54 大韓機械學會論文集 第 14 卷 第 1 號, pp. 54~71, 1990.

〈論 文〉

세라믹재료의 사출성형성에 대한 연구

나병철* · 윤재륜** · 오박균***

(1989년 11월 3일 접수)

A Study on Injection Moldability of a Ceramic Material

B.C. Na, J.R. Youn and P.K. Oh

Key Words: Fine Ceramics(화인 세라믹스), Binder(결합제), Debinding(탈지공정), Wetting Characteristics(젖음특성), Green Density(선밀도), Ceramic Volume Fraction(세라믹 체적비), Dispersive Mixing(분산혼합), Agglomerate(입자뭉침)

Abstract

The fabrication of ceramic machine components by injection molding(CIM : Ceramic Injection Molding) is critically dependent on the shaping and binder extraction techniques. Injection molding is of keen interest to ceramic industries because CIM is suitable for making an intricate shape and manufacturing cost is lower than other process when production scale is large. The success of the molding process is dependent on the correct formulation of the organic vehicle and the achievement of optimum filler loading. Fine alumina powders and polyethylene binder systems were employed to prepare moldable blend then produce a simple specimen by compression molding. Flow characteristics of the mixture was evaluated by viscosity measurement. Optimum binder system and ceramic volume loading for injection molding were determind. A good debinding technique was utilized to improve the quality of debinded parts and save the debinding time. The simple ceramic part was successfully sintered after debinding and its microstructure examined with SEM revealed good consolidation.

1. 서 론

1.1 실험 배경

차세대의 신소재로서 각광을 받는 화인 세라믹스(fine ceramics)는 크게 대별하여 전기, 전자 재료용 세라믹과 구조공학용 세라믹으로 분류할 수 있다. 세계 세라믹 시장에 있어서 전기, 전자용 세라믹은 반도체기술의 발전과 더불어 급성장을 이룬 반면 구조용 세라믹은 경량, 고경도, 내열성, 내마모성, 내부식성등 그 고유의 장점에도 불구하고 세라믹재료가 갖는 고유의 취성(brittleness)과 부품생산의 어려움으로 인하여 얼마전까지만해도 사용이 제한되었고 그 연구도 초기단계를 벗어나지 못하는 실정이었다. 그러나 최근 화인 세라믹분말 합성기술의 발달과 함께 성형(forming), 탈지(debinding), 소결(sintering) 기술이 향상되어 고강도, 고인성의 세라믹부품을 생산할 수 있게 되었다. 특히 열기관(heat engine)[1], 항공기산업[2], 의료기기등 가혹한 환경에서 작동할 수 있는 특수한

*정회원, 한국과학기술연구원 열유체연구실
**정회원, 한국과학기술원 생산공학과
***정회원, 한국과학기술연구원 열유체연구실

기계적 성질을 갖는 기계부품으로 그 사용범위가 점차 확대 되어가고 있다[3~5]. 최근의 구조공학용 세라믹부품은 고온강도가 우수하고 높은 내부식성 뿐만아니라 강도, 인성에 있어서도 기존의 금속재료에 결코 뒤지지 않아 고성능기계를 제작함에 있어 필수적인 요소가 되고 있다. 따라서 현재 구조용 세라믹이 활발하게 응용되지 못하는 가장 큰 요인은 재료의 취성뿐만 아니라 성형, 탈지, 소결등 주로 생산공정의 어려움으로 인하여 생산단가가 비싸지기 때문이라 할 수 있다. 구조용 세라믹은 극한상황에서 본래의 기능을 발휘하기 위하여 복잡한 형상에[6] 매우 높은 정밀도를 지녀야하고 부품의 균일성이 보장되어야 한다. 그러나 이들 세라믹 부품은 경도가 높아 기계가공이 어려우므로 최종 부품의 정밀도를 직접 조정하기 곤란하고 기계가공을 한다하여도 그 비용이 매우 비싸다. 결국 성형시에 탈지, 소결에 대한 수축율을 예측하여 원하는 수치와 가장 가까운 부품이 생산되도록 성형하여야 한다. 그렇지만 탈지공정시에는 전체체적의 40~50%에 해당하는 결합제가 빠져나가므로 정확한 수축율을 계산하기 어려울뿐만 아니라 부품의 변형, 균열등 결함이 발생하기 쉽고 공정에 매우 장시간이 소요된다. 탈지공정의 안정성을 높히고 공정시간을 단축하기 위해서는 세라믹입자의 충진비율, 즉 세라믹체적비(ceramic volume fraction)를 높혀 상대적으로 빠져 나오는 결합제(binder)양을 적게 하여야 하는데 세라믹체적비를 높히려면 세라믹입자와 혼련이 잘 이루어 지도록 이상적인 조성의 결합제를 조제하여야 하고 혼합체의 유동특성에 관한 다각적인 연구가 필요하다. 세라믹 사출성형(Ceramic Injection Molding: CIM)은 높은 생산성과 더불어 입자만 사용하는 기존의 성형법에 비해 보다 정밀하고 복잡한 형상의 부품을 생산할 수 있으며 성형후 기계가공이 필요치 않을 만큼 완전한 성형물을 생산할 수 있다. 또한 대량생산을 통하여 개발비 상승에 따른 생산비용을 절감할 수도 있다. 다만 세라믹 사출성형은 사출이 이루어지기 위하여 다량의 결합제를 포함하여야 하며 이들 결합제와 세라믹입자들간의 젖음특성(wetting characteristics) 및 혼련성에 대한 문제, 다량의 결합제를 제거하기 위해 탈지공정시 장시간이 소요되는 문제, 또한 장비에 소요되는 비용이 크기 때문에 선불리 투자할 수 없는 점등이 단점으로 지적되고 있다.

1.2 세라믹재료의 사출성형공정

(1) 기본 공정

Fig. 1에 세라믹 사출성형의 기본공정[7]을 도시하였다. 먼저 부품의 기계적성질을 충족시킬 수 있는 화인세라믹분말(fine ceramic powder)을 선택하여 유기결합체 및 첨가제(additive)와 함께 고온에서 혼련(blending)*시킨다. 균일하게 혼련된 혼합체**를 상온까지 냉각시킨 후 사출이 가능하도록 잘게 파쇄하여(pelletizing) 만들어진 펠렛을 이용하여 사출성형(injection molding)을 한다. 성형된 기계요소를 탈지로(debinding furnace)에 넣고 서서히 가열하여 유기결합제성분을 서서히 제거시킨다(debinding). 유기결합제 성분이 모두 증발, 또는 산화되어 성형된 세라믹만 남게되면 소결온도까지 온도를 상승시켜 소결을 행한다(sintering). 부품 정밀도가 요구되는 경우 기계가공을 하여 최종부품을 생산한다(finishing).

(2) 사출조건

세라믹 사출성형에는 고온에서 혼련된 유동특성이 매우 중요하다. 혼합체의 유동특성은 혼련성과 사출성형성으로 대별하여 전자는 입자와 결합제간의 젖음특성, 결합제의 점도, 세라믹분말의 입자응집(agglomerate)등에 관련되고, 후자는 혼합체의 점도, 입자와 결합제와의 구성비, 성형물의 기계적

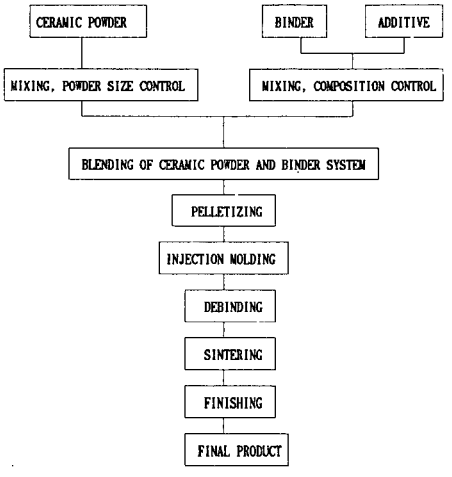


Fig. 1 Ceramic injection molding process

*혼련(blending) : "으깬다", "반죽한다"는 의미가 포함된 혼합(mixing)과정

**혼합체(mixture) : 혼련으로 생성된 물질

성질등에 관련된다. 유기결합제의 점도가 낮으면 혼련성은 어느정도 양호해지나 사출성형시 결합제와 세라믹입자의 분리(separation)가 일어나고 결합제 제거시에 성형물의 형상을 유지하기 어렵다. 유기결합제의 점도가 너무 높으면 입자의 확산이 이루어지지 않아 혼련성을 떨어뜨리고 설사 혼련이 된다 하여도 혼합체의 점도가 극단적으로 증대하여 사출이 불가능해진다. 혼합체는 적절한 고온점도를 지녀야하며 젖음특성, 입자응집 등이 해결된 상태에서 만족할 만한 유동이 이루어지려면 전단변형률속도가 100~1000(1/sec)에서 점도가 1000Pa.s (10,000poise)이하이어야 하며, 전단변형률속도는 경우에 따라 10000(1/sec)까지 올라가기도 한다[8].

1.3 세라믹 사출성형의 주요변수

(1) 세라믹 입자

세라믹 사출성형에는 대부분의 공업용 화인세라믹이 사용될 수 있으며 입자모양이 둥근 것이라야 결합제와의 젖음특성을 높힐 수 있고 혼련에도 유리하며 탈지, 소결시 양호한 결과를 얻을 수 있다. 즉, 동일 크기의 입자를 사용할 경우 비표면적(specific surface)이 작은 세라믹입자가 젖음효율이 좋으며 분산도 용이하고 탈지시 균일한 가스 배출통로를 만들어 줄 수 있다. 특히 소결시에는 균일한 목생성(neck formation)과 입자조밀화(densification)를 유도하여 불균일 수축을 방지하고 폐기공(trapped air)의 비율을 줄일 수 있다. 공업용으로 쓰이는 다공질의 비표면적이 매우 큰 입자는 결합제를 입자가 흡수하므로 좋지않다. 또한 입자모양이 동일한 경우 입자크기의 분포는 단일크기의 입자(mono phase)만을 사용하는 것보다 여러가지 크기의 입자가 혼합되어 있는 것(multi hpase)이 세라믹체적비를 높힐 수 있어서 유리하다[9]. 입자크기는 너무 작으면 입자주위에 결합제의 부동표층(immobile layer)을 형성하여 충진효율을 떨어뜨린다[10].

(2) 유기결합제

세라믹사출성형에 사용되는 유기결합제는 그 자체가 고온에서 어느정도 용융점도를 지녀야 사출이 가능하고, 탈지공정시 형상을 유지할 수 있도록 고온형상 유지성이 있어야 하고 외력에 견딜만한 강도로 세라믹입자들을 결속시킬 수 있어야 한다. 또한 사용하는 세라믹입자와 적합성(compatibility)이 있어 결합제의 흡착이 용이하도록 하여야 한다. 이들 유기결합제의 점도는 혼합체의 점도에 직접 영향을 미치므로 사출 가능한 최적의 결합제조성을 구하여야 하며 결합제는 크게 다음 4종류로 구분할 수있다[11].

