

## 분말사출성형에서 초임계유체를 이용한 탈지공정

김용호 · 임종성 · 이윤우 · 박종구\*

한국과학기술연구원 초임계유체연구실, \*세라믹공정센터

### Debinding Process Using Supercritical Fluids in Metal Powder Injection Molding

Yong-Ho Kim, Jong Sung Lim, Youn-Woo Lee and Jong-Ku Park\*

Supercritical Fluid Research Lab.,

\*Ceramic Processing Center, Korea Institute of Science & Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received 11 October 2002 ; Accepted form 4 December 2002)

**Abstract** The purpose of the present study is to investigate the method decreasing debinding time as well as lowering operation condition than pure supercritical CO<sub>2</sub> debinding by using cosolvent or binary mixture of propane + CO<sub>2</sub>. First method is to add cosolvent, such as n-hexane, DCM, methanol, 1-butanol, in supercritical CO<sub>2</sub>. In case of adding cosolvent, we were found the addition of non-polar cosolvent (n-hexane) improves dramatically the binder removal rate (more than 2 times) compared with pure supercritical CO<sub>2</sub> debinding, second method is to use mixture of supercritical propane + CO<sub>2</sub>, as solvent. In case of using mixture of supercritical propane + CO<sub>2</sub>, the rate of debinding speeded up with increasing of pressure and concentration of propane at 348.15 K. It was found that addition of cosolvent (e.g., n-hexane, DCM) and binary mixture propane + CO<sub>2</sub> for supercritical solvent remarkably improved binder removal rate for the paraffin wax-based binder system, in comparison with using pure supercritical CO<sub>2</sub>.

**Keywords** : Metal injection molding, Debinding, Supercritical CO<sub>2</sub>, Cosolvent, Propane, Diffusivity

### 1. 서 론

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. 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. 또한, 부피비율로 15~50%의 binder를 제거해야 하는

공정이기 때문에 성형체에 많은 결함을 일으킬 수 있는 공정이라고 말할 수 있다. 따라서 성형체의 변형이나 결함없이 결합제를 빠른 속도로 제거할 수 있는 기술이 계속 연구되어지고 있으며 이러한 이유로 MIM과 관련된 특하나 논문의 내용은 많은 부분이 결합제를 제거하는 기술에 초점을 두고 있다<sup>(2)</sup>. 기존의 탈지공정으로는 결합제를 녹여서 제거하는 용매 탈지법(solvent extraction)이나 열분해에 의해 제거하는 가열탈지법(thermal debinding)이 사용되어 왔다. 그러나, 용매탈지법<sup>(3)</sup>의 경우 사용되는 용매의 유해성으로 인하여 사용이 억제되고 있는 실정이고, 가열탈지법<sup>(4,5)</sup>은 시간과 에너지가 많이 소요되기 때문에 경제적인 면에서 문제점을 갖고 있다. 근래 들어 빠르게 결합제를 제거하기 위해서 결합제와 촉매반응이 있는 기체성분과 반응시켜 제거하는 촉매탈지법

(catalytic debinding)<sup>6)</sup>이 발표되었다. 결합제와 반응성이 있는 질산(nitric acid) 혹은 옥살산(oxalic acid)의 기체를 사용하여 결합제를 제거하게 되는데, 대략적인 탈지속도는 Fe/Ni 또는 Fe/Co(4~5 μm, 분말함량 60%)의 경우 약 4 mm/h 이상, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (<2 μm, 분말함량 56%)의 경우 약 0.75 mm/h, WC-12%Co (2.2 μm, 분말함량 50%)의 경우 약 0.6 mm/h 정도라고 발표되었다<sup>7)</sup>. 비록 기존의 방법에 비해 빠른 속도로 탈지를 수행할 수 있으나 촉매반응으로 NO<sub>x</sub> 가스가 생성되며 이를 제거해야 하는 단점을 갖고 있다. 이러한 이유로 가장 주목받고 있는 기술이 초임계유체를 이용한 탈지기술이며, 여러나라에서 계속적으로 연구가 이루어지고 있다<sup>8-10)</sup>. 초임계유체는 기체에 가까운 빠른 확산도를 갖으면서도 액체와 같은 밀도로 인하여 우수한 용해력을 갖는 특징이 있다. 또한 단일상으로 존재하는 유체이기 때문에 탈지과정 시 표면장력(surface tension)이나 모세관력(capillary force)이 없어 금속분말 입자사이의 미세기공속으로 빠르게 침투하여 결합제를 제거할 수 있다. 이미 이전의 연구<sup>11)</sup>에 의하여 초임계 CO<sub>2</sub>를 이용한 기술이 기존의 가열탈지법 보다 매우 경제적이며 최종제품에 있어서도 기존의 방법보다 결합이 적다는 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 CO<sub>2</sub>탈지법보다 탈지시간을 줄이고 압력과 온도의 탈지조건을 낮추기 위해서 두 가지 방법을 사용하여 실험을 수행하였다: 첫번째로는 초임계 CO<sub>2</sub>에 공용매를 첨가하여 초임계 CO<sub>2</sub>의 성질을 변화시키면서 공용매와 탈지속도와와의 관계를 고찰하였다. 공용매로는 methanol, 1-butanol, n-hexan, dichloromethane(DCM)을 사용하였다. 초임계 CO<sub>2</sub>는 비극성의 성질을 갖고 있어 비극성 물질을 잘 용해시키기는 하나 quadrupole moment가 크기 때문에 극성의 용질도 용해시키는 성질을 갖고 있다. 따라서 비극성의 성질을 높이기 위해 비극성 공용매를 첨가하는 실험이 많이 이뤄지고 있다<sup>12-16)</sup>. 두번째로는 CO<sub>2</sub>와 propane을 혼합한 초임계 CO<sub>2</sub>+propane 유체를 용매로 사용하였다. 즉, propane에 CO<sub>2</sub>를 혼합함으로써 propane의 뛰어난 용해력을 그대로 이용하며 propane의 임계온도와 가연성을 낮출 수 있도록 하였다. 또한, CO<sub>2</sub>와 propane의 혼합비는 CO<sub>2</sub>+propane 혼합유체의 임계온도가 성형체내의 고분자가 용융되는 온도 이하가 되도록 결정하였으며, 이 범위

