

세라믹 사출성형을 위한 질화규소 미세분말과 결합제 시스템의 혼합에 대한 연구

고 진 · 윤재륜

한국과학기술원 생산공학과
(1990년 4월 9일 접수)

A Study on Mixing of Silicon Nitride Fine Powder and Binder System for Ceramic Injection Molding

Jin Ko and Jae Ryoun Youn

Department of Production Engineering, KAIST P.O. Box 150, Cheongryang, Seoul, Korea
(Received April 9, 1990)

요 약

세라믹 분말의 사출성형성을 평가하기 위하여, 다양한 혼합제 시스템에 대한 혼합도와 유변학적 성질을 질화규소 미세분말의 부피비를 변화시키면서 조사하였다. 열가소성 결합제 시스템은 폴리에틸렌, 폴리에틸렌 왁스, 그리고 미소량의 첨가제를 혼합하여 사용하였다. 혼합성능을 평가하기 위하여 비분산혼합에서는 총접촉면적비를, 그리고 분산혼합에서는 총파괴표면적비를 혼합척도로서 사용하여 정성적으로 모형화하였다. 사용된 혼합기내의 유동장을 해석하기 위하여 뉴우튼유체를 가정하여 유동해석을 수행하였다. 혼합물의 혼합도는 각각 5분, 30분 동안 혼합된 시편을 주사전자현미경 사진에 의해 관찰하여 평가하였다. 또한, 혼합물의 사출성형성 그리고 혼합질, 점도, 토우크 곡선 사이의 관계를 규명하기 위하여 진단변형률속도에 따른 점도를 모세관 점도계를 사용하여 측정하였으며, 질화규소의 부피비가 60%일 때까지는 만족할 만한 성형성과 혼합질을 가짐을 알 수 있었다.

Abstract—Mixedness and rheological properties of various binder systems were investigated for different volume fractions of silicon nitride fine powders in order to evaluate injection moldability of the powders. Thermoplastic binder system contained polyethylene, polyethylene wax, and other additives of small amount. Mixing performance was modelled qualitatively using the ratio of total interfacial area as a measure for non-dispersive mixing, and the ratio of total fracture surface area for dispersive mixing. Flow analysis was carried out to characterize flow field within the mixer employed. Mixedness of specimens mixed for five or thirty minutes was examined by using scanning electron microscope. In addition, a capillary rheometer was used to characterize moldability and relationship among mixture quality, viscosity, and torque curves. The results showed that the mixture had good moldability and mixing quality up to silicon nitride volume fraction of 60%.

Key word: Mixing, Binder system, Ceramic injection molding, Interfacial area, Fracture surface area, Silicon nitride.

1. 서론

최근 자동화 및 기타 여러 가지 성형기술의 발달과 함께 세라믹 분말재료를 이용하여 복잡한 형상을 가진 고정밀도의 제품을 대량으로 정형가공(net shape production)할 수 있게 됨에 따라, 고분자 가공에서 세라믹 미세분말 사출성형(Ceramic Injection Molding)은 그 중요성이 널리 인식되어 지고 있다[1, 2]. 이와 함께 플라스틱 사출성형기를 이용한 세라믹 기계요소들의 성형공정에 있어서 성형 전의 세라믹분말(ceramic powder)과 결합제 시스템(binder system)의 균일한 혼합이 점증하는 관심의 대상이 되어 왔다.

혼합은 한마디로 혼합물(mixture) 성분의 비균질을 줄여 없애는 작용을 말하는 것으로, 크게 주성분(major component)내에서 비주성분(minor component)의 공간적 분포의 균일성을 비주성분상(minor component phase) 개개의 크기변화없이 증가시키는 비분산혼합(non-dispersive mixing)과 비주성분상 자체의 크기를 작게 만드는 분산혼합(dispersive mixing)으로 나눌 수 있다.

근래까지 다성분 혼합제(multi-component compounds)의 분산과 분포 혼합을 얻기 위하여 여러 가지 혼합기가 개발되어 왔는데, 예를들면 가장 간단한 고정형 혼합기(motionless mixer), 단익 혼합기(single-blade mixer) 등으로부터 단축 스크루 압출기(single screw extruder), 그리고 쌍축 스크루 압출기(twin screw extruder) 등에까지 발달하였고, 좀더 훌륭한 혼합을 위하여 더욱 더 복잡한 작용을 하는 특수 혼합기도 개발되고 있다[3, 4]. 동시에, 이들 혼합기의 혼합 성능과 혼합물의 혼합질(mixing quality)을 연관지우기 위한 많은 노력이 진행되고 있다. 그러나 혼합기의 구조, 혼합재료들의 형상 및 특성, 혼합조건 등의 많은 변수들과 인자들이 결합되어 있으므로 통합적인 혼합이론을 세우는 것은 매우 어려우며, 특정 경우에 따라 총변형률(total strain), 잔류시간(residence time)[5, 6], 줄무늬두께(striation thickness), 접촉면적(interfacial area)[7], 소결 후의 특성부피(characteristic volume) 등과 같은 혼합척도(mixing measure)를 선정하여 혼합정도(goodness of mixing)를 나타내고 있다. 따라서 혼합은 실제적인 측면에서는 혼합기내의 유동형태(flow pattern) 및 혼합물 유동성질 등의 복잡성으로 인해 "혼합기술(art of mixing)"에 달려 있고[4], 이론적인 측면에서는 각 경우에 대한 유동학적 모델링(modeling)과 해석을 통한 혼합척도 연구와 함께

혼합도(degree of mixing) 규명에 대한 연구가 진행단계에 있다[6-11].

미세분말 세라믹의 사출성형은 분말의 합성에서부터 성형품의 완성까지 여러 가지 공정을 거치는데 이들은 서로 밀접한 연관을 가지고 있다[4]. 이들 공정 중 혼합공정은 성형품의 품질 즉, 거시적, 미시적인 결합에 큰 영향을 미치며, 이전 공정과 이후 공정에도 서로 연관되어 나타난다. 특히 혼합공정은 세라믹 분말의 부피비, 크기, 형태, 입자분포, 입자 응집 정도, 비표면적, 표면 특성 등의 영향과[4, 12-15] 주결합제(major binder), 부결합제(minor binder), 공정조제(additives) 등[16-18]의 종류 및 특성에 의한 영향을 크게 받으며, 점도 및 유동현상과[13, 19, 20] 더불어 그 이후 공정 즉, 사출(injection molding), 탈지(debinding), 소결(sintering) 등의 공정에도[3, 4, 21, 22] 큰 영향을 미친다(Fig. 1). 즉, 혼합은 주변 공정과 밀접한 관계를 가지며 제품의 품질(quality)에 결정적인 역할을 미치는 공정이다[23]. 이러한 혼합과정에서 성형품의 품질을 우수하게 만들기 위해서는 여러 가지 요소들이 적절히 선정되어야 하고, 선정된 시료들을 균일하게 잘 혼합하여야 하며, 혼합된 정도를 파악할 수 있는 혼합기와 혼합척도가 필요하게 되었다.

따라서, 본 연구에서는 간단한 구조의 불연속 혼합기(internal batch mixer)를 제작하였으며 고온하에서 파괴강도, 파괴인성, 내열충격성 등이 우수하여 최근 자동차용 터보 엔진(turbo engine)의 로우터 날개(rotor blade) 등으로 사용되며[24] 가장 성형이 어렵

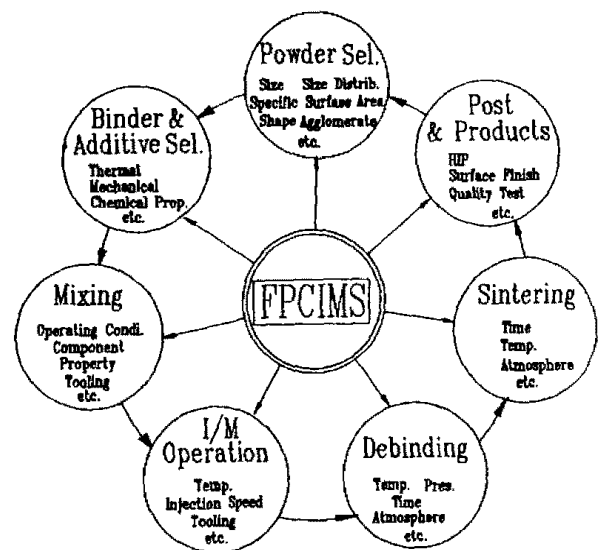


Fig. 1. Important Processes for ceramic injection molding and key variables.

