

## 금속분말사출물에서 이성분 혼합 초임계유체를 이용한 바인더 제거

김용호 · 임종성<sup>†</sup> · 이윤우 · 이창하\*

한국과학기술연구원 초임계유체연구실

136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1

\*연세대학교 공과대학 화학공학과

120-749 서울시 서대문구 신촌동 134

(2002년 4월 7일 접수, 2002년 11월 7일 채택)

## Binary Supercritical Fluid Mixture Debinding in Metal Injection Molded Part

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

Supercritical Fluid Research Lab., Korea Institute of Science and 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 7 April 2002; accepted 7 November 2002)

### 요 약

최근 들어, 금속사출성형공정에서 주결합제로 많이 사용되는 paraffin wax를 제거하기 위한 용매로 초임계 CO<sub>2</sub>에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 비극성 유기물질에 강한 용해력을 보이는 propane의 특성을 이용하기 위해서 CO<sub>2</sub>와 propane의 혼합유체를 용매로 선택하였고, 초임계 조건에서 탈지실험을 수행하였다. 탈지 실험은 온도 348.15 K, 압력 15 MPa-25 MPa의 조건에서 propane의 함량을 변화시키면서 수행하였고, 시간에 따른 탈지율을 비교하였다. 또한 탈지속도를 Fick의 diffusion model에 적용시켜 계산하였으며, 이를 실험치와 비교해 본 결과 잘 일치하는 것을 확인하였고, 이를 이용하여 paraffin wax의 확산도를 구하였다.

**Abstract** – In recent years, the study of supercritical CO<sub>2</sub> that can be used as solvent which extracts paraffin wax in metal injection molding process is going on. In this work, we used binary mixture of CO<sub>2</sub> and propane in supercritical conditions in order to use a special property of propane that has strong solubility for nonpolar organic material. Debinding experiments were performed by varying weight ratio of propane at constant temperature(348.15 K) and various pressure (15-25 MPa). The binder removal rates at each condition were compared. Moreover, kinetics of debinding was studied by applying the Fick's diffusion model. The calculated debinding rate showed good agreement with experimental data. By using this model, we could evaluate diffusivity of paraffin wax.

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

### 1. 서 론

금속분말 사출성형(Metal Injection Molding(MIM))은 일반적인 금속 분말 야금기술과 플라스틱 산업의 사출성형기술을 접목시킨 새로운 금속분말 성형공정이라고 말할 수 있다[1]. 이러한 기술은 최근에 들어 실형상(near-net shaping)의 금속제품을 대량생산하는데 매우 적합하며, 특히 절삭공구, 자성재료 부품, 귀금속부품, MEMS 등으로의 응용이 가능하여 활발한 연구가 진행되고 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 MIM은 제조공정 중 금속분말을 사출성형하기 위해서 첨가한 결합제를 제거(탈지, debinding)하는 공정의 문제점을 해결해야 하는 과제를

갖고 있다. 현재 탈지공정으로 상업화되고 있는 기술은 가열탈지기술(thermal debinding)로써 금속사출성형체를 알루미나 분말 베드에 묻고 673-773 K까지 일정 한 스케줄로 가열하여 성형체내의 결합제를 모세관력으로 제거하는 방법이다[2, 3]. 이 기술은 조업온도가 높고 결합제를 제거하는데 수십에서 수백시간까지 소요되므로 경제적이지 못한 단점을 갖고 있다. 가열탈지기술의 시간을 단축시키는 방법으로 용매추출기술(solvent extraction)[4]이 있지만 사용되는 용매가 유해성 유기용매이기 때문에 인체 및 환경에 해로워서 사용이 규제되고 있는 추세이다. 따라서 가열탈지기술 및 용매추출기술의 단점을 보완하는 새로운 탈지기술이 요구되어 지고 있다.

이러한 이유로 가장 주목받고 있는 기술이 초임계유체를 이용한 탈지 기술이며, 여러 나라에서 계속적으로 연구가 이루어지고 있다[5-7]. 초임계유체는 기체에 가까운 빠른 확산도를 갖고면서도 액체와 같은 밀

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

도로 인하여 우수한 용해력을 갖는 특징이 있다. 또한 단일상으로 존재하는 유체이기 때문에 탈지과정시 표면장력(capillary force)이 없어 금속분말 입자사이의 미세공속으로 빠르게 침투하여 결합제를 제거할 수 있다. 이미 이전의 연구[8]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.

