

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0114646 (43) 공개일자 2010년10월26일
(51) Int. Cl. B22F 3/10 (2006.01) B22F 3/02 (2006.01) B29C 45/00 (2006.01) C04B 35/64 (2006.01) (21) 출원번호 10-2009-0033124 (22) 출원일자 2009년04월16일 심사청구일자 2009년04월16일	(71) 출원인 서강대학교산학협력단 서울 마포구 신수동 1-1 서강대학교 (72) 발명자 임종성 서울특별시 중구 신당동 동아약수하이츠아파트 111동 1706호 유기풍 서울특별시 마포구 연남동 코오롱아파트 103동 1002호 임준혁 서울특별시 강서구 등촌2동 516-18 능안 연립 나동 202호 (74) 대리인 양부현	

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 초임계 이산화탄소를 이용하는 분말 사출 성형체의 탈지 방법

(57) 요약

본 발명은 분말 사출 성형체에 초임계 이산화탄소를 접촉시켜 상기 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제를 추출 및 분리하는 분말 사출 성형체의 탈지 방법에 있어서, 상기 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출 및 분리하는 단계는 온도, 압력 또는 온도와 압력의 단계적(stepwisely) 변화 하에서 실시되는 것을 특징으로 하는 분말 사출 성형체 탈지 방법에 관한 것이다. 본 발명은 성형물 내의 저분자계열인 왁스 성분만을 제거하는 기술로서 기존의 가열탈지방법이나 용매탈지방법보다 낮은 온도에서 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제를 탈지함으로써 에너지 효율 면에서 상당한 가치를 가지고 있으며, 보다 빠른 시간에 탈지시킬 수 있다. 또한, 본 발명은 3 mm 이상의 두께를 가진 분말 사출 성형체에 적용이 가능하며, 상용화되면 매우 부가가치가 높은 제품을 생산할 수 있게 되므로 기술적인 측면 뿐 아니라 상업적으로도 이용 효과가 매우 높은 가능성을 가지고 있다.

대표도 - 도12



특허청구의 범위

청구항 1

분말 사출 성형체에 초임계 이산화탄소를 접촉시켜서 상기 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제를 추출 및 분리하는 분말 사출 성형체의 탈지 방법에 있어서, 상기 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출 및 분리하는 단계는 온도, 압력 또는 온도와 압력의 단계적(stepwisely) 변화 하에서 실시되는 것을 특징으로 하는 분말 사출 성형체의 탈지 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 분말은 금속 또는 세라믹 분말인 것을 특징으로 하는 분말 사출 성형체 탈지 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 분말 사출 성형체는 1 mm 이상의 두께를 가지는 것을 특징으로 하는 분말 사출 성형체 탈지 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 결합제는 저분자 계열의 왁스류인 것을 특징으로 하는 분말 사출 성형체 탈지 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 왁스류는 파라핀(paraffin)인 것을 특징으로 하는 분말 사출 성형체 탈지 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 초임계 이산화탄소는 0.5-10 ℓ/분의 유속으로 분말 사출 성형체에 접촉시키는 것을 특징으로 하는 분말 사출 성형체 탈지 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 온도는 30-300℃인 것을 특징으로 하는 분말 사출 성형체 탈지 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 온도는 저온에서 고온으로 단계적으로 변화 하는 것을 특징으로 하는 분말 사출 성형체 탈지 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 압력은 50-500 bar인 것을 특징으로 하는 분말 사출 성형체 탈지 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 압력은 저압에서 고압으로 단계적으로 변화 하는 것을 특징으로 하는 분말 사출 성형체 탈지 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 방법은 초임계 이산화탄소를 이용하여 결합체를 분리 및 추출하는 경우 공용매를 이용하지 않는 것을 특징으로 하는 분말 사출 성형체 탈지 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항에 있어서, 상기 방법은 분말 사출 성형체에 초임계 이산화탄소를 1-50시간 접촉시키는 것을 특징으로 하는 분말 사출 성형체 탈지 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항에 있어서, 상기 탈지 방법은 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합체를 50 중량% 이상 탈지시키는 것을 특징으로 하는 분말 사출 성형체 탈지 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 초임계 이산화탄소를 이용하는 분말 사출 성형체의 탈지 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 분말 사출 성형체에 초임계 이산화탄소를 접촉시켜 상기 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합체를 추출 및 분리하는 분말 사출 성형체의 탈지 방법에 있어서, 상기 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출 및 분리하는 단계는 온도, 압력 또는 온도와 압력의 단계적 변화 하에서 실시되는 분말 사출 성형체 탈지 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

분말 사출 성형법은 금속산업에서의 분말야금기술과 플라스틱 산업에서의 사출성형기술을 접목시킨 새로운 분말 성형 공정이라고 할 수 있다. 이 공정은 최근에 이르러 복잡한 형상의 고품질제품을 대량으로 생산하는데 적합한 바, 특히 절삭공구, 자성재료 부품, 귀금속부품, MEMS(Micro Electro Mechanical System) 등의 응용에 가능하다. 탈지공정은 일반적으로 분말사출성형공정을 포함한 성형공정에서 미세 고체분말의 흐름성을 향상시키기 위해 첨가되는 결합체의 제거공정을 말한다.

