

## 세라믹 사출성형체로부터 초임계이산화탄소를 이용한 파라핀왁스의 제거

김동현, 홍승태, 유기풍, 임종성\*

서강대학교 화공생명공학과  
121-742 서울시 마포구 신수동 1

(2008년 2월 23일 접수, 2008년 3월 10일 채택)

## Removal of Paraffin Wax from Ceramic Injection Mold Using Supercritical Carbon Dioxide

Dong Hyun Kim, Seung Tae Hong, Ki-Pung Yoo, and Jong Sung Lim\*

Department of Chemical & Biomolecular Engineering, Sogang University  
1 Sinsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-742, Korea

(Received for review February 23, 2007; Revision accepted March 10, 2008)

### 요 약

초임계이산화탄소를 이용하여 세라믹 사출성형체로부터 파라핀왁스를 제거하였다. 파라핀왁스는 세라믹 사출성형 공정에서 바인더로 사용되는 물질이다. 파라핀왁스 제거의 최적조건을 찾기 위해 온도, 압력, 이산화탄소의 유량에 대한 영향을 조사하였다. 온도는 328.15 - 348.15 K, 압력은 15 - 30 MPa 범위에서 조절하였으며, 이산화탄소의 유속을 변화시켜가면서 파라핀왁스의 제거율을 측정하였다. 파라핀왁스의 제거율은 압력의 증가에 비례하였다. 온도는 파라핀왁스의 녹는점인 329.15K 이상일 때 파라핀왁스의 제거가 효과적이었고, 더 높은 온도에서는 더 이상의 효과가 없었다. 이산화탄소의 유량 증가에 따라 파라핀 제거율이 향상되었지만 어느 양 이상이 되면 더 이상 효과가 없었다. 파라핀왁스를 보다 더 효과적으로 제거하기 위해 프로판을 공용매로 사용하였다. 초임계이산화탄소에 프로판을 첨가했을 경우 제거율이 향상되었으며, 사출성형체의 구조나 모양에 어떠한 변화도 없이 파라핀왁스를 완전하게 제거할 수 있었다.

**주제어** : 초임계이산화탄소, 세라믹 사출성형, 파라핀왁스, 바인더, 공용매

**Abstract** : Removal of paraffin wax from a ceramic injection mold using supercritical CO<sub>2</sub> has been studied. The paraffin wax is used as a binder in the ceramic injection molding process. The effects of pressure, temperature and flow rate of supercritical CO<sub>2</sub> on the removal of the paraffin wax were investigated. The removal rates were measured with various flow rates of CO<sub>2</sub> in the range of 328.15 - 348.15 K and 15 - 30 MPa. The removal rate of paraffin wax increased as the pressure increased. In the effect of temperature, the paraffin wax was effectively removed over 329.15K (melting point of paraffin wax), however, the effect of temperature was not significant when the temperature was further increased. The increase of CO<sub>2</sub> flow rate also affected the removal of paraffin wax. However, the effect of flow rate was not observed when the flow rate reached a certain value. Propane was used as a co-solvent in order to remove the paraffin wax effectively. When the propane was added to the CO<sub>2</sub>, the removal efficiency was improved. The paraffin wax was completely removed from the ceramic injection mold without any change in their shape and the structure.

**Key words** : Supercritical carbon dioxide, Ceramic injection mold, Paraffin wax, Binder, Cosolvent

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail : limjs@sogang.ac.kr

## 1. 서 론

세라믹 사출성형(Ceramic Injection Molding)은 고정밀, 고밀도의 3차원 입체 형상을 가진 세라믹 가공체를 대량으로 생산하는데 있어서 매우 유용한 공정이다. [1]. 세라믹 사출성형공정은 기본적으로 mixing, molding, debinding 그리고 sintering의 4단계로 나누어진다. 세라믹 사출성형 공정에서 가장 중요한 요소 중 하나는 바인더(binder)이다. 바인더는 세라믹 파우더와 혼합하여 분말간의 결합을 위한 결합체의 역할, 유동성을 높여주거나 분말의 표면특성을 향상시키기 위한 분산제의 역할 그리고 mold와 성형체와의 분리를 쉽게 하기 위한 윤활제의 역할을 하여 플라스틱처럼 사출성형하여 대량생산이 가능하도록 한다. 그러나 성형을 용이하게 하기 위해서는 첨가된 바인더를 후처리 공정에서 제거하여야 한다[2, 3]. 바인더로 사용되는 고분자로는 paraffin wax(PW), polyethylene glycol (PEG), ethylene vinyl acetate copolymer(EVA), polystyrene (PS), polypropylene(PP), low density polyethylene(LDPE), polyoxymethylene(POM), agarose 그리고 high density polyethylene(HDPE) 등이 있는데, 이번 연구에서는 paraffin wax를 바인더로 사용하였다.

바인더를 제거하는 공정을 debinding이라 한다. Debinding 과정에서 세라믹 사출체에 결함이 발생할 수도 있기 때문에 세라믹 사출성형공정에서 중요한 과정[3-6]이지만 가장 오랜 시간이 걸리는 공정이다. 따라서 공정시간을 단축할 수 있는 친환경적인 debinding 방법을 개발하는 것은 중요하다. 현재 thermal debinding법과 solvent debinding법이 사용되고 있다. Thermal debinding은 높은 가동온도가 필요하며, 온도를 가열할 때 천천히 가열하지 않으면 세라믹 사출성형체에 결함이 발생한다. 이러한 이유로 많은 시간이 소모되므로 비경제적이다. Solvent debinding에 사용되는 solvent는 세라믹 사출성형체의 표면에서 바인더와 반응하여 결합을 만들 수 있고 인체와 환경에 유해해서 환경친화적인 방법이 아니다.

