



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0113588
(43) 공개일자 2017년10월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B22F 7/02 (2006.01) *B22F 1/00* (2006.01)
B22F 3/105 (2006.01) *B22F 3/11* (2006.01)
B33Y 10/00 (2015.01) *B33Y 40/00* (2015.01)
C22C 38/22 (2006.01) *C22C 38/32* (2006.01)
C22C 38/34 (2006.01) *C22C 38/36* (2006.01)
C22C 38/38 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B22F 7/02 (2013.01)
B22F 1/0059 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7023393
- (22) 출원일자(국제) 2016년02월03일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년08월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/016356
- (87) 국제공개번호 WO 2016/126814
 국제공개일자 2016년08월11일
- (30) 우선권주장
 62/111,395 2015년02월03일 미국(US)

- (71) 출원인
더 나노스틸 컴퍼니, 인코포레이티드
 미국, 로드아일랜드 02903, 프로비던스, 수트 300, 웨스트 익스체인지 스트리트 272
- (72) 발명자
터플, 찰스 디.
 미국, 매사추세츠 02715, 다이턴, 카메론 드라이브 260
램케, 해럴드
 미국, 뉴욕 11768, 노스포트, 에커리 테라스 1
맥, 패트릭 이.
 미국, 매사추세츠 01757, 밀포드, 에몬스 스트리트 53
- (74) 대리인
권혁록, 이정순

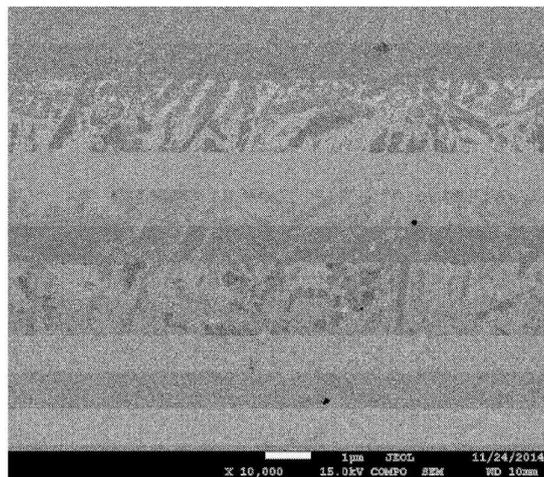
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **용침된 철계 재료**

(57) 요약

층별 방식으로 자립형 금속 재료를 제조하기 위한 금속 합금 및 방법. 생성된 층별 공법은 선택된 공극률의 금속 골조를 제공하며, 이 금속 골조를 제2 금속으로 용침시켜 ASTM G65-04(2010)에 따라 측정된 바 130 mm³ 이하의 부피 손실을 갖는 자립형 재료를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B22F 3/1055 (2013.01)

B22F 3/1109 (2013.01)

B33Y 10/00 (2013.01)

B33Y 40/00 (2013.01)

C22C 38/22 (2013.01)

C22C 38/32 (2013.01)

C22C 38/34 (2013.01)

C22C 38/36 (2013.01)

C22C 38/38 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

자립형 금속 부품의 적층 방식 형성 방법으로서,

(a) 중량 %로, $17.0 < Cr < 22.0$, $8.0 < Mo < 12.0$, $2.0 < B < 5.0$, $3.0 < W < 7.0$, $0.5 < C < 2.0$, $1.0 < Mn < 4.0$, $1.0 < Si < 3.0$, 잔량 Fe을 포함하는 금속 합금 입자를 공급하는 단계;

(b) 상기 금속 합금 입자를 접착제 (여기서 상기 접착제는 상기 분말 입자를 결합한다)와 혼합하고 상기 자립형 금속 부품의 층 (여기서 상기 층은 20% - 60%의 범위의 공극률을 갖는다)을 형성시키는 단계;

(c) 상기 금속 합금 분말 및 상기 접착제를 가열하고 상기 입자 사이에 결합을 형성시키는 단계

(d) 상기 금속 합금 분말 및 상기 접착제를 가열함으로써 소결시키고 상기 접착제를 제거하고 냉각하고 다공성 금속 골조를 형성시키는 단계;

(e) 상기 다공성 금속 골조를 제2 재료로 용침시키고 상기 자립형 금속 부품 (여기서 상기 부품은 ASTM G65-04(2010)에 따라 측정된 바 130 mm^3 이하의 부피 손실을 갖는다)을 형성시키는 단계를 포함하는, 자립형 금속 부품의 적층 방식 형성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 입자가 0.005 - 0.300 mm의 범위의 입자 크기 분포를 갖는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 층이 0.010 내지 0.300 mm의 범위의 두께를 갖는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 단계 (b) 내지 단계 (d)를 반복하여 0.010 mm 내지 300 mm의 범위의 전체 두께를 가진 적층 방식 빌드 업을 제공하는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 소결시키는 단계가 15% 내지 59.1%의 공극률을 갖는 금속 골조를 제공하는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 다공성 금속 골조의 상기 용침시키는 단계가 15/85 내지 60/40의 범위의 골조에 대한 용침제의 최종 부피비를 제공하도록 구성되는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 제2 재료로 상기 용침시키는 단계가 금속 합금으로 용침시키는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 제2 재료로 상기 용침시키는 단계가 중합체 수지로 용침시키는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 부품이 ASTM G65-04(2010)에 의해 측정된 바 30 mm^3 내지 130 mm^3 의 부피 손실을 갖는 것인 방법.