(가) 주결합제(major binder)성분 : 최종결합제 성질을 결정하는 물질.

(나) 부결합제(minor binder)성분 : 주로 저분자량 열가소성고분자(thermo-plastic)나 기름(oil)이 사용되는데 탈지공정의 초기에 빠져나와 배출통로를 만들어 줌으로써 다른 성분의 이탈을 돕는다. 전체 결합제의 25%정도만 부결합제로써 제거하면 나머지는 어렵지 않게 이탈이됨.

(다) 가소제(plasticiser) : 결합제의 유동성을 향상시킴.

(라) 가공조제(processing aids) : 주로 세라믹분말에 계면활성제로 작용하여 젖음특성을 증대시킴.

Bailey[12]의 특허에 의하면 결합제의 양은 체적비율로 입자 사이 공간의 102~115%이상이어야 한다.

(3) 혼합체의 유동특성

세라믹 사출성형에는 성형성을 좋게하고 탈지시 부품이 허물어지는 것을 방지하기 위하여 점도가 높은 결합제를 사용하는데, 여기에 화인세라믹 분말이 첨가되면 혼합체의 점도는 급격히 증가하며 또한 결합제의 점도가 비교적 낮을 경우에도 세라믹 체적비가 50%이상이 되면 세라믹입자의 마찰, 충돌로 인하여 점도가 급격히 증가한다[13]. 이론상 크기가 균일한 구형입자의 최대 충진율은 FCC(면심입방체) 구조로 정열되었을 때 체적비로 약 74%이며, 일반적으로 세라믹체적비가 커질수록 점도가 높아진다. 그러나 탈지공정시 결합체 추출로 인한 심한 수축이나 내부 증기압으로 형상이 파괴되는 것을 방지하고 장시간 소요되는 탈지 공정시간을 단축시키려면 세라믹 체적비를 크게하여 상대적으로 추출될 결합제의 양을 작게하는 것이 유리하다. 혼합체 유동성 면에서 사출성형만을 고려하면 탈지공정이 어려워지고 탈지공정을 고려하면 사출성형이 어려워지는 문제가 발생하므로 절충적인 측면에서 정확한 조성의 혼합체 구성비를 찾아내어야 하며 조제된 혼합체의 탈지특성에 알맞는 탈지공정을 행하는 것이 세라믹 사출성형의 성패를 좌우할 수 있다.

(4) 혼합체의 혼련성

혼련은 세라믹 사출성형에 있어서 매우 중요한 공정으로 세라믹입자가 결합제속에 균일하게 분산

되어 있지 않고 미시적 입자응집(agglomerate)이나 거시적 편석(segregation)이 있다면 탈지, 소결시 불균일 수축으로 인해 심각한 문제를 야기시킨다. 세라믹입자뿐만 아니라 점도가 매우 높은 주결합체 성분도 점도가 낮은 부결합재 성분과 적합성이 좋지 않으면 주결합제 성분의 뭉침이 발생하므로 주결합제와 부결합제간의 상호 적합성을 고려하여 혼련이 이루어 지도록 하여야 하며 경우에 따라서는 먼저 주결합제와 부결합제를 충분히 혼합한 후 세라믹 입자를 첨가하도록 하여야 한다. 혼련은 크게 분포혼합(distributive mixing)과 분산혼합(dispersive mixing)으로 구분되는데[14] 분포혼합은 입자간의 접촉면을 넓혀가는 과정으로 혼합체의 변형율속도(strain rate)에 관계되며 분산혼합은 입자간의 응집력을 깨는 과정으로 혼합체에 가해지는 전단응력에 관계된다. 세라믹입자와 결합제간의 혼련에 있어서는 분포혼합은 물론 분산혼합까지 골고루 이루어져야 하며 세라믹입자가 매우 미세하여 응집력이 강하고 또한 점도가 높은 결합제 내에서 확산이 자유롭지 못하므로 분산혼합의 여부가 혼련의 성패를 좌우한다고 할 수 있다[14]. 따라서 혼련에 사용되는 장치(blending device)는 혼합체에 충분한 전단응력을 가할 수 있는 것이어야 하고 이러한 극심한 부하에 견딜 수 있는 것이어야 한다. 혼련을 잘 이루려면 혼련장비에 의한 강제적인 혼련만으로는 미세한 입자를 충분히 분산시킬 수 없고, 세라믹입자와 결합제간의 젖음이 잘 이루어져야 입자의 분산이 가능하다. 세라믹입자와 결합제간의 젖음을 촉진시키려면, 이들 경계면의 표면활성화가 필요하며 계면활성제(surface active agent)를 첨가하여 흡착률을 증가시킨다.

(5) 성형물의 기계적 성질

사출성형에 의하여 완성된 성형물의 기계적성질 또한 반드시 고려되어야 할 문제이다. 성형에 사용된 혼합체는 성형후 실온에서 형상유지가 가능하여야 하며 반출핀(ejector pin)의 충격이나 취출시 외력에 저항하여 형상이 찌그러지지 않을만한 강도를 지녀야 한다. 따라서 세라믹 부품 생산에 종종 사용되는 휘발성기름등 실온에서 강도를 유지할 수 없는 결합제는 사출성형에 적합하지 않는다.

(6) 결합제 제거작업(탈지공정)

탈지공정은 사출성형을 이용한 세라믹의 생산공정중 가장 오랜시간이 요구되며 또한 매우 민감하여 세심한 주의가 요구되는 공정이다. 일반적으로 탈지로(debinding furnace)속에 성형시편을 넣고 아주 서서히 온도를 상승시켜 결합제 성분을 침투, 확산, 또는 산화에 의해 제거시킨다. 탈지공정은 크게 열분해(thermal degradation)[15]와 산화분해(oxidation degradation)[16]로 대별될 수 있다. 열분해는 결합제의 융점부근에서 가열속도를 매우 느리게 하여 성형물이 허물어지지 않도록 서서히 결합제를 뽑아내는 방법으로, 온도조절이 정확히 이루어지지 않을 경우 좁은 온도구간에서 높은 증기압이 발생하여 부품의 형상이 허물어진다. 따라서 열분해시에는 분자량이 서로 다른 고분자들을 혼합하여 분해증기압이 일정구간에 집중되지 않도록 하여야 하며 넓은 온도범위에 걸쳐 각 고분자들의 비등점이 분산되어 있어야 한다[17]. 또한 유동성이 좋은 결합제 성분을 포함하여 모세관작용(capillary action), 침투(permeation), 확산(diffusion) 등의 작용이 원활하게 이루어지도록 하여야 한다. 산화분해는 고온하에서 결합제를 산화시키는 방법으로 부품의 표면에서부터 일어나므로 두께가 250μm이상이 되면 산소분압을 조절하여 확산조절(diffusion control)을 하여야 한다[18]. 일반적으로 공기중에서 결합제를 제거하면 열분해와 산화분해가 함께 일어나게 되므로 부품의 경화가 일어나는 산화분해가 완전히 이루어지기 전에 열분해가 충분히 일어나도록 하여야 한다.

(7) 소결

소결은 세라믹부품의 최종 성질을 결정하는 중요한 단계로 입자조밀화, 재결정, 결정립성장의 단계를 거치는데 미세한 결정구조가 바람직하며 소결시간이 짧으면 소결밀도를 떨어뜨리게되고 너무 길게 하면 결정립이 커져 기계적강도를 떨어뜨리므로 최종밀도에 이르면 소결을 멈추도록 한다. 소결시에는 결정립 성자억제제를 첨가하여 미세구조가 되도록 유도하며 공기중에서 얻을 수 있는 최대밀도는 폐기공(trapped air)으로 인하여 이론밀도의 99% 정도가 된다.

1.4 실험 목표

본 논문에서는 세라믹 기계요소를 생산하기 위한 기초연구로서, 세라믹 사출성형에 대한 기본적인 가공조건과 여러변수들을 고찰하고 가능한한 최대의 세라믹체적비를 갖고 세라믹입자와 완벽한 융합을 이룰수 있는 최적의 결합제 구성과 세라믹입자의 충진비율에 따른 혼합체(mixture)의 유동특성

을 규명하여 사출성형의 적부를 판별함과 동시에 그 혼련된 상태를 고찰하여 이후의 공정에서 불균일에 의한 결함이 발생하지 않도록 정확한 성형조건을 제시하고자 한다. 또한 사출성형에 가장 적절한 혼합체를 선정하여 탈지공정 및 소결을 행하고 각 공정에서의 부품의 수축률 및 결함을 관찰하여 그 결함의 원인 및 제거방법에 대하여 논의할 것이다. 본 논문에서 제시한 각 공정 및 고찰은 중요한 모든 변수들의 경향 및 특성을 다루었으며 정밀한 세라믹부품의 신속한 생산을 위한 기초 연구로서 실제 산업체에 응용될 수 있을 것으로 사료된다.

2. 본 론

2.1 수축에 대한 이론

탈지 및 소결시에 성형물은 심한 수축을 수반하게 되는데 정밀기계요소의 제작을 위하여 이들의 수축정도를 예측할 필요가 있다. 본 논문에서는 간단한 해석적 모델을 통하여 탈지, 소결시의 최대선형수축 한계를 구하고 그 결과로 최종수축률을 구하여 실험치와 비교하였다. Fig. 2에 탈지, 소결시에 수축양상을 도시하였다.

(1) 탈지공정시의 최대선형수축률

혼련시 첨가된 결합제의 양은 알루미나 입자들 사이의 공간(이론상 FCC 구조일때 약 24vol%)보다 더 많은 양이 첨가되므로 입자응집이 없다고 가정하면 알루미나 입자들은 서로 접하여있지 않고 서로 떨어진 상태로 존재하게 된다. 또한 알루미나 입자는 매우 미세하므로 결합제와 일단 흡착하게 되면 입자 주위에 일정두께의 부동표층(immobile layer)을 형성하게 되고 이 부동표층은 입자에 밀착되어 유동하므로 외관상으로는 입자크기가 커진

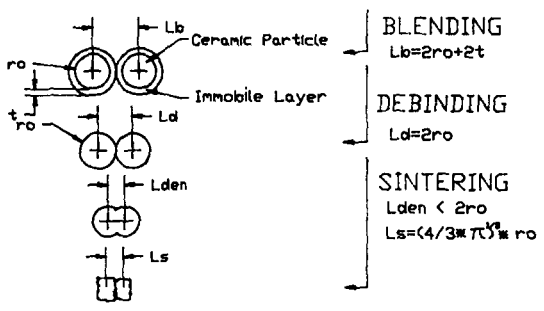


Fig. 2 Shrinkage mechanism

것과 같은 거동을 하게된다. 따라서 성형품내의 입자들이 고르게 분포되어 있다고 하면 이 부동표층의 두께를 계산할 수 있다. 탈지후 목생성이 이루어진 부품에서는 부동표층 두께만큼 수축이 발생할 것이고 이 값은 입자들이 일렬로 정열되어 있을때의 길이방향 수축률이므로 부동표층의 두께가 일정하다면 입자배열에 관계없이발생가능한 최대 선형수축률이 된다. 입자배열이 FCC*구조라 가정하고 평균입자 반경을 $ro(0.25\mu m)$, 부동표층의 두께를 t라 하면 단위 체적당 알루미나의 충진률 PFm은 다음 같이 표현된다.

$$PFm=\frac{0.7405ro^3}{(ro+t)^3} \tag{1}$$

부동표중 t에 대하여 전개하면

$$t=ro\left(\sqrt[3]{\left(\frac{0.7405}{PFm}-1\right)}\right) \tag{2}$$

목생성이 이루어져 부동표층이 제거되면 입자 배열방향의 탈지최대선형수축률 Sd는 아래와 같이 표시된다.

$$Sd=\frac{\text{성형물 길이}-\text{탈지후 길이}}{\text{성형물 길이}}$$

$$=1-\frac{\text{탈지후 길이}}{\text{성형물 길이}}$$

$$=1-\sqrt[3]{\left(\frac{PFm}{0.7405}\right)} \tag{3}$$

윗식에서 보듯이 최대선형수축률은 입자크기에는 무관하고 입자충진률 PFm에만 관계된 식으로 표현된다.