성형체내의 결합제 중 비극성 저분자계열의 결합제는 선형의 분자구조를 하는 포화탄화수소가 주를 이루고 있어서 비극성을 나타낸다. 이러한 비극성 유기물질은 같은 비극성 유기용매에 매우 효과적으로 잘 녹는 특징을 나타내며, 특히 초임계 CO<sub>2</sub>보다는 초임계 propane에 더 많이 용해된다. 그러나 propane의 경우 임계온도가 396.75 K로 매우 높아 분말사출성형법의 탈지공정에 적용될 경우 탈지 후 성형체의 형태를 유지하기 위해서 첨가된 고분자까지도 용융시키기 때문에 성형체의 형태가 깨지는 현상이 일어나서 초임계 propane의 사용이 불가능하다. 또한 propane은 가연성이 큰 단점을 가지고 있기 때문에 그 사용이 제한되어 왔다. 따라서 propane의 장점과 초임계유체의 장점을 모두 이용하기 위해 본 연구에서는 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 이용하면서 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.

## 2. 이론적 배경

### 2-1. 이성분 혼합유체의 임계점 계산

이성분 혼합유체의 임계점에 관한 연구는 Chueh와 Prausnitz[9], Kreglewski와 Kay[10], Castier와 Sandler[11] 등에 의해서 보고된 바 있으며, 이 중 본 연구에 사용된 propane과 CO<sub>2</sub>와 같은 비극성 물질에 관한 임계점 계산에 대해서는 Chueh와 Prausnitz[9]등에 의해서 구체적으로 연구되어 졌다.

일반적으로 이성분 혼합유체의 임계점 계산은 임계온도와 임계부피를 먼저 계산한 후 상태방정식에 대입하여 임계압력을 계산하게 된다. 계산에 필요한 CO<sub>2</sub>와 propane의 임계 데이터 값은 Table 1에 나타내었다. 이성분 혼합유체의 임계온도는 surface fraction  $\theta$ 이라는 개념을 새로이 적용시켜 구하게 된다.

$$T_{cT} = \theta_1 T_{c1} + \theta_2 T_{c2} + 2\theta_1 \theta_2 \tau_{12} \quad (1)$$

여기서,

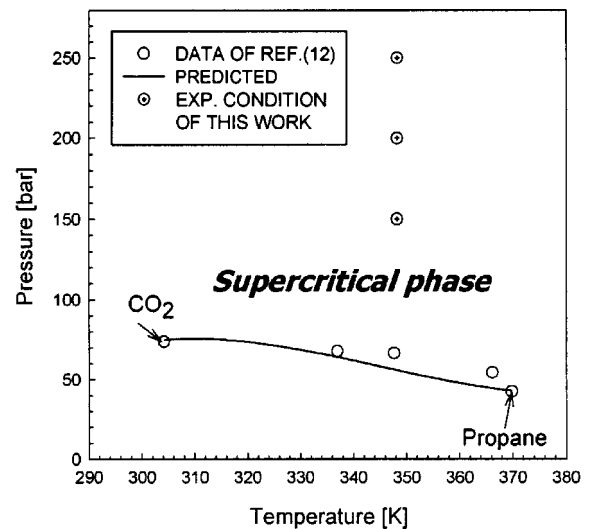
$$\theta_i = \frac{\chi_i v_{ci}^{2/3}}{\sum_j \chi_j v_{cj}^{2/3}}$$

식 (1)에서 correlating parameter  $\tau_{12}$ 는 실험값으로 구해지며, CO<sub>2</sub>+propane의 경우는 -42.038[12]이다.

이성분 혼합유체의 임계부피계산은 위의 임계온도와 유사한 방법으로 구할 수 있다.

**Table 1. Critical properties of CO<sub>2</sub> and propane**

	Carbon dioxide	Propane
Chemical formula	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Molecular weight, M(g/gmol)	44.01	44.03
Critical pressure, P <sub>c</sub> (bar)	73.80	42.5
Critical temperature, T <sub>c</sub> (K)	304.2	369.8
Critical volume, V <sub>c</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	94.0	203
Acentric factor, $\omega$	0.225	0.152



**Fig. 1. Critical locus for the binary mixture of CO<sub>2</sub>+propane.**

$$v_{cT} = \theta_1 v_{c1} + \theta_2 v_{c2} + 2\theta_1 \theta_2 v_{12} \quad (2)$$

여기서도 correlating parameter  $v_{12}$ 는 실험값으로 구할 수 있으며, CO<sub>2</sub>+propane의 경우 -0.8128[12]이다.

이성분 혼합유체의 임계압력은 Redlich-Kwong 방정식을 사용하여 계산한다.

