 공구강, 고속도 공구강, 사무기용 철계의 기초가 되는 순수한 Fe계 및 Fe-Ni-Mo-P-C계에 MIM 방법을 적용시킴으로써 그 제조 가능성 여부에 관한 기초적인 제원을 제공하는데 본 연구의 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1 사용분말

본 실험에서 사용된 철분말은 평균입도가 $6\mu\text{m}$ 이하인 카보닐 철분으로 구형에 가까운 형상을 하고 있으며 BASF사 제품으로 합금강 제조를 위해 첨가된 Mo, Ni은 각각 5.0, $5.8\mu\text{m}$ 의 평균 입도를 갖는 구형상의 분말이다. 시료 분말과 첨가 원소는 10^{-4} 정도의 신뢰도를 갖는 천칭으로 무게를 측정하여 측정오차가 0.05% 이하가 되도록 하여 원통형 회전 혼합기에 45° 로 장착하고 회전속도가 70 rpm이 되도록 하여 약 12 시간 이상 혼합하였다.

2.2 인의 첨가

저온 소결을 유도한 인의 첨가는 균일한 효과를 얻기 위하여 염용액 처리를 하였는데 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 용매인 증류수에 용해시킨 후 이 용액에 철계분말을 혼입시켜 $\text{Fe}-(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 혼합물을 얻은 다음 환원 분위기인 H_2 분위기에서 650°C , 1시간 환원시켜 시료 분말내에는 Fe-P만 남게 하였다. 그리고 인의 첨가량이 적은 것은 먼저 Fe-3%P 혼합분말을 염용액 방법으로 제조 후 혼합분말을 축차적 방법으로 하였다.

2.3 바인더의 혼합

본 실험에서는 바인더로 열경화성 성질을 갖는 유기화합물인 methylcellulose를 사용하였는데 이는 일본 국산화학(주) 제품으로 분말상의 형상을 가지며 4000 cp의 점도를 나타내었다. 순수한 철분말과 염용액 방법으로 인을 첨가한 Fe-P 분말에 적절한 사출조건들을 결정하기 위하여 methylcellulose를 각각 부피비로 9 vol%, 11 vol%, 13 vol%, 15 vol%까지 첨가하여 회전 혼합기에서 70 rpm의 회전속도로 1시간동안 건

식 혼합하였다. 이렇게 혼합된 혼합물에 붕산과 글리세린을 용매인 물에 녹여 충분히 습식 혼합시켜 점성이 있는 습식 혼합체 상태가 되도록 하였다. 붕산과 글리세린은 사출된 성형체가 금형과 달라붙는 것과 건조시 발생하는 균열을 방지하기 위하여 첨가되었다.

2.4 사출성형

Fig. 1은 본 실험에서 사용된 사출성형기의 개략적인 단면을 보여주고 있으며, 금형 온도는 사출금형다이에 열전대를 끼워 온도 조절기를 이용하여 조절하였다. 준비한 장입 재료를 미리 예열된 사출금형에 실린더 내 0.4 ton/cm^2 의 압력으로 사출 성형하였으며 바인더가 충분히 굳어지도록 금형내에서 유지시간을 달리하여 취급 가능한 상태의 단단한 성형체를 만들었다. 성형체는 장입 재료의 유동도 및 사출금형에 균일하게 충전되는지를 알아보기 위하여 직경이 10mm인 원통형 T자 형상으로 제조하였고 결합체의 제거조건과 소결변수에 따른 시편용으로는 원통형 T자 시편을 절단하여 사용하였다.

2.5 바인더 제거 및 소결

성형체내 존재하는 결합체의 제거는 열분해하여 기화시키는 방법으로 제거하였다. 바인더 제거온도와 시간은 650°C 온도에서 1시간동안 행하였으며 이때 사출된 성형체가 바인더 제거시 발생할 수 있는 결합이나 비틀림이 일어나는가의 유무도 확인하였다. 본 실험에서는 바인더 제거 및 소결을 위해 siliconit 발열체를 갖는 수평판상형 전기로를 사용하였다.

온도측정 및 제어는 R type (Pt/ -13% Rh)의 열전대를 사용하는 SCR 온도 조절기를 사용하였으며, 소결온도에서 $\pm 2^\circ\text{C}$ 편차를 갖는 구역에서 소결을 진행하였다. 소결온도 구역까지의 시료 이동은 노 외측에

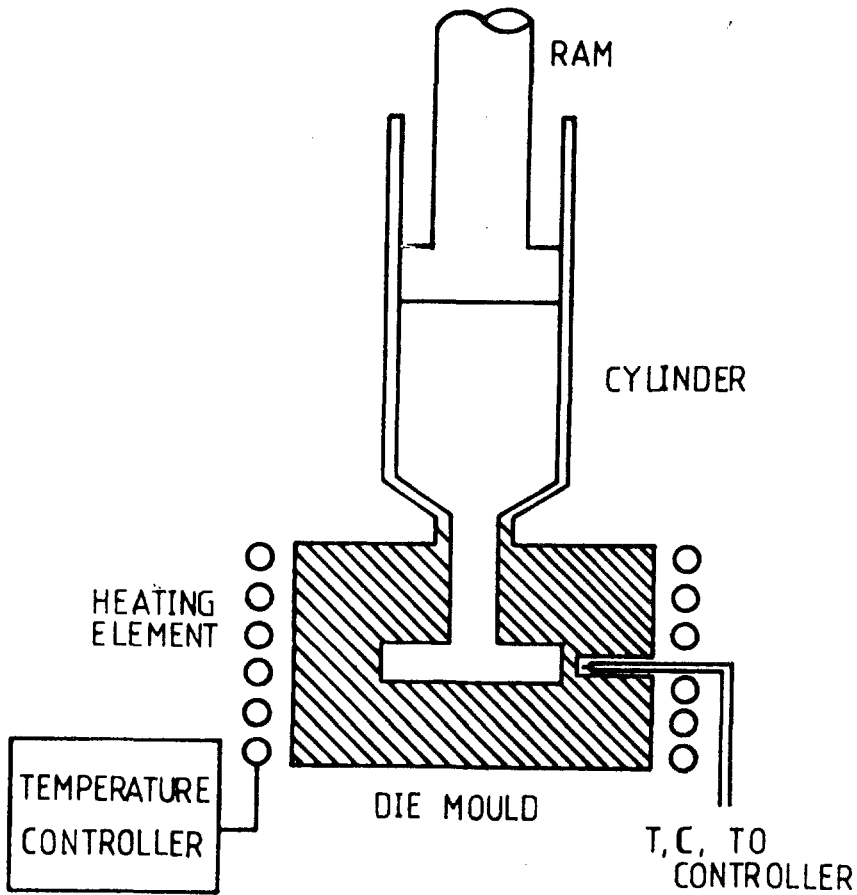


Fig. 1 Schematic Diagram of Injection Moulding Apparatus.

장치된 모터를 이용하였으며 냉각속도가 빠른 경우 시편에 변형 또는 잔류응력을 발생하게 하여 치수변화가 일정하지 않으므로 바인더 제거 및 소결시 가열속도와 냉각속도가 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 가 되도록 모터의 전압을 조정하였고 시료가 소결온도에 도달된 후 소결시간이 결정된 타이머가 작동하도록 하였다. 소결 분위기는 고순도 수소가스를 정화장치(탈산, 탈수)를 거쳐 노내에 주입하였으며 수소가스 주입 전후에는 항상 질소가스로 노내를 세척하여 잔류 수소 등에 의한 폭발의 위험을 없게 하였다. 소결 온도는 $1,200^{\circ}\text{C}$ 였으며 소결시간에 따라 조밀화의

특성을 알아보기 위하여 소결시간을 30분에서 4시간까지 변화시켜 가면서 소결하였다.

