

## 금속분말 사출성형공정 중 초임계 CO<sub>2</sub>를 이용한 탈지공정에서 공용매 효과

김용호 · 임종성<sup>†</sup> · 이운우 · 박종구\* · 이창하\*\*

한국과학기술연구원 초임계유체연구실, \*세라믹공정센터

136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1

\*\*연세대학교 공과대학 화학공학과

120-749 서울시 서대문구 신촌동 134

(2001년 12월 26일 접수, 2002년 10월 22일 채택)

## Effects of Cosolvent on Supercritical CO<sub>2</sub> Debinding in Metal Injection Molding Process

Yong-Ho Kim, Jong Sung Lim<sup>†</sup>, Youn-Woo Lee, Jong-Ku Park\* and Chang Ha Lee\*\*

Supercritical Fluid Research Lab., \*Ceramic Processing Center, Korea Institute of Science & Technology,  
39-1 Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134 Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(Received 26 December 2001; accepted 22 October 2002)

### 요 약

초임계상태에서 공용매의 첨가는 용매의 밀도와 성질을 변화시켜 용해력을 증진시키게 된다. 이러한 이유로 초임계 유체를 이용한 추출공정에서 추출효율을 높이기 위해 공용매를 첨가하는 방법을 많이 사용한다. 본 연구에서는 금속분말사출성형공정 중 초임계 CO<sub>2</sub>를 이용한 탈지 공정에서 공용매 첨가가 탈지시간에 미치는 영향을 고찰하였다. 공용매로는 methanol, 1-butanol, *n*-hexane, dichloromethane을 사용하였다. Paraffin wax가 주결합제인 시편의 경우 348.15 K, 25 MPa의 조건에서 5 wt% *n*-hexane을 첨가하면 순수 초임계 CO<sub>2</sub>만을 이용하여 탈지할 때보다 탈지속도가 2배 이상 증가하였고, 압력과 공용매의 농도 증가에 따라 탈지시간을 더욱 단축시킬 수 있었다. 또한 탈지속도를 Fick의 diffusion model에 적용시켜 계산한 결과 실험값과 잘 일치하는 것을 확인하였고, 이를 이용하여 paraffin wax의 확산도를 구할 수 있었다.

**Abstract** – In this study, we have investigated the effect of cosolvents on supercritical CO<sub>2</sub> debinding in metal injection molding(MIM) process. We used methanol, 1-butanol, *n*-hexane, and dichloromethane as cosolvents. In paraffin wax based system, the debinding rate was enhanced when non-polar or midium-polar cosolvents such as *n*-hexane or dichloromethane was added into supercritical CO<sub>2</sub>, while it was decreased when polar cosolvents such as methanol or 1-butanol was added. For example, the debinding rate was enhanced more than two times by adding 5wt% of *n*-hexane into supercritical CO<sub>2</sub> under 348.2 K, 25 MPa in paraffin wax based system. It was also found that the debinding rate was much more enhanced with increasing concentration of *n*-hexane or dichloromethane in paraffin wax based system and increasing system pressure. The kinetics of debinding were investigated using the Fick's diffusion model and they showed good agreement with experimental data. By using this model, the diffusivities of paraffin wax into supercritical solvent could be evaluated in each experimental conditions.

Key words: Supercritical Debinding, Cosolvents, Metal Injection Molding, Supercritical CO<sub>2</sub>

### 1. 서 론

금속분말사출성형(Metal Injection Molding(MIM))은 실험상(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 공

정을 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 결합을 일으킬 수 있는 공정이라고 말할 수 있다. 따라서 성형체의 변형이나 결합없이 결합제를 빠른 속도로 제거할 수 있는 기술이 계속 연구되어지고 있으며 이러한 이유로 MIM과 관련된 특허나 논문의 내용은 대부분 결합제를 제거하는 기술에 초점을 두고 있다[1, 2].

기존의 탈지공정으로는 결합제를 녹여서 제거하는 용매탈지법(solvent extraction)이나 열분해에 의해 제거하는 가열탈지법(thermal debinding)이 사용되어 왔다. 그러나 용매탈지법[3]의 경우 사용되는 용매의 유해

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: limjs@kist.re.kr

성으로 인하여 사용이 억제되고 있는 실정이고, 가열탈지법[4, 5]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)[6]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  $\mu\text{m}$ , 분말함량 60%)의 경우 약 4 mm/h 이상,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (<2  $\mu\text{m}$ , 분말함량 56%)의 경우 약 0.75 mm/h, WC-12%Co (2.2  $\mu\text{m}$ , 분말함량 50%)의 경우 약 0.6 mm/h 정도라고 발표되었다[7]. 비록 기존의 방법에 비해 빠른 속도로 탈지를 수행할 수 있으나 촉매반응으로  $\text{NO}_x$  가스가 생성되며 이를 제거해야 하는 단점을 갖고 있다.