Redlich-Kwong 방정식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2}v(v+b)} \quad (3)$$

상수  $a$ ,  $b$ 는  $T_c$ ,  $P_c$ 와 관계있는 값이고, 혼합유체에 대해서는 mixing rule을 적용하여 다음과 같이 표현된다.

$$a = \sum_i \sum_j \chi_i \chi_j a_{ij} (a_{ij} \neq \sqrt{a_{ii} a_{jj}}) \quad (4)$$

$$b = \sum_i \chi_i b_i \quad (5)$$

여기서,

$$a_{ij} = \frac{\Omega_{ai} R^2 T_{ci}^{2.5}}{P_{ci}} \quad (6a)$$

$$b_i = \frac{\Omega_{bi} R T_{ci}}{P_{ci}} \quad (6b)$$

$$a_{ij} = \frac{1}{4} (\Omega_{ai} + \Omega_{aj}) R T_{ci}^{1.5} / (0.291 - 0.04(w_i + w_j)) \quad (6c)$$

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj}} (1 - k_{ij}) \quad (6d)$$

무차원 상수인  $\Omega_a$ ,  $\Omega_b$ 는 임계점에서  $\Omega_a=0.4278$ ,  $\Omega_b=0.0867$ 의 값을 가지며, 모든 물질에 관하여 동일한 값을 나타낸다. Interaction parameter  $k_{ij}$ 는 0.1[12]값을 갖는다. Fig. 1은 위의 Redlich-Kwong 방정식을 이용하여 계산한 CO<sub>2</sub>+propane의 critical locus를 나타낸 그래프이다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 본 연구에서의 실험 조건은 CO<sub>2</sub>+propane의 초임계 영역을 충분히 만족시키는 조건임을 알 수 있다. 식 (3)에 의해서 계산된  $P_{cT}$  값은 Poettmam와 Katz[12]의 실험값과 비교할 때 Avg. Dev.이 6.5%를 나타내어 비교적 잘 맞다고 할 수 있다.

### 2-2. 확산계수-Fick's second law

용매내에서 성형체를 통해 제거되는 결합제의 확산도는 분자의 이동

성에 의존하는 양이며 분자의 이동성은 일반적으로 온도가 높거나 용매분자의 크기가 작을 때 빨라진다. 유체내에서 solute가 확산될 때 일반적으로 Fick의 제2법칙(Fick's second law)을 적용하며, Crank[13]와 Shewmon[14]은 solute의 확산도식을 다음과 같이 유도하였다.

$$c(x, t) = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left\{-\frac{D(2n+1)^2\pi^2 t}{l^2}\right\} \sin\frac{(2n+1)\pi x}{l} \quad (7)$$

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 한다. 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, 평균농도를 사용하여 식 (7)을 간단하게 표현하면 다음과 같다.

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

식 (8)에 의해 확산계수  $D$ 를 구할 수 있다.

### 3. 실험

#### 3-1. 실험 재료

본 실험에 사용된 금속분말은 WC-Ni로 이루어진 초경합금 분말을 사용하였고, 평균입자크기는  $1.31 \mu\text{m}$ 로서 (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 wax를 사용하였고 부결합제로 low-density-polyethylene(LDPE: 분자량 50,000-100,000) 그리고 첨가제로는 stearic acid를 사용하였다. Table 2는 본 실험에서 사용된 binder system을 나타낸 것이다. 금속분말과 결합제의 혼합비는 부피비로 50:50이었으며, 결합제 중 탈지과정에서 제거되어야할 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. 2는 사출성형한 WC-Ni 재질의 사출성형체를 나타낸 사진으로, 길이는 21 mm 두께는 3 mm이며, 시제품의 일부로 사용된다. 실험에 사용된  $\text{CO}_2$ (Shin Yang Co., KOREA)와 propane(MG Industry, USA)의 순도는 각각 99%, 99.5%인 것을 사용하였다.

#### 3-2. 실험 장치

본 실험장치는 크게 3부분으로 나뉘게 된다(Fig. 3). 첫 번째는 원료 공급부로서 액상의  $\text{CO}_2$ 를 탈지 cell로 공급하는 고압펌프(NP-D-321,

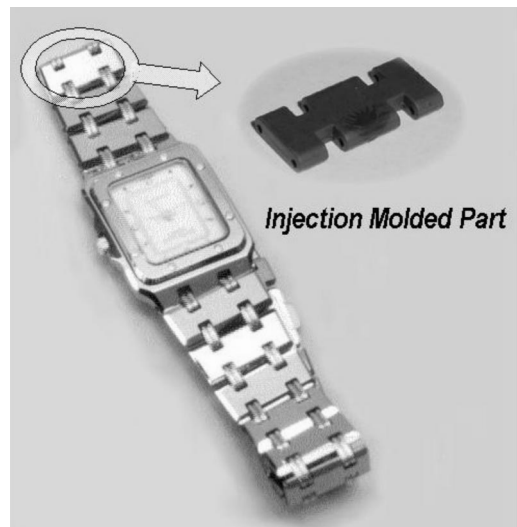


Fig. 2. Injection molded part(watch-band).

