

WC-Co계 분말사출성형에서 초임계 CO₂에 의한 결합제 제거

김용호 · 임종성[†] · 이윤우 · 김소나* · 박종구*
한국과학기술연구원 초임계유체연구실, 세라믹공정센터*

Binder Removal by Supercritical CO₂ in Powder Injection Molded WC-Co

Yong-Ho Kim, Jong Sung Lim[†], Youn-Woo Lee, Sona Kim* and Jong-Ku Park*

Supercritical Fluid Research Lab., *Ceramic Processing Center,
Korea Institute of Science & Technology, Seoul 136-791, Korea

[†]Corresponding author(E-mail: limjs@kist.re.kr)

(Received December 4, 2000)

Abstract The conventional debinding process in metal injection molding is very long time-consuming and unfriendly environmental method. Especially, in such a case of injection molded parts from hard and fine metal powder, such as WC-Co, an extremely long period of time is necessary in the conventional slow binder removal process. On the other hand, supercritical debinding is thought to be the effective method which is appropriate to eliminate the aforementioned inconvenience in the prior art. The supercritical fluid has high diffusivity and density, it can penetrate quickly into the inside of the green metal bodies, and extract the binder. In this paper, supercritical debinding is compared with wicking debinding process. Wax-based binder system is used in this study. The binder removal rate in supercritical CO₂ have been measured at 65°C, 75°C in the pressure range from 20 MPa to 28 MPa. Pores and cracks in silver bodies after sintering were observed using SEM. When the supercritical CO₂ debinding was carried out at 75°C, almost all the wax (about 70 wt% of binder) was removed in 2 hours under 28 MPa and 2.5 hours under 25 MPa.

1. 서 론

분말사출성형(Powder Injection Molding)은 플라스틱의 사출성형을 이용하여 복잡한 형상 및 가공이 어려운 금속 또는 세라믹 부품을 저비용으로 성형할 수 있어서 폭넓게 이용되고 있다.¹⁾ 대부분의 High-Technology 금속분말 성형기술에서는 금속분말의 결합을 위한 결합제, 유동성을 높여주거나 분말의 표면 특성을 향상시키기 위한 분산제, mold와 성형체와의 분리를 쉽게 하기 위한 윤활제 등을 혼합하여 사용한다.²⁾

금속분말사출성형법(Metal Injection Molding)은 기존의 다른 분말 성형법(예를들면 Die compaction, Slip casting, Machining 등)과 비교해서 금속분말이 매우 유동적이고 균일하여 3차원의 정밀부품을 생산

하는데 커다란 장점을 갖고 있다. 특히 소결 후 이차적인 가공이 필요 없어 초경 또는 세라믹과 같은 난가공성 고경도 재료를 이용한 부품제조에 가장 적합한 기술이라고 말할 수 있다.³⁾ 특히 WC-Co계의 초경합금은 내마모, 내충격용 부품에 적합하여 시계 case나 band, 절삭공구용 insert 등으로 응용분야가 확대되어가고 있다. 또한, 삼차원의 복잡한 형상의 작은 금속부품을 좋은 정밀도로 대량생산 할 수도 있다. 그러나, 금속분말사출성형법(MIM)에서는 금속분말의 유동성을 주고, 금속분말간의 결합을 돕는 binder를 소결과정 전에 제거해야 하는 공정이 필요하다. 이러한 공정을 탈지(debinding)공정이라고 한다.

탈지공정은 부피비율로 15~50%의 binder를 제거해야 하는 공정이기 때문에 성형체에 결합을 가장 크게 일으킬 수 있는 공정이라고 볼 수 있다. 따라서

성형체의 함몰(slumping)이나 뒤틀림, crack과 같은 결함을 최소화하는 탈지공정이 매우 필요하고 여기에 대한 연구가 계속 진행 중에 있다. 현재 열을 이용하여 binder를 증발시키는 가열탈지법 및 위킹탈지법은 성형체의 크기에 많은 제한이 있고 고온의 열을 천천히 가열하여야 하므로 탈지공정에 수십 시간 이상이 소요되며 에너지 또한 매우 많이 필요로 하는 등 많은 단점을 갖고 있다. 이를 보완하여 탈지시간을 줄인 방법으로는 용매추출법(solvent extraction)이 있지만 많은 시간을 단축시키지는 못하였고, 또한 여기에 사용되어지는 용매들이 대부분 환경과 인체에 유해한 유기 용매이어서 사용이 억제되고 있는 실정이다. 따라서 이를 대체할 수 있는 빠르고 환경친화적인 탈지공정의 개발이 요구되어지고 있으며, 이러한 이유로 인하여 새롭게 대두되는 탈지공정이 초임계유체를 이용한 탈지법이라고 할 수 있다.⁴⁾