2.6 측정 및 분석

소결진행에 따른 밀도측정은 측정 오차를 최소화하기 위하여 Micrometer로 5회 이상 측정하였다. 소결체의 조직 관찰은 시편들을 플라스틱 모올드로 마운팅한 다음 Sand Paper로 No. 180~1,200까지 연마하고 $3\sim 0.25\mu\text{m}$ 인 알루미늄 분말로 순차적으로 연마한 후에 최종적으로 $0.05\mu\text{m}$ 알루미늄 분말로 연마하여 정면의 시편을 얻었다. 연

마된 시편은 2% nital 부식액에서 수 초간 부식시킨 후 금속 현미경과 주사전자 현미경으로 관찰하였으며 각 상의 화학성분 및 분포 특성등을 확인하기 위하여 주사전자 현미경의 EDS를 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 사출성형에 미치는 바인더의 성질 및 특징

본 실험에서 바인더로 사용된 methylcellulose는 상온에서 용매인 물에 잘 용해되나 용매의 온도가 상온보다 높게 되면 용해도가 떨어지는 성질을 갖게 된다. 또한 장입 재료내에 있는 methylcellulose는 88℃ 이상에서 굳어지는 반응을 일으킨다²⁾.

이와같은 열경화성 수지인 methylcellulose를 혼합시킨 습식혼합물을 미리 예열된 금형다이내로 사출성형하면 용매인 물이 먼저

제거됨과 동시에 methylcellulose는 gel을 형성하여 원하는 형태의 성형체를 유지시킨다. 일반적으로 금속사출성형에 사용되는 유기물 바인더인 methylcellulose의 점도는 용매인 물의 양, 사출성형된 성형체의 강도, 사출되어 충전된 금속분말의 양 등과 매우 밀접한 관계를 가지기 때문에 가능한 낮은 점도의 methylcellulose를 사용하는 것이 바람직스러우나⁴⁾ 현재 시판되는 1,500 cp, 4,000 cp의 점도를 가지는 methylcellulose를 각각 습식 혼합하여 사출성형시켰을때 1,500 cp에서 유동도의 증가는 기대할 수 있었으나 자체 결합력에 따른 사출성형 및 성형체 강도의 감소를 보였다. 따라서 본 실험에서는 점도가 4,000 cp인 것을 사용하였다. 실제 사출성형공정에서 사출 성형조건들은 장입재료의 바인더 조성비, 사용된 분말의 종류, 분말 입자의 크기 및 형태, 시편의 크기 등에 따라 달라지는데 Table 1은 본 실험의 최적 바인더양인 11vol%로 사출 성형했을때 예열된 금형은

Table 1 The Dependence of Moulding Character on Preheated Mould Temperatures and Mould Residence Times.

Condition	Preheated mould temperature	Mould residence time(sec)	Moulding character
1	90℃	120	poor
		180	poor
		240	poor
2	100℃	120	poor
		180	poor
		240	good
3	110℃	120	good
		180	excellent
		240	excellent
4	120℃	120	good
		180	good
		240	good

도와 금형내 유지시간이 성형성에 어떤 영향을 미치는가를 보여주고 있다. 그 외에도 사출금형 die의 설계 및 사출 노즐의 크기에 따라 성형제품의 형상과 치수에 영향을 미치지만 본 실험에서는 고려하지 않고 Table 1의 조건을 본 실험의 최적 사출성형 조건으로 선택하였다. Fig. 2는 순수한 Fe 분말과 Fe-3%Mo-3%Ni-0.4%C-0.4%P 합금계에서 바인더 양에 따른 성형체 밀도를 나타낸 것으로 이때 용매인 물은 바인더 양에 관계없이 금속 분말의 무게비로

12 wt% 첨가하였다.

바인더 양이 증가할수록 성형체 밀도가 증가하는 경향은 이미 여러 논문에서 발표되었는데 본 실험에서도 Fig. 2에 나타내는 바와 같이 바인더의 양이 증가함에 따라 성형체의 밀도가 다소 증가하는 것을 알 수 있다. 이와같이 금속분말에 비하여 밀도가 매우 적은 바인더의 양이 증가함에도 불구하고 성형체 밀도가 다소 증가하는 것은 장입재료의 유동도가 증가하여 성형성이 좋아지고 용매인 물이 methylcellulose와 결합

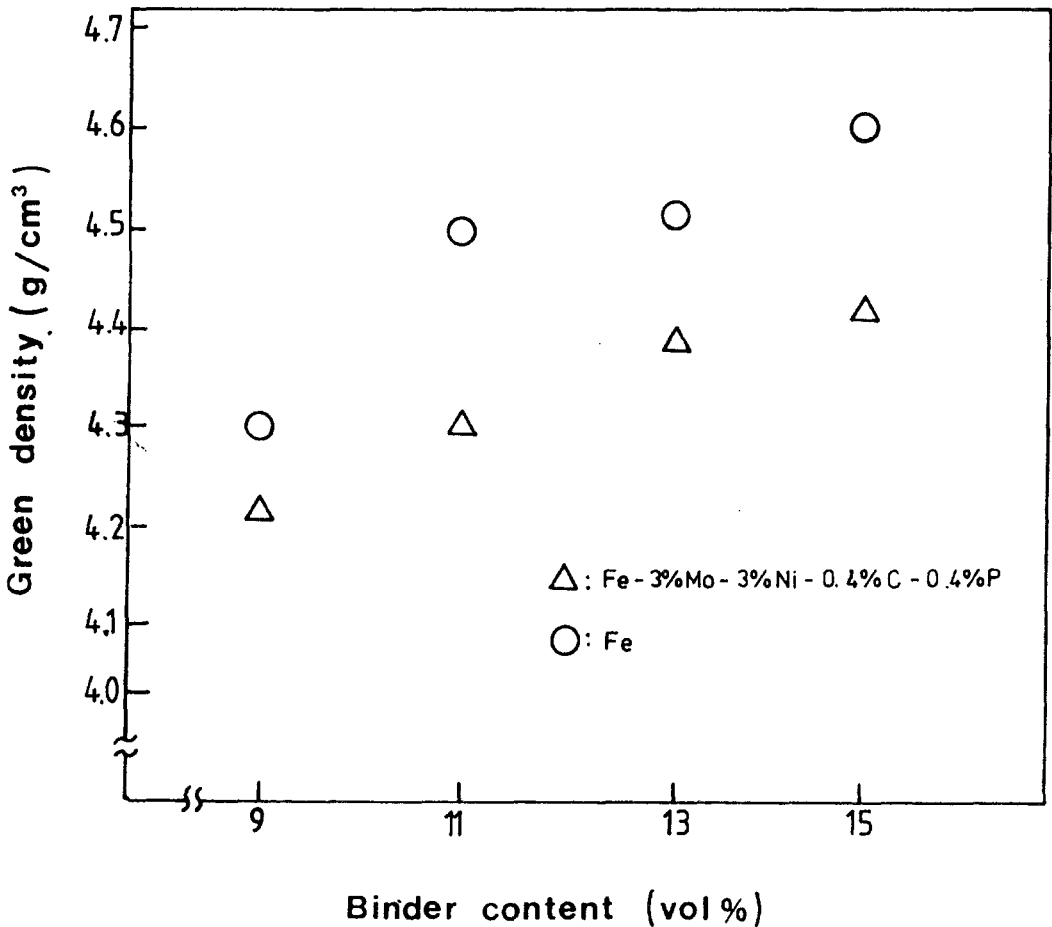


Fig. 2 The Relationship Between Binder Content and Green Density of Injection Moulded Pure Fe-Part and Fe-3%Mo-3%Ni-0.4%C-0.4%P.

