



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0062867
(43) 공개일자 2021년06월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 35/634 (2006.01) B33Y 70/00 (2020.01)
B33Y 80/00 (2015.01) C04B 35/626 (2006.01)
C04B 35/63 (2006.01) C04B 35/638 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C04B 35/634 (2013.01)
B28B 1/001 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0151056

(22) 출원일자 2019년11월22일

심사청구일자 2019년11월22일

(71) 출원인

창원대학교 산학협력단

경상남도 창원시 의창구 창원대학교로 20(퇴촌동)

(72) 발명자

정연길

경상남도 창원시 성산구 동산로 115, 118동 606호(상남동, 대동아파트)

이재현

서울특별시 강동구 고덕로62길 76, 5동 303호 (명일동, 우성아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인현문

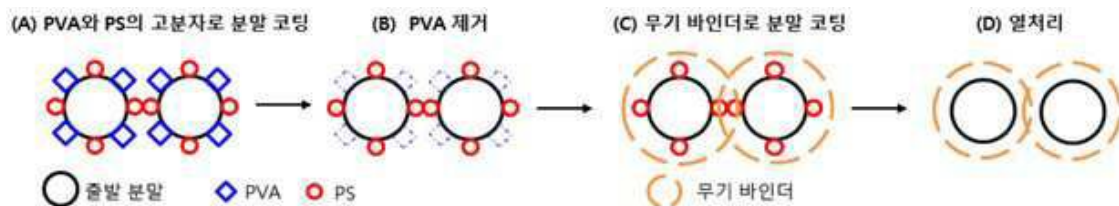
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 압출형 3D 프린터용 세라믹 코어 슬러리 조성물 및 제조 공정

(57) 요약

본 발명은 압출형 3D 프린터를 이용하여 세라믹 코어를 제작하기 위한 출발 슬러리 및 세라믹 코어 제조 공정에 관한 것으로 세라믹 코어의 특성 향상을 위해 용해성이 다른 이종의 고분자 화합물들을 유기 바인더로 사용하여 성형체를 제작함으로써 무기 바인더의 코팅효율을 높일 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

B33Y 70/00 (2013.01)

B33Y 80/00 (2013.01)

C04B 35/62655 (2013.01)

C04B 35/6316 (2013.01)

C04B 35/638 (2013.01)

C04B 2235/6026 (2013.01)

(72) 발명자

김은희

경상남도 창원시 성산구 상남로 37, 1009호 (상남동)

최현희

부산광역시 사하구 감천로139번가길 44-4(감천동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20172020108530

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 3D 프린팅 기반 4 mm 유로를 갖는 450 mm급 임펠러 제작용 세라믹 중자 제작 및 실용화 기술 개발

기 여 율 1/3

과제수행기관명 (주)진성정밀금속

연구기간 2019.01.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018R1A5A6075959

부처명 미래창조과학부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 선도연구센터지원사업

연구과제명 메카트로닉스 융합 부품 소재 연구센터

기 여 율 1/3

과제수행기관명 창원대학교 산학협력단

연구기간 2018.09.01 ~ 2021.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20194030202450

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 에너지인력양성사업

연구과제명 가스터빈 고온부품 고효율화 융복합 연구 및 인력양성 고급트랙

기 여 율 1/3

과제수행기관명 창원대학교 산학협력단

연구기간 2019.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

유기 바인더로서 특성이 서로 다른 두 종류 이상의 고분자 화합물을 이용하는 3D 프린터용 슬러리 제조 방법.

청구항 2

세라믹 출발 입자를 서로 특성이 다른 고분자 화합물들인 유기 바인더 1과 유기 바인더 2로 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계;

상기 슬러리를 이용하여 3D 프린터로 코어 성형체를 제작하는 단계;

유기 바인더 1 및 2 중 한 종류의 유기 바인더를 제거하는 단계;

한 종류의 유기 바인더가 제거된 코어 성형체를 무기 바인더에 침지하여 코팅하는 단계;

