

신속 조형용 은점토 소결체의 물성 연구

김준환¹, 김금홍¹, 김명로¹, 송오성^{2*}

Study on the Property of Sintered Silver Clay for Rapid Modeling

Junhwan Kim¹, Keumjong Kim¹, Myungro Kim¹ and Oh-Sung Song^{2*}

요약 은을 이용한 PMC (precious metal clay; 은점토)는 최근 신속한 조형이 가능하여 공예품의 제작용도로 시장이 확대되고 있다. 손으로 직접 조형되는 특성 때문에 PMC 자체가 친환경적이어야 하며 소결온도에 따라 적절한 강도와 수축율이 보장되어야 한다. 이미 알려진 선진사의 PMC의 바인더와 달리, 팜오일, 글리콜릭산, 물을 주성분으로 한 새로운 바인더를 제안하여 새로운 PMC를 제안하고, 이를 이용하여 디스크형태의 시편을 성형하여 700~900℃ (50℃간격)구간에서 15분간 소결하여 이들의 경도, 무게변화, 수축률, 소결밀도, 미세구조변화 특성을 선진사의 PMC의 특성과 비교하였다. 제안된 PMC는 선진사의 것과 물성을 비교하여 조형용으로 사용 가능하다고 판단되었으며 850℃ -15분 조건이 조형물 제작에 유리한 소결 조건임을 확인하였다.

Abstract The market of silver precious metal clay (PMC) is promising as its application for agile metal craft. The property of suitable hardness and shrinkage as well as environment-safe is strictly required as people make the final product with bare hands. We propose a silver PMC with new organic binder made of palm oil, glycolic acid and water. Then we prepared disk specimen of our proposed PMC and well-known commercial PMC. We investigated the hardness, weight change, linear shrinkage, density and micro structure evolution with sintering temperature of 700~900℃ (50℃ gap) for 15minutes. We confirm our proposed PMC has suitable property for craft product comparable for commercial PMC, and the optimum sintering condition is 850℃ -15minutes for metal craft application.

Key Words : silver clay, sintering, organic binder, precious metal clay (PMC), metal craft

1. 서론

PMC (precious metal clay)는 주로 은으로 제조되므로 은점토라고도 하며 반도체 공정의 패키징재료로 사용되던 페이스트(paste) 재료를 응용하여 제조된 재료로 세라믹공정과 유사한 공정으로 원하는 귀금속의 형상을 얻을 수 있는 특징을 가져 귀금속 장신구, 미술품, 장식품 등 장식이나 공예적 요소가 가미된 귀금속 조형물을 신속하게 만들기 위해 개발된 신소재이다.[1]

PMC는 금속분말을 유기바인더 물질과 혼합시켜 만든 점토와 유사한 특성을 가진 재료로 손으로 직접 형상을 제조할 수 있으며 제조된 형상을 용접이하에서 열처리

하게 되면 유기바인더 물질이 열분해되어 기상으로 제거되며, 금속분말의 확산에 의한 결합을 하게되는 소결공정을 거쳐 원하는 형상의 금속 소결체를 얻을 수 있게 된다. 이를 이용하면 조형물을 만드는데 1시간 이내의 시간이 소요되므로 기존의 귀금속 세공방법인 주조, 접합, 절단, 연마 등의 공정을 이용하여 다양한 형태의 장신구나 장식품을 제작하여야 하는 방법에 비해 상대적으로 시간과 노동력을 줄일 수 있는 장점이 있다.[2]

현재 PMC는 미쓰비시화학사의 특허[3]인 팜오일, 셀룰로우스, 증류수를 위주인 유기바인더(organic binder)가 주요기술로써, 국산화 하기 위해서는 새로운 성분을 가진 인체에 무해하며 최종 소결체의 특성이 우수한 친

본 연구는 2008년 서울시 산학연 협력사업 중 서울형 미래도시산업 육성 지원사업으로 신소재와 디지털디자인 기반의 서울라이트 주얼리개발 2단계 연구비에 의하여 수행되었음.

