

고분자 결합제를 이용한 세라믹스 사출 성형

진 인 주

서론

사출 성형을 이용하여 세라믹스 분말로 부터 성형품을 제조하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 세라믹스의 사출성형(ceramics injection molding)에 대한 연구는 1932년 시작되었는데, 1937년 부터 spark-plug insulator 등 일부 세라믹스의 대규모 생산에 이용되었다.¹ 특히 1960년대 후반부터 시작된 세라믹스 가스 터빈의 개발과, 구조용 고강도 신요업 재료인 질화규소 및 탄화규소 등이 개발되면서 세라믹스 사출 성형에 관한 연구가 다시금 활기를 띄게 되었다.² 세라믹스 사출 성형은 Fig. 1에 보인 바와같이 몇가지 과정들로 구성되어 있다.^{2,3} 우선 원료 분말에 소결 조제 등을 혼합하여, 건조한 뒤 이를 여러가지 유기물들의 배합으로 구성된 결합제 시스템(binder system)과 혼합하여, 균일한 조성을 갖는 펠렛으로 만든다. 세라믹스와 결합제의 혼합물인 펠렛을 사출기에 넣어 사출 성형하면, 그린(green) 성형품이 얻어지는데, 이로부터 결합제를 제거하는 탈지 과정(debinding)을 거쳐, 고온에서 소결(sintering)하여 최종제품을 얻는다. 세라믹스 분말을 사출 성형에 의해 가공하면, 다른 가공 방법들에 비해서 비교적 복잡한 모양의 제품을 후처리가 거의 필요치 않은 완제품 형태로 제조할 수 있고, 생산성이 매우 높다. 따라서 turbo charger rotor, 버너 노즐, 광 섬유용 ferrule 등 복잡한 모양을 가지며, 크기가 작은 세라믹스 제품의 생산에 연구가

집중되고 있다.

본 총설에서는 세라믹스 사출 성형에 필수적인 가공성을 부여함으로써, 성형의 성패를 좌우하는 고분자 결합제 시스템에 관해 간단히 기술하고자 한다.

세라믹스의 사출 성형

세라믹스의 사출 성형이 가능하기 위해서는 세라믹스와 결합제 시스템의 혼합물이 사출기에 투입되어 사출, 냉각, 탈지 등의 과정을 겪으면서 각 과정에 필요한 물성의 변화를 적절히 나타내야 한다. 이러한 목적으로 사용되는 것이 결합제 시스템인데, 우선 세라믹스 분말에 충분한 유동성을 부여해야 하고, 몰드 캐비티 내에서는 전단 응력에 대항할 수 있는 충분한 저항력을 나타내야 한다. 또 성형된 후, 탈지가 완결될 때까지 일정한 강도를 유지하고, 취급이 용이해야 한다. 이러한 요구 조건들을 만족시

진 인 주



1976 서울대학교
화학공학과 (BS)
1978 한국과학원 화학공학과
(MS)
1983~ 미국 M.I.T. 재료공학과
1984 (공학박사)
1985~ 미국 IBM (East Fishkill)
1986 연구원
1986~ 인하대학교 고분자공학과
현재 조교수

인하대학교 고분자공학과(In-Joo Chin, Dept. of Polymer Science and Technology, Inha University, Incheon 402-751, Korea)

키는 데에는 고분자를 포함하는 유기 결합제 시스템이 매우 효과적이다.^{2,3} 이들 결합제 시스템은 대개 두가지 이상의 구성 성분을 포함하는데, 주 결합제, 부 결합제, 가소제, 공정 조제(processing aids) 등의 네 종류로 크게 나눌 수 있다.⁴ 주 결합제(major binder)는 결합제 시스템 전체의 물성을 결정하는 성분으로, 열가소성 고분자 또는 열경화성 고분자들이 주로 쓰인다. 부 결합제(minor binder)는 오일이나 저분자량의 열가소성 고분자들로 결합제 시스템의 점도를 조절하고 탈지 과정 초기에 제거됨으로써, 주 결합제의 탈지를 도와준다. 공정 조제는 주로 세라믹스 분말과 결합제 사이의 젖음을 도와주고, 이형성을 좋게 하기 위한 첨가제들이다. 특히 주 결합제는 세라믹스 분말이 몰드를 채울 수 있도록 충분한 유동성을 나타내야 하고, 세라믹스 분말의 분산을 도울 수 있도록 젖음이 좋아야 하며, 안정성을 가져야 한다. 또 탈지 과정 초기에 그린 성형품에 적절한 강도를 주고, 탈지가 용이해야 한다.