상기 무기 바인더가 코팅된 성형체를 건조, 및 열처리 하는 단계

를 포함하는, 세라믹 코어 제작방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 무기 바인더는 액상 실리케이트와 금속 알콕사이드를 혼합하여 제작되는 것을 특징으로 하는 세라믹 코어 제작방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 무기 바인더로서 액상 실리케이트 단독으로 사용되는 것을 특징으로 하는 세라믹 코어 제작방법.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 유기 바인더로서 화학적 특성이 상이한 고분자 화합물들을 적용하는 것을 특징으로 하는 세라믹 코어 제작 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 화학적 특성이 상이한 고분자 화합물은 수용성 고분자와 지용성 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 세라믹 코어 제작방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 고분자 화합물은 고상 또는 액상을 사용할 수 있고 점도 제어를 위해 용매에 용해시켜 사용하는 것을 특징으로 하는 세라믹 코어 제작방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

용매의 제거를 위한 건조공정을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 세라믹 코어 제작방법.

청구항 9

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 무기 바인더는 제거된 유기 바인더 위치에 삽입되는 것을 특징으로 하는 세라믹 코어 제작방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항의 제작방법에 따라 제작된 세라믹 코어 제작방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 압출형 3D 프린팅 기술을 적용한 세라믹 코어의 제작에 있어서, 코어의 특성 개선을 위한 코어 슬러리 및 공정 개발에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 3D 프린터로 제작한 세라믹 코어 성형체 제조에 사용되는 유기 바인더로서 용해 특성이 다른 두 종류 이상의 고분자 화합물을 사용함으로써 무기 바인더의 코팅효율을 증대시켜 코어의 특성을 향상시킬 수 있는 슬러리 및 제조 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근에는 금형을 사용하지 않고도 컴퓨터에서 3D 도면을 설계하여 복잡한 형상을 가진 제품을 생산할 수 있는 3D 인쇄 기술이 제안되어 제품의 공정이 단순화되고 생산 시간과 비용이 감소되었다. 그러나 3D 프린터에는 재료의 제한이 있어 세라믹 코어 제작으로의 3D 프린팅 기법의 적용을 위한 새로운 재료와 공정이 개발되었다. 일반적으로 세라믹 코어를 제조하기 위한 3D 프린터로는 Binder Jet and Powder Bed (BJBP) 타입 및 Selective Laser Sintering(SLS) 타입이 개발되었다. 3D 프린터로 제작된 세라믹 성형체는 추가 처리 공정인 소결공정을 거쳐야 주조 공정에 도입될 수 있다. 즉 상용화 3D 프린팅 기술에 의해 제작된 세라믹 코어는 소결 공정을 통한 세라믹 분말 입자들간의 결합에 의해 적절한 강도를 발현하나 소결공정시 수축에 의한 변형을 발생시키고 주조 후 코어의 용출의 어려움을 가진다. 따라서, 이전의 특허에서는 입자간의 소결반응이 일어나지 않으면서 코어의 강도를 향상시키기 위해 새로운 유기-무기 전환 공정이 제안되었다. 유기-무기 전환 공정이 적용된 세라믹 코어의 제작공정은 다음 단계로 구성된다:

[0004] (1) 출발 입자를 유기 바인더와 혼합,

[0005] (2) 3D 프린터를 통한 샘플 제조,

[0006] (3) 무기 바인더 용액에 침지,

[0007] (4) 80℃에서 건조 (건조 동안 졸-겔 반응에 의한 가수 분해 및 축합) 및

[0008] (5) 1000℃에서의 열처리.

[0009] 이 때 열처리 공정에서 무기 바인더가 유리상으로 전환됨으로써 코어의 강도를 유도하며 완전한 용출성을 가지게 한다. 따라서 무기 바인더의 코팅 효율 및 유리화는 세라믹 코어의 강도 및 용출성에 직접적인 영향을 미치기 때문에 세라믹 코어 입자로의 무기 바인더 침투는 코어의 특성에 중요한 영향을 미친다. 따라서 본 발명에서는 화학적 특성이 다른 두 종류 이상의 고분자 화합물을 유기 바인더로 사용하여 그 중 하나의 고분자 화합물을 무기 바인더 침지 전 용해시켜 세라믹 분말에 대한 무기 바인더의 코팅효율을 높여 세라믹 코어의 압출형 3D 프린터로의 적용성을 높이고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 상용 3D 프린팅 기술은 사용되는 분말의 종류 및 크기, 바인더의 종류가 프린터에 따라 규격화되어 있어서 세라