¹서울시립대학교 신소재공학과(석사과정)

²서울시립대학교 신소재공학과(교수)

*교신저자: 송오성(songos@uos.ac.kr)

접수일 08년 07월 03일

수정일 08년 12월 01일

게재확정일 08년 12월 16일

환경적인 바인더(binder)가 개발될 필요가 있다.

통상 유기바인더는 인체에 접촉할 때 유독한 잔류물, 또는 휘발성 유기수용체에서는 호흡기를 통하여 인체에 유해할 수 있으므로 RoHS (restriction of hazardous substances)에 근거한 안전한 유기바인더가 필요하다. 현재는 은 분말과 수용성 셀룰로우스 (cellulose), 왁스 (wax), 아크릴, 폴리비닐 알코올, 합성고무, 폴리에틸렌 수지, 프탈산에스테르, 고급지방산, 지방산에스테르, 유동과라핀, 전분 등을 바인더로 사용하는 점토 조성물을 사용하여 귀금속 조형물을 제조하는 방법이 시행되고 있다.[3-9]

본 연구에서는 기존 PMC제품에 사용되고 있는 바인더 이외의 물질 중 손으로 직접 조형이 가능하고 소결 시 유해가스 역제를 위하여 대기환경보전법시행령 제39조 제1항 환경부고시 제2001-36호로 총 37개 물질이 규제대상 물질 및 제품을 제외하고, 팜오일 (palm oil), 순수 (deionized water), 계면활성제 (Gel all D), 글리콜릭산 (glycolic acid)을 바인더로 사용한 새로운 은분말을 이용한 PMC를 제안하였다.

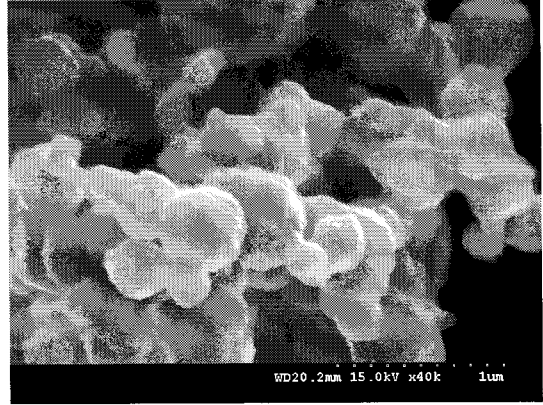
주성분인 팜오일은 상온에서 성형성을 도와주고, 순수는 바인더 용매와 PMC의 점도를 조절하여 주며, 계면활성제는 소결시의 성형성 유지를 도와주도록 하고, 글리콜릭산은 PMC의 점도조절과 은분말의 산화막 방지를 위해서 채용하였다. 글리콜릭산은 옥시아세트산이라고도 하는 HOCH₂COOH이며 털익은 열매나 사탕옥수수 등에 포함되어 있는 물질이다.[10] 또한 수용성이라서 바인더 혼합 시 유리하며 산화되면 피부나 점막에 자극성 있는 글리옥살산을 형성하는 문제가 있으나 본 연구에서는 소결 시 진공로를 사용하고, 이미 글리콜릭산은 반도체 패키징용 솔더의 페이스트의 주요성분으로 사용된 점을 고려하여 채용하였다. 또한 이들의 함량은 선행실험에 의하여 조형에 적합하다고 판단되는 조성을 선택하여 이를 [표 1]에 나타내었으며 그의 물성을 연구하였다.

본 연구에서는 새로이 제안한 PMC와 선행 특허에서 알려진 바인더로 제작한 PMC를 각각 준비하고, 이들을 700℃, 750℃, 800℃, 850℃, 900℃에서 15분간 각각 소결한 후, 소결체의 경도, 무게변화, 수축률, 소결밀도, 미세구조를 확인하였다.

