

분말사출성형용 Sr-ferrite/Paraffin Wax/Carnauba Wax/HDPE 복합재료에서 열분해에 의한 Carnauba Wax/HDPE의 제거

조 태 식·정 원 용*·문 탁 진[†]
고려대학교 재료공학과, *한국과학기술연구원
(1994년 12월 9일 접수)

Thermal Debinding of Carnauba Wax/HDPE from Sr-ferrite/Paraffin Wax/Carnauba Wax/HDPE Composites for Powder Injection Molding

Tae Sik Cho, Won Young Jeung*, and Tak Jin Moon[†]
Dept. of Materials Science, Korea Univ., *KIST
(Received December 9, 1994)

요약. 분말사출성형에서 사출된 성형체를 소결하기 위해서는 사용된 paraffin wax와 carnauba wax/HDPE 결합제를 용매추출법과 열분해법으로 각각 제거하여야 한다. 본 연구에서는 용매추출로 paraffin wax를 제거한 성형체의 잔류결합제인 carnauba wax/HDPE의 열분해에 의한 제거 공정이 조사되었다. 열분해에 의한 결합제의 제거를 쉽게하는 연속적인 기공은 30wt%이상의 paraffin wax를 용매추출로 제거할때 성형체 내에 형성되었다. Carnauba wax/HDPE의 결합제 제거속도는 용매추출된 paraffin wax의 양에 비례하지만, 연속적인 기공을 형성하면서 성형체의 강도를 만족하는 paraffin wax의 양은 결합제의 약 50wt%이었다. 결합없이 열분해로 결합제 제거가 가능한 성형체 내의 carnauba wax/HDPE 결합제조성은 50 : 50wt%이었다. 최적의 분말사출 성형이 가능한 결합제의 전체조성은 paraffin wax : carnauba wax : HDPE=50 : 25 : 25wt%이었으며, paraffin wax가 용매추출된 후 carnauba wax/HDPE는 결합없이 4시간의 열분해로 제거가 가능하였다.

Abstract : The paraffin wax and carnauba wax/HDPE in powder injection molded compacts should be removed before sintering. The removal of paraffin wax and carnauba wax/HDPE is usually done by the solvent extraction and thermal debinding methods, respectively. The thermal debinding of carnauba wax/HDPE, which follows the extraction of paraffin wax using n-heptane solvent, is investigated in this work. The continuous pores, which facilitate the removal of carnauba wax/HDPE by the thermal debinding, are found to form in the compacts when more than 30wt% of the paraffin wax is removed by the solvent extraction. The removal rate of carnauba wax/HDPE increases with the amount of removed paraffin wax. The optimum binder composition at which the binder is removed by thermal debinding without defects while maintaining the compact strength is paraffin wax : carnauba wax : HDPE=50 : 25 : 25wt%. It takes about 4 hrs to remove carnauba wax/HDPE in compacts with the optimum composition by the thermal debinding.

Keywords : powder injection molding, thermal debinding, carnauba wax, HDPE.

서 론

분말사출성형(Powder Injection Molding; 이하 PIM)은 무기분말을 유동성을 부여하기 위한 유기결합제와 혼합하여 사출성형한 다음 결합제를 제거하고 소결공정을 거쳐서, 복잡한 형상의 정밀 부품을 제조할 수 있는 새로운 분말성형기술이다.¹ 일반적으로 PIM에 사용되는 결합제는 여러성분이 혼합된 다성분계 결합제를 사용하는 것이 성형 및 결합제 제거공정에 유리한 것으로 알려져 있다.² PIM에 사용되는 결합제 시스템은 열가소성 수지와 왁스류의 혼합체를 주성분으로 하는 WITEC공정^{3~4}과 수용성 메틸셀룰로오스의 겔(gel)화를 이용하는 Rivers공정^{5~6}으로 크게 구분할 수 있다.