하고 남은 여분의 물이 감소하여 용매인 물에 의해 생길 수 있는 기공이 감소되었기 때문이라 생각된다. 또한 순수 철분말과 Fe-3%Mo-3%Ni-0.4%C-0.4%P 합금계의 밀도가 밀도를 비교할 경우 합금원소의 첨가로 인한 유통로 감소로 Fe-3%Mo-3%Ni-0.4%C-0.4%P 합금계의 밀도가 순수 Fe 분말의 성형체 밀도보다 낮은 것으로 여겨진다. Fig. 3은 사출성형에서 발생할 수 있는 결함들을 보여주고 있는데 이들 대부분의 결함들은 장입재료의 불완전한 습식 혼합에서 연류된다고 생각되며, 이때 발

생한 결함들은 최종 소결체에서도 그대로 남게 되므로 사출성형에서는 바인더와 금속 분말이 충분히 습식 혼합되어 균일하게 분포되는지의 여부가 큰 성형체 및 소결체의 결함들과 밀접한 관계를 이루기 때문에 실제로 바인더의 혼합과정은 사출성형에서 매우 중요한 공정중의 하나이다. Fig. 4는 Fig. 3의 결함들 부분의 gel 형성부분을 보여주고 있는데 이처럼 불완전한 습식 혼합으로 인해 gel이 많이 형성된 부분과 적게 형성된 부분이 발생하여 결함을 유발시킨다.

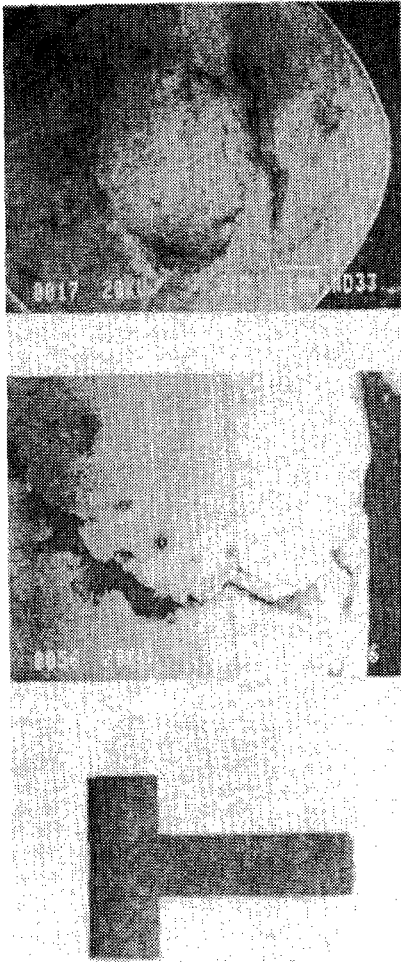
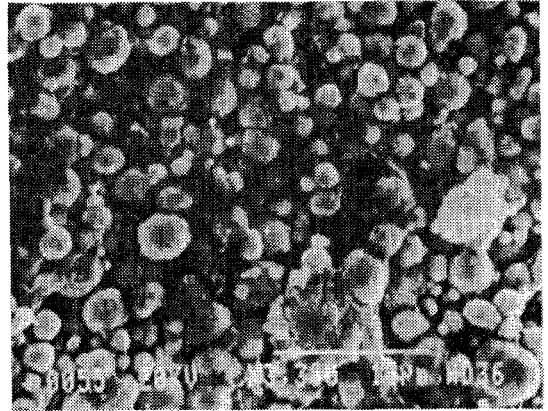
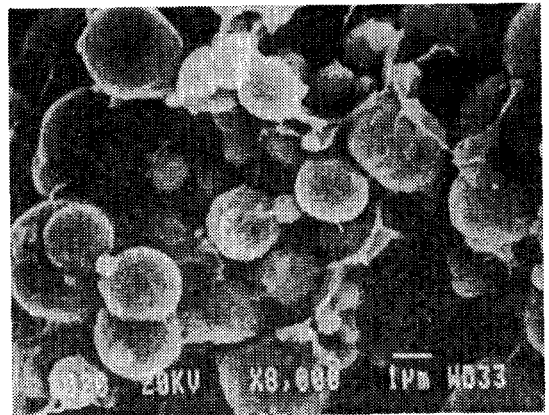


Fig. 3 Moulding Defect in Green Part.



(Much Binder)



(Less Binder)

Fig. 4 Gel Condition of Defect Part.

3.2 바인더 제거온도와 시간이 소결성에 미치는 영향

사출시 일부 제거되고 남은 용매인 물은 성형체를 120℃로 조절된 건조기에서 건조하게 되면 잔류 용매가 증발하는데 이때 성형체내 잔류용매의 증발량은 성형된 후 무게와 건조기에서 건조된 후의 무게를 비교해 보면 대략 5-7wt% 정도 되었다.

이와같이 잔류 용매는 증발시 성형체내에 상호 연결되는 기공 체널을 남기게 되는데 바인더 제거시 이 기공 체널을 통해서 바인더에서 발생한 가스들이 열분해하여 빠져나가게 된다¹⁾(Fig. 5). Fig. 6은 순수한 철분말로 사출된 성형체에 바인더 양의 변화를 주면서 550℃, 650℃ 수소분위기에서 1시간 예비소결하였을때의

Brown 밀도를 보여주고 있다.

Fig. 6에서 보는 바와같이 바인더의 양



Fig. 5 SEM Micrograph of Pore Channel of Green Part.

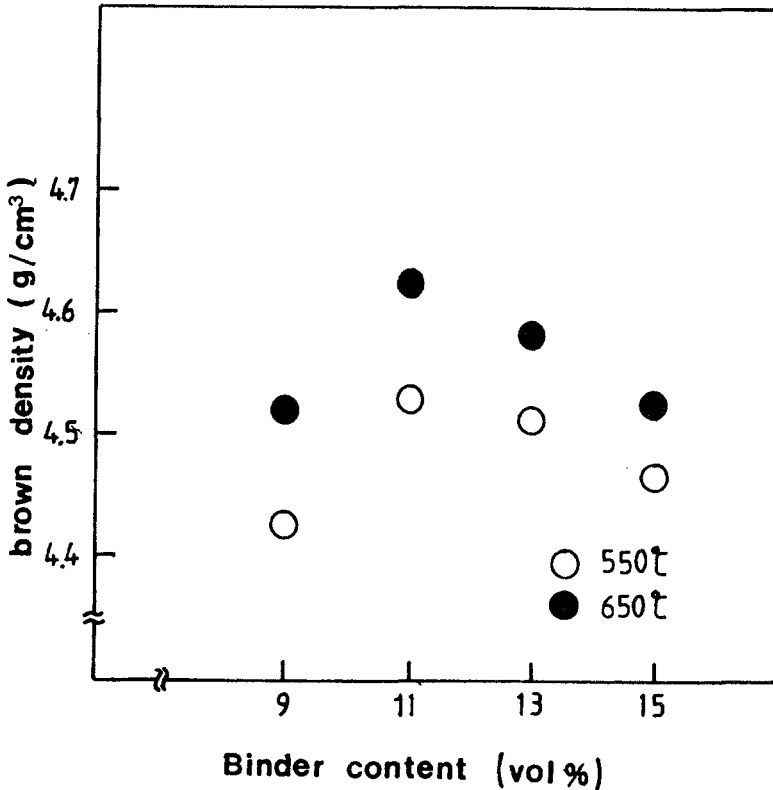


Fig. 6 The Relationship Between Binder Content and Brown Density of Injection Moulded Pure Fe after Debinding at 550℃ and 650℃ for 1hr, H₂ atm.