2. 실험방법

[그림 1]은 본 실험에 사용된 은 분말(유창공업사 99.8%)의 ×40,000배 FESEM이미지이다. 3~7μm의 구형 은분말 입을 확인하였고, 선진사의 경우 3, 10, 20μm의

구형 은분말을 혼합하여 채택하는 것으로 보고되었으나 [3-4] 본 실험에서는 비교를 위하여 모두 이 분말을 사용하여 실험을 진행하였다.



[그림 1] 은분말 FESEM 이미지

[표 1]은 본 과제가 제안한 PMC 시편 (proposed)과 선진사의 바인더 (reference)[3] 물질과 그 성분들의 무게비율을 나타낸 것이다.

두 바인더를 준비하기 위해 [표 1]에 나타낸 각각의 원료를 전자저울로 계량하여 무게비로 준비하고, 혼합한 후 180℃로 가열하여 10분간 교반하였다. 이후 10℃의 항온수조에서 12시간 동안 냉각한 후 증발에 의해 소진된 무게를 순수를 이용하여 준비하였다.

[표 1] 유기바인더 함량

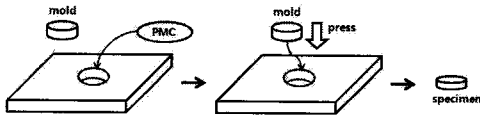
Proposed binder	wt%	Reference binder	wt%
Palm oil	40	Palm oil	10
Glicolic acid	30	Cellulose 50	10
DI water	10	DI water	80
GEL ALL D	20		

은점토(PMC)의 제조를 위해서 앞서 설명한 은분말 950g과 위에서 준비된 바인더 250g을 저울로 칭량한 후 바인더를 먼저 교반기에 넣고 대기 중에서 5분 동안 교반시킨 후 은분말을 투입하고 76mtorr의 진공에서 15분 동안 교반하였다. 이후 완성된 두 종류의 은점토를 진공 포장하여 완성하였다.

두 종류 PMC의 소결 후의 형상변화를 확인하기 위해서 동일한 성형체의 제조를 위해 [그림 2]에 나타낸 바와 같이 직경 12.5mm의 구멍을 가진 아크릴 재질의 원통형

몰드를 만들고, 여기에 PMC를 채워 넣은 후, 알루미늄 재질의 상형몰드위에 2Kg의 추를 이용하여 가압 성형하여 다수의 동일한 직경의 디스크형 성형시편을 마련하였다.

완성된 성형 시편들은 형상을 유지시키기 위하여 시편 내부의 수분을 증발시키는 건조공정을 거쳤다. 건조공정은 전기오븐을 이용하여 150℃에 시편을 장입하고 ±1℃로 유지하면서 10분 동안 진행하였다.



[그림 2] 시편 성형과정 모식도

소결공정은 변수를 줄이기 위하여 진공소결로 (섬백엔지니어링)를 이용하여 진행하였다.

20mtorr의 진공에서 700℃, 750℃, 800℃, 850℃, 900℃로 온도를 설정하여 각각 50분 동안 승온하여 15분 유지 후 열원을 제거하고 진공의 로 안에 그대로 두어 냉각공정을 실시하였다.

완성된 은점토 소결체의 경도를 분석하기 위하여 비커스경도기 (Mitutoyo, MVK-H1)를 사용하여 피라미드 형태의 다이아몬드 팁으로 1Kg의 하중을 인가하여 10초간 유지 후 남겨진 마름모 형태의 상흔을 현미경을 이용하여 두 대각선의 길이를 측정하여 판단하였다.[11]

소결 전 후의 무게변화를 알기 위하여 소수점 둘째 자리까지 표시되는 전자저울을 사용하여 각각의 시편을 소결 전 후로 나누어 측정을 하였으며 그 무게변화를 일반화하기 위하여 변화율로 바꾸어 확인하였다.