세라믹스 분말과 고분자 결합제 시스템의 혼합물은 성형, 소결 등의 과정을 거치면서, 밀도 변화가 일어나게 된다.² 혼합물을 사출하여 얻어진 그린 성형품의 밀도인 green density(GD)는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$GD = (V_p/V_t) \cdot \rho_p$$

여기서 V_p 는 분말의 부피, V_t 는 혼합물 전체의 부피이고, ρ_p 는 분말의 비중이다. 한편, 소결 수축률($\Delta L/L$)은 세라믹스 분말의 부피 분율(V_p/V_t)에 따라, 다음과 같은 영향을 받는다.

$$\begin{aligned} \Delta V/V &= (GD/TD) - (SD/TD) \\ &= 3(\Delta L/L) - 3(\Delta L/L)^2 + (\Delta L/L)^3 \end{aligned}$$

여기서 $\Delta V/V$ 는 부피 수축률, SD는 소결 후 밀도, TD는 이론 밀도(즉 ρ_p 와 같은 값)이다. 이론 밀도에 대한 그린 밀도의 비(GD/TD)는 결국 혼합물 중의 분말의 부피 분율(V_p/V_t)과 같다. 이들 관계식에서, 그린 밀도를 극대화하고, 소결 수축율을 최소화 하기 위해서는 세라믹스 분말의 부피 분율이 최대값을 가져야 한다. 이를 그림으로 나타낸 것이 Fig. 2인데,

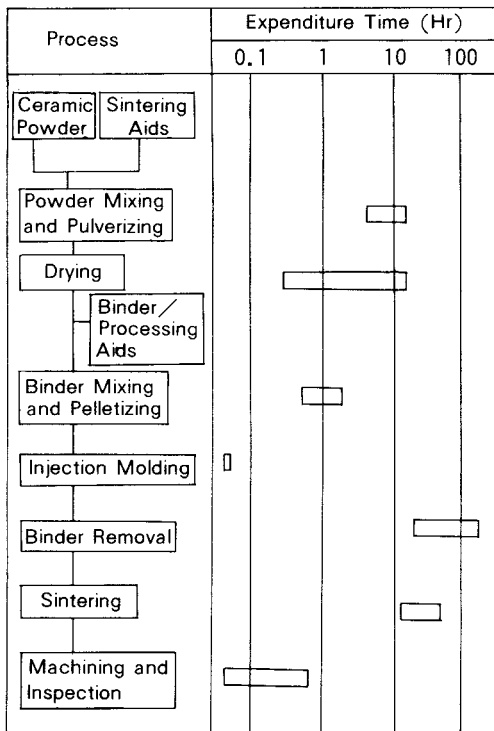


Fig. 1. An injection molding flow chart and expenditure time for each step.

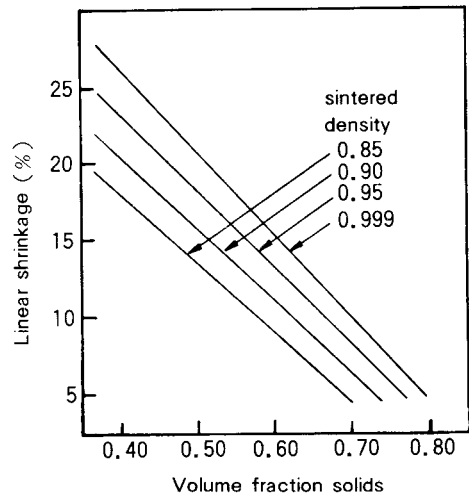


Fig. 2. Effect of the volume fraction solids on the firing shrinkage of sinterable ceramics.

동일한 소결 밀도를 가지면서 분말의 함량이 커질수록, 수축율은 감소하며, 동일한 양의 분말을 포함하는 혼합물들의 경우 소결 밀도가 클수록 수축율도 함께 증가함을 알 수 있다.

