

열간압축성형에 의한 저압사출성형 결합제 시스템의 결정

김상우 · 이해원 · 송휴섭 · 김병호*

한국과학기술연구원 세라믹스연구부

*고려대학교 재료공학과

(1994년 3월 29일 접수)

Application of Compression Molding to Determination of Binder System for Low Pressure Injection Molding

Sang Woo Kim, Hae-Weon Lee, Huesup Song and Byungho Kim*

Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

*Department of Materials Engineering, Korea University

(Received March 29, 1994)

요 약

분말분율이 낮은 혼합물의 점도로부터 분말의 분산성을 평가하여 분산조건을 확립하였으며, 열간압축성형체의 특성평가는 사출혼합물의 결합제 시스템을 구성하는데 매우 효과적인 방법임을 보였다. 용융왁스에서 질화규소의 분산은 약 5%의 스테아린산으로 표면처리를 하였을 때 가장 좋음을 알 수 있었으며 열간압축성형체의 밀도로 결정된 임계부피분율은 약 0.51이었다. 극성 부결합제를 첨가하였을 때 현저히 높은 성형강도와 열팽창을 보였으며 초기 위킹속도도 증가하였다.

ABSTRACT

Dispersion condition of Si_3N_4 powder in molten wax was established by comparing relative viscosity of mixture with 20 vol% solids loading, while the evaluation of compression-molded sample was demonstrated as an effective method for developing a binder system for injection molding. The best dispersion of Si_3N_4 powder in molten wax was achieved when Si_3N_4 powder was treated with 5% stearic acid, and the critical powder volume fraction was determined to be about 0.51 from density measurement of compression-molded samples. Samples containing polar secondary binder showed markedly improved green strength, higher thermal expansion and increased wicking rate in the early stage.

1. 서 론

분말사출성형은 성형시 완제품에 가까운 형상으로 제조할 수 있는 실형상화(near-net-shaping)기술의 일종으로 후가공을 최소화할 수 있으며 자동화에 의한 대량 생산에 적합하다¹⁾. 일반적으로 분말사출성형 방법은 구조재료 분야에서 주로 응용되고 있지만 형상이 매우 복잡하고 크기가 크지 않는 소량다품종의 전자부품제조에도 매우 유용한 성형기술이다.

분말사출성형은 사출압력에 따라 고압과 저압으로 구분되며, 현재 세라믹 부품 제조에 일반적으로 사용되고 있는 고압사출성형은 약 35~140 MPa의 높은 압력을

사용하고 혼합물의 최대점도는 약 $10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 에 이른다. 이에 비해 저압사출성형의 사출압은 약 0.2~0.7 MPa로 현저히 낮기 때문에 혼합물의 사출가능 점도범위가 15~40 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 으로 고압사출성형에 비하여 현저히 낮은 편이다²⁾.

사출가능한 혼합물의 점도범위가 매우 제한적인 단점에도 불구하고 저압사출성형은 스크류나 풀린저가 필요 없고 낮은 사출압을 사용하기 때문에 장비의 마모가 적고 장비가격이 현저히 낮은 장점이 있다³⁾. 기술적으로는 장비마모에 의한 불순물의 혼입을 최소화할 수 있으며 성형체내의 압력구배가 적어 균질한 성형체의 제조가 가능하다⁴⁾

그러나, 저압사출성형의 경우, 혼합물의 점도가 매우 낮아야 하므로 용융점도가 약 2~3 mPa·s에 지나지 않고 점도의 온도의존성이 크지 않는 파라핀 왁스를 주결합제로 사용해야 하는 제약이 있다. 저용점의 파라핀 왁스는 매우 낮은 점도와 좁은 탈지온도 범위에 의하여 탈지공정의 제어를 어렵게 한다. 더우기 낮은 혼합물 점도를 유지하기 위하여 혼합물의 고체함량이 고압사출성형에 비하여 낮은 것도 성형체의 변형(distortion)이나 무너짐(slumping)과 같은 탈지결함을 유발하는 원인을 제공한다.

