

위킹 및 후속 열분해 탈지에 의한 저압 사출체의 가속 탈지

최인묵* · 김민기** · 김상우 · 이해원 · 송휴섭 · 최성철*

*한양대학교 무기재료공학과, **서울대학교 무기재료공학과
한국과학기술연구원 세라믹공정연구소
(1998년 3월 23일 접수)

Rapid Debinding of Low Pressure Injection Molded Parts by Wicking and Subsequent Thermal Pyrolysis

In-Mook Choi*, Min-Kee Kim**, Sang-Woo Kim, Hae-Weon Lee,
Hue-Sup Song and Sung-Churl Choi*

*Dept. Inorg. Mat. Eng., Hanyang University

**Dept. Inorg. Mat. Eng., Seoul National University

Ceramic Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology

(Received March 23, 1998)

요 약

저압사출에 의하여 제조한 성형체를 위킹과 후속 열분해 공정에 의하여 탈지할 때 위킹 탈지에서 열분해 탈지로 전환하는 최적 조건은 위킹 탈지 속도가 일정한 등속 위킹 구간이 완료된 후이다. 1차 감속구간에 접어든 후에 열분해 탈지온도까지 분당 5°C의 승온속도로 가열하더라도 뒤틀림이나 균열과 같은 탈지결함이 발생하지 않는다.

ABSTRACT

When the low pressure injection molded parts are debinded by wicking and subsequent thermal pyrolysis, the optimum transition point from wicking to thermal pyrolysis is just after the completion of the constant wicking rate period. Even when the partially debinded parts were heated at 5°C/min after reaching the 1st falling rate period, the debinding defects such as distortion and cracks were not found.

Key words : Wicking, Thermal pyrolysis, Major binder, Minor binder, Capillary structure transition

1. 서 론

실형상 제조기술에 대한 수요가 점증함에 따라 세라믹 사출성형도 매우 중요한 성형기술의 하나로 등장하고 있다.^{1,3)} 사출성형에 의한 세라믹스 부품의 제조 공정은 원료 분말과 결합제의 혼합, 사출성형, 탈지, 그리고 소결로 이어지는 공정 단계를 거친다.^{4,5)} 결합제 시스템은 혼합물의 약 40-60 부피%를 차지하며 주결합제, 부결합제, 그리고 표면개질제나 가소제와 같은 공정 조제로 구성된다.^{7,8)} 결합제 시스템은 혼합 특성, 혼합물의 유동 특성 및 형상능을 지배하기 때문에 주어진 사출성형 공정에 적절한 결합제 시스템의 선정이 사출성형의 성패를 좌우한다.⁹⁻¹²⁾ 대부분의 결합제 시스템은 열가소성 고분자를 결합제로 사용하고 있으며, 본 고와 같이 1 MPa 이하의 낮은 압력으로 사출성형 할 경우에는 다양

한 왁스류가 주결합제로 사용된다.^{3,11)}

저압사출성형의 결합제는 용점과 용융 점도가 낮은 왁스류를 주결합제로 사용하여 혼합 및 유동 특성을 제어하지만, 성형체의 강도와 탈지간의 보형성을 유지하기 위하여 열가소성 고분자를 소량 부결합제로 첨가한다. 저압사출용 결합제 시스템의 탈지는 구성 고분자의 특정 용매에 대한 용해도 차이에 의한 용매 탈지(solvent extraction)나 용점 및 점도차에 의한 위킹 탈지 방법에 의하여 주결합제를 제거하고 나머지 부결합제와 공정 조제 고분자를 열분해 탈지에 의하여 제거하는 방법이 사용된다.¹⁴⁾ 어떠한 탈지 방법이 사용되더라도 사출 성형체의 탈지 공정은 다양한 결합을 발생시키는 주 원인 중의 하나일 뿐만 아니라 가장 긴 공정 시간을 소요하는 단계이다. 따라서, 탈지 공정 연구의 초점은 탈지공정 중의 결합 발생을 억제하고 탈지 공정 시간을 최소화하여 단축

하는 것이다.