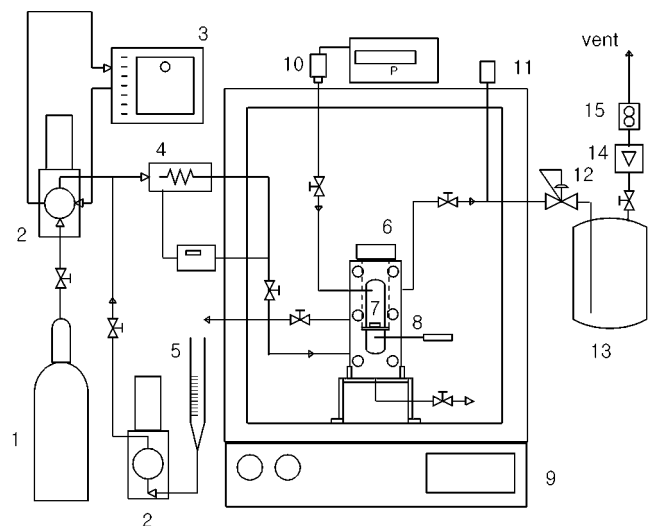


Fig. 3. A schematic diagram of the experimental apparatus.

1. Propane+ $\text{CO}_2$  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

NIHON SEIMITSUKAGAKU Co., LTD, 최대유량 17.4 ml/min)와 원하는 온도로 이산화탄소를 가열하는 electric heater로 구성되어 있다. 두 번째는 탈지부로서 탈지장치의 크기는 가로 10 cm, 세로 11 cm, 높이 18 cm이고 내부용량은 300 cc이며 SUS316으로 제작하였다. 탈지장치는 증류수를 이용하여 압력테스트를 행하였으며 그 결과 최대 35 MPa

Table 2. Characteristic of the binder systems

Composition(wt%)			Density(g/cm <sup>3</sup> )	Melting point(K)
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

까지 압력손실이 없었다. 탈지 cell은 최고 120 °C, 40 MPa까지 사용이 가능하며, 시편을 쉽게 넣고 뺄 수 있도록 윗부분에 입구(I.D.=5 cm)를 만들었고, 탈지장치 앞뒷면에 투시창을 만들어 탈지과정을 육안으로 확인할 수 있도록 하였다. 탈지 cell의 압력측정에는 pressure transducer (SENSOTEC, TJE/0743-06TJA)와 digital indicator (SENSOTEC, L2000WM1)를 사용하였으며 dead weight gauge (NAGANO KEIKI PD 12)로 보정하여 오차범위를  $\pm 0.005$  MPa로 유지시켰다. 세 번째는 분리부로서 추출된 binder와 초임계상태의  $\text{CO}_2$ +propane 혼합유체는 back-pressure regulator (TESCOM, 26-1722-24)를 통해 배출된 후 감압되어 binder와 기상의  $\text{CO}_2$ +propane으로 분리된다. 분리된  $\text{CO}_2$ +propane이 배출되는 라인에는 rotameter와 flow meter를 설치하여 탈지과정에 쓰인  $\text{CO}_2$ +propane의 양을 측정할 수 있도록 하였다. 실험을 통하여 결합제가 제거된 시편의 무게는 정밀저울(OHAUS, E04130)을 이용하여  $10^{-3}$  g 까지 측정하였다.

### 3.3. 실험방법

사출성형기를 사용하여 제작한 시편을 탈지장치[Fig. 3(6)]에 넣는다. 탈지조의 입구를 완전히 밀봉한 뒤 공기항온조와 electric pre-heater를 원하는 온도로 맞춘다.  $\text{CO}_2$ +propane 혼합가스를 실험하고자 하는 함량 비로 맞추어 cylinder에 충전시킨다. 본 연구에서는 propane의 함량을 각각 10, 20, 30, 40, 50 wt%로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 실험 조건에 맞는 온도가 유지되면  $\text{CO}_2$ +propane cylinder의 밸브를 열고 고압펌프를 작동시켜 탈지장치 내부를 가압시킨다.  $\text{CO}_2$ +propane 혼합가스의 유량은 펌프의 stroke를 조절하여 맞추고 탈지장치 내부 압력은 back pressure regulator를 이용하여 조절한다. 본 실험에서는 유량을 1 l/min ( $\text{CO}_2$ +propane 배출가스 기준)으로 유지하였다. 원하는 온도와 압력이 되면 back pressure regulator에 의하여 압력이 일정하게 유지되면서 탈지가 이루어지게 된다. 배출된 혼합유체는 separator에서 결합제와  $\text{CO}_2$ +propane 혼합가스로 분리되어 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 유지하기 위해서 시편내에 남아 있어야 하기 때문이다. 만약 부결합제가 제거되면 탈지 후 소결과정으로 시편을 이동시 성형체에 결합이 생기거나 형체가 깨지는 현상이 일어난다. 이러한 고분자 물질은 소결과정의 일부분인 열분해 과정을 거치면서 제거된다.

