

◆ 특집 ◆ 3D 프린팅 장비 및 소재 기술

## PBF 시스템에서 고분자 및 금속 소재 적용성 연구

### Study for Applicability of Polymer and Polymer Coated Metal Materials within PBF System

김동수<sup>1</sup>, 배성우<sup>2,✉</sup>  
Dong Soo Kim<sup>1</sup> and Sungwoo Bae<sup>2,✉</sup>

<sup>1</sup> 한밭대학교 창의융합학과 (Department of Creative Convergence Engineering, Hanbat National University)

<sup>2</sup> 한밭대학교 산학협력단 (Industrial-University Cooperation Foundation, Hanbat National University)

✉ Corresponding author: baesw@hanbat.ac.kr, Tel: +82-42-828-8412

Manuscript received: 2015.8.6. / Revised: 2015.8.17. / Accepted: 2015.8.17.

*In an Additive Manufacturing (AM) system employing the Powder Bed Fusion (PBF) system, polyamide-12 powder is currently recognized as the general material used. The Polyamide-12 powder's properties include an average particle size of 58  $\mu\text{m}$ , a density of 0.59 g/cm<sup>3</sup>, and melting point of 184 °C, and can also be used coat materials for metal powder. For this reason, the sintering process is similar to the polymer powder and polymer coated metal powder process, except during the post-process. The polyamide-12 powder has some disadvantages such as its high cost and the fact that it can only be used for the provided equipment from the maker. Therefore, this study aims to perform the applicability of new material, polymer and polymer coated metal, to the PBF system.*

KEYWORDS: Additive manufacturing (첨가 가공), Powder bed fusion (선택적 레이저 용융), Polymer powder (고분자 파우더), Polymer coated metal powder (고분자 코팅된 금속 파우더)

#### 1. 서론

최근 많은 관심을 받고 있는 다양한 AM 기술들과 함께 이들과 함께 사용되는 다양한 재료들에 대한 연구 개발이 다방면으로 이루어지고 있다. 그 대표적인 예들로는 광경화성 물질인 모노머 혼합용액을 적층 형태로 공급하고 자외선(UV) 램프(Material Jetting) 및 레이저 (Vat Photopolymerization)를 이용하여 적층된 용액을 경화시키는 방법, 가는 실 (filament) 형태의 열가소성 (thermoplastic) 소

재를 용융온도까지 가열하여 노즐을 통해서 분사하여 연속적인 적층을 이용하는 방법 (Material Extrusion), 고분자 물질 또는 금속 소재를 레이저를 이용하여 소결 시키는 방법 (Powder Bed Fusion, Direct Energy Deposition) 등이 AM 공정으로 활용되고 있는 추세이다.<sup>1</sup>

이중 PBF 공정을 이용한 AM 방법은 챔버 내의 소결 재료를 평탄화 시키고 재료의 녹는점 보다 낮게 표면을 예열한 뒤 녹는점까지 도달하는 열 에너지를 레이저를 이용하여 맞춰줌으로써 소

결이 되게 하는 방식이다. 용융된 입자들은 서로 융합 유동하고, 다시 고체 피상으로 신속히 응고되는 과정을 반복하여 3차원 형상을 간단하고 신속히 제조할 수 있다.<sup>2</sup>

레이저를 이용하여 소결될 수 있는 재료의 종류는 다양하지만 만들고자 하는 제품의 기능이나 PBF 장비의 특색에 따라 적합한 재료를 사용하여야 최적의 장비 성능을 발휘할 수 있게 된다. 현재 PBF 공정에서 사용되고 있는 소결 재료는 비교적 낮은 온도에서 소결/성형되는 고분자 분말을 사용하고 있고, 기능이 필요한 경우 세라믹이나 금속 분말을 혼합하여 사용한다.<sup>3</sup>

고분자 분말의 경우 현재 주로 사용되고 있는 소재는 Polyamide-12 계열의 소재로, 평균 입도 크기가 58 $\mu\text{m}$ , 밀도가 0.59 g/cm<sup>3</sup>, 녹는점이 184 $^{\circ}\text{C}$ 의 물성치를 가지고 있으며, 메이커에서 판매되는 장비 제품에만 사용할 수 있도록 한정되어 있다.

