

낮은 전단율에서 분말사출재의 유변학적 특성에 관한 연구

이 병 옥

아주대학교 기계 및 산업공학부
(1997년 8월 23일 접수)

A Study of The Rheological Characteristics of PIM Feedstocks at Low Shear Rate

Byung Ohk Rhee

Department of Mechanical Engineering, Ajou University, Wonchun-dong san 5, Paldal-ku, Suwon, 442-749, Korea
(Received August 23, 1997)

요 약

스테인레스 강(SUS 316L) 분말과 왁스계 결합제를 혼합하여 제조한 분말사출재의 유변학적 특성을 낮은 전단율에서 측정하기 위해 동심원반식 점성측정기를 이용하여 실험을 실시하였다. 측정기 벽면에서 발생하는 벽면 슬립(Slip)을 확인하고, 벽면 슬립을 보정하기 위하여 두 가지의 원반 간격에서 측정된 실험 자료를 이용하여 벽면 슬립을 보정하는 방법을 채택하였다. 실험 중, 측정 전단율 범위를 제한하는 Thixotropy 현상을 발견하고 이에 대한 원인 분석을 위한 실험을 진행한 결과, 과도한 전단응력에 의해서 분말사출재로부터 분리되어 나온 슬립층이 내부로 빠르게 흡수되어 들어가지 못 하고 잔류하면서 Thixotropy 현상을 발생시키는 것으로 판단되었다. Thixotropy 현상이 발생하지 않는 범위를 조사한 후, 제한된 범위 내에서 분말사출재의 유변학적 특성을 측정하였다. 측정된 자료는 항복응력을 지니는 유체의 특성을 표현하는 Bingham 식의 변형식에 잘 근사 되었으며, 슬립 속도를 실험 결과로부터 계산한 결과 전단응력에 따라 선형적인 관계를 가지고 있는 점과 항복응력의 존재를 정성적으로 보여 주는 결과를 얻었다.

Abstract— A PIM feedstock made of SUS316L stainless steel powder and a wax-based binder were characterized rheologically with the plate-and-plate type of rotational rheometer at low shear rate. The evidence of slip phenomenon occurred at the walls of the rheometer was recognized by a series of experiments, and a correction method that used 2 sets of data obtained at different plate gap distances was applied in order to correct the wall slip. During the experiments, a thixotropic phenomenon that limited the measurable range of shear rate was found so that experimental investigation was carried out to figure out the cause. As the result, it was understood that the thickened slip layer caused by an excessive level of shear stress was not absorbed fast enough back to the feedstock, resulting in the phenomenon. After the stable level of shear stress not causing the phenomenon was determined, the rheological characteristics of the feedstock were evaluated in the limited range of shear rate. The result was fitted well with a modified Bingham equation that represented the fluid with yield stress. The slip velocity was found to have a linear relationship with shear stress, and the qualitative evidence of yield stress in the feedstock was found.

Keywords: Powder Injection Molding, Rotational Rheometer, PIM Feedstock, Binder, Wall Slip Correction, Thixotropy, Particulate Suspension, Yield Stress

1. 서 론

분말사출성형(PIM: Powder Injection Molding) 기술은 최근 들어 활발히 연구되는 최신 분말성형기술이다. 분말사출성형의 원리는 금속이나 세라믹스 분말을 결합제(Binder)와 혼합하여 분말사출재(Feedstocks)를 제조하고 사출성형기를 이용하여 성형한 후 결합제를 제거하고 최종적으로 소결 공정을 거쳐 완제품으로 만들어 내는 것이다. 분말사출성형 공정을 세부공정으로 나누어 보면 분말 전처리 공정, 결합제 제조 공정, 분말 혼합 공정, 사출성형 공정, 결합제 제거 공정, 그리고 소결 공정으로 이루어 진다. 소결 공정은 이미 분말야금(Powder Metallurgy) 기술의 주요 기술로서 잘 알려진 것이지만, 그 의

의 공정들은 분말사출성형 기술의 고유한 공정으로서 각 공정에서의 요구 조건들이 여타 공정에서의 요구 조건과 상충되는 기술적인 어려움이 있다.

결합제와 분말을 혼합하여 제조되는 분말사출재의 체적 분말충전율은 약 45~70% 정도로 매우 높으며, 이로 인하여 분말사출재는 분말현탁액(Particulate suspension)의 독특한 유변학적 성질을 가지고 있다. 일반적으로 알려져 있는 고충전(Highly concentrated) 분말현탁액의 유변학적 특징은 항복응력(Yield Stress)의 존재, Shear Thickening 그리고 벽면 슬립층의 형성 등이다.

사출성형공정에서의 전단율 영역은 $10^2 \sim 10^3$ 1/s 정도가 지배적이라고 알려져 있으며, 분말사출재의 점도는 일반적으로

모세관 점성측정기를 이용하여 측정된 자료를 플라스틱 수지를 위한 점도 모델에 맞추어 사용하여 왔다. 그러나, 정밀한 금형 설계와 공정 설계를 위해 수치해석적인 공정해석의 필요성이 커져가고 있고 공정해석에서의 정밀한 결과를 위해 정밀한 재료 물성 측정의 필요성이 증대되어 감에 따라, 확대된 전단율 영역에서의 점도를 측정하여 완성도 높은 유변학적 모델의 확립이 요구되어 진다. 그러나, 현재까지 낮은 전단율에서 분말사출재의 유변학적 실험 결과가 발표된 경우는 없었다.

낮은 전단율 영역에서의 점도는 회전식 점성측정기를 이용하는 것이 일반적이며 동심원통 방식(Concentric Cylinder type), 동심원반 방식(Plate and Plate type), 그리고 원추-판 방식(Cone and Plate type) 등이 있다. 각각의 방식은 고유한 특징을 가지고 있기 때문에 분말사출재의 점도 측정에 어떤 종류의 측정 방식을 선택하더라도 재료의 특성에 맞도록 보정 작업을 거쳐야 하며 점도 측정에 어떤 제한 조건이 있는지도 실험을 통해 조사를 하여야 한다.