내에서 CO<sub>2</sub>와 propane의 혼합비를 변화시키면서 실험하였다. 또한, 초임계유체를 이용한 탈지과정에서 초임계유체에 용해되는 paraffin wax의 확산도를 계산하고 온도, 압력, 용매의 성질에 따른 영향을 고찰해 보았다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1. 확산계수-Fick's Second Law

용매내에서 성형체를 통해 제거되는 결합제의 확산도는 분자의 이동성에 의존하는 양이며 분자의 이동성은 일반적으로 온도가 높거나 용매분자의 크기가 작을 때 빨라진다. 유체내에서 용질의 확산이 일어날 때 일반적으로 Fick의 제 2법칙(Fick's Second Law)을 적용하며, Crank<sup>17)</sup>와 Shewmon<sup>18)</sup>는 용질의 확산도식을 다음과 같이 유도하였다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

여기서,  $C$ 는 시편내의 용질의 농도를 나타내는 것이고,  $D$ 는 용질의 확산계수를 나타낸다. 시편의 두께를  $l$ 이라 하고 시편 표면에서는 확산이 일정하게 일어나며 시편 끝에서는 확산이 일어나지 않는다고 할 때 식 (1)을 해석하기 위한 경계조건은 다음과 같이 가정할 수 있다.

$$C = C_0 \text{ 에서 } 0 < x < l, t = 0 \\ C = 0 \text{ 일 때 } x = l, x = 0, t > 0$$

시편의 모양이 평판일 경우, 시간  $t$ 가 지난 후 시편내에 남아있는 용질의 양을 나타내면 다음과 같이 표현할 수 있다.

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

일반적으로 시간과 위치의 함수인 시편내 잔류용질의 양은 시간  $t$ 가 경과하였을 때 위치에 따라 조금씩 변화하므로 정확한 농도를 구하기가 어렵다. 이러한 이유로 평균농도 라는 개념이 필요하고, 평균농도로 식 (2)를 표현하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \bar{c}(t) &= \frac{1}{l} \int_0^l c(x, t) dx \\ &= \frac{8c_0}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left\{ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{l^2} \right\} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left\{ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{l^2} \right\} \quad (4)$$

식 (4)는  $\bar{c} \geq 0.8C_0$ 의 경우에 식 (5)과 같이 근사식으로 표현할 수 있다.

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left( \frac{-D\pi^2 t}{l^2} \right) \quad (5)$$

따라서, 식 (5)에 의해 확산계수  $D$ 를 구할 수 있다.

## 2.2. 초임계유체

기체는 일반적으로 일정한 온도에서 압축하면 밀

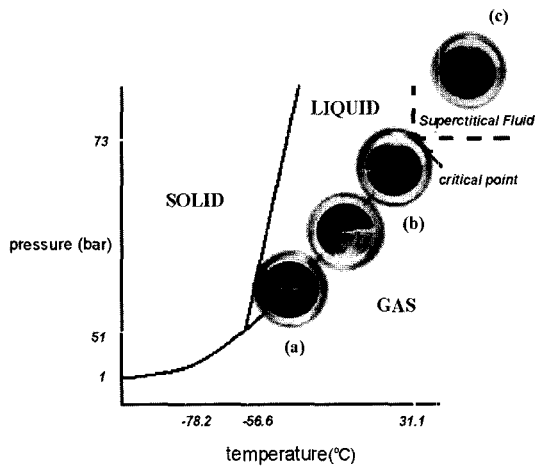


Fig. 1. Phase diagrams are graphs that show the pressures and temperatures at which different phases of a substance are at equilibrium with each other (this phase diagram represents CO<sub>2</sub>).