이 증가하면서 Brown Density가 증가하는 경향을 보이는데 이는 바인더의 양이 증가함에 따라 자체 결합력이 증가하여 밀도를 증가시키는 것으로 생각된다. 또한 바인더의 양이 15 vol% 일때 밀도가 감소되는 것은 바인더의 양이 증가함에 따라 바인더가 차지하는 분율이 증가하여 바인더 제거 후 기공도가 증가하였기 때문이며 바인더 제거온도가 증가함에 따라 Brown Density는 증가하였는데 이는 온도 상승에 의한 예비소결의 수축 때문으로 여겨진다.

Fig. 7은 순수한 철분말로 사출된 성형체에 바인더 양의 변화를 주면서 350℃, 450℃, 550℃, 650℃의 온도에서 바인더

를 제거한 후 이 성형체들을 소결온도 1, 200℃ 수소 분위기 중에서 1시간 소결하였을때 바인더 제거온도가 증가함에 따라 최종 소결체의 밀도도 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 바인더 제거온도가 낮을 경우 소결밀도도 낮은 것은 바인더가 완전히 열분해하여 제거되지 못하였기 때문이라 생각되며 바인더가 제거되기 시작한 온도영역에서는 바인더의 양이 증가함으로 소결밀도도 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 바인더의 양이 9 vol%, 15 vol%일때 각 온도 영역에서 밀도가 감소하는 것은 Fig. 6에서 논한바와 관련지어 생각할 수 있다. 위와같이 결합제의 양에 따른 바인더 제거

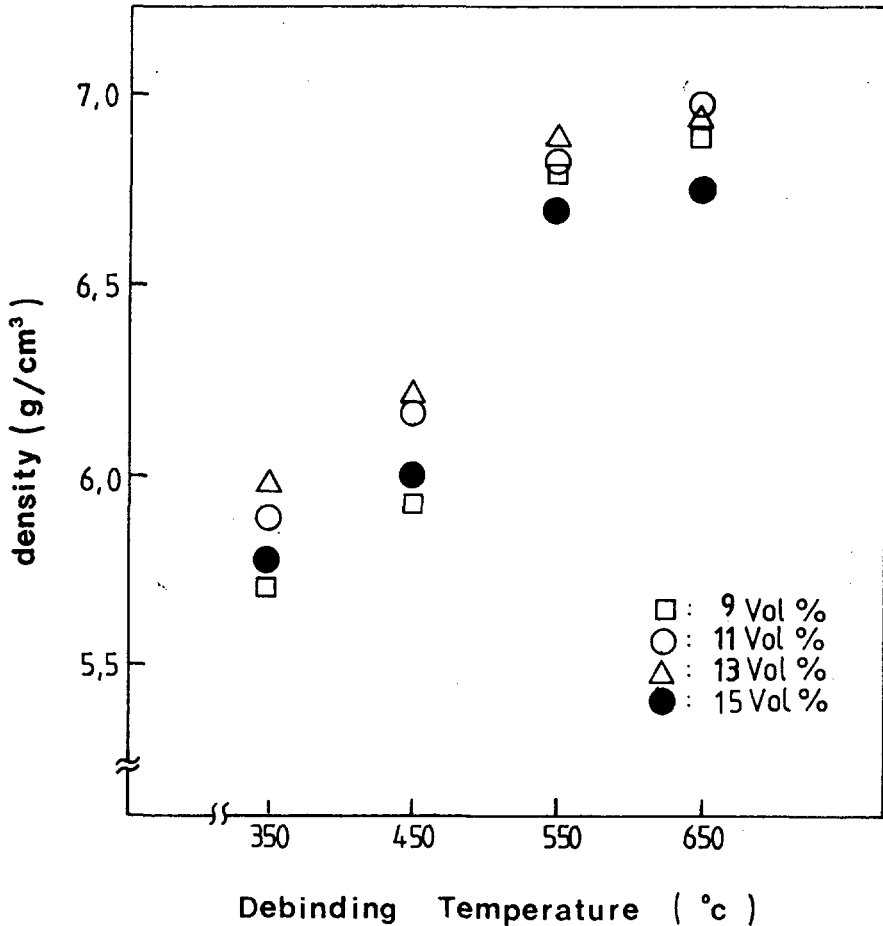


Fig. 7 The Effect of Debinding Temperature on Sintered Density.

특성과 소결성을 사출성형성과 연관지어 고찰하여 볼 때 650℃, 11 vol%일 때 가장 양호한 바인더 제거 특성과 소결성을 알 수 있었다.

Fig. 8은 사출된 Fe 성형체에 바인더 제거온도를 달리하였을때의 중량변화와 시간을 달리하였을때의 중량변화와 소결밀도의 변화를 보여주고 있다. Fig. 8(a)는 바인더 제거온도에 따른 중량변화를 보여주고 있는데(a)에서 볼 수 있듯이 바인더 제거온도가 증가함에 따라 중량감소도 증가하였는데 바인더 제거가 거의 된 650℃ 이상에서는 거의 3 wt%로 일정하였으며 (b)에서는 650℃에서 바인더 제거 시간에 따른 중량변화로 시간의 변화에 관계없이 거의 3wt%로 일정하게 감소된 것을 알 수 있다. 따라서 (a), (b)에서 알 수 있듯이 650℃ 이상에서 시편의 중량감소는 약 3wt%로 일정하게 감소하였는데 이는 첨가한 바인더 양과 잘 일치함을 알 수 있다. Fig 8(c)는 650℃에서 30, 60, 120, 240분에서 바인더 제거시간을 달리한 후 1,200℃ 수소분위기에서 1시간 소결했을때의 최종 소결밀도를 보여주고 있는데 (c)에서 알 수 있듯이 바인더 제거시간에 따라서 최종 소결밀도에 큰 차이