모세관 점성측정기에서 분말사출재를 측정할 때와 같이 회전식 점성측정기를 사용하여 분말사출재의 유변학적 성질을 측정할 때 발생할 수 있는 현상 중에서 대표적인 것이 벽면 슬립(Wall Slip)이다. 모세관 점성측정기에서 발생하는 벽면 슬립에 대해서는 이미 보정 작업이 이루어져 발표된 바 있다[1]. 플라스틱 재료와 달리 분말사출재의 벽면 슬립은 실제로 재료가 벽면에서 속도를 가지는 현상이 아니고 분말사출재를 구성하는 결합체의 일부가 벽면으로 분리되면서 벽면 근처에서 분말 농도가 상대적으로 낮아 점도가 낮아진 층이 형성되며 큰 속도 구배를 발생시키는 현상으로 알려져 있다[1]. 슬립층의 두께와 점도를 측정하는 것이 기술적으로 매우 어렵기 때문에 본 연구에서는 슬립층의 두께가 대단히 작을 것으로 가정하고 벽면에서 속도를 가지는 벽면 슬립 현상으로 다루었다. 회전식 점성측정기의 벽면에서 발생할 것으로 예상되는 슬립 현상에 대하여 실험을 통하여 벽면 슬립이 실제로 존재하는가에 대해 확인한 후 벽면 슬립을 보정하였다. 실험에서 발견된 문제점으로서, 회전식 점성측정기를 이용할 때 측정 가능 전단율 범위를 제한시키는 Thixotropy 현상의 원인에 대하여 조사하였다.

2. 벽면 슬립의 확인과 보정 방법

동심원통 방식과 동심원반 방식에서 실제로 벽면 슬립의 존재를 확인하기 위하여 예비 실험을 실시하였다. 실험 결과, Fig. 1에서 볼 수 있듯이 직경이 서로 다르고 직경비가 같은 3개의 동심원통에서 전단율을 변화시키면서 측정된 전단응력들이 서로 연결되지 않았으며, 동심원반 방식에서는 Fig. 2에서 나타나 있듯이 서로 다른 원반 간격에서 측정된 전단응력들이 차이가 나고 있었다. 서로 다른 크기의 동심원통이나 동심원반 간격에서 측정된 결과가 일치하지 않는 것은 벽면 슬립의 영향이라고 알려져 있다[2].

동심원통 방식과 동심원반 방식 두 가지에서 모두 벽면 슬립의 보정이 가능하다. 동심원통 방식에서의 보정 방법에서는

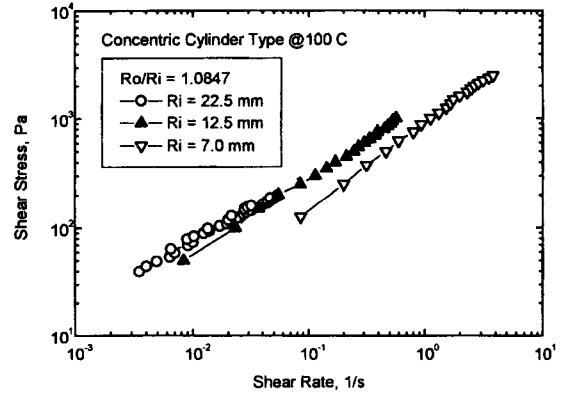


Fig. 1. Shear stresses measured by a concentric-cylinder rheometer with 3 sets of bob-and-cups having the same outer-to-inner diameter ratio by varying shear rate, showing the existence of wall slip.

내부 원통(Cylinder)과 외부 원통(Cup)의 직경비가 일정하면서 크기가 다른 동심원통의 조합이 적어도 2개 이상 필요하거나 [2], 한쪽 원통의 크기가 같으면서 내외부 원통 사이의 간격이 서로 다른 2개의 동심원통의 조합이 필요하다[3]. 본 연구에서 실시한 예비 실험에서 발견한 점으로서, 동심원통 방식에서 내부 원통 밑 부분의 End Effect를 제거하기 위해 액체에 잠기는 내부 원통의 깊이를 달리하며 실험을 하였는데, 깊이를 달리하며 실험할 때 원통의 잠긴 부분 길이를 정확히 측정하기 어려운 점으로 인하여 실험 오차가 증가되어 정확한 보정을 하기 어려웠다. 또한 넓은 전단율 범위의 실험 자료를 얻기 위해서 직경이 크게 차이가 나는 동심원통들을 이용하려 하였는데, 실제로 점성측정기 제조사에서 공급되는 동심원통들의 크기가 다양하지 못한 점으로 실험에 제약을 받았다.

이에 비하여 동심원반 방식은 상하 원반의 간격을 달리함으로써 자유롭게 전단율 범위를 조절할 수 있었고, 동심원통 방식에 비하여 실험에서의 제약 조건이 비교적 적다는 점 때문에 편리한 장점이 있었다. 또한 실험에 소요되는 재료의 양이 비교적 소량이어서 측정되는 재료 내부의 온도 변화가 동심원통 방식에 비해 적다는 점도 실험에서 큰 장점이었다. 따라서

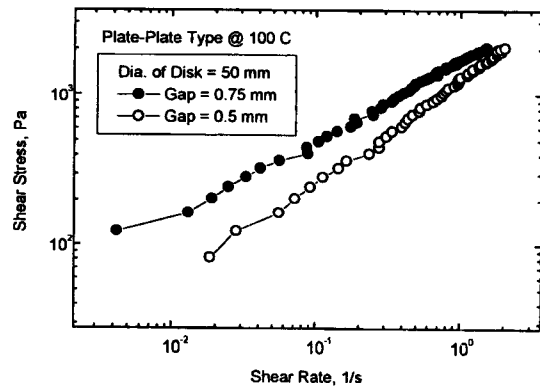


Fig. 2. Shear stresses measured by a plate-plate rheometer with 2 gap distances, showing the existence of wall slip.