한편, 세라믹스 분말과 고분자 결합제 혼합물의 유변학적 거동은 결합제 및 세라믹스 분말 각각의 특성에 의해 결정되는 매우 복잡한 문제이다. 가장 대표적인 유변학적 물성인 혼합물의 점도를 이해하기 위해서는, 다음의 Farris식을 이용하여 세라믹스가 충전된 고분자의 상대 점도(η_r)를 구할 수 있다.⁵

$$\eta_r = (1 - V_p/V_t)^{-K}$$

여기서 K는 분말 크기의 분포를 나타내는 상수이다. Fig. 3은 이식을 이용하여 분말의 부피 분율에 따른 상대 점도의 변화를 나타내고 있는데, 분말의 함량이 적을 때는 결합제 점도의 영향을 주로 받는 것을 알 수 있다. 그러나 분말의 함량이 57%를 넘으면 상대 점도는 급격히 증가함을 볼 수 있다. 또한 이때의 점도는 분말 크기 분포에 매우 민감하며, 서로 다른 크기의 분말들이 섞일수록 점도의 증가가 덜 심한 것을 알 수 있다.⁶ 분말의 크기 분포 이외에도, 분말의 실제 크기, 표면적 그리고 분말의 형태, 분말과 결합제 간의 젖음 등이 중요한 변수가 된다.

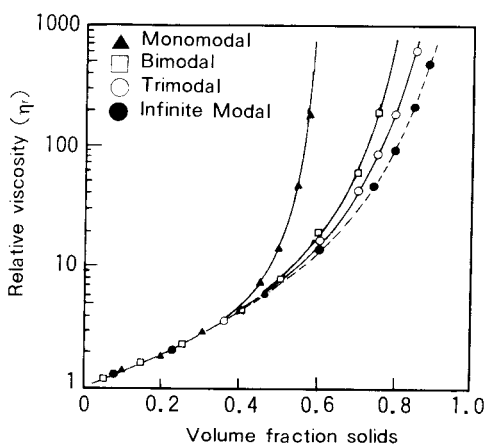


Fig. 3. Comparison of calculated relative viscosity for the best multimodal system.

고분자 결합제 시스템

결합제 시스템을 선택하는 기준으로는 여러가지가 있겠으나, 첫째로 성형 결합이 없도록 유동학적 특성을 가져야 하며, 둘째로 탈지 과정이 원만해야 한다. 이 두가지 선택 기준을 정량적으로 정의할 수 있는 변수들에 대해서는 아직도 논란의 여지가 많다. 특히 세라믹스-고분자 결합제 혼합물의 유동학적 특성을 정량화 하기 위한 연구가 활발하다. 일반적으로 세라믹스 사출 성형 과정 중의 전단 속도는 $100 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$ 정도이며, 이러한 전단 속도 범위에서 $1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 이하의 점도를 유지해야 된다고 알려져 있다.⁷ 따라서 세라믹스 분말이 첨가될 때, $100 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$ 의 전단 속도 범위에서 $1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 이하의 점도를 나타내는 고분자 결합제 시스템은 사출 가능한 배합으로 판단할 수 있다. 전술한 바와 같이, 높은 그런 밀도와 성형 수축율을 최소화하기 위하여 세라믹스 분말의 함량을 증가시켜야 하는데, 이에 따른 점도의 증가는 첨가제를 배합하여 적절히 조절할 수 있다. Fig. 4는 65 vol%의 규소 분말을 함유하는 폴리프로필렌 결합제 시스템의 점도를 보여주고 있다.⁸ 주 결합제인 폴리프로필렌과 공정 조제인 스테

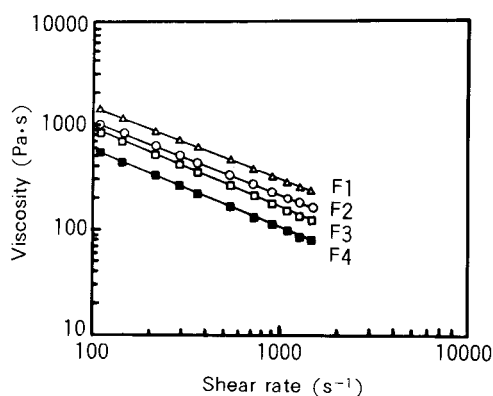


Fig. 4. Viscosity against shear rate graphs. Temperature = 225°C ; F1 pure PP, F2 PP : Wax = 7 : 1 by wt., F3 PP : Wax = 3 : 1 by wt., F4 PP : Wax = 1 : 1 by wt. (F1-F4 contain 1.95 wt% stearic acid.).