성형체의 결합제 제거공정의 목표는 결합없이 최소의 시간동안 최소의 에너지 소비로 결합제를 제거하는 것이다. WITEC공정에서 결합제 제거방법은 1단계로 저분자 결합제인 왁스류를 용매추출법으로 제거하고, 2단계로 고분자 결합제를 열분해법으로 제거하는 방법을 사용한다. 최근에는 모세관 현상을 이용하는 위킹(wicking)을 병용하는 열분해법⁷으로 개량되어 사용되고 있다. 열분해에 의한 결합제 제거공정에서 결합제의 용융온도까지는 비교적 빠른 승온속도가 가능하나 그 이상의 온도에서는 열분해된 결합제의 증기압에 의한 결합을 방지하기 위하여 극히 낮은 승온속도가 필요하다. 일반적으로 승온속도는 성형체의 결합을 방지하기 위하여 20°C/hr 이하⁸로 조절된다. 열분해법은 성형체의 결합제 성분의 급격한 열분해로 인한 분해 증기압의 증가로 인하여 성형체 내부나 표층에 손상을 주어 크랙, 부풀음, 표면박리 등의 결합이 생기기 쉽기 때문에, 결합제 제거온도와 승온속도 등을 정확히 설정하여 조절^{9~10}하여야 한다.

본 연구에서는 PIM방법을 이용하여 이방성 다극 Sr-페라이트 영구자석의 개발에 필요한 결합제 제거공정중 2단계인 열분해공정이 주로 연구되었다. Carnuba wax(이하 CW)와 HDPE는 녹는

점과 열분해되는 온도영역이 서로 다르고 용매추출시 용매에 용해되지 않으며 기계적 강도가 크기때문에 열분해에 의하여 제거되는 결합제 성분으로 선택되었다. Sr-페라이트/paraffin wax(이하 PW)/CW/HDPE 성형체에서 1단계로 PW를 n-헵탄을 사용하여 용매추출법으로 제거하였다. PW가 제거된 성형체의 잔류결합제인 CW와 HDPE의 열분해거동은 분위기의 영향, 결합제의 조성비, 결합제 제거온도, 결합제 제거시간, 승온속도, 그리고 Sr-페라이트 자성분말의 평균입도와 충전율을 변화시켜 가면서 조사되었다. 이러한 연구결과를 토대로 효과적인 CW/HDPE의 열분해공정이 규명되었다.

실 험

재료 및 용매. 본 실험에서 사용한 이방성 Sr-페라이트 자성분말은 약 1.2, 1.0, 0.8 μ m의 서로 다른 평균입도를 갖는 자성분말이다. 결합제는 n-헵탄에 용해되는 PW와 n-헵탄에 용해되지않는 CW, HDPE가 사용되었다. PW는 일본 Nippon Seiro Co.의 제품을 사용하였으며, n-헵탄은 일본 Kanto Chemical Co.의 제품을 사용하였다. CW는 독일 Kahl Co.(grade 2442)의 제품을 사용하였고, HDPE는 호남석유화학(grade 5200B)의 제품을 사용하였다. PW, CW, 그리고 HDPE의 녹는점과 용융열은 DSC를 사용하여 N₂ 분위기하에서 1°C/min의 승온속도로 측정하였다. 실험에 사용된 결합제 및 용매의 중요물성은 Table 1에 나타내었다.

시편제조. 진공 건조오븐에서 건조된 Sr-페라이트, PW, CW 및 HDPE는 여러가지 조성비로 Z-blade 혼합기를 사용하여 150~170°C에서 2시간 동안 혼합되었다.

혼합된 시료는 펠렛화하여 자체 제작한 램형 사출기로 170~200°C에서 5 KOe의 자장중 사출성형되었다. 사출성형된 성형체는 외경 23mm, 내경 5.8mm, 길이 49mm인 실린더 형태이다. 실험에

Table 1. The Properties of Binders and Solvent

	PW	CW	HDPE	n-Hep- tance
Melting Point (°C)	52	87	132	-90.7
Boiling Point (°C)	-	-	-	98.4
Heat of Fusion (ΔH_m J/g)	142	207	200	-
Density (g/cm ³ , at 25°C)	0.902	0.970	0.964	0.684
Average Molecular Weight	361	1400	200000*	100.2

* the number of average molecular weight

사용된 시편은 시편의 크기영향을 배제하기 위하여 길이방향으로 8mm두께로 균일하게 절단하였다. 그런 다음 시편을 100g의 n-헵탄이 담긴 밀폐된 시료병에 담아 온도가 $\pm 2^\circ\text{C}$ 정도로 조절되는 항온조에 넣어 70°C에서 6시간동안 유지시켜서 PW 성분을 완전히 추출시켜서 제거하였다. 그리고 이 시편을 다시 진공 건조오븐에서 80°C에서 5시간동안 건조하여 시편속에 존재하는 n-헵탄을 제거하였다.