다고 알려진 질화규소 분말을 대상으로 하여 혼합척도를 통한 이론적인 해석과, 사출 가능한 범위내에서 질화규소 분말 부피비를 최대화하면서 혼합정도 및 성형성(moldability)을 조사함과 동시에 이들 사이의 연관관계를 연구하였다.

2. 혼합과정의 해석

2.1. 혼합성능의 모델링

혼합과정은 일반적으로 입자응집(agglomerate)의 파괴, 파괴 이후의 분리(separation), 그리고 최종적으로 분포(distribution)에 의해 이루어지며, 이 중 파괴 및 분리는 분산혼합에 관계되고 분포는 비분산혼합에 관계된다고 볼 수 있다. 그리고 대부분의 혼합기내에서는 필요불가결하게 비분산혼합과 분산혼합이 동시에 일어나며 혼합기의 기하학적 구조, 주어진 작동조건, 혼합물의 물성, 초기조건 등에 따라 주요 혼합거구가 결정되어진다.

본 혼합해석에서는, 액체-고체 혼합 시스템에서의 질화규소 미세분말의 균일한 혼합을 목적으로 하고 있으므로, 혼합물의 혼합정도에 대한 고찰한계(scale of examination)를 분말의 입자크기까지 고려할 필요가

있다. 따라서, 주어진 혼합조건에 대하여 입자응집의 비분산혼합, 분산혼합을 모두 고려한 종합적인 혼합도 평가를 위해 각각의 혼합거구를 개별적으로 분석하고 혼합척도를 사용하여 정성적인 해석을 하였다.

2.1.1. 비분산혼합

KAIST 연구실에서 제작된 타원형 로우터에 대한 비분산혼합 해석을 위하여 다음과 같은 가정으로 혼합을 단순화하였다. 혼합기 내부의 유동은 임의의 작은 각도에 대하여 평균유동으로 가정하고, 혼합물의 높은 점성과 단순한 혼합기 형상으로 인하여 층상혼합(laminar mixing)으로 단순화하며 2차원, 비압축성, 뉴우튼유체로 가정하였다. Fig.2와 같이 임의의 방향의 미소구간에 대하여 구역좌표계를 잡고 임의의 방향의 표면요소에 대한 변형 전, 후의 분말상과 결합제상 사이의 접촉면적(interfacial area)을 계산하였다(Fig.3)[3].

2차원 유동에서 혼합기내 유동장속도 \underline{V} 는 r, θ 의 함수이나 설정된 미소구간에 대한 좌표계에서 y, θ 의 함수로 나타내면,

$$\underline{V} = \dot{\gamma}(\theta, y)y\mathbf{e}_x + (0)\mathbf{e}_y + (0)\mathbf{e}_z \quad (1)$$

이며, \underline{V} 는 유동속도, $\dot{\gamma}$ 는 변형률속도이다.

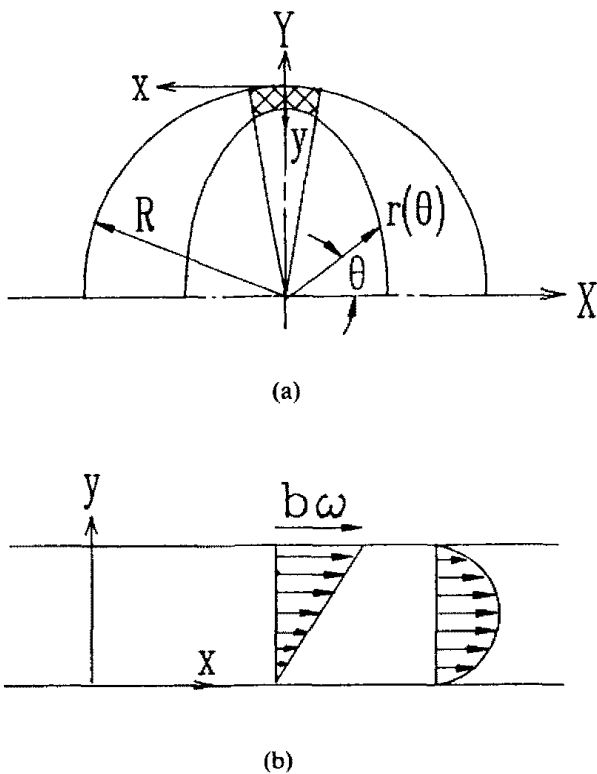


Fig. 2. Mixer geometry with local coordinates.

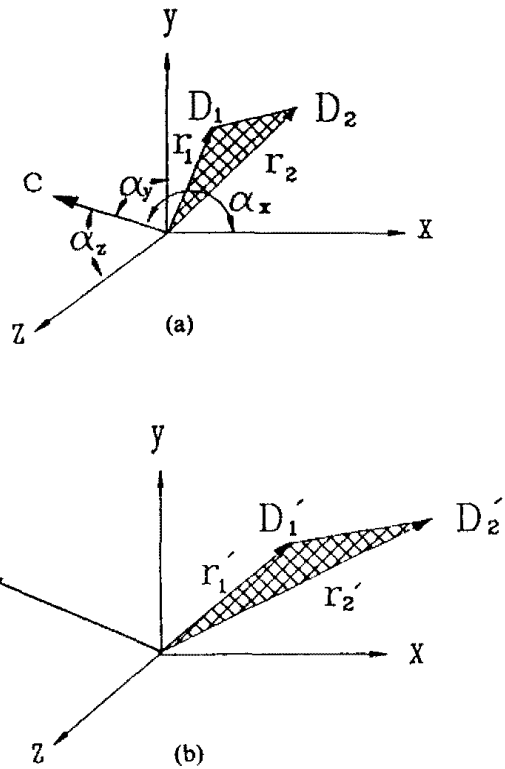


Fig. 3. Surface element (a) at t and (b) at $t + \Delta t$.

그러나, 실제 혼합기내의 전체유동은 균일한 변형률 속도를 갖는 유동이 아니므로, 전체혼합이 특정 $\Delta\theta$ 영역에 대한 혼합으로 나타내어질 수 있다. 따라서, 실제 혼합을 균일한 유동에 해당하는 상당유동장(effective flow field)에 의한 혼합으로 간주하기 위하여 식 (2)와 같은 관계를 이용하면 기하학적 변환계수 K와 상당변형률속도(effective strain rate)를 식 (3)과 식 (4)와 같이 정의할 수 있다.

$$\int_0^\pi \int_0^{f(\theta)} \frac{\dot{\gamma}(\theta, y)}{f(\theta)} dh d\theta = \int_0^{\theta'} \frac{\dot{\gamma}(\theta, y)}{f(\theta')} dh \Delta\theta_{eqv, \theta'} \quad (2)$$

여기서, $\Delta\theta_{eqv, \theta'}$ 는 선정된 참고각도 θ' 의 평균변형률속도에 대응하는 $\Delta\theta$, $f(\theta')$ 는 참고각도에서의 간극, h 는 구역좌표계에서의 높이 좌표축, 그리고 θ' 는 참고각도(reference angle)이다. 그리고, 로우터(rotor)의 180° 회전구간에 대한 기하학적 변환계수 K는 다음과 같이 주어진다.

$$K = \Delta\theta_{eqv, \theta'} / \pi \quad (3)$$

여기서 K는 혼합기내의 전 유동이 균일한 전단변형률속도를 갖는다고 가정하고, 이 변형률속도를 구하기 위해 실제의 유동을 고전단률속도를 갖는 얇은영역(thin section) 부분의 단순전단유동 항으로 나타내기 위한 기하학적 변환계수이다.

따라서, 혼합기 전체 유동장은 상당변형률속도로 균일하게 분포되어 혼합기내의 전체 혼합물이 일정한 $\dot{\gamma}_{eff}$ 를 받는다고 가정할 수 있다.

$$\dot{\gamma}_{eff} = \dot{\gamma}(\theta = \theta')_{avg} K \quad (4)$$

여기서, $\dot{\gamma}(\theta = \theta')_{avg}$ 는 임의각도 θ' 에서 균일한 유동으로 변환했을 때의 평균 변형률속도이다.

