

레이저 소결용 파우더의 입자크기와 입자모양의 변화를 이용한 소결

*하현¹, 김형일²

¹충남대 공업화학과, ²충남대 공업화학과

Improvement in Fabrication of the Laser Sintering by Modification of Particle Size and Particle Shape

*H. Ha¹, H. I. Kim²

¹Dept. of Mech. Eng Chung-Nam National Univ., ²Div. of Mech. Eng Chung-Nam National Univ

Key words : 폴리아미드6(PA-6), 폴리아미드11(PA-11), 폴리아미드12(PA-12), 고분자, 성형성과 물성, 폴리아미드(PA)의 입도분포 및 사이즈, 레이저에 대한 소결성

1. 서론

SLS(Selective Laser Sintering)공정의 3차원 실물복제기 장비를 사용하여 시제품을 제작하려면 레이저 소결용 고분자가 필요하다. SLS방법을 이용하는 디지털 3차원 실물복제기는 파우더룸에 있는 고분자분말가루를 롤러를 이용하여 평평하게 펼친 후, 레이저를 이용하여 소결시키는 형식으로, 현재 레이저 소결에 적용하기 유리한 재료를 만들기 위해서 여러 분야에서 개발이 이루어지고 있다. 레이저를 이용하여 소결되는 재료의 종류는 다양하지만, 만들고자 하는 제품의 기능이나 실물복제기 장비의 특색에 따라 적당한 물질을 사용하여야 한다. 현재 판매되고 있는 소결 재료는 비교적 낮은 온도에서 소결 성형되는 고분자분말을 사용하고 있고, 기능이 필요한 경우 세라믹이나 금속을 같이 사용하기도 한다. 그러나 외국에서 수입해 온 고분자분말의 경우, 가격이 매우 고가이고 수입에 시간이 오래 걸려 쉽게 사용하기에는 어려움이 있다. 따라서 본 연구에서는 장비의 개발과 함께 레이저 소결용 고분자 재료 개발 기술을 습득하여, 저가 및 물성이 우수한 레이저 소결용 기능성 재료를 다양하게 개발하고자 한다.

2. 이론적배경

2.1 결정성

고분자가 입체 규칙성이 높고, 결사슬이 없거나 적은 경우, 또는 쌍극자 상호 작용을 일으키는 극성이 큰 치환기를 갖는 경우 결정형태로 존재할 수 있다. 이러한 결정성은 분자량이 작은 화합물에서와는 달리, 고분자 분자들이 열역학적으로 선호하는 배열 형태로 질서를 갖춘 고분자 매트릭스 영역에 존재한다.

결정도는 몇 가지 방법으로 유도되어진다. 용융고분자의 냉각, 고분자용액의 증발, 아닐링을 이용하는 방법 등이 있다. 형성된 각각의 결정영역들은 무정형영역으로 서로 연결되어 있는 구조를 취한다. 결정성 고분자는 일반적으로 무정형 고분자에 비하여 질기고, 강하며, 불투명하고, 또한 용매에 대한 저항성과 보다 높은 밀도 등의 특성을 나타낸다. 이러한 특성들은 결정화도가 높을수록 더욱 뚜렷하게 나타난다. 우수한 기계적 물성은 조밀하게 쌓인 분자들 사이에서 보다 효과적인 분자간의 2차적인 힘에 의해서 비롯된 높은 응집력을 반영한 것이다.

2.2 용융온도(Tm)

무정형 고분자와 달리 결정성 고분자는 비교적 좁은 온도 범위에서 녹는다. 이러한 용융온도는 고체상태에서 유동성 액체상태로 변화하는 온도로서, 결정부분의 유동이 시작되는 온도를 말한다. 열가소성 수지는 온도 상승에 따라 유연해지며 일정 온도 이상으로 온도를 올리면 유동이 시작되며 점도가 낮아진다. 이는 상승된 온도로 인하여 수지 내의 분자들의 운동에너지가 증가하여 고분자 사슬 간의 간격이 멀어짐으로 인하여 부피의 변화와 더불어 흐르게 된다.