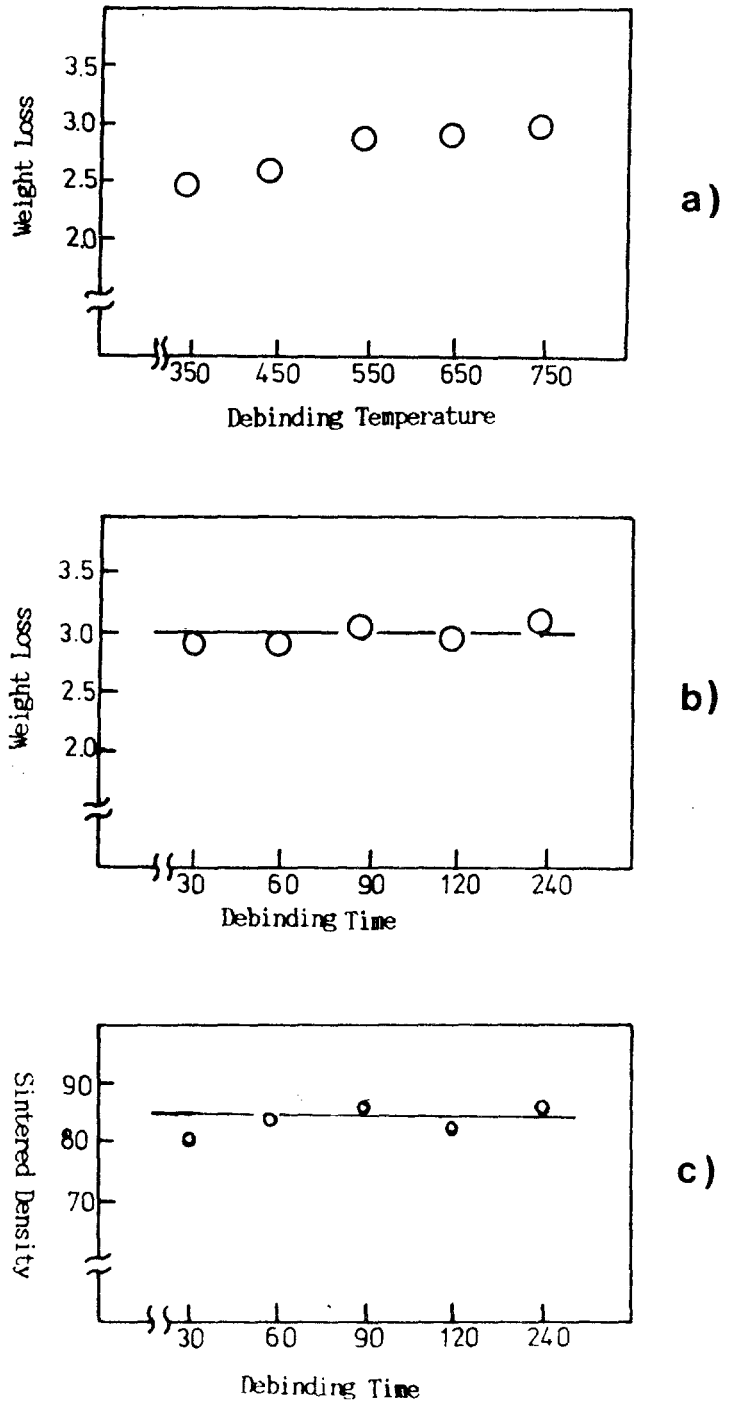


Fig. 8 The Effect of Debinding Temperature, Time on Percent Weight Loss and Sintered Density.

를 나타내지 못하고 있는데 이는 바인더 제거 후 1,200℃까지 소결할 때 완전히 제거되지 못한 바인더가 다시 제거되기 때문이라 생각된다.

3.3 소결에 따른 조밀화

바인더 제거 조건을 찾은 뒤 금속사출 성형방법에 의해 제조된 소결체가 바인더의 조성과 용매인 물의 양, 그리고 첨가된 P의 양에 따라 어떻게 조밀화 되어가는지 그 영향을 조사하였다. Fig. 9는 Fe 시편을 수소분위기로 1,200℃에서 바인더 양과 소결시간에 따라 최종 소결밀도에 어떤 영향을 미치는가를 조사해 보았는데 본 실험의 최적 바인더 양인 11 Vol%에서 각 소결시간에 대해 가장 양호한 소결성을 보였으며 바인더 양이 9 Vol%, 13 Vol%, 15 Vol%에서는 바인더 양이 적어질수록 소결시간이 길어질수록 소결체 밀도가 증가하는 경향을 보였다. 그리고 장시간동안 소결했을 경우 결합제 양에 따른 밀도 차이가 점차적으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 소결시간이 길어질수록 소결밀도는 바인더 양에 의존하기 보다는 소결시간에 의존하는 것을 알 수 있다. Fig. 10은 Fig. 9의 최적 바인더 양인 11 Vol%에서 소결시간에 따른 조직변화 사진으로 소결시간이 길어지므로 결정립은 성장하고 기공은 감소되면서 조밀화되고 있다. 이와같이 소결체 밀도는 바인더 양과 소결시간의 조절에 의해 향상시킬 수 있는 것으로 볼 수 있다. 그러나 Fig. 8에서 알 수 있듯이 바인더량과 소결시간에 따라 밀도는 증가하는 경향을 보였으나 미세분말을 사용함으로써 소결성이 증가하여 Full density에 가까운 조밀한 소결체를 얻을 수 있다는 금속사출성형의 조건에는 미흡한 실정이다^{1,4,11)}.

따라서 소결성을 향상시키기 위해 용매인 물의 양을 변화시킬 필요가 있으리라 생각된다. Fig. 11은 Fe 시편을 1,200℃의 수

소 분위기에서 1시간 소결했을때 조밀화를 알아보기 위해 용매인 물의 양을 변화시켰다. 물의 양이 증가함에 따라 소결체 밀도는 감소하는 것을 알 수 있는데 이는 습식 혼합 시 물의 양이 증가함에 따라 유동도는 개선될지 모르나 장입재료내 물이 차지하는 비율이 증가하여 물이 제거된 후 그 자리에 기공이 생겨 밀도를 감소시키는 것으로 생각된다.

순수 Fe에서는 소결시간과 물의 양을 조절하여도 최종 소결밀도에는 어느 정도 한계가 있었다. 따라서 소결 수축을 일으키므로 소결성을 증가시킬 활성제의 첨가가 필요하리라 생각된다. 본 실험에서 첨가한 Mo, Ni, P의 양은 Ni을 3.0% 첨가한 후 Mo의 첨가량을 1.0~3.0%까지 변화시키면서 소결한 경우는 Fe-3.0%Ni, Fe-3.0%Mo를 단독으로 첨가하여 소결한 경우와 소결 수축값이 거의 동일하게¹²⁾ 나타나므로 Fe-3.0%Mo-3.0%Ni로 고정시켰으며 P의 양을 변화시킴으로써 천이액상에 의해 고밀화가 일어나는데 P의 첨가량이 0.4%까지는 소결성이 현저히 개선되었으나 0.4%~1.5%까지의 첨가는 조밀화에 별 영향이 없다^{12,13)}. 따라서 본 실험에서는 Fig. 11을 제외하고는 Fe-3.0%Mo-3.0%Ni-0.4%C를 고정시켰다.

Fig. 12는 Fe-3.0%Mo-3.0%Ni-0.4%C를 고정시키고 0%P, 0.4%P, 0.8%P, 1.5%P로 첨가시 P의 양에 따른 소결성을 조사하기 위하여 1,200℃ 수소분위 기에서 1시간 동안 소결했을때의 밀도 변화를 보여주고 있다. Fig. 12는 P의 양이 증가함으로써 소결체 밀도는 증가하는 경향을 보이는데 이는 P의 양이 증가함에 따라, 즉 Fe_3P 의 양이 증가함에 따라 공정반응 ($Fe_3P + \alpha \leftrightarrow Liquid, 1,049^\circ C$)에 의한 천이액상이 증가하게 되고 증가한 이러한 액상량에 의해서 소결성이 향상되었기 때문이다. 또한 Fe - P 2 성분계 상태도에 의하면 본 실험의 P 조성 범위에서는 P의 양이

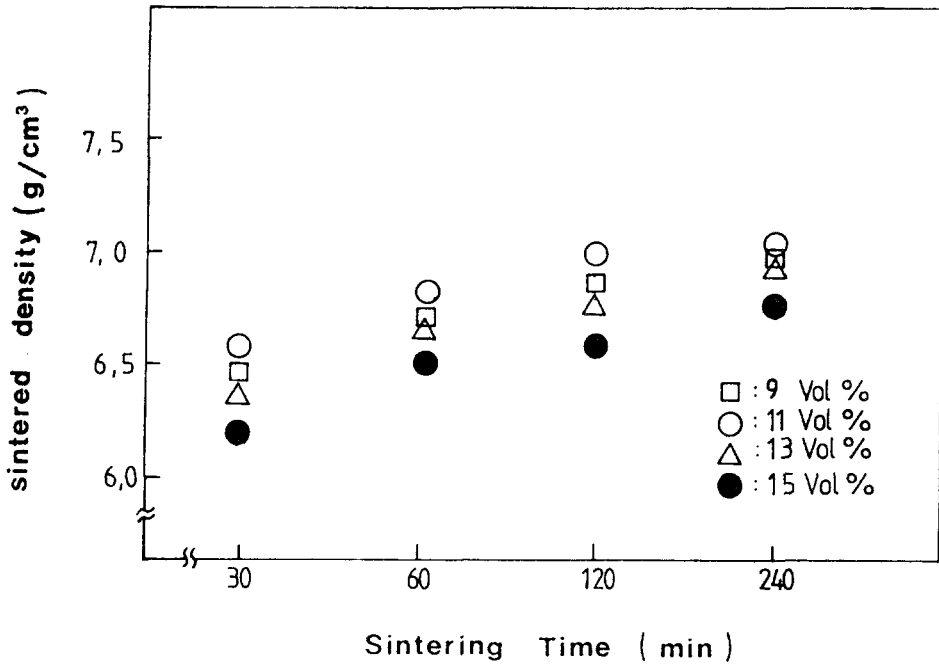


Fig. 9 The Effect of Binder Content on Sintered Density of Injection Moulded Fe Part, Sintered at 1,200°C, H₂ atm.