아린산으로 구성된 결합제의 경우 약 110 s^{-1} 의 전단 속도에서 점도는 $1400 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 정도로, 사출 성형에는 부적합한 높은 점도를 나타낸다. 그러나, 여기에 부결합제로 microcrystalline wax를 첨가하면 점도는 감소하게 되는데, 주 결합제와 부결합제의 비율이 7:1, 3:1, 1:1 등으로 바뀌어 부결합제의 함량이 증가하면 점도는 29%, 37%, 61% 등으로 감소하게 된다. 특히 주결합제와 부결합제의 비가 3:1 및 1:1 일때 사출 성형에 적합한 점도를 보인다. 그러나 부결합제인 wax가 주결합제와 같은 비율로 포함된 경우, 성형물이 쉽게 부스러지는데, 이는 저분자량 성분인 wax의 분리에 기인한 것으로 생각된다. 이처럼 그런 성형물의 기계적 물성이 취약한 경우, 특히 탈지 과정에서 크랙 발생의 가능성이 매우 크다. 한편, Edirisinghe와 Evans는 사출시 노즐 온도에서 혼합물 점도의 전단 속도 의존성, 전단 속도가 100 s^{-1} 일때의 점도, 항복 응력 등이 세라믹스 사출 성형의 중요한 유동학적 특성이라고 제안하였다.^{8,9}

결합제를 선정하는 두번째 주요 기준인 탈지 과정은 세라믹스 사출 성형 중 가장 중요한 과정의 하나이다. 그러나 결합제 시스템 전체의 거동이 매우 특이하므로 이에 대한 전반적인 이해는 아직 미흡한 편이다. 탈지 공정은 크게 나누어 열분해, 산화 분해, 기화(evaporation), 용매 추출 방법 등이 있다.¹⁰ 이중 비활성 분위기에서의 열분해(thermal degradation)가 가장 널리 이용되는데 결합제가 증기화하면서, 탄소와 기타 기체 성분으로 분해된다. 탄소는 극히 소량만 존재해도 대부분의 세라믹스에 치명적인 성분이므로, 탈지 후 탄소 성분이 거의 남지 않는 결합제를 이용하는 것이 바람직하다. 특히 Fig. 1에 보인 바와같이, 가장 시간이 많이 걸리는 작업이 바로 탈지 과정인데, 열분해에 의해 복잡한 형상의 제품을 탈지하는 경우, 수 주일까지도 걸린다. 실제로는 탈지 과정 중 발생한 기체 성분이 원활히 빠져 나가지 못하고 성형품 내에 축적되면, 흠집, 크랙 등이 발생되므로, 정확한 온도 조절이 필수적이며, 고분자의 열분해 거동에 따라 승온 속도를

조절해야 한다.¹¹ 경우에 따라서는 서로 증기압이 다른 고분자들을 혼합하여 사용하면, 증기압이 높은 고분자는 낮은 온도에서 분해되고, 남아있는 고분자가 성형품의 강도를 유지할 수 있으며, 또한 먼저 분해되어 제거된 고분자가 공극을 제공하여, 후에 분해되는 결합제의 기체 성분들을 원활히 빠져나갈 수 있도록 도울 수 있다. 한편, 폴리올레핀의 경우, 산소 분위기에서의 분해 속도가 매우 빠르므로, 산화 분해(oxidative degradation)가 효과적일 수도 있다.¹² 기화 방법은 분자량이 비교적 작고, 저 점도인 결합제에 효과적이다.¹³ 용매에 의한 추출 방법은, 주결합제 및 부결합제를 동시에 사용하여, 용매에 녹는 부결합제를 미리 제거하고 주결합제를 열분해에 의해 제거한다.¹⁴ 이때 부결합제의 제거 속도가 비교적 빠르므로, 전체 탈지 공정 시간이 단축된다. 이들 방법 외에도 저 점도의 wax 등을 결합제로 이용하여 성형한 뒤, 원료 분말 보다 미세한 분말로 이루어진 분말 흡착상(powder bed)을 이용하여, 성형체 표면으로 부터의 모세관 현상에 의해 결합제를 제거하는 방법이 이용되기도 한다.¹⁵