금속 분말의 경우, 철, 청동, 황동, SUS, 구리 및 알루미늄 등의 금속 재료를 접착성 고분자 물질을 복합체로 제조하여 사용하는데, 접착성 고분자 물질은 열가소성 고분자로 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 아크릴수지, 스티렌수지 및 각종 공중합 수지류의 사용이 가능하다.<sup>4</sup> 이러한 소재들은 열가소성 고분자는 금속분말의 코팅소재로 바람직하다고 알려져 있으며 성형체의 금속분말 입자간의 바인더로 작용하게 된다. 또한 장시간의 저장 기간 동안 서서히 반응을 일으켜 변질의 일으키는 열경화성 수지류에 비하여 안정적이다.<sup>5</sup>

따라서, 본 연구에서는 PBF 시스템에 적용 가능한 고분자, 금속 소재의 적용 가능성을 검토하고자 소량의 소재를 제조하여, 소결 가능성을 테스트한 연구를 수행하였다.

## 2. 분말 제조

### 2.1 고분자 분말

본 연구에서 고분자 분말의 출발 원료를 선정하기 위해 Polyamide-12의 입자 모양 및 크기를 분석하고자 SEM을 이용하여 측정하였다. Fig. 1에 Polyamide-12의 SEM 사진을 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이 입자의 모양이 구형을 띠고 있는 것을 알 수 있으며, 입자 크기 또한 다양하다는 것을 알 수 있다. Polyamide-12와 가장 유사한 특성을 갖는 Polyamide-6를 본 연구에서는 출발 원료로 테스트 하기 위해 마찬가지로 SEM 분석을 통해

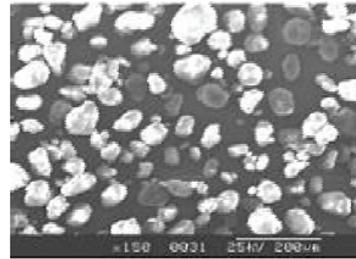


Fig. 1 SEM of Polyamide-12 powder

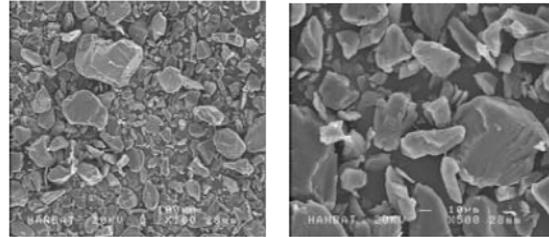


Fig. 2 SEM of Polyamide-6 powder

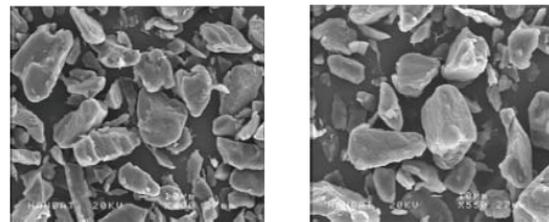


Fig. 3 SEM of Polyamide-6 powder after pulverization

입자 분석을 수행하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2를 보면 입자 크기가 서로 다르고 입자 모양이 뾰족한 모양을 띠는 것을 알 수 있다. 따라서 가장 비슷한 모양의 고분자를 만들고자 건식 저온 분쇄장치를 이용해 액체 질소로 급냉시킨 후 분쇄기를 통해 분쇄시키는 과정을 수행하였다. 이렇게 얻어진 Polyamide-6의 SEM을 측정해보면 Fig. 2에서 언급한 바와 같이 마찬가지로 입자 모양이 뾰족한 모양을 띠었으나 입도 크기는 대체로 균일한 특성을 보이는 것을 알 수 있었다. Fig. 3에 건식 저온 분쇄장치를 통해 얻어진 Polyamide-6의 SEM 측정 결과를 나타내었다.