(2) 소결시의 최대선형 수축률

목생성이 이루어진 상태에서 소결을 행하면 재결정과정에서 입자사이의 공간은 거의 메워지고 그에 해당하는 부피만큼 수축을 수반하게 된다. 그리고 공기중에서 얻을 수 있는 최대가능밀도를 이론밀도의 99%라 하고 목생성시 이론적 입자충진률을 $PFth$라 하면 최대가능밀도는 $0.99PFth$가 된다. 따라서 소결 최대선형 수축률 Ss는

$$Ss=\frac{\text{탈지후 길이}-\text{소결후 길이}}{\text{탈지후 길이}}$$

$$=1-\frac{\text{소결후 길이}}{\text{탈지후 길이}}=1-\sqrt[3]{(0.99PFth)} \tag{4}$$

가 되고 목생성 입자구조는 단순입방체(simple cubic)일때 최대소결수축이 발생하며 이때 $PFth$는 0.52가 된다.

*FFC 구조로 배열 되었을 때 부동표층의 두께가 가장 두꺼워지고 따라서 수축도 가장 커짐

(3) 성형물에 대한 최종 소결물의 최대 선형수축률

수축은 결과적으로 최종형상의 수축률을 구하기 위한 것이므로 탈지, 소결시의 최대 선형수축률을 포함한 Sp를 다음과 같이 구하여 최종 수축률의 최대한계를 결정한다.

$$Sp=\frac{\text{성형물 길이}-\text{소결후 길이}}{\text{성형물 길이}}$$
$$=1-\frac{\text{소결후 길이}}{\text{성형물 길이}}$$
$$=1-\frac{\text{탈지후 길이}}{\text{성형물 길이}}\cdot\frac{\text{소결후 길이}}{\text{탈지후 길이}}$$
$$=1-(1-Sd)(1-Ss) \quad (5)$$

2.2 실험재료 및 실험적 접근방법

(1) 실험재료

본 실험에는 고순도(99%) 알루미나입자를 사용하였고 평균직경 5μm의 단일크기의 입자를 사용하였으며 비표면적이 6~10m^2/g으로 입자모양이 비교적 둥근것을 사용하였다. 유기결합제는 주결합제로 LDPE(low density polyethylene), 부결합제로 PE 왁스(ployethylene was)[19], 가소제로는 글리세린(glycerine), 가공조제로는 스테아린산(stearic acid)[20]과 올레인산(oleic acid)을 사용하였는데 LDPE와 PE 왁스는 같은 폴리에틸렌(polyethylene) 계통이므로 적합성이 좋고 용융점도, 선강도(green strength)등의 면에서 사출에 유리한 성질을 지니고 있으며 또한 LDPE와 PE 왁스의 구성비를 조절함으로써 유기결합제의 점도를 조절할 수 있으므로 이들 두성분의 구성비를 조절하여 사출성형에 적합한 혼합체를 조제하였다. Table 1에 실험재료의 물성을 표시하였다.

(2) 결합제와 혼합체의 유동특성

본 실험에 사용된 LDPE(융점 113°C)는 180°C에서 100 1/sec의 전단응력이 가해질 때 약 380 Pa.s의 상당히 높은 용융점도를 가지고 있어서 LDPE만으로는 알루미나입자와 젖음은 물론 강제적인 확산도 이루어지지 않으며 혼련을 이룰 수 없고 두상(phase)이 따라 존재하게 된다. PE 왁스는 용융점도가 낮고 젖음특성도 우수하여 결합제중에 포함되는 비율이 클수록 혼련에 유리하며 세라믹체적비를 높힐 수 있으나 PE 왁스만으로는 성형물의 선강도가 약하고 결합제의 점성이 너무 낮아 결합제와 세라믹입자가 분리될 수 있으므로 사출에는 적합하지 않다. 따라서 이들 LDPE와 PE 왁스를 적절하게 혼합하여 결합제를 조제하면 어느정도 세라믹체적비를 높힐 수 있고 점도, 성형물의 강도등의 면에서도 사출성형에 적절한 성질을 갖는 혼합체를 준비할 수 있다. 따라서 사출성형에 적절한 혼합체를 준비하기 위하여 먼저 본 실험에서는 각 조성의 혼합체에 대하여 혼련이 이루어질 수 있는 세라믹체적비의 한계를 구하였다. 즉, 결합제의 조성을 일정하게 하고 조금씩 알루미나입자를 첨가하여 그 결합제 조성에서 혼련이 이루어질 수 있는 최대 세라믹충진률을 구하였다. 또한 결합제의 조성(LDPE와 PE 왁스의 구성비)을 변화시켜가며 실험을 반복하여 최종적으로 5종류의 결합제와 그 결

Table 1 Physical Properties of materials used in experiment

(1) Alumina

Composition (%)	TiO_2	Approx. 0.005
	*L.O.I.	Approx. 0.7
	Fe2O3	0.01~0.03
	SiO2	<0.1
	Na2O	Max. 0.1
	Al2O3	<99
Mean particle size (μm)		0.5
Specific surfice (BET)		6~10(m^2/g)
Bulk Density (kg/m^3)		Approx. 1000
Density (g/cm^3)		Approx. 3.95

*L.O.I. : Loss on Ignition

(2) Low density polyethylene (LDPE)

Melt index (g/10min)	24.0
Density, 23°C (g/cc)	0.915
Tensile strength (kg/cm^2)	90.0
Elongation (%)	500.0
Vicat softening point (°C)	82.0
Shrinkage (cm/cm)	0.01~0.025

(3) Polyethylene wax (PE. wax)

Density (25°C)	Softening point (°C)	Melting viscosity (cps)	Mean molecular weight
0.916	105	200	1700

합제의 조성에 충진될 수 있는 5종류의 혼합체를 선정, 실험하였으며 이들 결합제와 혼합체들에 대한 유동특성 및 사출성형등에 대하여 보다 세부적인 실험을 행하였다. 유기결합제의 유동특성은 연속적인 전단응력 곡선을 얻어낼 수 있는 회전형점도계(rotory type rheometer)인 HAAKE RV-100M 506을 이용하여 측정하였으며 분해(degradation)가 일어나지 않은 온도범위에서 전단변형률속도에 대한 전단응력거동을 측정하였고 지수함수모델(power law model)[21]을 적용하여 전단변형률속도에 대한 점성거동을 구하였다. 지수함수모델은 고분자재료의 유동특성을 표시하는데 주로 사용되는 모델로 다음과 같이 표시된다.

$$\text{SHEAR STRESS} = m|\text{SHEAR RATE}|^n \quad (6)$$

여기서 m, n은 실험에 의해 결정되는 상수이고 따라서 점도는 다음과 같이 표시된다.

$$\text{VISCOSITY} = m|\text{SHEAR RATE}|^{n-1} \quad (7)$$

이들 유기결합제를 포함한 혼합체에 대하여도 HAAKE점도계를 이용하여 연속적인 전단 응력 거동을 측정하였는데 이와같은 고점도 매개체에 과밀충진된 체계에 대한 거동은 일반 고분자유변학(polymer rheology)에 거론되는 모델등을 적용할 수 없음은 물론 서스펜젼 레올러지(suspension rheology)에서도 정확히 규명된 연구가 없는 실정이다[22~24]. 따라서 혼합체는 실험을 통하여 그 일반적인 경향만 관찰하고 실제 점도는 사출기 노즐부에서와 유사한 유동을 이루는 모세관형(capillary type)점도계를 이용하여 측정하였으며 모세관형 점도계는 회전형 점도계와 같이 연속적인 결과를 얻을 수 없어 혼합체의 거동을 관찰하기는 어렵지만 회전형 점도계에서와 같이 회전체(rotor)와 시료간에 왁스 막을 생성하지 않고 시료 전체의 벌크(bulk)유동을 유발시키므로 정확한 점도를 측정할 수 있다.

(3) 혼련 및 혼련장비

혼련을 위하여 제작된 장비가 Fig. 3에 도시되어 있으며 회전축을 중심으로 경사진 3개의 블레이드(blade) 중 3번 블레이드가 컨테이너 벽면과의 사이에서 전단응력을 유발시키며 1번, 2번 블레이드는 혼합체를 3번 블레이드 위치로 밀어내어 분포혼합을 유발시킨다. 전단응력이 가해진 혼합체는 1,2번 블레이드 위치에 있던 혼합체에 밀려 컨테이너 벽면을 따라 상승하다가 중력 또는 블레이드 지지판에 의해 컨테어너 중앙부로 다시 떨어지게 된다.

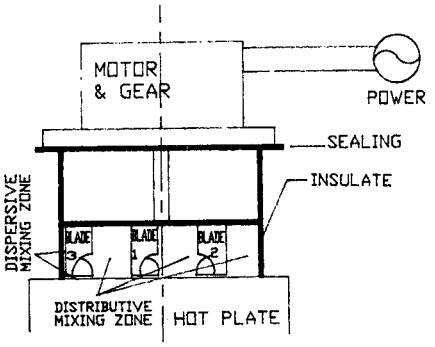


Fig. 3 Mixing motion illustration

3번 블레이드 끝단과 컨테이너 사이의 틈새는 1~2 mm정도로 하였는데 실제 혼련시에는 약간 뒤로 밀려 조금 커지게 된다. 컨테이너에는 단열을 하여 혼합체의 온도분포를 균일하게 하고 열전대(thermo-couple)를 붙여 온도를 측정하였으며 모터는 35W교류모터에 감속기어를 설치하여 힘을 증폭하였고 국부적인 분산혼합만 일어날 경우에 대비하여 역회전도 가능토록 제작하였다. 혼련시간은 약 1시간 정도이고 혼련온도는 170°C~200°C사이에서 행하였으며 혼합체의 총 체적(total volume)이 80cc ~110cc 사이로 하여 무리한 하중이 걸리지 않도록 하였다. 또한 시료는 체적기준으로 함량을 결정하였으므로 각 구성 성분의 밀도를 고려하여 그 체적에 대응하는 질량을 환산하고 천칭을 이용하여 1 mg까지 측정하여 실험하였다.

