

Cu/Polyamide 혼합분말의 선택적 레이저 소결

박흥일 · 이길근

부경대학교 공과대학 재료공학부

Selective Laser Sintering of Cu/Polyamide Mixed Powder

Heung-Il Park and Gil-Geun Lee

Division of Materials Science & Engineering, College of Engineering, Pukyong National University,
San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Pusan 608-739, Korea

(Received 21 August 2001, Accepted form 5 October 2001)

Abstract To investigate the effect of process parameters on selective laser sintering of Cu/polyamide mixed powder, Cu/polyamide mixed powder was sintered by selective laser with changing laser power and scanning speed. The properties of sintered body were evaluated by measuring the density and tensile strength, and analysis of XRD, FT-Raman and microstructure. With an increase in the laser power, the density and ultimate tensile strength of sintered Cu/polyamide body increase and then decrease. The maximum values of the density and ultimate tensile strength were decreased with increasing laser scanning speed. These changes were concerned with the difference of irradiation energy of laser into the powder layer. It was considered that the change of the mechanical property of the sintered body with irradiation energy of laser is due to the changes of amount of copper particle and property of polyamide.

Keywords : Selective laser sintering, Laser power, Laser scanning speed, Irradiation energy

1. 서 론

신속조형기술(rapid prototyping technology)¹⁻³⁾은 3차원의 CAD(computer aided design) 모델을 2차원으로 단면화시켜 체계적으로 한층씩 적층하여 실제 3차원 형상을 짧은 시간내에 제작하는 기술로, 1980년대 후반에 미국의 3D System사에서 상업화에 성공하여, 현재 자동차, 항공, 전자, 의료, 원구산업분야에 많은 보급이 이루어지고 있다. 신속조형기술은 사용하는 재료와 적층방식에 따라 다양하게 분류되고 있으나, 액상의 고분자를 사용하는 Stereolithography 공정과 금속이나 세라믹 분말재료를 이용하여 레이저로 선택적으로 소결하는 SLS(selective laser sintering)공정, 잉크젯 프린터 방식의 3DP(three dimensional printing)공정, 분말재료를 용융시킨 후 원하는 형상으로 응고시키는 LENS(laser engineered

net shaping)공정 및 판상의 종이 혹은 고분자 수지를 절단, 적층하여 성형하는 Sheet Lamination 공정으로 대별할 수 있다.

그 중에서 선택적 레이저 소결(SLS)공정^{1,4)}은 분말상의 원료를 레이저로 소결 조형하는 원리로서, 3차원의 CAD 자료를 일정 두께의 얇은 층들로 단면화시켜 신속조형 장비에 입력시키면, 롤(roller)에 의해 한층씩 도포되는 분말재료를 CO₂ 레이저가 입력된 자료에 따라 선택적으로 주사되면서 소결시킨다. 소결된 층은 아래로 내려가고, 다시 새로운 층이 도포되며, 레이저로 주사하면서 이전에 소결된 재료와 함께 소결되면서 목적으로 하는 3차원의 제품이 성형된다. 초기에는 원료로서 고분자 수지 분말을 주로 이용하였으나, 최근에는 금속과 고분자 수지 분말의 혼합분말이 이용되고 있으며, 성형체의 기계적특성을 더욱 향상시키기 위하여 성형체내에 저융점의 금속

을 함침시키기도 한다.