최근 들어 유럽이나 미국, 일본을 중심으로 탈지공정의 신기술로 대두되는 것이 초임계 유체를 이용한 기술[8-10]이고 이미 유럽이나 미국에서는 상용화하여 많은 부분에서 기존의 방법보다 경제성을 입증시켰다. 초임계 유체는 기체가 가까운 빠른 확산도를 갖고면서도 액체와 같은 밀도로 인하여 우수한 용해력을 갖는 특징이 있다. 또한 단일상으로 존재하는 유체이기 때문에 탈지과정의 표면장력(surface tension)이 없어 금속분말 입자사이의 미세공속으로 빠르게 침투하여 결합제를 제거할 수 있다. 본 연구실에서는 이미 이전의 연구[11]를 통하여 초임계  $\text{CO}_2$ 를 이용한 기술이 기존의 가열탈지법 보다 매우 경제적이며 최종제품에 있어서도 기존의 방법보다 결합이 적다는 것을 확인한 바 있다.

본 연구에서는 초임계  $\text{CO}_2$ 에 공용매를 첨가하여 초임계  $\text{CO}_2$ 의 성질을 변화시키면서 공용매와 탈지속도와와의 관계를 고찰하였다. 공용매로는 methanol, 1-butanol, *n*-hexan, dichloromethane(DCM)을 사용하였다. 초임계  $\text{CO}_2$ 는 비극성의 성질을 갖고 있어 비극성 물질을 용해시키는데 효과적이기는 하나 극성의 물질은 잘 용해되지 않아 초임계  $\text{CO}_2$ 의 성질을 변화시켜주기 위해 공용매를 첨가하는 실험이 많이 이뤄지고 있다[12-16]. 이러한 공용매를 첨가함으로써 용해시키고자 하는 물질과 유사한 용해도 파라미터( $\delta$ )값을 갖도록 초임계  $\text{CO}_2$ 의 성질을 변화시킬 수 있으며 탈지공정에 적용시킬 경우 결합제의 선택적 추출이 가능하다고 할 수 있다.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. Solubility parameter theory-Hildebrand parameter

일반적으로 용매와 용질간의 용해력은 두 물질의 용해도 파라미터( $\delta$ )로 평가한다. 용해도 파라미터는 증발 내부에너지 변화량(internal energy change of vaporization)과 몰부피(molar volume)로서 구할 수 있고 이러한 개념을 기초로 하여 Hildebrand와 Scott은 다음과 같이 용해도 파라미터 개념에 근거한 Hildebrand-Scatchard 정칙이론(regular solution theory)을 제안하였다[17].

$$\left[ \frac{\Delta E_{12}}{\phi_1 \phi_2} \right] = v_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1)$$

$$\delta = (\text{C.E.D.})^{1/2} = \left[ \frac{\Delta H - RT}{v_m} \right]^{1/2} = \left[ \frac{\Delta E}{v_m} \right]^{1/2} \quad (2)$$

여기서  $\Delta E_{12}$ 는 증발 내부에너지 변화량,  $\phi_1, \phi_2$ 는 물질 1, 2의 부피분율,  $v_m$ 은 몰부피, C.E.D.는 응집에너지(cohesive energy density)를 말한다.

일반적으로  $\Delta E_{12}$ 가 작을수록 좋은 상용성을 갖게 되므로  $\delta_1 - \delta_2$ 의 값이 작으면 잘 용해된다고 말할 수 있다. 그러나 Hildebrand-Scatchard 정칙용액이론은 극성이나 특수 상호작용이 없는 저분자계에 적용하기 위해 제안된 식이어서 극성용액이나 특수 상호작용이 있는 발열혼합계에는 적용이 불가능하였다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 Blanks와 Prausnitz[18] Hansen[19, 20], Chen[21]등은  $\Delta E$ 를 극성력(polar force), 분산력(dispersion force), 수소결합력(hydrogen bonding force)으로 나누어 해석하였고 이러

한 확장된 응집파라미터를 이용하여 Hildebrand 이론을 개선하였다[22].

### 2-2. 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 solute의 확산이 일어날 때 일반적으로 Fick의 제2법칙(Fick's second law)을 적용하며, Crank[23]와 Shewmon[24]는 solute의 확산도식을 다음과 같이 유도하였다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

여기서  $C$ 는 시편내의 solute의 농도를 나타내는 것이고,  $D$ 는 solute의 확산속도를 나타낸다. 시편의 두께를  $l$ 이라 하고 시편 표면에서는 확산이 일정하게 일어나며 시편 끝에서는 확산이 일어나지 않는다고 할 때 식 (3)을 해석하기 위한 경계조건은 다음과 같이 가정할 수 있다.

$$C=C_0 \text{에서 } 0 < x < l, t=0$$

$$C=0 \text{ 일 때 } x=l, x=0, t>0$$

Slab의 경우, 시간  $t$ 가 지난 후 시편내에 남아있는 solute의 양을 나타내면 다음과 같이 표현할 수 있다.

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

일반적으로 시간에 따라 시편내에 남아 있는 solute의 양이 시편의 위치에 따라 조금씩 다르므로 정확한 농도를 구하기가 어렵다. 이러한 이유로 평균농도  $\bar{c}$ 라는 개념이 필요하고, 평균농도로 식 (4)를 표현하면 다음과 같다.

$$\bar{c}(t) = \frac{1}{l} \int_0^l c(x, t) dx = \frac{8c_0}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left\{ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{l^2} \right\} \quad (5)$$

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left\{ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{l^2} \right\} \quad (6)$$

식 (6)은  $\bar{c} \leq 0.8 C_0$ 의 경우에 식 (7)과 같이 근사식으로 표현할 수 있다.