분석결과 현재 레이저 소결용 고분자로써 상용화된 파우더와 비교해 보았을 때, 모양과 입자 크기, 평균 입도가 많이 다른걸 알 수 있었다. 따라서 가장 비슷한 모양의 고분자를 만들기 위하여 여러 방법으로 실험을 진행하였으며, PBF공정에서

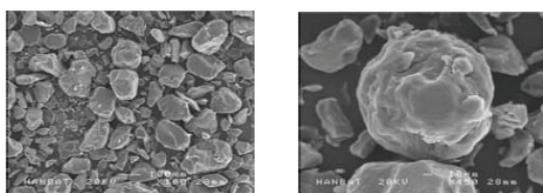


Fig. 4 SEM of Polyamide-6 after heat treatment

분자를 평탄화 할 때 그 모형이 구형인 경우 가장 평평한 조건을 만들 수 있으므로, 일단 Polyamide-6의 모양을 구형으로 만들고자 하였다. 첫 번째로 분쇄한 분자를 온도를 변화시켜가며 분자 모형의 변화를 시도하였다.<sup>6</sup> 오븐을 이용하여 분자가 녹지 않고 유연성이 있을 때 뒤섞어주어 구형으로 만드는 방법과 두 번째로 물과 Polyamide-6 사이의 성질을 이용하여 분자를 구형으로 만드는 실험으로 물과 Polyamide-6을 넣고 온도를 120℃~140℃로 가열하여 실험을 행하였다. Fig. 4에 실험결과를 나타내었다. 열처리를 거친 후 Polyamide-6 분자의 뾰족한 부분이 구형으로 변한 것을 알 수 있다.

## 2.2 금속/고분자 분말

금속/고분자 복합분말 재료의 제조를 위하여 주재료(core material)인 금속분말 청동, 구리, 철을 국내의 (주)유니금속사 또는 일본 대화금속분공업사의 제품 구입 사용하였고, 또한, 복합분말의 표면코팅 고분자 수지는 폴리프로필렌(PP)와 무수말레인산(Maleic anhydride, MAH)이 공중합 수지를 미국의 하니웰사의 제품을 사용하였다.

물성 조절 및 제조를 용이성을 위한 각종 첨가제는 다음과 같다. 분말입자의 적층 과정에서 평활성을 높이기 위한 첨가제로 미세 실리카분말(AEROSIL® 202)을 독일의 데구사 제품을 사용하였다. 또한, 복합분말의 산화 반응에 의한 변질을 방지하기 위한 첨가제인 산화방지제로 페닐-β -나프틸아민을 Sigma-Aldrich사의 시약을 구입 사용하였으며, 반응용매로는 Xylene을 국내 삼전화학 제품으로 별도의 정제 없이 사용하였다.

본 연구에서는 레이저 소결용 금속 분말재료의 주원료가 되는 금속 소재의 선정에 있어 분말의 형상, 입자크기, 입도분포 및 소재물성 등이 매우 중요하다. 우선, 기본 형상이 구형에 가까울수록 적층 분말의 유동이 자유롭게 되며 따라서 평활성을 증가 시키게 된다. 또한, 입자분포도가 좁을수록 공간을 최소화 하여 겉보기 밀도 값이 높아지



Fig. 5 Mechanism of metal/polymer composite

게 되며 소결성형품의 내부 충전율의 증가로 성형품의 치수안정성이 향상됨을 선행 연구 자료를 통하여 알 수 있었다.<sup>7,8</sup> 그리고 비교적 저온에서 금속분말이 우수한 가공특성을 발휘하기 위해서는 입자간의 계면에서 용융점도가 낮아 상호 침투가 신속히 일어나고, 냉각에 의해 신속히 고화될 수 있는 바인더 소재가 포함되어 있어야 1차적인 형상의 제작이 가능하게 된다. 따라서 바인더 소재로는 입자계면에서의 열가공 공정 구간이 적절한 반결정성의 고분자로 폴리에틸렌(PE, PP etc), 폴리이미드, 폴리에스터 등이 가능하다. 또한 금속의 표면에 균일한 코팅처리가 이루어지기 위해서는 단일화합물로 이루어진 고분자 수지 보다는 극성기(접착성부여)의 함유된 공중합체를 이용하는 것이 잇점이 있어 폴리프로필렌과 무수말레인산의 공중합수지를 무수말레인산의 함량비율이 다른 수지를 비교하여 사용하였다.<sup>9</sup> 금속소재로는 청동, 구리, 철 등을 선정하여 개발을 진행 하였다. 기타, 첨가제로 유동성조절제, 산화방지제 등을 소량 첨가하여 금속 분말소재의 물성을 향상시키는 실험을 병행하였다.

금속/고분자 분말은 Fig. 5에 나타낸 바와 같은 방법으로 복합소재 분말의 제조가 이루어지며 이는 캡슐화 방법의 일종으로 진행되었다.