선택적 레이저 소결 공정기술 분야의 연구개발은 주로 3차원 CAD 자료 처리 기술, 레이저의 위치 제어기술, 분말 도포 기술, 정밀 치수 제어 기술 등과 같은 시스템의 구성과 시스템 개발을 위한 분야가 주류를 이루어왔다.¹⁾ 그러나 신속조형기술이 종래의 단순한 시작품 제조 개념에서 기계적 강도를 가지는 최종 완성품 제조 개념으로 기술수요의 개념이 변화함에 따라, 선택적 레이저 소결 공정기술 분야에서도 다양한 원료 분말재료의 개발이 요구되고 있다. 선택적 레이저 소결공정에 적합한 원료분말을 개발하기 위해서는, 분말특성과 선택적 레이저 소결 공정 변수 및 제조된 소결체의 특성 간의 상관관계 규명이 선행되어야 한다. 그러나 신속조형기술의 기술개발 특성상 이에 대한 연구보고 예는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 선택적 레이저 소결공정에 있어서 polyethylene, polypropylene, ABS 등과 같은 플라스틱 부품 제작용 금형소재로 주목을 받고 있는 Cu/polyamide 혼합분말을 이용하여, 선택적 레이저 소결 공정변수(레이저의 출력 및 주사속도)에 따른 소결체의 특성변화를 검토하고 Cu/polyamide 혼합분말의 최적의 선택적 레이저 소결 공정조건을 확립하고자 하였다.

2. 실험방법

Cu/polyamide 혼합분말(DTM Co., 평균입경: 70 μm)을 사용하여, 선택적 레이저 소결장치(Sinterstation System 2500 plus)에서 레이저 빔 주사속도를 4~6 m/s, 레이저 빔 출력을 5~20 W로 각각 변화시키면서, 그림 1과 같은 인장시험형 소결체를 제조하였다. 사용한 선택적 레이저 소결장치의 공정변수를 표 1에 나타내었다.

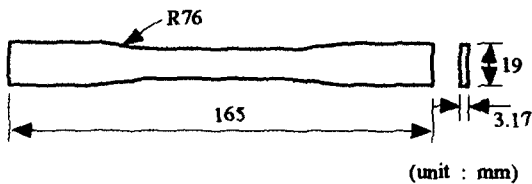


Fig. 1. Dimension of tensile-bar-shape specimen (ASTM D638 type 1).

Table 1. Process parameters of selective laser sintering system.

Process parameter	Value
Laser power	5~20W
Laser scanning speed	4~6 m/s
Preheating temperature	130°C
Roll speed	$177.8 \times 10^{-3} \text{ m/s}$
Layer thickness	200 μm
Laser scan spacing	200 μm

소결 후 소결체의 밀도, 경도 및 치수정도를 측정하였으며, 소결체 표면을 SEM 관찰하여 소결 거동의 차이를 비교 검토하였다. 또한 소결체의 중앙부분부터 $3 \times 3 \times 3 \text{ mm}$ 의 시편을 채취하여 경면 연마시편을 제조한 후, SEM과 광학현미경을 이용하여 레이저 빔의 주사속도와 레이저 빔의 출력 변화에 따른 소결체의 미세조직 변화를 관찰하였으며, 화상분석기(Olympus PMG3)를 이용하여 소결체의 내부조직을 분석하였다. 소결체의 기계적특성을 평가하기 위하여 만능재료시험기를 이용하여 소결체의 인장강도를 측정하였으며, 인장시험 후 인장 파면을 SEM 관찰하였다. 또한 소결에 따른 Cu와 polyamide의 상 및 구조변화를 알아보기 위하여 원료분말과 소결체의 XRD, TG-DSC, FT-Raman 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 레이저 빔 출력 15 W, 레이저 빔 주사

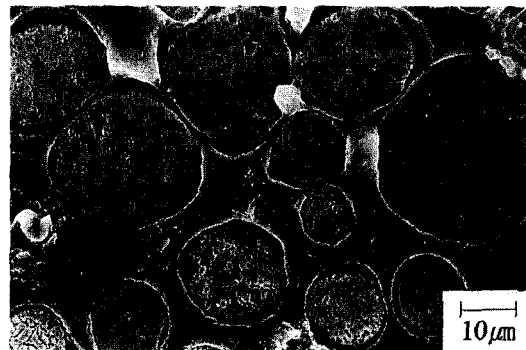


Fig. 2. SEM micrograph of cross section of Cu/polyamide sintered body (laser power : 15 W, laser scanning speed : 5 m/s).