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{8}{\pi^2} \exp \left( \frac{-D\pi^2 t}{l^2} \right) \quad (7)$$

따라서 식 (7)에 의해 확산계수  $D$ 를 구할 수 있다.

## 3. 실험

### 3-1. 실험재료

본 연구에 사용된 금속분말은 평균입자크기가 1.31  $\mu\text{m}$ 인 미세 초경합금 혼합 분말로서 텅스텐과 니켈 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 점착성을 개선하여 사출성형성을 향상시킬 목적으로 첨가하는 첨가제가 그것이다. 본 연구에서는 주결합제로 paraffin wax와 microcrystalline wax 두 가지를 사용하였고 부결합제로 low-density-polyethylene(LDPE) 그리고 첨가제로는 stearic acid를 사용하였다. Table 1은 본 실험에서 사용된 binder system을 나타낸 것이다. 금속분말과 결합제의 혼합비는 부피비로 50:50이었으며, 결합제 중 탈지과정에서 제

Table 1. Characteristic of the binder systems

Composition(wt%)				Density(g/cm <sup>3</sup> )	Melting pont(K)
Binder A system	Paraffin wax	Major binder	71.3	0.82-0.85	338.15-343.15
	LDPE	Minor binder	23.2	0.90-0.94	371.15-388.15
	Stearic acid	Surfactant	5.5	0.84	340.15-342.15
Binder B system	Microcrystalline wax	Major binder	71.3	0.84-0.87	350.15-353.15
	LDPE	Minor binder	23.2	0.90-0.94	371.15-388.15
	Stearic acid	Surfactant	5.5	0.84	340.15-342.15

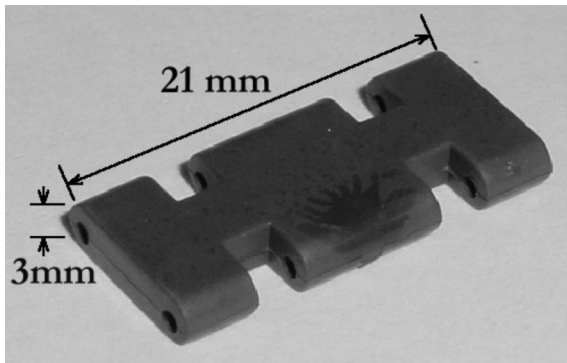


Fig. 1. Metal injection molded part(watch-band).

Table 2. Source, purity and solubility parameter of the chemicals used in this study

Chemical	Source	Purity(%)	Solubility parameter <sup>(a)</sup> (J <sup>1/2</sup> /cm <sup>3/2</sup> )[19]
<i>n</i> -Hexane	MALLINCKRODT	99.8	7.24
Dichloromethane	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

거되어야할 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 고르게 혼합하였다. 이렇게 혼합된 혼합물을 413.15 K로 가열되는 사출성형기(ID25EN, LG)에 넣고 압력을 가하여 사출하였다. Fig. 1은 사출성형한 WC-Ni 재료의 사출성형체를 나타낸 사진으로, 길이는 21 mm 두께는 3 mm이며, 시계줄의 일부로 사용된다. 실험에 사용된 CO<sub>2</sub>와 공용매는 Table 2에 나타내었다. 공용매로는 *n*-hexane, dichloromethane (DCM), methanol, 1-butanol을 사용하였다.

### 3-2. 실험장치

Fig. 2에서 보는 바와 같이, 본 실험장치는 크게 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 이산화탄소를 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 120 °C, 40 MPa까지 사용이 가능하며, 시편을 쉽게 넣고 뺄 수 있도록 윗부분에 입구(I.D.=5 cm)를 만들었고 탈지조 앞면과 뒷면에 투시창을 부착하여 탈지과정을 육안으로 관찰할 수 있도록 하였다. 탈지 cell의 압력측정에는 pressure transducer

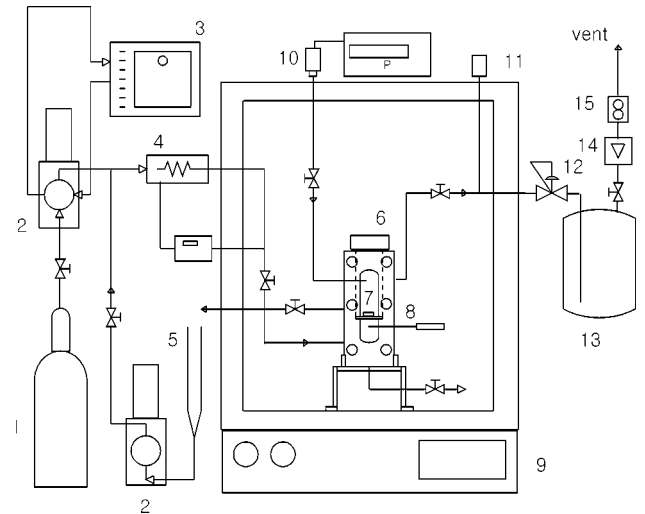


Fig. 2. A schematic diagram of the experimental apparatus.