따라서, 저압사출의 사출혼합물 조성은 유동성 향상과 탈지결함 방지를 동시에 만족하는 결합제 시스템의 선정이 매우 중요하다. 이것은 분말과 결합제간의 계면특성을 향상시켜 사출혼합물의 유동성을 향상시키고 동시에 혼합물의 분말부피분율을 증가시키므로서 가능하다. 다시 말하면, 거의 임계분말부피분율(critical powder volume fraction)에 접근하는 양의 분말을 분산시켜 사출 유동성과 성형미세구조의 균일성을 확보하고 탈지시 분말입자간의 상호작용 및 결합제 시스템간의 상호작용을 제어하여 탈지변형을 막아야 한다. 상기한 조건을 만족하기 위하여 분말의 분산성 향상을 위한 표면개질제의 선택과 충전 및 탈지능의 향상을 위한 부결합제의 선택은 저압사출성형의 혼합물 조성에서 가장 중요한 문제이다.

본 연구에서는 유동특성 분석에 의하여 질화규소의 분산성을 향상시키기 위한 표면개질제의 영향을 평가하였다. 열간압축성형체의 열기계적 특성 및 탈지분석을 통하여 부결합제의 영향을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

출발원료로 사용한 세라믹 분말은 질화규소 분말(일본 Ube사, E10)로 비교적 소결성이 우수한 편이다. 이 분말은 평균 입경 및 비표면적이 각각 0.56 μm와 10~12 m²/g이며 형상은 불규칙 등방형이다.

질화규소의 저압사출성형을 위한 결합제 시스템은 주결합제, 부결합제 및 사출혼합물의 유동성 향상을 위한 표면개질제로 구성하였다. 주결합제는 용융점도가 낮은 파라핀 왁스(라이온 케미칼)를 사용하였으며 표면개질제로는 스테아린 산(미국 Aldrich사)을 사용하였다. 부결합제는 성형체의 강도향상 및 탈지시 형상유지를 위한 목적으로 첨가하였으며, LDPE(한양화학)와 EVA(프랑스 Atochem)를 사용하였다.

2.2. 혼합물의 점도

표면개질제 종류와 첨가량을 결정하기 위하여, 약 10~30 vol%의 질화규소 분말과 파라핀 왁스의 혼합물에 0~8 wt% 범위의 표면개질제가 첨가된 사출혼합물에 대하여 전단속도에 따른 겔보기점도의 변화를 측정하였다. 점도는 Brookfield 점도계(Rheoset, 모델 5 HBRV)를 사용하여 약 120℃에서 측정하였다.

2.3. 성형체의 강도 및 열팽창거동

저압사출성형에 적합한 부결합제의 종류 및 첨가량을 결정하기 위하여 부결합제와 질화규소를 각각 5.6~12.5 vol% 및 50 vol% 포함하는 시편을 열간압축성형에 의하여 제조하였다. 열간압축성형체는 Carver press를 이용하여 조성에 따라 약 40~80℃에서 약 1000 kg/cm²의 압력으로 제조하였으며 크기는 3 mm×8 mm×35 mm였다.

열간압축성형체의 강도는 만능시험기(Instron사, 1127)를 사용하여 3점 곡강도 시험(span 간격 25 mm)을 하였으며, 측정조건은 크로스헤드 속도 5 mm/min이었다. 승온과정에서 성형체의 열팽창 및 수축거동은 TMA(Rigaku사, 811 H)로 측정하였다. 시편은 길이 20 mm, 직경 5 mm인 원통형이며, 상온에서 200℃까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말입자의 분산성

Fig. 1은 표면개질제로 사용한 스테아린산의 첨가량에 따른 사출혼합물의 상대점도 변화를 전단속도의 함수로 보여준다. 이때 스테아린산의 첨가량이 달라지면 혼합물을 구성하는 결합제 시스템의 점도도 달라지기 때문에 혼합물의 겔보기 점도를 결합제 시스템의 용융점도로나는 상대점도를 비교하여 결합제 시스템의 영향을 배제하였다. 혼합물내의 질화규소 분말의 부피분율은 20 vol%였다. 모든 혼합물이 pseudoplastic 거동을 보이며, 스테아린산의 첨가량이 1 wt%일 때 점도가 가장 높음을 알 수 있다. 스테아린산을 사용하지 않았을 때 혼합물의 점도는 점도계의 측정범위를 벗어나는 매우 높은 값을 가지고 있었다. 스테아린산의 첨가량이 증가함에 따라 상대점도는 감소하고 5 wt%를 첨가하였을 때 가장 낮은 값을 보였다. 이것은 비극성인 용융 왁스에서 질화규소의 분산을 위하여 극성기를 함유한 질화규소 표면에 스테아린산을 흡착시켜 비극성의 용융왁스와 질화규소 표면의 화학적 친화력을 향상시켰기 때문으로 보인다.