청구항 10

자립형 금속 부품의 적층 방식 형성 방법으로서,

- (a) 중량 %로, $12.0 < Cr < 17.0$; $2.0 < B < 6.0$; $1.0 < Nb < 5.0$; $0.5 < C < 2.0$; $Mn < 2.0$; $Si < 2.0$, 잔량 Fe을 포함하는 금속 합금 입자를 공급하는 단계;
- (b) 상기 금속 합금 입자를 접착제 (여기서 상기 접착제는 상기 분말 입자를 결합한다)와 혼합하고 상기 자립형 금속 부품의 층 (여기서 상기 층은 20% - 60%의 범위의 공극률을 갖는다)을 형성시키는 단계;
- (c) 상기 금속 합금 분말 및 상기 접착제를 가열하고 상기 입자 사이에 결합을 형성시키는 단계
- (d) 상기 금속 합금 분말 및 상기 접착제를 가열함으로써 소결시키고 상기 접착제를 제거하고 냉각하고 다공성 금속 골조를 형성시키는 단계;
- (e) 상기 다공성 금속 골조를 제2 재료로 용침시키고 상기 자립형 금속 부품 (여기서 상기 부품은 ASTM G65-04(2010)에 따라 측정된 바 130 mm^3 이하의 부피 손실을 갖는다)을 형성시키는 단계를 포함하는, 자립형 금속 부품의 적층 방식 형성 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 금속 입자가 0.005 - 0.300 mm의 범위의 입자 크기 분포를 갖는 것인 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 층이 0.010 내지 0.300 mm의 범위의 두께를 갖는 것인 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 단계 (b) 내지 단계 (d)를 반복하여 0.010 mm 내지 300 mm의 범위의 전체 두께를 가진 적층 방식 빌드 업을 제공하는 것인 방법.

청구항 14

제10항에 있어서, 상기 소결시키는 단계가 15% 내지 59.1%의 공극률을 갖는 금속 골조를 제공하는 것인 방법.

청구항 15

제10항에 있어서, 상기 다공성 금속 골조의 상기 용침시키는 단계가 15/85 내지 60/40의 범위의 골조에 대한 용침제의 최종 부피비를 제공하도록 구성되는 것인 방법.

청구항 16

제10항에 있어서, 제2 재료로 상기 용침시키는 단계가 금속 합금으로 용침시키는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제10항에 있어서, 제2 재료로 상기 용침시키는 단계가 중합체 수지로 용침시키는 단계를 포함하는 것인 방법.

청구항 18

제10항에 있어서, 상기 부품이 ASTM G65-04(2010)에 따라 측정된 바 30 mm^3 내지 130 mm^3 의 부피 손실을 갖는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2015년 2월 3일에 출원된 미국 가특허출원 일련 번호 62/111,395를 우선권 주장하며, 이 가출원은 전 부 본원에 참조로 포함된다.

[0003] 발명의 분야

[0004] 본 발명은 층별(layerwise) 방식으로 자립형(free-standing) 금속 재료를 제조하기 위한 합금 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 많은 적용, 예컨대 툴링(tooling), 다이(die), 드릴링(drilling), 펌핑(pumping), 농업 및 광업에서 찾아지는 것들은, 부품을 변경시키거나 개조(refurbish)해야 하기에 앞서 부품의 내구성 및 수명을 증가시키기 위해 높은 내마모성(wear resistance)을 가진 부품을 필요로 한다. 높은 내마모성을 가진 벌크 재료를 제공하거나, 매트릭스(matrix) 전체에 걸쳐 높은 내마모성 입자를 함유하는 낮은 내마모성 매트릭스로 이루어진 복합 재료(composite material)를 제공함으로써 부품에 높은 내마모성을 제공하도록 재료들이 설계되어 왔다. 이들 재료 중 많은 것이 내마모성을 제공하는 구조를 얻기 위해 담금질(temper) 및 템퍼링(temper) 처리와 같은 경화 열처리(hardening heat treatment)를 필요로 한다. 경화 처리는 재료의 내마모성을 증가시키는 데 효과적이지만, 열적으로 유도된 응력(thermally induced stress)으로부터의 부품 일그러짐(distortion) 및 균열(cracking)로 인해 경화 처리된 부품의 치수 제어(dimensional control) 및 무결성(integrity)에 해로운 영향을 미칠 수 있다