도가 증가하여 액화되기 시작하는데, 온도가 어느 한도를 넘으면 더 이상 압력을 증가시켜도 액화되지 않는다. 이 한계가 되는 온도를 기체의 임계온도( $T_c$ )라고 하고, 압력의 경우 온도를 계속 증가시켜도 기화되지 않는 점이 존재하는 데 이러한 압력을 임계압력( $P_c$ )이라고 한다. 따라서 이러한 임계온도·임계압력의 이상에 존재하는 유체를 초임계유체라고 한다. 그림 1은 액상의 물질이 초임계상으로 변해가는 과정을 나타낸 사진이다. 그림 1(a)에서는 액상과 기상의 계면이 존재하고 있지만 압력과 온도를 높일수록(그림 1(b)) 계면이 점점 사라지다가 임계점 이상에서는 액상과 기상의 계면이 사라져서 단일상의 유체로 되어 있는 것을 확인 할 수 있다(그림 1(c)). 초임계유체는 액체와 기체의 중간적인 물리적 특징을 갖고 있다고 할 수 있다. 표 1은 기상, 초임계상 그리고 액상에서의 물리적 특성을 비교하였다. 표 1에서와 같이 초임계상태유체는 액체와 비슷한 밀도를 갖고 있으면서도 확산계수는 액체의 100배 정도의 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 CO<sub>2</sub>와 methanol의 경우 밀도는 비슷하지만 점도는 약 7배정도로 초임계 CO<sub>2</sub>가 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 결합제를 용해하는 효과적인 탈지가 가능하다.

Table 1. Orders of magnitude of physical data for gaseous, supercritical fluid, and liquid states<sup>19)</sup>.

	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Dynamic Viscosity (g/cm-sec)	Diffusion Coefficient (cm <sup>2</sup> /sec)
Gas (ambient)	0.0006-0.002	0.0001-0.003	0.1-0.4
Supercritical fluid (TC, PC)	0.2-0.5	0.0001-0.0003	0.0007
Liquid (ambient)	0.6-1.6	0.002-0.03	0.000002-0.00002

**Table 2. Comparison of physical properties of supercritical CO<sub>2</sub> with liquid solvents at 298 K<sup>19)</sup>.**

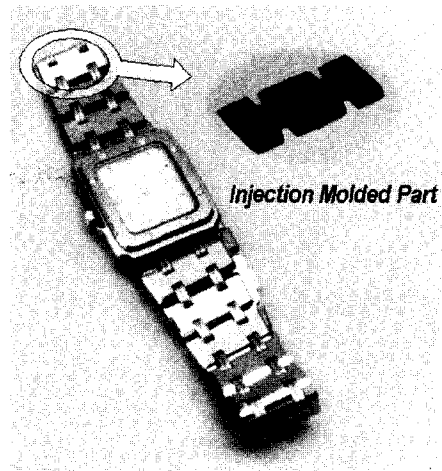
	CO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	<i>n</i> -Hexane	MethyleneChloride	Methanol
Density (g/cm <sup>3</sup> )	0.746	0.660	1.326	0.791
Kinematic viscosity (m <sup>2</sup> /s × 10 <sup>7</sup> )	1.00	4.45	3.09	6.91
Diffusivity of benzoic acid(m <sup>2</sup> /s × 10 <sup>9</sup> )	6.0	4.0	2.9	1.8

<sup>a)</sup>at 328 K, 20 MPa.

### 3. 실험

#### 3.1. 실험재료

본 연구에 사용된 금속분말은 평균입자크기가 1.31 μm인 미세 초경합금 혼합 분말로서 텅스텐카바이드(WC)와 니켈(Ni) 분말로 이루어져 있으며, (주) 대한중석에서 구입하였다. WC-Ni분말을 사출성형하기 위해 사용되는 결합제는 다음과 같이 세 성분으로 구성되어 있다. 결합제중 대부분을 차지하며 유동성 부여가 주목적인 주결합제, 사출성형체에 기계적 강도를 부여하고 탈지시에 성형체내에 남아 있어 사출성형체가 함몰(slumping)되는 것을 막기 위한 부결합제, 주결합제의 유동성을 보완하고 결합제와 금속분말간의 접촉성을 개선하여 사출성형성을 향상시킬 목적으로 첨가하는 첨가제가 그것이다. 본 연구에서는 주결합제로 paraffin wax를 사용하였고 부결합제로 Low-Density-Polyethylene(LDPE), 그리고 첨가제로는 stearic acid를 사용하였다. 표 3은 본 실험에서 사용된 binder system을 나타낸 것이다. 금속분말과 결합제의 혼합비는 부피비로 50:50이었으며, 결합제중 탈지과정에서 제거되어야 할 주결합제는 전체 결합제의 71.3 wt%를 차지하였다. 본 탈지실험에 사용할 사출성형체를 제조하기 위하여 우선 금속분말과 결합제를 50:50 부피비로 혼합기(JSB-250, 정성기계)에 넣고 413.15 K에서 2시간 균일하게 혼합하였다. 이렇게 혼합된 혼합물을 413.15 K로 가열되는 사출성형기(ID25EN, LG)에 넣고 압력을 가하여 사출하

