

# 공정을 이용한 FF 시스템용 고분자 메탈복합분말의 개발 Development of Polymer Metal composite powders for the FF's stem using Process

\*방영길<sup>1</sup>, 최기섭, 박창현, #임병석<sup>2</sup>, 김형일, 김동수<sup>3</sup>

\*Y. K. Bang<sup>1</sup>, K. S. Choi, C. H. Park, #B. S. Lim(limbs0320@nate.com)<sup>2</sup>, H. I. Kim, D. S. Kim<sup>3</sup>

<sup>1</sup>(주)라이온캡텍, <sup>2</sup>충남대학교 정밀화학공학과, <sup>3</sup>한국기계연구원

Key words : Selective Laser sintering, Solid Freeform Fabrication, Polymer/Metal composite Powders,

## 1. 서론

최근에 표준물질을 신속하게 제조하는 쾌속 조형 기술(RP : Rapid Prototyping)에 대한 연구는 다방면으로 이루어지고 있는 실정이다. 그 대표적인 예들로는 선택적 레이저 소결(Selective Laser Sintering, SLS)방법, 광경화성 물질인 모노머 혼합용액을 적층형태로 분사하고 자외선(ultraviolet, UV) 램프를 이용하여 적층된 용액을 경화시키는 방법(Stereolithography, SLA), 가는실(filament) 형태의 열가소성(thermoplastic) 소재를 용융점 바로 위 온도까지 가열하여 노즐을 통해서 분사하여 연속적인 적층을 이용하는 방법(Fused Deposition Modeling, FDM) 등이 표준물질을 신속하게 제조하는 공정으로 활용되고 있는 추세이다<sup>(1)</sup>.

SLS 공정을 이용한 쾌속조형법은 챔버 내에 선택적으로 단시간 레이저광으로 조사되어, 레이저 광에 노출된 분말 입자는 용융된다. 용융된 입자들은 서로 융합 윤통하고, 다시 고체 피상으로 신속히 응고한다. 새롭게 적층되는 층을 반복하여 조사함으로써, 당해 방법으로 복잡한 형상의 3차원 물체도 간단하고 신속히 제조할 수 있다<sup>(2)</sup>. 이러한 SLS 공정에 사용되는 소결용 재료로 현재 활용되어지고 있는 소재로는 고분자수지 분말과 메탈(or 세라믹)/고분자 복합 분말이 있다.

따라서, 본 연구에서는 고분자/금속복합 분말의 재료에 대한 개발 연구 내용을 서술하고자 한다.

먼저, 고분자 분말의 소재로는 폴리아세테이트, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 이오노머 및 폴리아미드 등을 사용할 수 있다<sup>(3)</sup>. 특히, 나이론-11, 12 분말은 레이저 소결 연구 분야에서 성형품 제조, 엔지니어링 부재를 제조하는 데 많은 이점이 있는 것으로 판명되었다. 나이론-11, 12 분말로부터 제조된 부품은 기계적 부하 측면에서 요구되는 물성들을 충족시키는 물질이며, 압출성형 또는 사출성형에 의해 후속적으로 제조되는 대량 생산 부품의 특성과 유사한 특성을 갖는다<sup>(4)</sup>.

다음으로 메탈복합 분말의 주재료는 광범위하게 다양한 소재들이 개발되어지고 그 예로는 철, 청동, 황동, SUS, 구리 및 알루미늄 등의 메탈재료를 접착성 고분자 물질을 복합체로 제조하여 사용할 수 있다<sup>(5)</sup>.

특히, 접착성 고분자 물질은 열가소성 폴리머로 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 아크릴수지(PMMA), 스티렌수지(PS) 및 각종 공중합수지류의 사용이 가능하다. 이러한 소재들은 열가소성 폴리머는 메탈분말의 코팅소재로 바람직하다고 알려져 있으며 성형체의 메탈분말 입자간의 바인더로 작용하게 된다. 또한 장시간의 저장기간 동안 서서히 반응을 일으켜 변질의 일으키는 열경화성 수지류에 비하여 안정적이다<sup>(6)</sup>. 이러한 고분자/메탈복합 분말이 기본적으로 갖추어야 할 특성으로 연속적인 적층 공정에 따른 분말 표면의 평활성의 유지, 열수축에 대한 불안정한 구조물

에 대해서는 비틀어지기 쉬우므로 치수안정성, 레이저 소결에 의한 우수한 기계적 물성 등이 요구된다. 따라서, 본 연구에서는 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 고분자/메탈 복합재료의 성형 시 발생하는 부피변화를 최소화하기 위하여 고분자 수지의 함량을 최소화 하면서 안정된 결합력을 갖도록 하여 치수안정성을 현저히 높일 수 있는 방안을 연구하였다. 또한, 분말 입자의 적층면의 평활성을 높이기 위하여 윤통조절을 소량 첨가하여 복합분말의 흐름을 빠르게 조절 하고자 하였고, 레이저 소결 및 재료의 보관 과정에서 분말입자의 산화에 의한 변질을 최소화하기 위하여 산화방지제를 소량 첨가하였다. 이러한 일련의 연구들은 성형품의 물리/화학적 안정성을 향상시키는 방법<sup>(7)</sup>을 크게 향상 시키는 결과를 얻기에 이르렀다.