새로운 debinding 방법으로 초임계유체를 이용한 debinding 방법이 있다. 초임계유체는 기체에 가까운 빠른 확산도를 가지면서도 액체와 같은 밀도로 인하여 우수한 용해력을 갖는 특징이 있다. 또한 단일상으로 존재하는 유체이기 때문에 debinding 과정에서 표면장력(capillary force)이 거의 없어서 세라믹 분말 입자의 미세세공 속으로 빠르게 침투하여 결합체를 제거할 수 있고 세라믹 사출성형체에 결함을 발생시키지 않는다. 이러한 초임계유체의 장점을 이용하여 세라믹 사출성형체로부터 바인더인 파라핀왁스를 제거하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

(주)기노리에서 공급 받은 세라믹 사출성형체(Figure 1)를 시료로 사용하였다. 세라믹 사출성형체의 반구체의 지름은 약 12 mm, 높이는 43 mm, 두께는 1 mm이다. 사용된 바인더 물질의 조성은 Table 1에 나타내었다. 이 시료는 메탈랄라이

Table 1. Composition of the binder used in this study

Binders	Alumina	Paraffin wax (major binder)	LDPE (minor binder)
Composition (wt %)	83.98	10.81	5.21
Melting point (K)	N/A	329.15	371.15-388.15

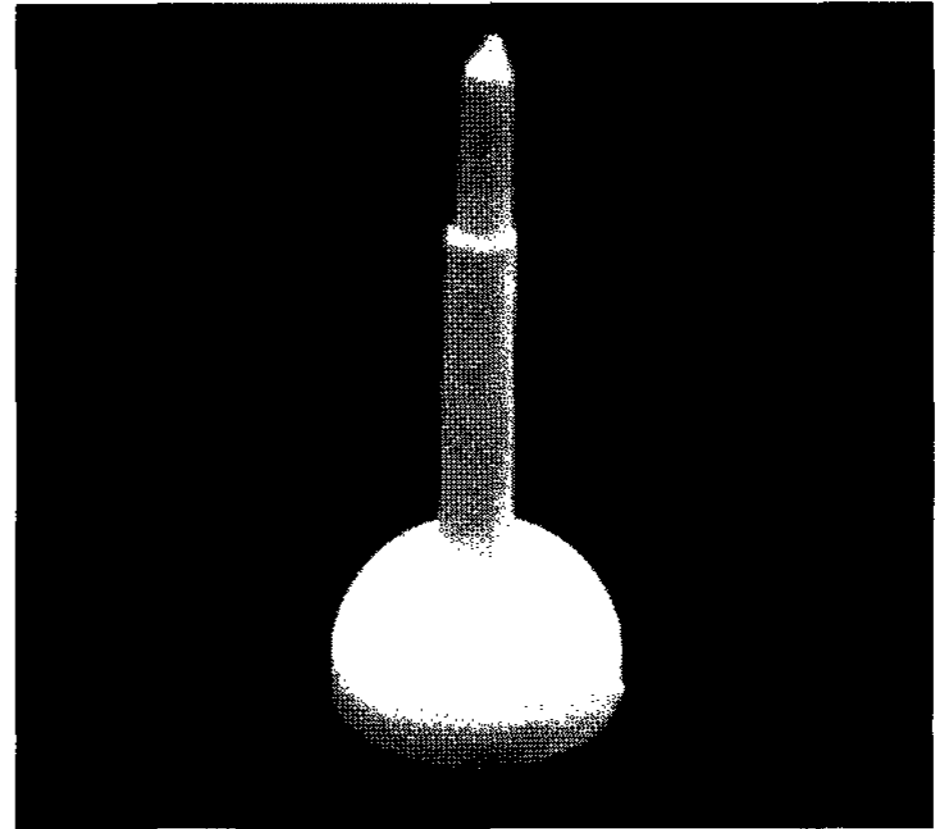


Figure 1. Ceramic injection molded part.

드 램프의 세라믹 아크튜브로 사용되고 있으며, 세라믹 파우더와 고분자의 혼합으로 구성되어 있다. 용매로 사용된 이산화탄소는 동아특수가스에서 구입한 순도 99.0%의 것을 사용하였다. 순도 99.5%의 프로판올을 공용매로 사용하였다.

### 2.2. 실험장치 및 방법

Figure 2에 실험장치를 나타내었다. 실험장치는 크게 공급부, debinding vessel, 그리고 분리부 3부분으로 나눌 수 있다. Debinding vessel에 이산화탄소를 공급하는 공급부는 고압펌프 (NP-D-321, Nihon Seimitsukagaku Co., Ltd., Japan; Max. flow rate of 17.4 ml/min)를 중심으로 구성된다. Debinding vessel(가로 10 cm, 세로 11 cm, 높이 18 cm, 내부용적 300 cc)은 세라믹 사출성형체를 쉽게 넣고 뺄 수 있도록 윗부분에 개폐구를 만들었고 반응기의 앞면과 뒷면에 유리를 설치하여 debinding 과정에서 발생할 수 있는 결합의 여부를 관찰할 수 있도록 하였다. 반응기 내부의 압력은 압력변환기(SENSOTEC, THE/0743-06TJA)와 digital indicator (SENSOTEC, L20000WM1)를 사용하였으며 dead weight gauge(NAGANO KEIKI PD 12)로 보정하여 오차 범위를 0.01 MPa로 유지시켰다. 제거된 바인더(paraffin wax)와 이산화탄소는 back pressure regulator (TESCOM, 26-1722-24)를 통해 시스템의 압력이 일정하게 유지되면서 분리기로 배출된다. 분리기에서 바인더를 함유한 유체는 용해력을 상실하게 되어 바인더와 이산화탄소는 분리하게 된다. 바인더는 분리기에 모이게 되고 배출되는 이산화