[0003]

현재까지 알려지고 있는 공지의 탈지방법은 아래에 예시된 자료에서와 같이 장시간의 탈지시간이 소요되며 또한 다량의 에너지가 요구되는 단점을 가지고 있다. 이들 공지의 탈지방법을 보다 자세히 설명하면 열을 가하여 탈지하는 방법(이하 '가열탈지방법'이라 칭한다)과 용매를 사용하여 탈지하는 방법(이하 '용매탈지방법'이라 칭한다) 그리고 촉매를 사용하여 탈지하는 방법(이하 '촉매탈지방법'이라 칭한다)으로 대별할 수 있다. 가열탈지방법은 미국특허등록 제5,028,367호 및 미국특허등록 제4,404,166호 등에서와 같이 위킹 법(Wicking method)에 대하여 기술하고 있으며, 용매탈지방법은 미국특허등록 제4,197,118호 및 미국특허등록 제4,765,950호 등에서와 같이 메틸렌클로라이드, 아세톤, 프레온 등을 용매로 사용하는 방법이 기재되어 있고, 촉매탈지방법은 미국특허등록 제5,531,958호 및 미국특허등록 제5,073,319호 등에 기재된 바와 같이 질산, 트리플로로 보론(BF₃)등의 촉매를 사용하고 있다.

[0004]

그러나, 용매탈지방법은 가열 탈지 방법에 비하여 탈지시간을 어느 정도 단축시킬 수 있으나 환경과 인체에 유

해한 유기용매를 사용한다는 문제점이 있으며, 장래의 유해한 유기용매 불사용 제제에 대한 문제점을 내포하고 있다.

[0005] 또한, 가열탈지방법은 경제적인 면에서 수십 시간 내지 수백 시간의 탈지시간이 소요되며 온도를 300-500℃ 정도까지 고온으로 가열하여야하는 문제점을 가지고 있다.

[0006] 본 명세서 전체에 걸쳐 다수의 논문 및 특허문헌이 참조되고 그 인용이 표시되어 있다. 인용된 논문 및 특허문헌의 개시 내용은 그 전체로서 본 명세서에 참조로 삽입되어 본 발명이 속하는 기술 분야의 수준 및 본 발명의 내용이 보다 명확하게 설명된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 본 발명자들은 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제를 낮은 온도에서 보다 빠른 시간에 분리 및 추출을 할 수 있는 방법을 개발하고자 예의 연구 노력하였고, 그 결과 공용매 없이 초임계 이산화탄소만으로 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제, 특히 저분자 계열의 왁스류만을 임계온도 및 임계 압력하에서 선택적으로 제거시킬 수 있다는 것을 발견함으로써, 본 발명을 완성하게 되었다.

[0008] 따라서 본 발명의 목적은 분말 사출 성형체에 초임계 이산화탄소를 접촉시켜 상기 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제를 추출 및 분리하는 분말 사출 성형체의 탈지 방법에 있어서, 상기 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출 및 분리하는 단계는 온도, 압력 또는 온도와 압력의 단계적 변화 하에서 실시되는 분말 사출 성형체 탈지 방법을 제공하는 데 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 보다 명확하게 된다.

과제 해결수단

[0010] 본 발명의 양태에 따르면, 본 발명은 분말 사출 성형체에 초임계 이산화탄소를 접촉시켜 상기 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제를 추출 및 분리하는 분말 사출 성형체의 탈지 방법에 있어서, 상기 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출 및 분리하는 단계는 온도, 압력 또는 온도와 압력의 단계적(stepwisely) 변화 하에서 실시되는 분말 사출 성형체 탈지 방법을 제공한다.

[0011] 본 발명자들은 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제를 낮은 온도에서 보다 빠른 시간에 분리 및 추출을 할 수 있는 방법을 개발하고자 예의 연구 노력하였고, 그 결과 공용매 없이 초임계 이산화탄소만으로 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제, 특히 저분자 계열의 왁스류만을 임계온도 및 임계 압력하에서 선택적으로 제거시킬 수 있다는 것을 발견함으로써, 본 발명을 완성하게 되었다.

[0012] 본 발명의 명세서 용어 ‘분말’은 당업계에서 분말 사출 성형체를 제조하는데 사용될 수 있는 모든 재료 분말을 의미한다. 보다 구체적으로, 상기 분말은 금속(단일원소 금속 및 합금 포함), 세라믹 또는 금속과 세라믹이 혼합된 세라멧(cermet) 분말을 의미한다.

[0013] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 분말은 금속 또는 세라믹 분말을 의미한다.

[0014] 일반적으로 초임계 유체는 기체와 유사한 확산속도로 인하여 침투성, 운반성이 우수하고 액체와 같은 밀도로 용해력이 강하므로 다공성 재료로부터 결합제를 추출하는데 매우 효과적이다. 또한, 온도와 압력 변화에 따라 용해력이 변하기 때문에 재료 내에서 선택적인 추출이 가능하다.

[0015] 이산화탄소(Carbon Dioxide)는 -78.5℃, 1 atm(14.696 psi)에서는 고체 상태로, 20℃, 1 atm에서는 기체로, 50 atm(734.8 psi), 20℃에서는 액체 상태로 존재한다. 본 발명의 명세서 용어 ‘초임계 이산화탄소’는 72 atm(1,058 psi), 31℃ 이상에서 응축과정 없이 지속적으로 밀도가 변하는 이산화탄소를 의미하며, 상기 초임계

이산화탄소는 기체처럼 유동성이지만 액체와 같은 수준의 밀도를 갖고 있기 때문에 고체 물질을 관통하면서 동시에 용해물을 운반하는 특성이 있다.