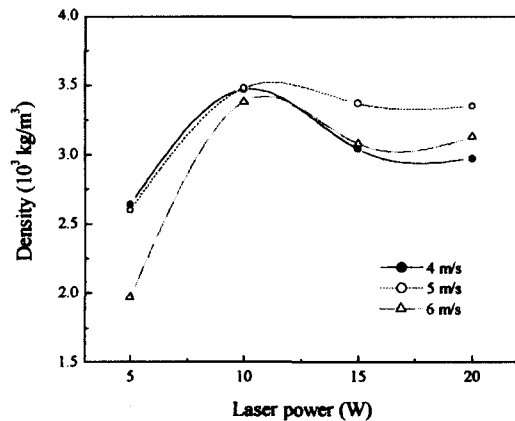


Fig. 3. Variations of density of the Cu/polyamide sintered body with laser power for various laser scanning speeds.

속도 5 m/s의 소결조건에서 선택적 레이저 소결된 Cu/polyamide 소결체의 단면 연마시편의 SEM 사진을 나타내었다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이 소결체는 구상의 Cu 입자가 기지인 polyamide에 균일 분포한 조직을 가지는 일종의 Cu 입자분산 polyamide 기지 복합재료임을 알 수 있다. 이와 같은 Cu 입자 분산조직이 되는 것은 Cu 입자와 polyamide 입자가 균일 혼합된 분말층에 고 에너지의 레이저 빔이 조사되면 레이저 빔의 높은 주사 에너지에 의하여 저 융점 상인 polyamide⁵가 우선적으로 용융(polyamide의 융점 : 약 180°C)하여 고상인 Cu 입자들 사이로 함침되기 때문이다. 즉 Cu/polyamide 혼합분말의 선택적 레이저 소결의 경우 소결은 polyamide가 용융, 응고하는 일종의 액상소결에 의해 진행됨을 알 수 있다.

그림 3에 각각의 레이저 빔 주사속도에 있어서 레이저 빔의 출력에 따른 Cu/polyamide 소결체의 밀도 변화를 나타내었다. 소결체의 밀도는 본 실험의 레이저 빔의 주사속도 범위에서는 레이저 빔의 출력이 증가함에 따라 증가하여, 레이저 빔의 출력 10 W 부근에서 최대치를 나타낸 후 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 레이저 빔의 주사속도가 4 m/s에서 6 m/s로 증가함에 따라 밀도치가 약간 저하하는 경향을 나타낸다. 그림 4에 각각의 레이저 빔 주사속도에 있어서 레이저 빔의 출력에 따른 Cu/polyamide 소결체의 인장강도 변화를 나타내었다. 소결체의 인장강도는 레이저 빔의 출력이 증가함에 따라 증가하여, 레이저

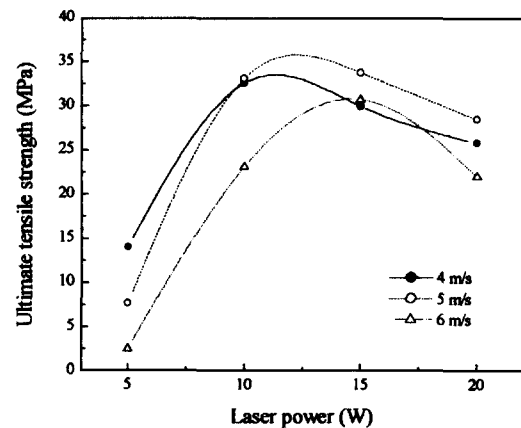


Fig. 4. Variations of ultimate tensile strength of the Cu/polyamide sintered body with laser power for various laser scanning speeds.