열분해 실험. 용매추출법으로 PW성분이 제거된 성형체의 CW/HDPE 잔류결합체 성분은 열분해법으로 제거되었다. Fig.1은 자체 제작된 열분해장치로서 분위기 중에서 열분해되는 성형체의 무게변화를 측정할 수 있으며, 사출성형체를 그대로 실험용 시편으로 사용할 수 있으므로 크기영향(mass effect)을 배제할 수 있는 장치이다. 이 열분해 장치를 이용하여 CW와 HDPE의 열분해는 분위기의 영향, 결합체의 조성비, 결합체 제거온도, 결합체 제거시간, 승온속도, 그리고 Sr-페라이트 자성분말의 입도와 충전율을 변화시켜 조사하였다.

결과 및 고찰

Fig.2는 CW와 HDPE를 각각 N₂ 분위기와 공기분위기에 따른 1°C/min의 승온 속도로 열분해

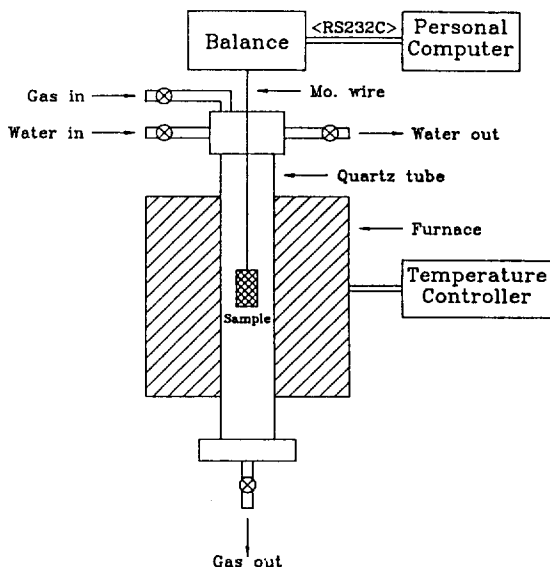


Fig. 1. The scheme of device for thermal debinding.

한 결과이다. N₂ 분위기에서 CW는 약 290~450°C의 온도범위에서 열분해되고, HDPE는 약 380~460°C의 온도범위에서 열분해되었다. 그러나 산소가 존재하는 공기중에서 CW는 약 250°C부터 열분해가 일어났으며, HDPE는 약 340°C부터 열분해가 일어나기 시작하였다. 그러므로 N₂ 분위기 하에서 보다 공기중에서 결합체의 열분해 개시온도가 약 40°C정도 낮아졌다. 이는 탄소-탄소 결합이 산화에 불안정하고, chain에 존재하는 가지점(branch point)과 같은 구조가 공기중에 존재하는 산소의 공격을 받아 먼저 열분해되기가 용이하기 때문이다. 또한 가장 급격히 열분해 N₂가 일어나기 시작하는 온도는 CW경우 약 380°C이고 HDPE경우 약 450°C이었으며, 이 온도는 공기중이나 N₂ 분위기에 관계없이 거의 일치하였다. 그러나 이 온도에서 열분해되는 결합체의 양은 상대적으로 공기분위기에 적었다. 이상의 결과만을 고려할때 산소는 결합체를 넓은 온도범위에서 열분해시키고, 가장 급격히 열분해가 일어나기 시작하는 온도에서 제거되는 결합체의 양을 감소시키는 특징을 갖는다.