[0006] 층별 공법(layerwise construction)은 부품을 성형 가공(fabrication)하기 위해 재료의 층을 적층 방식으로(layer by layer) 빌드 업(build up)하거나, 레이 다운(lay down)하는 공정으로 본원에서 이해될 수 있다. 층별 공법의 예는 레이저 또는 전자-빔 에너지 원을 사용하는 분말 소결(powder bed fusion), 직접 용착(directed energy deposition), 접착제 분사(binder jetting), 판재 적층(sheet lamination), 재료 압출(material extrusion), 재료 분사(material jetting), 및 액층 광중합(vat photopolymerization)을 포함한다. 금속과 함께 사용되는 주요 층별 공법 공정은 분말 소결, 직접 용착 및 접착제 분사를 포함한다. 본 발명의 초점은 접착제 분사 부품(binder jet part)의 용침(infiltration)을 포함한 접착제 분사의 영역에 있다.

[0007] 접착제 분사 공정은 분말 베드(bed of powder) 상에 접착제를 분사 (또는 프린팅)하고, 접착제를 경화시키고, 분말의 새로운 층을 놓고(deposit), 반복함으로써 네트(net) 형상 부품을 구축하는 우수한 능력을 갖는 층별 공법 공정이다. 이 공정은 모래(sand), 세라믹, 및 유형 316 스테인리스 강 및 유형 420 스테인리스 강 (이하, 이들의 UNS 지정 S31600 및 S42000으로 각각 지칭됨)을 포함한 다양한 금속으로부터 부품을 제조하는 데 상업적으로 사용되어 왔다.

[0008] 고체 상태의(solid-state) 접착제 분사 공정에서 분말 베드의 본질로 인해, 이 방법으로 제조된 부품은 상당한 공극률(porosity)을 본질적으로 갖는다. 프린팅된 접착제를 경화시킨 후, "미가공의 결합된(green bonded)" 금속 부품은 40% 이상의 공극률을 전형적으로 갖는다. 미가공의 결합된 부품을 소결시키는 것은 입자 사이의 금속학적 결합(metallurgical bond)을 생성하고 또한 공극률을 감소시킴으로써 부품의 견고성을 증가시킨다. 공극률을 5% 초과로 감소시키기 위해 긴 소결 시간을 사용할 수 있지만, 이는 또한 부품 수축 및 부품의 뒤틀림을 결과하고, 재료 구조에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 미가공의 결합된 접착제 분사 부품을 소결시키는 것의 목표는 입자간 금속학적 결합을 생성함으로써 부품 강도를 증가시키는 것, 뿐만 아니라 공극률의 감소를 최소화함으로써 뒤틀림 및 수축을 최소화하는 것이다. 소결 수축은 접착제 분사 부품의 경우 전형적으로 1-5% 범위이며, 공극률이 유사하게 감소하여, 공극률이 35% 초과인 소결된 부품을 결과한다.

[0009] 소결된 부품의 공극률은 부품의 기계적 특성에 부정적인 영향을 미치므로, 소결된 부품의 공극률을 추가로 감소시키는 것이 바람직하다. 모세관 작용을 통한 용침은 소결된 부품의 공극(void)을 액상인 또 다른 재료로 채움으로써 공극률을 감소시키는 데 사용되는 공정이다. 부품 용침은 소결된 접착제 분사 부품과 함께, 뿐만 아니라 많은 분말 야금 공정과 함께 사용되므로, 널리 공지되어 있다. 용침시 직면할 수 있는 주요 문제는 불완전한 용침을 야기하는 소결된 골조(sintered skeleton)와 용침제 사이의 저조한 습윤성, 소결된 골조와 용침제 사이의 물질 상호 작용, 예컨대 소결된 골조의 용해 침식(dissolution erosion) 및 새로운 상 형성, 및 불일치한 물질 특성으로 인해 발생할 수 있는 내부 응력을 포함한다.

[0010] 접착제 분사 및 용침 공정을 위한 새로운 재료 시스템을 개발하려는 시도가 있었지만, 상기에 정의된 문제로 인해, 상업화가 거의 이루어질 수 없었다. 공산품의 접착제 분사를 위해 존재하는 두 가지 금속 재료 시스템은 (1) 90-10 청동으로 용침된 S31600, 및 (2) 90-10 청동으로 용침된 S42000이다. S31600 합금은 중량 %로 다음의 조성을 갖는다: 16<Cr<18; 10<Ni<14; 2.0<Mo<3.0; Mn<2.0; Si<1.0; C<0.08, 잔량 Fe. S31600은 열처리에 의해 경화 가능하지 않으며, 연질이고 용침된 상태(as-infiltrated condition)에서 낮은 내마모성을 갖는다. 따라서, 청동 용침된 S31600은 높은 내마모성 부품에 적합한 재료가 아니다. S42000 합금은 중량 %로 다음의 조성을 갖는다: 12<Cr<14; Mn<1.0; Si<1.0; C≥0.15, 잔량 Fe. S42000은 담금질 및 템퍼링 공정을 통해 경화

가능하므로, 내마모성을 필요로 하는 접착제 분사 부품용 내마모성 재료로서 사용된다.