## 2. 연구내용 및 결과

### 2-1. 고분자 분말 제조 방법 및 결과

교압반응기(Autoclave)에 고분자수지와 선택적으로 핵제 및 각종첨가제를 넣고 혼합용매와 분산안정제와 함께 가운하여 용해 시킨다. 이후, 단계적으로 온도를 내리면서, 핵형성단계, 성장단계, 결정화단계를 일정 시간 동안 진행 후 70℃ 이하로 냉각하여 반응을 완료시킨다. 다음으로 교반기가 장착된 별도의 용기에 옮기고 일정시간 동안 정체시킨 후 앞에서 언급한 첨가제들을 적정량 투입하고 교반하면서 감압(200~400 mmHg)하에서 2시간 이상 건조하여 용제의 함량이 0.5%이하인 고분자복합수지 분말을 제조하며 Fig. 1)과 같이 진행 된다.

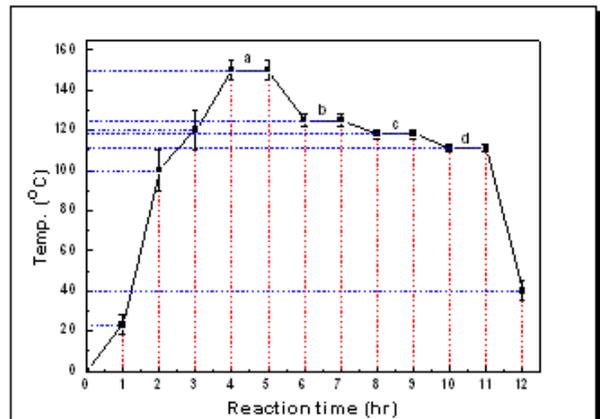


Fig. 1 Temperature control of in reaction time

a: dissolution step, b: nucleation step

c: growth step, d: crystallization step

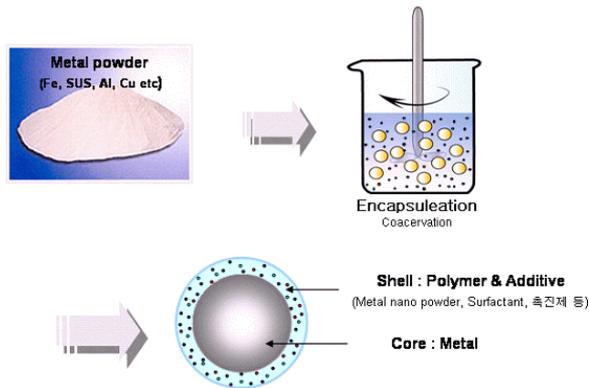
이때, 제조된 분말 입자의 결과는 Table 1)과 같았으며, 이러한 결과를 얻기 위해서는 앞에서 언급한 침전형성단계의 온도조절이 매우 중요하지만, 이외에도 용제에 대한 수지비율(고형분 총량), 첨가제 물질의 특성 및 양, 교반속도 등에 의하여 조절이 가능함을 알 수 있었다.

**Table 1. P-12 powder obtained from high pressure crystallization of P-12, TiO<sub>2</sub> etc.**

구분	Feed					Product			
	용제의 조성 (%)		PA-12 (g)	EC (g)	TiO <sub>2</sub> (g)	별크밀도 (g/l)	입도분포 (%) (>32/50/100 μm)	평균입경 (μm)	형상 (환구율)
	EtOH	DI-water							
실험 1	95	5	200.0	1.0	0	482	4.5/53.7/100	49.3	0.7~0.9
실험 2	90	10	200.0	1.0	0	517	2.6/55.4/100	52.6	0.7~0.9
실험 3	85	15	200.0	1.0	0	536	2.5/56.7/100	57.8	0.7~0.9
실험 4	80	20	200.0	1.0	0	567	2.8/51.6/97.8	62.3	0.7~0.9
실험 5	90	10	200.0	1.0	5	546	2.2/56.2/100	53.2	0.7~0.9
실험 6	90	10	200.0	1.0	10	578	2.1/57.4/100	54.6	0.7~0.9
실험 7	90	10	200.0	1.0	15	627	2.4/57.9/100	55.8	0.6~0.9
실험 8	90	10	200.0	1.0	20	683	3.2/57.8/100	56.7	0.6~0.9
실험 9	100	0	200	0	0	420	2.6/13.4/47.5	96.7	0.3~0.5
실험 10	100	0	200	0	10	474	3.7/16.2/53.7	85.4	0.4~0.5