고분자 결합제의 종류

주어진 세라믹스의 사출 성형에 적합한 결합제 시스템의 조성을 결정하는데 도움을 줄 수 있는 기준들을 위에서 언급했으나, 아직 누구나가 공감할 수 있는 이론적 근거는 미흡하며, 상당 부분을 경험에 의존해야 함은 매우 유감스러운 일이 아닐 수 없다. 여기에서는 문헌에 나타난 몇가지 결합제 시스템의 예를 고찰하고자 한다. 우선 그 자체로서 사출 성형이 가능한 보편적인 열가소성 고분자들은 주결합제로서의 요구 조건을 만족시키므로, 특히 규소계 세라믹스의 사출에 많이 사용되고 있다.³ 즉 low-density polyethylene,^{11,13} isotactic-polypropylene,^{8,9,16,17} polystyrene, poly(ethylene glycol), poly(n-butyl methacrylate), polybutylene을 위시하여 nylon,¹⁶ polyacetal,¹⁸ ethylene-vinyl acetate copolymer,^{13,19} 불릭 공중합체인 thermoplastic elastomer²⁰ 등이다.

여기에는 거의 예외 없이 wax, 여러 종류의 oil, 다양한 지방산 및 그 유도체들이 함께 사용되어, 부결합제, 가소제 그리고 공정 조제의 역할을 하고 있다. 플라스틱으로는 거의 쓸모가 없는 atactic polypropylene의 경우, 충분한 유동성을 가지므로 매우 효과적인 결합제로 사용될 수 있다.^{18,21} 특히 분자량이 5,000~12,000 정도의 여러가지 fraction들을 혼합, 사용함으로써, 열분해 속도를 자유로이 조절할 수 있다.

한편, 에폭시, 페놀 수지 등의 열경화성 고분자들도 결합제로 사용될 수 있다.^{22~25} 이들은 그린 성형품의 강도가 높고, 탈지 과정 중 열 변형이 적다는 장점이 있으나, 열가소성 고분자에 비해 몰드 내에서의 cycle time이 긴 것이 단점이다. 메틸셀룰로오스 등의 수용성 고분자들은 상온에서 사용할 수 있고, 세라믹스 분말의 분산이 용이하며, 편리한 결합제로 사용될 수 있다.^{26,27} 특히 탈지 과정으로는 먼저 건조에 의해 수분을 제거하여 다공성의 성형품을 만든 뒤, 고분자의 열분해가 쉽게 일어날 수 있는 2단계 탈지 과정을 이용함으로써, 전체 탈지 과정에 소요되는 시간을 크게 단축할 수 있다. 그러나 고온용 질화물의 경우는 가수분해가 일어날 수도 있음을 유의해야 한다.

전술한 바와 같이, 고분자 결합제는 탈지 과정을 거치면서, 소결 직전에 완전히 제거되는 것이 보통이나, 경우에 따라서는 성형체에 남겨져, 최종 구조의 일부가 될 수도 있다. 한 예로 silicone 고분자를 결합제로 사용하여 그 일부가 소결 과정에서 silica로 변환되어 최종 미세 구조의 한 부분을 이루는 경우가 보고되어 있다.^{28,29} 이는 물론 silica 함량이 약 2wt% 정도 증가하여도 물성에 큰 영향을 미치지 않는 경우에만 가능하며, 고순도 내화용 산화물에는 적합치 않다. 한편, 탄화규소 및 탄화붕소를 고분자로부터 제조하는 연구가 활발한데,³⁰ Whalen 등은 탄소 함유량이 매우 높은 phenol furfural-phenol formaldehyde copolymer를 주 결합제로 사용하여 탄화규소를 제조하기도 하였다.²³

끝으로, 결합제로서의 wax의 역할을 빼 놓을 수

없다. Wax는 대개의 경우, 결합제 시스템을 구성하는 공정 조제로 결합제 시스템의 배합에 포함되지만, 주 결합제로도 사용되고 있다.^{11,13,18,31} 부분적으로 산화된 wax는 저밀도 폴리에틸렌 등 보다 젖음 특성이 좋아서 특히 세라믹 분말과 결합제 간의 젖음 특성이 중요할 때 많이 이용되고 있다.