[0011] 접착제-분사(binder-jet) S42000 부품을 용침시키기 위해 사용되는 공정은 소결 및 용침 공정 동안에 부품을 지지하고 부품 변형(part deformation)에 저항하는 지지 구조로서 작용하는 미립자 세라믹 재료 중에 부품을 매립하는 것을 포함한다. 세라믹에 접착제-분사 부품을 넣는 것(encasing)은 부품 내에서 열의 균질화를 또한 용이하게 하여, 열 경사도(thermal gradient) 및 상기 경사도로부터의 부품 뒤틀림 및 균열의 가능성을 감소시킨다. S42000은 오스테나이트 구조(austenitic structure)를 높은 정도 및 내마모성을 제공하는 마텐자이트 구조(martensitic structure)로 전환시키는 용침 온도로부터 비교적 높은 담금질 속도에 의존한다. S42000은 공기 경화성 합금(air hardenable alloy)으로 간주되지만, 냉각 속도가 모든 오스테나이트를 마텐자이트로 전환하기에 부품 두께 전체에 걸쳐 충분함을 보장하기 위해 부품을 오일 중에서 담금질하는 것이 매우 권장된다. 90-10 청동의 경우 용침 온도로부터 담금질할 때, 오일 담금질은 20°C/초 초과와 전형적인 담금질 속도를 가지며, 한편 공기 담금질 속도는 대략 5°C/초이다. 담금질에서 열 장벽(thermal barrier)으로서 작용하는, 접착제-분사 부품 주위의 세라믹 층 및 용침로(infiltration furnace)의 담금질 능력의 조합은 부품에 대해 달성 가능한 담금질 속도 및 그에 따라서 부품의 경도를 제한한다.

[0012] 따라서, 높은 내마모성을 갖고 이를 필요로 하는 적용에서 사용될 수 있는, 접착제 분사 및 용침을 통해 네트 형상의 부품을 제조하는 것이 바람직하다.

발명의 내용

[0013] **개요**

[0014] 본 개시는 적층 방식 공법을 금속 합금에 적용하여 고온에서 안정적인 높은 내마모성 자립형 재료를 제조하는 제품 및 방법 둘 다에 관한 것이다. 내마모성 값은 본 발명의 적층 방식 공법 공정을 사용하여 제조된 시판되는 청동 용침된 S42000 재료의 것들보다 10배 더 크다. 예를 들어, 재료의 내마모성은 ASTM G65-10-04(2010) 절차 A에 의해 측정된 바 130 mm³ 이하의 부피 손실을 결과한다. 높은 내마모성을 가능하게 하는 구조는 바람직하게는, 열 경화(thermal hardening) 공정을 사용하여, 예컨대 담금질 및 템퍼링 또는 용체화처리(solutionizing) 및 에이징에 의해, 적층 방식 빌드 업을 후 처리할 필요 없이 달성되며, 구조는 비교적 고온에서 안정적인 상태를 유지한다. 적층 방식 공법은 사출 성형 다이, 펌프 및 베어링 (bearing)과 같은 적용에서 이용될 수 있는 금속 부품의 형성을 가능하게 한다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 철 합금(ferrous alloy) A1 분말의 미세 구조를 나타낸다.
 도 2는 본 발명의 청동 용침된 철 A1 합금 골조의 미세 구조를 나타낸다. 용침된 청동은 우측 상단 사분면에서 보이고 철 골조(ferrous skeleton)는 현미경 사진의 나머지 부분을 구성한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] **상세한 설명**

[0017] 본 발명은 연속적인 금속 층의 적층 방식 빌드 업에 뒤이어 금속 구조의 소결 및 용침을 통해 자립형 및 비교적 경질이고 내마모성인 철계(iron-based) 금속 재료를 구축하는 방법에 관한 것이다. 따라서 자립형 금속 재료에 대한 언급은 적층 방식 빌드 업을 사용하여 소정의 제작된 구조를 형성시킨 다음에 이를 소결시키고 또 다른 재료로 용침시키는 상황으로서 본원에서 이해되어야 한다. 그 다음에, 용침된 구조는 사출 성형 다이 및 펌프 및 베어링 부품과 같은 여러 가지의 적용에서 금속 부품 구성요소(metallic part component)로서 역할을 할 수 있다.

[0018] 본원에 기재된 적층 방식 절차는 접착제 분사로서 통상적으로 공지되어 있으며, 여기서 액체 접착제는 분말 베드 상에 선택적으로 프린팅되고, 접착제는 건조되고, 분말의 새로운 층이 이전 층 위에 펼쳐지고, 접착제는 분말 상에 선택적으로 프린팅되고 건조되고, 이 공정은 부품이 완전히 구축될 때까지 반복된다.