이러한 메커니즘을 이용하여 금속/고분자 분말 제조를 수행하였다. 교반기와 용매 회수장치가 부착된 2리터 용량의 반응용기에 반응용매(Xylene) 200g을 넣은 다음 공중합수지 [poly(PP-co-MAH)] 5~30.0g과 금속분말을 995~970.0g을 넣고 교반기(임펠러: 패들형, d=7cm, h=1.5cm, 150rpm)를 부착하여 교반력을 최대한 균일하게 유지되도록 하였다. 원료 투입완료 후 0.5시간에 걸쳐 95℃까지 이르게 하고 내부의 수지가 완전히 용해되도록 1시간

이상 유지하였다. 다음 반응기 내부온도를 95→85℃까지 5℃ 간격으로 낮추고 각 단계를 30분 동안 동일 교반 속도로 유지하면서 고분자를 금속표면에 균일하게 용착시키는 반응을 진행하였다. 다음으로 80℃까지 온도를 내리고 2시간 동안 진공 펌프가 연결된 별도의 용매회수 장치를 통하여 용매의 제거 및 분말의 건조가 이루어 졌다. 이후 완전히 건조된 금속/고분자 복합 분말에 물성 보강용 첨가제로 유동조절제 0.5~2.0g, 산화방지제 0.1~1.0g을 투입 후 200 rpm의 교반으로 건조혼합(Dry mixing)을 통하여 금속/고분자 복합수지 분말의 제조를 완료하였다. 또한, 복합분말의 제조 진행상의 단계 반응은 고분자수지의 용융단계를 거쳐 금속 표면에 고분자 수지의 용착이 원활이 이루어질 수 있도록 온도조절 단계(± 2℃)이 필요하다. 이러한 방법을 통해 청동, 구리 철을 이용해 만들어진 금속/고분자 분말을 비교한 결과 셀을 형성하는 고분자수지는 폴리에틸렌계(PE, PP)를 사용 하여 제조한 결과 비교적 연질의 수지로 소결 조건에 맞지 않았으며 또한, 극성기가 없기 때문에 금속분말의 표면에 용착이 이루어지지 않음을 알 수 있었다. 따라서, 폴리프로필렌 수지와 무수말레인산의 공중합체(PP-co-MAH)로 무수말레인산의 함량에 따라 분류되는 수지류(MAH, 5, 10 %)를 사용하였으며, 수지의 함유량은 1.0 ~ 2.0 wt %의 범위가 적절하였으며 2 % 이상에서는 수지의 부피비가 높아 1차 소결품의 강도는 높으나 2차 소결에서 제거되어야 하므로 소결품의 형상 및 치수 변화가 크므로 적절하지 못하였다. 또한, 0.5 wt % 이하에서는 금속 분말간의 접착강도가 현저히 낮아져 1차 소결품의 제조가 어려우며 제조된 성형품의 강도도 너무 낮아 취급이 어려웠다. 이외에도 각종 첨가제의 함유량은 0.1~1.0 wt % 범위 내에서 조절하여 사용이 가능하며 실험에 의해 제조된 금속 복합 분말의 형상은 Fig. 6과 같다. 현재 제조된 금속 분말 재료 표면의 형태는 수지의 용착 및 입도 분포가 균일하게 코팅된 형태를 갖는 재료의 개발이 가능하였다. 물성향상 및 제품의 다변화와 각종 첨가제의 적정 함유량은 PBF장비의 조건에 따라 다르게 차이가 있으므로 다소의 조절이 필요하다.

Fig. 7은 금속분말의 표면에 고분자 수지의 코팅이 이루어지기 전후의 입자크기를 비교 하였다. 금속 분말 입자의 표면에 얇은 고분자 피막층이 형성되었음은 분말의 평균이도의 증가를 통하여 확인이 가능 하였다.