PMC의 공정의 건조와 소결공정을 진행함에 따라 수축현상이 일어나게 되어 조형물을 제조하기 위하여 수축률을 미리 예측하여야 한다. 따라서 소결전후의 수축률을 계산하기 위하여 몰드 (mold)를 이용하여 디스크형태의 일정한 지름을 갖는 시편을 만든 후 소결공정 진행에 의해 완성된 소결체의 지름을 측정하여 몰드에 의해 성형된 성형체의 지름과 비교하여 선수축률을 계산하였다. 측정을 위하여 0.05mm까지 측정이 가능한 버니어캘리퍼스를 이용하였고 지름을 무작위로 다섯 지점을 선택하여 측정 한 후 그 평균치를 이용하여 계산하였다.

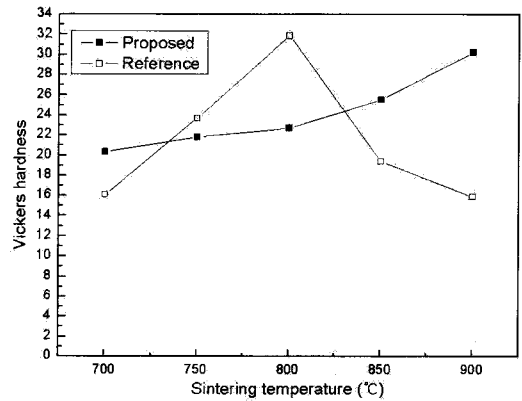
소결체의 소결온도에 따른 밀도의 변화를 확인하기 위해서 겉보기밀도를 측정하였다. 대기 중에서 측정 한 시료의 건조질량 (W_1)과 물속에서 시편의 매단 무게 (W_2)를 측정하여 결정하였다.[12]

소결체의 미세구조 분석을 위하여 광학현미경 (바이먼스, wm0003b20a)을 사용하여 ×45배에서 광학이미지를 확인하였다.

또한 고배율의 미세구조 분석을 위하여 FE-SEM (Hitachi, S-4300)을 이용하여 소결온도에 따른 소결체의 미세구조를 확인하였다.

3. 결과 및 토의

[그림 3]은 본 연구가 제안한 PMC소결체와 선진사의 바인더를 이용한 PMC소결체의 각 소결 온도별 경도를 나타낸 그래프이다.

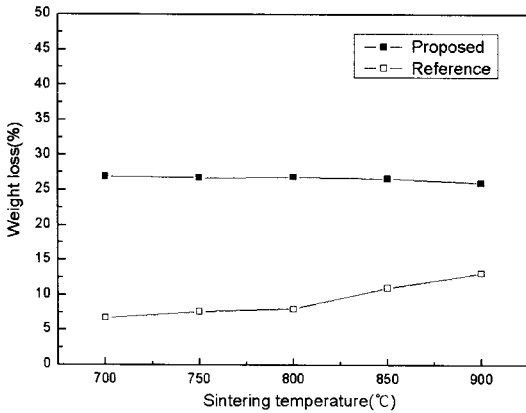


[그림 3] 소결온도에 따른 비커스경도

선진사 바인더를 이용한 은소결체는 소결온도가 진행됨에 따라 증가하다가 800℃를 기점으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 일반적으로 소결체의 소결온도가 증가하면 입자간 확산이 증가되어 경도가 증가하지만[13] 이후에 보일 미세구조의 결과에 근거하면 850℃ 이후에는 일단 소결된 입자의 결정립 조대화가 진행되어 경도값이 감소되는 것으로 판단되었다.

반면 제안한 은소결체는 실험범위 내에서 계속 소결온도가 증가함에 따라 경도값이 증가하였다. 이는 선진사 제품에 비해 좀더 고온에서 소결해야 하는 의미가 있으나 최종 소결품이 구조용재료로서의 강도가 중요한 요인이 아니므로 통상 비커스경도값이 20이상이면 공예용 조형물로 제작하는데 문제가 없다. 따라서 제안된 은소결체가 경도면에서는 소결공정온도의 공정원도우가 넓다고 할 수 있었다.