그러나 N₂분위기에서 CW와 HDPE는 각각 열

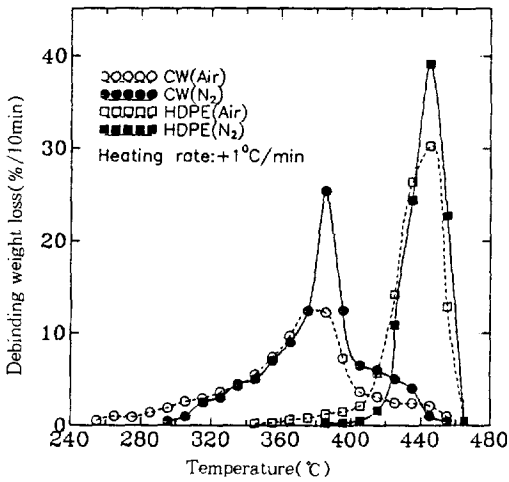


Fig. 2. The thermal debinding of CW and HDPE binders according to atmosphere.

분해되어 육안으로 잔류물이 보이지 않을 정도로 제거되었으나, 산소가 존재하는 공기 분위기에서 결합체의 약 3~5wt%만큼 탄소성분으로 잔류하였다. 이는 N₂ 분위기하에서 HDPE의 고온 열분해시 1~70개의 탄소원자로 구성된 불포화 탄화수소의 무질서한 사슬분해공정이 일어나나,¹¹ 산소가 존재하는 공기중에서 HDPE는 하이드로퍼옥사이드(hydroperoxides) 성분으로 열분해되며 포믹에시드(formic acid), 아세트산, 그리고 아세톤¹² 등의 부산물로 인하여 생성되는 잔류탄소는 소결공정 후에도 존재하며, 소결체의 자기특성뿐만 아니라 기계적 특성에도 나쁜 영향을 미치게 된다. 그러므로 CW와 HDPE는 산소가 존재하는 공기중에서 보다 N₂ 분위기하에서 열분해하는 것이 PIM공정에서 잔류탄소량을 줄일 수 있었다.

Fig. 3은 N₂ 분위기하에서 1g의 결합체를 각각의 일정한 열분해온도에서 유지하였을 경우 CW와 HDPE의 열분해속도를 나타낸 실험결과이다. CW의 경우 약 375°C 이상의 온도에서 열분해속도가 급격히 증가하였고, HDPE의 경우는 약 425°C 이상의 온도에서 열분해속도가 급격히 증가하므로 열

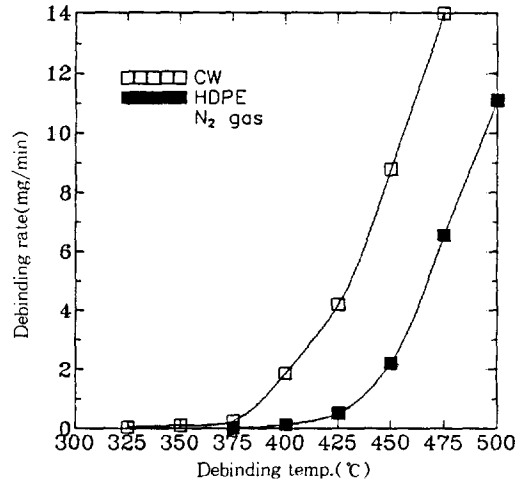


Fig. 3. The debinding rate of CW and HDPE according to debinding temperatures.

분해온도에 따른 열안정성은 CW보다 HDPE가 약 50°C 정도 높았다. 그러므로 성형체의 잔류결합체인 CW/HDPE를 열분해로 제거할때 승온속도를 조절하여 375~425°C 온도범위에서 CW를 먼저 열분해하여 제거시키고 425°C 이상의 온도에서 HDPE를 제거시키는 것이 성형체 내의 잔류용력을 낮추어 결합을 발생시키지 않는 방법이었다.

Fig. 4는 N₂ 분위기하에서 CW/HDPE의 조성비를 변화시켜 가면서 온도에 따라 열분해한 실험결과이다. CW와 HDPE는 각각 혼합조성과 비교하여 상대적으로 좁은 온도범위에서 열분해가 일어났으며, 가장 급격히 열분해가 일어나기 시작하는 온도는 CW가 약 380°C이고 HDPE가 약 450°C이었다. 이 각각의 온도에서 제거되는 결합체의 양은 CW와 HDPE를 단독으로 사용하는 경우보다 혼합하여 사용하는 경우에 감소하였으며, 또한 첨가된 결합체 성분의 양에 비례하였다.