**Fig. 2. Injection molded part (watchband).**

였다. 그림 2은 사출성형한 WC-Ni 재료의 사출성형체를 나타낸 사진으로, 길이는 21 mm 두께는 3 mm이며, 시계줄의 일부로 사용된다. 초임계 CO<sub>2</sub>에 첨가되는 공용매의 물성은 표 4에 나타내었으며 공용매로는 *n*-hexane, dichloromethane(DCM), methanol, 1-butanol을 사용하였다. 이성분 혼합초임계유체실험에 사용된 CO<sub>2</sub>(Shin Yang Co., KOREA)와 propane(MG Industry, USA)의 순도는 각각 99%, 99.5%인 것을 사용하였다.

#### 3.2. 실험장치

그림 3에서 보는 바와 같이, 본 실험장치는 크게

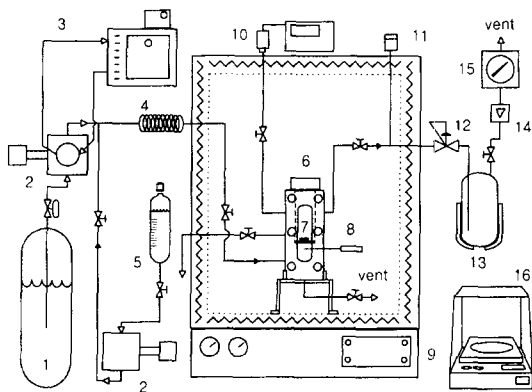
**Table 3. Characteristics of the binder system used.**

Composition (wt%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Melting Point (K)	
Paraffin wax <sup>a)</sup>	71.3	0.82-0.85	339.15-342.15
LDPE <sup>b)</sup>	23.2	0.90-0.94	371.15-388.15
Stearic acid	5.5	0.84	340.15-342.15

<sup>a)</sup>major binder : it should be removed in during debinding.<sup>b)</sup>minor binder : it should remain after debinding.

**Table 4. Source, purity and solubility parameter of the chemicals used in this study.**

Chemical	Source	Purity (%)	Solubility parameter <sup>20)</sup> ( $J^{1/2}/cm^{3/2}$ ) <sup>a)</sup>
n-Hexane	MALLINCKRODT	99.8	7.24
Dichloromethane(DCM)	MALLINCKRODT	99.9	9.93
Methanol	J. T. Baker	100	14.28
1-Butanol	KANTO	99.0	11.30

<sup>a)</sup>at 298.15 K

**Fig. 3. A schematic diagram of the experimental apparatus. 1, Propane+CO<sub>2</sub> or CO<sub>2</sub> cylinder; 2, high pressure pump; 3, cooling circulator; 4, pre-heater; 5, cosolvent reservoir; 6, extraction vessel; 7, metal sample; 8, thermocouple; 9, air bath; 10, pressure transducer; 11, rupture; 12, back-pressure regulator; 13, separator; 14, rotameter; 15, dry gas meter; 16, precision balance**

3부분으로 나눌 수 있다. 첫 번째는 원료 공급부로서 액상의 CO<sub>2</sub>를 탈지 Cell로 공급하는 고압펌프 (NP-D-321, NS Pump Co., LTD, 최대유량 17.4 ml/min)와 공용매를 공급하는 고압펌프 (NP-S-321, NS Pump Co., LTD, 최대유량 8.7 ml/min), 그리고 공급되는 CO<sub>2</sub>를 실험온도로 예열하는 electric pre-heater로 구성되어 있다. 두 번째는 탈지부로서 탈지 Cell의 크기는 가로 10 cm, 세로 11 cm, 높이 18 cm이고 내부용량은 300 cc이며 SUS316으로 제작하였다. 탈지 Cell은 최고 393 K, 40 MPa까지 사용이 가능하며, 시편 장착이 용이하도록 윗 부분에 입구 (I.D.=5 cm)를 만들었고 탈지조 앞면과 뒷면에 투시창을 부착하여 탈지과정을 육안으로 관찰할 수 있도록 하였다. 탈지 Cell의 압력측정에는 pressure transducer (SENSOTEC, TJE/0743-06TJA)와 digital indicator (SENSOTEC, L20000WM1)를 사용하였으며 dead

weight gauge (NAGANO KEIKI PD 12)로 보정하여 오차범위를  $\pm 0.005$  MPa로 유지시켰다. 세 번째는 분리부로서 추출된 주결합제와 초임계유체가 혼합된 유체는 back pressure regulator (TESCOM, 26-1722-24)를 통해 시스템의 압력이 일정하게 유지되면서 분리기로 배출된다. 배출된 초임계 CO<sub>2</sub>는 분리기에서 압력이 상압 부근으로 감압되어 용해력을 상실하게 되고 이때 석출된 고상의 결합제는 분리기 바닥에 쌓이게 된다. 분리된 상압의 CO<sub>2</sub>기체는 분리기 밖으로 배출되며, CO<sub>2</sub>가 배출되는 라인에는 rotameter와 적산유량계를 설치하여 탈지과정에 사용된 CO<sub>2</sub>의 양을 계산할 수 있도록 하였다. 실험을 통하여 결합제가 제거된 시편의 무게는 정밀저울 (OHAUS, E04130)을 이용하여 측정하였다.