1. 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

(SENSOTEC, TJE0743-06TJA)와 digital indicator(SENSOTEC, L20000WM1)를 사용하였으며 dead weight gauge(NAGANO KEIKI PD 12)로 보정하여 오차범위를 ±0.005 MPa로 유지시켰다. 세 번째는 분리부로서 추출된 주결합제와 초임계 CO<sub>2</sub>의 혼합유체는 back pressure regulator (TESCOM, 26-1722-24)를 통해 시스템의 압력이 일정하게 유지되면서 분리로 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. 실험방법

사출성형기를 사용하여 제작한 시편을 탈지 cell (Fig. 2(6))에 넣는다. 탈지조의 입구를 완전히 밀봉한 뒤 공기향온조와 electric pre-heater를 원하는 온도로 맞춘다. 실험 조건에 맞는 온도가 유지되면 CO<sub>2</sub> cylinder의 밸브를 열고 고압펌프를 작동시켜 탈지조 내부를 가압시킨다. 동시에 공용매 reservoir와 연결된 고압펌프도 작동시켜서 탈지조 내부로 공용매를 주입시킨다. 주입되는 공용매의 양은 reservoir의 눈금을 보면서 조

절한다. 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 결합제와 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. 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 일어난다. 이러한 고분자 물질은 소결과정의 일부인 열분해 과정을 거치면서 제거된다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4-1. Paraffin wax와 microcrystalline wax에서 공용매의 효과

일반적으로 초임계 CO<sub>2</sub>는 비극성을 띄고 있어 극성보다는 비극성 용질을 용해시키는데 더 효과적이라고 알려져 있다. 본 연구에서 사용된 두 가지 wax중 paraffin wax는 분자구조가 선형인 탄화수소가 주를 이루고 있어서 dispersion force가 분자구조에 지배적인 힘을 차지하고 있다. 따라서 비극성 성질이 매우 강한 물질이라고 말할 수 있다. 그러나 microcrystalline wax의 경우는 선형인 탄화수소보다는 isoparaffin 이나 naphthene이 주를 이루고 있고 결정이 매우 작고 치밀하다고 할 수 있다[25].

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 5 wt%의 methanol, 1-butanol, *n*-hexane, DCM을 각각 첨가하였을 때 1시간동안 제거되는 결합제의 무게분율을 Fig. 3에 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. 즉, 순수 초임계 CO<sub>2</sub>를 사용하여 탈지하는 것보다 *n*-hexane과 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 때

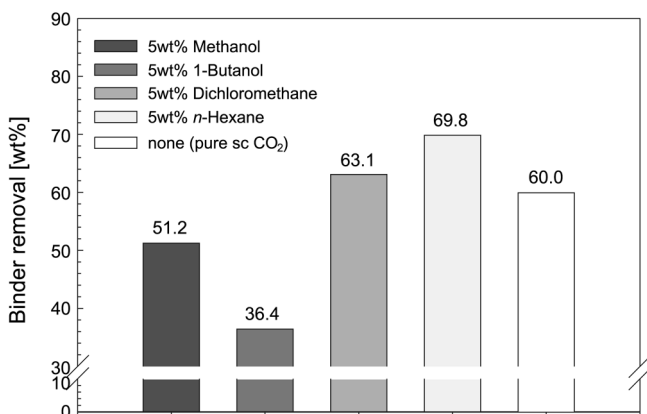


Fig. 3. Effect of cosolvent on binder removal rate in sc-CO<sub>2</sub> debinding for 1 hr at 348.15 K, 25 MPa: Binder A system.

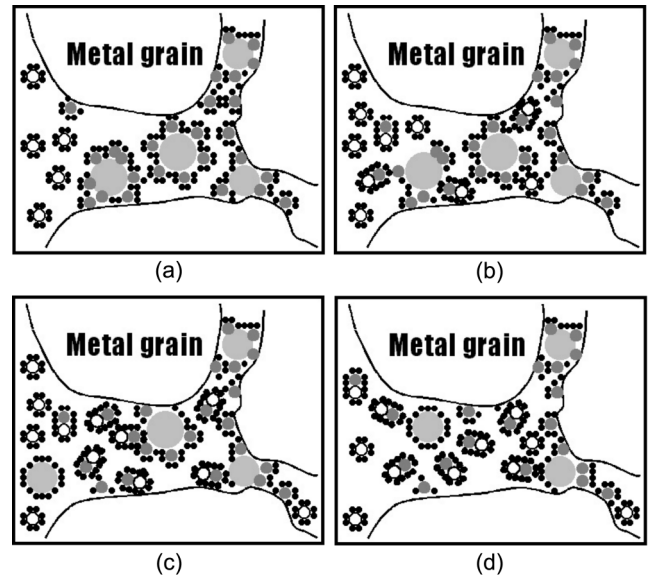


Fig. 4. A schematic diagram of binder removal procedure in metal pore with cosolvent. ●; paraffin wax, ●; stearic acid, ○; methanol, ●; CO<sub>2</sub>.

