

금속분말사출성형체로부터 초임계CO₂를 이용한 파라핀왁스의 제거

김용호, 이윤우, 이창하*, 임종성
한국과학기술연구원 초임계유체연구실
연세대학교 화학공학과*

Removal of Paraffin Wax from Metal Injection Molded Part by Supercritical CO₂

Yong-Ho Kim, Youn-Woo Lee, Chang-Ha Lee*, Jong Sung Lim
Supercritical Fluid Research Lab., KIST
Dept. of Chem. Eng., Yonsei University*

서론

금속분말사출성형(Metal Injection Molding(이하 'MIM'이라고 함))은 실형상(near-net shaping)제품이나 난가공성 금속 또는 세라믹 부품을 2차적인 가공 없이 저비용으로 대량 생산 할 수 있는 큰 장점을 갖고 있다 [1]. 그러나, MIM에서는 금속분말이 플라스틱이나 고분자물질처럼 사출될 수 있도록 금속분말에 유동성을 주고, 금속분말간의 결합을 향상시키기 위하여 첨가된 결합제를 소결과정 전에 제거해야 하는 공정이 필요하다. 이러한 공정을 탈지(debinding) 공정이라 한다. 탈지공정은 성형체의 금속분말 입자간의 결합제를 제거하는 공정으로써 MIM공정에서 소요되는 시간 중 가장 큰 비중을 차지하게 된다. 현재 사용되는 탈지기술들은 환경에 유해한 용매를 사용하고 탈지시간이 많이 소요된다는 단점을 갖고 있다. 따라서 친 환경적이고 빠른 탈지시간을 갖는 새로운 탈지기술에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있으며 대표적인 방법이 초임계유체를 이용한 기술이라고 말할 수 있다[2-4].

본 연구에서는 초임계CO₂를 이용하여 탈지과정을 수행하였고 좀더 효과적인 방법을 개발하고자 공용매를 첨가하거나 propane과 CO₂를 혼합한 초임계 혼합유체를 용매로 사용하여 탈지실험을 수행하였다.

이론

용매내에서 성형체를 통해 제거되는 결합제의 확산도는 분자의 이동성에 의존하는 양이며 분자의 이동성은 일반적으로 온도가 높거나 용매분자의 크기가 작을 때 빨라진다. 유체내에서 solute가 확산될 때 일반적으로 Fick의 제 2법칙(Fick's Second Law)을 적용하며, Crank[5]와 Shewmon[6]은 solute의 확산도식을 다음과 같이 유도하였다.

$$c(x,t) = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left\{-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{l^2}\right\} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{l} \quad (1)$$

여기서, C는 시편내의 solute의 농도를 나타내는 것이고, D는 solute의 확산속도를, l 은 시편의 두께를 나타낸다. 위의 식을 이용하여 시편에서 확산되는 파라핀왁스의 확산계수를 구할 수 있다.

실험내용

본 연구에 사용된 사출성형체(시계band)는 Fig. 1에 나타내었고, 금속분말은 1.31 μ m 크기의 WC-Ni 초경합금분말을 사용하였으며 (주)대한중석에서 구입하였다. 결합제는 paraffin wax를 주결합제로 한 binder를 사용하였다. 사용된 binder의 조성은 Table 1 에

나타내었다.

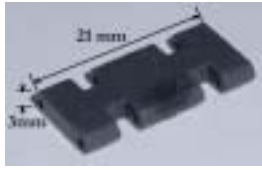


Fig. 1 Injection molded part (watch-band).

Table 1. Characteristic of the binder systems

Composition		Density(g/cm ³)	Melting Pont(°C)
Paraffin wax	major binder	0.82-0.85	65-70
LDPE	minor binder	0.90-0.94	98-115
Stearic acid	surfactant	0.84	67-69

초임계CO₂를 이용한 탈지실험을 수행하기 위한 장치는 이전에 발표한 실험장치[7]와 동일한 장치를 이용하여 실험하였다. 본 실험에서 탈지시간이라 함은 Table 1에서의 major binder가 시편으로부터 완전히 제거되는데 소요되는 시간을 말한다.