1.1. 초임계유체 탈지법(Supercritical Debinding)

그림 1은 이산화탄소의 온도-압력에 따른 상태를 나타낸 그래프이다. 일반적으로 액체와 기체의 두 상태가 서로 분간할 수 없게 되는 임계상태에서의 온도와 이때의 증기압을 임계점이라고 한다. 따라서, 초임계유체는 액체와 기체의 중간적인 물리적 특징을 갖고 있다고 할 수 있다. 표 1은 기상, 초임계상 그

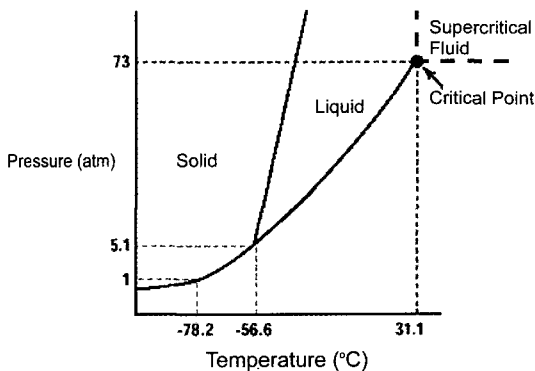


Fig. 1. Phase (pressure-temperature) diagram for CO₂.

리고 액상에서의 물리적 특성을 비교하였다. 표 1에서와 같이 초임계상태유체는 액체와 비슷한 밀도를 갖고 있으면서도 확산계수는 액체의 100배정도의 큰 값을 나타내고 있다. 용매의 물성은 분자의 종류와 분자사이의 거리에 따라 결정되는 분자간 상호작용에 의해서 결정된다. 액체용매는 비 압축성이기 때문에 분자간 거리가 거의 변화하지 않아 커다란 물성의 변화를 기대하기 어렵다. 이에 비해 초임계유체는 이상기체에 가까운 희박상태의 밀도에서부터 액체밀도에 가까운 고밀도 상태까지 연속적으로 변화시킬 수 있기 때문에 유체의 평형물성(용해도, entrainer효과), 전달물성(점도, 확산계수, 열전도도) 뿐만 아니라 용매화 및 분자 clustering 상태까지도 조절 가능하다. 표 2를 보면 초임계 CO₂와 methanol의 경우 밀도는 비슷하지만 점도는 약 7배 정도로 초임계 CO₂가 낮다는 것을 알 수 있다. 용매의 용해력은 용매의 밀도와 밀접한 관계를 갖고 있기 때문에 액체와 비슷한 밀도를 갖는 초임계유체는 액체용매와 마찬가지로 액체나 고체를 용해하는 능력을 갖게 된다. 이러한 특징 때문에 금속분말간의 미세기공 속으로 빠르게 침투하여 binder를 용해하는 효과적인 탈지과정이 가능하게 되었다. 초임계유체를 이용한 탈지에서는 함유된 binder에 따라 용해도나 확산도를 조절할 수 있다. 즉, 초임계유체에 잘 용해되는 binder의 용해도 parameter나 확산도를 미리 계산하여 적절한 조건을 유지하면 더욱 효과적인 탈지속도를 얻을 수 있다.⁵⁾

초임계 CO₂를 이용한 탈지의 경우 초기 투자비용은 크지만, 제품의 대량생산, 탈지된 binder의 재활용, 가열탈지법에 비해 10배 이상의 시간절감, 탈지 시

Table 2. Comparison of physical properties of supercritical CO₂ with liquid solvents at 25°C⁷⁾

	CO ₂ ^a	n-Hexane	Methanol
Density (g/mL)	0.746	0.660	0.791
Viscosity (m ² /s × 10 ⁷)	1.00	4.45	6.91

^a200 atm, 55°C

Table 1. Orders of magnitude of physical data for gaseous, supercritical fluid, and liquid state⁶⁾

	Density (g/mL)	Dynamic Viscosity (g/cm-sec)	Diffusion Coefficient (cm ² /sec)
Gas (ambient)	0.0006-0.002	0.0001-0.003	0.1-0.4
Supercritical fluid (T _c , P _c)	0.2-0.5	0.0001-0.0003	0.0007
Liquid (ambient)	0.6-1.6	0.002-0.03	0.000002-0.00002

성형체의 적은 변형, 환경친화 등의 장점을 갖는 에너지 절약형 신기술이라고 말할 수 있다.