- [0016] 본 발명은 본 기술 분야에서 허용되는 초임계 이산화탄소의 유속(예를 들면, 10 ℓ/분의 이상의 초임계 이산화탄소의 유속)에서 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제 또는 바인더를 탈지시킬 수 있다. 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 초임계 이산화탄소는 0.5-10 ℓ/분의 유속으로 분말 사출 성형체에 접촉시킨다. 보다 바람직하게는 0.8-5 ℓ/분, 가장 바람직하게는 1-2 ℓ/분의 유속으로 분말 사출 성형체에 접촉시킨다.
- [0017] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명은 1 mm 이상의 두께를 가지는 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제를 탈지할 수 있다. 보다 바람직하게는, 본 발명은 1.5-30 mm, 보다 더 바람직하게는 2-20 mm, 가장 바람직하게는 3-10 mm의 두께를 가지는 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제를 탈지할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 명세서 용어 ‘결합제 또는 바인더(binder)’는 상기 분말에 유동성을 부여하여 사출 성형시 금형내로 충전되게 하며 냉각 후 형상을 유지하는 역할을 하는 물질을 의미한다.
- [0019] 또한, 본 발명의 명세서 용어 ‘탈지’는 분말 사출 성형체에 포함된 결합제를 제거하는 것을 의미한다.
- [0020] 분말 사출 성형법에서 결합제로 사용되는 물질은 폴리에틸렌계, 폴리프로필렌계, 폴리스티렌계 등의 고분자 계열인 열가소성 수지류, 파라핀 왁스, 카나우바왁스, 몬탄왁스, 저펜(Japan)왁스 등의 저분자 계열의 왁스류, 식용류 등의 오일류, 물 및 승화성 물질이 사용되고 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 결합제는 저분자 계열의 왁스류이고, 보다 바람직하게는 상기 결합제는 파라핀 왁스 또는 몬탄 왁스이며, 가장 바람직하게는 파라핀 왁스이다.
- [0021] 상기 결합제 중 저분자 계열의 왁스류는 탈지과정에서 제거되어야 하지만 폴리에틸렌계, 폴리스티렌계, 폴리프로필렌계 등의 고분자 계열은 탈지 후 성형물 내에 남아있어 금속 분말들을 결합시켜 형체를 유지시켜야 한다. 그러나 이러한 고분자 계열 성분은 소결과정에서 모두 제거되어 진다.
- [0022] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 초임계 이산화탄소를 이용하여 상기 분말 사출 성형체에 포함된 결합제를 추출 및 분리시키기 위한 탈지 온도는 30-300℃이며, 보다 바람직하게는 35-200℃이고, 보다 더 바람직하게는 40-100℃이며, 가장 바람직하게는 40-75℃이다. 상기 결합제 추출 및 분리 단계에서는 탈지 온도를 단계적으로 변화시켜 실시한다. 보다 구체적으로, 상기 단계는 온도를 저온에서 고온으로 단계적으로 상승시키거나 고온에서 저온으로 단계적으로 하강시켜서 실시될 수 있으며, 저온과 고온을 선택적으로 순서에 관계없이 실시될 수 있다. 상기 결합제 추출 및 분리 단계에서 탈지 온도를 단계적으로 변화시키는 경우, 상기 단계는 본 명세서의 하기에 기술된 탈지 압력을 단계적으로 변화 또는 일정한 압력 하에서 실시된다.
- [0023] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 초임계 이산화탄소를 이용하여 상기 분말 사출 성형체에 포함된 결합제를 추출 및 분리시키기 위한 탈지 압력은 50-500 bar이며, 보다 바람직하게는 상기 탈지 압력은 80-400 bar이고, 보다 더 바람직하게는 상기 탈지 압력은 100-130 bar이며, 가장 바람직하게는 상기 탈지 압력은 130-250 bar이다. 또한, 상기 탈지 압력의 단계적 변화 방식은 상기 탈지 온도의 단계적 변화 방식과 동일하기 때문에, 이 둘 사이의 공통된 내용은 본 명세서의 과도한 복잡성을 피하기 위하여, 그 기재를 생략한다.
- [0024] 본 명세서의 용어 ‘bar 및 Pa’는 압력의 단위를 의미하며, 10 bar는 1 MPa로 서로 교차 환산하여 하기 본 발명의 실시예 및 특허청구범위에 표현하였다.
- [0025] 본 발명은 초임계 이산화탄소를 이용하여 분말 사출 성형체에 포함된 결합제를 분리 및 추출하는 경우 공용매(cosolvent)와 함께 또는 공용매 없이 사용될 수 있다. 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명은 초임계 이산화탄소를 이용하여 분말 사출 성형체에 포함된 결합제를 분리 및 추출하는 경우 공용매(cosolvent), 예를 들면 메탄올, 에탄올, 프로판, 이소프로판올, 벤조일알코올을 포함하는 알코올류, 모노에탄올아민, 다이에탄올아민, 트리에탄올아민, 카보테트라클로라이드, 아세톤, 메틸에틸케톤, 테트라하이드로퓨란 등을 이용하지 않는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명 분말 사출 성형체 탈지 방법은 상기 분말 사출 성형체에 초임계 이산화탄소를 1-50시간 접촉시키는 것을 특징으로 한다. 보다 바람직하게는 상기 분말 사출 성형체에 초임계 이산화탄소를 5-45시간 접촉시키고, 보다 더 바람직하게는 10-40시간 접촉시키며, 가장 바람직하게는 12-38시간 접촉시킨다.
- [0027] 종래의 탈지 공정은 고정 조건의 초임계 유체 탈지, 가열 탈지 또는 용매 추출의 방법을 사용하였으나 이러한 방법들은 비교적 두께가 얇은 1-3 mm 정도의 사출 성형체에만 효율적으로 적용이 되는 한계가 있다. 그 결과,

1-3 mm 두께의 분말 사출 성형체에 적용하는 고정 조건의 초임계 탈지 공정을 두께 3 mm 이상의 분말 사출 성형체에 적용하는 경우, 분말 사출 성형체에 변형이 생기고 탈지가 되더라도 효율이 매우 떨어져서 실제 탈지 공정으로 사용하기는 매우 어렵게 된다.