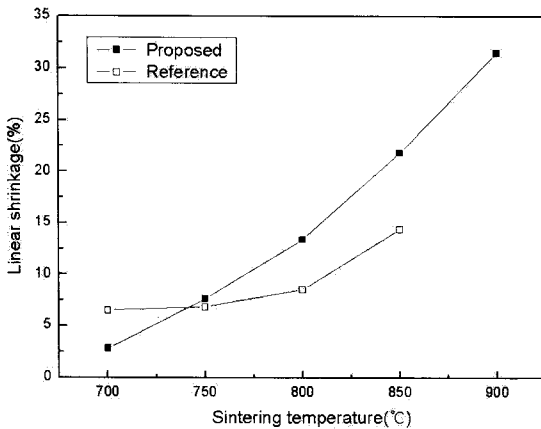
[그림 4]는 소결 온도에 따른 각각의 시편의 무게 변화율을 나타낸 그래프이다.



[그림 4] 소결온도에 따른 무게변화율

선진사의 바인더를 이용한 PMC소결체의 경우 온도가 증가함에 따라 무게변화율이 증가하는 경향을 보였다. 이는 소결온도가 높을수록 바인더 물질의 더 많은 양의 분해에 의한 것으로 판단된다.

반면 제안한 PMC소결체의 경우 700~900°C구간에서 거의 동일한 무게변화를 보였는데 이는 700°C 이상에서는 이미 대부분의 유기 바인더 물질이 모두 분해되어 제거됨을 의미하므로 상대적으로 낮은 온도에서 우수한 바인더 분해성능을 가졌다고 판단할 수 있었다.



[그림 5] 소결온도에 따른 선수축률 변화

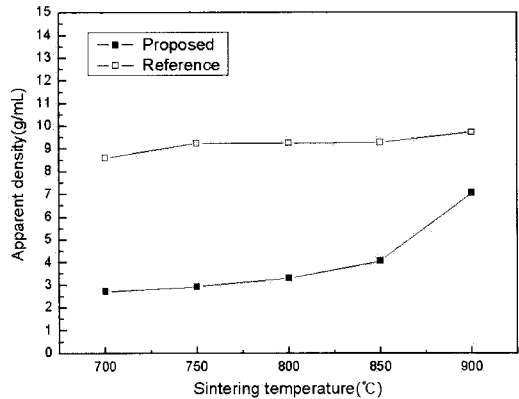
[그림 5]는 소결온도에 따른 각각의 시편의 선수축률을 나타낸 그래프이다.

두 PMC 모두 소결온도가 높아짐에 따라 수축률이 증가하는 경향을 보였으며 선진사의 바인더를 이용한 PMC 소결체의 경우 750°C구간에서 수축률 변화가 제안된 PMC보다 작아서 실제 공예용 조형물을 제작할 때 유리하다고 예상되었다. 그러나 900°C에서는 특정 표면부가

완전히 용융되어 응고되어 이 PMC의 소결온도는 850°C 이내로 한정되어야 함을 확인하였다.

제안된 PMC는 소결온도에 따라 계속 선수축율이 증가하는 특성이 있었으며[14] 통상 선수축율 25%정도 이내에서 소결체의 형상이 급변하지 않고 파괴가 일어나지 않으므로 소결온도가 850°C 이내로 한정되어야 함을 알 수 있었다.

[그림 6]는 각각의 PMC소결체의 소결온도별 겉보기 밀도를 나타낸 그래프이다.



[그림 6] 소결온도에 따른 겉보기밀도

일반적인 주조된 순은의 밀도가 10.49g/cm³ 임에[15] 비추어 선진사의 PMC소결체의 경우 전 구간에서 매우 우수한 소결밀도를 보였다. 이는 저온인 700°C-15분 소결조건에서 이미 치밀한 소결체가 형성됨을 의미한다.