[0019] 접착제는 프린트 헤드(print head)를 통해 선택적으로 프린팅될 수 있는 임의의 액체일 수 있고, 건조될 때 추가의 층이 현재 층의 최상부에 후속적으로 쌓일 수 있도록 분말 입자를 결합하는 작용을 하며, 경화될 때 부품을 손상시키지 않으면서 부품을 취급할 수 있게 하는 입자 사이의 결합 ("미가공의 결합")을 생성시킨다. 접착제는 또한 부품 내의 분말 입자의 소결을 방해하지 않도록 노(furnace)에서 번 오프(burned off)될 수 있어야

한다. 접착제 분사에 적합한 접착제의 예는 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 디에틸렌 글리콜의 용액이다. 각각의 층에서 접착제를 30-100℃의 범위에서 분말 표면을 가열하는 열원으로, 프린팅한 후, 건조시킨다. 부품이 완전히 제작될 때, 부품 내의 접착제는 100-300℃의 범위, 보다 바람직하게는 150-200℃의 범위의 온도에서 오븐에서 경화시킬 수 있다. 경화를 위한 온도에서의 시간은 2-20 시간의 범위, 보다 바람직하게는 6-10 시간의 범위이다.

[0020] 본원에서의 적층 방식 절차는 각각 0.010-0.300 mm의 범위, 보다 바람직하게는 0.070-0.130 mm의 범위의 두께를 갖는 개개의 층의 빌드 업을 고려한다. 그 다음에 적층 방식 절차는 0.010 mm 내지 100 mm 초과, 보다 전형적으로 300 mm 초과 범위의 전체 높이를 가진 빌드 업 구축물을 제공할 수 있다. 따라서, 빌드 업 층에 적합한 두께 범위는 0.010 mm 이상이다. 그러나, 보다 통상적으로, 두께 범위는 0.100-300 mm이다. 적층 방식 절차에서 고체 입자의 패키징은 20-60%의 범위, 보다 특히 40-50%의 범위의 입자간 공극률을 가진 프린팅되고 경화된 부품을 결과한다.

[0021] 분말 층이 퍼지는 동안에, 구 형상의 입자는 구 형상이 아닌 입자보다 더 쉽게 유동하는데, 그 이유는 구 형상의 입자는 서로 붙잡는 불규칙 형상으로 인해 응집할 가능성이 보다 적고 보다 자유롭게 롤링하기 때문이다. 소결된 철 골조를 제조하기 위해 사용되는 금속 분말은 일반적으로 구 형상이고 0.005-0.300 mm의 범위, 보다 바람직하게는 0.010-0.100 mm의 범위, 더욱 보다 바람직하게는 0.015-0.045 mm의 범위의 입자 크기 분포를 갖는다.

[0022] 강철 골조를 제조하는 데 사용되는 철계 합금 분말의 비교적 높은 경도 및 내마모성은 분말을 생성시키는 데 사용되는 액상 미립화(liquid phase atomization) 공정으로 가공될 때 철계 합금에 존재하는 비교적 미세한 규모의 미세 구조 및 상의 결과인 것으로 고려된다. 보다 구체적으로, 본원에서의 철계 합금은 승온에서 액상으로 형성되고 냉각 및 응고되어 분말 입자로 될 때, 구조는 바람직하게는, Fe-풍부 매트릭스 내의 비교적 높은 부피 분율의 균질하게 분포된 경질 탄화물 상, 예컨대 붕소탄화물(borocarbide), 몰리브데넘 탄화물, 니오븀 탄화물, 크로뮴 탄화물, 및 복합 탄화물로 이루어지며, 여기서 탄화물 상이 약 10-10,000 nm 크기의 범위이다. 도 1은 본 발명의 철 합금 (A1) 분말의 일례의 구조를 나타낸다.

[0023] 예시적인 철 합금은 적어도 50 원자%의 Fe 및 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, W, Al, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, 및 Lu로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소; 및 B, C, N, O, P, 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 원소를 포함한다. 본 발명의 특정한 측면에서, 합금은 화학식 $Fe(100-x-y)M(x)B(y)$ (원자%)로 표시되는 조성을 가질 것이며, 여기서 M은 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo, Ta, Cr, W, 및 Mn으로부터 선택된 적어도 1종의 원소를 나타내며, 여기서 $30 \geq x \geq 4$ 이고, 여기서 $25 \geq y \geq 0$ 이고, 여기서 $45 \geq (x+y) \geq 7$ 이다. 합금은 X (Si, Ge, P, Ga 등) 및/또는 T (Au, Co, Ni 등)를 추가로 함유할 수 있다.

[0024] 상기 합금은 균열에 비교적 높은 감수성을 갖고, 비교적 높은 수준의 균열을 함유하는 코팅으로서 전형적으로 사용된다는 점을 주목할 가치가 있다. 따라서, 그러한 합금은 본원에 기재된 바와 같은 적층 방식 절차에 유용할 것으로 예상되지 않았으며, 예기치 않게 예기치 않은 경도 및 마모 특성을 가진 금속 부품을 제공하였다.