CW : HDPE = 75 : 25wt% 조성인 결합체는 열분해가 주로 일어나는 온도영역이 넓고, 380°C와 450°C에서 열분해되는 결합체의 양이 균일하게 감소하므로 PIM공정에 유리하다. 그러나 이 조성

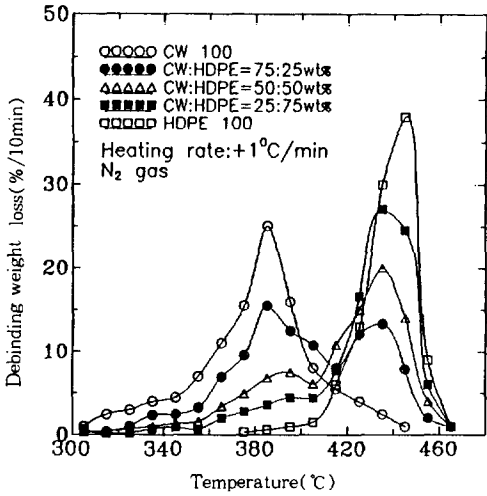


Fig. 4. The thermal debinding according to composition of CW/HDPE.

은 고분자량인 HDPE의 첨가량이 적어서 자장중 사출성형과 결합제 제거공정시 안전하게 성형체를 취급하기 어려울 정도로 성형체의 강도가 낮았다. 그러므로 CW : HDPE=50 : 50wt% 조성인 결합제를 선택하여 성형체의 강도를 향상시켰다. 이 조성의 결합제를 열분해하는 경우 380°C에서 보다 450°C에서 열분해되는 결합제의 양이 많았지만, 이는 CW가 약 420°C 이하의 온도에서 먼저 열분해되어 제거되므로 성형체 내의 기공의 양이 증가하여 상대적으로 고온부분에서 열분해되는 결합제의 양이 증가하여도 결합없이 HDPE의 제거가 가능하였다.

Fig. 5에서는 성형체의 PW성분을 용매추출로 제거한후 N₂ 분위기에서 잔류결합제인 CW/HDPE를 열분해로 제거할때, 제거된 PW의 함량에 따른 승온속도와 결합과의 관계를 나타내었다. 승온속도가 증가하면 결합제의 제거속도가 빨라지므로 열분해된 결합제의 증기압이 커져서 성형체에 결함이 발생하기 쉽다. 용매추출에 의한 PW성분의 제거목적은 성형체에 연속적인 기공을 형성하여

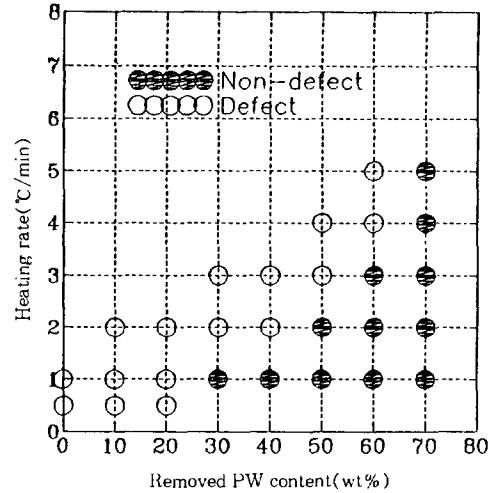


Fig. 5. The relation between defect and heating rate according to the content of removed paraffin wax.

결함없이 잔류결합제를 빠른 승온속도로 열분해하여 제거하기 위한 것이다. 제거된 PW의 함량이 20wt%이하인 성형체는 0.5°C/min 이하의 승온속도에서 크랙이 발생하였다. 제거된 PW의 함량이 30wt%이상인 성형체는 1°C/min의 승온속도에서 결함없는 결합제의 제거가 가능하였으며, 용매추출된 PW의 함량이 증가할수록 높은 승온속도에서도 성형체는 결함없이 잔류결합제를 제거할 수 있었다. 이는 제거된 PW의 함량이 30wt%이상인 경우 성형체내에 연속적인 기공이 형성되어 기체상태로 열분해된 결합제가 이 기공을 통하여 성형체 밖으로 빠져나오기가 용이하기 때문이다.