본 연구에서는 동심원반 방식을 선택하여 실험을 실시하였다. 본 연구에서 선택한 동심원반 방식의 점성측정기를 이용한 벽면 슬립 보정 방법의 이론은 다음과 같다.

하원반은 고정되었고 상원반이 일정한 회전수로 회전하는 동심원반 방식의 점성측정기에서 상하 원반 사이의 속도 분포를 시편의 두께 방향으로 벽면에서의 슬립과 함께 나타내면 Fig. 3과 같다. 벽면에서의 슬립 속도는 전단응력만의 함수라고 가정하였고[1,2], 슬립층의 두께에 비례한다고 가정하였다 [1]. 우선, 상원반 면에서의 선속도는 다음과 같이 표현된다.

$$\Omega \cdot r = H\dot{\gamma}(\tau_{z\theta}) + 2u_s(\tau_{z\theta}) \quad (1)$$

겉보기 전단율은 다음과 같이 정의된다.

$$\dot{\gamma}_a = \frac{\Omega \cdot r}{H} \quad (2)$$

겉보기 전단율은 참 전단율을 포함하는 식으로 다음과 같이 정리된다.

$$\dot{\gamma}_a = \dot{\gamma}(\tau_{z\theta}) + \frac{2u_s(\tau_{z\theta})}{H} \quad (3)$$

상원반에서 측정되는 토크(Torque)는 다음과 같다.

$$T = 2\pi \int_0^R r^2 \tau_{z\theta} dr \quad (4)$$

식 (2)를 이용하여 적분 변수를 겉보기 전단율로 변경하면 다음과 같다.

$$T = \frac{2\pi R^3}{\dot{\gamma}_{aR}^3} \int_0^{\dot{\gamma}_{aR}} \dot{\gamma}_a^2 \tau_{z\theta}(\dot{\gamma}_a) d\dot{\gamma}_a \quad (5)$$

윗식을 원반 가장자리에서의 겉보기 전단율로 미분하여 원반 가장자리에서의 전단응력을 측정 토크와 겉보기 전단율의 함수로 나타낸다[4].

$$\tau_R = \frac{T}{2\pi R^3} \left[3 + \frac{d \ln T}{d \ln \dot{\gamma}_{aR}} \right] \quad (6)$$

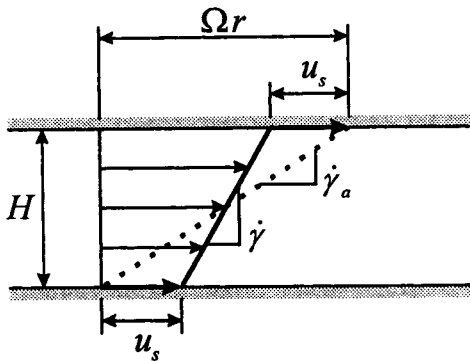


Fig. 3. Shear rate modeling in material between the top and bottom plates with the wall slips at both walls.

다음은 다른 원반 간격에서 전단응력을 같도록 하였다 가정할 때, 각각 다른 원반 간격에서 겉보기 전단율은 다음과 같이 표현된다[2].

$$\dot{\gamma}_{aR1}(\tau_R) = \dot{\gamma}_R(\tau_R) + \frac{2u_s(\tau_R)}{H_1} \quad (7)$$

$$\dot{\gamma}_{aR2}(\tau_R) = \dot{\gamma}_R(\tau_R) + \frac{2u_s(\tau_R)}{H_2} \quad (8)$$

윗식으로부터 참 전단율은 다음과 같이 정리될 수 있다.

$$\dot{\gamma}_R(\tau_R) = \frac{H_1 \dot{\gamma}_{aR1}(\tau_R) - H_2 \dot{\gamma}_{aR2}(\tau_R)}{H_1 - H_2} \quad (9)$$

벽면 슬립이 보정된 참 점도는 식(6)에서 구한 전단응력과 함께 다음과 같이 된다.

$$\eta(\dot{\gamma}_R) = \frac{\tau_R(H_1 - H_2)}{H_1 \dot{\gamma}_{aR1}(\tau_R) - H_2 \dot{\gamma}_{aR2}(\tau_R)} \quad (10)$$

그리고 벽면에서의 슬립 속도는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$u_s(\tau_R) = \frac{\dot{\gamma}_{aR1}(\tau_R) - \dot{\gamma}_{aR2}(\tau_R)}{2 \left(\frac{1}{H_1} - \frac{1}{H_2} \right)} \quad (11)$$

3. 실험

3.1. 재료 및 장치

본 실험에서 사용한 분말은 입자 크기 분포의 중간값 (Median)이 약 9 μm이고 수분사법으로 제조되어 불규칙적인 입자 형태를 가진 일본 PAMCO사의 SUS316L 분말이었다. 사용한 결합제는 파라핀 왁스가 주성분이며 한양화학에서 제조한 EVA(Ethylene Vinyl Acetate)를 고분자 성분으로 함유하고 있고 소량의 스테릭산(Stearic Acid)이 첨가되어 있다. 각각의 결합제 성분들의 조성비는 중량비로서 69:30:1이다. 분말사출재의 체적 분말 충전율은 53%이었다. 분말과 스테릭산을 건식 혼합한 후 Duplex Kneader를 이용 약 130°C의 온도에서 2시간 결합제와 혼합하여 분말사출재를 제조하였다.