[0025] 적층 방식 절차로 제조된 경화된 부품은 입자 사이에 금속학적 결합을 발생시킴으로써 부품 강도를 증가시키기 위해 소결되어야 한다. 소결 공정은 제어된 분위기로 노에서 수행되는 다단계 열적 공정(thermal process)이다. 소결 공정 단계는 접착제 번-오프, 소결, 및 냉각을 포함하며, 각각 특정 온도 및 시간, 뿐만 아니라 규정된 온도 사이의 상승 속도(ramp rate)에 의해 정의된다. 접착제를 제거 (예를 들어 접착제 번 오프)하기 위한 온도 및 시간은, 300℃ 내지 800℃ 및 30분 내지 240분의 번 오프를 위한 전형적인 범위의 온도 및 시간으로, 접착제 및 부품 크기에 의존한다. 소결은, 또한 부품 수축을 최소화하면서, 입자간 넥(neck)의 형성을 유발하기에 충분한 온도 및 시간에서 수행된다. 소결은 800-1200℃의 온도 범위, 보다 바람직하게는 950-1100℃의 온도 범위에서 수행된다. 전체 부품이 소결 온도에 있는 소결 시간은 1-120분의 범위이다. 소결은 20-60%의 범위의 공극률을 갖는 경화된 접착제 상태에서부터 0.1-5%의 범위의 공극률의 감소를 결과한다. 따라서, 소결된 부품은 15-59.1%의 범위의 공극률을 가질 수 있다.

[0026] 적층 방식 절차로 제조된 소결된 부품의 공극률을 감소시키기 위해, 부품은 소결 후에 냉각된 다음에 노에서 재가열되고 또 다른 재료로 용침되거나, 소결로 사이클 내에서 추가 단계로서 소결된 후에 또 다른 재료로 용침될 수 있다. 용침 공정에서, 용침제는, 액상에서, 모세관 작용을 통해 부품으로 끌어 들여져 강철 골조를 둘러싼 공극을 채운다. 강철 골조에 대한 용침제의 최종 부피비는 15/85 내지 60/40의 범위이다. 용침 후 용침제는 노 온도를 용침제의 고상선 온도 미만으로 감소시킴으로써 응고된다. 용침 후 잔류 공극률은 0-20%의 범위, 보다 특히 0-5%의 범위이다. 그 다음에 노 및 부품은 실온으로 냉각된다. 경화성 강철 합금과는 달리, 본 발

명의 강철 합금은 냉각 속도에 대한 의존성이 낮고, 그와 같이 느린 속도로 냉각되어 냉각 동안에 뒤틀림, 균열, 및 잔류 응력에 대한 잠재성을 감소시키지만, 높은 경도 및 내마모성을 유지할 수 있다. 5°C/분 미만, 보다 특히 2°C/분 미만의 냉각 속도를 사용하여 뒤틀림, 균열, 및 잔류 응력을 감소시킬 수 있다. 높은 경도 및 내마모성을 제공하기 위해 고려되는 본 발명의 강철 합금에서의 나노-규모 구조는 강철 분말이 생성될 때 급속 응고를 통해 초기에 발생된다. 소결 및 용침로 사이클에서, 구조는 변태되어 나노-규모 영역에서 규모를 가진 균일한 등축 구조를 생성한다. 일단 구조가 등축 구조로 변태되면 그것은 소결 및 용침 온도 전체에 걸쳐 대체로 안정적이며, 그와 같이 구조의 규모는 노 사이클 전체에 걸쳐 유지되어 부품을 서서히 냉각할 수 있게 한다. 구조의 규모는 도 1 및 도 2에서 볼 수 있고, 이들 도면은 소결, 용침 및 냉각 후에 철계 합금 (A1) 분말에서 및 강철 골조에서의 구조들의 일례를 나타낸다. 서냉은 뒤틀림을 감소시킴으로써 높은 치수 제어 및 제조 후 기계가공(post-production machining)을 감소시킬 수 있게 하여 치수 요건을 충족시킨다.

[0027] 다양한 금속 합금 및 중합체 수지, 예컨대 에폭시 수지 (이는 금속 골조 구조 내에 가교결합된 중합체 구조를 제공한다)를 포함한 여러 가지의 재료가 용침제로서 사용될 수 있다. 용침제로서 바람직하게 사용되는 금속 합금은 구리 및 다양한 청동 합금을 포함한다. 청동은 구리와 주석의 합금을 지칭하며 여기서 구리가 주성분 (>70%)이고 주석 및/또는 다른 금속, 예컨대 알루미늄, 망간, 니켈, 아연, 철, 망간, 규소 또는 납이 함유된다. 용침제에 대한 한 바람직한 기준은 용침제가, 소결된 골조의 것 미만의 낮은 액상선 온도를 가지며 바람직하게는 소결된 골조의 표면을 습윤시킨다는 점이다. 용침시 직면할 수 있는 주요 문제는 잔류 공극률, 물질 반응, 및 잔류 응력을 포함한다. 잔류 공극률은 전형적으로 다음 중 하나 이상에 기인한다: 소결된 골조와 용침제 사이의 저조한 습윤성, 완전한 용침을 위한 불충분한 시간, 또는 용침 온도가 불충분하여 용침제의 점도가 높아지는 것. 소결된 골조와 용침제 사이의 물질 반응, 예컨대 소결된 골조의 용해 침식 및 금속간 형성 (intermetallic formation)이 일어날 수 있다. 불일치한 물질 특성으로 인해 잔류 응력이 또한 발생할 수 있다.