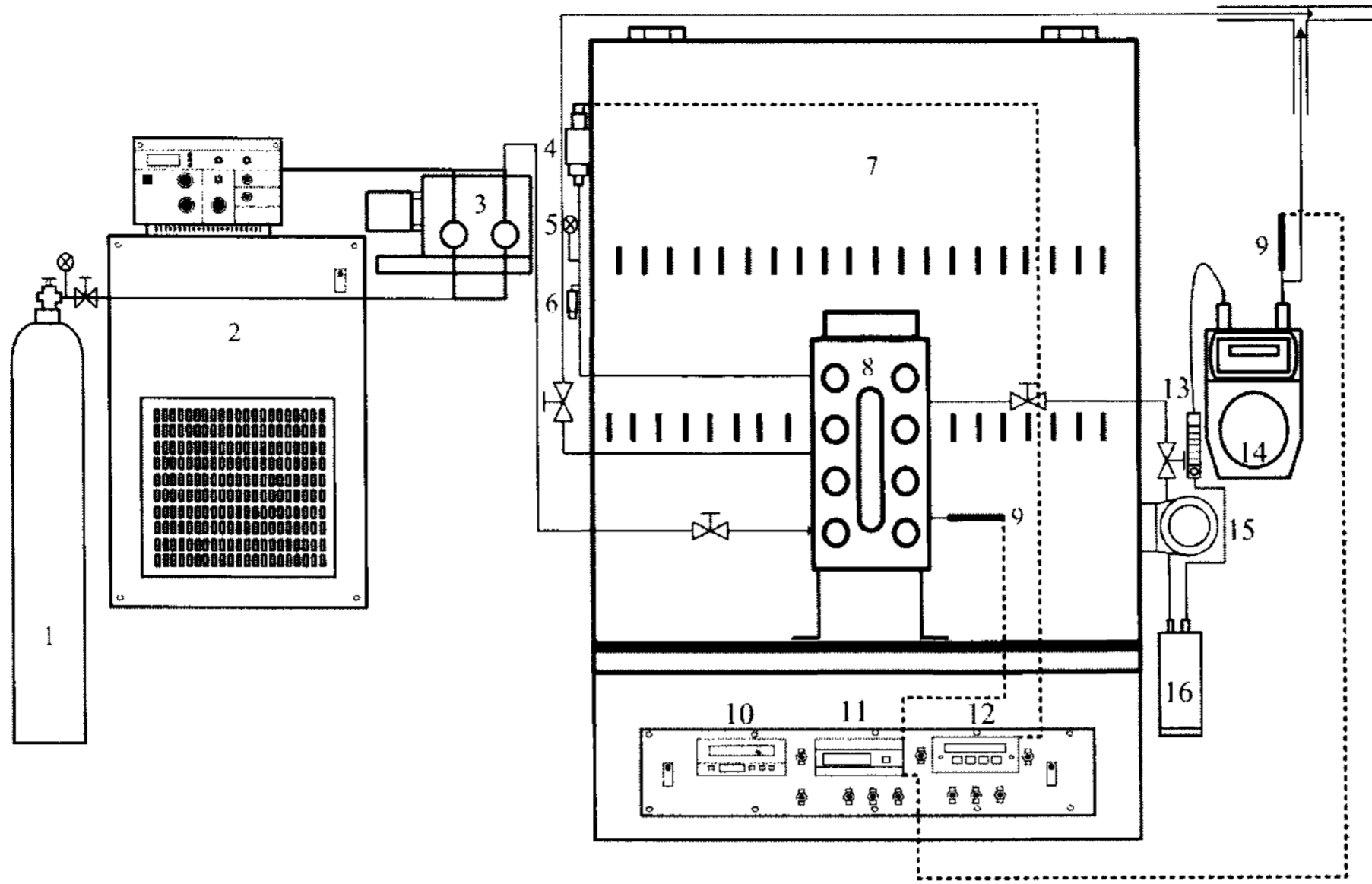


Figure 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

- |                              |                           |                              |
|------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| 1 : CO <sub>2</sub> Cylinder | 2 : Cooling circulator    | 3 : High pressure pump       |
| 4 : Pressure transducer      | 5 : Second pressure gauge | 6 : Rupture                  |
| 7 : Air bath                 | 8 : Debinding vessel      | 9 : Thermocouple             |
| 10 : Heating controller      | 11 : Temperature gauge    | 12 : Pressure gauge          |
| 13 : Rotameter               | 14 : Dry gas meter        | 15 : Back pressure regulator |
| 16 : Separator               |                           |                              |

탄소의 유량은 rotameter로 측정하였다. 바인더가 제거된 사출성형체의 무게는 정밀저울(OHAUS, E04130)을 이용하여 10<sup>-3</sup> g까지 측정하였다.

### 3. 결과 및 검토

#### 3.1. 초임계이산화탄소

먼저 압력의 영향을 살펴보았다. Figure 3은 파라핀왁스의

제거에 대한 압력의 영향을 보여준다. 온도는 348.15 K으로 하였고 이산화탄소의 유량은 1 L/min으로 고정하였다. 압력은 15, 20, 25 MPa로 변화시켰다. Figure 3의 결과를 보면 압력이 증가함에 따라 파라핀왁스의 제거율이 증가함을 알 수 있다. 압력이 25 MPa인 경우 약 40분 경과 후 파라핀왁스가 거의 제거되었다. 압력이 증가할수록 용매인 이산화탄소의 밀도가 증가하게 되어 파라핀왁스를 용해할 수 있는 능력이 증가하였기 때문이다.