복잡한 형상을 가지는 저압 사출체의 보형성과 치수 정밀도 유지를 위하여 널리 사용되는 위킹 탈지의 속도는 결합제 양에 반비례한다는 German¹⁵⁾이나 Wright 등¹⁶⁾의 주장과는 달리 성형체내에 형성된 모세관 구조의 전이에 따라 전혀 다른 양상을 띠는 것을 본 저자들이 발표한 바 있다.¹⁴⁾ 위킹 탈지 동안 모세관 구조는 유동상태(fluid state), 모세관 상태(capillary state), 퍼니쿨러 상태(funicular state)를 거쳐 최종적으로 펜듈러 상태(pendular state)에 이르는 구조 전이를 거치게 되며, 이러한 구조 전이에 따라 위킹 탈지 속도는 물론 탈지 기구 자체의 변화도 일어난다.¹⁴⁾ 즉, 용융 주결합체의 점성 유동이 지속적으로 유지될 수 있는 퍼니쿨러 상태까지는 위킹 탈지가 가능하지만, 펜듈러 상태에 접어들면 고립된 결합제 포켓은 내부 증발이나 열분해와 그 생성 기체의 표면 방향으로의 확산에 의해서 제거될 수 있다.

따라서, 위킹 탈지와 열분해 탈지에 의한 탈지 공정을 신속하게 수행하고 결합 발생을 억제하기 위해서는 탈지가 진행됨에 따른 모세관 구조의 전이와 결합제 분포의 예측과 위킹 탈지에서 열분해 탈지로 전환하는 시점을 판단하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 금속규소 분말의 저압사출 성형체의 위킹 탈지 동안 일어나는 모세관 전이 현상을 위킹 탈지속도 대 주결합제 무게감량 관계로부터 해석하고 열분해 탈지의 개시점을 정확히 예측하고자 하였다. 열분해 탈지 개시점의 정확한 예측은 필요 이상의 위킹 탈지 시간을 감소시키고 열분해 탈지 온도까지의 승온 속도를 증가시킬 수 있기 때문에 탈지 공정 시간은 물론 전체 제조 공정 시간을 현저히 감소시키는 효과를 거둘 수 있다.

2. 실험방법

2.1. 출발 원료 및 시편 준비 방법

본 연구에서는 반응소결 질화규소의 출발 원료로 평균 입경이 2 μm 인 금속규소 분말(AX-20, HCST)을 사용하였다. 금속규소 분말의 저압사출성형을 위한 결합제 시스템은 주결합제, 부결합제, 그리고 혼합물의 유동성 향상을 위한 표면개질제로 구성되었으며, 주결합제는 파라핀 왁스(한남화학), 부결합제는 PE 왁스(라이온화학), 표면개질제로는 극성 및 비극성 그룹을 가지는 공중합 고분자(Solsperse, ICI Chemical)를 사용하였다. 혼합물의 출발 조성(부피%)은 61.7%의 분말, 29.0%의 주결합제, 5.8%의 부결합제, 그리고 3.5%의 표면개질제로 이루어졌다. 혼합 공정은 상기한 조성의 원료를 혼합기(D50-0.5-3, Moriyama)에서 80°C의 혼합 온도를 유지하면서 3 시간 동안 혼합하여 사출 혼합

물을 제조하였다(혼합중의 토크 측정 결과 2시간 30분이 경과하면 토크가 평형 최소값에 도달한다.). 사출 혼합물은 저압사출기(MIGL-28, Peltsman)에서 사출압 0.3-0.7 MPa, 사출온도 80-130°C, 금형온도 25-35°C의 사출조건으로 50×50×8.5 mm 크기의 사출체를 제조하였다. 탈형된 사출체는 위킹 및 열분해 탈지 실험을 위하여 32×13×8.5 mm 크기인 bar 형상으로 잘라 사용하였다.