제거된 PW의 함량이 70wt%인 성형체는 5°C/min의 승온속도에서도 결함없이 잔류결합제인 CW/HDPE의 제거가 가능하였으며, 열분해에 의한 결합제 제거시간을 약 2시간으로 감소시킬 수 있었다. 그러나 이 경우 전체 결합제조성은 PW : CW : HDPE=70 : 15 : 15wt%로서 성형체의 강도가 너무 낮아지는 단점이 있다. 그러므로 성형체의 강도와 결합제 제거공정을 만족시키는 결합제의

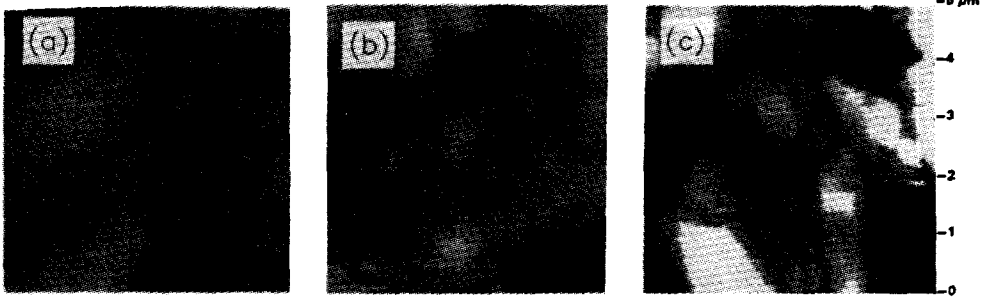


Fig. 6. AFM micrographs of surface according to paraffin wax contents after solvent extraction; (a) 0wt%, (b) 20wt%, and (c) 50wt%.

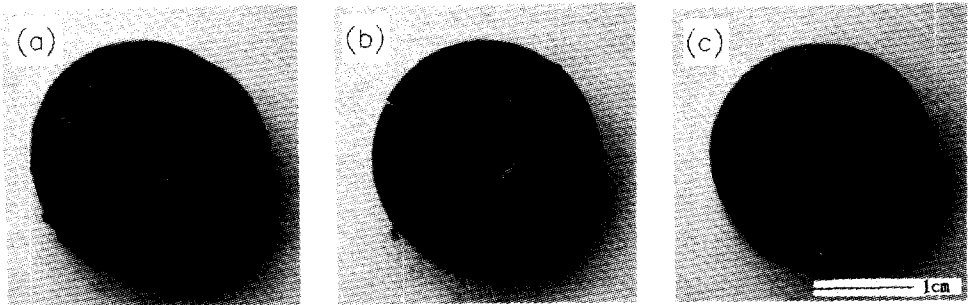


Fig. 7. The photographs of compact according to paraffin wax content after thermal debinding in the heating rate of 1°C/min; (a) 0wt%, (b) 20wt%, and (c) 50wt%.

조성은 PW : CW : HDPE = 50 : 25 : 25wt%이었으며, PW가 용매추출로 제거된 성형체의 CW/HDPE 결합체는 약 4시간의 열분해로 결합없이 제거가 가능하였다.

Fig. 6은 PW의 첨가량에 따른 기공의 존재를 확인하기 위하여 용매추출 후 PW성분이 제거된 성형체 표면의 AFM사진이다. Fig. 7은 제거된 PW의 함량에 따른 N₂ 분위기에서 1°C/min의 승온속도로 잔류결합체를 열분해로 제거한 후의 성형체의 형상이다. PW성분이 첨가되지 않았거나 용매추출로 제거되지 않은 성형체의 표면에는 기공이 거의 보이지 않았으며, 결합체를 열분해로 제거한 후에는 부풀음 현상, 크랙 등 성형체에 심각한 결합이 존재하였다. PW성분이 20wt% 첨가되어 용매추출로 제거된 성형체의 표면은 PW성분이 50wt% 첨가되어 용매추출로 제거된 성형체의 표

면과 비교하여 기공이 적게 존재하였으며, 이러한 기공은 0.5°C/min의 낮은 승온속도로 잔류결합체인 CW/HDPE 성분을 열분해하여 제거하여도 성형체에 크랙이 발생하는 사실로 보아 연속적인 기공이라기 보다 고립된 기공으로 존재하는 것으로 판단된다.