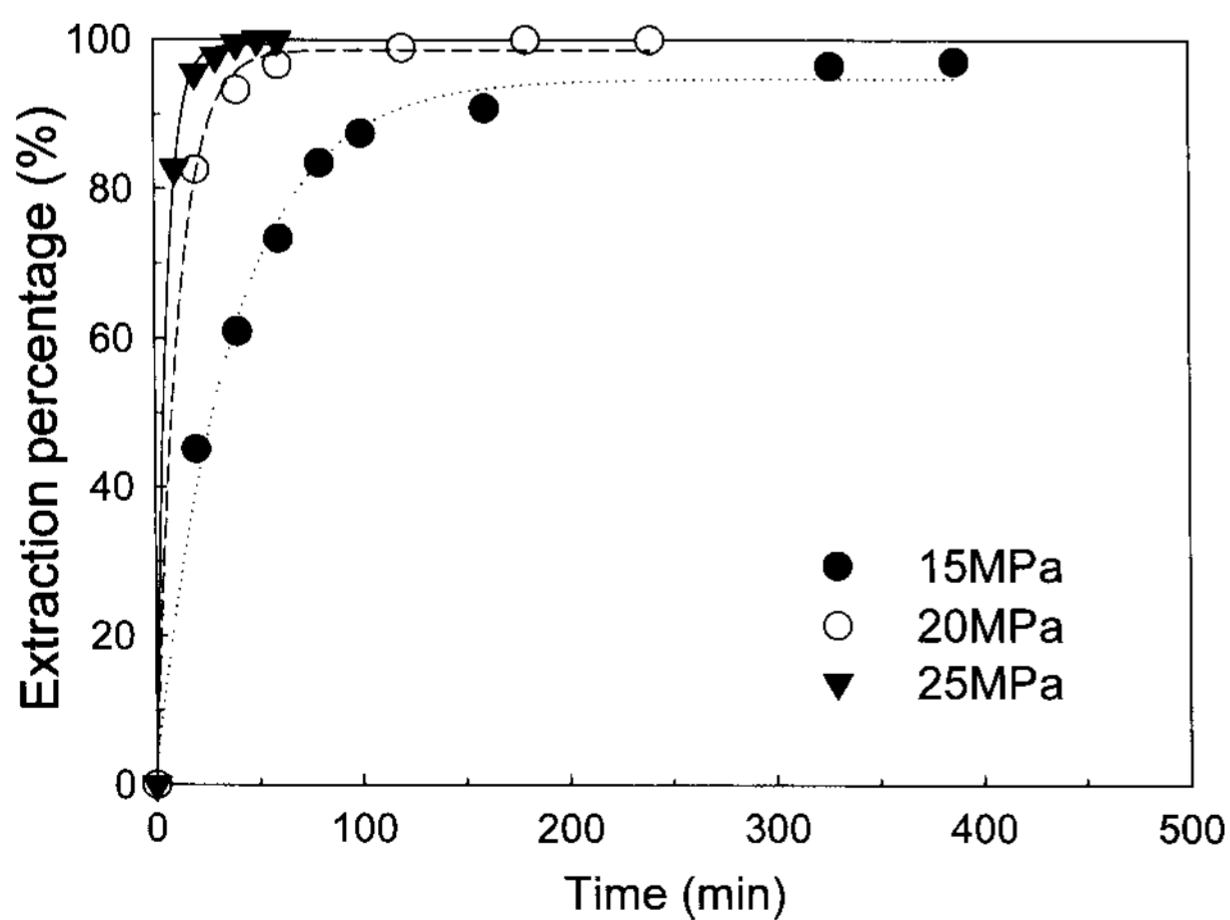


Figure 3. Effect of the pressure on the removal of paraffin wax at 348.15 K. The flow rate of carbon dioxide was 1 L/min.