실험에 사용한 점성측정기는 독일 Physica사에서 제작한 회전식 점성측정기로서, 축방향의 추력은 측정하지 않고 토크와 축의 속도 측정만 이루어진다. 구동 모터와 측정축이 직접 연결되어 있으며 동심원통 방식은 순환유체 방식으로 가열하고 동심원반 방식이나 원추-판 방식은 열풍 방식으로 가열하도록 되어 있다.

3.2. 실험 조건 및 방법

실험에 사용한 동심원반의 하원반은 직경이 75 mm인 원반이고, 상원반의 직경은 각각 25 mm와 50 mm이었으며 본 논문에서는 각각 소원반과 대원반으로 호칭한다. 온도 측정용 센

서는 PT100 방식이었으며 하원반의 중심부에 설치되어 있었고, 논문에서 나타낸 온도는 이 온도 센서에서 측정된 온도를 가리킨다. 실험에서 사용한 온도는 100°C이었다. 벽면 보정 실험에서 대원반을 사용하였을 때 상하 원반의 간격은 각각 0.3 mm, 0.75 mm 그리고 1.2 mm이었으며, 소원반을 사용하였을 때의 상하 원반 간격은 각각 1.2 mm 그리고 0.3 mm이었다. 재료와 동심원반은 하원반 밑에 설치된 전열선을 통과해 윗쪽으로 불어 나오는 열풍에 의해 가열되었고, 시편의 균일한 온도 유지를 위해 동심원반 주위에 단열 덮개를 설치하였다.

실험에서 발생할 수 있는 오차를 최소로 하기 위하여 다음과 같은 기준 설정 작업을 실시하였다. 매번 실험에서 시편이 설치되기 전 실험 온도로 가열된 동심원반을 서로 당도록하여 충분히 시간이 지난 후의 접촉된 위치를 기준 위치로 설정하였다. 온도를 그대로 유지한 상태에서 상원반을 위로 올리고 시편을 설치한 후 실험 조건에 따라 상원반을 내리면서 원하는 간격으로 조절하고 원반 사이에서 밀려 나오는 여분의 재료는 제거시켰다. 시편이 설치된 후 단열 덮개를 씌우고 온도를 일정하게 만든 후, 상하 원반 사이의 시편의 상태를 균일하게 만들어 주기 위하여 점성측정기의 제어기를 수동으로 전환시켜 최소 1회전 정도 회전시킨 후 제어기를 자동으로 전환시켜 점도 측정 실험을 실시하였다. 각 실험 조건에서 측정은 4회를 실시하였고 첫번째 측정된 값은 제외시키고 나머지 3회의 측정 결과에 대한 평균값을 구하여 사용하였다.

시편이 설치될 때 동심원반의 상하면과 시편 사이에 존재할 수 있는 기공을 없애기 위해 각각의 시편은 시편용 재료를 일정 온도로 가열한 후 원반 형태의 금형에 부어서 진공 오븐 속에서 일정 시간을 경과 시킨 후 서서히 냉각시켜 제작하였다. 진공 오븐 속에서 일정 시간을 경과 시키는 과정은 재료 내부에 존재하는 기공을 제거 시키기 위해서였다. 이렇게 제작된 시편은 실험 온도로 가열된 하원반에 놓여져서 부드러워지도록 하여 하원반 면과의 기공을 제거한 다음 상원반에 접촉하도록 하였다.

점도 측정 실험은 전단응력 조절 방식으로 실시하였다. 전단응력 조절 방식에서는 측정기의 토크를 일정하게 유지시키고 회전 속도를 측정하여 각각을 전단응력과 전단율로 환산한다. 본 실험에서 사용한 점성측정기는 구동 모터에 공급되는 전류의 크기를 조절하여 구동 토크를 조절하고 회전 속도는 축에 부착된 회전 속도계를 이용하여 측정하는 방식이므로 전단응력 조절 방식이 전단율 조절 방식에 비해 상대적으로 정밀하고 자료 획득 속도가 빠른 장점을 지니고 있다.

4. 결과와 고찰

대원반을 이용하여 원반 간격 1.2 mm와 0.3 mm에서 각각 측정된 전단응력 실험 결과에 대하여 벽면 슬립 보정을 실시한 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. 실험의 정확성을 확인하기 위해서 원반 간격 1.2 mm와 0.75 mm에서 다시 실험을 하였으며 그 결과가 Fig. 5에 나타나 있다. 두 그림에 나타난 보정된 전단

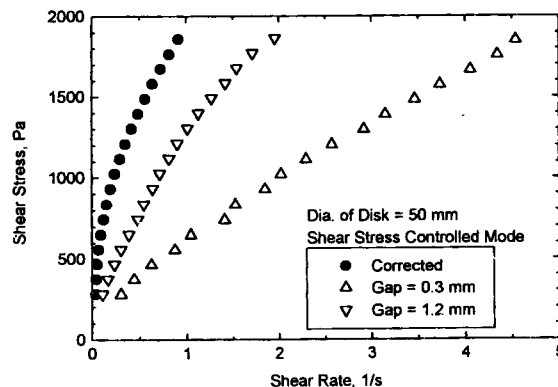


Fig. 4. Corrected shear stress from the measured data with 0.3 mm and 1.2 mm gap distances (Diameter of disk = 50 mm).

응력들은 서로 작은 오차를 보이며 일치하고 있었다. Fig. 4와 5에 나타난 결과를 살펴 보면 벽면 슬립에 의한 전단율이 보정되면서 최대 전단율이 약 1 1/s 이하로 줄어든 것을 알 수 있다.