(4) 입자 분포의 균일성 판별

전 단계에서 행한 혼련에 대하여 그 혼련의 균일성 여부에 대한 판단은 크게 두가지로 나누어 행하였는데, 하나는 혼합체의 TGA(Thermo-Gravimetric Analysis)에 의하여 거시적 편석 또는 결합제편석등을 판별하였고, 다른 하나는 결합제를 완전히 제거한후 목생성(neck formation)이 이루어진 탈지부품을 SEM으로 관찰하여 미시적 입자응집이 없는지 여부를 판단하였다. 전자의 경우 혼합체에 대하여 TGA를 행하면 분해될 수 있는 유기물질은 다 분해되고 최종적으로 알루미나 입자만 남게되므로 실험전 시료의 무게와 실험후 알루미나 무게와의 차이가 그 시료에 포함된 유기물질의 무게가 된다. 따라서 혼합체에 혼련이 혼련이 충분히 이루어졌다면 TGA에서 분해된 유기물질의 무게비와 혼합체 조제당시 첨가한 전체 혼합

체중 유기결합제의 무게비와 일치하여야 할 것이다. 또한 본 실험의 결합제 성분 중 LDPE는 매우 점도가 높아 PE 왁스와 잘 섞이지 않으므로 펠렛형 LDPE덩어리가 먼저 용융된 PE 왁스속에서 부유하게 되는 수가 있는데 이렇게 되면 세라믹입자가 침투하지 못하여 혼합체 중에 LDPE덩어리를 남기게 된다. 이것은 거시적인 결합제 응집에 속하는 것으로 혼합체에 전단응력을 충분히 가하여 없앨 수가 있는데 혼합체 조제당시에는 육안으로 판단할 수 없으므로 본 실험에서는 TGA를 통하여 그 편석여부를 판단하였다. 후자의 세라믹입자 응집은 결합제가 완전히 제거된 탈지부품을 약 1150°C까지 온도를 올려 알루미나 입자의 목생성이 이루어지게 하고 전자현미경을 통하여 입자응집을 직접 관찰하였다.

(5) 시편성형

전 단계에서 행한 혼합체의 유동성을 토대로 사출에 적절한 점도를 지니고 성형물의 강도면에서나 탈지공정의 측면에서나 합당하다고 판정되는 2종류의 혼합체를 선정하여 실제 사출성형에서와 유사한 조건(온도, 압력)으로 압축성형을 하여 시편을 제작하였다. 실제 혼합체를 펠렛화하여 사출성형기에 넣고 사출을 하여야 하지만 막대한 실험 비용과 사출기의 마멸등 손실을 감수하여야 하므로 예비실험으로서는 적합하지 못하다. 본 실험에서 제작된 혼합체는 사출성형에 적합한 점도를 갖도록 조성을 조절하였으므로 사출성형에 대한 기계 자체의 문제(노즐, 금형의 마멸등)를 제외하면 사출이 가능하리라 생각한다. 압축성형온도는 160~200°C이고 하중은 3ton을 작용시켰는데 시편 단면적이 3.42 cm^2이므로 작용압력은 877kg/cm^2이 된다. 시편의 모양 및 치수는 Fig. 4와 같으며 내·외직경(IO, DO)은 일정하지만 높이 (height)는 매 성형시마다 약간씩 차이가 나게된다.

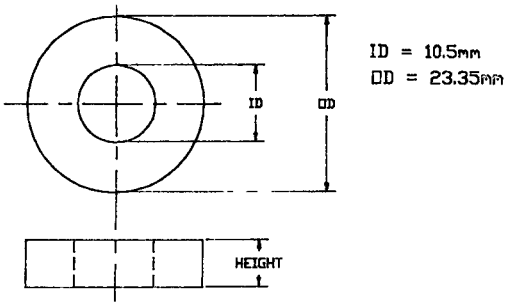


Fig. 4 Compression molding specimen

(6) 사출성형물의 경도

본 실험에 사용된 LDPE와 PE 왁스는 모두 상온에서 형상 유지가 가능하나 이들은 재료 특성상 단독으로는 결합제로 사용되지 못하고 적절히 섞어 사용하는데 그 조성에 따라 또한 그 조성에 충진되는 세라믹체적비에 따라 성형물의 기계적성질이 변하게 된다. 따라서 본 실험에서는 혼련이 잘 이루어지면서도 충분한 경도(hardness)와 인성(toughness)을 지닌 성형물을 제작하기 위하여 LDPE와 PE 왁스 또한 알루미나의 조성을 각각 달리 할 경우의 각 성형시편에 대하여 비커스경도계로 성형물의 경도를 측정하여 이들 조성에 따른 변화를 관찰하였다. 비커스경도계의 다이아몬드형 자국은 탄소성재료에서 탄성회복(elastic recovery)이 발생하여 하중을 제거하면 자국이 작아지므로 실제보다 경도가 큰 값을 나타내게 된다. 따라서 각 성형시편의 정확한 경도값을 측정하기는 어려우나 LDPE가 많을수록 탄성회복이 커지므로 스프링백 효과가 크다는점을 고려하여 성형물의 조성에 따른 성질들을 비교하여 보았다.

(7) 결합제 제거

본 실험에서는 LDPE와 PE 왁스를 섞어 사용하여 분해되는 온도구간이 넓어지도록 하였으며 PE 왁스는 낮은 온도구간에서 분해되어 후에 LDPE가 분해되어 빠져나갈 통로를 마련해 줄 수 있도록 하였다. 그리고 실제로 각 온도에서 어느 정도 분해가 이루어지는가를 판단하기 위하여 최종적으로 선택된 2종류의 성형시편에 대하여 TGA와 DTA (Differential Thermal Analysis)를 실시하여 온도상승에 따른 결합제 추출경향을 관찰하고 TGA를 시간미분하여 각 온도에서의 결합제 추출률을 구하였다. TGA, DTA의 조건은 공기분위기에서 온도상승률 1°C/min으로 600°C까지 실험하였으며 실험에는 입자직경 2mm미만의 혼합체 펠렛을 사용하였다. 또한 결합제추출률은 실제 성형물의 탈지에 있어서 중요한 결합제 추출거동을 제공하므로 이를 기초로 실제 탈지공정시 각 온도구간에서의 온도상승속도를 조절하여 실패 위험부담을 줄이고 신속하게 이루어질 수 있도록 하였다.

(8) 소결

탈지로에서 목생성이 이루어진 부품을 소결로에서 소결하여 최종부품을 생산하였다. 소결은 1600°

Table 2 Mixing quality of various mixture for CIM.

*A : L : W	Content, volume(cc)/Mass(g)				
	Total	Alumina	LDPE	PE.Wax	Mixing quality
50 : 0 : 50	80/194.64	40/158	-	40/36.64	○
50 : 20 : 30	80/194.62	40/158	16/14.64	24/21.98	▲
60 : 15 : 25	80/218.9	48/189.6	12/10.98	20/18.32	×
65 : 0 : 35	91.4/263.93	59.4/234.63	-	32/29.3	▲
60 : 10 : 30	110/301	66/260.7	11/10.07	33/30.23	▲
55 : 15 : 30	66.87/169.39	35.64/140.78	10.73/9.82	20.5/18.79	▲

○ : Excellent ▲ : Good × : Impossible to mix

*A : L : W = Alumina : LDPE : PE. Wax (volume fraction)

C에서 2시간동안 소결하여 그 미세구조를 전자현미경으로 관찰하여 결정립이 성장된 모양을 관찰하고 조밀하게 소결이 이루어졌는지를 판별하였다.

2.3 실험결과 및 고찰

(1) 결합제와 혼합체의 유동특성

혼련에 대한 한계치를 결정하기 위하여 혼련장치 내에서의 혼합체의 혼합성능을 관측한 결과가 Table 2와 같다. PE 왁스만을 매개체로 할 경우 혼합성이 매우 우수하며 세라믹체적비를 65vol까지 올릴수 있었다. 그러나 LDP를 첨가함에 따라 혼합이 어려워지고 세라믹 체적비 60vol%를 유지하려면 LDPE는 약 10vol% 정도만 가능하였다. 또한 세라믹체적비를 50vol%로 한다 하여도 LDPE의 함량은 20vol%를 초과할 수 없었다. 원래 혼련실험에서의 목표는 세라믹체적비 60vol% 이상에서 결합제 제거시 초기에 빠져 나올 수 있는 부결합제 성분을 25vol% 정도 포함한 혼합체를 결정하는 것이었는데 시험결과 PE 왁스는 30vol%이상 첨가되어야 원활히 혼합을 이룰 수 있었다. 보다 세부적인 실험을 위하여 앞의 결과를 기초로 5종류의 결합제와 그에 부합하는 혼합체를 선정하여 평가하였는데 선정기준은 혼합성이 좋은것, 세라믹체적비가 높은것, PE왁스의 함량이 낮은것, 또한 이들의 중간 조성을 택하였으며 선정된 혼합체의 조성 및 첨가제의 함량은 Table 3과 같다. Fig. 5에 실험적으로 측정한 각종 결합제들의 전단응력을 전단변형률속도에 대하여 식(6)의 지수함수 모델을 적용시켜

Table 3 Composition of selected binders and blends

Binder & blend No.	Binder content *(L:W)	Blend content **(A:L:W)	Ldpe fraction
#1	0 : 50	50 : 0 : 50	0
#2	10 : 30	60 : 10 : 30	0.25
#3	15 : 25	60 : 15 : 25	0.375
#4	10 : 40	50 : 10 : 40	0.2
#5	20 : 30	50 : 20 : 30	0.4

Volume of blend = 110cc
Stearic acid = 4.225cc(5g)
Glycerine = 2.0cc(2.52g)
Oleic acid = 1.0cc(0.89g)

* L:W = LDPE : PE. Wax(volume fraction)

**A:L:W = Alumina : LDPE : PE. Wax(volume fraction)

비교, 도시 하였으며 지수함수 모델의 실험상수는 Table 4와 같다. 실험결과를 전단변형률속도가 그리 크지 않은 범위에서 지수함수모델과 대체적으로 잘 일치 하였으며 식(7)에 대입하여 점도를 계산한 것이 Fig. 6과 같다. 혼합체의 전단응력거동을 측정한 결과를 Fig. 7에 도시하였는데 실험한 혼합체는 5종류의 혼합체중 비교적 점도가 낮은 blend #1 (A : L : W*=50 : 0 : 50)과 blend #2 그리고 참고

*A : L : W = Alumina : LDPE : PE Wax (Volume Fraction)