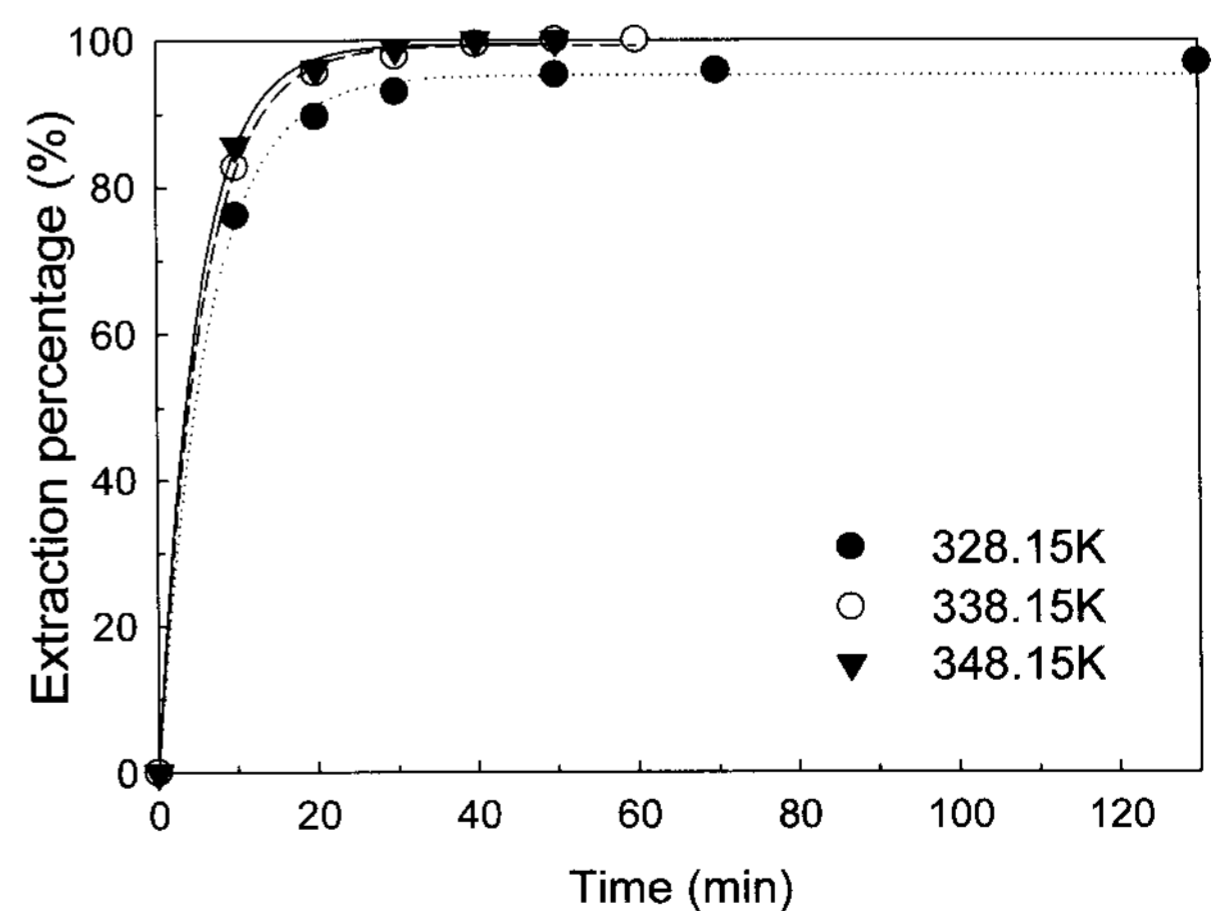


Figure 4. Effect of the temperature on the removal of paraffin wax at 25 MPa. The flow rate of carbon dioxide was 1 L/min.

Figure 4는 파라핀왁스의 제거에 대한 온도의 영향을 보여 준다. 압력은 25 MPa로 하였고 이산화탄소의 유량은 1 L/min으로 고정하였다. 온도는 328.15, 338.15, 348.15 K으로 변화시켰다. 328.15 K에서는 파라핀왁스가 완전히 제거되지 않았으나 338.15 K 이상의 온도에서는 약 40분 후에 완전히 제거되었다. 파라핀왁스의 녹는점은 329.15 K이다. Figure 4의 결과에 의하면 파라핀왁스의 녹는점 이하에서는 파라핀왁스를 완전히 제거할 수 없었지만, 녹는점 이상에서는 온도의 증가와 상관없이 파라핀왁스를 완전히 제거할 수 있었다. 따라서 온도는 파라핀왁스의 녹는점을 기준으로 선정할 수 있다.

Figure 5는 파라핀왁스의 제거에 대한 이산화탄소의 유량 변화의 영향을 보여준다. 온도와 압력은 각각 348.15 K과 25 MPa로 고정시켰고 이산화탄소의 유량을 0.5 L/min부터 1.25 L/min까지 증가시켰다. 이산화탄소의 유량이 증가함에 따라 초기 파라핀왁스의 제거율이 증가하였다. 1.0 L/min 유량 이상에서는 약 40분 후에 파라핀왁스가 거의 제거되었다. 이산화탄소의 유량이 1.0 L/min 이상일 경우는 유량 증가에 대한 효과를 찾아볼 수 없었다. 따라서 파라핀왁스를 제거하기 위하여 이산화탄소의 유량을 필요 이상으로 증가시킬 필요가 없음을 확인할 수 있었다.

3.2. 초임계이산화탄소 + 공용매

세라믹 사출성형공정의 바인더제거 과정에서 온도와 압력이 높을수록 에너지 소비가 증가하여 공정비용이 많이 들게 된다. 또한 운전시간을 단축시키는 문제도 비용절감을 위해서 중요하다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 초임계이산화탄소에 공용매를 첨가하였다. 공용매로는 프로판을 사용하였다.

3.2.1. 이성분 혼합유체의 임계점 계산

이성분 혼합유체의 임계점에 관한 연구는 Prausnitz[7], Kreglewski[8], Sandler[9] 등에 의해서 보고된 바 있고, 본 연구에 사용된 프로판과 CO<sub>2</sub>와 같은 비극성 물질에 관한 임