보다 오히려 탈지시간이 증가하게 되는 것이다. 또한 일반적으로 생각되는 용해도 개념과는 다르게 극성이 강한 methanol을 공용매로 사용하였을 때보다 극성이 상대적으로 약한 1-butanol을 공용매로 사용했을 경우 탈지 효율이 더욱 떨어지는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 공용매와 paraffin wax간의 용해도 개념보다 paraffin wax를 금속분말 입자에 잘 침착되도록 표면을 개질시키는 stearic acid와 공용매간의 용해도 개념으로 설명될 수 있다. Fig. 4는 이러한 이유를 설명하기 위해 금속분말 입자 속에서 paraffin wax가 탈지되는 과정을 간략하게 도식화하여 표현한 그림이다. 그림에서 보듯이 초임계 CO<sub>2</sub> 용매내에 분산되어 있는 methanol 분자들이 금속분말사이로 들어가 (Fig. 4(b)) paraffin wax와 금속분말을 결합시키고 있는 stearic acid를 용해시켜 (Fig. 4(c)) paraffin wax를 금속분말 입자사이에서 탈착시키는 (Fig. 4(d)) 역할을 하게 된다. 즉, 탈지속도를 좌우하는 주된 요인은 paraffin wax에 대한 직접적인 용매의 용해력이기 때문에 극성용매를 첨가하면 용매의 성질이 극성을 띄게 되므로 용매가 paraffin wax를 직접적으로 용해하려는 성질이 저하되어 전체적인 용해도는 떨어지게 된다. 다만, 두 극성 용매에 대해서만 설명하면 극성용매-stearic acid간의 결합력이 금속분말-stearic acid의 결합력보다 강하여 금속분말 입자와 paraffin wax간의 결합이 끊어지는데, 이때 methanol-stearic acid의 결합력이 1-butanol-stearic acid 보다 크므로 탈지율이 상대적으로 크게 나타나는 것이다. Methanol이나 1-butanol과 stearic acid간의 결합력을 용해도 개념에서 비교할 경우 Table 2에서 보는 것과 같이 methanol은  $\delta=14.28 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ [19]이고 1-butanol은  $\delta=10.30 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ [19]이며, stearic acid는 Hildebrand-Scatchard 정적용액 이론(식 (2))에 의거  $\delta=18.20 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ 이 되는데(이때 stearic acid의  $\Delta E$ 는 Fedors[26]에 의해 계산된 값을 사용하였다), 두 물질의 solubility parameter의 차이가 작을수록 용해력이 크므로 stearic acid가 1-butanol 보다는 methanol에 더 잘 용해된다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 초임계 추출과정에서 공용매가 갖고 있는 대표적인 역할을 설명하는 것으로써 공용매 선정에 있어 이러한 원리를 이해한다면 효과적인 공용매를 쉽게 파악할 수 있을 것이다. 즉, 초임계 CO<sub>2</sub>를 이용한 탈지실험에서 공용매를 첨가할 때는 탈지하고자 하는 물질과 용해도 파라미터가 유사한 공용매를 첨가하는 것이 매우 효과적이라고 말할 수 있다.

Fig. 5는 358.15 K, 25 MPa의 초임계 CO<sub>2</sub> 조건에서 microcrystalline wax를 주결합제로 사용한 시편의 경우인데, microcrystalline wax는 앞

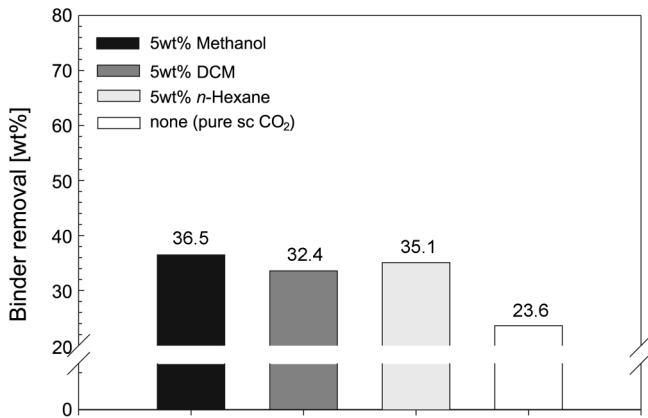


Fig. 5. Effect of cosolvent on binder removal rate in sc-CO<sub>2</sub> debinding for 3 hrs at 358.15 K, 25 MPa: Binder B system.

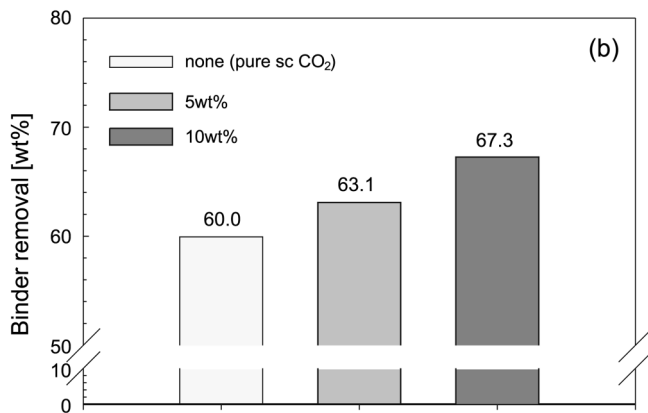
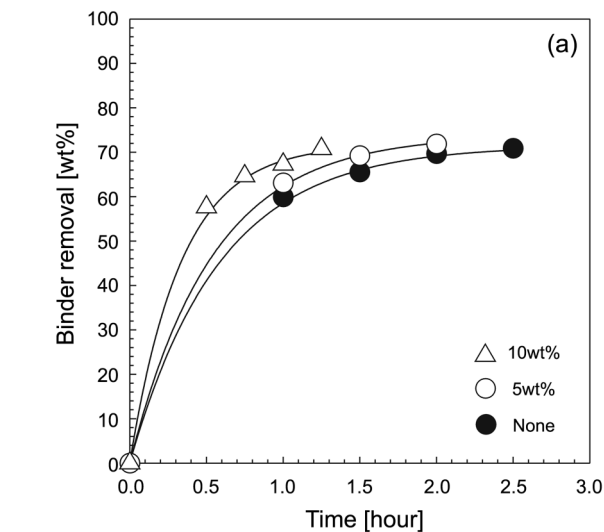


Fig. 6. Effect of the concentration of cosolvent(DCM) on binder removal rate in sc-CO<sub>2</sub> debinding at 348.15 K, 25 MPa: (a) for the total experimental time, —: calculated by eq.(6); (b) for 1hr debinding.