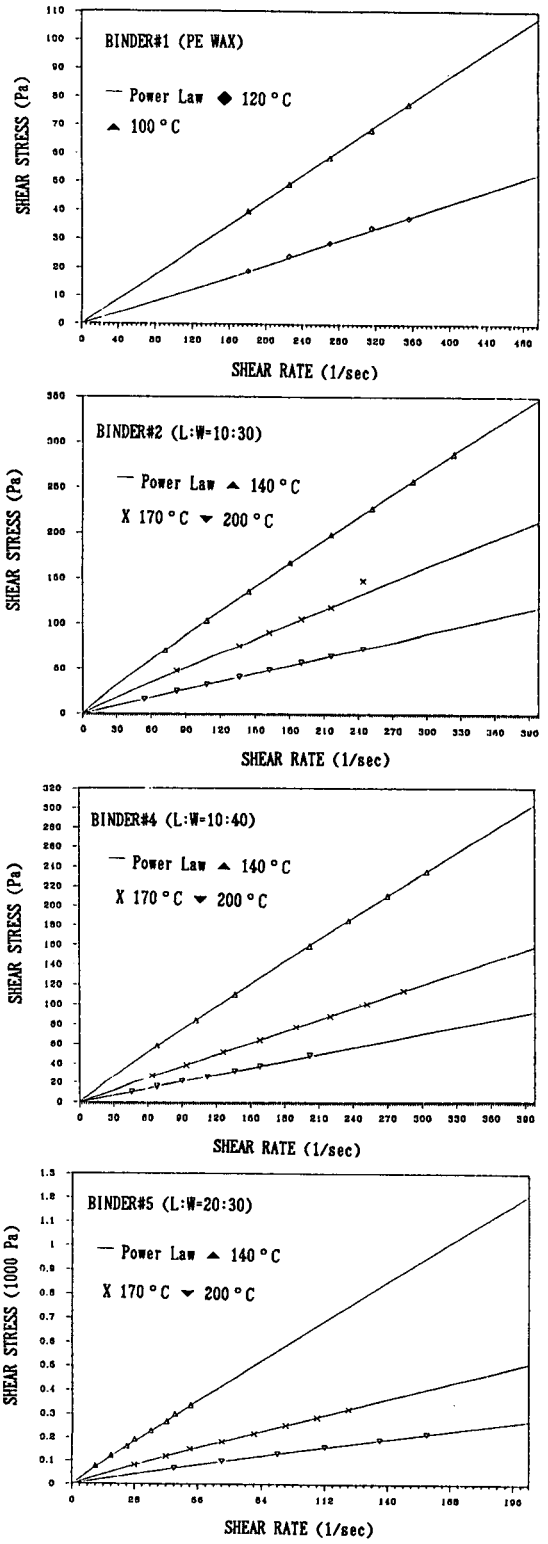


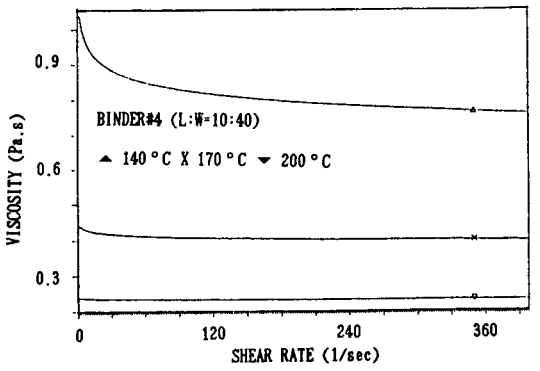
Fig. 5 Shear stress as a function of shear rate

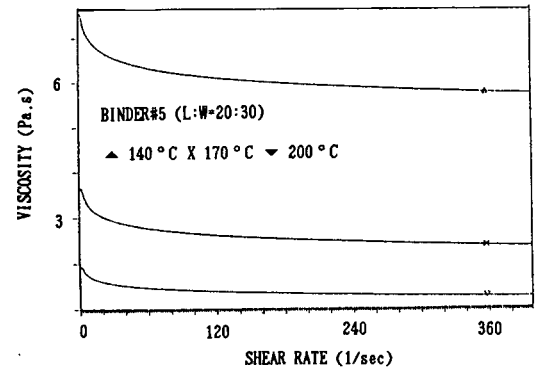
Table 4 Power law constants determined for tested binder systems

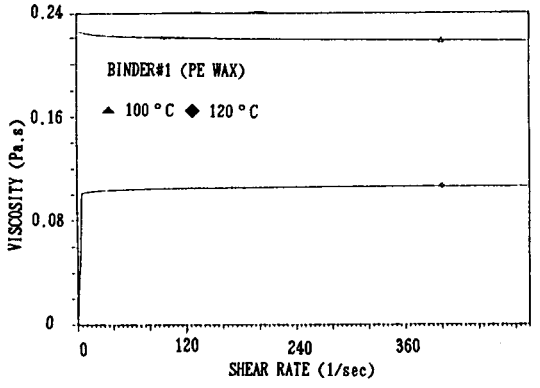
Binder type	Temp.(°C)	*m*	*n*
Binder #1 PE. Wax	100	0.2260	1.0004
	120	0.0888	1.9938
Binder #2 *L:W=10 : 30	140	1.3671	0.9250
	170	0.6618	0.9652
	200	0.2899	1.0000
Binder #3 L:W=15 : 25	140	4.3458	0.9118
	170	1.9250	0.9412
	200	0.9660	0.9522
Binder #4 L:W=10 : 40	140	1.1059	0.9372
	170	0.4369	0.9845
	200	0.2334	1.0009
Binder #5 L:W=20 : 30	140	8.9489	0.9143
	170	3.9650	0.9164
	200	1.7259	0.9486

*L : W=LDPE : PE Wax(volume fraction)

적으로 blend #2-1(A : L : W=60 : 0 : 40)을 준비하여 실험하였다. 이들 혼합체의 거동은 항복(yielding) 현상이 뚜렷하며 항복점 이전 영역에서 blend #1과 blend #2-1을 비교하여 보면 알루미나의 함량이 10 vol%밖에 차이가 나지 않는데도 전단응력 변화율은 매우 큰 차이를 보여 세라믹체적비가 일정하면 혼합체의 점도는 결합제의 조성에 의존되며 결합제 점도를 조절함으로써 혼합체의 점도도 조절할 수 있음을 알 수 있다. blend #2, blend #2-1을 보면 특히 항복 현상이 뚜렷한데, 점도가 매우 높은 고온하의 혼합체에서는 회전형 점도계의 회전체(rotor)와 혼합체간의 분리(separation)가 발생하여 외견상 항복현상을 촉진하였다. (blend #1에서는 분리현상을 관측할 수 없었다.) 따라서 보다 정확한 점도를 측정하기 위하여 모세관형 점도계를 이용하였으며 점도가 높을것으로 예상되는 blend #2, blend #5와 가장 점도가 낮은 blend #1에 대하여 실험한 결과가 Table 5와 같다. Table 5에서도 LDPE의 함량에 따라 혼합체의 점도가 급변함을 알 수 있으며 또한 5종류의 혼







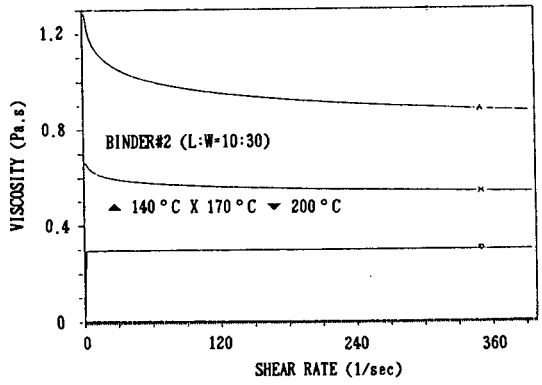
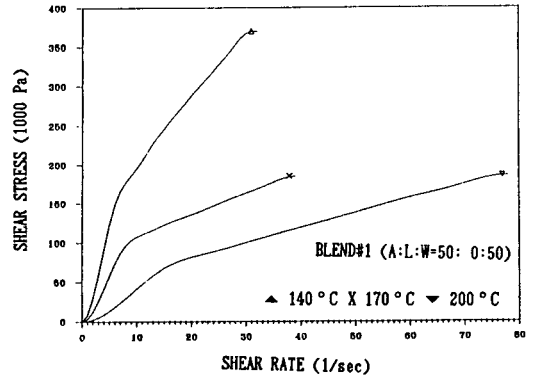
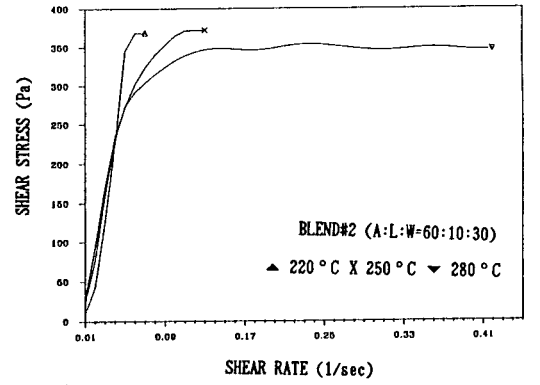


Fig. 6 Viscosity of binders according to power law model





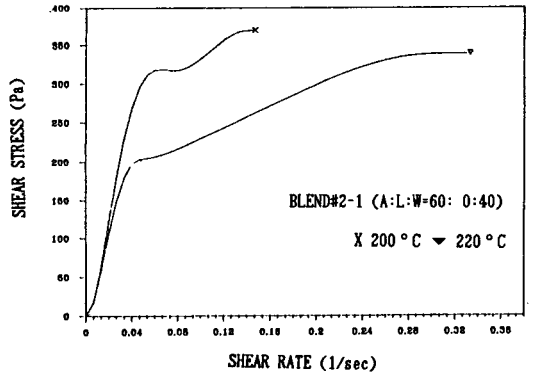


Fig. 7 Shear stress behavior of various blends

합체중 세라믹체적비가 가장 높은 blend #2와 LDPE의 함량이 가장 많은 blend #5 모두 점도가 500poise 이하로 유동성 면에서 사출성형에 아무런 문제가 없음을 알 수 있다. 따라서 나머지 3가지 혼합체를 포함하여 이보다 점도가 낮은 결합제를 사용한 혼합체도 사출이 가능한 유동조건을 가짐을 알 수 있다. Table 5에서 나타난 바와 같이 변형률속도가 5444 1/sec로 높은 경우에는 작은 구멍을 통한 압출이 불가능하거나 심한 점탄성 현상으로 불안정한 데이터를 얻음을 알 수 있다.