빔의 출력 10~15 W 부근에서 최대치를 나타낸 후 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 레이저 빔의 주사속도가 4 m/s에서 6 m/s로 증가함에 따라 최대 인장강도를 나타내는 레이저 빔의 출력이 고 출력쪽으로 이동하며, 최대 인장강도 값 또한 약간 감소하는 경향을 나타낸다. 이와 같이 선택적 레이저 소결된 Cu/polyamide 소결체의 소결공정조건(레이저 빔의 출력과 레이저 빔의 주사속도)에 따른 밀도와 인장강도의 변화 경향은 서로 비슷한 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 그러나 각각의 레이저 빔 주사속도에서 최대 인장강도를 나타내는 레이저 빔의 출력값이 소결체가 최대 밀도를 나타내는 레이저 빔의 출력값과 정확히 일치하지 않아, Cu/polyamide 혼합분말의 선택적 레이저 소결의 소결 공정변수로서 레이저 빔의 출력과 레이저 빔의 주사속도를 상호 독립변수로 취급하여 독립적으로 제어할 경우에는, 건전한 소결체를 얻기 위한 소결공정조건에 정밀한 제어에는 그 한계가 있을 것으로 판단된다.

이와 같은 레이저 빔의 출력과 주사속도에 따른 Cu/polyamide 소결체의 특성의 변화는 소결시 분말층에 투입된 총에너지와 연관 관계가 있을 것으로 생각된다. 소결 공정변수인 레이저 빔의 출력과 레이저 빔의 주사속도는 상호 종속적으로 분말층에 투입되는 총에너지에 영향을 미치므로, 각각을 독립변수로 취급하여서는 레이저가 주사된 분말층에 투입된 총 에너지를 정확히 표준화하기가 곤란하다. 따라서 본

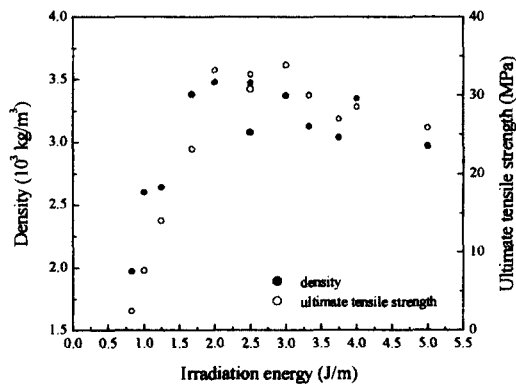


Fig. 5. Variations of density and ultimate tensile strength of the Cu/polyamide sintered body with irradiation energy.

연구에서는 각각의 독립된 공정변수인 레이저 빔의 출력과 레이저 빔의 주사속도에 따른 레이저 주사영역에 투입된 총에너지를 표준화하기 위하여, 분말층에 투입되는 총에너지를 식 (1)을 이용하여 환산하고자 하였다.

$$E_t = (P/v) A \quad (1)$$

여기서 P [J/s]는 단위시간당 레이저 빔의 에너지(레이저 빔의 출력), v [m/s]는 레이저 빔의 주사 속도, A 는 레이저 빔의 주사면적을 각각 나타낸다. 분말층에 투입되는 총에너지를 정확히 표준화하기 위해서는 분말층의 열전도도, 레이저 빔의 주사영역의 3차원적 형태 등에 관한 사항이 고려되어야 하나, 레이저 빔의 직경(레이저 빔의 주사영역)이 일정하다고 하면 분말층에 투입되는 총에너지 E_t 는 (P/v) 값에 의존하게 된다. (P/v) 의 단위는 $[J/m]$ 로서 레이저 빔이 주사되는 부분의 단위길이당 투입된 에너지를 나타내며, 각각의 공정조건(레이저 빔의 출력 및 주사속도)에 있어서 투입된 총에너지를 대변한다.

그림 5에 본 실험의 공정변수인 레이저 빔의 출력(P)과 레이저 빔의 주사속도(v)로부터 환산된 주사에너지(irradiation energy, P/v)에 따른 Cu/polyamide 소결체의 밀도와 인장강도의 변화를 나타내었다. 소결체의 밀도와 인장강도 모두 주사에너지의 증가와 함께 급격히 증가하여, 주사에너지 2~3 J/m 범위 일 때 최대치를 나타낸 후 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 주사에너지에 따른 밀도변화와 주사에너지에 따른 인장강도의 변화 거동이 잘 일치하여, 선택적 레이

저 소결의 공정조건 확립에 주사에너지를 유용한 수단으로 사용할 수 있음을 알 수 있다. Cu/polyamide 소결체의 밀도와 인장강도가 최대치를 나타내는 주사에너지 2~3 J/m 범위에 해당하는 선택적 레이저 소결 공정조건은, 각각 레이저 빔의 출력이 10 W일 때 레이저 빔의 주사속도는 4 m/s, 5 m/s 이고, 레이저 빔의 출력이 15 W일 때 레이저 빔의 주사속도는 5 m/s, 6 m/s였다.