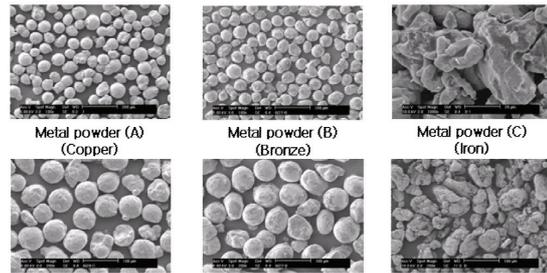
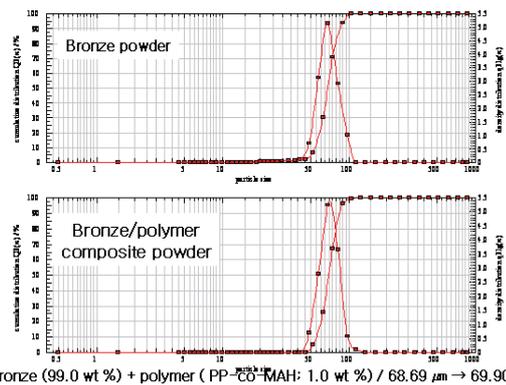


Fig. 6 Morphology of metal/polymer powder



Bronze (99.0 wt %) + polymer (PP-co-MAH: 1.0 wt %) / 68.69 μm → 69.90 μm

Fig. 7 Particle distribution of metal and metal/polymer composite

Table 1 Specification of Polyamide-6 powder

	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Particle size (μm)	Melting point (°C)
Polyamide-12	0.59	58	184
Polyamide-6	0.5	80~90	233

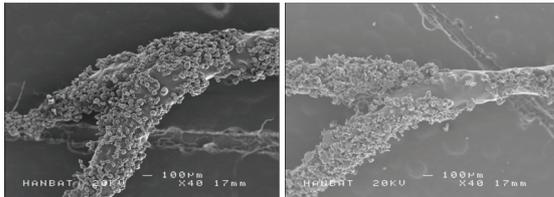
### 3. 소결 실험

#### 3.1 고분자 분말

Table 1에 본 연구를 통해 제조된 Polyamide-6의 물성을 나타내었다. 기존 상용화된 Polyamide-12와 비교해서 평균 입도 크기와 녹는점에 차이를 보이고 있음을 확인 할 수 있으며, 소결 테스트를 진행하기 위해 Table 2와 같은 조건으로 소결 테스트를 진행하였다. Fig. 8에 소결 후의 결과를 기존 상용화 재료인 Polyamide-12와 비교한 결과를 나타내었다. Fig. 8에 나타낸 바와 같이 가지적으로 볼 때 기존 물질인 Fig. 8(a)에 비해 거의 유사한 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었으며, 실제 제작된 시편의 형상을 Fig. 9에 나타내었다.

Table 2 Test of sintering process

	Test	Result
Temperature (°C)	180~200	195
Scan speed (m/s)	3.5~7	6
Scan space (μm)	0.3~0.5	0.3
Laser power (Watts)	12~18	18
Layer thickness (μm)	100~200	150



(a) Polyamide-12 (b) Polyamide-6

Fig. 8 Comparison of SEM image

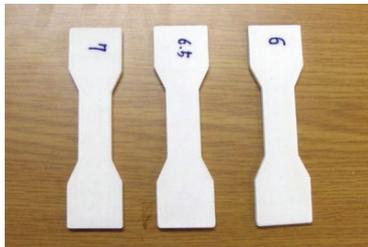


Fig. 9 Fabricated specimens by using polyamide-6 powder

3.2 금속/고분자 분말

본 연구의 금속/고분자 복합 분말재료의 특성을 비교하기 위하여 간이 소결 방법을 사용하였다. 일정한 형태의 몰드(4cm X 5cm X 1cm)에 금속복합 분말 30g을 넣고 150~200°C로 10 분간 가열하여 용융 소결 시키고 이를 상온까지 냉각하여 시편을 제조하였고 이를 Fig. 10에 나타내었다. 여기에 A-1, A-2는 구리분말로 각각 수지의 함량이 1.0 %를 포함하며 A-2는 Shell에 나노 금속 분말의 함유량은 0.1%를 성형 및 소결 특성은 비교적 양호 하였다. B-1, B-2의 경우는 청동분말에 고분자수지를 1, 2 %를 함유한 분말의 성형품으로 B-1은 강도가 상용화 샘플과 유사한 강도를 보였으며 B-2는 강도가 높게 나타남을 보였다. 또한 C는 2.0 % 이고 금속 입자가 불규칙 형상으로 공극률이 크므로 결합 강도는 샘플과 유사한 수준이었다.