본 실험에서 사용한 직경 50 mm의 대원반에서 얻어진 결과가 다른 크기의 원반에서도 동일하게 얻어질 수 있는 일반적인 결과임을 확인하기 위하여 직경 25 mm의 소원반을 사용하여 동일한 실험을 실시하였다. 하원반과 상원반의 간격은 1.2 mm와 0.3 mm를 선택하였다. 원반 간격이 크면 얻어지는 실험 결과의 차이가 크고 각각의 조건에서 발생할 수 있는 오차가 중복되는 구간이 발생하지 않아 상대적으로 오차가 작은 보정 결과를 만들어 낼 수 있기 때문이었다. 대원반의 실험에서와 같이 전단응력 조절 방식에서 실험을 실시한 결과, 전단응력을 증가시켜 가며 실험을 진행시키는 도중 높은 전단응력에서 설정된 구동 토크 기준값에 이르지 못하여 계속 회전 속도가 증가하다 결국 한계 속도값에 다다르며 실험이 중단되는 일이 발생하였다.

이 현상에 대한 원인으로서는, 높은 전단응력은 두꺼운 슬립층을 형성하고 지나치게 두꺼워진 슬립층이 비정상적인 현상을 발생시킨 것으로 추정하고, 본 가정을 확인할 수 있는 실험을 실시하였다. 본 실험에 사용된 회전식 점성측정기는 전단응력

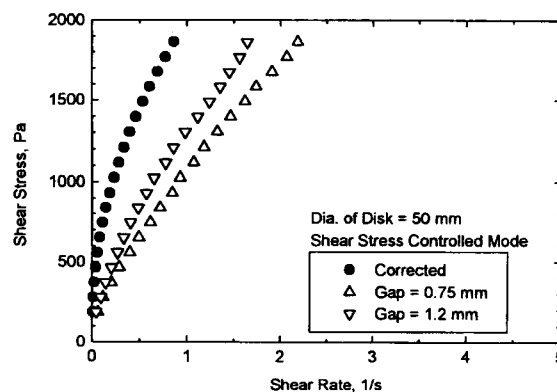


Fig. 5. Corrected shear stress from the measured data with 0.75 mm and 1.2 mm gap distances (diameter of disk = 50 mm).

조절 방식에서 구동 토크를 조절하는 방식으로 제어하도록 되어 있다. 대원반을 사용한 실험이나 소원반을 사용한 실험에서 모두 같은 구동 토크 조건을 설정하여 실험하였는데, 같은 구동 토크 조건이라면 직경이 작은 소원반에서 재료 내부의 전단응력이 대원반에 비해서 높게 발생할 것이므로, 대원반 실험에서와 같은 최대 구동 토크를 사용하지 않고 대원반에서 측정된 최대 전단응력이 소원반 가장자리에서 발생되도록 토크를 줄여서 실험하였다.

일정 전단응력까지 증가시키며 측정을 하고 다시 전단응력을 줄여가며 측정한 후 일정 시간 동안 중단하였다가 다시 다음 측정을 시작하는 방법으로 모두 4차례의 측정을 실시하였다. 측정 결과를 Fig. 6에서와 같이 보정을 거치지 않은 겉보기 전단율에 따른 전단응력으로서 나타내었는데, 한계 속도 초과 현상은 발생하지 않았지만 대신 Thixotropy 현상을 발견하였다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 전단응력을 증가시켜 가며 측정할 때가 전단응력을 감소시켜 가며 측정할 때보다 항상 낮은 전단율을 보였으며, 한번의 측정이 마무리 되고 일정 시간이 경과된 후 다시 다음번 측정이 시작될 때는 이전 측정이 마무리 될 때의 전단율보다 낮은 상태에서 출발하였다. 그러나 측정이 진행되어 감에 따라 각각의 측정을 시작할 때의 전단율이 지속적으로 증가되는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6에 나타난 결과에 의하면 슬립 속도, 즉 슬립층의 두께가 전단응력 만의 함수라는 가정을 적용시킬 수 있는 전단응력 범위가 제한되어 있음을 알 수 있었다. 또한 지속적인 전단율의 증가 현상은 이미 전 단계에서 과도한 전단응력의 영향을 받아 형성된 슬립층이 다음 측정 단계에서 내부로 빠르게 흡수되지 못하고 남아서 다음 측정에 지속적으로 영향을 주고 있기 때문인 것으로 판단되었다. 그러나, 일정 시간 동안 전단응력을 발생시키지 않다가 다시 실험을 재기할 때 전단율이 전 단계의 수준보다 낮은 상태에서 출발하는 사실로써 슬립층이 느린 속도지만 내부로 흡수되는 것으로 생각된다. 즉, 과도하게 형성된 슬립층은 형성 속도가 내부로의 흡수 속도보다 대단히 큰 것으로 판단되었다.

전단응력에 의해 형성된 슬립층이 내부로 흡수되지 않고 분

리된 층을 형성한다는 추정은 분말사출재를 이용한 여러 실험의 경험에서부터 비롯되었다. 모세관 점성측정기를 이용하여 분말사출재의 점도를 측정할 때, 모세관을 갖 빠져 나오는 시료는 다량의 유체를 함유하여 매끄러운 표면층을 형성하는 것이 관찰되었고 시간이 지남에 따라 유체가 내부로 스며들어가면서 매끄러운 표면은 곧 정상적인 표면으로 바뀌는 것을 관찰할 수 있었다. 표면에 형성되는 층은 결합제의 조성에 따라 정도를 달리하는데, 극심한 경우에는 표면에 형성된 층이 그대로 굳어져 얇은 피막을 형성한 경우도 관찰되었다[5]. 이러한 현상은 실제의 분말사출성형 공정에서도 관찰되었는데, 특히 게이트 주변에서 극심한 전단율 상승에 따라 결합제의 일부가 분리되어 게이트 후방에 다량으로 금형 표면에 분리된 층을 형성하여 결합제 제거 공정 또는 소결 공정 후 국부적으로 분말 충전율의 부족으로 함몰되는 현상이 발견되었다. 이 현상은 이미 결합제 분리현상(Binder separation phenomenon)으로 보고되어 있으며[6], 여러 분말사출업체에서도 경험하고 있는 문제로서 분말사출 제품의 품질에 직접적으로 영향을 주는 요소이다.