이 때, 이 유동장에 대한 혼합도를 나타내기 위해 혼합척도를 두 상간의 접촉면적으로 놓고 Δt 시간 후의 위치벡터 $\underline{r}_1', \underline{r}_2'$ 를 살펴보면 아래와 같이 주어진다.

$$\begin{aligned} \underline{r}_1' &= (x_1 + \dot{\gamma}_{eff} \Delta t y_1) \underline{e}_x + y_1 \underline{e}_y + z_1 \underline{e}_z \\ \underline{r}_2' &= (x_2 + \dot{\gamma}_{eff} \Delta t y_2) \underline{e}_x + y_2 \underline{e}_y + z_2 \underline{e}_z \end{aligned} \quad (5)$$

그리고 Δt 시간이 경과한 후 접촉면적은 Fig.3에서 $1/2(\underline{r}_1' \times \underline{r}_2')$ 에 의해 나타나므로 아래 식과 같으며

$$A = \frac{1}{2} (c_x^2 + c_y^2 + c_z^2 - 2c_x c_y \dot{\gamma}_{eff} \Delta t + c_x^2 \dot{\gamma}_{eff}^2 \Delta t^2)^{1/2} \quad (6)$$

c_x, c_y, c_z 는 $\underline{r}_1 \times \underline{r}_2$ 의 x, y, z 성분이다.

큰 변형률에 대해 초기 면적과의 비는 다음과 같다.

$$A/A_0 = |\cos \alpha_x| \dot{\gamma}_{eff} \Delta t \quad (7)$$

여기서 초기 면적 A_0 가 3차원적인 마구잡이 배열로 되어 있으므로 입자몽침 주위에 대하여 구형좌표계를 이용하여 적분하면 총접촉면적비(ratio of total interfacial area)는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} A/A_0 &= \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} \int_{\phi=0}^{\phi=2\pi} |\sin \theta \sin \phi| \dot{\gamma}_{eff} \Delta t (1/4) \\ &\quad \sin \theta d\theta d\phi = \frac{1}{2} \dot{\gamma}_{eff} \Delta t \end{aligned} \quad (8)$$

단순화를 위한 일차근사로서 $\dot{\gamma}(\theta, y)$ 를 $\dot{\gamma}(\theta)$ 로 놓고 임의의 $\Delta\theta$ 에 대하여 단순전단유동(simple shear flow)으로 가정한 후, 계산상의 편의를 위해 참고각도로 $\theta = \pi/2$ 를 선택하면, 식 (2)는 다음과 같이 주어지며,

$$\int_0^\pi \int_0^{f(\theta)} \frac{\dot{\gamma}(\theta, y)}{f(\theta)} dh d\theta = \dot{\gamma}(\theta = \pi/2)_{avg} \Delta\theta_{eqv, \pi/2} \quad (9)$$

이 때, $\dot{\gamma}(\theta = \pi/2)_{avg}$ 는 $\theta = \pi/2$ 에서 균일한 유동으로 변환했을 때의 평균변형률속도, $\Delta\theta_{eqv, \pi/2}$ 는 $\theta = \pi/2$ 의 변형률속도에서의 대응하는 $\Delta\theta$ 이다.

식 (9)는 다음과 같이 단순화될 수 있다.

$$\int_0^\pi \dot{\gamma}_{avg}(\theta) d\theta = \dot{\gamma}(\theta = \pi/2)_{avg} \Delta\theta_{eqv, \pi/2} \quad (10)$$

또, 위 식의 $\dot{\gamma}_{avg}$ 를 구하기 위해 장반경 b, 단반경 a인 타원방정식을 이용하면 간극 $f(\theta)$ 는 다음과 같이 구해질 수 있다.

$$r(\theta) = \{a^2 b^2 / (b^2 \cos^2 \theta + a^2 \sin^2 \theta)\}^{1/2} \quad (11)$$

$$f(\theta) = R - r(\theta) \quad (12)$$

단순전단유동의 가정에서 아래 식이 주어지며

$$\dot{\gamma}_{avg}(\theta) = b\omega / f(\theta) \quad (13)$$

ω 는 로우터의 각속도이다.

또, 고전단변형률속도 영역 즉, $\theta = \pi/2$ 영역의 간극 두께를 H라고 할 때, 식 (3), 식 (10), 그리고 식 (13)에서 1차 근사에 해당하는 변환계수 K를 구해보면 다음과 같다.

$$K = \frac{H}{\pi} \int_0^\pi \frac{1}{f(\theta)} d\theta \quad (14)$$

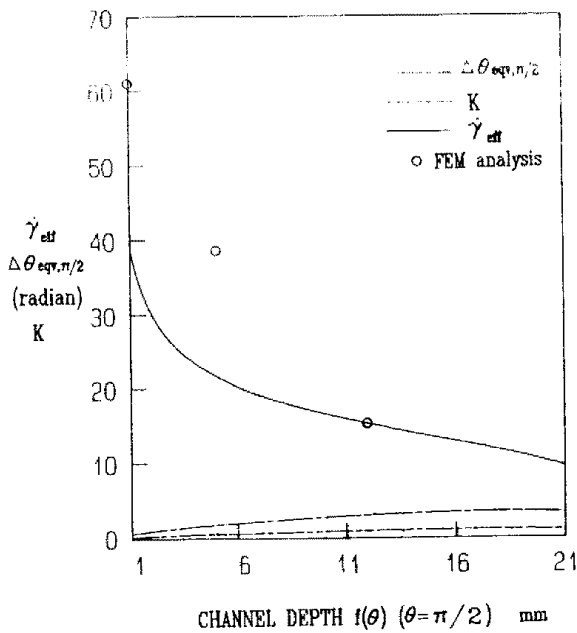


Fig. 4. Variation of $\dot{\gamma}_{eff}$, K , and $\Delta\theta_{eqv, \pi/2}$ as a function of channel depth at a = 10 mm rpm = 79.5 and $\dot{\gamma}_{eff}$ estimated by FEM analysis.

식 (4)와 (14)에서 1 차 근사 시스템에서의 상당변형률 속도에 대한 즉, 비분산혼합에 대한 간극변화의 기하학적 영향을 고려할 수 있었다(Fig. 4). K , $\dot{\gamma}_{eff}$, $\Delta\theta_{eqv, \pi/2}$ 는 $\theta = \pi/2$ 에서의 함수 $f(\theta)$ 로 나타나는데 간극이 증가할수록 $\dot{\gamma}_{eff}$ 는 고전단율속도 영역의 최대 전단변형률 속도가 작아짐으로 인해 줄고, 반면에 고전단율 영역의 상대적인 값으로 표시되는 값 K , $\Delta\theta_{eqv, \pi/2}$ 는 간극이 타원의 단반경에 대한 간극을 지날 때까지 증가하다가 다소 감소하게 된다. 그리고, 식 (8)에 의해 총접촉면적비는 Fig. 5와 같이 정상적으로 나타내질 수 있다.

1 차 근사에 대한 해석은 간극이 영(zero)에 가까워지면 무한대의 상당변형률 속도를 갖게 되어 비분산혼합에 대한 효율이 급증하게 되는 것을 보여준다. 그러나 실제 유동에서는 단순전단유동이 아니고 압력발생 및 유동학적 변수들에 의해, 간극이 영에 가까워지면 유동이 어려워지고 상당전단변형을 역시 영에 가까워지게 된다. 따라서, 실질적인 측면에서는 가능한 많은 유량을 유발하며 큰 상당전단변형을 일으키도록 넉넉한 간극을 가지도록 하는 것이 바람직하다.

2.1.2. 분산혼합

입자분침의 파괴는 동적유동장(dynamic flow field)에서 저항유동(drag flow)과 압력유동(pressure flow)에 의해 입자분침 내부에 발생하는 내력이 일정 임계값 즉, 분말 입자간의 인력에 의한 응집력보다 클 때 파괴

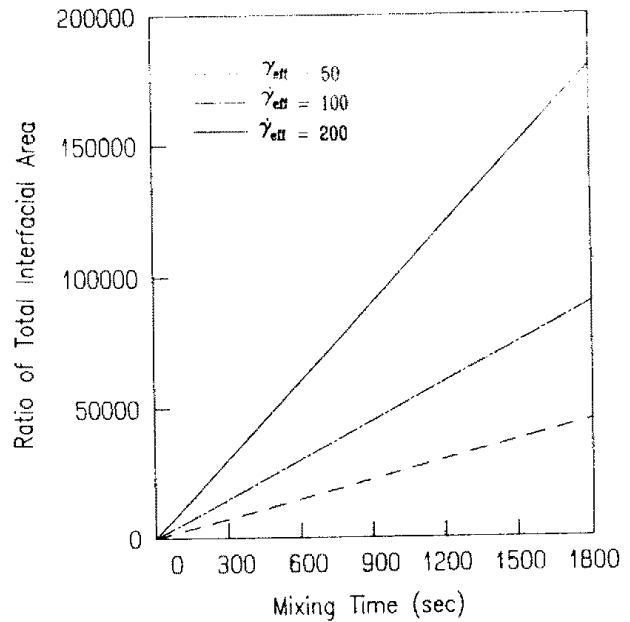


Fig. 5. Ratio of total interfacial area as a function of mixing time.