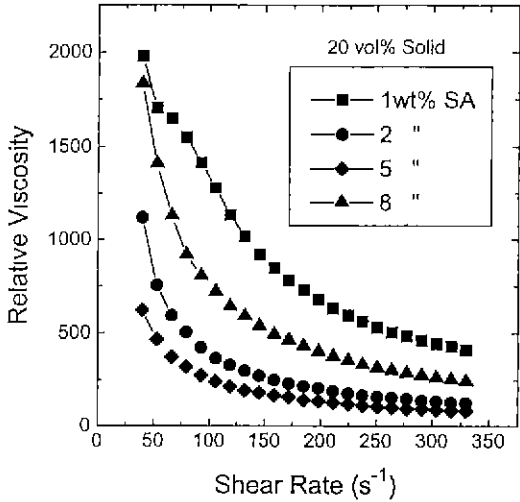


Fig. 1. Relative viscosity vs. shear rate for mixtures containing various amounts of stearic acid. Solids loading was 20 vol%.

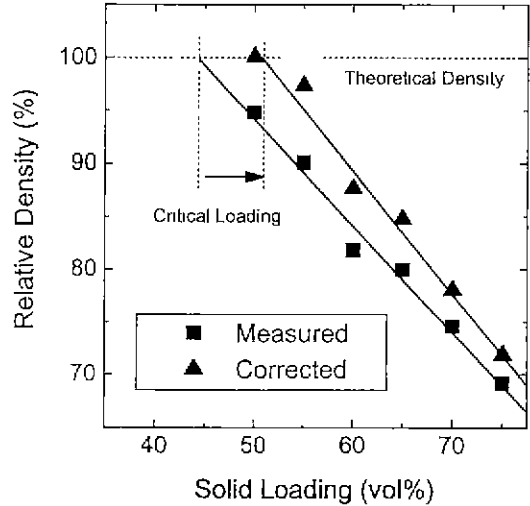


Fig. 3. Relative density of compression-molded body vs. solids loadings in mixture. Critical powder volume fraction was obtained by compensating for thermal contraction of binder in Si_3N_4 skeleton.

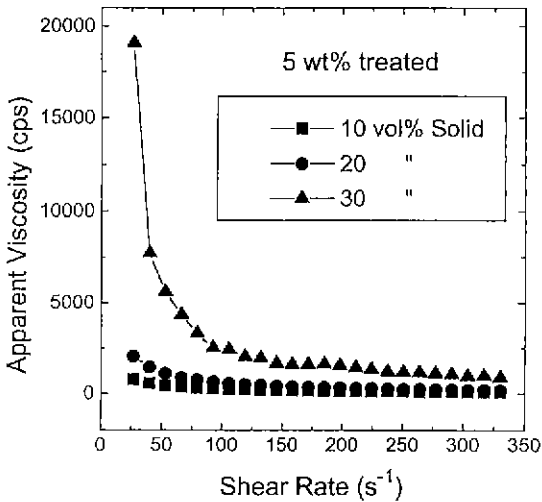


Fig. 2. Mixture viscosity vs. shear rate showing the effect of extensive particle-particle interactions at high solids loading.

Fig. 2는 질화규소의 부피분율을 10~30 vol%로 변화시킬 때 최적첨가량인 5 wt%의 스테아린산을 포함하는 사출혼합물의 점도를 전단속도의 함수로 나타낸 것이다. 예상했던 바와 같이 분말의 부피분율이 증가함에 따라 분말과 분말간의 상호작용이 증가하여 혼합물의 점도가 급격히 증가하였고 분말분율이 30 vol%일 때 현저한 pseudoplastic 거동을 보였다.

3.2. 임계분말부피분율

Fig. 3은 질화규소 분말과 파라핀 왁스의 상대적 첨가량을 변화시킬 때 상온에서 측정된 열간압축성형체의 상대충진밀도(충진밀도를 이론밀도로 나눈 값의 백분율)를 나타낸다. 질화규소 분말함량이 약 45 vol% 이하인 경우 열간압축성형체의 충진밀도는 분말과 파라핀 왁스의 구성비에 관계없이 이론밀도를 나타내지만, 그 이상의 분말함량에서는 충진밀도가 직선적인 감소 경향을 보여 준다. 즉, 임계분말부피분율 이상에서는 분말입자들에 의하여 형성된 연속적인 망목구조내의 공극을 채우기에 파라핀 왁스의 양이 충분하지 않기 때문에 기공율이 증가함을 의미한다⁷⁾. 따라서, 임계분말부피분율은 열간압축성형체의 상대충진밀도가 100%로부터 이탈하기 시작하는 분말의 함량이 된다.