또한, 간이 소결된 금속 복합 분말의 결합 형태를 분석하여 Fig. 11에 나타내었다. 분말의 형태에 입경에 따라 분말입자간의 결합 형태가 다소

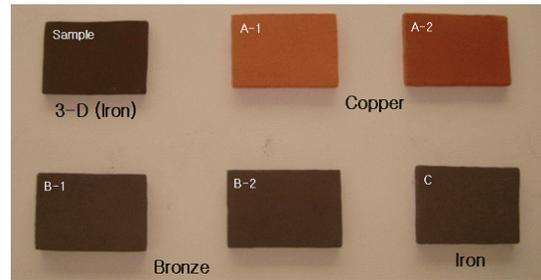


Fig. 10 Sintering test result, mold (4cm\*5cm\*1cm), powder 30g, sintering process 150~200°C / 10 min

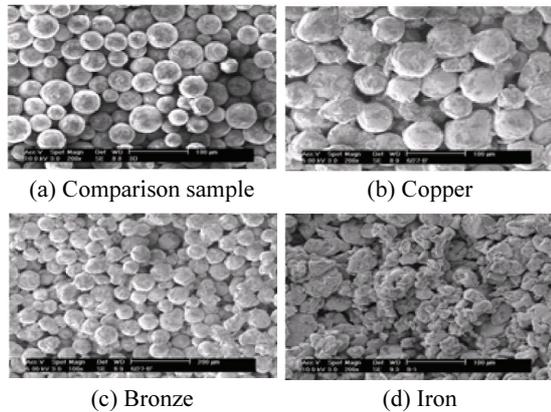


Fig. 11 Morphology of metal/powder composite sintered sample

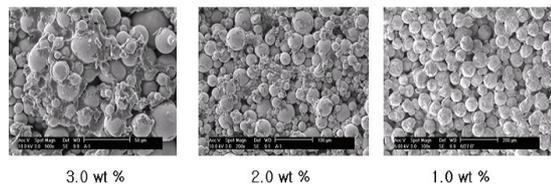


Fig. 12 Morphology of bronze/polymer composite

차이를 보이며 시제품의 제품에 비하여 매끄럽지 못한 면은 있으나 비교적 안정된 구조를 보이며, D, Iron의 경우는 무정형으로 불규칙 형상이므로 공극률이 크고 낮은 밀도 값을 보이지만 소재의 재료가 저렴하므로 저가의 소재로써 활용가치가 있을 것으로 사료된다.

Fig. 12는 청동 분말에 고분자 수지의 함량을 달리하여 소결 시편 제조 후 표면의 형태를 비교 분석하여 보았다. 금속 분말 입자 간의 접촉제로서의 고분자 수지의 함량은 1.0 % 내외가 가장 안



Fig. 13 Fabricated specimens by using bronze/polymer composite

정적임을 실험 결과를 통하여 알 수 있었다. 이는 고분자 수지의 함량이 많을수록 2차 소결 진행 시 고온의 분해공정에서 고분자의 제거 과정의 소결 시편 변형이 크게 일어나므로 치수정밀도의 저하 원인이 된다. 저 용점의 금속 소재를 용융 함침시키기 위한 1차 소결 금속 입자간의 공극은 적을수록 유리하다.

상기의 결과를 바탕으로 실제 PBF 장비를 이용한 소결 공정 실험을 수행하였다.

그 결과에 대해서는 Fig. 13에 나타낸 바와 같이 소결 실험을 통하여 정확하고 안정된 성형체의 제조가 가능한 정도를 통하여 알 수 있다. 이는 복합 분말의 형상이 구형으로 소결 장치의 원료공급 과정에서 공급 물의 유동에 의한 분말의 적층간 평활성이 좋고 성형물질의 치수안정성 및 분말의 유동이 자유롭게 이루어지는 정도의 차이를 비교 할 수 있는 결과를 얻게 된다. 또한 금속 분말 입자에 피복된 고분자 수지가 함량 (1.0 % 내외)이 적절한 결합력을 부여하며 소결 성형과정에서 조형품의 형상이 원형물질과 거의 동일하게 이루어짐을 알 수 있었다. 따라서, 적층에 의한 레이저 소결 과정에 평활성이 원활히 이루어지기 위한 유동조절제의 함량은 0.05~0.2 % 내외가 적합하였으며 이보다 적을 경우는 복합분말의 유동이 자유롭지 못하며 0.2 %를 초과하는 경우에는 소결 성형품의 강도가 현저하게 약화되어 쉽게 부스러지는 현상을 관찰하였다. 기타, 첨가제들의 물성보강제는 적절량의 혼용으로 우수한 물성 향상 효과를 볼 수 있으나 그 양이 지나치게 많을 경우는 오히려 역효과가 있으므로 조절사용이 이루어 져야 한다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 PBF 공정에서 새로운 소결 재료인 Polyamide-6 소재와 metal/polymer 복합 소재

를 실제 제조하고 이를 통한 소결 연구를 수행하여 아래와 같은 결론을 도출할 수 있었다.