실험결과

가. 초임계CO₂ 탈지법과 위킹탈지법에서 탈지시간 비교

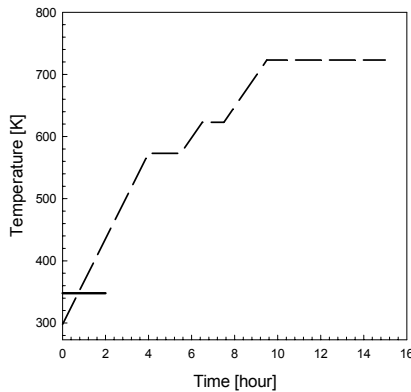


Fig. 2. Comparison of the time consumed in debinding between supercritical debinding and wicking debinding : (—) supercritical debinding (28MPa, 348.15K), (---) wicking debinding.

Fig. 2는 현재 금속분말사출성형공정에서 사용되는 탈지방법인 위킹탈지법(wicking debinding)과 초임계CO₂탈지법에서의 탈지시간을 비교한 그래프이다. 본 실험에서 사용된 사출성형체(Fig. 1)를 위킹탈지법에 의해 탈지시킬 경우 그래프에서 보는 바와 같이 온도를 450°C까지 승온 시킨 후 15시간정도가 소요되는데 반하여 초임계CO₂를 이용하면 28MPa, 75°C의 조건에서 2시간만에 탈지과정을 마칠 수 있었다. 따라서, 초임계CO₂가 금속분말입자 사이로 들어가 입자사이에 있는 파라핀왁스를 제거시키는데 매우 효과적인 용매라는 것을 알 수 있었다.

나. 초임계CO₂ 탈지법에서 온도와 압력의 영향

일반적으로 초임계유체는 온도와 압력의 변화에 따라 용해력의 차이가 다르게 나타난다. Fig. 3과 4는 이러한 초임계CO₂의 특징을 실험을 통하여 살펴본 그래프이다. Fig. 3은 75°C의 일정한 온도에서 압력을 20MPa, 25MPa, 28MPa로 변화를 주었을 때 탈지율과 시간과의 그래프를 나타낸 것이다. 압력을

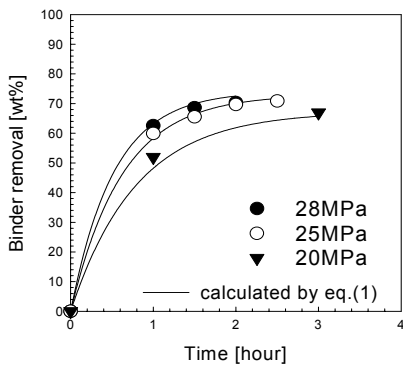


Fig. 3. Effect of the pressure on binder removal rate at constant temperature at 348.15 K.

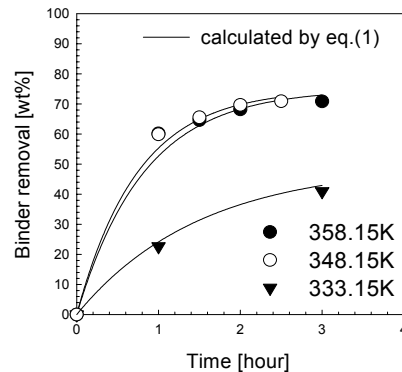


Fig. 4. Effect of the temperature on binder removal rate at 25MPa.

25MPa, 28MPa로 하면 파라핀왁스를 제거시키는데 각각 2시간30분, 2시간이 소요되는 것을 알 수 있었다. Fig. 4는 25MPa의 압력에서 온도를 60°C, 75°C, 85°C로 증가시켰을 때의 실험결과는 나타낸 그래프이다. 온도가 60°C일 경우는 시편내의 파라핀왁스가 용융상태가 아니어서 초임계CO₂용매에 잘 용해되지 않았기 때문에 탈지율이 현저히 낮게 나온 것이다. 따라서 초임계CO₂탈지 실험시 온도는 주결합제의 용융점 이상의 조건에서 수행해야 함을 알 수 있었다.