(fracture)가 일어난다고 생각한다. 이 때 임계값은 결합재들의 표면장력 등과 같은 특성들에 의한 영향, 분말의 습화, 입자분침의 크기, 형상 및 배열 등에 의한 영향, 또 입자분침간의 간섭 등에 의한 영향 등에 크게 좌우된다[19]. 그리고 이러한 분산혼합은 고체입자-액체 시스템(solid particle-liquid system)에서 분말의 습화, 분말 입자분침의 파괴, 그리고 분말입자의 안정성의 항목으로 해석되기도 한다. 이러한 분산혼합의 해석을 위하여 혼합척도로서 입자분침의 파괴에 의한 표면적의 증가를 선택하여 정상적인 해석을 하였다.

전체 시스템은 작은 부피를 가지는 얇고 고변형률 속도를 갖는 영역과 반대의 경우를 갖는 두 영역으로 모델링 할 수 있다. 초기에 입자분침의 크기는 지름이 D_0 , 표면적이 A_0 , 체적이 V_0 인 구(sphere)를 가지고 파괴가 일어나면 매번 같은 크기의 두 개의 구로 나뉘어진다고 가정한다. 또, 주어진 유동장에서 더이상 파괴가 일어나지 않는 임계입자 크기가 m 번의 파괴 후 도달한다고 가정한다.

초기에 단위부피당 표면적은

$$A_{0, sum} = (1/V_0)A_0 \quad (15)$$

또, j 번 파괴가 일어났을 때 각 입자분침의 표면적은

$$A_j = (1/2)^{(2/3)j} A_0 \quad (16)$$

그러나, 시간 t 에서 고변형률속도 영역을 k 번 통과한 부피비(G_k)는 Manas-Zloczower 등에 의하면[25] 다음과 같이 주어지며

$$G_k = \left(\frac{t}{\bar{t}} \right)^k / k! \cdot e^{-t/\bar{t}} \quad (17)$$

이 때, \bar{t} 는 균일 저전단변형률 영역에서의 평균 잔류 시간이다.

또, 고변형률속도 영역을 k 번 통과한 입자몽침 중 j 번 파괴가 일어나 A_j 인 표면적을 가지게 되는 입자몽침의 부피비 U_j 는 확률적으로 다음과 같이 나타난다.

$$U_j = \frac{k! X^j (1-X)^{k-j}}{(k-j)! j!} \quad (18)$$

$$j=0, 1, 2, \dots, k \quad m > k$$

$$j=0, 1, 2, \dots, m-1 \quad m < k$$

그러고,

$$U_m = 1 - \sum_{i=0}^{m-1} U_i \quad m < k \quad (19)$$

여기서, X 는 얇은 영역을 1회 통과시 입자몽침이 깨어지는 확률, m 은 지름이 D_0 인 입자몽침이 임계 입자몽침 크기와 같아질 때까지 파괴된 수이다.

입자몽침의 표면적인 A_j 인 것의 표면적 합은 다음과 같이 주어지며

$$\begin{aligned} A_{j, sum} &= \sum A_j \\ &= \left(\sum_{k=j}^{\infty} G_k U_j \right) A_j / V_j \\ j &= 1, 2, \dots, m \end{aligned} \quad (20)$$

시간 t 일 때의 총파괴표면적($A_{t, sum}$)은 아래 식으로 나타난다.

$$A_{t, sum} = \sum_{j=0}^{m-1} A_{j, sum} + A_{m, sum} \quad (21)$$

또, 시간 t 일 때 혼합정도의 정성적인 해석을 위해 식 (15)로 식 (21)을 나누어 총파괴표면적비(ratio of total fracture surface area)를 구하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} A_{t, sum} / A_{0, sum} &= \\ &= \sum_{j=0}^{m-1} \frac{(Xt^*)^j}{j!} e^{-Xt^*} 2^{(j/3)} + A_{m, sum} / A_{0, sum} \end{aligned} \quad (22)$$

이 때, t 는 작동시간(operation time), t^* 는 무차원화된 시간(dimensionless time : t/\bar{t})이다.

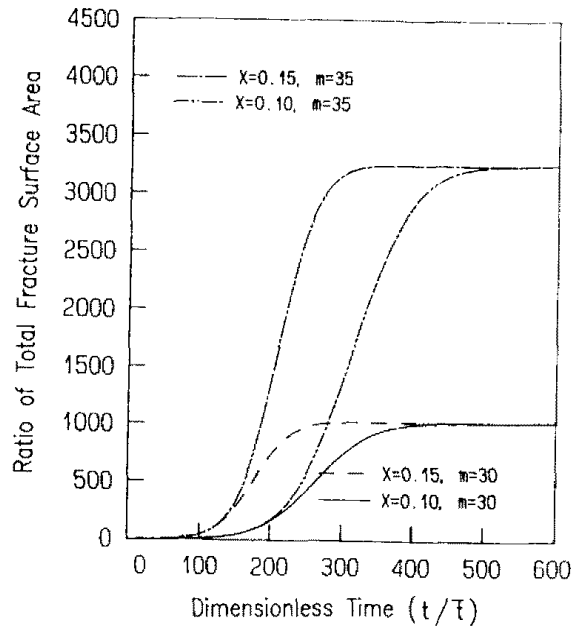


Fig. 6. Ratio of total fracture surface area as a function of mixing time.

그리고, 시간이 지남에 따라 식 (23)으로 수렴함을 알 수 있다.

$$A_{t, sum} / A_{0, sum} = 2^{(m/3)} \quad (23)$$

분산혼합은 총파괴면적비의 단조증가함수로 나타난 바와 같이 임의의 X 와 m 에 대하여 무차원시간이 증가할 수록 혼합정도가 증가하는 것을 알 수 있다(Fig. 6). 또한, 입자몽침의 특성, 혼합기의 구조, 혼합기 작동조건, 첨가제의 특성 등 분산혼합의 난이도를 결정하는 요인들은 X, m 값으로 대변되고 있다. 여기서, X 가 클수록 혼합조건이 억세고 미시적 혼합질이 빨리 좋아지며, m 값이 클수록 혼합질이 초기에 비해 상대적으로 향상됨을 알 수 있다. 즉, X 와 m 값은 분산혼합을 지배하는 주요 인자(key factor)이고 이 값들은 혼합기 구조와 운전조건, 혼합물의 물리 화학적 성질 등에 의해 결정된다.

2.2. 유동해석

고체 분말 입자몽침의 분산혼합은 총변형률보다 전단 변형률속도 즉, 전단응력에 민감한 영향을 받는다고 알려져 있는데, 분산혼합에 관계된 전단응력 분포 및 혼합물의 유동 특성을 알아보고, 혼합에 대한 기하학적 구조와 작동조건에 영향을 고찰하기 위해 다음과 같은 가정하에서 범용 유한요소 프로그램인 ANSYS (Swanson Analysis Systems Inc.)를 이용하여 유동해

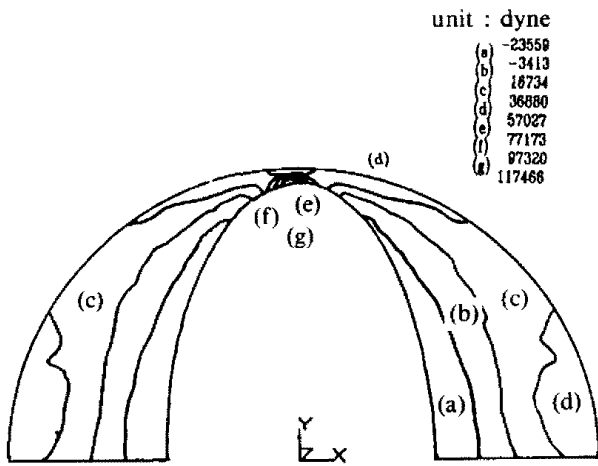


Fig. 7. Global shear force distribution in the mixer calculated by FEM.