[0028] 이와 비교하여, 본 발명은 온도, 압력 또는 온도와 압력에 단계적 변화를 시킴으로써, 종래기술보다 매우 낮은 온도에서 보다 빠른 시간에 1 mm 이상의 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제를 효과적으로 탈지할 수 있다. 또한, 본 발명은 상기의 낮은 온도와 단축된 탈지 공정 시간으로 인하여, 매우 높은 에너지 효율로 대량의 분말 사출 성형체를 양산할 수 있다.

[0029] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명은 상기 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제를 50 중량% 이상 탈지시킨다. 보다 바람직하게는 본 발명은 상기 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제를 70 중량% 이상 탈지시키며, 보다 더 바람직하게는 본 발명은 상기 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제를 80 중량% 이상 탈지시키고, 보다 더욱 더 바람직하게는 본 발명은 상기 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제를 90 중량% 이상 탈지시키며, 가장 바람직하게는 본 발명은 상기 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제를 100 중량% 탈지시킨다.

[0030] 본 명세서 용어 ‘중량%’는 분말 사출 성형체에 포함된 저분자계열의 왁스류(예컨대, 파라핀 왁스) 총량을 기준으로 탈지된 저분자계열의 왁스류 중량을 백분율로 나타낸 것이다.

효 과

[0031] 본 발명의 특징 및 이점을 요약하면 다음과 같다:

[0032] (i) 본 발명은 분말 사출 성형체에 초임계 이산화탄소를 접촉시켜 상기 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제를 추출 및 분리하는 분말 사출 성형체의 탈지 방법에 있어서, 상기 초임계 이산화탄소를 이용하여 추출 및 분리하는 단계는 온도, 압력 또는 온도와 압력의 단계적 변화 하에서 실시되는 분말 사출 성형체 탈지 방법을 제공한다.

[0033] (ii) 본 발명은 성형물 내의 저분자계열인 왁스 성분만을 제거하는 기술로서 기존의 가열탈지방법이나 용매탈지 방법보다 낮은 온도에서 탈지함으로써 에너지 효율 면에서 상당한 가치를 가지고 있으며, 보다 빠른 시간에 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제를 탈지시킬 수 있다.

[0034] (iii) 본 발명은 공용매 없이 초임계 이산화탄소만으로 분말 사출 성형체에 포함되어 있는 결합제, 특히 저분자계열의 왁스류만을 임계온도 및 임계 압력하에서 선택적으로 제거시킬 수 있다.

[0035] (iv) 또한, 본 발명은 3 mm 이상의 두께를 가진 분말 사출 성형체에 적용이 가능하며, 상용화되면 매우 부가가치가 높은 제품을 생산할 수 있게 되므로 기술적인 측면 뿐 아니라 상업적으로도 이용 효과가 매우 높은 가능성을 가지고 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0036] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0037] 실시예

[0038] 최적의 가변 조건 설정

[0039] 분말 사출 성형체의 변형이 없는 탈지 조건을 파악하기 위하여 세라믹 분말로 사출 성형한 디스크 시편으로 실험을 하였는데 1 mm 및 2 mm 디스크 샘플의 경우 온도 40-75℃와 압력 100 bar-300 bar 사이의 조건 하에서는 이상이 없었고 일반적으로 온도와 압력이 높을수록 추출 속도는 단축되는 경향을 보였으나, 세라믹 분말 사출 성형체의 두께가 3 mm 이상이 되면 65℃ 온도와 170 bar의 압력 이상에서는 변형이 발생하였다. 즉, 세라믹 분말 사출 성형체의 두께가 3 mm 이상이 되었을 때는 1-2 mm 분말 사출 성형체에 적용하는 압력과 온도 조건을

그대로 적용하면 분말 사출 성형체에 변형이 일어나기 때문에 조건을 변경할 필요가 있었다. 실험 조건을 조금 더 낮춘 결과 65℃온도와 150 bar 압력의 조건에서는 이상이 생기지 않았다. 이 결과들을 바탕으로 정리하여 두께 6 mm 인 세라믹 분말 사출 성형체 샘플에 대한 압력과 온도 초기 조건은 기본적으로 65℃와 150 bar 이하로 설정하였다.

두께 5mm 의 금속 분말 사출 성형체에 대한 탈지 조건도 파악하였는데, 일반적으로 금속 사출 성형체의 경우에는 세라믹 사출 성형체보다 높은 조건을 적용해도 잘 견디지만 압력 250 bar 에서 온도가 75℃ 일 경우에는 변형이 생겼다. 따라서 실험 조건을 낮춘 결과 50℃의 온도와 250 bar의 압력 조건에서는 이상 없이 탈지가 이루어졌다. 이 결과를 토대로 두께 5mm 이상의 금속 분말 사출 성형체에 대한 초기 탈지 조건은 온도 50℃와 250 bar의 압력으로 설정하였으며 그 후 온도와 압력 조건을 점차 증가시키면서 탈지 공정을 실시하였다.