다. 초임계CO₂ 탈지법에서 공용매의 영향

초임계CO₂는 일반적으로 분자구조상 비극성의 성질을 나타내지만 높은 quadrupole moment 갖고 있는 특징으로 몇몇의 극성물질에도 용해력을 나타낸다[8]. 따라서 초임계CO₂를 용매로 사용할 때 비극성 성질을 더 강하게 만들기 위해서는 비극성 공용매를 첨가시키고 극성의 성질을 더 강하게 나타내기 위해서는 극성의 공용매를 첨가하여 용해력을 향상시킨다[9]. 본 실험에서는 공용매로 비극성 물질을 잘 용해시키는 Dichloromethane (DCM)을 사용하였다. Fig. 5는 25MPa, 75°C의 조건에서 DCM의 농도가 5%, 10%일 때 실험결과를 나타낸 그래프이다. 분산력(dispersion force)이 지배적인 특징을 나타내고 있는 DCM의 농도가 높아지면 초임계CO₂의 성질이 더 비극성화 되어 비극성물질인 파라핀왁스를 더 잘 용해시켜 시편으로부터 왁스를 더 빨리 제거시킨다는 것을 알 수 있었다. 5%DCM을 첨가하였을 경우 25MPa, 75°C에서 탈지과정을 완료시키는데 2시간이 소요되고 10%DCM을 첨가하면 70분이 소요되었다. Fig. 6은 10%DCM을 첨가시켰을 때 압력 증가에 따른 실험 결과를 나타낸 것이다. 순수한 초임계CO₂만 사용했을 경우 25MPa, 75°C의 조건에서 2시간30분이 소요되지만 10%DCM을 첨가시키면 탈지시간이 1시간으로 단축되는 것을 확인 할 수 있었다.

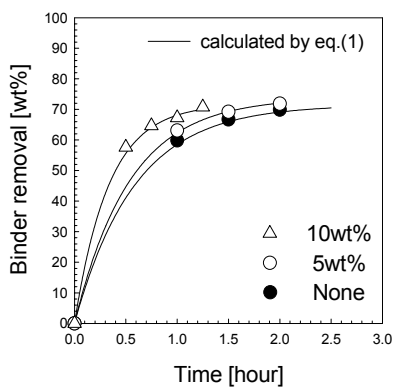


Fig. 5. Effect of the concentration of DCM on binder removal rate in supercritical CO₂ debinding at 348.15K, 25MPa.

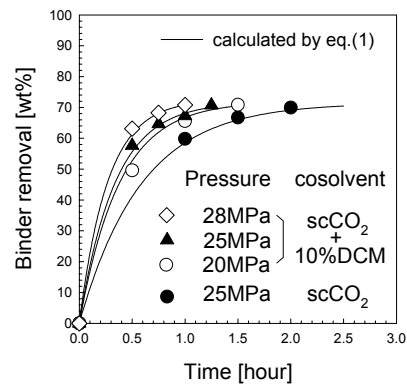


Fig. 6. Effect of pressure on binder removal rate in supercritical CO₂ debinding with 10wt% DCM at 348.15K, 25MPa.

라. 초임계 CO₂ + Propane 탈지법

초임계CO₂에 공용매를 첨가하여 용해력을 높이는 방법은 탈지시간을 단축시킨다는 장점을 갖고 있지만 환경에 유해한 유기화합물을 사용한다는 단점과 파라핀왁스를 시편으로부터 제거시킨 뒤에 파라핀왁스를 재활용 할 수 없다는 단점을 갖고 있다. 따라서 새로운 방법인 propane과 CO₂를 혼합시켜 용매로써 사용하는 방법을 수행하였다. Propane은 CO₂보다 비극성물질을 용해시키는데 효과적이지만 값이 비싸고 인화성이 있다는 단점을 갖고 있다. CO₂는 propane보다 비극성 유기물질의 용해력이 낮지만 값이 싸고 인화성이 없다는 장점을 갖고 있다. 이러한 propane의 장점과 CO₂의 장점을 이용하고자 CO₂와 적

절히 혼합시켜 임계점 이상의 조건으로 하여 탈지실험을 수행하였다.

Fig. 7은 75°C의 온도에서 propane의 농도를 변화시켰을 때 각각의 압력에 따라 나타난 실험 결과를 보여준 그래프이다. Fig. 7(a)의 경우 20%의 propane을 CO₂와 혼합시킨 뒤 초임계용매로써 사용하면 1시간만에 파라핀왁스를 전부 제거시킬 수 있었다. 여기서 압력을 20MPa로 증가시키면(Fig. 7(b)) 40분만에 탈지과정을 마칠 수 있었다. 순수한 초임계CO₂와의 탈지율을 비교한 Fig. 7(c)을 보면 25MPa, 75°C의 조건에서 순수한 초임계CO₂의 경우 1시간동안 60%의 결합제(84%의 파라핀왁스)가 제거되지만 10%의 propane을 혼합시키면 1시간만에 모든 파라핀왁스가 제거됨을 알 수 있다.