그러나, Fig. 3과 같이 상온에서 측정된 성형체의 상대밀도는 구성비로부터 구한 이론치에 비하여 낮게 나타난다. 이러한 밀도저하는 Fig. 4에 예시한 바와 같이 높은 분말분율하에서 혼합물의 냉각과정에서 형성되는 기공이다. 즉, 분말부피분율이 높은 혼합물에서 질화규소입자 skeleton 사이에 존재하는 파라핀 왁스는 매우 제한된 영역에서 냉각에 의한 재분포가 가능하다. 파라핀 왁스가 주위의 질화규소입자 skeleton 보다 훨씬 심한 열수축을 하기 때문에 냉각과정에서 파라핀 왁스 영역에 고립기공을 형성하게 된다⁸⁾. 이상과 같은 열수축에 의

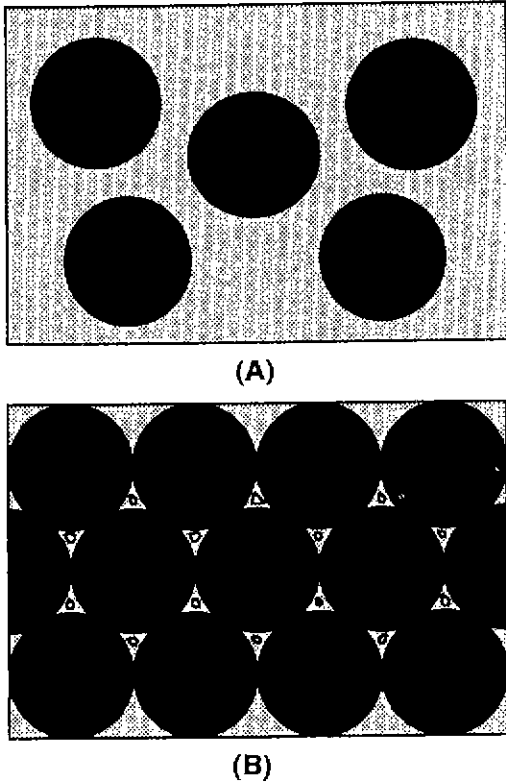


Fig. 4. Schematics showing the effect of solids loading on the thermal contraction of binder during cooling: (A) low and (B) high solids loading.

한 상대밀도의 감소를 고려하여 실제 성형온도에서 혼합물이 차지하는 부피를 계산하여 구한 상대충진밀도가 Fig. 3의 보정곡선이다. 이 보정은 열간압축성형후 냉각시 분말입자에 의하여 형성된 skeleton 때문에 전체 시편의 치수변화가 없다는 가정하에서 행한 것이다. 상온에서 측정된 열간압축성형체 충전밀도로부터 추정된 입체부피분율은 약 0.45에 불과하지만, 파라핀 왁스의 열수축을 고려한 보정치는 0.51로 나타났다.

사출혼합물의 적정부피분율은 분말특성, 분말/표면개질제/왁스의 계면특성에 의한 분말간의 상호작용 및 혼합공정 등에 의하여 결정되므로 건조분말의 탭밀도(tap density)나 전식가압성형밀도 등을 기준으로 혼합물의 분말분율을 결정하는 것은 거의 불가능하다. 또한, 사출혼합물의 점도와 분말분율의 관계로부터도 입체부피분율을 결정할 수 있지만²⁾, 사출혼합물의 점도는 모세관 점도계를 이용하여 측정해야 하기 때문에 비교적 많은 양의 혼합물이 필요한 단점이 있다. 이에 반하여, 열간압축성형법을 이용한 입체분말분율의 결정은 분말입자