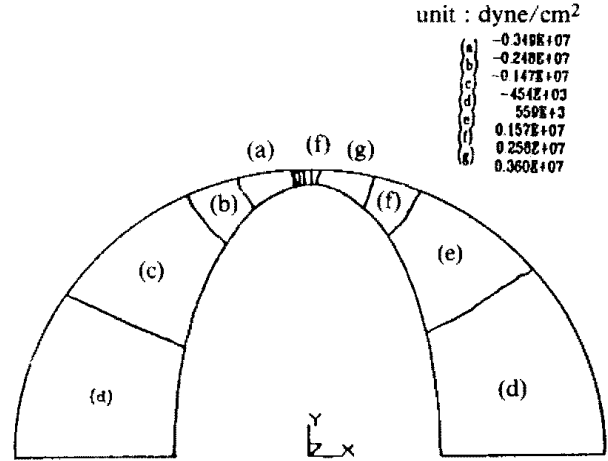


Fig. 8. Global Pressure distribution in the mixer calculated by FEM.

석을 하였다: 1. 뉴우톤유체, 비압축성, 등온유동; 2. 2차원 층류유동(양단의 효과 무시); 3. 경계면에서 미끄럼 무시. 혼합기내의 보다 정확한 해석을 위하여서는 비뉴우톤 유체에 의한 비선형성과 점성가열에 의한 유동장 변화를 예측하여야 하나 1차 근사로서 첫번째 가정을 하였다.

유동해석의 결과는 전단력 분포도(Fig. 7), 압력 분포도(Fig. 8)에 나타난 것과 같다. 전단응력은 얇은 간극 부분의 로우터 부분 상단부에서 최대를 보이고 압력 분포도 역시 얇은 간극부분의 상류(upstream)에서 최대 압력을 보여주고 있다. 또, 전단응력의 경사도 (gradient) 및 압력분포의 경사도도 이 영역에서 최대를 보여주고 있다. 따라서, 분산혼합이 주로 이 부분에서 이루어짐을 알 수 있으며 혼합기 설계시 가장 역점을 두어야 한다. 간극부분에서의 속도장을 보면 저항유동과 압력유동이 동시에 일어남을 알 수 있으며(Fig. 9) 압력유동이 전단변형률속도에 영향을 주어 이 영역에서 전단응력을 최대화하는 것을 알 수 있다. 로우터 설계시 고변형률 영역을 최대화하면서 유량을 증대시키는 것이 혼합에 유리한 설계가 됨을 알 수 있다.

3. 혼합실험 및 결과

3.1. 혼합실험

3.1.1. 시료

미세분말의 사출성형을 위한 혼합과정에서 분말의 특성과 결합제의 선정 및 첨가제의 특성이 공정에 크게 영향을 준다는 것은 널리 알려져 있다. 본 실험에서는

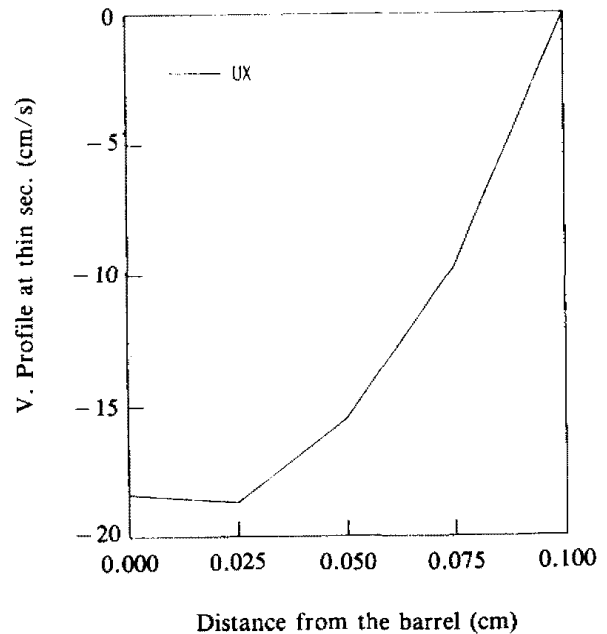


Fig. 9. Velocity distribution from barrel to tip of rotor across the thin section calculated by FEM.

선정된 Si₃N₄ 미세분말에 대하여 혼합물의 유동성, 성형성, 가공성, 그리고 성형품의 기계적, 물리적, 화학적 성질 등을 고려하여 혼합제 시스템을 선정하였다.

질화규소(Si₃N₄)는 HERMANN C. STARCK BERLIN 회사의 Si₃N₄ Special로 고순도의 미세분말(0.15~2.2 μm: mean size 0.7 μm)을 사용하였다. 주결합제로는 첨가제와 반응을 하지 않는 비극성 고분자(non-polar polymer)인 LDPE를, 부결합제 및 가소제로는 PE-왁스(PE-WAX)를, 공정조제로는 스테아

산(stearic acid), 올레인산(oleic acid), 글리세린(glycerin)을 사용하였으며 자세한 물성들은 Table 1과 같다.

3.1.2. 실험장치

실험장치의 배럴(barrel)과 로우터(rotor)는 베어링으로 양단이 지지되고, 자유롭게 움직이는 배럴의 회전을 고정시키기 위해 지지대가 제작되었으며 배럴과 로우터의 분리가 용이하도록 축방향으로 움직일 수 있는 레일(rail)이 제작되었다. 로우터의 구조는 혼합물이 양단으로 새지 않고 2차원 유동을 유발할 수 있도록 양단에 스크루(screw) 부분을 두었다. 또, 온도를 제어할 위하여 각각 3개의 밴드히터(band heater)와 열전대(thermocouple)를 장치했다.

Table 1. Properties of silicon nitride powder and resins for binder system.

(a) Silicon Nitride		
Morphology	BET Specific	
	Surf. Area	13-16 m ² /g
	FSSS Particle Size	max. 0.7μm
	Apparent Density	0.3-0.5g/cm ³
	Green Density	1.7-1.9g/cm ³
	Bulk Density	3.185g/cm ³
Crystallographic phases	Alpha-Si ₃ N ₄	min. 94 wt%
	Beta-Si ₃ N ₄	approx. 3 wt%
	Free Si	max. 0.1 wt%
Chemical Composition	High Purity	
(b) Low Density Polyethylene (LDPE)		
Melt Index		24g/10 min
Density (23°C)		0.915g/cm ³
Tensile yield Strength		90 kg/cm ³
Elongation		500%
Vicat, Soft. Temp.		82°C
Shrinkage		0.01-0.025 cm/cm
(c) Polyethylene Wax		
Density (25°C)		0.916g/cm ³
Melting viscosity (125°C)		200 cps
Average molecular weight		1700
R & B soft. temp.		105°C

그리고, 토크(torque) 측정을 위하여 로드셀(load cell), 증폭기(amplifier), 아날로그/디지털 변환기(A/D converter), 컴퓨터로 연결되는 자료취득시스템(data acquisition system)을 구성하였다(Fig. 10).

3.1.3. 실험방법

Table 2와 같이 Si₃N₄ 분말입자의 부피비가 50%, 55%, 60%, 65%인 혼합물 조성에 대하여 다음과 같은 순서로 실험을 수행하였다.

먼저, 각 성분의 부피비를 질량비로 환산하여 측정하고 각 성분을 합쳐 어느 정도의 균일성을 가질 수 있도록, 즉 초기 마구잡이 배열(initial random orientation)을 얻을 수 있도록 수동으로 몇 분 동안 섞었다. 다음, 혼합기 주입구로 100cc 가량의 분말상태의 혼합물을 넣고 결합제가 충분히 녹을 수 있는 시간을 주기 위하여 30분간 180°C 혹은 200°C에서 항온 유지시켰다. 그리고 로우터를 79.5rpm(shear rate : 175s⁻¹)으로 회전시키면서 5분 간격으로 30분까지 미량식 표본을 추출하고 각 표본을 액화질소에서 냉각 후 파단시켰다. 표면을 백금처리시킨 후 SEM으로 촬영하였다.