### 3.3. 실험 방법

먼저 초임계 CO<sub>2</sub>에 공용매를 첨가하는 실험방법은 다음과 같다. 사출성형기를 사용하여 제작한 시편을 탈지 Cell (그림 3(6))에 넣는다. 탈지조의 입구를 완전히 밀봉한 뒤 공기항온조와 electric pre-heater를 원하는 온도로 맞춘다. 실험 조건에 맞는 온도가 유지되면 CO<sub>2</sub> cylinder(그림 3(1))의 밸브를 열고 고압펌프를 작동시켜 탈지조 내부로 가압시킨다. 동시에 공용매 reservoir와 연결된 고압펌프도 작동시켜서 탈지조 내부로 공용매를 주입시킨다. 주입되는 공용매의 양은 reservoir의 눈금을 보면서 조절한다. CO<sub>2</sub> 흐름의 양은 펌프의 stroke를 조절하여 맞추고 탈지장치 내부 압력은 back pressure regulator를 이용하여 조절한다. 본 실험에서는 CO<sub>2</sub>의 유량을 1 l/min (at 1 atm)으로 유지하였다. 원하는 온도와 압력이 유지되면 탈지 Cell 내에서는 공용매와 혼합된 초임계 CO<sub>2</sub>에 의해서 탈지가 이루어지게 되며, 이 혼합유체는 back pressure regulator를 통하여 일정한 유량으로 배출된다. 배출된 혼합유체는 separator에서 결합

제와 CO<sub>2</sub>로 분리되고, CO<sub>2</sub>는 적산유량계를 통과하면서 소비된 CO<sub>2</sub>양이 적산된 후 밖으로 배출된다. 탈지된 양은 시료의 무게변화에 의해 측정하며 결합제의 70 wt%(주결합제의 98 wt%)가 제거될 때까지 실험을 수행하였다.

다음은 초임계 CO<sub>2</sub>+propane를 용매로 사용하는 실험과정으로써 CO<sub>2</sub>+propane 혼합가스를 실험하고자 하는 함량비로 맞추어 cylinder에 충전시킨다. 본 연구에서는 propane의 함량을 각각 10, 20, 30, 40, 50 wt%로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 실험 조건에 맞는 온도가 유지되면 CO<sub>2</sub>+propane cylinder의 밸브를 열고 고압펌프를 작동시켜 탈지장치 내부를 가압시킨다. 본 실험에서는 유량을 1 l/min (CO<sub>2</sub>+propane 배출가스 기준)으로 유지하였다. 나머지 실험 방법은 공용매를 사용한 초임계 CO<sub>2</sub> 탈지법과 동일하다. 탈지과정에서는 일반적으로 주결합제(paraffin wax)만을 제거하고 부결합제인 고분자 물질(LDPE)은 제거하지 않는다. 부결합제는 주결합제가 제거된 뒤 사출성형체의 형상을 유지하기위해서 시편내에 남아 있어야 한다. 만약 부결합제가 제거되면 탈지 후 소결과정으로 시편을 이동시 성형체에 결합이 생기거나 형체가 깨지는 현상이 발생한다. 이러한 고분자 물질은 소결과정의 일부분인 열분해 과정을 거치면서 제거된다.

#### 4. 실험 결과 및 고찰

##### 4.1. 초임계 CO<sub>2</sub>탈지공정에서 공용매의 효과

일반적으로 초임계 CO<sub>2</sub>는 비극성을 띄고 있어 극성보다는 비극성 용질을 용해시키는데 더 효과적이라고 알려져 있다. 그러나 quadrupole moment가 크기 때문에 극성의 물질도 녹이는 성질을 나타낸다. 따라서 비극성의 물질에 대한 용해력을 높이기 위해서는 비극성 공용매를 첨가하는 것이 일반적인 방법이다. 본 연구에서 사용된 paraffin wax는 분자구조가 선형인 탄화수소가 주를 이루고 있어서 dispersion force가 분자구조에 지배적인 힘을 차지하고 있다. 따라서, 비극성 성질이 매우 강한 물질이라고 말할 수 있다. 본 실험에서는 공용매로 methanol, 1-butanol, n-hexane, DCM을 사용하였다. 먼저 paraffin wax가 주결합제로 사용된 시편을 348.15 K, 25 MPa의 초임계 CO<sub>2</sub>로 탈지하는 과정에서 각각 5 wt%의