Fig. 8은 1°C/min의 승온속도와 CW : HDPE = 50 : 50wt%인 결합체조성에서 Sr-페라이트의 충전율에 따른 CW/HDPE의 열분해를 나타낸 실험결과이다. 1 μm의 입도를 갖는 Sr-페라이트의 임계충전율은 약 89wt% (60vol%)이었다. 420°C 이하에서 약 50wt%의 결합체가 열분해되어 제거되었으며 주성분은 CW이었다. 420°C이하의 온도에서 열분해되어 제거되는 CW는 Sr-페라이트의 충전율이 감소할수록 보다 낮은 온도에서 열분해가 시작되었으며, 결합체의 50wt%가 제거되는 온도

도 감소하였다. 이러한 이유는 성형체내 저분자량의 CW성분이 모세관현상으로 액체흐름(liquid flow)을 일으켜 표면으로 이동한 다음 표면에서 기체상태로 열분해되어 제거되기 때문이다. 즉, Sr-페라이트 자성분말의 충전율이 감소할수록 분말 사이의 간격이 멀어지고 표면적이 감소하므로 결합제와 분말과의 충돌가능성이 감소하여서 이러한 액체흐름이 보다 용이해지기 때문이다. 열분해에 의한 결합제의 제거시 CW가 액체상태로서 성형체 밖으로 제거되지 않는 것이다. 그러나 420°C 이상의 온도에서 열분해되어 제거되는 고분자량의 HDPE는 액체상태에서 점도가 크므로 액체흐름은 거의 일어나지 않고 성형체내에서 열분해되어 기체상태로 제거되었다.

Fig. 9는 89wt%의 Sr-페라이트 충전율과 CW:HDPE=50:50wt%인 결합제조성에서 Sr-페라이트의 평균입도에 따른 CW/HDPE의 열분해를 나타낸 실험결과이다.

Sr-페라이트의 입도가 증가함에 따라 380~390°C 부근의 온도에서 열분해되어 제거되는 CW의 양은 증가하였으며, 420°C 이상에서 제거되는

HDPE의 양은 상대적으로 감소하였으며 가장 급격히 HDPE가 제거되는 온도도 감소하였다. 이러한 이유는 결합제의 제거속도가 기공의 크기와 Sr-페라이트의 표면적에 주로 영향을 받기 때문이다. 일반적으로 임계충전율에서 무기분말이 완전한 구형이고 단일한 크기(monosize)라고 가정하면, 기공의 크기는 무기분말의 직경의 0.15배이다. 그러므로 Sr-페라이트의 평균입도가 증가하면 기공의 크기가 증가하며 CW/HDPE 결합제는 제거가 용이해지기 때문이다. 또한 89wt%의 일정한 충전율 Sr-페라이트의 평균입도가 증가하면 Sr-페라이트 자성분말의 표면적이 감소하므로 결합제가 성형체 밖으로 제거될때 Sr-페라이트 입자와 충돌할 확률이 감소하므로 평균자유행로는 증가하게 되고 결합제는 상대적으로 제거되기가 용이해지기 때문이다.

결론

분말사출성형용 Sr-ferrite/PW/CW/HDPE 복합재료에서 PW가 용매추출로 제거된 성형체의 CW/HDPE 결합제는 산소가 존재하는 공기분위기

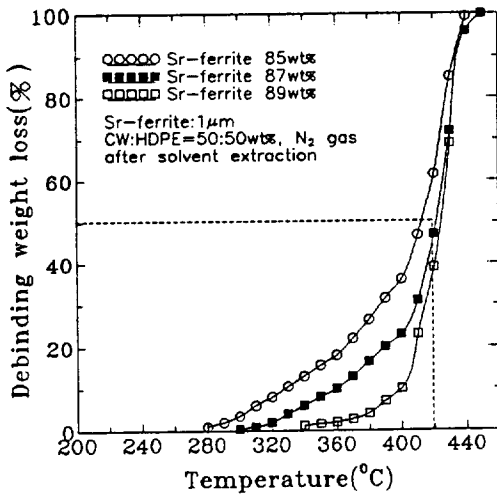


Fig. 8. The thermal debinding of CW/HDPE according to packing ratio of Sr-ferrite power.