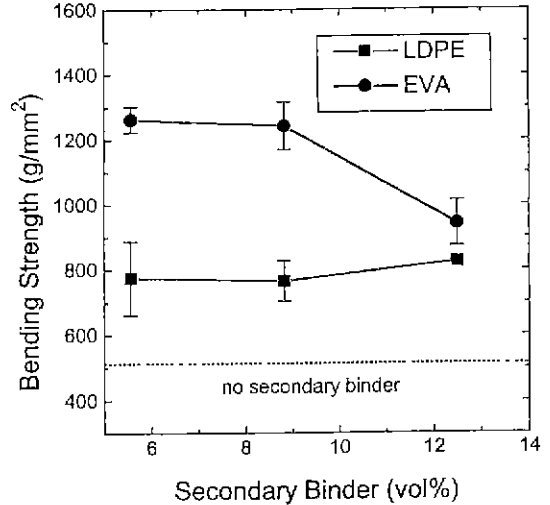


Fig. 5. 3-pt bending strength vs. amount of secondary binder for compression-molded samples.

들을 사출혼합물의 환경하에서 매우 적은 양의 혼합물을 사용하여 측정할 수 있는 장점이 있다.

3.3. 성형체의 기계적 특성에 미치는 부결합제의 영향

전 절에서 열간압축성형체를 이용한 입체분말분율의 결정과정을 보였지만, 열간압축성형체 평가는 결합제 시스템을 형성하는 구상성분의 영향을 평가하는데도 매우 효과적인 방법이다. Fig. 5는 부결합제 종류와 첨가량을 변화시켰을 때 관찰되는 열간압축성형체의 강도변화를 나타낸 그림이다. 성형강도는 분말특성(입경, 입도분포, 형상 등), 분말부피분율, 결합제 강도, 분말과 결합제의 결합력 그리고 혼합도 등에 의하여 결정된다⁶⁾. 결합제 시스템의 최적조성을 얻기 위하여 동일한 분말분율하에서 부결합제의 종류와 양만을 변화시킨 혼합물로 제조한 열간압축성형체의 굽힘강도를 측정하였다. 예상한 바와 같이, 부결합제를 첨가한 성형체가 주결합제 왁스만으로 형성한 성형체에 비하여 첨가한 부결합제의 종류에 따라 약 50~210%의 강도증가를 보였다. 특히, 극성 부결합제 EVA를 5.6% 또는 8.8% 첨가한 시편의 강도가 동일한 양의 비극성 부결합제 LDPE를 첨가한 시편보다 약 4배 정도의 강도증가를 보인 것은 여기서 사용한 첨가량 범위에서는 부결합제에 의한 결합제 강도의 증가보다는 분말과 결합제간의 결합력 증가가 성형강도에 더욱 중요함을 의미한다. 그러나, 첨가량이 약 12.5%에 이르면 비극성 부결합제를 포함하는 시편의

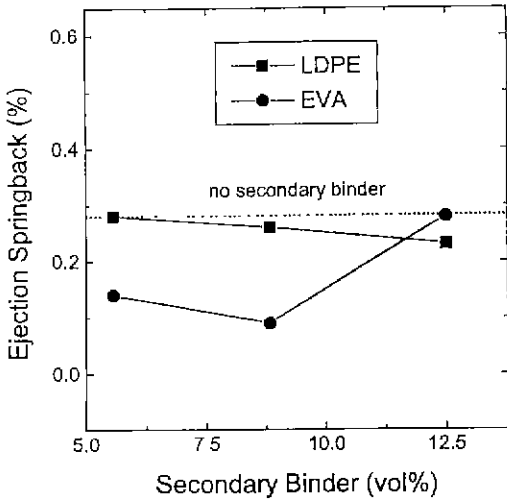


Fig. 6. Effect of secondary binder on ejection springback.

강도는 거의 변화가 없지만 극성 부결합제를 포함하는 시편의 강도는 첨가량이 적은 시편에 비하여 오히려 감소하였다. 부결합제의 양이 적으면 대부분의 극성 부결합제가 질화규소 표면과의 계면결합에 참여하나, 일정량 이상의 극성 부결합제가 첨가되면 제한된 화학적 친화력 때문에 비극성인 주결합제 파라핀 왁스 기지내에 고립된 부결합제 영역을 형성하여 강도를 저하시키는 것으로 보인다.