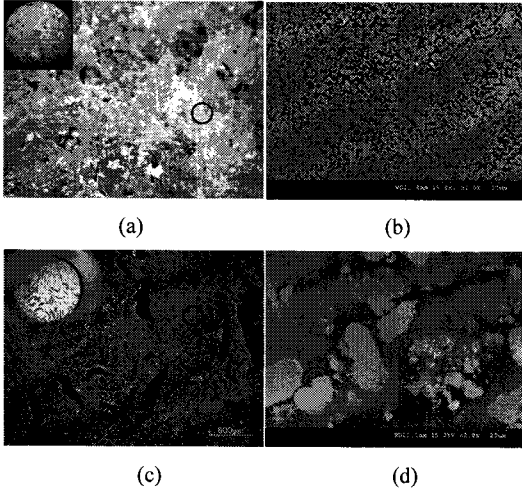
반면 제안된 PMC의 소결체의 경우 온도가 증가함에 따라 겉보기밀도가 증가함을 보였으나 850°C에서도 이론 밀도의 약 40%에 달하여 구조용 조형물로는 선진사에 비해서 불리할 것으로 예상되었다.

[그림 7]의 (a)와 (c)는 각각 선진사의 PMC와 제안된 PMC의 700°C-15분 조건하에서 소결된 시편의 45배 확대한 광학현미경의 이미지를 나타내었다. 또한 좌측상단에는 시편 전체의 광학 이미지를 나타내었다. (b)와 (d)는 각각 (a)와 (c)의 O형 표시부를 FESEM을 이용하여 ×2000배에서 관찰한 미세구조 이미지이다.

제안된 PMC인 (c)의 광학현미경을 보면 (a)에 비해서 거시적으로 매우 큰 결함이 보이고 광학현미경에서는 폭 100µm 이상의 공동(cavity)이 존재함을 알 수 있다. 이러한 공동은 유기바인더가 가스형태로 분출되며 남긴 것으로 판단되며 이를 개선하기 위해서는 건조시간을 늘리고 소결온도의 상승을 천천히 할 필요가 있다고 예상되었다.

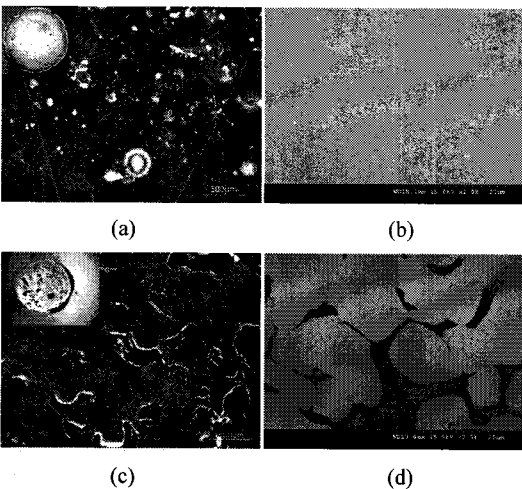
(d)에 나타낸 (c)의 확대이미지는 은 입자간의 장범위

확산이 일어나지 못하고 단범위에서만 소결이 진행됨을 보이고 있다. 따라서 제안된 PMC의 경우 700℃ 이상의 고온소결이 필요함을 알 수 있었다.



[그림 7] 700℃-15분의 조건에서 소결된 (a) 선진사PMC 광학현미경이미지 (b) FESEM 이미지 (c) 제안된 PMC 광학현미경이미지 (d) FESEM 이미지

[그림 8]의 (a)와 (c)는 각각 선진사의 PMC와 제안된 PMC의 850℃-15분 조건하에서 소결된 시편의 45배 확대한 광학현미경의 이미지를 나타내었다. 또한 좌측상단에는 시편 전체의 광학 이미지를 나타내었다. (b)와 (d)는 각각 (a)와 (c)의 O형 표시부를 FESEM을 이용하여 ×2000배에서 관찰한 미세구조 이미지이다.