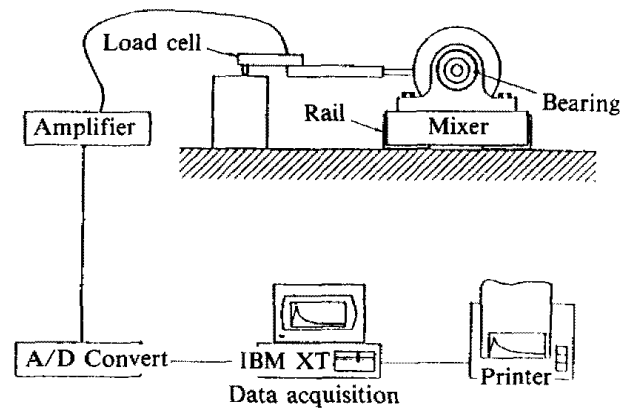


Fig. 10. Mixing setup and data acquisition system for torque measurement.

Table 2. Volume fraction of each component in various blends.

components blend no.	Si ₃ N ₄	LDPE	WAX	STEARIC ACID
1	50	20	28	2
2	55	15	28	2
3	60	10	28	2
4	65	5	28	2

Glycerin, Oleic acid: small amounts

다. 이 때 옥세인산과 글리세린은 미량 첨가하였으므로 점착비에는 포함시키지 않았다.

또, 혼합실험시 자료취득 시스템을 이용하여 수 분말입자 조성비에 대하여 토오르를 측정하였으며 유동 특성을 알아보기 위하여 모세관 점도계 (capillary rheometer)를 이용하여 점도 (viscosity)를 측정하였다.

3.2. 실험결과 및 고찰

혼합정도를 평가하는 방법으로는 크게 시각적 방법과 미시학적 방법으로 구분시킬 수 있는데 포괄적인 혼합 정도가 없는 상태에서 주로 SEM에 의한 방법이 가장 널리 쓰이고 있다.

Fig. 11, 12는 각각 분말의 부피비를 60% (#3), 65% (#4)로 하면서 LDPE만을 변화시켜 혼합시간이

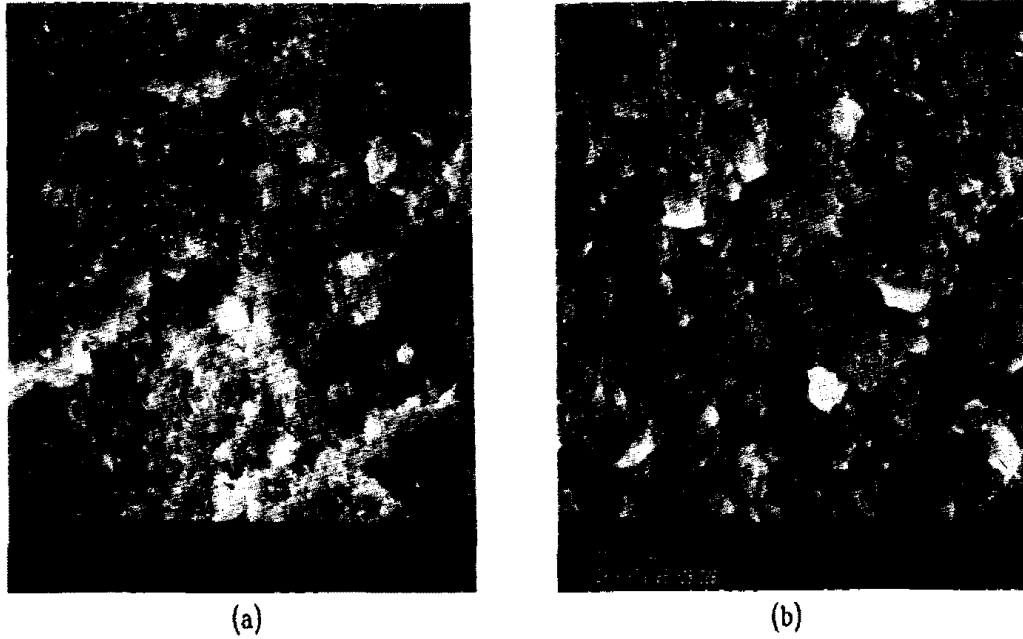


Fig. 11. SEM picture of blend #3 (Si_3N_4 :LDPE:WAX:S.A. = 60:10:28:2) ($\times 3000$).
(a) mixing time: 5 min, (b) mixing time: 30 min.

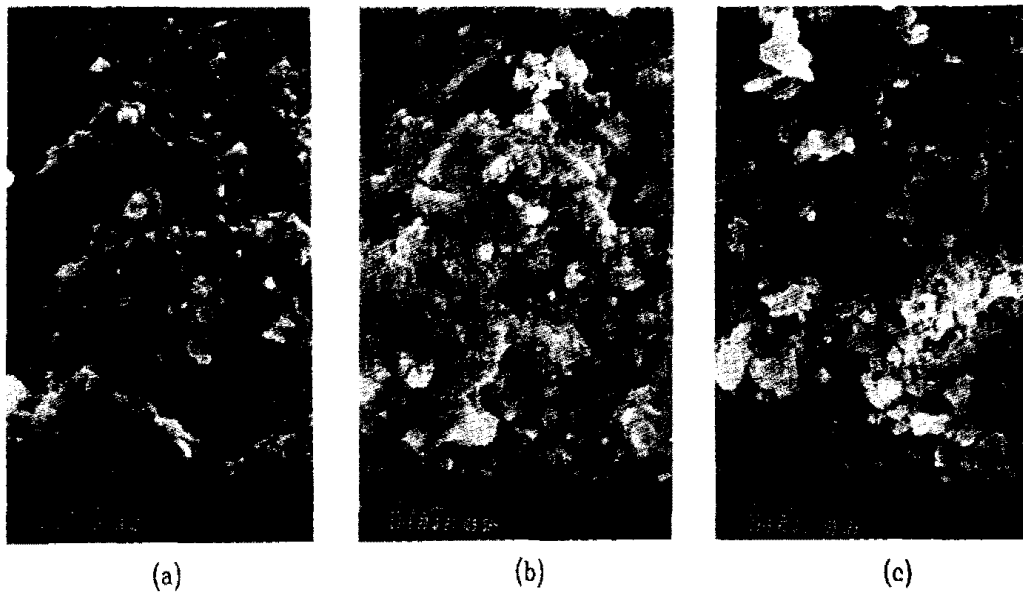


Fig. 12. SEM picture of blend #4 (Si_3N_4 : LDPE: WAX:S.A. = 65:5:28:2) ($\times 3000$).
(a) mixing time: 5 min, (b) mixing time: 30 min, (c) mixing time: 30 min.

b분, 30분일 때의 SEM을 촬영한 것이다. 전체적으로 파단면에서 분말입자(mean size 0.7 μ m)는 모재에 비해 일정 형태를 가지고 상대적으로 희게 나타나는데 분말의 부피비가 50% (#1), 55% (#2)인 경우에는 결합제 시스템의 혼합 및 용융으로 인한 유동성 증가를 파단면 조직(texture)의 변화로 알 수 있었고, 혼합도는 큰 차이없이 훌륭한 혼합이 이루어진 것으로 보였다. 혼합물 #3의 경우에는 Fig.11에서 볼 수 있는 바와 같이 (a)에서는 분산되지 않은 입자몽침이 나타남을 알 수 있으며 결합제의 유동성에 문제가 있음을 알 수 있다. 그리고, 30분 후인 (b)는 비록 습화(wetting)가 되지 않아 55%의 분말부피비까지는 거의 볼 수 없는, 경계가 뚜렷한 분말입자가 나타나지만 어느정도 조밀(compact)하고 훌륭한 혼합상태를 보여준다. 또, 분말 부피비가 임계부피비에 가까운 Fig.12는 기공(pore)이 여러 곳에서 나타나고 있는데, (c)에서 입자가 모재에 습화되지 않은채 입자몽침을 형성하고 있는 것을 볼 수 있으며, 분말입자와 결합제 사이의 결합제 부족으로 인하여 불균일한 파단면 형상을 보여주고 있다. 상온에서 시편을 파단시켜 살펴 본 결과 혼합시간이 증가함에 따라 LDPE가 연신된 부분이 감소하여 그 분포가 균일하여짐을 관찰할 수 있었으며, 이는 결합제간의 혼합도가 시간에 따라 증가됨을 의미한다.