[0028] 적절한 용침제를 선택할 때 주요 기준 및 문제를 고려하는 것이 중요하다. 본 발명의 강철 골조를 용침시키기 에 적합한 용침제의 예는 구리 및 청동과 같은 금속 재료이다. 구리 (Cu) 및 청동은 강철 골조를 가진 양호한 용침제인데, 그 이유는 구리가 그 자체 또는 청동 합금 내에서, 바람직하게는 강철 내의 철 (Fe)을 습윤시키기 때문이다. 청동 내의 주석 (Sn)은 바람직하게는 Sn 농도에 따라 구리의 것 미만의 액상선 온도를 385°C까지 감소시켜, 바람직하게는 청동의 과열에 의해 점도를 감소시킬 수 있게 하며, Cu 및 Sn은 둘 다 과열 온도에서 Fe 중의 용해도가 낮다. 1083°C에서 Fe 중의 Cu, Cu 중의 Fe, Fe 중의 Sn, Sn 중의 Fe의 용해도는 각각 단지 3.2, 7.5, 8.4 및 9.0 원자%이다. 90 wt% Cu 및 10 wt% Sn의 화학을 갖는 합금 (이하, Cu10Sn으로 지칭됨)을 포함한 다양한 청동 합금이 바람직하게 사용될 수 있다.

[0029] 용침된 재료의 복합 구조가 골조 재료와 용침제의 조합으로부터 그의 벌크 특성을 얻지만, 내마모성은 구조에서의 골조에 의해 대체로 제공되는 것으로 고려된다. 경도는 재료의 내마모성에 대한 대용물로서 통상적으로 사용되지만; 복합 재료에서 반드시 양호한 지표는 아니다. 매크로 경도(macrohardness) 측정의 침투의 높은 로드 (load) 및 깊이는 복합 재료의 측정, 즉 두 구성요소의 경도의 블렌딩된 혼합을 결과하며, 한편 미소 경도 (microhardness) 측정은 용침제 및 골조 영역에서 개별적으로 이루어질 수 있다. 다양한 용침된 철 합금을 위한 벌크 복합 재료에서의 용침제 및 골조 재료의 미소 경도 및 벌크 복합 재료의 매크로 경도를 표 1에 나타냈다. ASTM G65-04(2010) 절차 A 방법에 의해 측정된 바와 같은, 이들 재료의 내마모성을 표 1에 또한 나타냈다. A1 및 A2 합금은 본 발명의 예시적인 철 합금이다. A1 합금은 중량 %로 다음의 조성을 갖는다: 17.0<Cr<22.0; 8.0<Mo<12.0; 2.0<B<5.0; 3.0<W<7.0; 0.5<C<2.0; 1.0<Mn<4.0, 1.0<Si<3.0, 잔량 Fe. 합금 A2는 중량 %로 다음의 조성을 갖는다: 12.0<Cr<17.0; 2.0<B<6.0; 1.0<Nb<5.0; 0.5<C<2.0; Mn<2.0; Si<2.0, 잔량 Fe. 따라서, 후자의 제재 중의 Mn 및 Si의 존재는 임의적이다. S42000 합금은 중량 %로 다음의 조성을 갖는다: 12<Cr<14; Mn<1.0; Si<1.0; C≥0.15, 잔량 Fe. 각각의 재료 시스템 중 청동 용침제의 미소 경도와 벌크 재료의 매크로 경도는 유사한 값을 가지며, 재료 시스템 중의 S42000 및 A1 및 A2 합금의 강철 골조의 미소 경도는 모두 고-경도 범위 내에 있지만, 내마모성은 아주 상이하다. 내마모성의 10배 차이는 S42000의 비-최적 경화 조건, 및 본 발명의 강철 골조에 존재하는 균질하게 분포된 작은 탄화물 상의 높은 부피 분율의 결과인 것으로 고려된다. 청동 용침된 S42000의 비-최적 경화는, 구조 중의 오스테나이트를 마텐자이트로 완전히 변태시키는 용침 공정의 냉각 속도가 불충분하기 때문에, 내제하는 공정 제한이라는 점을 주목하는 것이 중요하다.