2.2. 위킹 탈지 및 평가

위킹 탈지를 위해서 비이커에 사출성형체가 위킹 베드 분말로 장입되도록 한 다음, 위킹 베드 분말의 충진 밀도가 약 30% 정도 되도록 탭핑을 하였다. 장입이 끝난 비이커는 전기로에서 bar 시편인 경우 150°C에서, 터보차저 로터 사출체는 120°C에서 각각 등온 탈지하였으며, bar 시편에 대해서는 탈지 시간에 따른 무게 감량을 측정하였다. 탈지 과정에서 기공구조 변화를 관찰하기 위하여 수은 기공분석기(Poresizer 9320, Micromeritics)를 사용하였다. 또한, 위킹 탈지량이 다른 시편들을 분당 5°C의 승온 속도로 가열하여 600°C에서 2 시간 유지한 후 결합 발생 여부를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 사용한 주결합체인 파라핀 왁스는 위킹 온도인 150°C에서 점도가 2 mPa·s에 지나지 않고 부결합제로 사용된 PE 왁스는 450 mPa·s의 높은 점도를 가지기 때문에 위킹 탈지 과정에서 파라핀 왁스는 매우 쉽게 유동할 수 있지만 부결합제는 거의 유동성이 없다고 볼 수 있다. 또한, 주결합제의 부결합제에 대한 용해도도 매우 낮기 때문에 거의 무시할 수 있다. 따라서, 본 실험에서 수행한 실험조건에서는 위킹에 의하여 제거되는 결합제의 양은 모두 주결합제인 파라핀 왁스라고 보아도 무방하기 때문에 위킹 탈지에 의한 결합제 무게감량의 백분율은 주결합제인 파라핀 왁스를 기준으로 한 백분율에 해당한다.

Fig. 1은 금속규소 분말의 저압 사출체를 보헤마이트 분말 베드에 장입한 다음 위킹탈지하였을 때 얻은 위킹 시간 대 결합제 무게감량 백분율을 나타낸다. 위킹 시간 대 무게감량의 관계로부터 주결합제를 주어진 양 만큼 제거하는데 걸리는 시간은 예측할 수 있지만, 전체 탈지 시간을 줄이기 위한 추가적인 열처리 공정을 설계하는데 필요한 사출 성형체 내의 기공구조나 결합제의 분포에 대해서는 전혀 알 수 없다. 특히, 주결합제의 제거와 함께 부결합제의 열분해 탈지가 뒤따라야 하기 때문에 열분해 개시점의 설정은 전체 탈지 공정을 결정하

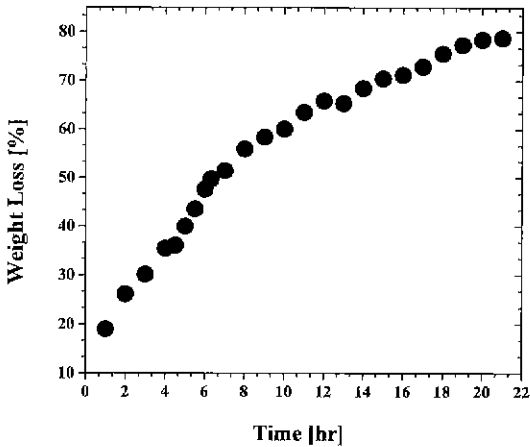


Fig. 1. Percent weight loss as a function of debinding time during wicking.

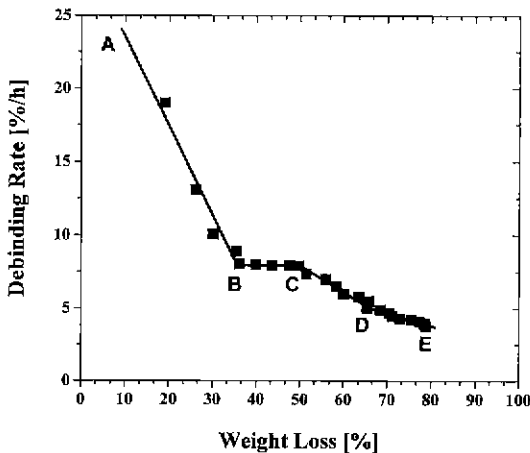


Fig. 2. Debinding rate as a function of percent weight loss during wicking.