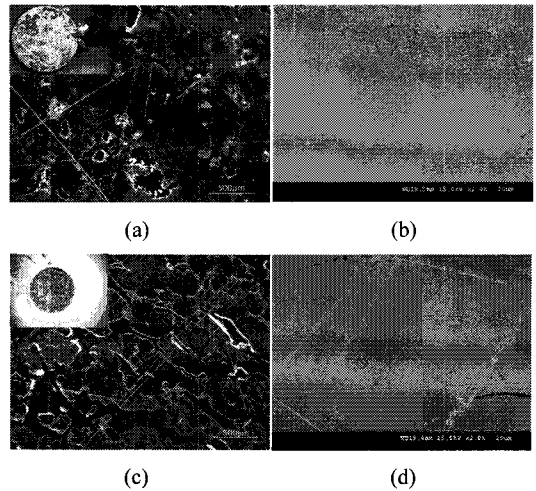


[그림 8] 850℃-15분 조건에서 소결된 (a) 선진사 PMC 광학현미경이미지 (b) FESEM 이미지 (c) 제안된 PMC 광학현미경이미지 (d) FESEM 이미지

(a)는 선진사의 PMC소결체로, 850℃에서도 안정적으로 거시적인 소결이 진행되었음을 좌측상단의 이미지에서 확인 할 수 있었다. 또한 광학현미경에서도 50μm이하의 기공만이 존재하며 가장 안정적인 소결체의 모습을 확인할 수 있었다. (b)에서 확인된 이미지는 입자사이의 기공이 줄어들며 입자의 크기가 급격히 증가하는 것을 보여 850℃ 이상에서 거의 완전한 소결체의 모습을 보였다.

(c)는 제안된 PMC소결체의 모습으로 좌측상단의 모습으로 700℃의 경우와 마찬가지로 큰 기공을 보여 구조적인 강도 향상을 위해서는 개선이 필요함을 확인하였다. (d)에서 확인되는 (c)의 확대이미지는 80μm 이상의 입자들이 서로 밀집되어 있는 모습을 보여 소결이 잘 진행되었음을 보였다.

[그림 9]의 (a)와 (c)는 각각 선진사의 PMC와 제안된 PMC의 900℃-15분 조건하에서 소결된 시편의 45배 확대한 광학현미경의 이미지를 나타내었다. 또한 좌측상단에는 시편 전체의 광학 이미지를 나타내었다. (b)와 (d)는 각각 (a)와 (c)의 O형 표시부를 FESEM을 이용하여 ×2000배에서 관찰한 미세구조 이미지이다.



[그림 9] 900℃-15분 조건에서 소결된 (a) 선진사 PMC 광학현미경 이미지 (b) FESEM 이미지 (c) 제안된 PMC 광학현미경 이미지 (d) FESEM 이미지

(a)는 선진사의 PMC로 900℃에서 용융되어 돌출부가 형성되었음을 확인할 수 있다. 또한 광학현미경을 통하여 빠른 온도상승에 따라 가스가 단시간에 빠져나가면서 생성된 것으로 판단되는 100μm정도의 기공을 보여 소결온도의 상승속도를 늦출 필요가 있다고 예상되었다. (b)에서는 입자들이 입계의 구분 없이 거의 하나로 연결됨을

보여 (a)의 좌측 상단의 이미지에 용융부가 나타남에서 알 수 있듯이 용융에 의한 것으로 판단되었다.

(c)의 광학현미경의 이미지를 보면 좌측상단의 이미지에서 작은 기공이 많이 존재함을 보이며 확대이미지에서 500 μm 크기의 입자가 50 μm 의 간격으로 존재함을 보여 선진사의 경우와 같이 소결온도의 상승을 늦출 필요가 있다고 예상되었다.

(d)의 FESEM 이미지에서 하나의 입자로 구성되어 완전한 소결이 진행되었음을 확인하였다.

따라서 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 선진사와 제안된 PMC가 거의 비슷한 미세구조를 보였다.