Table 5 Viscosity measured by capillary rheometer

Device : Instron rheometer 3211
Orifice diameter : 0.0301(in)
Orifice length : 1.0066(in)
L/D ratio : 33.44
Holding time : 10(min)

Temp. (°C)	Blend type	Shear rate(1/sec)		
		541	1624	5444
170	Blend #1	191	121	(76)
	Blend #2	459	293	×
	Blend #5	478	299	(195)
200	Blend #1	57	57	(46)
	Blend #2	287	141	(96)
	Blend #5	325	204	×

( ) : Unreliable data (device unstable)
× : Impossible to measure

(2) 성형물의 경도

blend #2, blend #4(A : L : W = 50 : 10 : 40), blend #5에 대한 마이크로비커스 경도값이 Table 6과 같다. 여기에서 blend #2와 blend #5를 비교해 보면 세라믹체적비가 높을 수록 약간 경도가 커짐을 알 수 있는데 blend #5의 경우 blend #2보다 LDPE의 함량이 많아 탄성회복이 클 것이므로 blend #2와 blend #5의 실제 경도는 제시된 값보다 더 큰 차이를 나타내게 된다. 또한 blend #4와 blend #5를 비교하여 보면 세라믹체적비가 일정할 경우 PE 왁스가 많을수록 경도가 커짐을 알 수 있다. 비교를 위하여 결합제의 경도를 측정하였는데 PE 왁스가 많을수록 결합제의 경도가 커짐을 알 수 있고 탄성회복 효과를 고려하면 차이는 더욱 현저해진다. 따라서 blend #2는 세라믹 체적비가 높고 성형물의 경도가 높으며 blend #5는 LDPE의 함량이 높고 성형물의 인성이 우수하여 실험에 적합함을 알 수 있다.

Table 6 Hardness of molded parts and binders

Device : Micro vickers hardness tester (Frank Co.)
Load : 0.5kg (Molding parts), 0.3kg(Binder) Holding time : 15sec

Blend type *(A:L:W)	Hardness (kg/mm²)	Binder type **(L:W)	Hardness (kg/mm²)
		#1(PE.Wax)	1.533
		LDPE	1.126
#2 (60 : 10 : 30)	3.181	#2(10 : 30)	1.529
#4 (50 : 10 : 40)	3.204	#4(10:40)	1.530
#5 (50 : 20 : 30)	3.108	#5(20:30)	1:412

*A : L : W = Alumina : LDPE : PE. Wax (volume fraction)
**L : W = LDPE : PE. Wax (volume fraction)

(3) 결합제 제거

(가) 탈지 경향분석

본 실험에서 요구되는 사항은 세라믹체적비가 높고 LDPE의 함량이 높은 혼합체를 탈지하여야 한다는 것이다. 이상의 실험결과 최종적으로 blend #2와 blend #5를 선정하여 TGA와 DTA의 실험결과를 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9의 DTA결

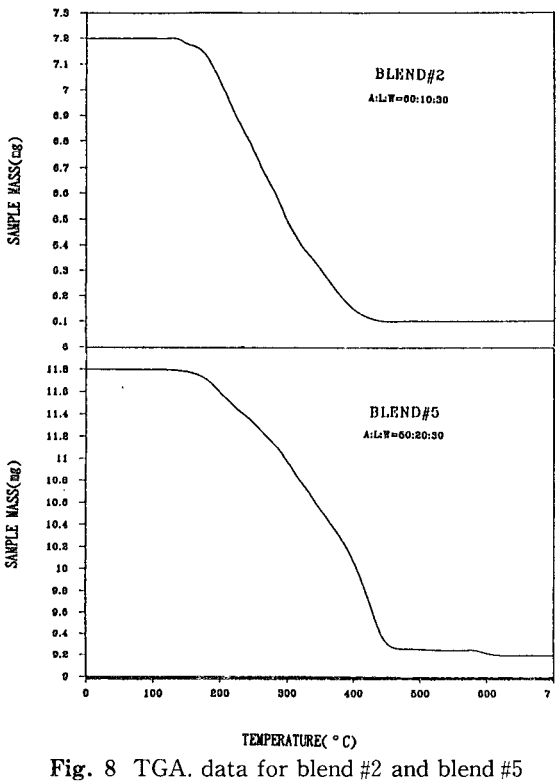


Fig. 8 TGA. data for blend #2 and blend #5

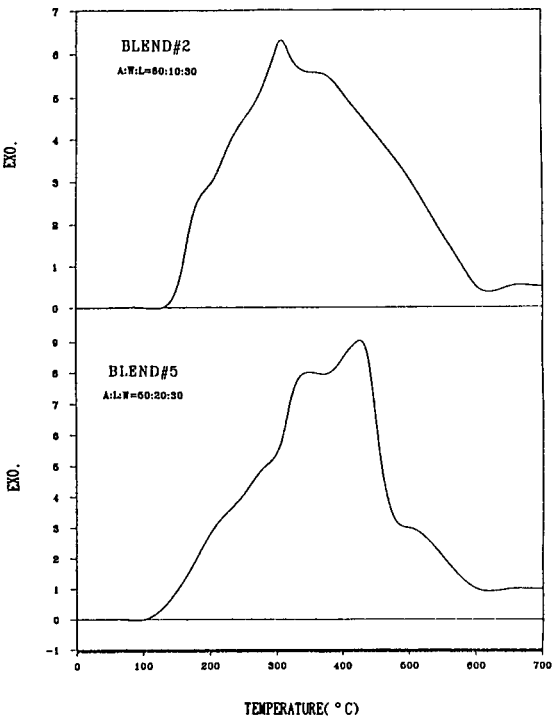


Fig. 9 DTA. data for blend #2 and blend #5

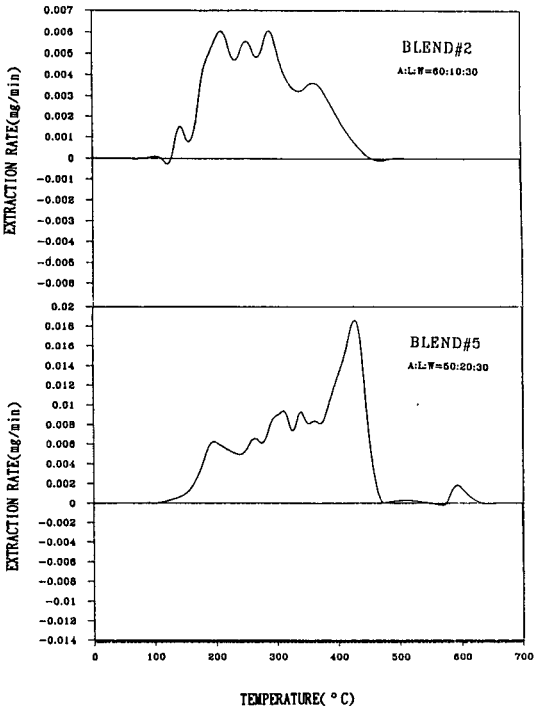


Fig. 10 Extraction rate of blend #2 and blend #5 as a function of temperature

과를 살펴보면 두곳의 정점(peak)이 나타나는데, 첫번째는 PE 왁스의 주분자량(major molecular weight)성분이 분해되는 부근이고 두번째는 LDPE의 주분자량이 분해되는 구간임을 알 수 있다. 그러나 PE 왁스와 LDPE의 분자량이 어느정도 분산되어 있고 DTA는 여러온도 범위를 중첩하여 도시한 것이므로 DTA의 정점이 반드시 최대 분해온도점이라고는 할 수 없다. blend #2이 경우 첫번째 정점인 약 300°C부근에서 최대 정점이 나타나므로 PE 왁스의 분해가 탈지 중요과정임을 알 수 있고 blend #5는 약 420°C에서 최대 정점이 나타나 PE 왁스는 물론 LDPE의 분해까지 탈지의 주요변수가 됨을 알 수 있다. blend #5의 경우 PE 왁스의 함량이 LDPE보다 더 많은데도 LDPE의 분해구간에서 정점이 생긴것은 PE 왁스와 LDPE의 분해구간이 중첩된 결과라 할 수 있다. TGA를 시간미분하면 결합제추출에 대한 보다 명확한 정보를 얻을 수 있는데 Fig. 10과 같다. Fig. 10의 물리적 의미는 해당온도에서 1분동안 추출되는 결합제의 무게를 의미하는데 그 결과를 보면 blend #2는 120°C 부근에서 결합제가 추출되기 시작하여 200~300°C사이에서 결합제 추출이 가장 활발하고 480°C정도에서 결합제 추출이 종료된다. Blend #5의 경우 120°C정도에서 결합제 추출이 시작되어 200~300°C까지 어느정도 활발히 결합제가 추출되고 가장 활발한 구간은 350~450°C구간으로 blend #2의 결합제 추출률이 비교적 균일한데 비하여 blend #5는 이 부근의 결합제 추출률이 매우 급격함을 알 수 있다. 최대 결합제 추출률을 비교하여 보면 blend #2는 0.006(mg/min)이고 blend #5는 0.019(mg/min)인데 blend #2와 blend #5의 TGA시험질량이 서로 동일하지 않으므로 이들 값을 시험질량내의 유기결합제성분(blend #2는 1.1mg, blend #5는 2.6mg)중의 비율로 표시하면 blend #2는 0.545(mg/mg.min), blend #5는 0.731(mg/mg.min)로 blend #5의 탈지공정은 blend #2보다 1.34배 정도 느리게 최대 온도상승속도를 조절하여야 한다. 이상의 결과 탈지로 온도조절시 blend #2는 180~250°C구간에서 가장 느리게 온도상승률을 조절하고 blend #5는 200~350°C까지 느리게 온도상승률을 조정하고 350~450°C구간은 온도를 더욱 느리게 상승시켜야 한다.