믹 코어의 특성을 제어할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 이에 본 발명에서는 출발분말과 바인더가 제한적이지 않는 압출형 3D 프린터를 이용하여 세라믹 코어를 제조할 수 있게 하기 위한 세라믹 재료 및 공정을 제공하는 것이다. 상세하게는 세라믹 코어의 제작에 있어서 압출형 3D 프린팅 기법의 적용을 위해 화학적 특성이 상이한 이종(異種)의 고분자 화합물을 동시에 사용하여 3D 프린터로 성형체를 형성시킨 후 하나의 고분자 화합물을 제거하고 무기 바인더에 침지시킴으로써 무기 바인더의 코팅효율, 즉 코팅되는 양을 늘려서 열처리 (소성공정) 시 입자간에 형성되는 유리질의 양을 증가시키고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위해, 즉 본 발명은 압출형 3D 프린터로 제작된 세라믹 코어의 특성을 향상시키기 위해 상용 3D 프린터의 성형체 제조에 사용되는 유기 바인더를 화학적 특성이 다른 이종(異種)의 고분자 화합물을 사용하고 그 중 하나의 고분자 화합물을 용해시켜 그 위치에 무기 바인더를 대체함으로써 코팅효율과 유리질 생성 효율을 높여 세라믹 코어의 강도 특성을 높이는 것을 기술적 특징으로 하고 있다.
- [0014] 구체적으로, 본 발명의 세라믹 코어의 제조방법은 하기 단계들을 포함할 수 있다:
- [0015] 세라믹 출발 입자를 특성이 다른 두 종류 이상의 유기 바인더와 혼합하는 단계;
- [0016] 3D 프린터로 코어 성형체를 제작하는 단계;
- [0017] 유기 바인더 중 한 종류를 제거하는 단계;
- [0018] 한 종류의 유기 바인더가 제거된 코어 성형체를 무기 바인더에 침지하여 코팅하는 단계;
- [0019] 상기 무기 바인더로 코팅된 성형체를 건조, 및 열처리 하는 단계를 포함하는 세라믹 코어 제작방법을 제공한다.
- [0020] 상기 세라믹 출발 입자는 실리카, 알루미나, 물라이트 및 지르콘 플라워 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0021] 상기 유기 바인더는 화학적 특성이 다른 두 종류 이상의 고분자 화합물을 사용하는 것으로 한다. 예를 들면 지용성 및 수용성 고분자 화합물을 이용한다.
- [0022] 고분자 화합물은 고상 또는 액상 고분자를 사용할 수 있으며 점도를 낮추기 위해 용매를 사용할 수 있다. 이를 위해서 3D 프린터에 의한 코어 성형체 제조 전 용매를 제거하기 위한 70 내지 120℃의 건조 공정을 더 포함할 수 있다.
- [0023] 무기 바인더는 고온에서 유리질로 전환될 수 있는 액상의 전구체를 사용한다.
- [0024] 상기 열처리 단계는 주조 시 강도 발현을 위해 유리질이 생성되는 1000℃ 이상 1200℃ 이하에서 하는 것이 적합하다.
- [0025] 상기 열처리 시간은 1시간 내지 3시간 이내로 하는 것이 적합하다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명은 기존의 상용 3D 프린터의 규격화된 소재의 제한을 탈피하여 세라믹 코어의 요구에 적합한 제작이 가능한 압출형 3D 프린팅 기술을 향상시킬 수 있다.
- [0027] 기존 세라믹 코어의 성형에 사용되던 유기 바인더에서 벗어나 특성이 다른 두 종류 이상의 고분자 화합물을 사용하여 성형체의 성형강도를 제어할 수 있다.
- [0028] 무기 바인더의 코팅 효율을 증대시켜 3D 프린터로 제작된 세라믹 코어의 소성강도를 강도를 증진시킬 수 있다.
- [0029] 또한, 압출형 3D 프린터로 세라믹 코어를 제작하는 것은 기존의 장비 의존성 및 공정 조건 변수 등의 한계성을 극복하여 바이오, 방위산업, 우주항공 등 다양한 산업분야로의 적용성 확대가 가능 할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은, 본 발명에 실시예에 사용되는 세라믹 출발입자의 형상, 크기이다.