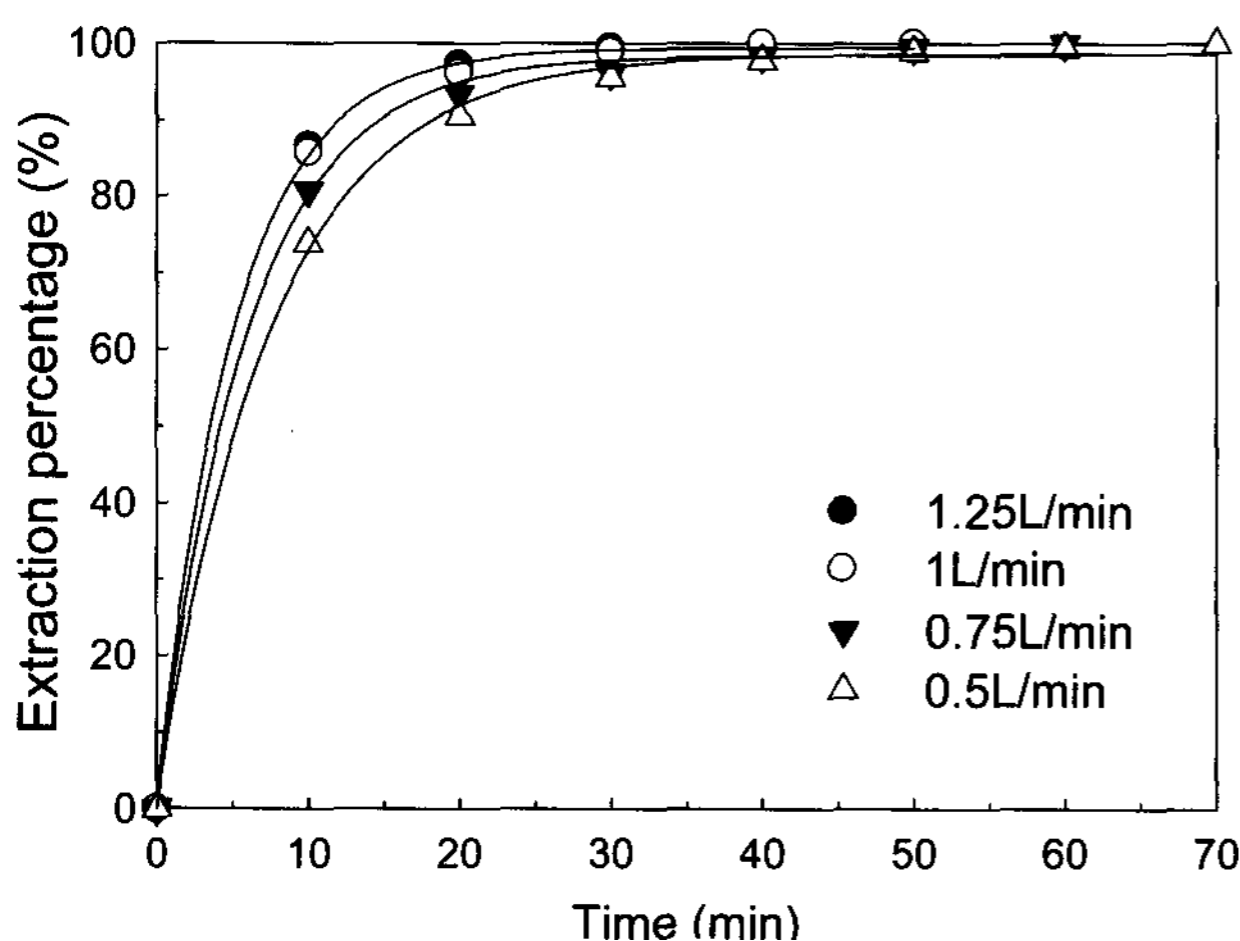


Figure 5. Effect of the flow rate of CO<sub>2</sub> on the removal of paraffin wax at 348.15 K and 25 MPa.

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

Properties	Carbon dioxide	Propane
Chemical formula	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Molecular weight, M (g/mol)	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, ω	0.225	0.152

계점 계산에 대해서는 Prausnitz[7]등에 의해서 구체적으로 연구되었다.

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

$$T_{ct} = \theta_1 T_{c1} + \theta_2 T_{c2} + 2\theta_1 \theta_2 \tau_{12} \tag{1}$$

여기서

$$\theta_i = \frac{x_i v_{ci}^{2/3}}{\sum x_i v_{ci}^{2/3}} \tag{1a}$$

식(1)에서 correlating parameter τ<sub>12</sub>는 실험값으로 구해지며, CO<sub>2</sub> + propane의 경우는 -42.038이다[11].

이성분 혼합유체의 임계부피계산은 위의 임계온도와 유사한 방법으로 구할 수 있다.

$$V_{ct} = \theta_1 V_{c1} + \theta_2 V_{c2} + 2\theta_1 \theta_2 v_{12} \tag{2}$$

여기서도 correlating parameter v<sub>12</sub>는 실험값으로 구할 수 있으며, CO<sub>2</sub> + propane의 경우 -42.038이다[10].

이성분 혼합유체의 임계압력 계산은 Redlich-Kwong 방정식을 사용한다. Redlich-Kwong 방정식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

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

상수 a, b는 T<sub>c</sub>, P<sub>c</sub>와 관계 있는 값이고, 혼합유체에 대해서는 mixing rule을 적용하여 다음과 같이 표현된다.

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

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

여기서

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

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

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

$$T_{c_{ij}} = \sqrt{T_{c_{ii}} T_{c_{jj}}} (1 - k_{ij}) \quad (6d)$$

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  $\kappa_{ij}$ 는 0.1이다[10]. Figure 6은 위의 Redlich-Kwong 방정식을 이용하여 계산한 CO<sub>2</sub> + propane의 critical locus를 나타낸 그래프이다. Figure 6에서 알 수 있듯이 본 연구에서의 조건은 CO<sub>2</sub> + propane의 초임계 영역을 충분히 만족시키는 조건임을 알 수 있다. 식에 의해서 계산된  $P_{cT}$  값은 Katz[10]의 실험값과 비교할 때 평균편차가 6.5%를 나타내어 비교적 잘 맞다고 할 수 있다.