2. 실험 방법

2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 금속분말 및 binder의 조성은 표 3과 표 4에 나타내었다. WC-10Co분말의 사출성형을 위한 결합제로는 microcrystalline wax와 paraffin wax를 각각 사용하였고 low-density-polyethylene (LDPE)와 stearic acid를 첨가하였다. stearic acid는 비극성인 LDPE와 표면에너지가 높은 분말과의 wetting을 좋게 하기 위해서 첨가한 표면활성제이다. 혼합은 금속분말 50 vol.%와 binder 50 vol.%를 혼합기(JSB-250, 정성기계)에 넣고 140°C에서 2시간 혼합하였다. 사출성형은 사출성형기(ID25EN, LG)를 사용하여 140°C에서 사출하였고 길이는 19 mm 높이는 3 mm의 절삭가공용 insert이다. 그림 2는 사출성형한 WC-10Co의 milling insert를 보여준 사진이다.

2.2. 실험 장치 구성

본 실험장치는 크게 3부분으로 나뉘게 된다.(그림 3) 첫 번째는 원료 공급부로서 액상의 이산화탄소를 추출장치로 공급하는 고압펌프(NP-D-321,NIHON SEIMITSUKAGAKU Co., LTD,최대유량 8.7 ml/min)와 원하는 온도로 이산화탄소를 가열하는 electric heater로 구성되어 있다. 두 번째는 탈지부로서 탈지 장치의 크기는 가로 10 cm, 세로 11 cm, 높이는

18 cm이고 내부용량은 300 cc이며 SUS316으로 제작하였다. 탈지장치는 증류수를 이용하여 압력테스트를 행하였으며 그 결과 최대 35 MPa까지 압력손실이 없었다. 탈지장치는 시편을 쉽게 넣고 뺄 수 있도록 윗부분에 입구(I.D. = 5 cm)를 만들었으며 탈지실험 시

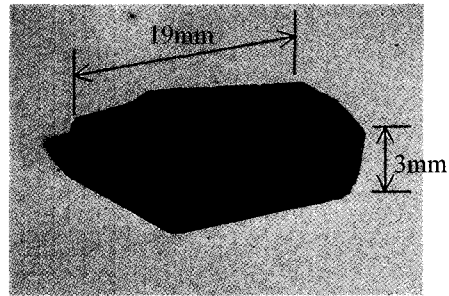


Fig. 2. Parts for a milling insert made by metal injection molding from an WC-10Co.

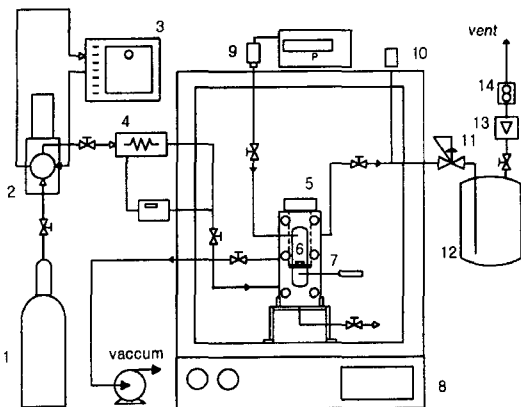


Fig. 3. A schematic of the experimental apparatus.(1) CO₂ cylinder, (2) high pressure pump, (3) cooling circulator, (4) pre-heater, (5) extraction vessel, (6) metal sample, (7) thermocouple, (8) air chamber, (9) pressure transducer, (10) rupture, (11) back pressure regulator, (12) separator, (13) rotameter, (14) gas meter.