전단응력 조절 방식에서는 과도한 슬립층 형성을 위해 전단응력을 과도하게 증가시킬 때 점성측정기가 제한 속도를 초과하면서 작동을 멈추기 때문에 실제로 전단응력이 급격하게 저하되는 것을 정확히 관찰하기 어려웠다. 따라서 측정 방식을 전단율 조절 방식으로 전환하여 실험하였다. 전단율 조절 방식의 실험에서는, 전단응력이 매우 작은 값으로 저하되기 직전의 전단율 범위까지 증가시켰다가 출발 전단율로 감소시키면서 측정한 후 일정 시간 동안 측정을 중단한 뒤에 다시 측정을 시작하는 방법으로 3회의 측정을 실시하였다. 전단율 조절 방식으로 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서도 전단율은 보정을 하지 않은 겉보기 전단율이다. 전단율이 증가될 때 최대 전단율에 이르러서는 전단응력이 급격하게 저하되었다가 전단율이 감소됨에 따라 다시 회복되지만 완전하게 회복되지 않는 상태로 감소되었다. 다음 측정이 시작될 때의 전단응력은 이미 낮아진 상태에서 출발하며 최대 전단율에서 다시 급격한 저하를 보인다. 측정 횟수가 증가할수록 급격한 전단응력의 저

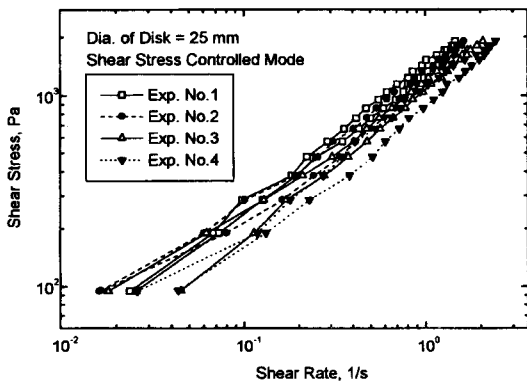


Fig. 6. The Thixotropic phenomenon limiting the range of measurable shear rate in shear-stress controlled mode.

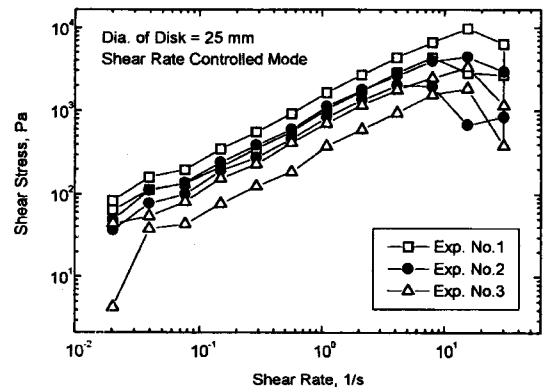


Fig. 7. The Thixotropic phenomenon limiting the range of measurable shear rate in shear-rate controlled mode.

하가 시작되는 전단응력 값이 작아지고 있으며, 각각의 측정을 시작할 때의 초기 전단응력도 두드러지게 작아지고 있었다. 본 실험을 통해 과도한 전단응력으로 형성된 슬립층은 신속하게 내부로 확산되어 들어 가지 못하고 다음 실험에 영향을 주고 있다는 것을 다시 한번 확인 할 수 있었다.

다음은 일정한 전단을 조건에서 시간에 따른 전단응력의 변화를 보기 위해 소원반을 이용하여 겔보기 전단율을 각각 30, 10, 5, 그리고 1 1/s로 고정시킨 상태에서 전단응력의 변화를 25초 간격으로 1000초 동안 기록하여 시간의 변화에 따른 전단응력의 변화를 Fig. 8에 나타나 있다. Fig. 8에서 전단율 30 1/s의 경우 초기 전단응력 값부터 거의 영에 가까운 것은 이미 초기 측정값이 측정되기 전 과도한 전단응력의 영향으로 형성된 두꺼운 슬립층으로 인해 측정 점도가 매우 낮아진 상태에 있기 때문인 것으로 판단되었다. 이러한 추정은 점성측정기의 측정 원리에서 비롯된다. 실제로 측정 시간이 0으로 기록되는 측정 시점은 측정기의 구동 모터가 회전을 시작한 후 설정된 속도로 안정적인 회전을 하기 시작하는 시점인데, 이 때까지의 시간에도 이미 시료 내부에서는 전단응력이 발생하고 있기 때문에 높은 전단율로 설정된 상태에서는 높은 전단응력의 발생을 피할 수가 없다. Fig. 8에서와 같이 높은 전단율, 즉 높은 전단응력에서 측정을 시작한 경우 빠른 속도로 전단응력이 저하되고 있는 것을 볼 수 있었으나, 전단율이 1 1/s의 경우에는 오랜 시간에도 전단응력의 저하가 작았다.

Fig. 8에서도 볼 수 있듯이 시간에 따른 Thixotropy 현상이 완전히 없어지는 최대 전단응력 범위를 찾기는 어렵지만, 적어도 측정 시간 내에 Thixotropy 현상을 발생시키지않는 안정한 최대 전단응력 범위를 찾기 위해서 전단응력 조절 방식으로 원반 가장자리에서의 최대 전단응력을 낮추어 가며 Fig. 6에서 나타난 것과 같은 실험을 반복한 결과, 소원반의 경우 전단응력이 1400 Pa일 때가 최대로 밝혀졌다. 소원반을 사용하여 원반 간격 1.2 mm와 0.3 mm에서 전단응력 조절 방식으로 최대 전단응력 1400 Pa까지 실험을 실시하였으며, 결과가 Fig. 9에 나타나 있다.