입자분산 복합재료의 밀도와 기계적성질은 복합상의 종류와 형태, 구성비 및 분산상과 기지상간의 화학반응 등에 의존한다.⁶⁾ Cu/polyamide 소결체의 경우 복합상의 종류와 형태는 선택적 레이저 소결 공정변수에 무관하여, 공정변수에 따른 복합상의 구성비 및 Cu와 polyamide의 특성변화가 Cu/polyamide 소결체의 특성을 좌우할 것으로 판단된다. Cu/polyamide 복합분말의 선택적 레이저 소결은 전술한 바와 같이 레이저 빔이 주사된 분말층의 polyamide가 레이저 빔의 주사에너지에 의해 용융되어 고상인 Cu 입자들 사이를 채우고 응고되는 일종의 액상소결⁷⁾ 현상이다. 따라서 소결체의 특성은 액상의 출현양과 출현시간에 크게 의존하게 된다. 특히 Cu와 polyamide 사이에는 화학반응이 일어나지 않고 소결이 용융된 polyamide의 모세관력에만 의존하므로, polyamide의 용융정도에 따라 소결체의 특성은 크게 좌우된다. 선택적 레이저 소결시 레이저 빔이 주사된 분말층에 투입되는 총에너지(주사에너지, P/v)가 많을수록 많은 양의 액상의 polyamide가 장시간 출현할 것으로 생각된다. 일반적으로 액상소결시 액상의 출현양과 출현시간이 클수록 고상입자들 사이에 작용하는 액상의 모세관력이 커지게 되어, 기공채움 현상이 활발하게 되어 소결체의 밀도는 증가한다.⁷⁾ 또한 선택적 레이저 소결공정과 같이 분말 충전층에 국부적으로 액상이 출현하여 소결이 진행될 경우에는 액상의 모세관력이 클수록 주위로부터 많은 고상입자들을 당기게 되어 단위체적당 고상의 비율이 증가하게 된다.

그림 6에 주사에너지(irradiation energy)에 따른 Cu/polyamide 소결체의 파단면의 SEM사진을 나타내었다. 주사에너지가 작은 경우에는 고상인 Cu 입자들 사이를 polyamide가 충분히 채우지 못하고 있으나, 주사에너지가 증가함에 따라 polyamide의 기공채움 현상이 현저하여 치밀한 조직을 이룸을 알 수

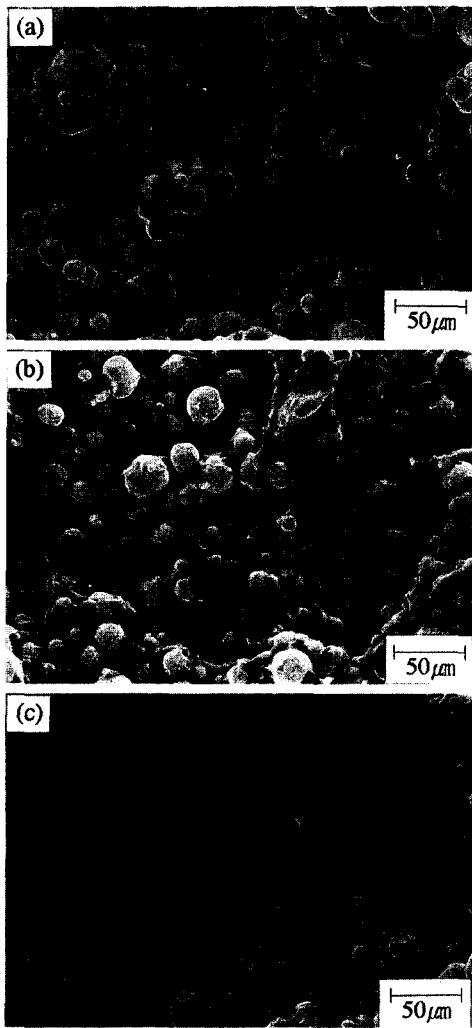


Fig. 6. SEM micrographs of fracture surface of Cu/polyamide sintered body for (a) 1 J/m, (b) 2 J/m and (c) 5 J/m irradiation energy conditions.