도 2는, 본 발명의 실시예에 적용된 고분자 화합물의 분자구조를 나타낸 것이다.

도 3는, 본 발명의 실시예에 따른 3D 프린터가 적용된 세라믹 코어의 제조 공정을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 세라믹 코어 제조 공정 개념도이다.

도 5는, 본 발명의 비교예에 따라 제작된 코어 시험편의 성형강도 및 소성강도를 측정한 결과 그래프이다.

도 6은, 본 발명의 실시예에 따라 제작된 코어 시험편의 성형강도 및 소성강도를 측정한 결과 그래프이다.

도 7는, 본 발명의 실시예에 따라 제작된 코어 시험편의 열처리 전/후 전자현미경 사진을 나타낸 것이다.

도 8은, 본 발명의 실시예에 따라 제작된 코어 시험편의 미세구조를 이용한 기공도 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예를 상세히 설명한다.
- [0033] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0034] 본 발명은 세라믹 코어 제작에 압출형 3D 프린팅 기법을 적용하여 코어의 특성을 개선할 수 있는 출발 슬러리 및 제조공정을 제공하기 위해 다음과 같은 단계를 포함한다.
- [0035] 세라믹 출발 입자를 서로 특성이 다른 고분자 화합물들인 유기 바인더 1과 유기 바인더 2로 혼합하는 단계; 3D 프린터로 코어 성형체를 제작하는 단계; 유기 바인더 1 및 2 중 한 종류의 유기 바인더를 제거하는 단계; 한 종류의 유기 바인더가 제거된 코어 성형체를 무기 바인더에 침지하여 코팅하는 단계; 상기 무기 바인더로 코팅된 성형체를 건조, 및 열처리 하는 단계를 포함하는 세라믹 코어 제작방법을 제공한다.
- [0036] 세라믹 출발입자는 다양한 크기의 실리카, 알루미나, 물라이트 및 지르콘 플라워 등의 세라믹 분말 중 세라믹 코어의 형상 및 특성에 적합하게 하나 또는 그 이상의 혼합물로 사용 가능하다.
- [0037] 상기 유기 바인더로 사용되는 고분자 화합물들은 화학적 특성이 상이한 고분자로 예를 들어 유기 바인더 1은 수용성인 폴리 비닐 알콜 등을 사용할 수 있고, 유기 바인더 2는 불용성으로 폴리스티렌, 폴리 에스테르, 폴리 카보네이트 등의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0038] 상기 고분자 화합물은 고상 및 액상을 사용할 수 있고 점도 제어를 위해 각각 고분자의 종류에 적합한 용매에 용해시켜 사용할 수도 있다. 용매는 물, 알코올, 아세톤, 헥산, 에틸에테르, 벤젠 등 용매를 사용한다. 이때는 용매의 제거를 위해 성형체 제조 후 건조공정을 포함할 수 있다. 건조 조건은 사용되는 용매에 따라 다르게 한다.
- [0039] 상기 유기 바인더1과 2가 혼합되어 3D 프린터로 성형된 세라믹 코어는 용매에 침지시켜 하나의 유기 바인더를 제거한다. 이때 적용되는 용매는 친수성 유기 바인더 제거할 경우에는 일반적으로 물을 사용하며, 소수성 유기 바인더를 제거할 시는 사용되는 유기 바인더의 종류에 따라 다른 유기 용매를 사용한다. 이후 사용된 용매의 제거를 위해 건조공정을 거치며 건조 온도 및 시간은 사용되는 용매의 종류에 따라 변화된다.
- [0040] 상기 사용되는 무기 바인더는 실리카 전구체 및 금속 알콕사이드의 혼합물, 또는 실리카 전구체 단독으로 사용할 수 있다.
- [0041] 무기 바인더는 상기 압출형 3D 프린터에 의해 제작된 성형체에서 고분자 화합물이 제거된 위치에 삽입되거나 제거되지 않은 고분자의 표면에 코팅된다. 특히, 고분자 화합물이 제거된 공간에 삽입된 무기 바인더에 의해 생성된 유리질에 의해 입자간 결합성이 향상되어, 세라믹 코어의 강도 및 용출 특성을 증대시킨다.
- [0043] 상기 열처리 온도는 사용되는 무기 바인더의 녹는점보다 낮은 온도에서 하며 원하는 결정상의 생성온도에서 하는 것이 코어의 특성향상에 효과적이다.
- [0044] 도 1은 본 발명의 실시예에 사용된 세라믹 코어의 출발 입자의 형상 및 크기를 나타낸 것으로, 물라이트 비드를 사용하였다.