Table 3. Characteristic of metal powder

Supplier	Composition	Density (g/cm ³)	Average Particle size(μm)
Taegu Tec LTD.(korea)	WC-10 wt%Co	14.5	1.24

Table 4. Composition of the binder systems

Composition		Density (g/cm ³)	Melting Pont (°C)
Binder A	Microcrystalline wax	71.3wt%	0.84-0.87
	LDPE	23.2wt%	0.90-0.94
	Stearic acid	5.5wt%	0.84
Binder B	Paraffin wax	71.3wt%	0.82-0.85
	LDPE	23.2wt%	0.90-0.94
	Stearic acid	5.5wt%	0.84

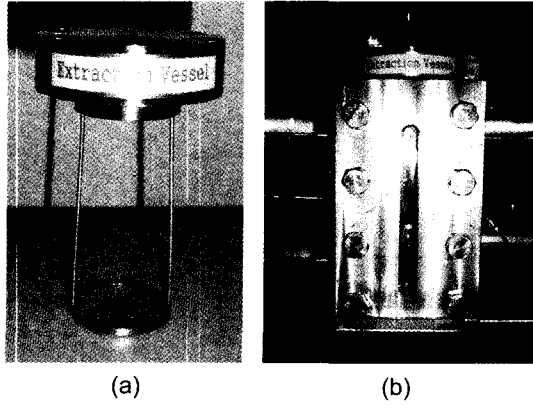


Fig. 4. This figure shows a basket & metal sample(a) and extraction vessel(b) Paraffin wax 5 min. 10 min. 40 min. and 1 hr.

이 입구를 sealing하는 것이 무엇보다도 매우 중요한 요소이다. 또한 탈지장치 앞면에 sapphire window를 만들어 탈지과정을 육안으로 확인할 수 있도록 하였다. 세 번째는 분리부로서 binder와 초임계상태의 이산화탄소의 혼합유체를 감압시켜 binder와 기상의 이산화탄소로 분리하는 장치이다. 분리된 이산화탄소가 배출되는 라인에는 rotameter와 flow meter를 설치하여 탈지과정에 쓰인 이산화탄소의 양을 계산할 수 있게 하였다.

2.3. 실험 방법

사출성형기를 사용하여 제작한 시편을 그림 4의 (a)와 같이하여 탈지장치(그림 4의 (b))에 넣는다. 탈지장치의 입구를 완전히 sealing 한 뒤 thermostatic air bath와 electric heater를 원하는 온도로 맞춘다. 원하는 온도로 유지되면 CO₂ cylinder의 밸브를 열고 고압펌프를 작동시켜 탈지장치 내부를 가압시킨다. 이산화탄소의 흐름의 양은 펌프의 stroke를 조절하여 맞추고 탈지장치 내부 압력은 back pressure regulator를 이용하여 조절한다. 본 실험에서는 유량을 1 l/CO₂/min으로 유지하였다. 원하는 온도와 압력이 되면 back pressure regulator에 의하여 초임계상태의 이산화탄소가 일정하게 흐르게 되고 탈지가 이루어지게 된다. 탈지과정에서는 일반적으로 주결합체만을 제거하고 고분자 물질은 제거하지 않는다. 남아 있는 고분자 물질은 thermal extraction의 과정을 거쳐 제거한다. 실험이 끝나면 탈지장치내부에 있는 이

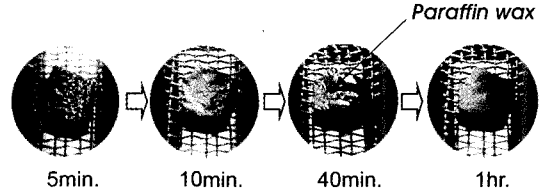


Fig. 5. The process of supercritical CO₂ debinding as seen through the sapphire window(25 MPa, 75°C)

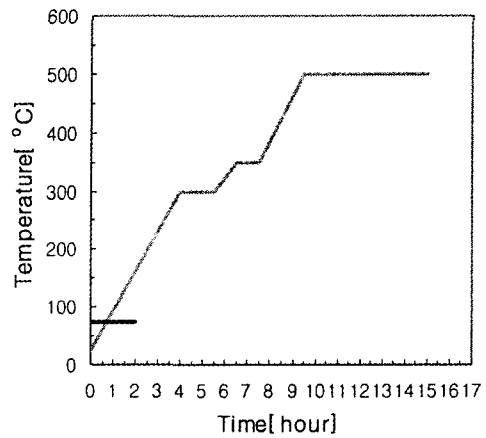


Fig. 6. Comparison of the temperature-time diagram on supercritical dewaxing with wicking debinding : (—) supercritical dewaxing [28 MPa, 75°C], (—) wicking debinding.