있다. 그림 7에 주사에너지에 따른 Cu/polyamide 소결체내의 Cu 입자의 면적분율을 나타내었다. 면적분율은 소결체 단면의 경면 연마시편으로부터 측정하였으며, 이때 기공의 존재는 무시하였다. Cu 입자의 면적분율은 주사에너지의 증가와 함께 급격히 증가하여, 소결체가 최대인장강도를 나타낸 주사에너지 2 J/m에서 포화값을 나타낸다. 이와 같은 Cu 입자의 면적분율의 급격한 증가는 용융된 polyamide의 모세관력의 급격한 증가에 기인하며, Cu 입자의 면적분율이 주사에너지 2 J/m 이상에서 포화값을 나타내는

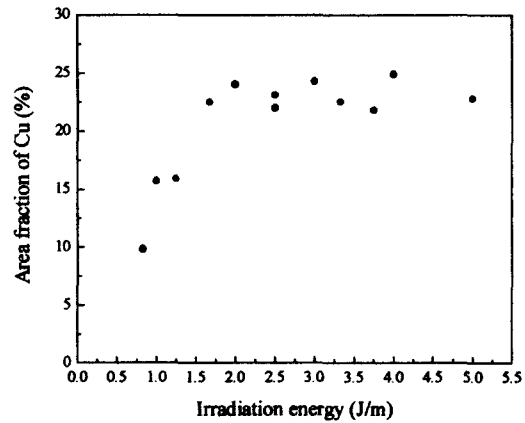


Fig. 7. Variation of area fraction of Cu particle of the Cu/polyamide sintered body with irradiation energy.

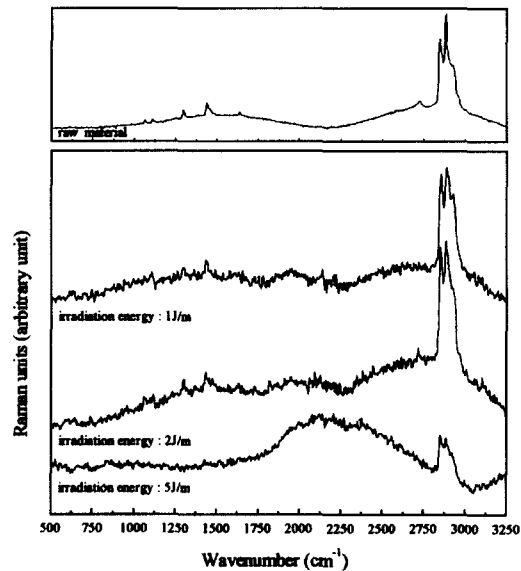


Fig. 8. Changes of FT-Raman diffraction patterns of the polyamide with irradiation energy.

것은 그 이상의 주사에너지에서는 용융된 polyamide의 모세관력이 크게 변화하지 않음을 의미한다. 그림 8에 주사에너지에 따른 지지 상인 polyamide의 FT-Raman 분석결과를 나타내었다. 비교를 위해 원료인 polyamide 분말의 분석결과도 함께 나타내었다. FT-Raman 분석결과는 물질을 구성하는 원자들간의 결합양식에 관련된 정보를 제공한다.⁸⁾ 주사에너지가 증가함에 따라 파수 1000~1500 cm^{-1} 부근의 피크가 사라지고 파수 1750~2250 cm^{-1} 영역에서 새로운 피