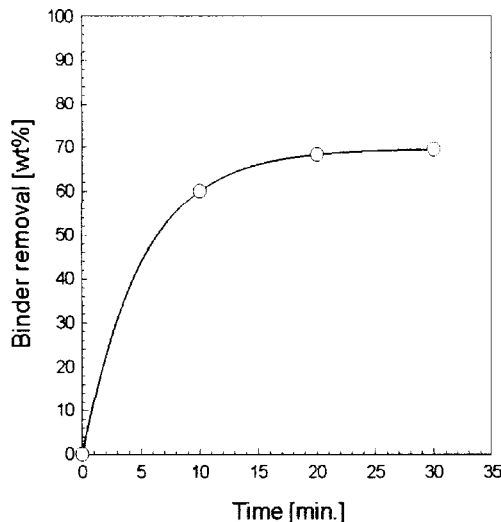


Fig. 4. Binder removal using liquid propane at 343.15 K, 10 MPa

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1. 액체 propane의 탈지효과

이성분 혼합 초임계유체 실험에 앞서 액체 propane에 의한 탈지실험을 수행하였다. Fig. 4는 343.15 K, 10 MPa의 조건에서 탈지율을 나타낸 그래프이다. 일반적으로 초임계 propane은 비극성 유기 물질에 매우 효과적인 용해력을 나타내고 있지만  $\text{CO}_2$  보다 높은 임계온도와 그에 따른 인화성의 특성 때문에 쉽게 사용되지 못하고 있다. 하지만, 이러한 propane의 높은 용해력으로 인하여 액체 propane의 탈지실험은 기존의 초임계 $\text{CO}_2$  실험[8]과 비교하였을 때 낮은 압력조건에서도 시편내의 paraffin wax를 30분 만에 전부 제거할 수 있었다. 그러나 온도를 propane의 임계온도 이상인 373.15 K까지 올려 초임계 propane의 조건에서 실험을 수행하면 높은 온도로 인하여 시편의 형태를 유지시키고 있는 고분자(LDPE)가 용융상태로 되어 시편이 깨지는 현상이 일어났다. 즉, propane의 임계 온도가 LDPE의 용융점 부근이기 때문에 순수 초임계 propane만을 용매로 사용할 수 없었으며, 실험 온도는 이러한 현상이 일어나지 않는 온도인 348.15 K로 정하였다.

### 4-2. 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. 서론에서 언급한 이론으로  $\text{CO}_2$ +propane의 초임계 조건을 계산할 수 있었고, 그 결과를 토대로 본 연구의 실험조건인 온도 348.15 K, 압력 15 MPa, 20 MPa, 25 MPa이 초임계조건을 만족함을 알 수 있었다. 따라서 추출공정에서 초임계유체의 효과적인 물질전달 특성과 propane의 강한 용해력을 낮은 온도에서도 사용할 수 있게 되었다.

$\text{CO}_2$ 와 혼합된 propane의 함량은 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %를 사용하였으며 압력은 15 MPa, 20 MPa, 25 MPa의 조건에서 각각 실험을 수행하였다.

Fig. 5는 348.15 K, 15 MPa의 조건에서 propane의 질량비에 따른 탈지율을 나타낸 그래프이다. 그래프에서 보는 바와 같이 10 wt%의 propane을 혼합할 경우 탈지가 잘 일어나지 않았으나 20 wt% 이상부터는 매우 효과적인 탈지율을 나타내었으며, 50 wt%의 propane을 혼합할 경우 15분 만에 시편내의 paraffin wax를 모두 제거할 수 있었다. 즉, 시편내의 paraffin wax를 모두 제거시키는데 20 wt%에서는 1시간, 30 wt%에서는 45분, 40 wt%에서는 30분, 50 wt%에서는 15분이 소요되었다.

Fig. 6은 348.15 K, 20 MPa의 조건에서 propane의 질량비에 따른 탈지율을 나타낸 그래프이다. 압력이 20 MPa정도 되면 10 wt% propane

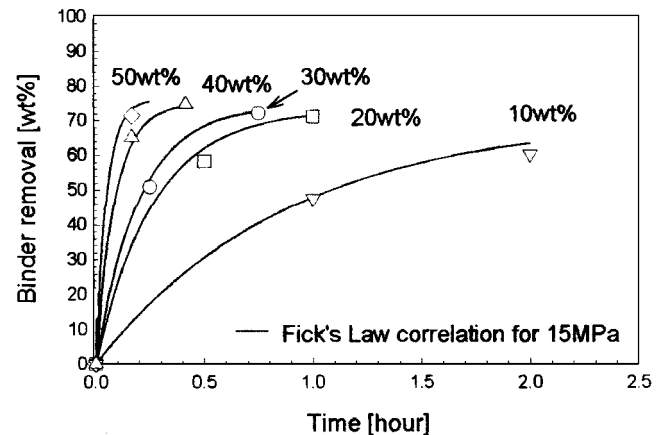


Fig. 5. Comparison of binder removal with various concentration of propane at 15 MPa, 348.15 K.