Fig. 6은 극성 및 비극성 부결합제를 5.6~12.5% 첨가한 시편에 대하여 냉각 하여 탈형한 시편의 길이변화를 측정하여 변화량은 열간압축성형에서 측정된 내부 응력이 이완되면서 발생하는 스프링백을 나타낸다. 성형강도에서 관찰한 부결합제 종류 및 첨가량의 영향은 성형체의 스프링백(springback)에서도 거의 일치하는 경향을 보였다. 즉, 분말-결합제의 결합력이 강할 것으로 추정되는 극성 부결합제를 첨가한 시편의 스프링백이 비극성 부결합제를 사용한 시편의 절반에 지나지 않으며, 과도한 양의 극성 부결합제를 첨가하였을 때 스프링백이 증가하여 고립 극성 부결합제의 영역이 형성되는 것으로 보인다.

3.4. 열팽창거동에 미치는 부결합제의 영향

이상에서 살펴 본 결합제 시스템에 대한 평가는 성형단계까지를 다룬 것이며 분말사출성형의 마지막 단계인 탈지공정에서의 평가도 열간압축성형체를 이용할 수 있다. 이미 상술한 바와 같이 사출성형 혼합물의 결합제 시스템은 주결합제와 부결합제로 구성되어 있다. 부결

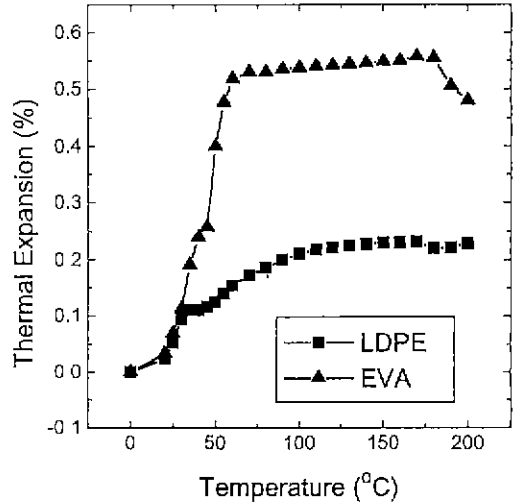


Fig. 7. TMA results for compression-molded samples containing 12.5% secondary binders.

합제의 역할은 전절에서 예시한 성형강도를 증가시켜 핸들링을 용이하게 하며 탈지시 분말충진구조 및 성형체의 형상을 그대로 유지하면서 주결합제인 파라핀 왁스를 제거할 수 있도록 하는 것이다. 즉, 탈지공정중 부결합제의 첨가에 의하여 성형체가 최소한의 항복응력을 보유하여 무너짐이나 변형이 일어나지 않아야 한다.

Fig. 7은 극성이 다른 부결합제 EVA와 LDPE를 12.5 vol% 첨가한 시편의 열팽창거동을 TMA로 관찰한 결과이다. 부결합제 LDPE를 포함하는 시편은 부결합제의 용점인 약 105°C 까지 지속적인 열팽창을 보이고 그 이상에서는 약 $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 매우 낮은 열팽창계수를 보였다. 반면에, 극성 부결합제 EVA를 포함하는 시편은 용점인 약 70°C 근처까지 평균 열팽창계수가 약 $130 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 인 매우 급격한 열팽창을 보이지만 그 이상에서는 부결합제 LDPE를 포함하는 시편과 동일한 열팽창계수를 보여준다. 두 부결합제 모두 용융상태인 105°C 이상에서 측정된 선팽창은 극성 부결합제 EVA를 포함하는 시편이 비극성 부결합제 LDPE를 포함하는 시편에 비하여 약 2배가 넘는 것을 알 수 있다. 또한 약 170°C 가 넘으면 극성 부결합제 EVA를 포함한 성형체의 급격한 수축이 나타나는데 이것은 시편의 무너짐 현상으로 170°C 이하에서 모세관 흐름에 의하여 대부분의 주결합제 제거가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

두 부결합제를 첨가한 시편의 열팽창거동과 결합제간의 화학적 친화력 차이는 탈지거동에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다⁸⁾. 특히, 모세관 흐름에 의하여 주결합제인 파라핀 왁스를 제거하는 초기탈지단계에서 극

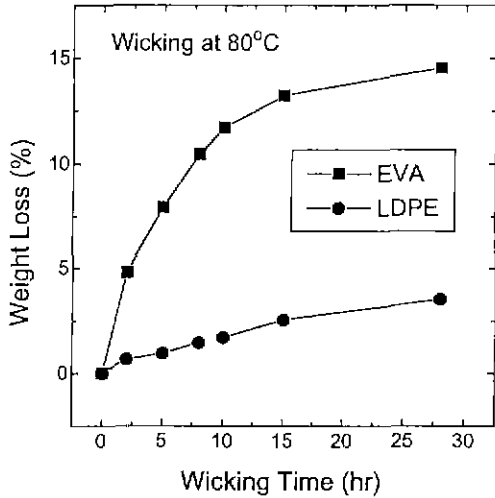


Fig. 8. Weight loss vs. wicking time showing the effect of chemical affinity between primary and secondary binders. Wicking temperature was 80°C.