혼합도 및 유동성 측정을 위한 다른 방법으로 토오크

측정을 하였는데, Fig.13에서는 Si₃N₄ 부피비 증가와 LDPE 부피비 감소로 인해 유동성 변화가 거의 없이 두 성분이 유동성에 대하여 상호보완작용이 가능함을 보여주고 있으며 Si₃N₄ 부피비의 증가와 함께 토오크의 불안정성이 심화되는 것을 볼 수 있었다. 그러나 이 성분비에서는 대체적으로 유연한(smooth) 곡선을 얻었고 따라서, 180°C에서 혼합물 #3까지는 유동 및 혼합에 어려움이 없는 것으로 보여진다. 그런데, Si₃N₄가 65%인 혼합물에 대해서는, Fig.14에 나타난 바와 같이 180°C에서는 혼합물에 항복(yielding) 현상이 나타나 일정시간 동안 작은 토오크를 보이고, 점성가열(viscous heating)에 의한 온도상승 후 유동성의 증가와 함께 혼합이 일어나면 다시 토오크의 급격한 상승과 완만한 감소를 볼 수 있었다. 한편, 혼합온도를 200°C로 상승시킨 후에는 Fig.14의 (c)와 같이 낮은 토오크의 유연한 곡선의 토오크 변화를 얻었다. 따라서, 유동성과 혼합도는 토오크의 감소와 안정성으로 연속적인 예측이 가능하였다. 또, 혼합은 결합제 성분의 온도에 대한 민감성이 큰 변수가 됨을 알 수 있다.

또, 유동성(flow properties)과 성형성을 알아보기 위해 모세관 점도계를 사용하여 점도를 측정하였다. 실제로 혼합물의 점도는 가공조건(operating condition)에 대한 필요 불가결한 상태량으로서 혼합물의 사출 가능성 타진을 위해 꼭 필요한 성질이며 일반적으로 훌륭한

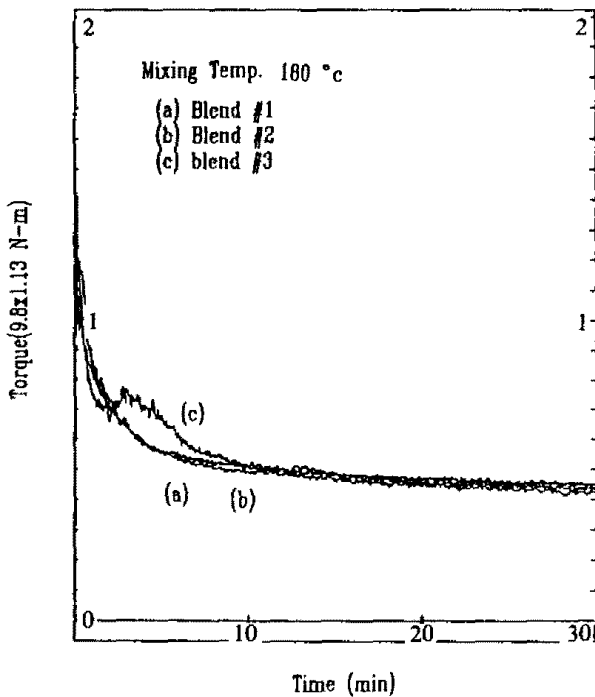


Fig. 13. Torque vs. mixing time for blend #1, #2, #3.

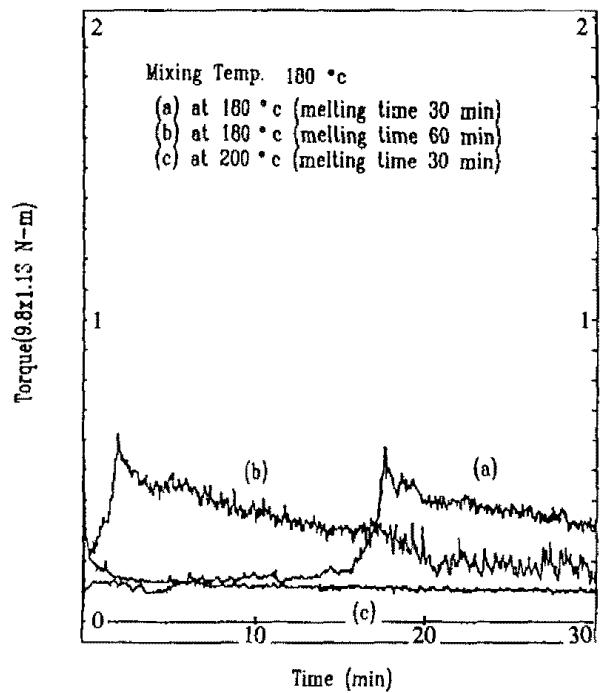


Fig. 14. Torque vs. mixing time for blend #4.

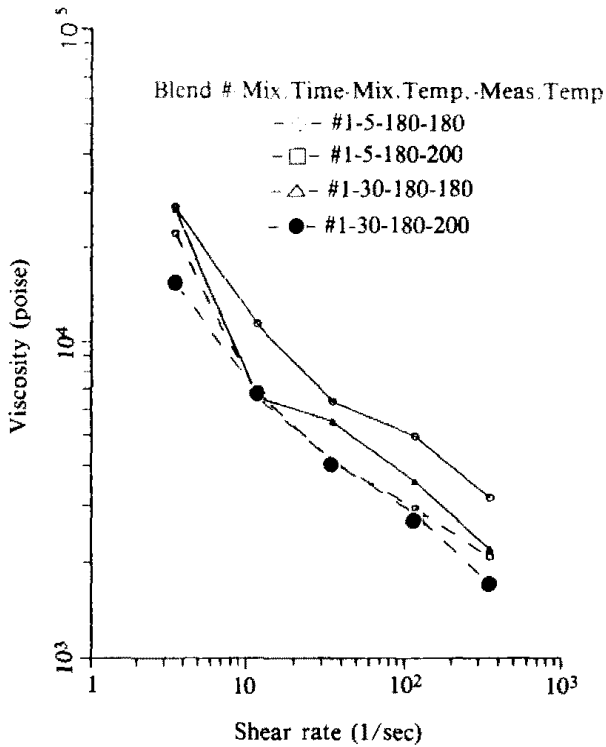


Fig. 15. Viscosity vs. shear rate for blend #1.

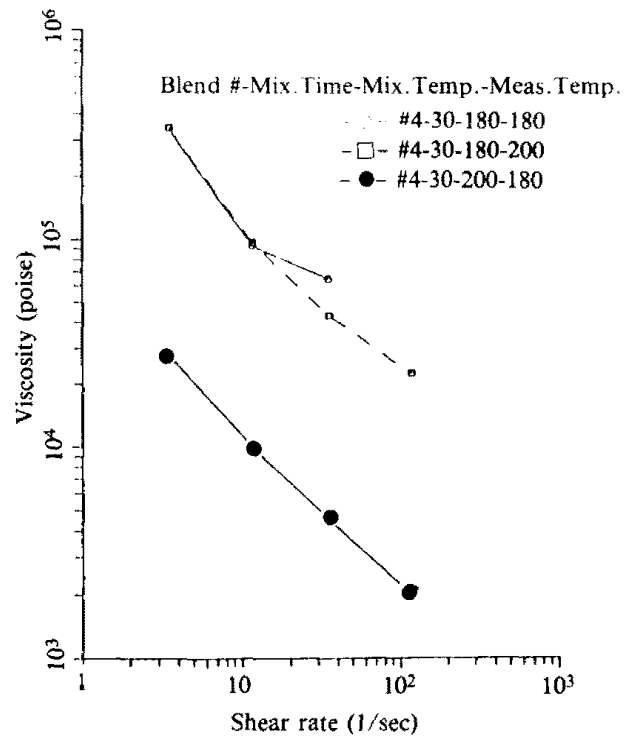


Fig. 16. Viscosity vs. shear rate for blend #4.

한 성형성을 가지기 위해 사출성형에서 요구되는 점도는 $100 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$ 의 전단변형률속도 영역에서 $1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (10000 poise) 이하의 점도를 가져야 된다.