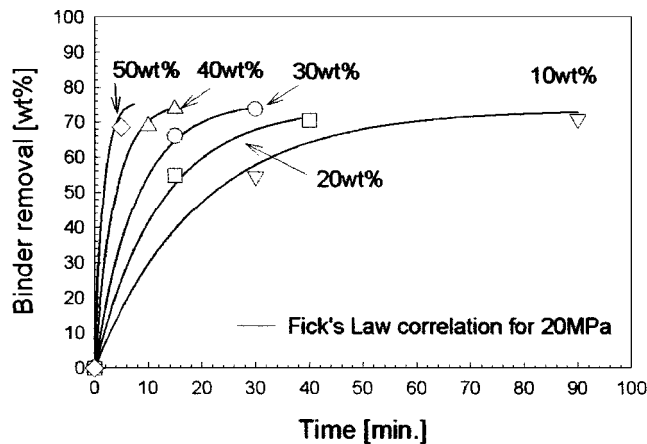


Fig. 6. Comparison of binder removal with various concentration of propane at 20 MPa, 348.15 K.

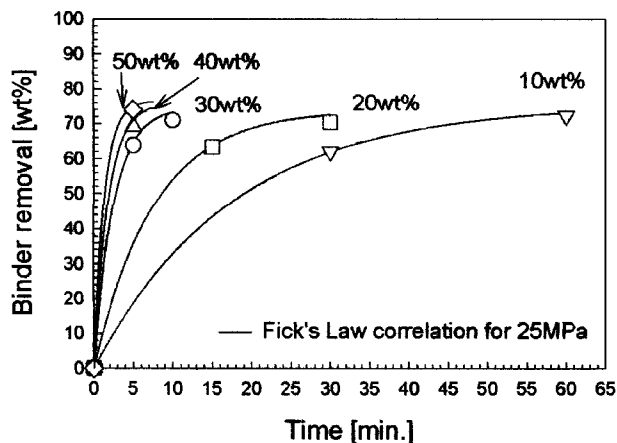


Fig. 7. Comparison of binder removal with various concentration of propane at 25 MPa, 348.15 K.

의 조건에서도 1시간 30분 만에 시편내의 paraffin wax를 모두 제거할 수 있었다. 348.15 K, 20 MPa의 조건에서 propane이 50wt% 혼합되게 되면 paraffin wax를 모두 제거하는데 10분 이내로 탈지시간을 단축시킬 수 있었다. 또한 Fig. 6에 나타난 바와 같이 시편내의 paraffin wax를 제거시키는데 propane의 질량비가 20 wt%에서는 40분, 30 wt%에서는 30분, 40 wt%에서는 15분이 각각 소요된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 348.15 K, 25 MPa의 조건에서 propane의 질량비에 따른 탈지율을 나타낸 그래프이다. 이전의 초임계 CO<sub>2</sub> 탈지 실험[8]과 비교해보면 같은 조건에서 같은 시편내의 paraffin wax를 제거하는데 초임계 CO<sub>2</sub> 만을 사용할 경우 2시간 30분이 소요되었지만, 10 wt%의 propane만 CO<sub>2</sub>에 혼합하여도 탈지시간이 1시간으로 단축되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, propane을 50 wt% 혼합하여 탈지실험을 수행한 결과 그래프에서 보는 바와 같이 5분 이내로 탈지시간을 단축시킬 수 있었다. 시편내에

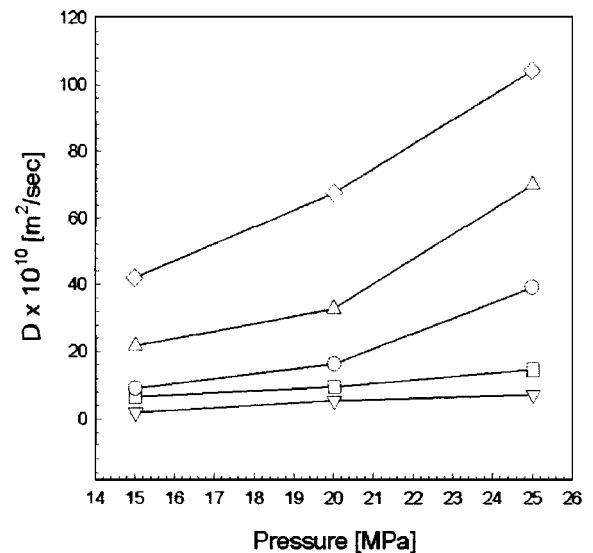


Fig. 8. Diffusivity of paraffin wax versus pressure in this work at various weight ratio of propane (▽: 10 wt%, □: 20 wt%, ○: 30 wt%, △: 40 wt%, ◇: 50 wt%).