실시예 1: 세라믹 노즐 샘플에 대한 가변 조건 탈 바인더 제1공정

6 mm 세라믹 노즐 샘플에 CO₂를 평균 유속 2 ℓ/min로 가하였고, 가변 조건 탈 바인더 공정을 총 38 시간 동안 연속적으로 실시하였다. 즉, 40℃ 및 13 Mpa 조건에서 12시간, 45℃ 및 15 MPa 조건에서 12시간, 50℃ 및 15 MPa 조건에서 6시간, 55℃ 및 20 MPa 조건에서 6시간, 그리고 60℃ 및 20 MPa 조건에서 2시간 연속적으로 실험하였다.

표 1

구분	온도 (℃)	압력 (MPa)	시간	제거된 파라핀 왁스 바인더 (중량% ^{a)})	제거된 총 파라핀 왁스 바인더 (중량% ^{a)})
1 단계	40	13	12	15	85
2 단계	45	15	12	15	
3 단계	50	15	6	20	
4 단계	55	20	6	20	
5 단계	60	20	2	15	

^{a)} 1 MPa= 10 bar

^{b)} 세라믹 분말 사출 성형체에 포함된 파라핀 왁스의 총량을 기준으로 한 중량%.

그 결과, 각각의 단계에서 15 중량%, 15 중량%, 20 중량%, 20 중량% 및 15 중량%의 파라핀 왁스 바인더가 제거되었으며, 총 85 중량% 이상의 파라핀 왁스 바인더가 제거되었다(표 1).

실시예 2: 세라믹 노즐 샘플에 대한 가변 조건 탈 바인더 제2공정

6 mm 세라믹 노즐 샘플에 CO₂를 평균 유속 2 ℓ/min로 가하였고, 가변 조건 탈 바인더 공정을 총 35 시간 동안 연속적으로 실시하였다. 즉, 40℃ 및 13 Mpa 조건에서 12시간, 45℃ 및 15 MPa 조건에서 12시간, 50℃ 및 20 MPa 조건에서 6시간, 55℃ 및 20 MPa 조건에서 3시간, 그리고 60℃ 및 25 MPa 조건에서 2시간 연속적으로 실험하였다.

표 2

구분	온도 (°C)	압력 (MPa)	시간	제거된 파라핀 왁스 바인더 (중량% ^{a)})	제거된 총 파라핀 왁스 바인더 (중량% ^{a)})
1 단계	40	13	12	15	83
2 단계	45	15	12	15	
3 단계	50	20	6	25	
4 단계	55	20	3	15	
5 단계	60	25	2	13	

^{a)} 1 MPa= 10 bar

^{b)} 세라믹 분말 사출 성형체에 포함된 파라핀 왁스의 총량을 기준으로 한 중량%.

그 결과, 각각의 단계에서 15 중량%, 15 중량%, 25 중량%, 15 중량% 및 13 중량%의 파라핀 왁스 바인더가 제거되었으며, 총 83 중량% 이상의 파라핀 왁스 바인더가 제거되었다(표 2).

실시 예 3: 세라믹 노즐 샘플에 대한 가변 조건 탈 바인더 제3공정

6 mm 세라믹 노즐 샘플에 CO₂의 평균 유속을 2 ℓ/min로 가하였고, 가변 조건 탈 바인더 공정을 총 36 시간 동안 연속적으로 실시하였다. 즉, 40℃ 및 13 Mpa 조건에서 12시간, 45℃ 및 15 MPa 조건에서 12시간, 50℃ 및 20 MPa 조건에서 6시간, 55℃ 및 20 MPa 조건에서 3시간, 그리고 60℃ 및 25 MPa 조건에서 3시간 연속적으로 실행하였다.

표 3

구분	온도 (°C)	압력 (MPa)	시간	제거된 파라핀 왁스 바인더 (중량% ^{a)})	제거된 총 파라핀 왁스 바인더 (중량% ^{a)})
1 단계	40	13	12	15	85
2 단계	45	15	12	15	
3 단계	50	20	6	25	
4 단계	55	20	3	15	
5 단계	60	25	3	15	

^{a)} 1 MPa= 10 bar

^{b)} 세라믹 분말 사출 성형체에 포함된 파라핀 왁스의 총량을 기준으로 한 중량%.

그 결과, 각각의 단계에서 15 중량%, 15 중량%, 25 중량%, 15 중량% 및 15 중량%의 파라핀 왁스 바인더가 제거되었으며, 총 85 중량% 이상의 파라핀 왁스 바인더가 제거되었다(표 3).

실시 예 4: 금속 분말 사출 성형체에 대한 가변 조건 탈 바인더 제1공정

5 mm 금속 분말 사출 성형체에 CO₂의 평균 유속을 1 ℓ/min로 가하였고, 가변 조건 탈 바인더 공정을 총 12 시

간 동안 연속적으로 실시하였다. 즉, 50℃ 및 25 MPa 조건에서 2시간, 50℃ 및 25 MPa 조건에서 2시간, 50℃ 및 25 MPa 조건에서 2시간, 55℃ 및 25 MPa 조건에서 2시간, 65℃ 및 25 MPa 조건에서 2시간, 그리고 75℃ 및 25 MPa 조건에서 2시간 연속적으로 실험하였다.

표 4

구분	온도 (°C)	압력 (MPa)	시간	제거된 파라핀 왁스 바인더 (중량% ^{a)})	제거된 총 파라핀 왁스 바인더 (중량% ^{a)})
1 단계	50	25	2	40	92
2 단계	50	25	2	20	
3 단계	50	25	2	10	
4 단계	55	25	2	10	
5 단계	65	25	2	7	
6 단계	70	25	2	5	

^{a)} 1 MPa= 10 bar

^{b)} 세라믹 분말 사출 성형체에 포함된 파라핀 왁스의 총량을 기준으로 한 중량%.