는 중요한 요소이다. 따라서, 탈지 공정에서 일어나는 기공구조와 결합제 분포를 예측할 수 있다면 위킹에 이은 후속 열분해 공정의 설계가 보다 용이해질 수 있다.

Fig. 2는 위킹 탈지 속도 대 결합제 무게감량 백분율의 관계를 보여주는 그림이다. 이미 저자들이 질화구소 분말의 위킹 탈지 거동에서 지적한 바와 같이 탈지가 진행됨에 따라 모세관구조의 전이와 함께 위킹 탈지 속도가 구간별로 크게 달라지는 불연속 함수로 나타난다. 즉, 다른 구간에 비하여 상대적으로 높지만 탈지 속도가 급격히 감소하는 제I 구간(A-B), 일정한 탈지 속도를 유지하는 제II 구간(B-C), 탈지 속도가 점진적으로 감소하는 제III 구간(C-D), 그리고 탈지 속도가 더욱 감소하는 제IV 구간으로 나누어진다.

성형체를 위킹 탈지 온도인 150°C까지 가열하면 분말 입자 사이를 채우고 있는 결합제가 팽창하면서 발생하는 압력으로 인하여 제I 구간의 위킹 속도는 매우 빠르지만, 전이점 B에 이르면서 탈지 속도는 급격히 감소한다. 주결합제가 약 $1 \times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ 의 선폽창계수를 가지기 때문에 위킹 탈지 온도인 150°C로 가열하면, 사출 성형체 내의 주결합제는 약 22% 정도의 부피팽창을 일으킨다. 사출 성형체의 전체 부피가 변하지 않는다고 가정하면 (TMA 측정 결과 위킹 온도에서 약 1%의 부피 팽창이 일어남), 이에 해당하는 양의 주결합제가 제I 구간에서 제거되어야 한다. 실제로 Fig. 2에서 관찰한 바와 같이 약 30%의 주결합제가 제거되면 잉여 결합제가 없는 모세관 상태에 도달하여 입자 충전구조의 영향이나 탈지 시편/위킹 베드 계면에 잔류하는 결합제를 고려하면 상당히 근접한 값이라고 판단된다.

모세관 상태(capillary state)인 전이점 B를 지나면 주결합제가 연속적인 분포를 유지하는 구간인 제II 구간에서는 일정한 탈지 속도를 유지하면서 점성 유동에 의한 모세관 이동과 사출 시편/위킹 베드간에 존재하는 모세관력 차에 의하여 위킹 탈지가 진행된다. 이 과정에서 주결합제의 제거에 의하여 발생하는 기공은 고립 상태의 기공으로 시작하지만, 위킹 탈지가 진행되면서 주결합제의 신속한 재분포에 의하여 전체적으로 균일한 공간적 분포를 이루어 나간다. 등속 탈지 구간의 마지막 점인 전이점 C에서 주결합제가 연속적인 분포를 이루는 가장 적은 양의 주결합제 양에 해당되는 퍼니쿨러 상태(funicular state)에 이르게 된다. 전이점 C를 전후로 하여 부분 탈지체는 연속적인 결합제 분포와 잔류 고립 기공으로 특징지어지는 모세관 구조에서 불연속적인 결합제 분포와 연속적인 기공구조로 이루어지는 모세관 구조로 전이된다고 할 수 있다.¹⁴⁾