paraffin wax를 제거하는데 propane의 질량비가 20 wt%, 30 wt%, 40 wt% 일 경우 각각 30분, 10분, 5분이 소요된다는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4-3. 압력과 propane의 질량비에 따른 Diffusivity의 영향

초임계유체가 시편내의 paraffin wax를 용해시켜 금속분말 입자 사이에서 paraffin wax를 추출시킬 때 paraffin wax의 확산도(diffusivity)는 실험조건의 압력과 용매의 성질에 따라 많은 영향을 받게 된다. 이러한 확산도는 초임계유체를 이용한 공정설계시 필수 조건인 물질전달 속도에 관한 기본적인 자료로 활용될 수 있다. 현재까지 초임계유체를 이용한 많은 연구가 계속되고 있지만 열역학적 측면에서 현상을 이해하는 것이 대부분이어서 실제적인 산업공정에 적용시키기가 힘들었다. 이러한 이유로 초임계유체를 이용한 추출실험에서 물질전달 속도에 관한 자료는 실질적인 분리기술에 중요한 요소이며 초임계유체를 이용한 실험에서 속도론적 관점에 관하여 보다 많은 연구가 진행되고 있다[15, 16].

초임계유체내에서 paraffin wax의 확산도는 Fick의 diffusion model을 이용하여 계산할 수 있다. Fig. 5-7에서 보는 바와 같이 본 실험의 탈지 과정은 Fick의 diffusion model과 잘 일치하는 것을 알 수 있다. Table 3은 본 실험의 압력조건에서 propane의 질량비에 따른 확산도를 비교한 것이고 이것을 그래프로 표현하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 확산도는 압력의 증가와 propane의 함량에 따라 증가하는데 15 MPa의 조건에서 propane의 함량이 10%에서 50%로 증가되면 확산도는 20배증가하지만 25 MPa의 조건에서 propane의 함량을 같은 비율로 증가시키면 확산도는 14배 증가하게 된다. 이는 같은 조건(25 MPa, 348.15 K)에서 순수 초임계CO<sub>2</sub>로 같은 시편을 탈지하였을 때 얻은 결과( $D=2.735 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{sec}$ [8])와 비교하면 propane의 함량이 50%증가

Table 3. Diffusivity of paraffin wax versus weight ratio of propane at various pressure

		Diffusivity(m <sup>2</sup> /sec)		
		15 MPa	20 MPa	25 MPa
Weight Ratio of Propane	10 wt%	$1.949 \times 10^{-10}$	$5.450 \times 10^{-10}$	$7.265 \times 10^{-10}$
	20 wt%	$6.656 \times 10^{-10}$	$9.538 \times 10^{-10}$	$1.469 \times 10^{-9}$
	30 wt%	$9.119 \times 10^{-10}$	$1.633 \times 10^{-9}$	$3.918 \times 10^{-9}$
	40 wt%	$2.166 \times 10^{-9}$	$3.287 \times 10^{-9}$	$6.996 \times 10^{-9}$
	50 wt%	$4.208 \times 10^{-9}$	$6.744 \times 10^{-9}$	$1.042 \times 10^{-8}$

함에 따라 38배의 탈지속도증가를 확인할 수 있었다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 비극성 유기물질에 매우 강한 용해력을 갖고 있는 propane의 장점을 이용하고 단점인 인화성문제를 해결하기 위해서 propane과 CO<sub>2</sub>를 혼합하여 사용하였고, 이를 임계온도 임계압력이상의 조건에서 탈지과정을 수행하여 압력변화와 propane의 함량변화에 따른 탈지효과를 확인하였다. CO<sub>2</sub>+propane 초임계 혼합유체를 사용하여 348.15 K의 온도와 15 MPa-25 MPa 압력 범위에서 propane의 함량을 10-50 wt%로 변화시켰을 때 탈지효과를 정리하면 다음과 같다.