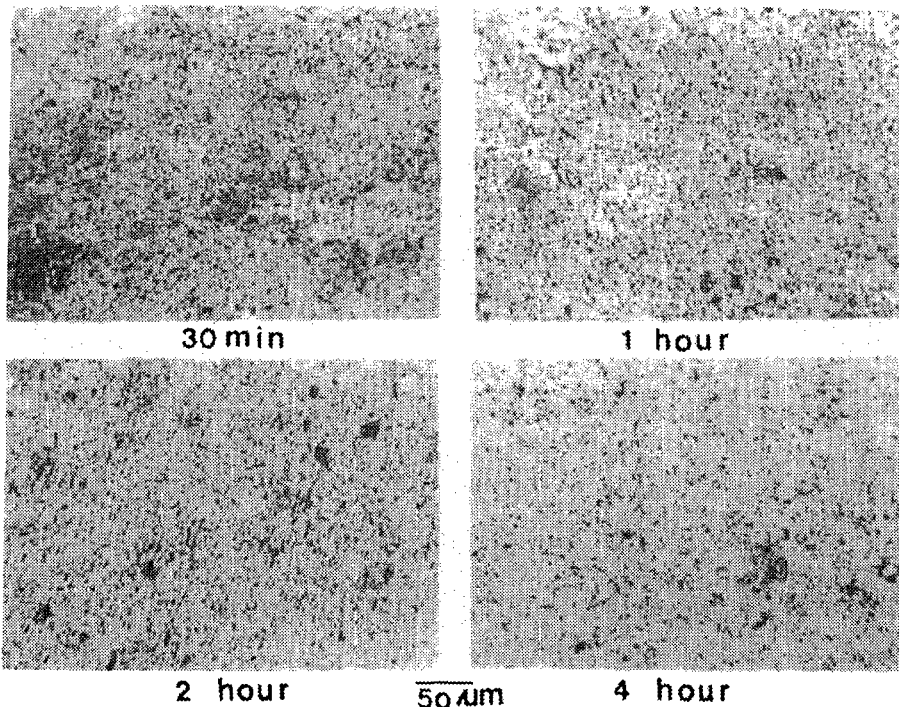


Fig. 10 Change of Microstructures with Sintering Time, Sintered at 1,200°C, H₂ atm. (Fe).

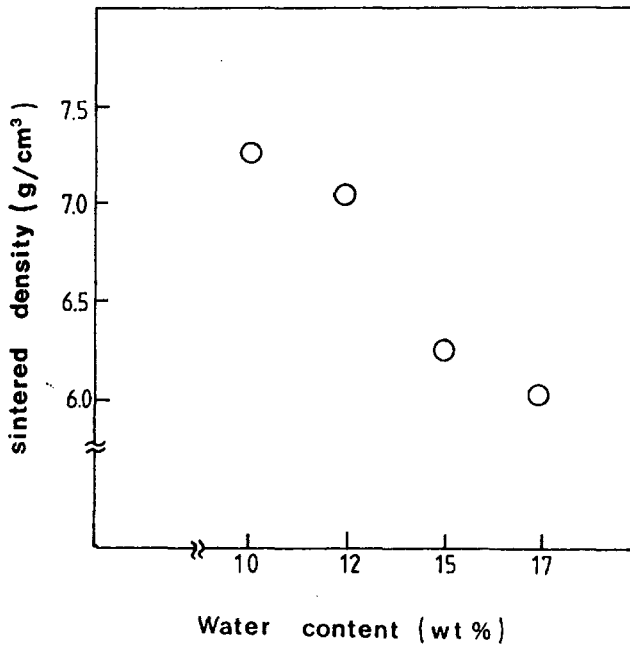


Fig. 11 The Dependence of Water Contents of Sintered Density Binder for the MIM Fe-Part, Sintered at 1,200°C, H₂ atm., for 1hr.

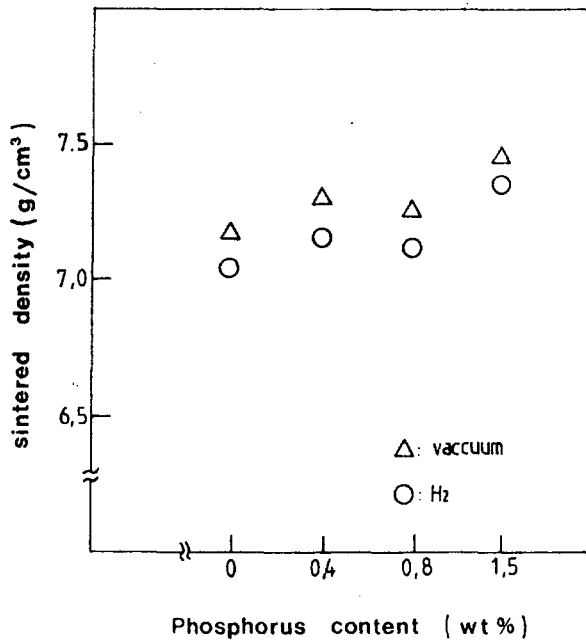


Fig. 12 The Relationship Between Phosphorus Content and Sintered Density of Injection Moulded Fe-3%Mo-3%Ni-0.4%C-X%P, Sintered at 1,200°C, H₂ and Vacuum atm., for 1hr.

증가함에 따라 α 상 영역이 넓어지는 반면 γ 상 영역은 감소되며 α 상의 자기확산계수 ($5.6 \times 10^{-13} \text{m}^2/\text{sec}$)는 γ 상의 자기확산계수 ($6.36 \times 10^{-15} \text{m}^2/\text{sec}$)보다 두 차수 정도 크다. 그러므로 천이액상이 소멸된 후에도 P의 양이 증가함에 따라 자기확산계수가 큰 α 상 영역이 증가하게 되어 소결성이 향상된 것으로 생각된다. 따라서 철에 인이 첨가되면 1,200℃ 소결온도에서 상의 종류와 분율도 그 소결성에 크게 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 한편 수소분위기에서와 진공 분위기에서의 소결성을 비교해 본 결과 진공분위기에서의 소결성이 수소 분위기에서의 소결성보다 최종 소결밀도의 2~3% 증가를 보였다.

Fig. 13은 순수한 Fe와 Fe-3.0%Mo-3.0%Ni-0.4%C-0.4%P를 1,200℃ 수소분위기에서 1시간 소결했을때의 소결밀도로, P의 첨가로 인해 Fe-3%Mo-3%Ni-0.4%C-0.4%P계가 순수한 Fe 소결밀도보다

증가하는 것을 보여준다. 이는 P의 첨가에 따라 액상이 나타나 소결시 조밀화를 촉진시킨 것이라 생각된다.

Fig. 14는 Fe-3%Mo-3%Ni-0.4%C-0.4%P 합금계에서 11 Vol%의 결합제를 첨가한 시편을 수소분위기에서 1,200℃로 30분, 1시간, 2시간, 4시간 소결했을때 밀도 변화를 보여주고 있는데 1,200℃의 온도에서는 Fe-Fe₃P의 천이공정 액상으로 소결초기에 소결수축을 증가시키며 천이 공정 액상이 소멸된 이후의 소결은 고상소결이 일어나면서 어느 정도 소결밀도를 증가시키는데 0.4%에서는 1시간 이후의 소결에서는 천이액상이 소멸되고 고상소결이 일어나는 것으로 알려졌다.