분말	Ts (°C)	Tc (°C)	선택인덱서 소결온도(°C)
PA 11 (polyamide)	133	170	17
PBT (polybutyleneterephthalate)	195	210	15
PA (polyacetate)	150	157	7

표 1. 반결정질 중합체의 열적 특성

2.3 연화온도(Ts)과 결정화 온도(Tc)

연화점은 본래의 물성을 잃고 연화되는 온도로 탐침의 하중을 지지하지 못하고 흐름이 시작되는 점으로 측정되기도 한다. 또는 분말의 저장 모듈러스(G's) 실온에서 현저하게 감소되는 변형이 일어나는 점이기도 하다. 결정화온도는 분말의 케이크형성온도로, 즉 무정형중합체들이 가열되면 온도가 일정한계에도달했을 때 열을 방출하면서 결정화가 일어나기 시작하면서 미세결정조직을 만드는 온도이다. 몇 가지 고분자들의 연화온도와 결정화온도, 소결 가능한 온도범위는 표 1과 같다. 이때 고분자분말의 성형온도범위는 연화점부터 결정화온도까지로 이 데이터로부터 폴리아미드11의 성형온도범위가 다른 고분자에 비하여 넓어 소결온도의 영향을 덜 받으므로 성형이 용이함을 알 수 있다.

2.4 폴리아미드의 물성

분자사이의 수소결합에 의해 폴리아미드는 폴리에스테르에 비하여 아주 높은 용융온도를 가진다. 예를 들어, 나일론 66은 265°C 부근에서 녹는 반면에, 상응하는 poly(hexamethylene

adipate)는 60°C 이하에서 녹는다. 아미드기(-C(=O)-N-) 사이에

짜수의 탄소를 갖는 폴리아미드는 보다 높은 용융온도를 나타내는데, 이는 결정 격자 사이에서의 충전이 잘 되는 현상 때문이다. 예를 들어, 나일론 46는 295℃의 용융온도를 가지는 반면, 나일론 56는 230℃의 보다 높은 용융온도를 가진다.

이러한 폴리아미드의 주요 특성으로는 주위로부터 습기를 흡수하는 경향을 보이며, 이러한 성질은 가소제 역할을 한다. 이러한 기후에 따른 물성변화는 폴리아미드의 상업적인 응용에서 특히 감안해야 하는 요소의 하나이다. 그러나 나일론 11과 나일론 12와 같은 보다 소수성 성향이 강한 폴리아미드의 경우에는 그다지 우려할 요소는 아니다.

3. 실험

3.1 레이저 소결용 재료기술 개발

우수한 성형성과 물성으로 폴리아미드11(PA-11)과 폴리아미드12(PA-12)는 대표적인 레이저 소결 분말로 이용되는 고분자 소재 중의 하나이다. 실험에 필요한 PA-12는 A사(독일), B사(미국), 및 C사(국내)에서 구입한 것을 사용하였고, PA-11는 국내에서 구입한 고분자를 KIMM에서 후처리하여 사용하였다. 각각의 고분자분말은 직접 제작한 간이 레이저 소결장치를 이용하여 소결한 뒤 소결된 형상물을 optical microscope로 확인하였다. 본 실험에 사용된 간이 실험장치는 그림 1에서 보여준다. 실험조건은 그림 1에서 보는 바와 같이, 부착되어 있는 롤러를 이용하여

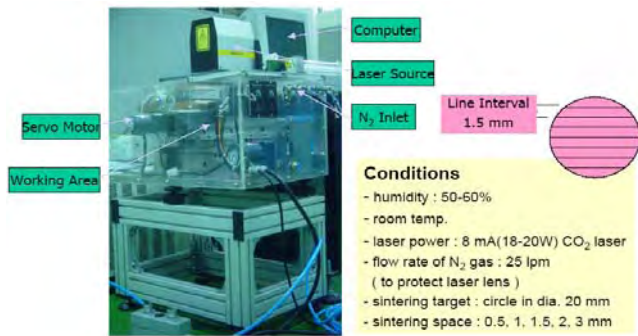


그림 1. 레이저 소결을 위한 간이 실험장치 및 실험 조건.