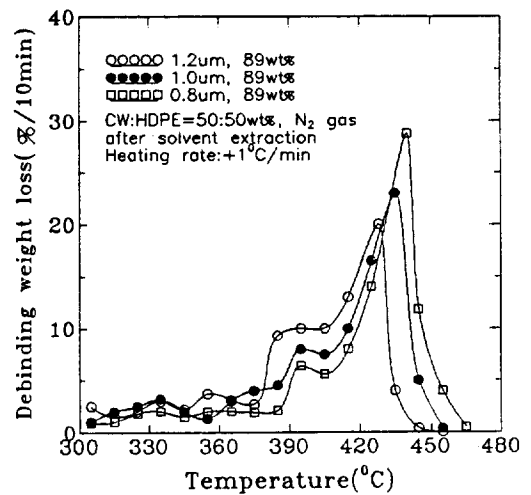


Fig. 9. The thermal debinding of CW/HDPE according to particle size of Sr-ferrite.

보다 N_2 분위기하에서 열분해되어 제거되는 경우 잔류탄소를 줄일 수 있었다. 열분해에 의한 결합체의 제거를 쉽게하는 연속적인 기공은 30wt% 이상의 PW를 용매추출로 제거할때 성형체 내에 형성되었다. 열분해에 의한 CW/HDPE의 제거속도는 용매추출로 제거된 PW의 양, 즉 성형체 내의 기공의 양에 비례하였다. 연속적인 기공을 형성하면서 성형체의 강도를 만족하는 PW의 첨가량은 결합체의 약 50wt%이었다. CW와 HDPE를 혼합한 결합체는 단일한 결합체를 사용하는 것보다 넓은 온도범위에서 열분해되었으며, 성형체의 강도와 열분해로 결합없이 결합체 제거가 가능한 혼합조성은 CW/HDPE=50 : 50wt%이었다. 열분해에 의한 CW/HDPE 결합체의 제거속도는 Sr-페라이트의 평균입도에 비례하였고, Sr-페라이트의 충전율에 반비례하였다. 저분자량의 CW는 성형체 내에서 액체상태로 표면으로 이동하여 열분해되어 제거되었다. 효과적인 분말사출성형이 가능한 결합체의 조성은 PW : CW : HDPE=50 : 25 : 25wt%이었으며, PW가 용매추출된 후 CW/HDPE는 결합없이 약 4시간의 열분해로 제거가 가능하였다.

참 고 문 헌

1. L. F. Pease III, *Intern. J. Powder Metall.*, **22**, 177(1986).
2. R. M. German, "Powder Injection Molding", MPIF, NJ, 99(1990).
3. R. E. Wiech, U. S. Patent 4, 305, 756(1981).
4. R. E. Wiech, U. S. Patent 4, 404, 166(1983).
5. R. D. Rivers, U. S. Patent 4, 113, 480(1978).
6. H. Nakamura, U. S. Patent 4, 721, 599(1988).
7. S. T. Lin and R. M. German, *Powder Metall. Intern.*, **21**, 19(1989).
8. J. R. Merhar, the 1988 *Intern. Powder Metall. Conf.*, Orlando, FL(1988).
9. C. M. Kipphut and R. M. German, *Intern. J. Powder Metall.*, **27**, 117(1991).
10. R. W. Messler Jr., *Metal Powder Report*, **5**, 363(1990).
11. H. R. Allcock and F. W. Lampe, "Contemporary Polymer Chemistry", p. 148, Prentice Hall, New Jersey, 1990.
12. W. Schnabel, "Polymer Degradation", p.197, Macmillan Publishing Co., New York, 1981.