물질을 제거하기 위하여 진공펌프를 사용하여 탈지장치내부를 진공상태로 만든다. 탈지된 시편은 1400°C의 진공분위기에서 2시간동안 소결과정을 거친 뒤 SEM을 통하여 표면의 균일 상태를 조사한다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 위킹탈지법과 초임계유체 탈지법의 비교

그림 5는 초임계 CO₂ 탈지실험 시 사출성형체에서 주결합체인 Paraffin wax가 추출되어 초임계 CO₂에 용해되는 과정을 나타낸 사진이다. 시간이 지날수록 성형체표면으로 추출되어 나오는 Paraffin wax의 양이 많다는 것을 알 수 있다. 1시간정도의 탈지과정을 거치면 약 60 wt%정도의 탈지가 이루어짐을 확인할 수 있었다. 그림 6의 경우는 동일한 시편을 가지고 초임계 CO₂를 이용한 탈지법과 위킹탈지법을 사용하였을 때 나타나는 탈지시간을 비교한 그래프이다. 위

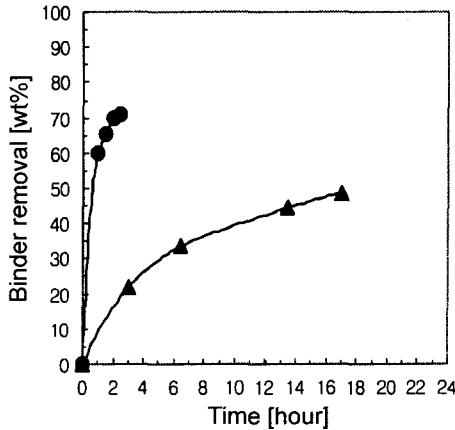


Fig. 7. Comparison of the binder removal of paraffin wax with microcrystalline wax : (●) paraffin wax, (▲) microcrystalline wax.

킹탈지법의 경우 결합제를 제거하는데 15시간이상 소요되는데 반하여 본 실험에서의 초임계 CO₂를 이용한 탈지법의 경우는 28 MPa, 75°C 조건에서 2시간만에 주결합제를 모두 제거하였다. 비록 고분자를 제거하기 위하여 이차적인 thermal extraction의 과정이 필요하지만 위킹탈지법과 비교하여 많은 시간을 단축시킬수 있었다.

3.2. Paraffin wax와 Microcrystalline wax

초임계 CO₂ 탈지법의 경우 탈지율에 가장 크게 영향을 미치는 요인은 binder와 초임계 CO₂간의 용해도라고 볼 수 있다. 일반적으로 초임계유체는 온도와 압력을 변화시키면서 선택적으로 유기물질을 용해시킬 수 있다. 본 실험에서는 주결합제로 Paraffin wax와 Microcrystalline wax를 각각 사용하여 실험하였다. 그림 7은 Paraffin wax와 Microcrystalline wax를 사용하여 25 MPa, 75°C의 조건에서 탈지실험을 하였을 때 탈지율과 시간과의 그래프를 나타낸 것이다. 기존 논문을 통하여 2시간동안 온도 70°C, 압력 25 MPa의 조건에서 Paraffin wax(m.p. 55°C)와 Microcrystalline wax(m.p. 80°C)가 초임계 CO₂에 용해되는 정도가 각각 100%와 20%라는 것을 알 수 있었다.⁸⁾ 따라서, 주결합제로 쓰인 Paraffin wax와 Microcrystalline wax는 초임계 CO₂에서의 용해도 차이로 인하여 그림 7에서와 같은 결과가 나타난 것이다.

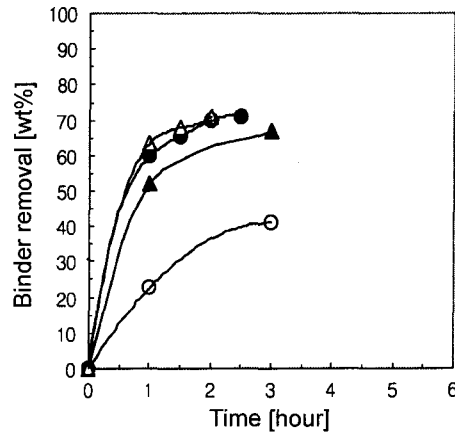


Fig. 8. Binder removal in dependence of temperature and pressure : (▲) 28 MPa·75°C, (●) 25 MPa·75°C, (▲) 20 MPa·75°C, (○) 25 MPa·65°C.