분말을 얇게 도포한 후 8mA의 레이저를 조사하여 지름이 20 mm의 크기를 가지는 원형의 소결품을 제작하였다. 간격은 0.5, 1, 1.5, 2, 3 mm을 각각 조절하여 실험하였고 다른 조건들은 동일한 상태로 소결하여 성형정도를 비교하였다.

3.2 분쇄실험을 통한 폴리아미드6(PA-6) 파우더 제조 실험

폴리아미드6(PA-6)의 성질은 열에 아주 약하기 때문에 분쇄를 하는데 어려움이 있다. 이에 이번 실험은 특수 장비를 통해 분쇄하는 과정으로 실험을 진행 하였다.

그림2에 나타난 장비의 구조도를 보면 열에 약한 폴리아미드 6(PA-6)를 액체질소에 급냉하여 얼린 다음 분쇄기를 통해 분쇄되어 나오는 과정을 보여주고 있다. 이렇게 분쇄되어 얻어진 폴리아미드 파우더를 열처리를 통하여 입자의 모양변화를 시켰다.

4. 결론

SLS공정을 이용하는 3차원 실물복제기의 기본재료로 용융온도424

가 낮으며 성형성이 우수한 PA11과 PA12를 여러 회사에서 구입하

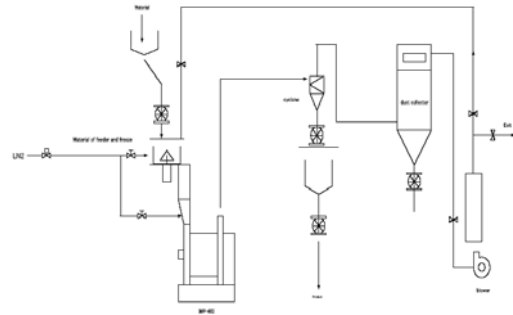


그림 2. 분쇄장비 구조도

여 기본적인 열적물성과 입자의 크기분포나 모양에 대한 분석을 한 뒤 간이 실험 장치를 통해 소결을 하여 성형물을 만들어 보았다. 각각의 샘플들은 동일한 화학 구조를 가지고 있지만 열적 성질, 입자의 크기와 분포, 입자의 모양에서 상이한 성질을 보였다. 또한, 각각의 폴리아미드분말을 레이저로 소결하여 얻은 소결품의 결과를 확인하여 성형 과정에 영향을 줄 수 있는 요인들을 해석하고 최적의 조건을 모색하여 보았는데, B사(미국)의 샘플에서 보여주는 것과 같이 40℃이상의 유리전이온도에서는 좋은 외관을 가지는 소결품이 나올 수 없음을 확인하였다. 따라서 유리전이온도는 33~40℃사이의 폴리아미드를 사용하는 것이 소결 시 좋은 성형물을 얻을 수 있다. 또한, A사(독일)와 C사(국내)의 소결품을 비교 시, A사(독일)가 좋은 성형성을 보였다. 이는 무정형 부분과 결정성 부분의 비율을 조절함으로써 성형성을 조절할 수 있다는 사실을 암시하는 것이다. 또한, 입자의 모양에서도 원형과 같이 aspect ratio가 1에 근접한 입자를 사용하는 것이 중요함을 암시해준다.

후기

본 연구는 산업자원부 “디지털3차원 실물복제기 개발” 과제 지원으로 이루어졌으며 관계자 여러분께 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Bucknall, C.B. *Toughened Plastics*, Applied Science Publishers: London, 1997.
2. Brown, H.R. *Macromolecules* 1989, 22, 2859
3. Giannelis, E.P.; Krishnamoorti, R; Manias, E. *Adv. Polym. Sci.* 1999, 138, 107
4. Liu, S.Y; Yu, Y.N; Cui, Y; Zhang, H.F; Mo, Z.S. *J. Appl Polym. Sci.* 1998, 70, 2371
5. Aref-Azar, A, Hay, J.N., Marden, B. J. and Walker, N. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn* 1980, 18, 637