에서 언급한 바와 같이 분자구조가 선형탄화수소 및 가지가 있는 탄화수소의 구조를 모두 포함하고 있고 결정구조가 작고 치밀하여 초임계 CO<sub>2</sub>에는 잘 용해되지 않는 특징이 있다[27]. 그러나 공용매를 첨가하면 조금씩 향상된 결과를 얻을 수 있었다. 이는 순수한 초임계 CO<sub>2</sub>보다는 극성의 공용매를 첨가하면 분자구조 중에서 선형이 아닌 구조를 더 효과적으로 용해시키기 때문에 탈지율이 증가하는 것이고, 비극성의 공용

Table 3. Comparison of diffusivities calculated by the Fick's law with concentration of cosolvent

Temp.(K)	Pressure(MPa)	Concentration(wt%)	Diffusivity(m <sup>2</sup> /sec) <sup>(b)</sup>
348.15	25	10	5.015×10 <sup>-10</sup>
		5	3.492×10 <sup>-10</sup>
		0	2.735×10 <sup>-10</sup>

<sup>(b)</sup>Diffusivity of the paraffin wax

매를 첨가하면 분자구조중 선형인 구조를 더 효과적으로 용해시키기 때문에 순수한 초임계 CO<sub>2</sub>보다 탈지율이 증가하는 것이다. 이러한 결과는 Joseph 등[28]에 의해 발표된 논문을 통해서도 확인할 수 있다. 이 논문에서 초임계 CO<sub>2</sub>에 공용매를 첨가하여 pristane(C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>), phytane(C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>)과 같이 비선형 탄화수소물질을 추출할 때 순수 초임계 CO<sub>2</sub>를 용매로 사용하는 것보다는 carbondisulfide, methanol을 각각 10% 첨가하는 것이 추출 수율을 향상시킨다고 하였다.

#### 4.2. 공용매 농도에 따른 탈지율의 변화

첨가되는 공용매의 농도에 따라 용해도가 변화하기 때문에 탈지율이 변화한다고 볼 수 있다. Fig. 6(a)는 binder A에 관한 시편을 348.15 K, 25 MPa의 조건에서 DCM의 농도를 변화시킬 때 나타나는 탈지율과 시간과의 그래프이고, (b)는 앞의 경우에서 1시간동안의 탈지율만을 비교한 그래프이다. Fig. 6의 그래프에서 알 수 있듯이 DCM의 농도가 증가할수록 탈지율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 순수한 초임계 CO<sub>2</sub>만으로 탈지하는 방법에서는 시편내의 paraffin wax를 모두 제거하는데 2시간 30분이 소요되었지만, 같은 조건에서 5 wt%의 DCM를 첨가할 경우는 2시간 만에, 10 wt%의 DCM를 첨가할 경우는 1시간 30분 만에 모든 paraffin wax를 제거할 수 있었다. 또한 실험을 통하여 얻은 탈지율을 Fick의 diffusion model에 적용시켜 계산한 결과 Fick's second law와 매우 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. Table 3에는 Fick's second law를 통하여 계산한 확산도를 공용매의 농도에 따라 비교하여 나타내었다.

#### 4.3. 공용매를 첨가한 초임계 CO<sub>2</sub>탈지 실험에서 압력에 따른 탈지율의 변화

압력변화에 따른 탈지시간의 영향을 조사하기 위하여 10 wt%의 DCM을 첨가한 초임계 CO<sub>2</sub>탈지 실험에서 온도를 348.15 K로 일정하게 유지하며 압력을 20 MPa에서 28 MPa로 증가시켜 실험을 수행하였다. Fig. 7(a)는 전체적인 시간에 관하여 나타난 그래프이고, (b)는 1시간동안의 탈지율만을 비교한 그래프이다. 공용매를 첨가하는 초임계 CO<sub>2</sub> 탈지의 경우도 순수 초임계 CO<sub>2</sub>만을 이용한 탈지[11]의 경우와 마찬가지로 압력의 증가에 따라 용매의 용해력이 증가하여 탈지율이 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 7을 보면 10 wt%의 DCM를 첨가할 경우 같은 조건에서 압력이 20 MPa일 때는 1시간 30분 걸리던 것을 28 MPa로 압력을 증가시키면 탈지시간이 30분 단축되어 1시간 만에 시편내의 paraffin wax(결합체의 71.3 wt%)가 모두 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 이 경우에도 Fick's second law를 통하여 확산도를 계산하였고 실험결과와 매우 잘 일치하는 것을 Fig. 7을 통하여 알 수 있다. Table 4는 압력변화에 따라서 계산된 확산도를 비교한 것이다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 금속분말 사출성형공정 중 초임계 CO<sub>2</sub>를 이용한 탈지 방법에서 탈지시간을 더욱 단축시키고자 여러 가지 공용매를 첨가하여 탈지속도를 측정하였고 공용매의 농도와 탈지 압력의 영향을 고찰하였다. 결과를 정리해 보면 다음과 같다.