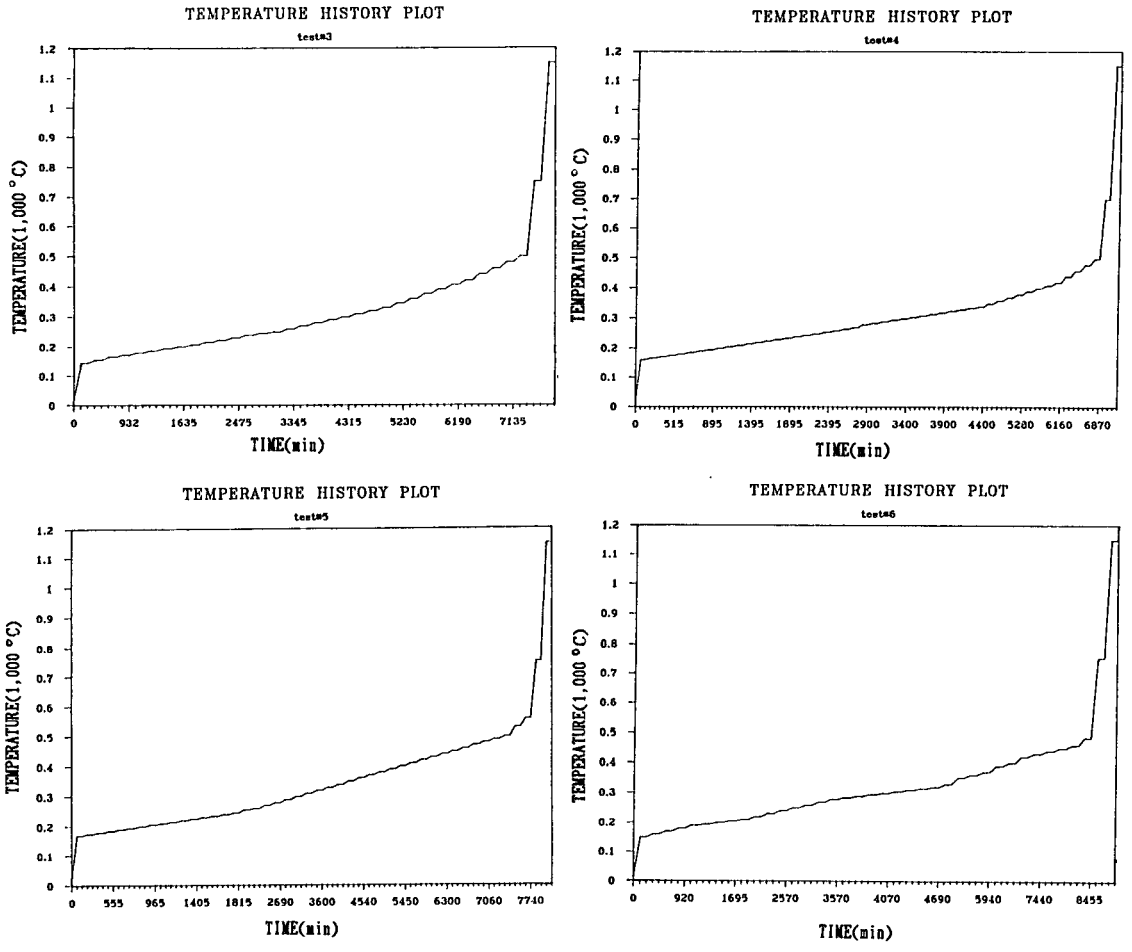


Fig. 11 Furnace control of debinding

(나) 탈지로 온도조절

Fig. 11은 탈지로내에서 1150°C까지 온도를 상승시켜 목생성이 이루어지기까지 4가지 유형의 시간에 대한 온도이력(temperature history)을 표시한 것이다. test#3는 초기, 중기 온도상승률을 낮게(187~245°C구간에서 약 2~2.3°C/h, 300°C까지 약 2.5°C/h)조절하고 후기 온도상승률을 높게(300~330°C 구간에서 약 2.85°C/h, 330~390°C구간에서 약 3.75°C/h, 420~500°C에서 약 5.7°C/h) 하여 탈지로를 조절하였으모 test #3에서 blend #5는 350°C부근에서 부풀림결함(swelling defeat)이 발생하였다. 따라서 blend#5는 전 단계에서 예측하였듯이 후반부 온도상승률에 매우 민감함을 확인할 수 있다. test #4는 test #3에 비하여 전체적으로 온도상승속도를 빨리하고(test #3의 경우 1150°C까지 온도 상승하는데 총 소요시간이 7798min, test #4의 경우 7228min), 특히 탈지초기 온도상승속도를 빨리하고(160~195°C구간에서 약 3.3°C/h, 195~270°C구간에서 약 2.5°C/h)중반, 후반부의 온도상승을 약간 느리게(280~340°C구간에서 약 2.5°C/h, 340~460°C구간에서 약 2.86°C/h)하여 실험하였는데 blend #5는 탈지초기 200°C부근에서 형상이 부풀어 올랐고 blend #2는 190°C부근에서 기포결함(blistering defect)이 발생하였다. 340°C이후 온도상승속도를 약간 빨리하였으나 blend #2에서는 더 이상 결함이 발생하지 않았고 blend #5는 부풀림결함이 심해져 터져 버렸다. blend #2조성의 경우 Fig. 12의 결합제 추축률에서 보듯이 탈지초기, 중기(150~300°C구간)의 온도조절이 탈지결과에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. Blend #5 조성은 탈지

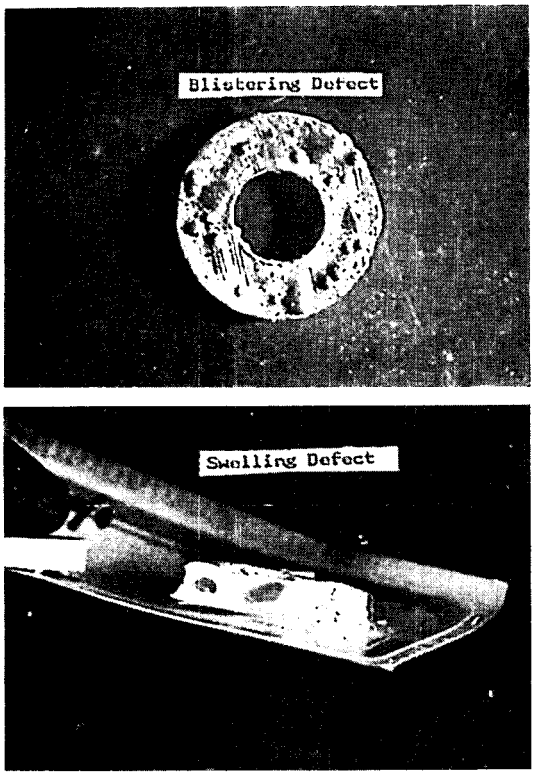


Fig. 12 Defects of debinding

후반부는 물론 탈지초기부터 서서히 온도상승속도를 조절할 필요가 있다. Test #5는 blend #2만 실험하였는데 전체적으로 탈지시간을 여유있게 하여(1150°C까지 총소요시간 8128min)안전을 기하였으며 이때 온도 상승률은 170~245°C구간에서 약 2.5°C/h, 260~420°C구간에서 시간당 약 2.73°C/h로 하여 결함없는 시편을 얻을 수 있었다. 시편에 일단 결함이 생기면 그 이후는 아무리 온도상승을 느리게 한다하여도 소용없는 일이므로 탈지공정은 분해가 가장 활발한 구간에서 시편에 결함이 발생치 않도록 하여야 한다. 이상의 실험결과에 의하면 blend #2는 170~250°C구간에서 분해가 가장 활발하고 이때 온도상승속도는 2.50°C/h이하로 하면 결함이 없을 것이다. Test #6은 blend #6만 실험하였는데 전체적으로 매우 느리게 진행하였으며(1150°C까지 총소요시간 8814min) 특히 탈지초기 190~220°C구간에서는 온도상승률이 약 1.8°C/h, 탈지후기 320~360°C구간에서는 약 1.6°C/h정도로 조절하고 나머지 구간도 약 2.4°C/h 정도로 하여 결함이 없는 시편을 얻을 수 있다.

(다) 결함과 그 대책

결합제 제거시 자주 관측되는 결함으로 기포결함과 부풀림결함을 Fig. 12에 그 대표적인 예를 첨부하였다. 기포 결함은 탈지초기 급격한 열분해로 인해 부품이 굳지 않은 상태에서 발생한 분해증가가 기포형태로 남아 결함을 발생시키는 것으로 탈지초기 온도상승을 낮게 함으로 해결할 수 있었다(test #3, test #5, test #6). 부풀림결함은 내부에 반응이 일어나는 도중에 표면겨합제가 분해되어 굳어지면 내부의 팽창증기압이 부품을 부풀어오르게 하고 결국 부품은 터지거나 속이 빈 상태로 응고하게되는 결함으로 결합제 제거 후기 350~450°C에서 발견되었고 결함원인이 탈지 중반부의 온도조절에 있으므로 300~400°C사이 열분해가 충분히 일어날 시간을 부여함으로 제거할 수있었다(test #5, test #6).

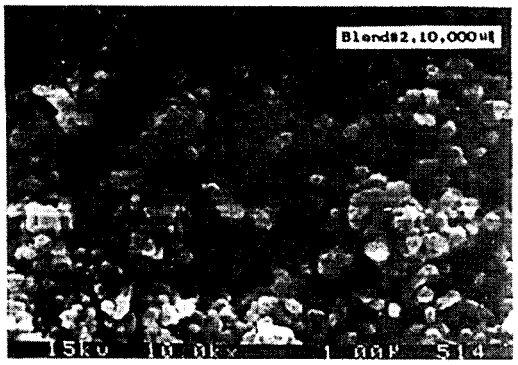
(라) 입자편석 및 흡착성 판별

Fig. 8의 TGA결과를 살펴보면 blend #2는 시험질량 7.2mg를 채취하였는데 시험후 6.1mg이 되어 1.1mg의 유기결합제가 추출되었고 blend #5는 시험질량 11.8mg을 채취하였는데 시험후 9.2mg이 남아 2.6mg의 유기결합제가 추출되었다. 이 결과를 최초 혼련시 결합제 조성과 비교하여보면 혼합제의 거시적인 혼련 정도를 판별할 수 있으며 Table 7에 표시되어 있다. Table 7의 결과로 보면 실험에 사용된 blend #2나 blend #5는 처음 혼련당시의 조성이 고르게 분포되어 있음을 알 수 이다. 미시적 입자응집을 판별하기 위해 1150°C까지 가열하여 목생성이 이루어진 시편의 SEM사진을 관찰하였으며, 예를 Fig. 13에 실어 놓았다. 또한 미

Table 7 Extractable mass vs. extracted mass by TGA.

Blend type *(A : L : W)	Extracted mass by TGA.	Extractable mass within blend
	Sample mass of TGA	Total mass of blend
#2(60 : 10 : 30)	0.153	0.157
#5(50 : 20 : 30)	0.220	0.215

*A : L : W = Alumina : LDPE : PE. Wax (volume fraction)



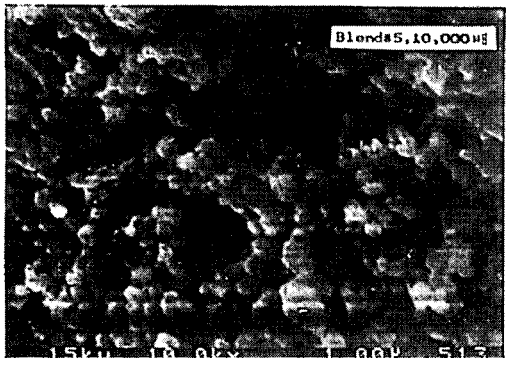


Fig. 13 Scaning electron micrographs of specimens after complete debinding(SEM : AKASHI ISI-SX30E×10,000)

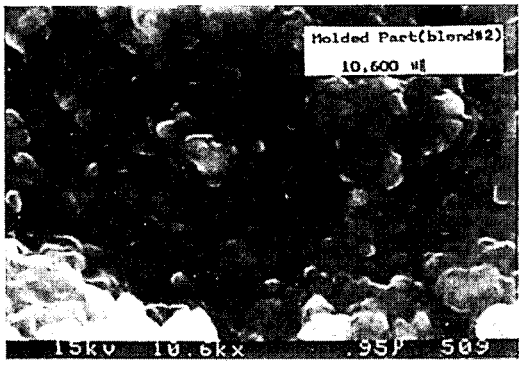


Fig. 14 Scaning electron micrograph of specimen after molding(SEM : AKASHI ISI-SX30E ×10,600)

시적인 입자응집은 입자의 젖음특성과 밀접한 관계가 있으므로 이를 관찰하기 위해 결합제와 함께 성형된 시편을 SEM을 통하여 관찰하였으며 Fig. 14에 나타난 바와 같다. Fig. 14를 보면 성형물내의