크가 나타나는 양상을 보여, 주사에너지가 증가함에 따라 소결체내의 polyamide를 구성하는 C, H, O, N 상호간의 결합의 양식이 변화함을 알 수 있다. 또한 주사에너지가 4 J/m 이상인 소결조건에서 소결한 경우에는 소결시 분말층으로부터 백색의 연기가 발생하는 것이 육안으로 관찰되어, 주사에너지가 너무 많을 경우에는 원료분말인 polyamide의 분해 반응이 일어남을 알 수 있었다. 따라서 그림 5에 나타낸바와 같이 주사에너지가 3 J/m 이상인 선택적 레이저 소결 조건에서 소결된 Cu/polyamide 소결체의 밀도와 인장강도가 감소하는 것은, polyamide의 분해반응에 의한 기지상인 polyamide의 특성변화 및 분해 가스의 생성에 의한 미세기공의 형성 등에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 polyamide의 분해에 의한 polyamide와 Cu간의 반응여부를 검토하기 위하여 소결체의 XRD 분석을 하였으나, 반응생성물은 확인할 수 없었다.

이상으로 Cu/polyamide 혼합분말의 선택적 레이저 소결에 있어서 소결 공정변수인 레이저 빔의 출력과 레이저 빔의 주사속도에 따른 소결체의 특성변화를 분말층에의 투입 에너지인 레이저 빔의 주사에너지의 차이로 잘 설명할 수 있었으며, 주사에너지가 증가함에 따라 Cu/polyamide 소결체의 밀도와 인장강도는 증가하여 최대를 나타낸 후 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 Cu/polyamide 소결체의 밀도와 인장강도의 변화는, 주사에너지의 변화에 따른 용융 polyamide의 모세관력의 차이에 의한 소결체 내부의 Cu와 polyamide의 구성비율의 변화 및 기지상인 polyamide의 특성변화에 기인하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

Cu/polyamide 혼합분말을 레이저 빔의 출력과 레이저 빔의 주사속도를 변화시키며 선택적 레이저 소결하여, 소결체의 기계적특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 소결체의 밀도와 인장강도는 레이저 빔의 출력

이 증가함에 따라 증가하여 최대값을 나타낸 후 감소하였으며, 레이저 빔의 주사속도가 증가할수록 그 최대값은 감소하는 경향을 나타내었다.

2) 레이저 빔의 출력과 주사속도에 따른 소결체의 특성변화를 분말층에 투입된 주사에너지의 차이로 설명할 수 있었으며, Cu/polyamide 혼합분말의 최적의 선택적 레이저 소결 공정조건은 레이저 빔의 출력이 10 W일 때 레이저 빔의 주사속도는 4 m/s, 5 m/s 이고, 레이저 빔의 출력이 15 W일 때 레이저 빔의 주사속도는 5 m/s, 6 m/s였다.

3) 분말층에 투입된 주사에너지에 따른 Cu/polyamide 소결체의 특성변화는, 소결체 내부의 Cu와 polyamide의 구성비율의 변화 및 기지상인 polyamide의 특성변화에 기인하는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 "2000년도 2학기 부경대학교 연구년교수 지원"에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. J. Beaman : Solid Freeform Fabrication, Kluwer Academic Publishing, New York (1997) 23
2. 조원석, 노원국, 최임구 : 대한금속학회지, **12** (1999) 533
3. M. Imamura : J. of Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, **48** (2001) 415
4. D. M. Keicher, J. E. Smugersky, J. A. Romerco, C. L. Atwood, M. L. Griffith, F. P. Jeante, L. D. Hawell and D. L. Greene : Proc. of Rapid Prototyping and Manufacturing'96 (1996) 1
5. 櫻女雄二郎 : 플라스틱材料讀本, 機電研究社, 東京 (1994) 55
6. D. R. Askeland : The Science and Engineering of Materials, International Thomson Publishing, New York (1995) 501
7. R. M. German : Liquid Phase Sintering, Plenum Publishing Corporation, New York (1985) 1
8. 문선식, 박민기, 이용문, 조정혁 : 분광학적 분석입문, 자유아카데미, 서울 (2000) 26