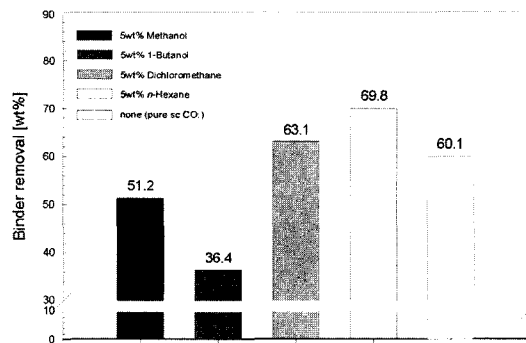


Fig. 4. Effect of cosolvent on binder removal rate in supercritical CO<sub>2</sub> debinding for 1 hour at 348.15 K, 25 MPa.

methanol, 1-butanol, n-hexane, DCM을 각각 첨가하였을 때 1시간동안 제거되는 결합제의 무게분율을 그림 4에 나타내었다. 앞에서 언급하였듯이 paraffin wax의 비극성 성질 때문에 n-hexane이나 DCM과 같이 분산력(dispersion force)이 지배적인 공용매로 첨가하였을 때 탈지율이 매우 향상되는 것을 확인할 수 있었다. n-hexane의 경우 5 wt%만 첨가하여도 348.15 K, 25 MPa의 조건에서 1시간만에 시편내의 paraffin wax를 모두 제거시킬 수 있었다. 즉, 순수 초임계 CO<sub>2</sub>를 사용하여 탈지하는 것보다 n-hexane이나 DCM을 첨가하면 paraffin wax를 용해시키려는 초임계 용매의 용해력이 증가하여 탈지시간이 단축되지만 methanol이나 1-butanol을 첨가하였을 때는 초임계 용매가 극성의 성질을 갖게 되어 paraffin wax가 용매에 잘 용해되지 않아 순수 초임계 CO<sub>2</sub>만을 사용하였을 때보다 오히려 탈지시간이 증가하게 되는 것이다. 그러나 그림 4에 나타난 결과를 보면 극성의 공용매를 첨가하였을 때 순수 초임계 CO<sub>2</sub>를 사용한 결과보다 탈지율이 낮게 나왔지만 상대적으로 극성이 강한 methanol이 1-butanol보다 탈지율이 높게 나온 이유는 활성이 강한 금속분말과 비극성의 paraffin wax를 결합시켜 주고 있는 극성의 stearic acid를 1-butanol보다 methanol이 더 잘 용해시켜 paraffin wax를 금속분말로부터 상대적으로 잘 탈착시키기 때문이라고 볼 수 있다.

##### 4.2. 공용매 농도에 따른 탈지율의 변화

첨가되는 공용매의 농도에 따라서도 용해도가 변화하기 때문에 탈지율이 변화한다고 볼 수 있다. 그

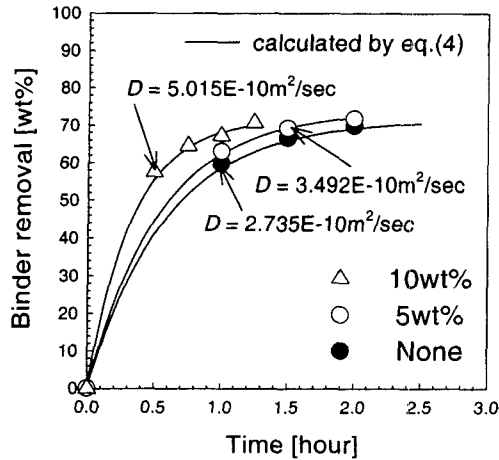


Fig. 5. Effect of the concentration of DCM on binder removal rate in supercritical  $\text{CO}_2$  debinding at 348.15 K, 25 MPa.

림 5는 시편을 348.15 K, 25 MPa의 조건에서 DCM의 농도와 탈지시간에 따른 탈지율의 변화를 나타낸다. 그림 5에서 알 수 있듯이 DCM의 농도가 증가할수록 탈지율이 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 즉, 순수한 초임계  $\text{CO}_2$ 만으로 탈지하는 방법에서는 시편내의 paraffin wax(결합제의 71.3 wt%)를 모두 제거하는데 2시간 30분이 소요되었지만, 같은 조건에서 5 wt%의 DCM를 첨가할 경우는 2시간만에, 10 wt%의 DCM를 첨가할 경우는 1시간 30분만에 모든 paraffin wax를 제거할 수 있었다. 또한 실험을 통하여 얻은 탈지율을 Fick의 diffusion model에 적용시켜 계산하여 그림 5에 나타내었고 실험결과 값과 Fick's second law로 계산한 값이 잘 일치하는 것으로 보아 초임계유체에 의한 탈지과정이 Fick's law를 따른다는 것을 알 수 있었다.