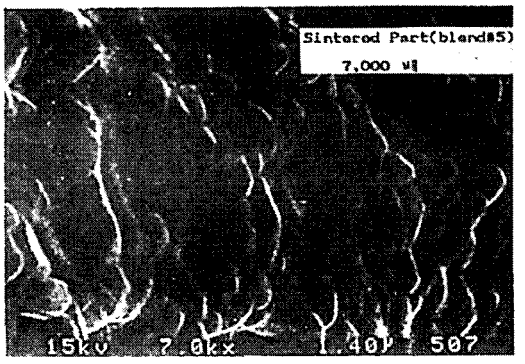


Fig. 15 Scaning electron micrograph of sintered specimen (SEM : AKASHI ISI-SX30E×7,000)

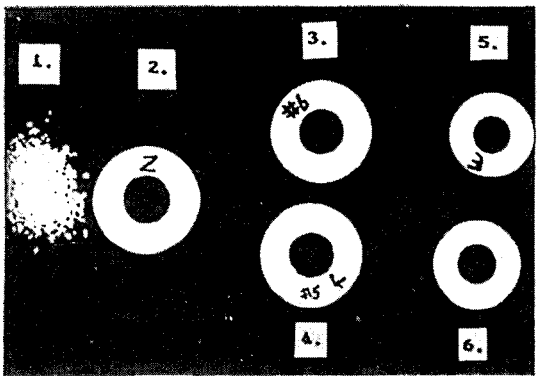


Fig. 16 Shape change of specimens trough the experiment

입자들은 비교적 흡착이 잘 되어있는 편이나 결합제가 제거된 Fig. 13을 보면 약간의 입자응집이 있음을 알 수 있다. 따라서 혼합체에 가해진 전단응력이 강한 응집력을 갖는 미세입자를 분산시킬 만큼 충분치 못하였음을 알 수 있다.

(4) 소결

결합제가 제거된 시편을 공기중에서 1600°C, 2시간동안 소결하여 그 조직을 SEM으로 관찰한 것이 Fig. 15와 같다. 소결조직은 비교적 조밀하게 이루어졌음을 알 수 있으며 중간 중간 결정립 크기가 큰것이 보이는 것은 본 실험에서 결정립 성장 억제제를 첨가하지 않았기 때문이다.

(5) 공정별 최대수축의 한계

Fig. 16에 혼합체펠렛으로부터 소결된 시편까지를 사진으로 비교하였는데 탈지, 소결시에 심한 수

Table 8 Predicted maximum shrinkge vs. experimental results

Item	Blend type	Blend#2 (A : L : W = 60 : 10 : 30)	Blend#5 (A : L : W = 50 : 20 : 30)
*Predicted maximum shrinkage	t (μm)	0.0182	0.0350
	Sd	0.0677	0.1227
	Ss	0.1985	0.1985
	Sp	0.2528	0.2968
*Experimental result	Debinding shrinkage	0.030~0.040	0.050~0.060
	Sintering shrinkage	0.140~0.150	0.150~0.160
	Product shrinkage	0.170~0.186	0.200~0.210

*Linear shrinkage

축이 일어남을 알 수 있다. 탈지에 대한 수축은 앞에서 설정한 모델을 이용하여 식 (2)의 부동표층두께 t와 식 (3)의 탈지 최대선형수축률 Sd를 구하였고 실제 탈지공정시 시편의 선형수축률과 비교하여 Table 8에 첨부하였다. 이론상 탈지최대선형수축률은 blend #2의 경우 0.0677, blend #5의 경우 0.1227이며 목생성된 시편의 선형수축률을 측정한 결과 blend #2의 경우 0.03~0.04, blend #5의 경우 0.05~0.06정도를 나타내었다. 실제로 혼합체내의 입자구조나 목생성시 입자구조는 FCC 구조가 아니고 무질서한 형태로 배열되어 있으므로 실제 부동표층두께와 선수축률은 FCC 구조일때보다 항상 적은값을 갖게 된다. 소결시의 선형 수축률에 대하여 식 (4)의 소결 최대선형수축률 Ss를 계산하고 최종시편에 대한 선형수축률 Sp를 구하여 이들의 실험측정치와 비교한 결과를 Table 8에 표시하였다. 최종시편의 수축률을 비교하여 보면 이론상 최대수축률의 한계 Sp는 blend #2의 경우 0.2528, blend #5의 경우 0.2968이고 실제 소결시편의 수축률을 측정한 결과 blend #2는 0.170~0.186, blend #5는 0.200~0.210정도를 나타내었다.

3. 결 론

세라믹재료의 사출성형을 의한 기초연구를 수행하였으며 알루미나 분말의 사출성형을 성공적으로 이루기 위한 정확한 결합제 조성 및 탈지공정의 조건등을 결정하였다. LDPE와 PE 왁스를 주성분으로 하는 5종류의 결합제를 선정하여 유동성 및 점성거동을관찰하였고 이를 바탕으로 혼합체를 조제하여 사출성형성 및 점성거동을 관찰하였다. 결합제의 점성거동은 지수함수 모델과 잘 일치하며 결합제의 점도를 조절하여 사출에 알맞는 혼합체를 결정할 수 있었다. 알루미나 함량이 60 vol%, 50 vol%인 두 혼합체를 선정하여 그 기계적 성질을 조사하고 TGA 및 DTA의 결과에 의거하여 탈지로 온도상승속도를 변화시켜 가며 서서히 결합제를 제거하였고 탈지공정중 발생할 수 있는 결함 및 결함 제거 방법에 대하여 고찰하였으며 보다 신속한 공정이 이루어지도록 하였다. 실험결과 blend #2(A : L : W =60 : 10 : 30)의 경우 탈지초기(170~250°C)의 최대 온도상승속도를 2.5°C정도로, blend #5(A : L : W=50 : 20 : 30)의 경우 탈지후기(320~360°C)의 최대온도상승속도를 1.6°C정도로 제한하여 좋은 결과를 얻었다. 또한 간단한 모델을 이용하여 탈지, 소결시의 수축률한계를 계산하고 실제 수축률과 비교한 결과 blend#2의 경우 실험에 의한 전체 수축률은 0.170~0.186 정도이고 이론상 최대수축한계는 0.2528이다. blend#5의 경우 실험에 의한 전체 수축률은 0.200~0.210정도이고 이론상 최대수축한계는 0.2968이다. 혼합체 혼련시의 알루미나 입자의 균일분포성에 대하여 관찰한 결과 입자의 젖음특성은 좋은편이었고, 거시적인 편석도 없었으나 약간의 미시적 입자응집이 관찰되어 혼련시 보다 강한 전단응력을 부여할 것이 요망되었다. 결합제가 제거된 시편을 소결하여 그 조직을 SEM으로 판별한 결과 조밀한 소결체를 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

(1) Carruthers, D. and Wimmer, J., 1988, "Gas Turbine Challenge Ceramic Techonology", Aerospace America, May, pp. 22~26.

(2) Burroughs, J.E. and Thorton, H.R., 1966, "Refractory Aerospace Structural Components by Plastic Molding Process", Ceramic Bulletin, Vo. 45, No. 2, pp. 187~192.

(3) Prochazka, S. and Charles, R.T., 1973, "Strength of Boron-Doped Hot Pressed Silicon Carbide", Amer-

ican Cermaic Society Bulletin, No. 52, pp. 885~891.
(4) Whalen, T.J. and Carl, F.J. 1981, "Injection Molding of Ceramics", Ceramic Bulletin, Vol. 60, No. 2.
(5) George, B. K. and Brown, H.K., 1983, "High Tech Ceramics in Japan : Current and Future Markets", Ceramic Bulletin, Vol. 62, No. 5, pp. 590~596.
(6) Taylor, H.D., 1966, "Injection Molding Intricate Ceramic Shapes", Ceramic Bulletin, Vol. 45, No. 9, pp. 768~770.
(7) 齊藤 勝義, 荒木田 豐, 井上 誠, 昭和 62年, "Fine Ceramics의 射出成形技術", 日刊工業新聞社, p. 22.
(8) Moore, F., 1965, "Rheology of Ceramoc Systems", Institute of Ceramics, UK, p. 18.
(9) Ferris, R.J, 1958, "Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data", Trans. Soc. Rhel., No. 12. pp. 285~301.
(10) Sweeny, K.H. and Geckl, R.D., 1954, "The Rheology of Suspensions", J. Appl. Phys., Vol. 25, pp. 1135~1144.
(11) Quackenbush, C.L., Fren, K., and Neil, J.T., 1982, "Fabrication of Sinterable Silicon Nitride by Injection Moulding", Ceramic Eng. Sci. Proc., Vol. 3, pp. 20~34.
(12) Bailey, D.F., 1966, "Moulding Ceramic Composition", US Patent 3285873, 15 Nov.
(13) Edirisinghe, M.J. and Evans, J.R.G., 1986, "Fabrication of Engineering Ceramics by Injection Molding I. : Material Selection", Int. J. High Tech. Ceramics, Vol. 2, pp. 1~31.
(14) Tadmor, Z. and Gogas, C.G., 1979", Principles of Polymer Processing", Wiley, New York, Chan. 7.
(15) German, R. M., 1987, "Theory of Thermal Debinding", Int. J. of Powder Metallurgy, Vol. 23, No. 4, pp. 237~245.
(16) Mustuddy, B.C., 1985, "Oxidative Removal of Organic Binders from Injection Molded Ceramics", International Conference on Non-Oxide Techanical and Engineering Ceramics, Limerick, Ireland, p. 10.
(17) Johnson, A. and Carlstro, E., "Rate-Controlled Thermal Extraction of Organic Binders from Injection Molded Bodies", the Swedish Institute for Silicate Research, Sweden Gothenberg, pp. 241~245.
(18) Hansen, R.H., 1970, "Thermal and Oxidative Degradation of Polyethylene, Polypropylene and Related Olefin Ploymers in Thermal Stability of Ploymers", Marcel Dekker, New York, p. 162.
(19) Pett, R.A., Qadere, S.B.A. and Taber, R.J., 1981, "Sacrificial Binders for Moulding Particulate Solids", U.S. Patent 4267056.
(20) Mann, D.L., 1978, "Injection Molding of Sinterable Silicon-Base Non-Oxide Ceramics", Technical Report AFML-TR-78-200.
(21) Mckelvey, J.M., 1962, "Polymer Processing", John Wiley and sons Inc., New York.
Newtonian Suspension of Uniform Spherical Particles", J. of Collid Sci., Vol. 20, pp. 267~277.
(24) Matsumoto, S. and Sherman, P., 1969, "The Viscosity of Microemulsions", J. of Colloid and Interface Sci., Vol. 30, pp. 525~536.
(22) Chong, J.S., Christiansen, E.B., and Baer, A.D., 1971, "Rheology of Concentrated Suspensions", J. of Appl. Polym. Sci., Vol. 15, pp. 2007~2121.
(23) David, G. Thomas, 1965, "Transport Characteristics of Suspension : VIII. A Note on the Viscosity of