그 결과, 각각의 단계에서 40 중량%, 20 중량%, 10 중량%, 10 중량%, 7 중량% 및 5 중량%의 파라핀 왁스 바인더가 제거 되었으며, 총 92 중량% 이상의 파라핀 왁스 바인더가 제거되었다(표 4).

실시 예 5: 금속 분말 사출 성형체에 대한 가변 조건 탈 바인더 제2공정

5 mm 금속 분말 사출 성형체에 CO₂의 평균 유속을 1 ℓ/min로 가하였고, 가변 조건 탈 바인더 공정을 총 12 시간 동안 연속적으로 실시하였다. 즉, 50℃ 및 25 MPa 조건에서 2시간, 50℃ 및 25 MPa 조건에서 2시간, 55℃ 및 25 MPa 조건에서 2시간, 60℃ 및 25 MPa 조건에서 2시간, 65℃ 및 25 MPa 조건에서 2시간, 그리고 75℃ 및 25 MPa 조건에서 2시간 연속적으로 실험하였다.

표 5

구분	온도 (°C)	압력 (MPa ^{a)})	시간	제거된 파라핀 왁스 바인더 (중량% ^{b)})	제거된 총 파라핀 왁스 바인더 (중량% ^{a)})
1 단계	50	25	2	40	95
2 단계	50	25	2	20	
3 단계	55	25	2	15	
4 단계	60	25	2	10	
5 단계	65	25	2	7	
6 단계	70	25	2	3	

^{a)} 1 MPa= 10 bar

^{b)} 세라믹 분말 사출 성형체에 포함된 파라핀 왁스의 총량을 기준으로 한 중량%.

그 결과, 각각의 단계에서 40 중량%, 20 중량%, 15 중량%, 10 중량%, 7 중량% 및 3 중량%의 파라핀 왁스 바인더

가 제거 되었으며, 총 95 중량% 이상의 파라핀 왁스 바인더가 제거되었다(표 5).

[0071] 실시 예 6: 금속 분말 사출 성형체에 대한 가변 조건 탈 바인더 제3공정

[0072] 5 mm 금속 분말 사출 성형체에 CO₂의 평균 유속을 1 ℓ/min로 가하였고, 가변 조건 탈 바인더 공정을 총 12 시간 동안 연속적으로 실시하였다. 즉, 50℃ 및 25 MPa 조건에서 2시간, 50℃ 및 25 MPa 조건에서 2시간, 50℃ 및 25 MPa 조건에서 2시간, 65℃ 및 25 MPa 조건에서 2시간, 75℃ 및 25 MPa 조건에서 2시간, 그리고 75℃ 및 25 MPa 조건에서 2시간 연속적으로 실험하였다.

표 6

구분	온도 (°C)	압력 (MPa)	시간	제거된 파라핀 왁스 바인더 (중량% ^{a)})	제거된 총 파라핀 왁스 바인더 (중량% ^{a)})
1 단계	50	25	2	40	100
2 단계	50	25	2	20	
3 단계	50	25	2	10	
4 단계	65	25	2	17	
5 단계	75	25	2	10	
6 단계	70	25	2	3	

[0073] ^{a)} 1 MPa= 10 bar

[0075] ^{b)} 세라믹 분말 사출 성형체에 포함된 파라핀 왁스의 총량을 기준으로 한 중량%.

[0076] 그 결과, 각각의 단계에서 40 중량%, 20 중량%, 10 중량%, 17 중량%, 10 중량% 및 3 중량%의 파라핀 왁스 바인더가 제거 되었으며, 총 100 중량% 가가이의 파라핀 왁스 바인더가 제거되었다(표 6 및 도 16).

[0077] 비교

[0078] 디스크 시편 실험 결과를 바탕으로 두께 6 mm 의 노즐 샘플의 탈지 조건을 여러 가지로 설정하여 실험해본 결과 파라핀 왁스의 녹는점인 55-60℃이상의 온도에서는 파라핀 왁스가 녹아 변형이 진행되고 150 bar의 비교적 낮은 압력에서도 샘플에 균열이 관찰되었다. 이것은 샘플 속에 있던 많은 양의 파라핀 왁스 바인더가 한꺼번에 빠져나와 모세관력이 강하기 때문에 샘플에 변형을 가져오기 때문이다. 여기에서 초기 탈지 온도와 압력을 매우 낮게 설정하여 파라핀 왁스 바인더 가 급히 빠져 나가지 않도록 느린 속도로 탈지가 일어나게 하고 파라핀 왁스가 녹지 않게 하여 모세관력이 생기지 않는 조건을 만드는 것이 중요하다는 것을 알 수 있었다. 이 같은 조건으로 샘플에 균열이 생기지 않는 상태로 파라핀 왁스 바인더 의 절반 정도를 제거하면 초기 상태보다 파라핀 왁스 바인더가 훨씬 수월하게 빠져나갈 수 있는 상태가 되었다. 이 상태에서 압력과 온도조건을 단계적으로 높여 나머지 파라핀 왁스 바인더를 제거한 결과 이상이 없는 완전한 샘플을 얻을 수 있었다. 가변 조건 탈지 공정을 적용하지 않고 고정 조건 탈지 공정을 적용하려면 온도와 압력 조건을 매우 낮추어야 하는데 실제 공정에 적용하기에는 시간도 많이 걸리는 등의 무리가 따랐다. 따라서 압력과 온도를 작은 폭으로 상승시켜 절반 정도의 바인더를 제거하고 그 후에는 압력과 온도를 큰 폭으로 높여 잔류 바인더를 제거하는 가변 조건 탈 바인더 공정이 필요하였다. 제거된 바인더는 파라핀 왁스 바인더의 전체 무게대비 약 90% 가까이 되었다. 용매추출법을 적용했을 경우 샘플에 변형이 생겨서 탈지 공정을 적용할 수 없었으며 변형이 생긴 샘플의 탈지 효율은 12 시간 탈지 후 20% 정도의 파라핀 왁스 바인더가 제거되는 정도에 그치는 등 실제 공정에 적용하기는 어려웠는데, 이에 비해 가변 조건 탈지 공정은 매우 획기적인 결과를 얻을 수 있었다.