[0045] 도 2는 본 발명의 실시예의 유기 바인더에 적용된 고분자 화합물의 분자구조를 나타낸 것으로 본 발명에서는 수용성 고분자로는 폴리 비닐알콜, 지용성 고분자로는 폴리스티렌을 사용하였다.

[0046] 이하에서는 이중의 고분자 화합물을 유기 바인더로 사용하는 3D 프린터 적용 세라믹 코어의 새로운 제조 공정을 도 3 및 4를 참조하여 구체적으로 설명하고자 한다.

[0048] [실시예]

[0049] 250 μ m의 물라이트 비드, 및 폴리 비닐알콜 (PVA, 수용성)과 폴리스티렌 (PS, 지용성)의 유기 바인더를 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 비율로 혼합하여 압출형 3D 프린터용 출발 슬러리를 준비하고, 이를 사용하여 코어 성형체를 제작하였다. 제작된 성형체는 80 °C에서 한 시간 동안 건조시켰다. 이 후 성형체를 물에 담구어 폴리 비닐알콜을 물에 용해시킨 후 다시 건조 과정을 수행한 후 표 2에 나타낸 테트라에틸오쏘실리케이트(TEOS)와 소듐에톡사이드(NaOMe)의 혼합 무기 바인더 전구체 용액에 침지 시켰다. 이 후 건조과정에서 전구체 분자 간 가수분해 및 축합반응으로 인해 무기 바인더 전구체는 겔화되고 생성되는 물과 에탄올이 증발되었다. 이후, 열처리 과정을 거쳐 세라믹 코어가 제작되었다. 열처리 시 폴리스티렌은 분해되고 무기 바인더에 의한 유리질이 생성되었다. 실시예 1, 2는 각 고분자 화합물의 함량에 따른 분류이다.

[0051] [표 1]

샘플	Bead (vol%)	PS (vol%)	PVA (vol%)
실시예 1	55	22.5	22.5
실시예 2	60	20	20

[0054] [표 2]

TEOS (wt% (mol%))	NaOMe (wt% (mol%))	Isobutyl alcohol (wt% (mol%))
38(0.18)	56(1.5)	6(0.08)

[0057] [비교예]

[0058] 비교예는 상용 3D 프린터를 사용하여 제작된 세라믹 코어 성형체를 이용하는 것으로 성형체 제작 후의 공정은 실시예와 같다. 170 μ m의 퀴츠 실리카 분말과, 유기 바인더로서 푸란 수지를 사용하는 Binder Jet and Powder Bed (BJPB) 프린터를 사용하였다.

[0060] 도 5는 비교예로서 상용 프린터로 제작된 세라믹 코어 시험편의 성형강도(열처리 전)와 소성강도(열처리 후)를 측정한 것으로 열경화성 수지인 가교형의 푸란 수지의 함량이 약 40%를 차지하고 있어 상대적으로 성형강도는 가장 우수하였으나, 무기 바인더의 적용 시 높은 유기 바인더의 함량으로 인해 열처리 후 완전히 붕괴되어 소성강도에 의한 무기 바인더의 효과를 상쇄해버리고 있다. 이에 반해, 비교예와 유사한 함량의 유기 바인더가 첨가된 실시예의 경우 열가소성 수지의 고분자 화합물을 첨가함에 따라 성형강도는 비교예에 비해 낮지만, 한 종류의 고분자 화합물이 제거된 공간에 삽입된 무기 바인더의 의한 유리질에 의해 열처리 후 붕괴되지 않는 건전성을 보였다 (도 6). 제작된 세라믹 코어를 주조에 이용하기 위해서는 열처리 과정이 필수적이므로 특성이 다른 두 종류 이상의 유기 바인더의 사용과 무기 바인더의 적용이 합리적임을 알 수 있다.