전이점 C를 지나면 주결합제는 불연속적인 상태가 되기 시작하여 더 이상 점성 유동에 의한 위킹 탈지 기구는 작동하지 않는 상태에 도달한다. 따라서, 부분 탈지체 내에 존재하는 주결합제의 내부 증발과 기체 확산 기구에 의하여 탈지가 진행되어야 한다.¹⁷⁾ 고립된 상태의 결합제가 증발하거나 열분해에 의하여 생성되는 기체 상태로 표면으로 이동하는 확산에 의하여 탈지가 진행된다. 따라서, 엄밀한 의미로 말하면 전이점 C까지가 위킹 탈지 구간이라 할 수 있다. 전이점 C를 지난 후에는 내부 증발 속도와 기체 확산 속도에 의하여 탈지 속도가 지배되며, 이는 일정한 온도에서 결합제의 증발량을 결정하는 면적과 증발한 기체의 표면으로의 확산 속도에 의하여 결정된다. 전이점 C에서는 입자 표면이 대부분 주결합제로 싸여진 상태이지만 주결합제의 연결도가 감소하면서 증발속도가 감소하기 때문에 탈지 속도가 감

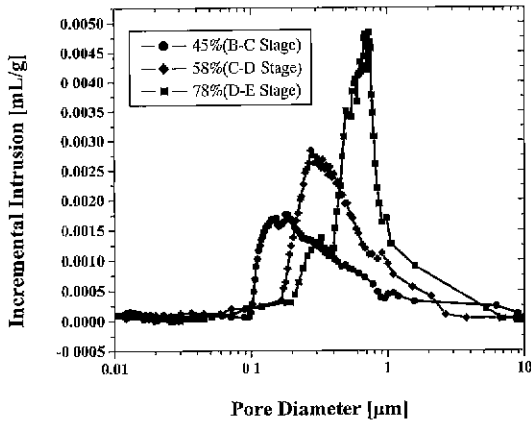


Fig. 3. Pore size distributions of partially debinded samples prepared by wicking.

소한다. 이러한 내부 증발과 기체 확산에 의한 탈지가 계속되면 전이점 D에 이르러 모든 결합제가 고립된 상태인 완전한 펜들러 상태에 접어든다. 펜들러 상태인 점 D를 지나면서 증발속도가 현저히 감소하여 다시 탈지속도가 감소하는 구간을 보이는 것이다.

Fig. 3은 각 구간에서의 기공경 분포의 변화를 보여준다. 탈지가 진행됨에 따라 메디안 기공경이 증가하고 기공경 분포의 폭이 점차적으로 좁아지는 경향을 보여준다. 특히 주목할 것은 초기 탈지체의 메디안 기공경은 점차적으로 증가하지만 주결합제를 약 45% 이상 제거한 부분 탈지체에서는 메디안 기공경이 거의 일정한 값을 가진다. 탈지가 진행됨에 따라 기공경 분포가 점진적으로 변화하는 것은 사출성형체 내의 주결합제의 점성 유동이 매우 빠르게 일어나기 때문에 시편 전체에 걸쳐 균일한 기공구조를 가지는데 기인한다. 기공경 분포가 완전한 펜들러 상태로의 전이점인 D를 지난 시편의 메디안 기공경이 원료분말의 평균입径의 약 22% 정도인 것으로부터 본 실험에서 제조한 사출성형체의 분말 입자 충전구조가 비교적 균일함을 짐작할 수 있다.

Fig. 2와 Fig. 3에서 확인한 것처럼 탈지가 전이점 C 이상 진행되면, 모세관 구조는 퍼니쿨러 상태에서 펜들러 상태로 전이되는 구간에 접어든다. 이 전이 구간에서

주결합제의 연결도가 점진적으로 감소하면서 국부적으로 고립된 주결합제 포켓을 이룰 것으로 예상된다. 기공구조 분석 결과로 부터 신속한 주결합제의 국부적인 재분포가 지속적으로 이루어진다고 가정하면, 전이점 C를 통과하면서 기공구조는 전체 시편에 걸쳐 연결된 상태가 될 것으로 예상된다. 위킹 탈지에서 열분해 탈지로의 전환점을 결합 발생없이 탈지 속도를 최대한으로 유지한다는 전제하에서 결정한다면, 주결합제의 점성 유동에 의한 위킹 탈지 기구가 실제로 완료되는 전이점 C 이상에서는 온도를 상승시켜야 한다.