## 감 사

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

## 사용기호

c	: concentration of solute [g]
$\bar{c}$	: average concentration of remained solute [g]
D	: diffusivity of solute [ $\text{m}^2/\text{sec}$ ]
$\Delta E$	: internal energy change of vaporization [J/mol]
$\Delta H$	: molar enthalpy [J/mol]
l	: tickness of injection molded part [m]
P	: pressure [MPa]
R	: gas constant
T	: temperature [K]
t	: time [sec]
$v_m$	: molar volume [ $\text{cm}^3/\text{mole}$ ]
x	: mole fraction

## 그리스 문자

$\delta$	: solubility parameter [ $\text{J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$ ]
$\phi$	: volume fraction

## 아래첨자

0	: initial value
1	: component 1
2	: component 2

## 참고문헌

- Shivashankar, T. S. and German, R. M., "Effective Length Scale for Predicting Solvent-Debinding Times of Components Produced by Powder Injection Molding," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(5), 1146-1152(1999).
- Summers, E. M. and Akinc, M., "Wick Debinding of Molybdenum-Silicon-Boron Extrudates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(7), 1670-1674(2000).
- Johnson, K. P., "Process for Fabricating Parts from Particulate Material," U. S. Patent No. 4,765,950(1988).
- Wiech, R. E., "Method for Removing Binder from a Green Body," U. S. Patent No. 4,404,166(1983).
- Wei, T. S. and German, R. M., "Two-Stage Fast Debinding of Injection Molding Powder Compacts," U. S. Patent No. 5,028,367(1991).
- Krueger, D. C., "Process for Improving the Debinding Rate of Ceramic and Metal Injection Molded Products," U. S. Patent No. 5,531,958 (1996).
- Park, J. K., "Metal Injection Molding Technology," *Bulletin of the Korean Ceramic Society*, **12**, 27-31(1997).
- Shimizu, T. and Mochizuki, S., "Application of Supercritical Carbon Dioxide Debinding Method to MIM Process," *Mechanical Engineering Laboratory*, **51**(2), 41-48(1997).
- Chartier, T., Ferrato, M. and Baumard, J. B., "Influence of the Debinding Method on the Mechanical Properties of Plastic Formed Ceramics," *J. European. Ceram. Soc.*, **15**, 899-903(1995).
- Rei, M., Milke, E. C., Gomes, R. M., Schaeffer, L. and Souza, J. P., "Low-Pressure Injection Molding Processing of a 316-L Stainless

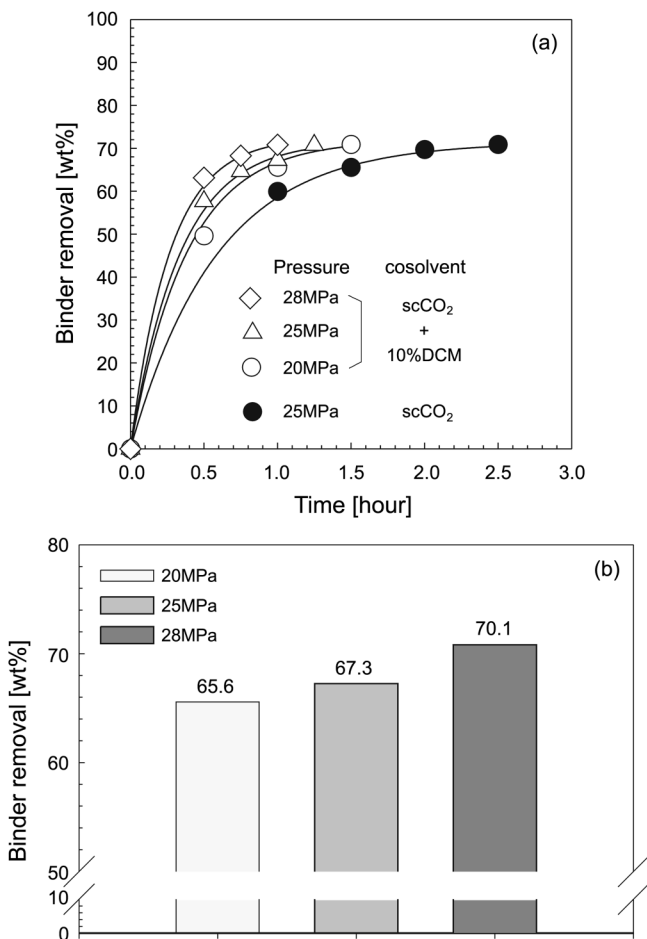


Fig. 7. Effect of pressure on binder removal rate in sc-CO<sub>2</sub> debinding with 10 wt% DCM at 348.15 K, 25 MPa: (a) for the total experimental time, —: calculated by eq.(6); (b) for 1 hr debinding.