대원반에서 측정된 결과와 소원반에서 측정된 결과를 Fig.

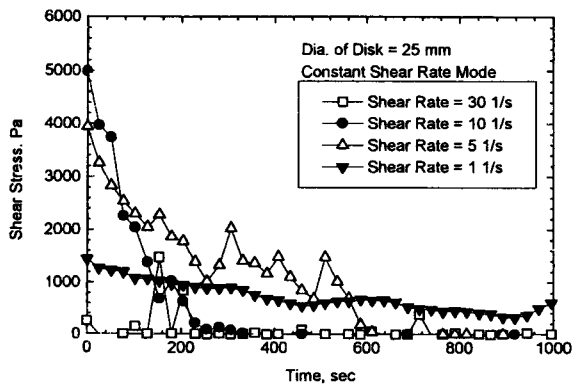


Fig. 8. The Thixotropic phenomenon limiting the range of measurable shear rate in a constant shear-rate mode.

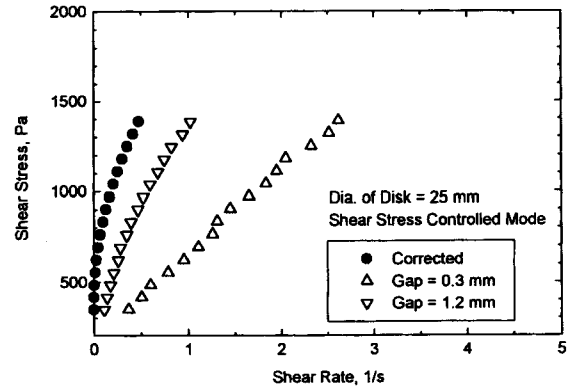


Fig. 9. Corrected shear stress from the measured data with 0.3 mm and 1.2 mm gap distances (diameter of disk=25 mm).

10에 함께 비교하였다. Fig. 10은 전단응력을 조절하면서 전단을 측정하여 얻은 자료를 바탕으로 이루어졌다. 소원반을 사용하여 실험한 결과가 대원반을 사용하여 얻은 결과와 특히 낮은 전단응력(약 1000 Pa 이하)에서는 비교적 큰 오차를 보이고 있었으나, 그보다 높은 전단응력에서는 작은 오차를 보이고 있는 것을 알 수 있다. 낮은 전단응력에서 소원반과 대원반 결과들의 차이는 대원반을 사용한 두 결과가 높은 전단응력(약 1700 Pa)에서 보이는 차이와 비슷한 값을 보이고 있었으므로 특별히 인정할 수 없을 정도의 오차라고 생각되지 않았다. 그러나, 소원반에서 측정된 결과는 제한된 전단응력의 범위를 가지고 있고, 측정시 발생한 여러 가지 문제점으로 대원반의 경우보다 더 큰 실험 오차를 포함하고 있을 수 있다고 판단되었다. 따라서 소원반을 이용한 실험은 대원반에서 측정된 결과의 타당성을 검증하기 위한 목적으로 실시하였던 만큼 최종적으로 유변학적 모델을 근사시키는 데는 소원반을 사용하여 측정된 결과는 사용하지 않았다.

대원반에서 측정된 결과를 유변학적인 모델로 근사시키기 위해서 아래와 같은 변형 Bingham 식[7]을 사용하였다.

$$\tau = \mu\dot{\gamma} + \tau_y(1 - e^{-m\dot{\gamma}}) \quad (12)$$

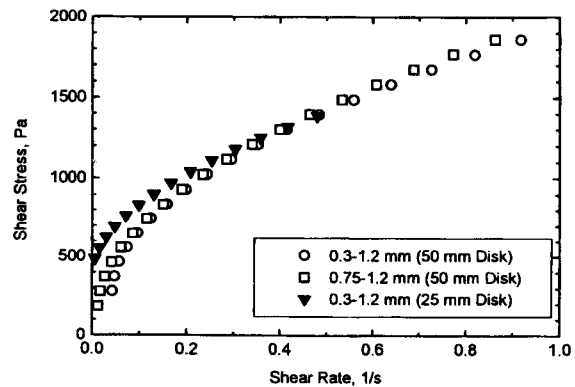


Fig. 10. Comparison of the corrected shear stresses from the large disk (50 mm dia.) and the small disk (25 mm dia.).

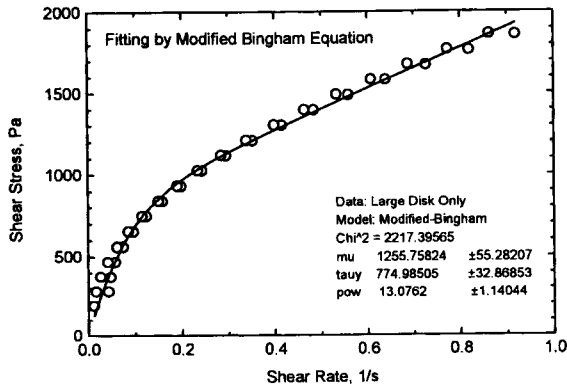


Fig. 11. Curve fitting of the corrected shear stresses with a modified-Bingham equation showing the existence of yield stress.

이 식은 항복응력을 가진 유체의 거동을 나타내는 Bingham 모델을 변형한 식으로서 일반적인 유변학적 모델을 나타내는 식은 아니지만 낮은 전단율에서 항복응력을 지니고 있는 현탁액 등의 실제적인 유변학적 특징을 잘 표현하고 있으며, 수치해석 등의 용도에 장점을 가진 식이다[7]. 식 (12)에서 지수함수 (Exponential Function)에 포함되어 있는 매개변수 m 의 물리적인 의미는 없고 다만 곡선의 변곡 정도를 조절하여 주는 역할을 한다.