[0079] 두께 5mm의 금속 사출 성형체의 경우에도 종래 용매 추출법을 적용했을 경우에는 8시간가량 탈지를 한 결과 바

인더가 약 30% 정도밖에 제거되지 않았다. 따라서 초임계 이산화탄소를 이용한 가변 조건 탈지 공정을 적용하였는데 12시간동안 파라핀 왁스 바인더를 100% 가까이 제거하는 매우 높은 효율을 얻을 수 있었다.

[0080] 위와 같은 초임계 이산화탄소를 용매로 사용한 탈지 공정을 거친 노즐 샘플이 열처리와 소결 공정을 거치면 완제품이 된다.

[0081] 이 결과는 그 동안 두꺼운 분말 사출 성형체의 경우 가열탈지나 용매 추출법과 같은 기존의 방법을 비롯하여 고정 조건의 초임계 탈지 공정을 적용하게 되면 분말 사출 성형체에 변형이 생기는 경우가 발생하고 탈지가 되더라도 효율이 매우 떨어져서 실제 탈지 공정으로 사용하기는 매우 어려웠던 것을 볼 때, 획기적인 결과로 볼 수 있다. 현재 탈지 공정이 적용되는 상용화된 제품들은 메탈할라이드 램프에 사용되는 전구 등의 1 mm 정도의 얇은 두께의 세라믹 사출 성형체들인데, 이와 같은 두꺼운 분말 사출 성형체에 대한 초임계 탈지 방법이 상용화 되면 매우 부가 가치가 높은 제품을 생산할 수 있게 되므로 기술적인 측면 뿐 아니라 상업적으로도 이용 효과가 높은 연구 결과라고 할 수 있다.

[0082] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0083] 도 1은 이산화탄소의 평균 유속을 1 ℓ/분으로 하고, 150 bar의 압력과 65℃의 온도 조건하에서 300시간 동안 3 mm 두께의 세라믹 사출 성형체를 탈지 공정한 결과이다. 3 mm 두께의 세라믹 사출 성형체에 포함된 결합제가 90%가 탈지되었다.

[0084] 도 2는 이산화탄소의 평균 유속을 1 ℓ/분으로 하고, 170 bar의 압력과 65℃의 온도 조건에서 1시간 동안 탈지 공정을 시행한 결과, 크랙(crack)이 발생한 3 mm 두께의 세라믹 사출 성형체의 이미지이다.

[0085] 도 3은 이산화탄소의 평균 유속을 1 ℓ/분으로 하고, 200 bar의 압력과 65℃의 온도 조건에서 1시간 동안 탈지 공정을 시행한 결과, 크랙이 발생한 3 mm 두께의 세라믹 사출 성형체의 이미지이다.

[0086] 도 4는 이산화탄소의 평균 유속을 1 ℓ/분으로 하고, 250 bar의 압력과 75℃의 온도 조건에서 1시간 동안 탈지 공정을 시행한 결과, 크랙이 발생한 3 mm 두께의 세라믹 사출 성형체의 이미지이다.

[0087] 도 5는 30℃ 온도에서 12시간 동안 용매 추출법으로 탈지 공정을 실행한 6mm 두께 세라믹 사출 성형체의 전면 이미지이다. 30℃ 온도에서 12시간 동안 탈지시켰으며, 성형체에 포함된 파라핀 왁스 결합제 전체 무게 대비 19 중량%의 파라핀 왁스가 탈지되었다.

[0088] 도 6은 30℃ 온도에서 12시간 동안 용매 추출법으로 탈지 공정을 실행한 6mm 두께 세라믹 사출 성형체의 전면 이미지이다. 30℃ 온도에서 12시간 동안 탈지시켰으며, 성형체에 포함된 파라핀 왁스 결합제 전체 무게 대비 20 중량%의 파라핀 왁스가 탈지되었다.

[0089] 도 7은 30℃ 온도에서 12시간 동안 용매 추출법으로 탈지 공정을 실행한 6mm 두께 세라믹 사출 성형체 2개의 하부 이미지이다.

[0090] 도 8은 이산화탄소의 평균 유속을 2 ℓ/분으로 하고, 250 bar의 압력과 75℃의 온도 조건에서 탈지시킨 부서진 6mm 두께의 세라믹 사출 성형체의 이미지이다.

[0091] 도 9는 이산화탄소의 평균 유속을 2 ℓ/분으로 하고, 250 bar의 압력과 75℃의 온도 조건에서 탈지시킨 부서진 6mm 두께의 세라믹 사출 성형체의 이미지이다.

[0092] 도 10은 이산화탄소의 평균 유속을 2 ℓ/분으로 하고, 150 bar의 압력과 55℃의 온도 조건에서 탈지시킨 부서진 6mm 두께의 세라믹 사출 성형체의 이미지이다.

[0093] 도 11은 이산화탄소의 평균 유속을 2 ℓ/분으로 하고, 150 bar의 압력과 55℃의 온도 조건에서 탈지시킨 부서진 6mm 두께의 세라믹 사출 성형체의 이미지이다.