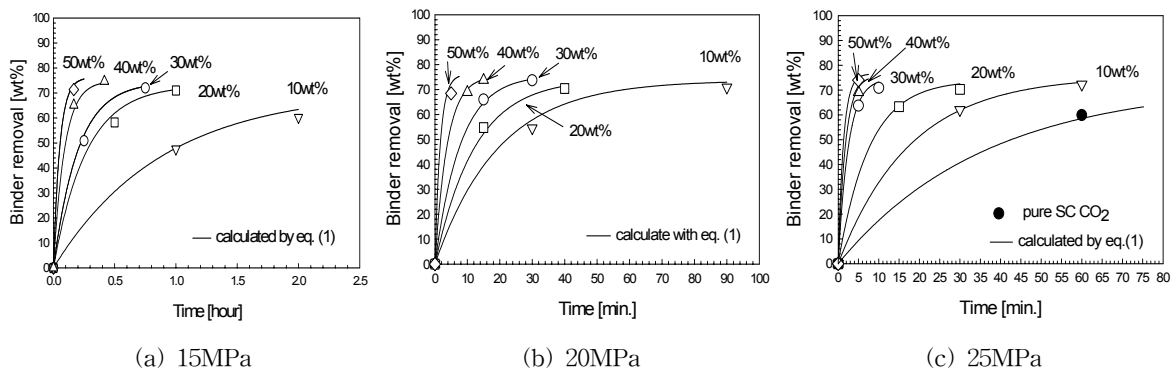


Fig. 7. Comparison of binder removal rate with various concentration of propane at 348.15K

결론

초임계CO₂를 이용한 탈지실험의 경우 초임계유체의 특성으로 인하여 금속분말입자 사이의 파라핀왁스를 빠르게 용해시킨 뒤 제거시키는 효과적인 용매라는 것을 알 수 있었다. 초임계CO₂를 사용할 경우 25MPa, 75°C의 조건에서 2시간 30분만에 시편속의 파라핀왁스를 전부 제거시킬 수 있었고, 같은 조건에서 공용매로 DCM을 10% 첨가시키면 70분의 탈지시간이 소요되는 것을 알 수 있었다. 순수초임계 CO₂ 탈지법 보다 빠르며 제거된 파라핀왁스를 다시 재활용할 수 있다는 장점을 갖고 있는 초임계 propane+CO₂ 탈지법의 경우 25MPa, 75°C에서 10%의 propane을 혼합시키면 탈지시간이 1시간 소요되고 50%의 propane을 혼합시키면 4분이라는 매우 빠른 탈지시간을 나타내었다. 또한 모든 조건에서의 실험값을 Fick's Law로 계산한 값과 비교하였고 이 값들이 매우 잘 일치함을 확인하였다.

결론적으로 친환경적이고 빠른 탈지공정으로 초임계CO₂를 이용한 탈지공정이 매우 효과적인 공정이라는 것을 본 실험을 통하여 확인하였다.

참고문헌

1. Park, J. K.(in Korean) : *Bulletin of the Korean Ceramic Society*, **12**(1), 27(1997).
2. Shimizu, T., Mochizuki, S., *Mechanical Engineering Laboratory*, **51**(2), 41(1997).
3. Chartier, T., Ferrato, M., Baumard, J. B., *J. European. Ceram. Soc.*, **15**, 899(1995).
4. Milke, E. C., Schaeffer, L., Souza, J. P., *Advanced Powder Technology II*, 636(2001).
5. Crank, J. : "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., Oxford University Press, Oxford(1977).
6. Shewmon, P. G. : "Diffusion in Solids", McGraw-Hill, U.S.(1963).
7. Kim, Y. H., Lim, J. S., Lee, Y. W., Kim, S. N., Park, J. K. : *J. KPMI*, **8**(1), 91(2001).
8. Taylor, L. T. : "Supercritical Fluid Extraction", John Wiley & Sons, Inc., (1996).
9. Dobbs, J. M., Wong, J. M., Lahiere, R. J., Johnston, K. P. : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 56(1987).