성 부결합제를 포함하는 시편의 탈지속도가 비극성 부결합제를 포함하는 시편에 비하여 현저히 빠름을 Fig. 8에서 볼 수 있다. 이것은 물론 결합제 시스템의 재분포의 용이성, 모세관 크기, 결합제간의 친화력, 그리고 열팽창에 의하여 발생된 내부압력등에 의한 복합적인 결과이지만. 극성 부결합제를 첨가한 경우 친화력이 약한 비극성 주결합제가 용이하게 모세관을 통해 이동할 수 있는데 반해 비극성 부결합제를 사용한 경우 주결합제와 비극성 부결합제간의 강한 화학적 친화력 때문에 모세관을 통한 이동속도가 현저히 감소함을 알 수 있다.

4. 결 론

열간압축성형체의 평가는 임계분말부피분율, 부결합제의 종류 및 첨가량 및 탈지공정의 제어 등을 고려한 사출혼합물의 결합제 시스템을 결정하는데 매우 간단하고 유익한 방법이다.

사출혼합물의 상대점도평가로부터 용융 왁스에서 질화규소 분말의 분산성은 약 5%의 스테아린산을 첨가할 때 가장 우수하였으며 열간압축성형체의 상대밀도 평가로부터 본 연구에서 사용한 질화규소/파라핀 왁스 혼합물의 임계분말부피분율이 약 0.51임을 알았다. 열간압축

성형체의 강도는 극성 부결합제를 사용하였을 때 가장 높았으며 첨가량이 너무 높으면 파라핀 왁스와와의 제한된 화학적 친화력에 의한 극성 부결합제 응집으로 강도가 저하되는 것으로 판단된다. 극성 부결합제를 포함한 시편은 비극성 부결합제를 포함한 시편보다 약 2배의 포화 열팽창을 보이고, 결합제간의 제한된 화학적 친화력 때문에 극성 부결합제를 포함한 시편의 초기 위킹속도가 훨씬 빠름을 알았다.

감사의 글

본 연구는 1992년 과학기술처 선도기술개발사업의 연구비 지원(BSN931-4803)으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. D.R. Johnson, A.C. Schaffhauser, V.J. Tennery, E.L. Long, Jr., and R.B. Schulz, "Ceramic Technology for Advanced Heat Engine Project," *Am. Ceram Soc Bull.*, **64**, 276-281 (1985).
2. R.M. German, Powder Injection Molding, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1990.
3. I. Peltsman and M. Peltsman. "Low Pressure Injection Moulding and Mould Design," *Interceram*, **4**, 56 (1984).
4. R.M. German, K.F. Hens, and S.-T.P. Lin, "Key Issues in Powder Injection Molding," *Am. Ceram. Soc Bull.*, **70**, 1294-1302 (1991).
5. T.C. Patton, Paint Flow and Pigment Dispersion, John Wiley and Sons, New York, 1979.
6. C.I. Chung, B.J. Carpenter, M.Y. Cao, C.X. Liu, and B.O. Rhee, "Property Characterization of Feedstock for Powder Injection Molding," pp. 247-282 in *Advances in Powder Metallurgy*, Vol. 2, Edited by L.F. Pesse III and R.J. Sansoucy, MPIF, Princeton, NJ, 1991.
7. J.S. Chong, E.B. Christiansen and A.D. Baer, "Flow of Viscous Fluid through A Circular Pipe," *J. Appl Poly Sci.*, **15**, 360-79 (1971).
8. M.Y. Cao, B.O. Rhee, and C.I. Chung, "Usefulness of The Viscosity Measurement of Feedstock in Powder Injection Molding," pp 59-73 in *Advances in Powder Metallurgy*, Vol 2, Edited by L.F. Pesse III and R.J. Sansoucy, MPIF, Princeton, NJ, 1991.