Fig. 15는 Fe-3%Mo-3%Ni-0.4%C-0.4%P의 합금계에서 바인더가 11 Vol%로 첨가된 시편을 650℃에서 바인더 제거 후 1,200℃의 수소분위기에서 소결했을때의 시간에 따른 조직변화를 보여주는 것으

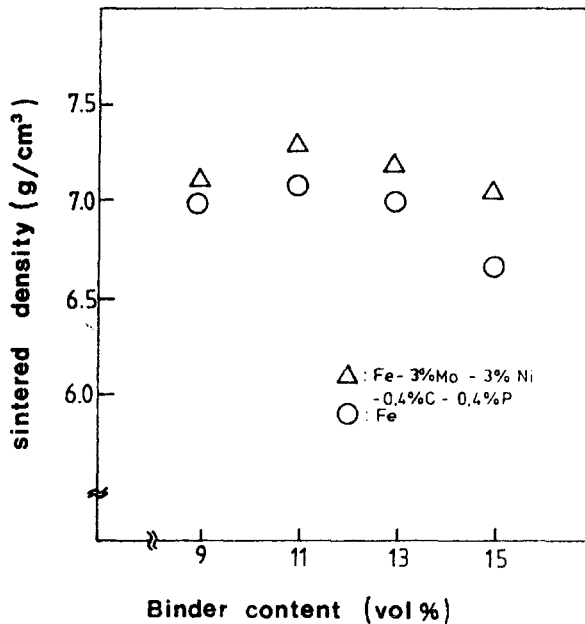


Fig. 13 The Relationship Between Binder Content and Sintered Density of Injection Moulded Fe-Part, Fe-3%Mo-3%Ni-0.4%C-0.4%P, Sintered at 1,200℃, H₂ atm., for 1hr.

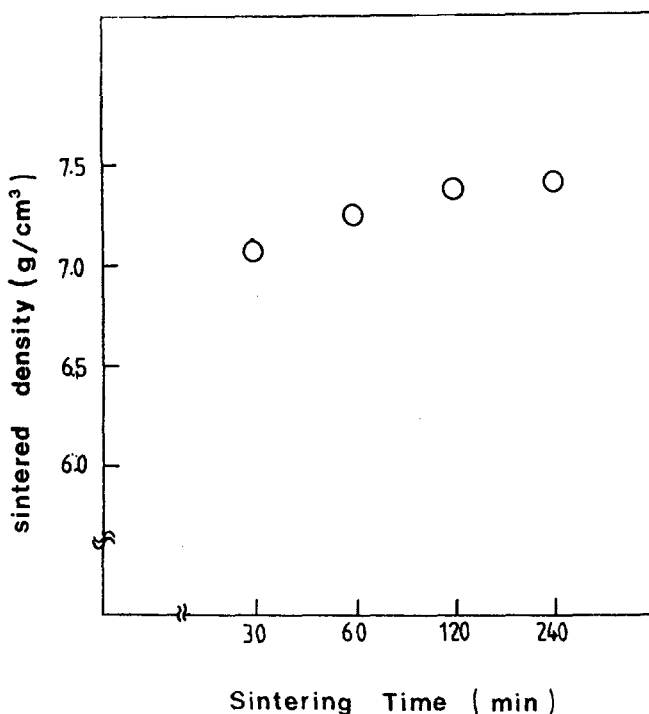


Fig. 14 The Relationship Between Sintering Time and Sintered Density of Injection Moulded Fe-3%Mo-3%Ni-0.4%C-0.4%P, Sintered at 1,200°C, H₂ atm.

로 시간이 증가함에 따라 천이액상으로 인하여 고밀화된 부분이 증가하는 것을 볼 수 있으며 고밀화된 상에서의 철의 자기 확산 계수와 용질 확산계수가 높기 때문에 기공의 감소와 더불어 결정립 성장을 하면서 소결밀도를 증가시킨다.

Fig. 16과 Fig. 17은 11 Vol%의 바인더를 첨가한 Fe-3%Mo-3%Ni-0.4%C-0.4%P를 1,200°C 수소분위기에서 1시간 소결한 시편을 EDS를 이용하여 첨가한 원소를 조사 확인해 보았다. Mapping시 첨가한 Mo, Ni, P가 기지내에 고루 분포된 것을 알 수 있다.

Fig. 18은 본 실험에서 사용한 Fe 분말의 최종 형태를 나타낸 것으로 (a)는 사출성형한 성형체이며 (b)는 바인더를 제거한 후의 Brown Part이며 (c)는 최종 소결체이다.

3.4 열가소성 수지를 이용한 Fe-Ni-Mo강의 사출성형성

Fig. 19는 혼합기를 사용하여 -270mesh 철분말과 결합제를 혼합하여 사출성형 하였을때의 분말의 부피 충전율에 대한 이론밀도와 실제 밀도를 나타낸 것이다. 이때 사용된 결합제는 피라핀 왁스, 카나우바 왁스, 저밀도 폴리에틸렌 및 표면활성제로 stearic acid를 중량비로 45:15:30:10으로 혼합한 결합제를 사용하였다.

그림에서 보는 바와같이 분말 부피 충전율이 증가할수록 실제 밀도값은 증가하며 이론치에 거의 일치하나 64 vol.%일때 최대값을 나타내고 그보다 더 증가하면 감소하였다. 이는 결합제 부족으로 인하여 기공이 생성되고 고체 부피분율이 증가함에 따

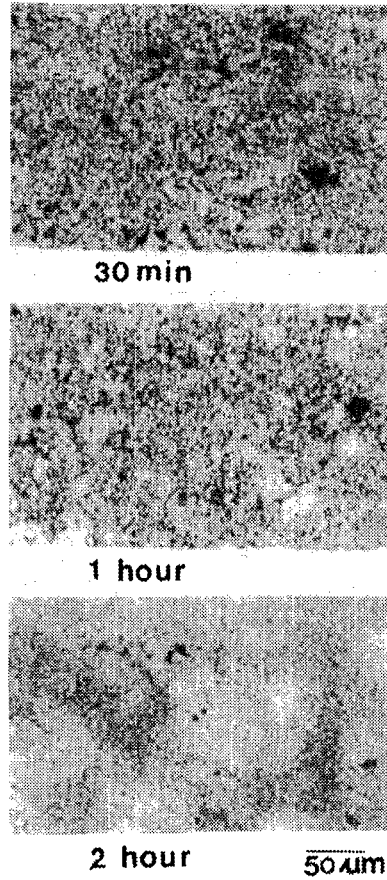


Fig. 15 Change of Microstructures with Sintering Time, Sintered at 1,200°C, H₂ atm. (Fe-3%Mo-3%Ni-0.4%C-0.4%P).



Fig. 16 SEM Micrograph of Fe-3%Mo-3%Ni-0.4%C-0.4%P Sintered at 1,200°C, H₂ atm., for 1hr.