Table 4. Comparison of diffusivities calculated by the Fick's law with pressure at constant concentration of cosolvent

Temp.(K)	Cosolvent	Pressure(MPa)	Diffusivity( $\text{m}^2/\text{sec}$ ) <sup>(b)</sup>
348.15	10 wt% DCM	28	$6.492 \times 10^{-10}$
		25	$5.015 \times 10^{-10}$
		20	$4.349 \times 10^{-10}$
	none	25	$2.735 \times 10^{-10}$

<sup>(b)</sup>Diffusivity of the paraffin wax

(1) 사출성형된 시편의 결합제를 초임계 CO<sub>2</sub>로 제거하는 실험에서 선형의 분자구조를 갖고 있는 paraffin wax를 주결합제로 사용한 시편의 경우 n-hexane이나 DCM와 같이 분산력이 지배적인 공용매를 첨가하면 paraffin wax와 친화력이 증가되어 탈지시간을 많이 단축시킬 수 있었다. 예를 들어 n-hexane을 5 wt% 첨가한 경우 순수한 초임계 CO<sub>2</sub> 탈지보다 탈지시간이 2배 이상 단축되었다. 그러나 극성 용매인 methanol이나 1-butanol을 첨가하면 오히려 탈지효율이 감소함을 알 수 있었다.

(2) 선형과 비선형의 분자구조를 갖고 있는 microcrystalline wax의 경우에는 methanol, 1-butanol, n-hexane, DCM의 공용매에 모두 효과적인 탈지율을 나타내어 순수 초임계 CO<sub>2</sub>만을 사용하였을 때보다 탈지시간이 단축되었다.

(3) 공용매를 첨가하는 초임계 CO<sub>2</sub> 탈지 실험에서 공용매의 농도가 증가할수록 그리고 탈지압력이 증가할수록 용매의 용해력이 증가되어 탈지속도가 향상되었다.

- Steel Feedstock," *Materials Letters*, **52**, 360-365(2002).
11. Kim, Y. H., Lim, J. S., Lee, Y. W., Kim, S. N. and Park, J. K., "Binder Removal by Supercritical CO<sub>2</sub> in Powder Injection Molded WC-Co," *J. KPMI*, **8**(2), 91-97(2001).
  12. Dobbs, J. M., Wong, J. M., Lahiere, R. J. and Johnston, K. P., "Modification of Supercritical Fluid Phase Behavior Using Polar Cosolvents," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 56-65(1987).
  13. Dobbs, J. M., Wong, J. M. and Johnston, K. P., "Nonpolar Co-Solvents for Solubility Enhancement in Supercritical Fluid Carbon Dioxide," *J. Chem. Eng. Data*, **31**, 303-308(1986).
  14. Nishikawa, E., Wakao, N. and Nakashima, N., "Binder Removal from Ceramic Green Body in the Environment of Supercritical Carbon Dioxide with and without Entrainers," *J. Supercrit. Fluids*, **4**(4), 265-269(1991).
  15. Foster, N. R., Singh, H., Yun, J., Tomasko, D. L. and Macnaughton, S. J., "Polar and Nonpolar Cosolvent Effects on the Solubility of Cholesterol in Supercritical Fluids," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2849-2853(1993).
  16. Koo, B. S., Seo, J. T. and Bae, H. K., "The Effect of Cosolvent on Desorption of Wool Grease with Supercritical Fluid," *HWAHAK KONGHAK*, **31**(2), 229-234(1993).
  17. Hildebrand, J. H. and Scott, R. L., *The Solubility of Non-Electrolytes*, 3rd ed., Dover, New York(1949).
  18. Blanks, R. F. and Prausnitz, J. M., "Thermodynamics of Polymer Solubility in Polar and Nonpolar Systems," *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, **3**(1), 1-8(1964).
  19. Hansen, C. M., "The Three Dimensional Solubility Parameter-Key to Paint Component Affinities: I. Solvents, Plasticizers, Polymers, and Resins," *J. Paint Tech.*, **39**(505), 104-116(1967).
  20. Hansen, C. M., "The Three Dimensional Solubility Parameter-Key to Paint Component Affinities: II and III," *J. Paint Tech.*, **39**(511), 505-510(1967).
  21. Chen, S. A., "Polymer Miscibility in Organic Solvents and in Plasticizers-A Two-Dimensional Approach," *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1247-1266(1971).
  22. Lee, J. O., "Use of the Solubility Parameter Concept in the Estimation of Polymer-Solvent Interactions," *Polymer*, **12**(1), 1-9(1988).
  23. Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford(1977).
  24. Shewmon, P. G., *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, U.S(1963).
  25. Kaufman, J. J. and Stratton, A. W., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering," John Wiley & Sons(1989).
  26. Fedors, R. F., "A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids," *Polym. Eng. Sci.*, **14**(2), 147-154(1974).
  27. Takishima, S., Matsumoto, H., Nagasaki, H., Masuoka, H., Mukai, Y. and Sakai, T., "Debinding from Alumina Green Body by Combined Use of the Supercritical Fluid Extraction Technique and Activated Carbon," *Kagaku Kogaku Robunshi*, **17**(4), 716-724(1991).
  28. Joseph, M. L., Storozynsky, E. and Ashraf-Khorassani, M., *Supercritical Fluid Technology-Theoretical and Applied Approaches to Analytical Chemistry*, Bright, F. V., McNally, M. E. P., Eds.; ACS Symposium Series 488; American Chemical Society; Washington. D. C., 336(1992).