Fig. 15, 16은 혼합물 조성이 각각 #1, #4이고 혼합시간이 각각 5분, 30분, 온도가 180°C , 200°C 일 때의 점도자료이다. Fig. 15에서는 $100 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$ 영역에서 10^4 poise 이하의 사출 가능한 충분한 유동성을 가지는 것을 볼 수 있으나, Fig. 16에서 나타난 바와 같이 65%의 성분비에서는 낮은 변형률속도 영역에서 불충분한 유동성을 가짐을 알 수 있었다. 그러나, 혼합시간이 길수록 온도가 일정범위내에서 높을수록 낮은 점도를 가졌고, Fig. 14에서 보여준 바와 같이 200°C 에서 혼합한 혼합물처럼 훌륭한 유동성을 가지고 작은 토오 크를 일으킨 혼합물에 대해서는 같은 조성, 같은 온도에서 다른 혼합물보다 훨씬 낮은 점도를 가짐이 나타났다. 또, Si_3N_4 의 조성에 따른 점도의 변화로서 세라믹 분말의 부피비가 증가할수록 큰 점도를 나타냄을 알 수 있으며, 훌륭한 유동성을 가진 #4 혼합물은 질화규소의 함량이 50%인 것의 점성과 비슷함이 나타났다. 따라서, 유동성은 혼합도에 큰 영향을 미치면서 제품의 품질에 영향을 줄 것임을 알 수 있다.

전체적으로 혼합시간이 증가할수록 혼합물의 혼합도 및 유동성이 증가하고, 혼합도 및 유동성은 비례관계를

가지고 있다. 또, 점도와 유동성 측정은 온도 및 변형률속도에 영향을 크게 받는다. 그리고, 혼합물의 조성비와 입자의 습화가 온도에 미치는 영향도 고려할 수 있었으며, 분말입자 조성이 60%까지는 혼합에 어려움이 없었고 65%일 때는 더 역센 혼합이 요구됨을 알 수 있었다.

비분산혼합에 대한 이론적 모델링의 결과를 점검하기 위하여는 점측면적의 직접적인 측정이 바람직하나, 본 연구에서 다른 혼합물의 특징과 기하학적 배열을 고려할 때 직접적인 측정이 어려우며, 또한 일반적으로 유사한 혼합물 시스템을 이용한 간접적 측정이 이용되고 있으므로, 본 연구에서는 최종 혼합물의 SEM 사진 분석을 통해 역으로 검정하여 보았다. 본 실험결과에 따르면 약 30분간 혼합 후 만족할 만한 비분산혼합이 이루어졌으며, 실험에서 사용한 혼합기에서 30분간에 완전한 비분산혼합이 이루어졌다고 가정하면 상당변형률속도가 저항유동에 대한 이론적 모델링과 FEM 해석 결과에서 (Fig. 4) 약 50 sec^{-1} 이므로 A/A_0 는 45000, 총상당변형률 (total effective strain)은 90000 정도일 때 훌륭한 혼합을 이룰 수 있음을 예측할 수 있다. 단, Fig. 4에 주어진 FEM 해석 결과를 이용하여 유도한 상당변형률속도는 전단력을 (Fig. 7) 전단응력으로 변환하고 점도로 나누어 구한 상당변형률속도 값이다.

실험결과를 분산혼합에 적용시키기 위하여 즉, 총파괴표면적비를 이론적 모델링과 연계하여 예측하기 위하여, 다음과 같은 방법으로 초기 입자분침과 최종 입자분침 크기를 구하였다. PE-왁스 용체에 질화규소 분말을 넣고 5~6 시간 동안 스핀봉 (magnetic spin bar) 을 120 rpm 정도로 회전시킨 후 분산혼합이 일어나지 않은 초기 입자분침 크기를 측정하였다. 구하여진 초기 입자분침 ($30 \sim 50 \mu\text{m}$)을 최종 입자분침이 하나의 세라믹 분말입자인 이상적인 경우에 대하여 적용하면 $A_{t,sum}/A_{o,sum}$ 과 m 은 각각 3251.35로 나타났다. 또, 실험시편의 SEM 사진에 의해 약 30 분 후 분산혼합이 혼합정도의 수렴치에 가깝다고 보면 식 (22)에서 분 혼합기의 X 는 0.1 정도가 되고, 분산혼합시의 총파괴표면적비는 Fig. 6에서 $X=0.1$, $m=35$ 인 곡선과 같이 나타남을 알 수 있었다.

4. 결 론

이상의 이론적인 해석과 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

1. 혼합에 대한 정성적인 해석을 위하여, 각각 비분산혼합에는 혼합기의 기하학적 변환계수를 도입한 총상당변형률에 대한 질화규소 분말상과 결합제상 사이의 접촉면적 증가로, 분산혼합에서는 입자분침의 파괴에 의한 총파괴표면적의 증가로서, 각각 면적에 대한 유사한 척도를 도입하였으며 본 연구에서 제작 사용된 혼합기에 적용하였다.

2. 토오크를 혼합척도로 이용하여, 점도측정 결과와 비교하여 볼 때, 연속적인 혼합정도 및 유동성에 대한 판단이 가능하였으며 거시적 혼합도와 유동성과는 일반적으로 비례관계가 있음을 알 수 있었다.

3. 60%의 분말 부피비까지는 훌륭한 혼합을 얻을 수 있었으며 만족할 만한 비분산혼합은 총상당변형률이 90000 정도일 때 총접촉면적비가 45000 정도일 때 이루어졌다.

4. 본 연구에 사용된 혼합기와 실험재료 및 조건에서 X 는 0.1, m 은 35 정도로 추정되었으며, 충분한 분산혼합을 얻기 위한 총파괴표면적비는 약 3251로 예측되었다.

5. 60%의 질화규소 혼합물은 사출성형에 적합할 것으로 믿어지며 65%의 분말이 혼합된 혼합물도 좋은 혼합도를 성취할 수 있으면 사출성형이 가능할 것으로 믿어진다.

참고문헌

1. R. Billiet, *The Int. J. of Powder Metallurgy & Powder Technology*, **21**, 119 (1985).
2. L.F. Pease III, *The Int. J. of Powder Metallurgy*, **22**, 177 (1986).
3. Z. Tadmor and C.G. Gogos, "Principles of Polymer Processing", Wiley & Sons, New York, 1979.
4. M.J. Edirisinghe and J.R.G. Evans, *Int. J. High. Tech. Ceramics*, **2**, 1 (1986), 249 (1986).
5. D.I. Bigio, J.D. Boyd, L. Erwin and D.W. Gailus, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 305 (1985).
6. D.M. Kalyon, ANTEC Technical Papers, New York, 124 (1989).
7. J. Arimond and L. Erwin, *ASME J. of Eng. for Ind.*, **107**, 70 (1985).
8. E.L. Canedo and L.N. Valsamis, ANTEC Technical Papers, New York, 116 (1989).
9. J.A. Bikker, R. Smith and W.E. Baker, ANTEC Technical Papers, New York, 129 (1989).
10. M. Abbaoui, A.D. Gotis and C.G. Gogos, ANTEC Technical Papers, New York, 1631 (1989).
11. J.J. Cheng and I. Manas-Zloczower, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 701 (1989).
12. J.S. Chong, E.B. Christiansen and A.D. Baer, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2007 (1971).
13. J.A. Mangels and R.M. Williams, *Ceramic Bulletin*, **62**, 601 (1983).
14. B.C. Mutsuddy, *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **33**, 117 (1983).
15. M.V. Parrish, R.R. Garacia and H.K. Bowen, *J. of Material Science*, **20**, 996 (1985).
16. C.D. Han, C. Sanford and H.J. Yoo, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 849 (1978).
17. J.D. Bower, *Plastics Eng.*, July 1984, 33.
18. K.N. Hunt and J.R.G. Evans, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 572 (1988).
19. D.I. Matkin, *Proc. Br. Ceram. Soc.*, 291 (1973).
20. D.M. Bigg, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 512 (1982).
21. R.M. German, *The Int. J. of Powder Metallurgy*, **23**, 237 (1987).
22. J.C. Almedia, A.T. Fonseca, R.A. Correia and J.L. Baptisata, *Mat. Sci. Eng.*, **A109**, 395 (1979).
23. M.J. Edirisinghe and J.R.G. Evans, *Mat. Sci. Eng.*, **A109**, 17 (1989).
24. D. Carruthers and J. Wimmer, *Aerospace America*, May 1988, 22.
25. I. Manas-Zloczower, A. Nir and Z. Tadmor, *Rubber Chem. Tech.*, **57**, 583 (1982).