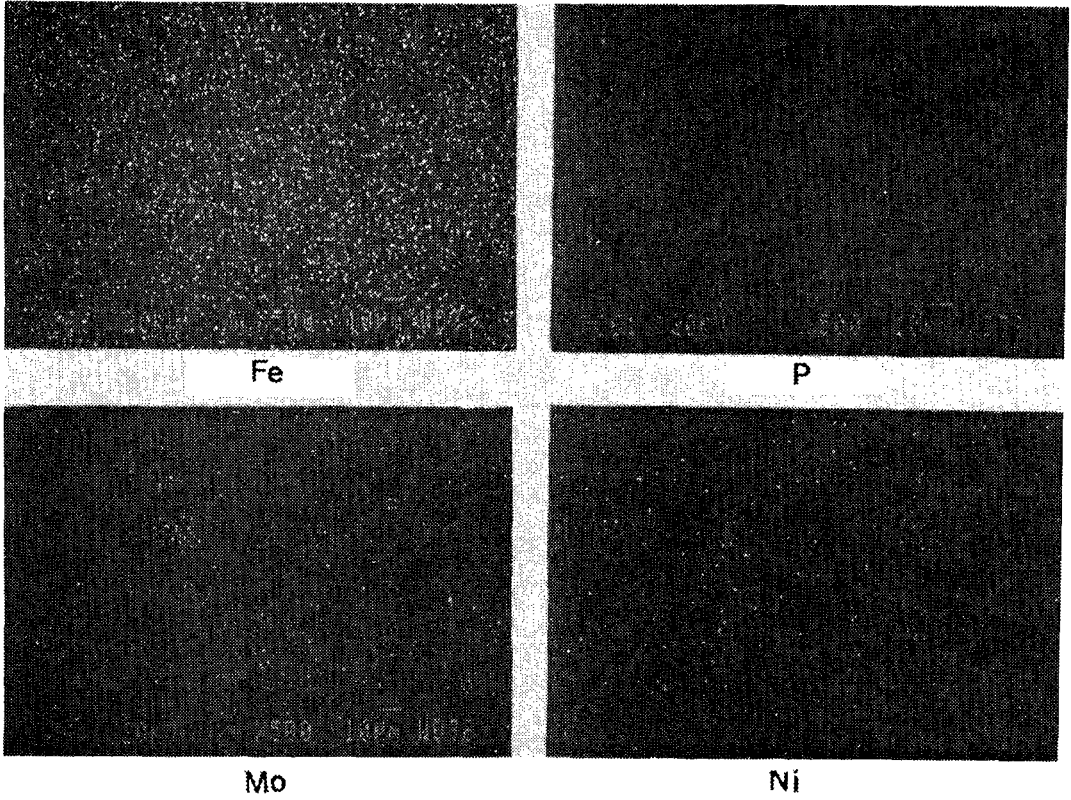


Fig. 17 Image Analysis of Fig. 16.

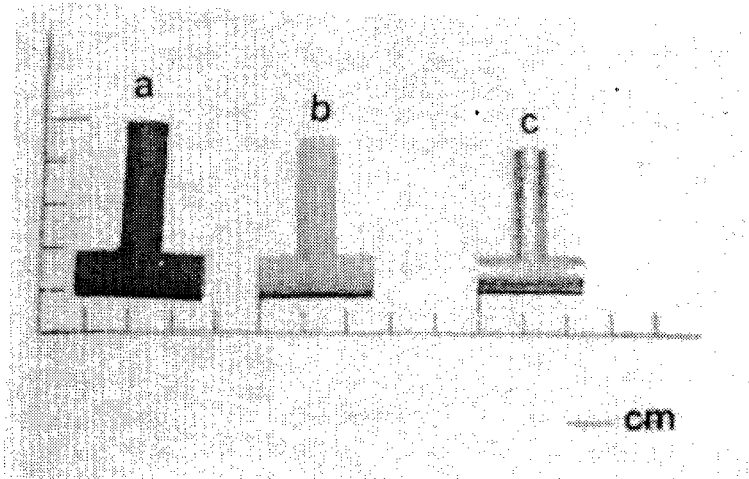


Fig. 18 The Shape Change of MIM Products
(a) Green Part (b) Brown Part (c) Sintered Part

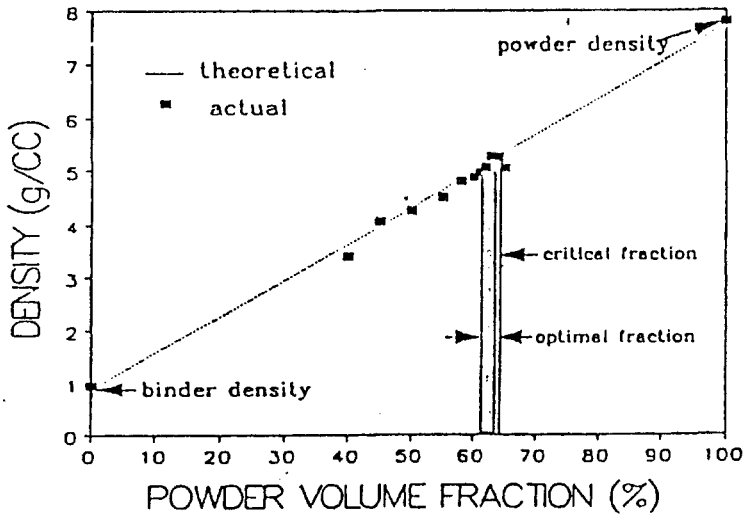


Fig. 19 Density of powder(-270mesh)-binder(paraffin wax, carnauba wax, low density polyethylene, stearic acid ; 45:15:30:10) mixtures as a function of powder volume fraction, mixed at 120°C for 1hr by mixer.

라 장입재료의 점도가 증가하여 압력전달이 이루어지지 않아 결합이 발생되어 밀도값이 감소된 것으로 판단된다.

4. 결 론

미세한 Fe 분말을 사용하여 Fe 및 Fe-Mo-Ni-C-P계의 금속사출성형 방법에 의한 소결부품 제조가능성을 조사한 바, 아래와 같은 실험결과를 얻었다.

- (1) 바인더로 사용한 Methylcellulosus의 부피분율은 11 Vol%, 용매인 물의 양은 12wt%일때 우수한 성형성 및 소결특성을 보였다.
- (2) 사출성형 조건은 다이 예열온도 110°C, 다이내 유지시간 3분일때 우수한 성형성을 보였으며 바인더 제거조건은 650°C의 온도에서 1시간동안 바인더를 제거하였을때 좋은 바인더 제거특성을 보였다.
- (3) Fe계의 사출성형체의 소결시 얻어지

는 소결밀도는 이론밀도의 90%였고 활성제인 P의 양이 첨가됨으로써 소결성을 개선하여 95% 정도의 개선된 T자형 시편을 만들어낼 수 있었다.

- (4) 열가소성 수지를 이용한 Fe-Ni-Mo강의 사출성형성은 파라핀 왁스, 카나우바 왁스, 저밀도 폴리에틸렌 및 stearic acid를 45:15:30:10의 조성비로 하는 결합제를 사용할 경우 혼합특성 및 사출성형성이 가장 우수하였다.

Reference

1. L. F. Pease: Metal powder report 43 (1988) 242.
2. N. N. ibid: 42(1987) 646, 787.
3. A. R. Erickson and R. E. Wiech: "Injection Molding" in Metals Handbook Vol. 7 (9th Ed) ASM, Metal Park, Ohio, 1986.
4. E. R. Andreotti: Gorham Advanced

- Material Inst. Report Feb./Mar.
San Diego, California, 1988.
5. E. Lange and N. Muller: Powder Metall. Intern., 18(1986) 416.
 6. P. V. Gummeson: Intern. J of Powder Metall, 26(1990) 57.
 7. L. F. Pease III: Intern. J of Powder Metall., 22(1986) 177.
 8. L. F. Pease: Intern. J of Powder Metall., 24(1988) 123.
 9. P. K. Johnson, *ibid*: 24(1988) 129.
 10. M. Bldmacher and D. Weinard: Metal Powder Report, 43(1988) 328.
 11. N. N.: Metal Powder Report, 43 (1988) 242.
 12. 심선식: 석사학위논문, 울산대학교 (1988).
 13. F. Jo. Esper: Mod. Develop in Powder Metall., 10(1977) 43.
 14. R. E. Wiech, Jr.: U. S. Patent No. 4, 305, 756(1981).