### 3.2.2. 프로판 첨가의 영향

Figure 7은 초임계이산화탄소를 이용한 파라핀왁스 제거

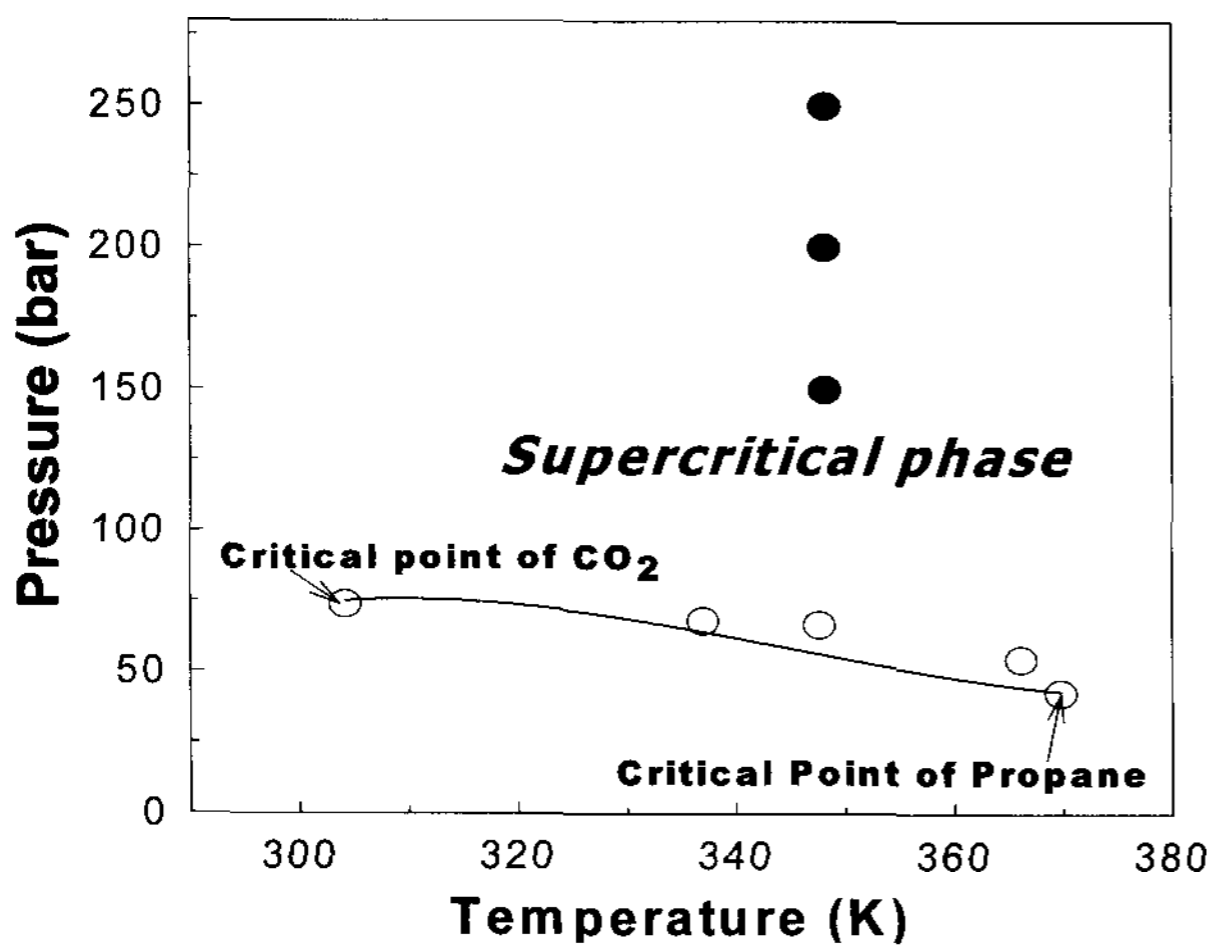


Figure 6. Critical locus for the binary mixture of CO<sub>2</sub> + propane (○ = data of Ref [10] ; ● = experimental condition of this work ; — = predicted).