맺 음 말

위에서 살펴본 바와 같이, 그간의 결합제 시스템 개발 연구는 다분히 경험적인 내용이 많았다. 특히 유기 결합제 시스템 구성 성분들은 최종 세라믹스 제품에는 존재 하지 않으므로 이에 대한 독창적 내용은 문헌에 공개되기 어려웠고, 따라서 체계적인 지식의 전달이 크게 제약을 받았다. 앞으로 세라믹스 사출 성형의 용도를 넓히기 위해서는 탈지 공정 시간의 단축, 사출 결합 발생율의 감소, 두꺼운 단면을 갖는 제품의 생산 그리고 배향성을 갖는 세라믹 섬유를 도입하는 방법 등에 개발의 초점이 맞추어지리라 생각된다. 이를 위해서는 여러가지 문제들의 해결이 필요하지만, 특히 보다 개선된 탈지 특성을 갖는 고분자 결합제 시스템들을 연구하는것이 시급하다 하겠다.

참 고 문 헌

1. K. Schwartzwalder, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **28**, 459 (1949).
2. J. A. Mangels and W. Trela, in "Advances in Ceramics", Vol. 9, ed. by J. A. Mangels, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1984, pp. 220-233.
3. M. J. Edirisinghe and J. R. G. Evans, *Int. J. High Technology Ceramics*, **2**, 1 (1986).
4. C. L. Quackenbush, K. French, and J. T. Neil, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **3**, 20 (1982).
5. R. J. Farris, *Trans. Soc. Rheol.*, **12**, 281 (1968).
6. J. A. Mangels and R. M. Williams, *Bull. Am. Ce-*

- ram. Soc.*, **62**, 601 (1983).
7. B. C. Mutsuddy, *J. Ind. Res. Dev.*, **25**, 76 (1983).
8. M. J. Edirisinghe and J. R. G. Evans, *J. Mater. Sci.*, **22**, 269 (1987).
9. M. J. Edirisinghe and J. R. G. Evans, *Br. Ceram. Trans. J.*, **86**, 18 (1987).
10. M. J. Edirisinghe and J. R. G. Evans, *Int. J. High Technology Ceramics*, **2**, 249 (1986).
11. A. Johansson, E. Carlstrom, I. Hermansson, and R. Carlsson, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **33**, 139 (1983).
12. J. Woodthorpe, M. J. Edirisinghe, and J. R. G. Evans, *J. Mater. Sci.*, **24**, 1038 (1989).
13. R. E. Wiech, US Patent 4 305 756, 15 Dec. 1981.
14. M. A. Strivens, UK Patent 808 583, 4 Feb. 1959.
15. I. Peltsman and M. Peltsman, *Interceram*, **4**, 56 (1984).
16. A. M. Litman, N. R. Schott, and S. W. Tozowski, *Soc. Plas. Eng. Tech.*, **2**, 549 (1976).
17. E. Wainer, US Patent 2 593 507, 22 April 1962.
18. G. Farrow and A. B. Conciatori, Eur. Patent 114746, 1 Aug. 1984.
19. B. C. Mutsuddy, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **33**, 117 (1983).
20. R. A. Pett, S. B. A. Qaderi, and R. J. Tobar, US Patent 4 267 056, 12 May 1981.
21. K. Saito, T. Tanaka, and T. Hibono, UK Patent 1 426 317, 25 Feb. 1976.
22. P. A. Willermet, R. A. Pett, and T. J. Whalen, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 744 (1978).
23. T. J. Whalen and C. F. Johnson, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 216 (1981).
24. M. A. Strivens, US Patent 2 939, 7 Jun 1960.
25. M. A. Strivens, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 13 (1963).
26. N. Sarkar and G. K. Greminger, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 1280 (1983).
27. R. D. Rivers, US Patent 4 113 480, 12 Sept. 1978.
28. D. I. Matkin, I. E. Denton, T. M. Valentine, and P. Warrington, *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **22**, 291 (1973).
29. J. E. Burroughs and H. R. Thornton, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 187 (1966).
30. B. E. Walker, R. W. Rice, P. F. Becker, B. A. Bender, and W. S. Coblenz, *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 916 (1983).
31. J. A. Mangels, US Patent 3 926 656, 16 Dec. 1975.