#### 4.3. 공용매를 첨가한 초임계 $\text{CO}_2$ 탈지 실험에서 압력에 따른 탈지율의 변화

압력변화에 따른 탈지시간의 영향을 조사하기 위하여 10 wt%의 DCM을 첨가한 초임계  $\text{CO}_2$  탈지 실험에서 온도를 348.15 K로 일정하게 유지하며 압력을 20 MPa에서 28 MPa로 증가 시켜 실험을 수행하였고 이에 따른 탈지율의 변화는 그림 6에 나타내었다. 공용매를 첨가하는 초임계  $\text{CO}_2$  탈지의 경우도 순수 초임계  $\text{CO}_2$  만을 이용한 탈지<sup>11)</sup>의 경우와 마찬

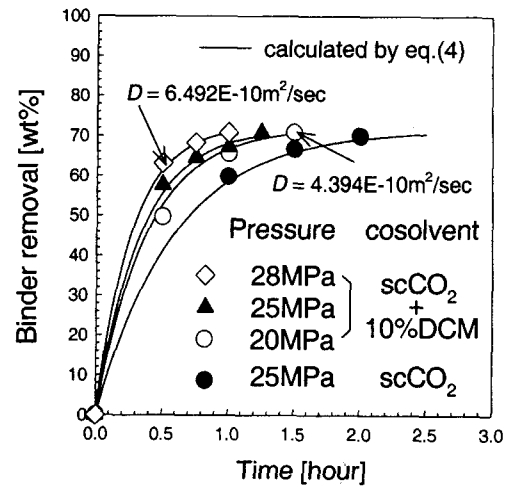


Fig. 6. Effect of pressure on binder removal rate in supercritical  $\text{CO}_2$  debinding with 10 wt% DCM at 348.15 K, 25 MPa.

가지로 압력의 증가에 따라 용매의 용해력이 증가하여 탈지율이 증가하는 것을 알 수 있다. 그림 6을 보면 10 wt%의 DCM를 첨가할 경우 같은 조건에서 압력이 20 MPa일 때는 1시간 30분이 소요되었으나, 압력을 28 MPa로 증가시키면 탈지시간이 30분 단축되어 1시간만에 시편내의 paraffin wax(결합제의 71.3 wt%)가 모두 제거되는 것을 확인 할 수 있었다. 이 경우에도 Fick's second law를 통하여 확산도를 계산하였고 실험결과와 매우 잘 일치하는 것을 그림 6을 통하여 알 수 있다.

#### 4.4. 이성분 혼합 초임계유체의 탈지효과

초임계 propane의 특징인 높은 임계온도와 인화성 문제를 해결하기 위해 propane에  $\text{CO}_2$ 를 혼합하여 임계온도 및 임계압력이 낮은  $\text{CO}_2$  + propane 혼합유체를 준비하였다. 본 연구에서의 온도는 348.15 K이고 압력 조건은 15, 20, 25 MPa에서 각각 실험을 하였다. 상태방정식에 의해 계산하여<sup>21)</sup>  $\text{CO}_2$  + propane 혼합유체의 경우 위의 조건이 초임계조건을 만족함을 확인 하였다. 따라서, 이성분 혼합 초임계유체탈지공정에서 초임계유체의 효과적인 물질전달 특성과 propane의 강한 용해력을 낮은 압력에서도 사용할 수 있게 되었다.

$\text{CO}_2$ 와 혼합된 propane의 함량은 10, 20, 30, 40, 50%를 사용하였으며 압력은 15, 20, 25 MPa의 조건

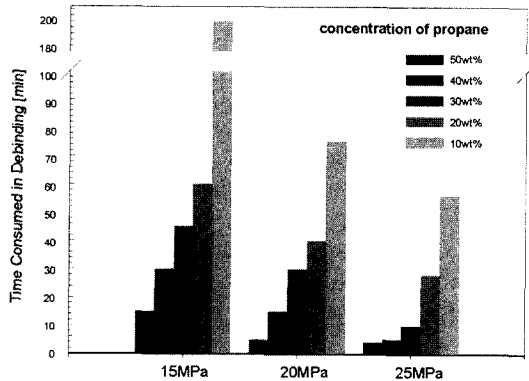


Fig. 7. Comparison of time consumed in debinding according to weight ratio of propane at 348.15 K.

에서 각각 실험을 수행하였다. 그림 7은 각각의 압력 조건에서 propane의 질량비에 따른 탈지소요시간을 나타낸 그래프이다. 348.15 K, 15 MPa의 경우 그래프에서 보는 바와 같이 10 wt%의 propane을 혼합할 때 시편내의 paraffin wax가 전부 제거 될 때 까지 소요되는 시간이 200분인데 반하여 20 wt%에서는 1시간, 30 wt%에서는 45분, 40 wt%에서는 30분, 50 wt%에서는 15분이 소요되었다. 압력을 증가시켜 20 MPa의 조건에서는 CO<sub>2</sub>에 10 wt% propane만 혼합되어도 paraffin wax를 제거시키는데 1시간 30분이 소요되었다. 또한 20 wt%에서는 40분, 30 wt%에서는 30분, 40 wt%에서는 15분이 각각 소요되었고 50 wt%에서는 탈지시간을 10분 이내로 단축시킬 수 있었다. 압력조건이 25 MPa이 되면 초임계유체의 용해력이 증가되어 10 wt% propane에서도 1시간 만에 탈지가 완료되었다. 이전의 초임계 CO<sub>2</sub> 탈지 실험<sup>11)</sup>과 비교해보면 같은 조건에서 같은 시편내의 paraffin wax를 제거하는데 초임계 CO<sub>2</sub>만을 사용할 경우 2시간 30분이 소요되지만 적은 양의 propane 혼합으로도 1시간 30분의 탈지시간을 단축시킬 수 있었다. 같은 조건에서 CO<sub>2</sub>와 propane을 반반씩 섞은 초임계용매를 사용하면 그래프에서 보는 바와 같이 탈지시간이 5분 이내로 나타나는 것을 확인 할 수 있었다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 초임계 CO<sub>2</sub>를 이용한 탈지공정의 탈지시간을 더 단축시키고자 공용매를 첨가하는 실험