**2-2. 메탈복합분말의 제조 방법 및 결과**

메탈복합소재 분말의 제조는 Fig.2와 같은 방법으로 이루어지며 이는 캡슐화 방법의 일종으로 진행 되었다



**Fig. 2 Mechanism of metal polymer composite.**

또한, 연구를 통하여 제조된 메탈분말 제품을 개발하기 위해 사용한 각종 원료의 종류 및 요구 물성에 대해서는 Table 2)에 나타낸 바와 같다

**Table. 2 Ingredient characteristics of metal composite.**

구분	종류	요구 물성	비고
Metal powder (Core 물질)	Iron, Cu합금, SUS, Al etc.	형상: 구형 (0.5~0.9) 겉보기밀도(g/cm <sup>3</sup> ): 3.5 ↑ 입자크기: 10~70 μm	Main 원료
Metal powder (Shell 물질)	Iron, SUS, Cu합금, Al etc.	형상: 구형 또는 불규칙 겉보기밀도(g/cm <sup>3</sup> ): 1.0 ↑ 입자크기: 0.1~1.0 μm	Main 원료
Polymer (Shell 물질)	co-polymer, PE, PP, PS, PMMA etc.	Metal 분말과 상용성 양호 용융점: 100 °C ↑ 기계적 강도 및 성형성 양호	Main 원료
Solvent (분말 제조용)	알콜류, 자이렌, 톨루엔 등	Polymer와 상용성 양호 건조 및 분리 양호 구입용이, 단가저렴 등	부원료
첨가제 (형상제어, 물성 보강용)	계면활성제, 물성보강제, 기타 첨가제	Main 원료와의 상용성 용이 형상제어, 물성 보강효과 우수 구입용이, 단가저렴 등	부원료

**3. 결론**

본 연구에서는 SLS 공정을 이용하는 3차원 실물 복제기의 성형재료로 소결 특성과 기계적 물성이 우수한 고분자/메탈복합 분말 재료의 개발에 중점을 두고 진행하였다. 이러한, 재료의 연구에 중점 사항으로는 먼저 SFF 시스템의 특성에 맞는 소재 적합성을 고려해야 하며, 레이저 소결 시 가능한 낮은 성형온도를

갖는 재료가 장점이 있다. 또한, 현재 시판되고 있는 재료의 가격이 고가품이기에 경제적으로 저렴한 재료의 개발이 시급하다고 사료되어진다. 이러한 사안을 기본으로 하여 본 연구를 통하여 제조되어진 고분자/메탈복합 재료의 특징을 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

가. 동일 소재의 고분자/메탈복합 분말 재료들도 열적성질은 입자의 크기와 분포, 입자의 형상에서 상이한 특성을 갖는다.

나. 고분자/메탈복합 소재에 따른 캐속조형의 성형성의 조절이 가능하다는 것과 입자의 형상이 구형과 같은 aspect ratio에 근접한 소재의 중요성을 확인하였다.

다. 레이저 소결을 이용한 성형품의 제조에 있어 물성이 우수한 분말 재료를 제조하기 위해서는 입자크기의 분포가 좁을수록, 또한 입자크기가 가장 적당한 크기는 50~70μm이며 10μm이하의 입자와 100μm이상 크기의 분말은 적게 포함하는 것이 바람직하였다.

라. 분말재료의 레이저 소결 특성을 높이기 위하여 치수안정제, 대전방지제, 유동 조절제 등의 각종 물성 첨가의 종류 및 양의 조절에 의하여 재료의 단점을 보완할 수 있다는 것을 실험 결과를 통하여 얻었다.

향후 지속적으로 연구되어야 할 사항은 소결 장비를 이용한 성형품의 제조에 있어 소결 조건 즉, 레이저의 세기, 분말의 공급 및 성형실의 온도 조건, 레이저의 간극 거리 등 설비의 운전 조건에 따라서도 성형되는 물질의 특성이 크게 달라질 수 있을 것으로 판단되는 바 각 소재에 적합한 성형법을 발현하는 것이 과제로 남아 있다고 사료된다.

**후기**

본 연구 논문은 2006 ~ 2007년 산업자원자원부 중기저점 기술개발사업 지원의 "디지털 3차원 실물 복제기개발" 연구과제로 수행되었습니다.

**참고문헌**

- "Characterization of an aluminum-filled polyamide powder for applications in selective laser sintering" Alida M., G. Moriconi, M. G. Pauri. *Materials*
- "Laser sinter powder with metal soaps, process for it's production, and moldings produced from this laser sinter powder" *a* (2004).
- "Laser-sintering powder with PMMI, PMMA, and/or PMMI-PMMA copolymers, process for its preparation, and moldings produced from this laser-sintering powder" *a* (2004)
- "Use of nylon-12 for selective laser sintering" *a* (2001)
- "Surface enhancer formulation for a metal/ceramic article" *a E* (2003)
- "Method for producing a three-dimensional object" *a E* (1995)
- "Nylon-11/Silica nano-composite coatings applied by the HVOF process. I. Microstructure and morphology" E. Petrovicova, R. Knight, L. S. Schadler, T. E. Twardwski, *Polym ci.*, 1684 (2000)