[0061] 도 7은, 실시예 1, 2의 코어 시험편의 열처리 전/후의 전자현미경 사진으로 열처리 후 입자사이에 유리질 생성

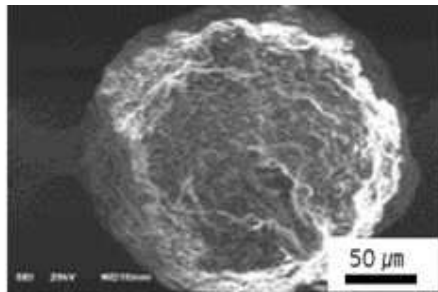
을 확인할 수 있으며, 이는 도 6의 강도 특성 (소성 강도)이 열처리 후 입자 사이에 생성된 유리질에 의한 것임을 알 수 있다.

[0062] 도 8은, 실시예 1, 2의 기공도 분석으로 유기 바인더의 함량이 적은 실시예 2의 시험편의 기공도가 더 적었으며, 무기 바인더의 반응성이 높은 코어의 표면이내부 보다 기공도가 더 적었다. 즉 이것은 코어의 표면에서 무기 바인더의 유리질로의 전환율이 높은 것을 제시하는 것으로 강도는 유지하지만, 높은 용출성을 가지는 것을 시사한다.

[0064] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

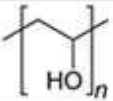
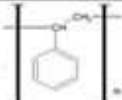
도면

도면1

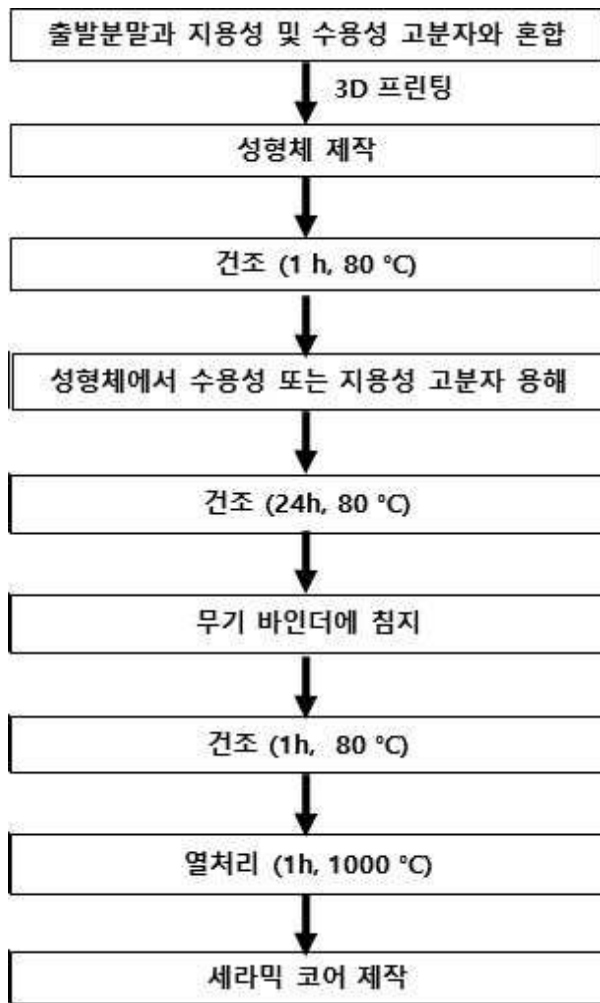


Chemistry	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Particle Size	250 μm
Specific Surface Area	0.0244 m^2/g

도면2

유기 바인더	분자 구조	점도($\text{mPa}\cdot\text{s}$)
PVA		2590
PS		261

도면3



도면4