결과 CO<sub>2</sub>와 propane을 혼합한 초임계유체를 용매로 사용하는 실험을 하였다. 초임계 CO<sub>2</sub>의 비극성 성질을 향상시켜 주결합제로 쓰인 paraffin wax를 제거하는데 효과적인 공용매로는 *n*-hexane과 DCM이라는 것을 본 실험을 통하여 확인 할 수 있었고, DCM의 경우 10 wt%를 첨가하고 348.15 K, 25 MPa의 조건에서는 90분만에 탈지공정이 완료되는 것을 알 수 있었다. CO<sub>2</sub>와 propane을 혼합한 초임계유체를 용매로 사용하여 paraffin wax를 제거할 경우에는 혼합비율을 1:1로 할 경우 348.15 K, 25 MPa의 조건에서 탈지를 완료하는 데 소요된 시간이 4분으로 이는 순수한 초임계 CO<sub>2</sub>를 용매로 사용하여 탈지할 때 소요된 시간(2시간 30분)보다 탈지시간을 1/38 정도 단축시킬 수 있었다. 그밖에 공용매를 첨가할 경우 탈지되어 나온 paraffin wax가 공용매와 혼합되어 재활용할 수 없으나 propane을 사용할 경우에는 순수한 paraffin wax만 탈지되어 나오기 때문에 재활용할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 따라서, 금속분말사출성형공정에서 CO<sub>2</sub>와 propane의 혼합 초임계유체탈지법을 사용할 경우 탈지시간의 단축과 주결합제의 재활용, 환경친화적인 공정이라는 장점이 있다는 것을 본 연구를 통하여 확인할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 1999년도 과학기술부 국가지정 연구사업비 지원으로 수행되었으며, 이에 대해 감사드립니다.

## 참고문헌

1. T. S. Shivashankar and R. M. German: J. Am. Ceram. Soc., **82** (1999) 1146.
2. E. M. Summers and M. Akinc: J. Am. Ceram. Soc., **83** (2000) 1670.
3. K. P. Johnson: U. S. Patent, 4,765,950 (1988).
4. R. E. Wiech: U. S. Patent, 4,404,166 (1983).
5. T. S. Wei and R. M. German: U. S. Patent, 5,028,367 (1991).
6. D. C. Krueger: U. S. Patent, 5,531,958 (1996).
7. 박종구: 요업기술, **12** (1997) 27.
8. T. Shimizu, S. Mochizuki, T. Sano and S. Fuchizawa: J. Mechanical Engineering Laboratory (in Japanese), **51** (1997) 41.
9. M. Rei, J. P. Souza and L. Schaeffer: Advanced Powder Technology II, (2001) 616.



10. T. Chartier, M. Ferrato and J. F. Baumard: J. Am. Ceram. Soc., **78** (1995) 1787.
11. 김용호, 임종성, 이윤우, 김소나, 박종구: 한국분말야금학회지, **8** (2001) 91.
12. J. M. Dobbs, J. M. Wong, R. J. Lahiere and K. P. Johnston: Ind. Eng. Chem. Res., **26** (1987) 56.
13. J. M. Dobbs, J. M. Wong and K. P. Johnston: J. Chem. Eng. Data, **31** (1986) 303.
14. E. Nishikawa, N. Wakao and N. Nakashima: J. Super-crit. Fluids, **4** (1991) 265.
15. N. R. Foster, H. Singh, J. Yun, D. L. Tomasko and S. J. Macnaughton: Ind. Eng. Chem. Res., **32** (1993) 2849.
16. B. S. Koo, T. J. Seo and H. K. Bae: HWAHAK KONG-HAK, **31** (1993) 229.
17. J. Crank: The Mathematics of Diffusion, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford, (1977) 44.
18. P. G. Shewmon: Diffusion in Solids, McGraw-Hill, New York, (1963) 18.
19. L. T. Taylor: Supercritical Fluid Extraction, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1996) 15.
20. C. M. Hansen : J. Paint Technol., **39** (1967) 104.
21. 김용호: 연세대학교 화학공학과 석사학위 논문 (2002).