식 (12)를 사용하여 대원반에서 측정된 전단응력을 근사 시킨 결과를 Fig. 11에 나타내었으며, 근사 된 매개변수들의 값들은 각각 다음과 같았다.

$$\mu = 1226 \text{ Pa} \cdot \text{s}, \tau_y = 775 \text{ pa}, m = 13.1 \quad (13)$$

근사 시킨 식에 의하면 Newtonian 점도는 $1226 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 이며 항복응력은 775 Pa 로 추정되었으나, 현재로서는 추정된 항복응력 값의 진위 여부는 확인하지 못하였다.

대원반을 사용하여 원반간격 0.3 mm 와 1.2 mm 에서 측정된 결과, 그리고 0.75 mm 와 1.2 mm 에서 측정된 결과로부터 각각 식 (11)에 따라 슬립 속도를 계산한 후, 전단응력의 변화에 따

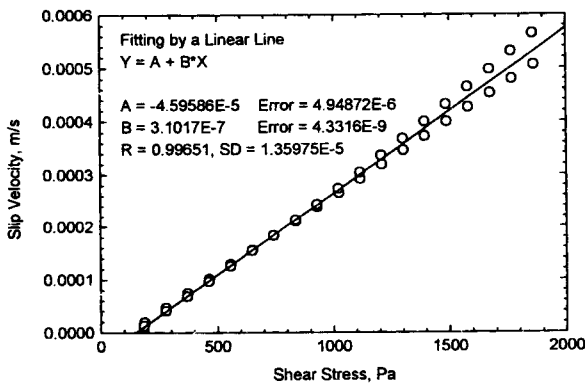


Fig. 12. Slip velocity calculated from the data measured with the rotational (plate-plate type) rheometer, showing a linear relationship with shear stress.

른 슬립 속도 관계를 Fig. 12에 나타내었다. 각각의 실험 결과가 비교적 잘 일치하고 있었으며, 전체 자료를 직선으로 근사 시킨 결과 슬립 속도는 전단응력에 따라 거의 선형적인 관계를 보여 주고 있었다. Fig. 12에서 슬립 속도가 거의 영에 가까운 데도 전단응력은 영이 아닌 값을 나타내고 있는 결과는 본 실험에서 사용한 재료가 항복응력을 가지고 있다는 점을 보여주는 것이라 판단된다. 그러나, 본 결과로는 항복응력의 크기를 정량적으로 분석할 수는 없었다.

5. 결 론

본 연구에서는 분말사출성형에 사용되는 분말사출재의 낮은 전단율에서의 점도 측정을 위해 회전식 점성측정기의 동심원반 방식을 이용하여 벽면 슬립을 보정한 후 점도 측정을 하였으며, 광범위한 측정 전단율 범위를 제한하는 Thixotropy 현상에 대하여 조사하였다. 결과로서 낮은 전단율 범위에서 전단응력과 점도를 측정하였으며 Thixotropy 현상의 원인에 대한 이해를 넓혔다. 또한 분말사출재가 가지고 있다고 추정되는 항복응력의 존재를 정성적으로나마 확인하였다. 본 연구의 결과는 다음과 같이 정리할 수 있다.

1. 동심원반 방식에서 Yoshimura의 벽면 슬립 보정 방법을 사용하여 전단율 범위 $10^2 \sim 10^0 \text{ 1/s}$ 에서 분말사출재의 유변학적 특성을 측정하였다. 측정된 전단응력은 항복응력을 가진 유체를 표현하는 Bingham 식의 변형식으로 잘 근사되었다.
2. 전단율 범위를 제한하는 Thixotropy 현상은 다양한 실험의 결과 과도한 전단응력에 의해 내부로부터 분리되어 나온 슬립층이 내부로 빠르게 흡수되어 들어 가지 못하며 일으키는 현상으로 사료된다.
3. 벽면 슬립 속도는 전단응력에 선형적인 관계를 가지고 있었다.
4. 변형된 Bingham 식으로 근사 시킨 결과와 전단응력에 따른 벽면 슬립 속도의 관계에서 모두 분말사출재의 항복응력의 존재를 정성적으로 확인하였다.

기 호

- $\dot{\gamma}$: 참 전단율
- $\dot{\gamma}_a$: 겉보기 전단율
- $\dot{\gamma}_{aR}$: 원반 가장자리에서의 겉보기 전단율
- Ω : 상원반의 회전 각속도
- H : 상하원반의 간격
- r : 임의의 반지름
- R : 원반 바깥 반지름
- u_s : 벽면 슬립 속도
- T : 측정 토오크
- $\tau_{\theta 0}$: 원반 축방향 면에서의 회전방향 전단응력 성분
- τ_R : 원반 가장자리에서의 전단응력
- τ : 전단응력

- τ_y : 항복전단응력
- η : 점도
- μ : Newtonian 점도

참고문헌

1. 강태곤, "온도의 영향을 고려한 분말혼합체의 미끄럼 현상 분석과 PIM 충전공정 해석에 대한 적용", 석사학위논문, 포항공과대학교, 1995.
2. A. Yoshimura and R.K. Prud'homme, *J. Rheol.*, **32**, 53 (1988).
3. T. Killjanski, *Rheol. Acta*, **28**, 61 (1989).
4. C.W. Macosko, "Rheology Principles, Measurements, and Applications", VCH, New York, NY, 1994, p. 219.
5. M.Y. Cao, B.O. Rhee, J.W. O'Connor, H.R. Zhang and C.I. Chung, "Advanced Powder Program Year 5 Mid-Year Report", CMPTT of R.P.I., Troy, NY, 1991, p. 15.
6. B.O. Rhee and C.I. Chung, "Powder Injection Molding Symposium 1992", Ed. by P. Booker *et. al.*, MPIF, Princeton, NJ, 1992, p. 131.
7. T.C. Papanastasiou, *J. Rheol.*, **31**, 385 (1987).