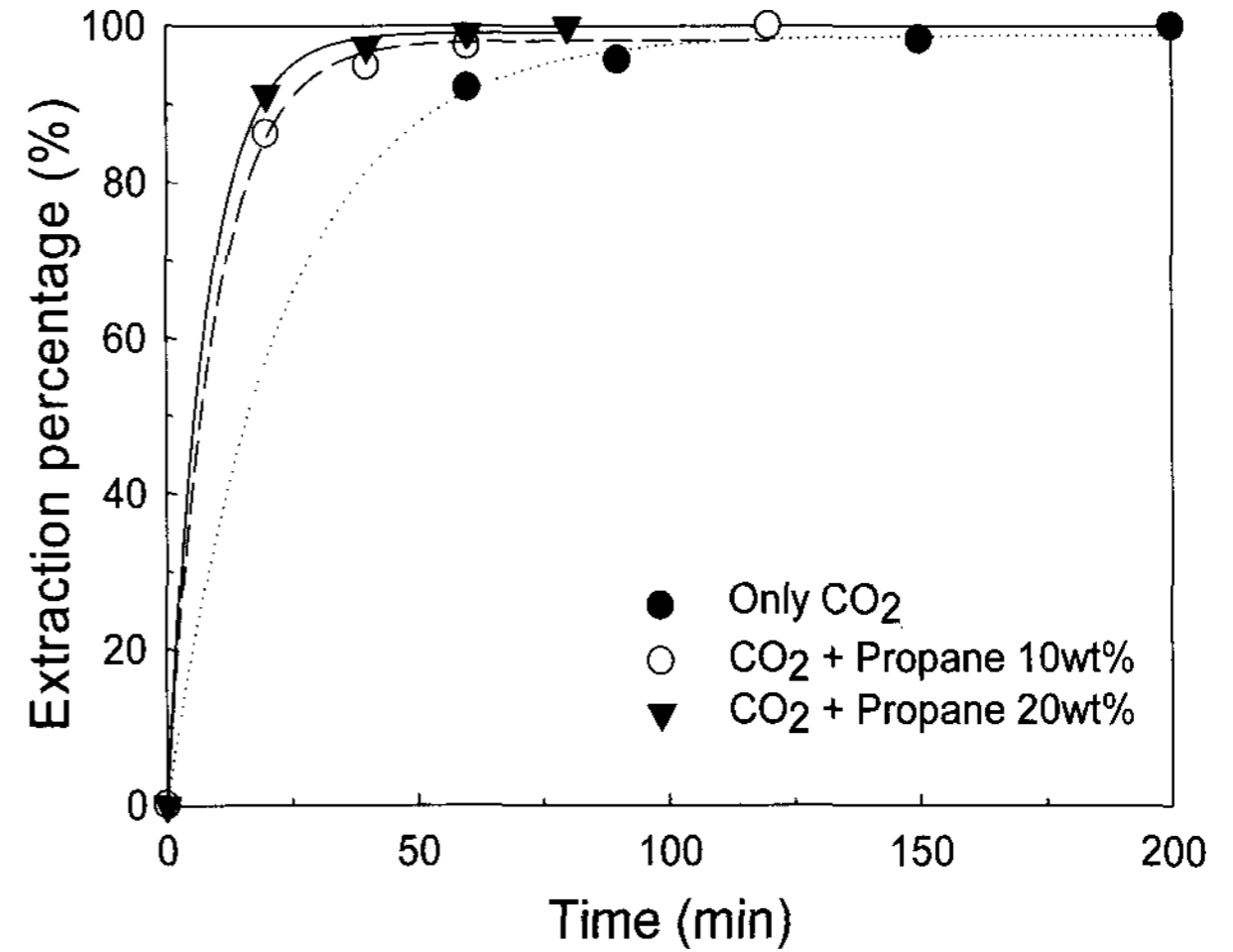


Figure 7. Effect of the co-solvent on the removal of paraffin wax at 338.15 K and 20 Mpa. The flow rate of carbon dioxide was 1 L/min.

에서 프로판 첨가의 영향을 보여준다. 온도와 압력은 각각 338.15 K과 20 MPa로 고정시켰고 이산화탄소 유량은 1 L/min으로 하였다. 이산화탄소만을 사용했을 경우 약 200분 경과 후에 파라핀왁스가 완전히 제거되었으나 프로판을 공용매로 첨가하였을 때, 제거시간이 크게 단축되었다. 프로판을 20wt% 첨가하였을 경우 약 80분만에 파라핀왁스가 완전히 제거되어 제거시간을 절반 이상 단축할 수 있었다.

## 4. 결 론

세라믹 사출성형 공정에서 바인더로 사용되는 파라핀왁스를 제거하기 위하여 초임계이산화탄소를 사용하였다. 온도는 328.15 - 348.15 K, 압력은 15 - 30 MPa 범위에서 조절하였으며, 이산화탄소의 유속을 변화시켜가면서 파라핀왁스의 제거율을 측정하였다. 파라핀왁스의 제거율은 압력의 증가에 비례하였다. 파라핀왁스의 녹는점인 329.15 K 이상의 온도일 때 파라핀왁스의 제거가 효과적이었고 더 높은 온도에서는 더 이상의 효과가 없었다. 이산화탄소의 유량의 증가에 따라 파라핀 제거율이 향상되었지만 어느 양 이상이 되면 더 이상 효과가 없었다. 따라서 특정한 바인더 제거공정 조건에서 최적의 이산화탄소 유량을 조사하는 것은 비용 절감을 위해서 중요하다. 파라핀왁스를 보다 더 효과적으로 제거하기 위해 프로판을 공용매로 사용하였다. 초임계이산화탄소에 프로판을 첨가했을 경우 제거율이 향상되었으며, 사출성형체의 구조나 모양에 어떠한 변화도 없이 파라핀왁스를 완전하게 제거할 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 산업자원부/에너지관리공단 프로젝트형 사업 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 사용 기호

- a : Energy parameter in Redlich-Kwong EOS  
( $K^{1/2} \text{ bar cm}^6/\text{gmole}^2$ )  
 b : Size parameter in Redlich-Kwong EOS ( $\text{cm}^3/\text{gmole}$ )  
 P : Pressure (MPa)  
 R : Gas constant  
 T : Temperature (K)  
 v : Molar volume ( $\text{cm}^3$ )  
 x : Mole fraction

#### 그리스 문자

- $\theta$  : Surface fraction  
 $\kappa$  : Interaction parameter in Redlich-Kwong EOS  
 $\Omega$  : Dimensionless constant  
 $\omega$  : Acentric factor

#### 아래첨자

- 1 : Component 1  
 2 : Component 2  
 c : Critical condition

### 참고문헌

1. Ricardo, V. B., "Ceramic Injection Moulding: Influence of Specimen Dimensions And Temperature on Solvent Debinding Kinetics," *J. Mater. Process. Tech.*, **160**, 213-220 (2005).
2. Loh, N. H., Tor, S. B., and Khor, K. A., "Production of Metal Matrix Composite Part by Powder Injection Molding,"

*J. Mater. Process. Tech.*, **108**, 398 - 407 (2001).

3. Liu, D. M., and Tseng, W. J., "Influence of Debinding Rate, Solid Loading And Binder Formulation on the Green Microstructure And Sintering Behaviour of Ceramic Injection Mouldings," *Ceram. Int.*, **24**, 471-481 (1998).
4. Tseng, W. J., and Hsu, C. K., "Cracking Defect And Porosity Evolution During Thermal Debinding in Ceramic Injection Molding," *Ceram. Int.*, **25**, 461-466 (1999).
5. Krug, S., Evans, J. R. G., and Maat ter J. H. H., "Residual Stresses And Cracking in Large Ceramic Injection Mouldings Subjected to Different Solidification Schedules," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 2535-2541 (2000).
6. Yang, W. W., Yang, K. Y., Wang, M. C., and Hon M. H., "Solvent Debinding Mechanism for Alumina Injection Molded Compacts with Water-Soluble Binders," *Ceram. Int.*, **29**, 745-756 (2003).
7. 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).
8. Kreglewski, A., and Kay, W. B., "The Critical Constants of Conformal Mixtures," *J. Phys. Chem.*, **73**(10), 3359-3366 (1969).
9. Castier, M., and Sandler, S. I., "Critical Points with the Wong-Sandler Mixing Rule-II. Calculations with a Modified Peng-Robinson Equation of State," *Chem. Eng. Sci.*, **52**(20), 3579-3588 (1997).
10. Poettmann, F. H., and Katz, D. L., "Phase Behavior of Binary Carbon Dioxide-Paraffin Systems," *Ind. and Eng. Chem.*, **37**(9), 847-853 (1945).