전이점 C 전후의 위킹 탈지한 부분 탈지체를 빠른 속도로 승온시켜 열분해 탈지를 하여 시편의 결합발생 여부와 시편 치수의 변화를 측정하는 탈지 실험을 하였다. Fig. 4는 150°C에서 전이점 C를 전후로 하여 주결합제를 각각 46.4%, 55.4% 위킹한 시편을 5°C/min 승온하고 600°C-1시간 유지한 후 냉각하여 얻은 시편이다. 주결합제의 제거량이 46.4%로 전이점 C에 도달하지 못한 시편 A는 발포에 의한 심한 표면 균열이 발생하였지만, 전이점 C를 지난 제거량 55.4%의 시편 B는 외관상 결합을 발견할 수 없었다. 열분해 탈지 전후의 시편 A와 B에 대한 치수를 측정하여 비교한 결과를 Table 1에 보였다. Fig. 5는 120°C에서 위킹 탈지한 다음 열분해 탈지하는 가속 탈지 과정을 거쳐 얻은 터보

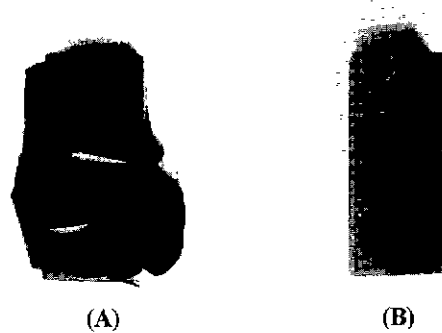


Fig. 4. Photographs of the debinded samples which were heated at 5°C/min up to 600°C. before(A) and after(B) reaching the transition point C in Fig. 2.

Table 1. Dimensional Change of Samples by Rapid Thermolysis Treatment

	Sample A			Sample B		
	Width	Length	Height	Width	Length	Height
After wicking(mm)	12.81	31.61	8.15	12.90	32.16	8.20
After thermolysis(mm)	12.82	31.65	8.19	12.90	32.15	8.20
Dimensional change(%)	+0.078	+0.127	+0.491	0	-0.031	0

REFERENCES

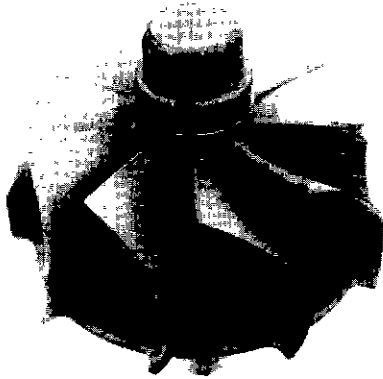


Fig. 5. Debinded turbocharger rotor sample after rapid debinding by wicking and subsequent thermal pyrolysis.

차져 로터의 탈지체를 보여준다. Fig. 4의 비교적 작은 시편은 빠른 탈지속도에서도 결함이 발생하지 않았기 때문에 150°C에서 위킹 탈지하였다. 그러나 Fig. 5의 터보차져 로터와 같은 큰 시편에서는 결함발생확율이 높아 120°C의 낮은 온도에서 탈지하였다. Fig. 5에서 보는 것처럼 가속 탈지에 의해서 보형성과 치수 안정성을 유지하면서도 탈지 시간을 최소한으로 단축할 수 있었다.