4. 결론

본 연구에서 제안한 팜오일, 순수, 계면활성제, 글리콜릭산 등 4가지 성분의 유기바인더를 이용하여 조형용 은점토의 제조가 성공적으로 가능하였다. 제안된 은점토는 선진사에 비하여 경도특성을 얻기 위한 공정원도우가 넓었고 무게변화가 전체 실험 소결온도에서 우수하였다. 반면 선진사에 비하여 소결온도가 증가하면 수축률이 커지고 결보기밀도가 선진사에 비하여 낮은 문제점이 있었다. 미세구조의 분석결과 비교적 제안된 PMC소결체는 저온인 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서도 우수한 소결체의 모습을 보인 선진사의 PMC의 경우보다 고온에서 소결되어야 하는 점을 확인하였으나 800 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 미세구조에서는 치밀한 소결체를 형성함을 확인하였다. 이러한 물성검사를 토대로 제안된 PMC소결체의 소결조건은 형상이 유지되는 25%이하의 선수축률의 조건에서 최고의 경도와 밀도를 갖는 조건인 850 $^{\circ}\text{C}$ -15분이 유리하다고 판단되었다.

참고문헌

[1] Luo Shiyong, Wang Ning, Xu Wencai, Lv Yonga "Preparation and rheological behavior of lead free silver conducting paste" Materials Chemistry and Physics 111 p20-23 (2008)

[2] 김근아, <순은공예액세서리>, 도서출판 종이나라 (주), p.2 (2000)

[3] Koji Hoshino, Masaki Morikawa; United States Patent No. 5,328,775 (1994)

[4] Koji Hoshino, Masaki Morikawa; United States Patent No. 5,376,328 (1994)

[5] 후지마루 아쓰시, 시마모토 가쓰히코; 대한민국 특허청 출원번호 10-1999-0049158 (1999)

[6] 후지마루 아쓰시, 야츠키 아키요시, 대한민국 특허청 출원번호 10-2003-0077482 (2003)

[7] 나순임; 대한민국 특허청 출원번호 10-2003-0004170 (2003)

[8] 나순임; 대한민국 특허청 출원번호 10-2001-0056326 (2001)

[9] 류수연; 대한민국 특허청 출원번호 10-2002-0066797 (2002)

[10] Glycolic Acid MSDS, University of Akron, (2006)

[11] 이교성, 금속재료학, 동화기술 p173 (1992)

[12] 한국세라믹교육위원회 세라믹실험 반도출판사 p189 (1999)

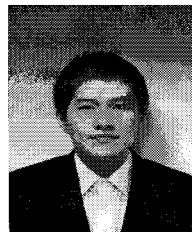
[13] H. Zhang, B. Long, Y. Dai, "Metallography studies and hardness measurements on ferritic/martensitic steels irradiated in STIP" Journal of Nuclear Materials, Volume 377, p122-131 (2008)

[14] Terry A. Ring, "Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis" Elsevier Inc. p801 (1996)

[15] Donald R. Askeland, The Science and Engineering of Materials, Scitech media p754 (1999)

김 준 환(Junhwan Kim)

[준회원]



- 2008년 2월 : 서울시립대학교 신소재공학과 (공학사)
- 2008년 3월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 석사과정

<관심분야>
보석재료, 반도체 재료

김 금 흥(Keumhong Kim)

[준회원]



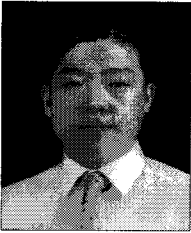
- 2006년 3월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 산업대학원 석사과정

<관심분야>

주얼리 디자인, 보석재료

김 명 로(Myungro Kim)

[준회원]



- 2004년 2월 : 국민대학교 테크노디자인대학원 주얼리디자인전공 (디자인석사)
- 2006년 8월 ~ 현재 : 서울시립대학교 서울주얼리연구센터 연구원

<관심분야>

주얼리 디자인, 보석재료

송 오 성(Oh-Sung Song)

[종신회원]



- 1987년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학사)
- 1989년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학석사)
- 1994년 5월 : MIT 재료공학과 (공학박사)
- 1997년 9월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 교수

<관심분야>

반도체 재료, 자성 재료, 보석재료