(1) Polyamide-6를 기존 상용화 샘플과 같이 구형으로 제조하여 평탄화가 가능함을 확인 할 수 있었으며, 소결에 필요한 소결 온도를 확인 할 수 있었다.

(2) 복합소재 분말내의 금속과 고분자의 함량비에 따라 성형특성에 중요한 인자가 된다는 사실과 입자의 형상이 구형과 같은 aspect ratio에 근접한 소재의 중요성을 확인하였다.

(3) 복합소재의 경우, 레이저 소결을 이용한 성형품의 제조에 있어 물성이 우수한 복합소재 분말을 제조하기 위해서는 입자크기의 분포가 좁을수록, 또한 입자크기가 가장 적당한 크기는 40~70  $\mu\text{m}$ 이며 10  $\mu\text{m}$  이하의 입자와 100  $\mu\text{m}$  이상 크기의 분말은 적게 포함하는 것이 바람직하였다.

(4) 복합소재 분말의 레이저 소결 특성을 높이기 위하여 유동조절제, 산화방지제 등의 첨가 및 양의 조절에 의하여 재료의 단점을 보완할 수 있다는 것을 실험 결과를 통하여 얻었다.

#### 후 기

이 논문은(산학연공동연구법인 지원사업, 2014) 우수연구센터기술지원사업(ATC)의 연구결과를 일부 발췌한 것입니다.

#### REFERENCES

1. Mazzoli, A., Moriconi, G., and Pauri, M., "Characterization of an Aluminum-Filled Polyamide Powder for Applications in Selective Laser Sintering," *Materials & Design*, Vol. 28, No. 3, pp. 993-1000, 2007.
2. Monsheimer, S., Grebe, M., Baumann, F.-E., Muegge, J., and Christoph, W., "Laser Sinter Powder with Metal Soaps, Process for Its Production, and Moldings Produced from This Laser Sinter Powder," US Patent, No. 20080300353 A1, 2008.
3. Christoph, P., Maik, G., Sylvia, M., and Franz-Erich, B., "Laser-Sintering Powder with PMMI, PMMA, and/or PMMI-PMMA Copolymers, Process for Its Preparation, and Moldings Produced from This Laser-Sintering Powder," US Patent, No. US20040180980 A1, 2004.
4. Kris, A. S., "Surface Enhancer Formulation for a Metal or Metal/Ceramic Article," EP Patent, No. 1310321 A2, 2003.

5. Volker, S., Hendrik, J., and Ali, S., "Method and Device for Producing a Three-Dimensional Object, and Computer and Data Carrier Useful Therefor," US Patent, No. 7636610 B2, 2009.
6. Petrovicova, E., Knight, R., Schadler, L., and Twardowski, T., "Nylon 11/Silica Nanocomposite Coatings Applied by the HVOF Process. I. Microstructure and Morphology," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 77, No. 8, pp. 1684-1699, 2000.
7. Elmer, D., Lee, B. L., Glenn, A. T., Angelo, J. M., Hendra, N., et al., "Sinterable Semi-Crystalline Powder and Near-Fully Dense Article Formed Therewith," US Patent, No. 5527877 A, 1996.
8. McFerran, N. L. A., Armstrong, C. G., and McNally, T., "Isothermal and Nonisothermal Crystallization Kinetics of Nylon-12," *Journal of Applied Polymer Science*, DOI No. 10.1002/app.28696, pp. 1043-1058, 2008.
9. Lim, B. S., Kim, H. I., Bang, Y. K., and Kim, D. S., "Preparation of Metal Powder for SFF System by Using Selective Laser Sintering," *Proc. of KSPE Autumn Conference*, pp. 549-550, 2007.