3.3. 온도와 압력 변화

그림 7을 통하여 초임계 CO₂ 탈지법에서 주결합제로는 Microcrystalline wax보다 Paraffin wax가 더 적합하다는 것을 알 수 있었다. 그러나 주결합제로 Paraffin wax를 사용하더라도 온도와 압력의 변화에 따라서 탈지율은 큰 차이를 나타낸다.

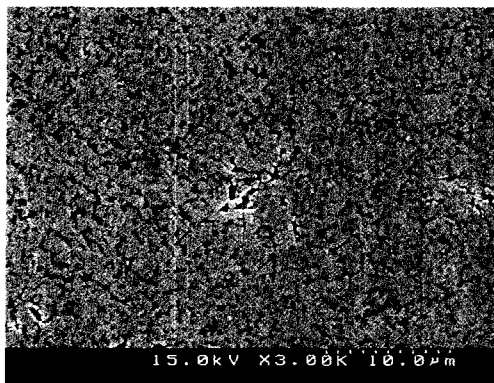
그림 8의 경우 온도를 주결합제로 사용한 Paraffin wax의 용융점이하(65°C)로 하여 탈지실험을 하였을 경우와 압력을 25 MPa에서 20 MPa로 변화시켜 탈지 실험을 하였을 경우를 비교하여 나타낸 그래프이다. 압력을 25 MPa에 고정하고 온도만 75°C에서 65°C로 낮추어 실험하면 Paraffin wax의 상태가 완전한 액체상태로 되어있지 않기 때문에 용매가 binder를 용해하기가 쉽지 않아 탈지율이 현저히 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 또한 온도를 75°C에 고정하고 압력만 25 MPa에서 20 MPa로 낮추어 실험을 하면 초임계 CO₂의 밀도가 낮아지므로 탈지율 또한 감소한다는 것을 알 수 있었다.

이와 반대로 온도를 75°C로 하고 압력을 25 MPa에서 28 MPa로 증가시키면 탈지율 또한 증가하는데, 1시간만에 63.4 wt%의 탈지율을 나타내었고 2시간만에 주결합제가 모두 탈지되는 것을 확인할 수 있었다. 표 5는 위의 각 조건에서 초임계 CO₂의 밀도와 탈지율을 비교하여 나타내었다. 표 5에서 보면 65°C, 25 MPa의 경우가 75°C, 25 MPa의 경우보다 밀도는 높지만 실제적으로 탈지율이 낮다는 것을 알 수 있

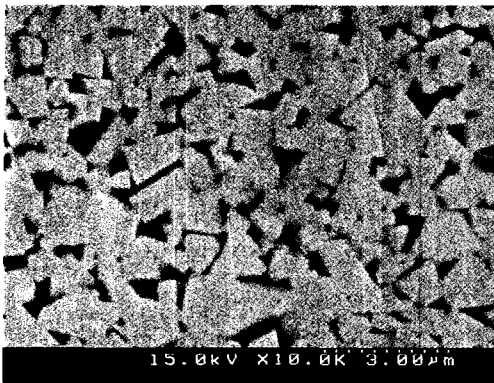
Table 5. Comparison of the binder removal with density of supercritical CO₂.

T(°C)	P(MPa)	Binder removal (wt%)*	Density (g/cm ³) ⁹⁾
75	28	63.44	0.74595
75	25	59.93	0.71292
75	20	51.94	0.62824
65	25	22.64	0.76315

*Debinding time for 1hr



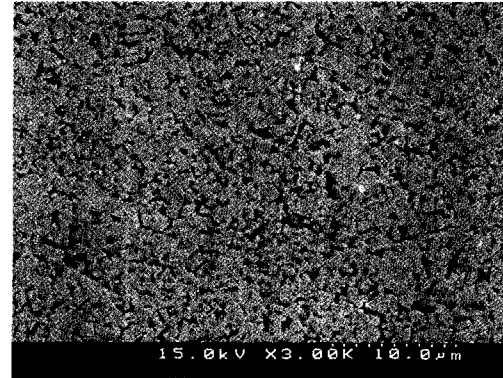
(a)



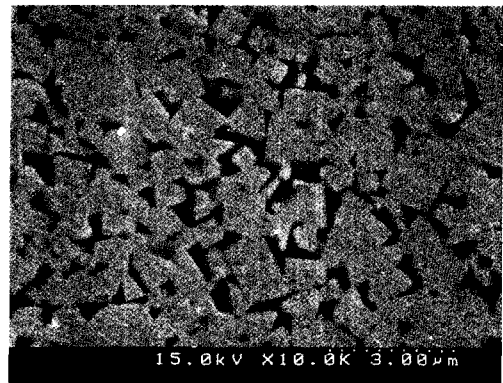
(b)

Fig. 9. SEM micrographs of the WC-10Co insert sintered at 1400°C for 2 hr after wicking debinding.