(1) 액체 propane을 탈지공정의 용매로 사용하여 시편내의 paraffin wax를 제거할 경우 343.15 K, 10 MPa의 조건에서 30분이 소요되었다. 이는 순수 초임계 CO<sub>2</sub>를 이용하여 348.15 K, 25 MPa의 조건에서 paraffin wax를 제거할 때 소요되는 시간이 2시간 30분이었던 점을 감안하면 propane이 탈지공정의 온도와 압력조건을 낮출 수 있고 시간을 단축시킬 수 있는 매우 효과적인 용매라는 것을 알 수 있었다.

(2) 비극성 유기물질에 강한 용해력을 갖는 propane의 특성과 추출공정에서 효과적인 초임계유체의 특징을 모두 이용하기 위해 CO<sub>2</sub>와 propane을 혼합한 기체를 용매로 사용하였다. 본 실험을 통하여 propane의 농도가 증가할수록, 일정한 온도에서 압력이 증가할수록 탈지속도가 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 순수 초임계 CO<sub>2</sub>를 이용하여 348.15 K, 25 MPa에서 시편내의 paraffin wax를 제거할 경우 2시간 30분이 소요되는 반면 같은 조건에서 용매인 CO<sub>2</sub>에 propane을 10%만 혼합하여도 1시간 만에 paraffin wax를 모두 제거할 수 있었고, 50%를 혼합하면 4분 만에 paraffin wax를 제거할 수 있었다.

## 감 사

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

## 사용기호

a	: energy parameter in Redlich-Kwong EOS [ $K^{1/2}$ bar cm <sup>6</sup> /g-mole <sup>2</sup> ]
b	: size parameter in Redlich-Kwong EOS [cm <sup>3</sup> /g-mole]
c	: concentration of solute [g]
$\bar{c}$	: average concentration of remained solute [g]
D	: diffusivity of solute [m <sup>2</sup> /sec]
l	: thickness of injection molded part [m]
P	: pressure [MPa]
R	: gas constant
T	: temperature [K]
t	: time [sec]
v	: molar volume [cm <sup>3</sup> ]
x	: mole fraction

## 그리스 문자

$\theta$	: surface fraction
$\kappa$	: interaction parameter in Redlich-Kwong EOS

$\Omega$	: dimensionless constant
$\omega$	: acentric factor

## 아래첨자

0	: initial value
1	: component 1
2	: component 2
c	: critical condition

## 참고문헌

1. Park, J. K., "Metal Injection Molding Technology," *Bulletin of the Korean Ceramic Society*, **12**, 27-31(1997).
2. Wiech, R. E., "Method for Removing Binder from a Green Body," U. S. Patent No. 4,404,166(1983).
3. Wei, T. S. and German, R. M., "Two-Stage Fast Debinding of Injection Molding Powder Compacts," U. S. Patent No. 5,028,367(1991).
4. Johnson, K. P., "Process for Fabricating Parts from Particulate Material," U. S. Patent No. 4,765,950(1988).
5. Shimizu, T. and Mochizuki, S., "Application of Supercritical Carbon Dioxide Debinding Method to MIM Process," *Mechanical Engineering Laboratory*, **51**(2), 41-48(1997).
6. 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).
7. Rei, M., Milke, E. C., Gomes, R. M. Schaeffer, L. and Souza, J. P., "Low-Pressure Injection Molding Processing of a 316-L Stainless Steel Feedstock," *Materials Letters*, **52**, 360-365(2002).
8. 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).
9. Chueh, P. L. and Prausnitz, J. M., "Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures: Calculation of Critical Temperatures, Volumes, and Pressures of Nonpolar Mixtures," *AIChE J.*, **13**(6), 1107-1113(1967).
10. Kreglewski, A. and Kay, W. B., "The Critical Constants of Conformational Mixtures," *J. Physical Chemistry*, **73**(10), 3359-3366(1969).
11. Castier, M. and Sandler, S. I., "Critical Points with the Wong-Sandler Mixing Rule-II. Calculations with a Modified Peng-Robinson Equation of State," *Chemical Engineering Science*, **52**(20), 3579-3588(1997).
12. Poettmann, F. H. and Katz, D. L., "Phase Behavior of Binary Carbon Dioxide-Paraffin Systems," *Industrial and Engineering Chemistry*, **37**(9), 847-853(1945).
13. Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford(1977).
14. Shewmon, P. G., *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill, U.S.(1963).
15. Song, K. M., Hong, W. H., Lee, H., Kwak, S. S. and Liu, J. R., "Extraction Rates of Vindoline and Catharanthine from *Catharanthus roseus* with Supercritical Carbondioxide," *HWAHAK KONGHAK*, **31**(3), 318-324(1993).
16. Lim, G. B., Lee, S. J., Noh, M. J. and Yoo, K. P., "Subcritical to Supercritical Mass Transfer in Carbon Dioxide-Naphthalene System," *HWAHAK KONGHAK*, **34**(3), 369-378(1996).