[0094] 도 12는 본 발명의 실시예 1의 연속 가변 공정 조건하에서 탈지시킨 완전한 노즐 샘플의 전면 이미지이다.

[0095] 도 13은 본 발명의 실시예 1의 연속 가변 공정 조건하에서 탈지시킨 완전한 노즐 샘플의 하부 이미지이다.

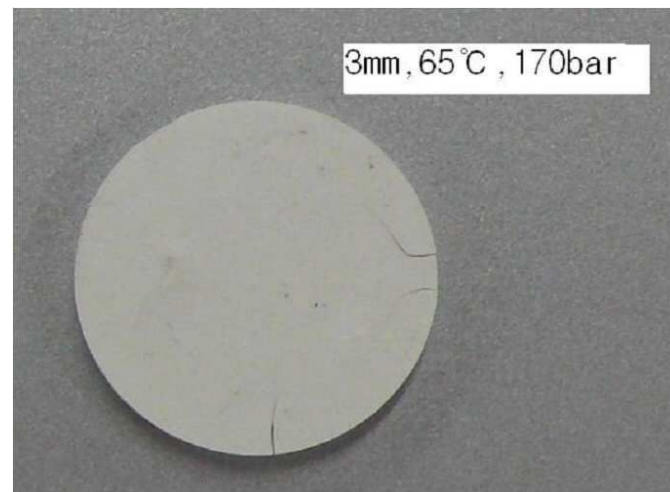
- [0096] 도 14는 이산화탄소의 평균 유속을 1 ℓ/분으로 하고, 250 bar의 압력과 75℃의 온도 조건에서 탈지시켰을 때 균열이 생긴 5 mm 두께의 금속 분말 사출 성형체의 전면 이미지이다.
- [0097] 도 15는 이산화탄소의 평균 유속을 1 ℓ/분으로 하고, 250 bar의 압력과 75℃의 온도 조건에서 탈지시킨 부서진 5 mm 두께의 금속 분말 사출 성형체의 전면 이미지이다.
- [0098] 도 16은 본 발명 실시예 4의 연속 가변 공정 조건하에서 탈지시킨 완전한 금속 분말 사출 성형체의 전면 이미지이다.

도면

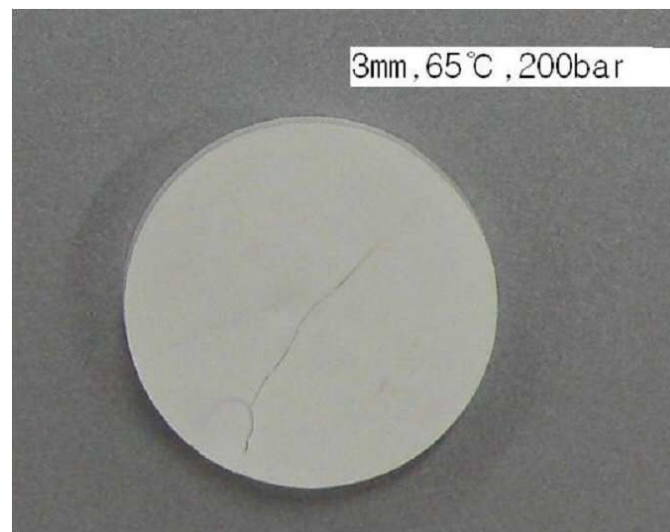
도면1



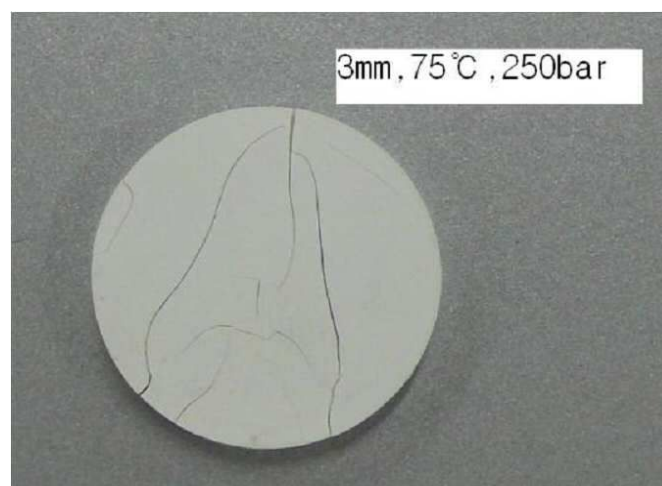
도면2



도면3



도면4



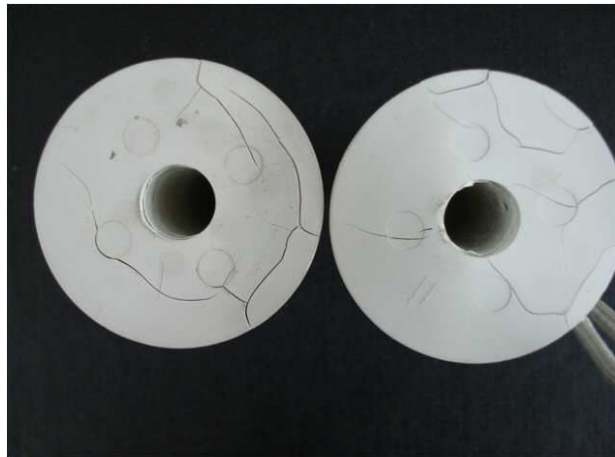
도면5



도면6



도면7



도면8



도면9



도면10



도면11



도면12



도면13



도면14



도면15



도면16