다. 이것은 앞에서 언급한대로 Paraffin wax의 용융점보다 낮은 온도에서 실험을 수행하였기 때문에 용매의 밀도가 높더라도 완전한 액상이 아닌 Paraffin wax를 용해하기가 어렵기 때문에 이러한 현상이 일어났다고 할 수 있다. 그러나 일단 용융점이상에서는 밀도가 높아질수록 탈지율이 증가하는 것을 알 수 있



(a)



(b)

Fig. 10. SEM micrographs of the WC-10Co insert sintered at 1400°C for 2 hr after supercritical debinding.

었다.

3.4. SEM에 의한 표면 분석

그림 9와 그림 10은 binder B로 구성된 성형체를 각각 위킹탈지법과 초임계 CO₂ 탈지법을 이용하여 탈지한 뒤 소결과정을 거친 후 표면의 SEM사진을 나타낸 것이다. 각 그림의 (b)는 (a)를 더 확대한 사진이다. 그림 9의 경우 약간의 pore가 보이지만 그림 10의 경우는 전체적으로 균일하며 금속분말입자간의 조직도 매우 치밀하다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 실험에서 수행한 초임계 CO₂ 탈지법은 기존의 가열탈지법이나 용매추출법에서의 시간적 문제, 환경

유해성 문제 등을 해결할 수 있는 새로운 탈지기술이라고 할 수 있다. 본 초임계CO₂ 탈지실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. paraffin wax를 주결합제, LDPE를 부결합제, stearic acid를 표면활성제로한 결합제 시스템을 사용하여 75°C에서 초임계탈지과정을 수행하였으며 압력이 28 MPa인 경우 2시간, 25 MPa인 경우는 2.5시간 만에 주결합제를 모두 제거할 수 있었다.

2. 초임계CO₂ 탈지실험은 주결합제의 용융점 이상의 온도에서 수행하여야 빠른 시간 내에 높은 탈지율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

3. 초임계CO₂ 탈지법과 기존의 위킹탈지법에 의한 시편을 소결과정 후 표면을 분석해 본 결과 초임계CO₂ 탈지법에 의한 시편이 pore나 crack이 거의 없고 입자분포도 더욱 균일하다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 제품으로 사용하려면 소결체의 밀도와 제품의 치수성이 가장 중요하므로 현재 온도와 압력을 변화시켜 탈 binder 하였을 경우, 소결체의 밀도와 치수성에 대한 연구를 진행중에 있다.

참 고 문 헌

1. R. M. German, K. F. Hens and S. P. Lin : Am. Ceram. Soc. Bull., **70(8)** (1991) 1294
2. T. Chartier, M. Ferrato and J. B. Baumard : J. Am. Ceram. Soc., **78** (1995) 1787-1792
3. 성환진, 윤태식, 안상호 : J. Korean Powder Metallurgy Institute, **6(1)** (1999) 88-93
4. T. Shimizu, S. Mochizuki : J. Mechanical Engineering Laboratory, **51(2)** (1997) 41-48
5. T. Chartier, M. Ferrato and J. B. Baumard : J. European. Ceram. Soc., **15** (1995) 899-903
6. E. Stahl, K. W. Quirin and D. Gerard : Dense Gases for Extraction and Refining, translated by M. R. F. Ashworth, Springer-Verlag, New York (1988) 176
7. M. L. Lee, and K. E. Markides : Analytical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction, Chromatography Conferences, Inc., Provo, UT, (1990)
8. S. Takishima(in Japanese) : 分離技術, **23(4)** (1993) 38-41
9. S. Angus, A. Armstrong and K. M. de Reuk : Carbon dioxide. International Thermodynamic Tables of the Fluid State, 3, Pergamon, Oxford 1976.