[0030] <표 1>

[0031] 청동 용침된 철 합금의 경도 및 내마모성

재료 시스템 (골조-용침제)	매크로 경도 [HRC]	미소 경도 [HV]		마모시 부피 손실 [mm ³] ASTM G65-04(2010)
		골조	용침제	
S42000-Cu10Sn	21	524	117	366
A1-Cu10Sn	28	810	140	36
A2-Cu10Sn	18	971	116	37

[0032]

[0033] 기에서 알 수 있는 바와 같이, 본원에서 합금의 마모시 부피 손실은, 언급된 바와 같이, S42000-Cu10Sn보다 10 배 낮다. 따라서, ASTM G65-04(2010)에 의해 측정된 바와 같은 내마모성에서의 부피 손실이 130 mm³ 이하인 본원에 개시된 합금에 관해서는 본 발명의 문맥 내에 충분히 있다. 보다 바람직하게는, 본원에서 내마모성에서의 부피 손실은 30 mm³ 내지 130 mm³의 범위 (그 안의 모든 값 및 증분 포함, 예컨대 30 mm³, 35 mm³, 40 mm³, 45 mm³ 등 최대 130 mm³)에 해당되는 손실이다.

[0034]

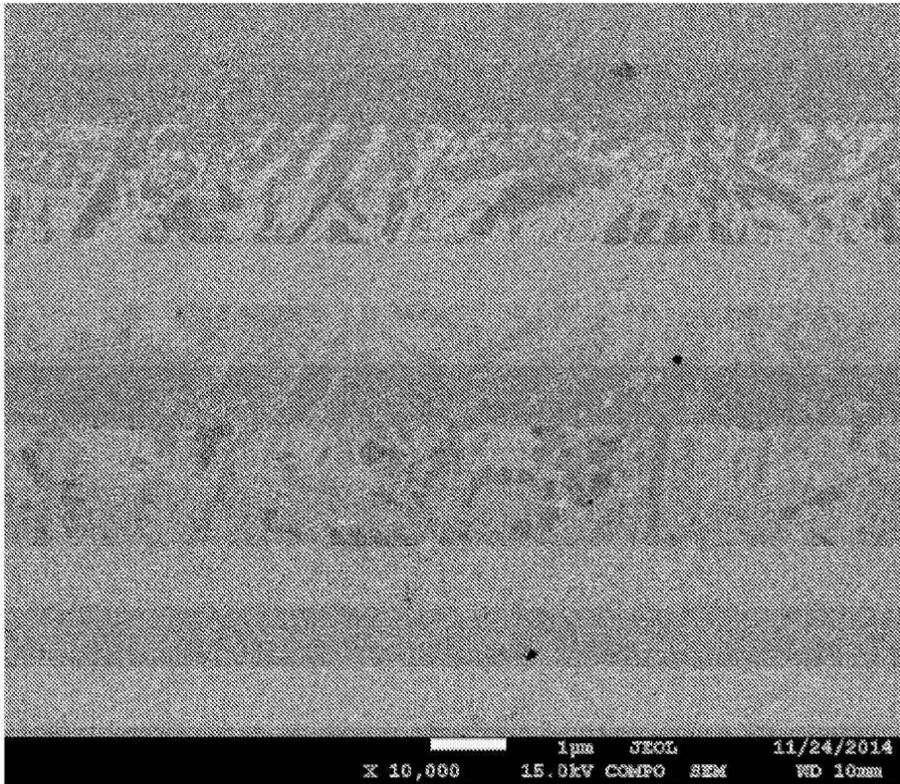
많은 경화성 금속은 비교적 낮은 최대 작동 온도 능력을 가지며 이 능력 초과에서 재료는 상 변태로 인해 연화되거나 취화된다. 예를 들어, S42000의 안정적인 구조를 위한 최대 작동 온도는 500℃이다. 본 발명에서 용침된 부품에서의 강철 골조의 고온 안정성은 1000℃까지의 높은 작동 온도를 가능하게 한다.

[0035]

용침된 철 합금의 열적 특성은 사출 성형 다이와 같은 신속한 열 사이클(thermal cycling)을 필요로 하는 강철에 강제적이다. 청동 용침된 철 합금에서의 열 전도율은 철 합금에 비해 청동의 열 전도율이 거의 10배 높기 때문에 P20 등급과 같은 전형적인 사출 성형 강철보다 훨씬 높을 것으로 고려된다. 용침된 철 합금 다이의 높은 열 전도율은 재료를 통한 높은 가열 및 냉각 속도를 가능하게 한다. 본 발명의 용침된 강철 부품은 강철 골조의 낮은 열 팽창으로 인해 열 팽창이 낮아 사출 금형 다이와 같은 열 사이클을 필요로 하는 적용에서 치수 제어를 용이하게 하는 것으로 고려된다. 본 발명의 용침된 철 합금의, 높은 열 전도율 및 낮은 열 팽창 둘 다가 높은 열 사이클을 필요로 하는 적용에서 재료 성능을 증가시키지만, 이들 특성의 조합은 높은 생산성 및 높은 치수 제어를 제공하는 재료를 결과하는 것으로 고려되며, 이들 속성 중 하나가 증가되면 통상적으로 다른 하나는 훼손되기 때문에 예기치 않은 조합이다.

도면

도면1



도면2