4. 결 론

주어진 분말에 대하여 저압 사출체의 탈지 속도는 모세관 구조에 의하여 지배되며, 모세관 구조는 탈지가 진행됨에 따라 유동 상태, 모세관 상태, 퍼니쿨러 상태, 그리고 펜들러 상태로 전이된다. 이는 위킹 탈지 온도에서 낮은 점도를 가지는 주결합체의 신속한 재분포에 기인하며 수은 침투법에 의한 기공분석 결과와도 일치한다. 탈지 공정 시간을 최소화하기 위해서는 퍼니쿨러 상태에서 펜들러 상태로의 모세관 구조 전이점 이상에 도달하면 위킹 탈지에서 열분해 탈지로 전환하는 것이 필요하다. 일단 상기 전이점을 통과하면 매우 급속한 승온 스케줄에서도 성형체의 뒤틀림이나 균열없이 열분해 탈지가 가능하다.

감사의 글

본 연구는 선도기술개발사업으로 수행되었으며, 과학기술처와 동양시멘트(주) 중앙연구소의 연구비 지원에 감사드립니다.

1. M.J. Edirisinghe, "Fabrication of Engineering Ceramics by Injection Molding," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**(5), 824-8 (1991).
2. M.J. Edirisinghe and J.R.G. Evans, "Fabrication of Engineering Ceramics by Injection Molding. II. Techniques." *Int. J. High Tech. Ceram.*, **2**(4), 249-278 (1986).
3. J.A. Mangels, "Low Pressure Injection Molding," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73**, 37-41 (1994).
4. K. Hunold, J. Greim and A. Lipp, "Injection Molded Ceramic Rotors-Comparison of SiC and Si₃N₄," *Powder Met. Int.*, **21**, 17-23 (1989).
5. J.A. Mangels and W. Trela, "Ceramic Components by Injection Molding," pp. 220-33 in *Advances in Ceramics*, Vol. 9, Ed. by J. Mangels, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
6. M.J. Edirisinghe and J.R.G. Evans, "Systematic Development of the Ceramic Injection Molding Process," *Mat. Sci. Eng.*, **A109**, 17-26 (1989).
7. R.M. German, K.F. Hans and S.T.P. Lin. "Key Issues in Powder Injection Molding," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**(8), 1294-302 (1991).
8. M. Inoue, Y. Kihara and Y. Arakida, "Injection Molding Machine for High-Performance Ceramics," *Interceram.*, **38**(2), 53-7 (1989).
9. K.N. Hunt and J.R.G. Evans, "The Influence of Mixing Route on the Properties of Ceramic Injection Moulding Blends," *Br. Ceram. Trans. J.*, **87**, 17-21 (1988).
10. M.J. Edirisinghe and J.R.G. Evans, "Properties of Ceramic Injection Moulding Formulations. Part I: Melt Rheology," *J. Mater. Sci.*, **22**, 269-77 (1987).
11. S.J. Stedman, J.R.G. Evans and J. Woodthorpe, "A Method for Selecting Organic Materials for Ceramic Injection Moulding," *Ceram. Int.*, **16**, 107-13 (1990).
12. M.J. Edirisinghe, "The Effect of Processing Additives on the Properties of a Ceramic-Polymer Formulation," *Ceram. Int.*, **17**, 17-22 (1991).
13. S.J. Kwak, E. Krug and S.C. Danforth, "Fracture Strength of Low-Pressure Injection-Molded Reaction-Bonded Silicon Nitride," *J. Mater. Sci.*, **26**, 3809-12 (1991).
14. S.W. Kim, H.W. Lee, H. Song and B.H. Kim, "Pore Structure Evolution During Solvent Extraction and Wicking," *Ceram. Int.*, **22**, 7-14 (1996).
15. R.M. German, "Theory of Thermal Debinding," *Int. J. Powder Mat.*, **23**, 237-45 (1987).
16. J.K. Wright and J.R.G. Evans, "Removal of Organic Vehicle from Moulded Ceramic Bodies by Capillary Action," *Ceram. Int.*, **17**, 79-87 (1991).
17. M.N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, pp. 220-27, Marcel Dekker, New York, 1995.