



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년12월26일  
 (11) 등록번호 10-0789060  
 (24) 등록일자 2007년12월18일

(51) Int. Cl.

B22C 1/00 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2001-0005548  
 (22) 출원일자 2001년02월06일  
 심사청구일자 2006년02월06일  
 (65) 공개번호 10-2001-0078339  
 (43) 공개일자 2001년08월20일  
 (30) 우선권주장  
 09/499, 121 2000년02월07일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문현  
 EP0887325 A1  
 (뒷면에 계속)

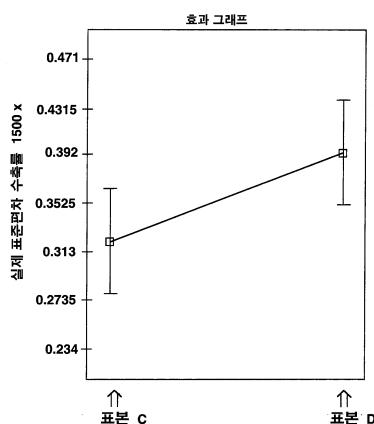
전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김성곤

(54) 세라믹 제품으로부터 휘발 성분을 제거하는 방법 및 그에관련된 공정

**(57) 요 약**

본 발명은 휘발성분 함유 그런 세라믹 제품으로부터 휘발 성분을 실질적으로 전부 제거하는 방법에 관한 것이다. 본 방법은 세라믹 제품을 동결하는 단계; 및 동결된 제품을 동결건조하기에 충분한 시간동안 진공 중에 두는 단계를 포함한다. 종종, 본 제품은 동결건조되는 동안에 가열된다. 본 방법을 사용하여 제품의 휨 경향이 효율적으로 감소된다. 제품은 대개 젤-주조 공정에서 세라믹 슬러리로부터 성형된다. 또한, 본 발명은 인베스트먼트 주조에서 사용되는 세라믹 코어의 제작 방법에 관한 것이다.

**대표도 - 도1**

(56) 선 행 기술 조사 문현  
US05028362 A1  
US 5702542 A  
US 56608872 A  
US 5047181 A  
US 5126082 A  
WO 89/04735 A  
EP 1016639 A  
EP 585183 A  
WO 95/09822 A

---

**특허청구의 범위**

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

( i ) (A) 세라믹 성분, 및 (B) 액체 중의 중합가능한 결합제의 용액을 포함하는 세라믹 슬러리를 제조하는 단계;

( ii ) 슬러리를 제품 형상체의 겔-주조 그린 생성물을 성형하는 단계;

( iii ) 슬러리를 겔화시키는 단계;

( iv ) 겔-주조 그린 생성물을 습도가 높은 조건에서 예비-건조하는 단계;

( v ) 예비-건조 후에 겔-주조 그린 생성물을 동결하는 단계;

( vi ) 동결된 생성물을 진공에 두어 생성물을 동결-건조하는 단계; 및

(vii) 산소-함유 대기에서 겔-주조 그린 생성물을 가열하여 소결된 세라믹 제품을 형성하는 단계를 포함하는, 방향성으로 고화된 공정(eutectic) 초합금 물질의 인베스트먼트 주조(investment casting)에서 코어로 사용하기에 적합한 겔-주조 세라믹 제품을 제조하는 방법.

### 청구항 30

제 29 항에 있어서,

슬러리가 알루미나, 알루미나-알루미늄, 실리카, 지르코니아, 지르콘, 실리카-지르콘, 탄화규소, 질화규소, 산화마그네슘, 및 이들 성분 중 하나 이상을 포함하는 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 물질을 포함하는 방법.

### 청구항 31

제 29 항에 있어서,

슬러리가 알루미나, 알루미늄-알루미나, 지르콘, 및 이들 성분 중 하나 이상을 포함하는 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 물질을 포함하는 방법.

### 청구항 32

제 29 항에 있어서,

슬러리가 물을 포함하는 방법.

### 청구항 33

제 32 항에 있어서,

중합가능한 결합제가 아크릴레이트, 아크릴아미드-기체 단량체, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 방법.

### 청구항 34

제 32 항에 있어서,

겔-주조 슬러리가 해교제 및 가소제로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 성분을 추가로 포함하는 방법.

### 청구항 35

제 29 항에 있어서,

제품이 세라믹 코어인 방법.

### 청구항 36

제 35 항에 있어서,

세라믹 코어가 실리카, 알루미늄-알루미나, 지르콘, 및 이들 성분 중 하나 이상을 포함하는 혼합물로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 물질로부터 성형되는 방법.

### 청구항 37

제 29 항에 있어서,

세라믹 제품의 온도가 단계 (iv) 동안에 빙점으로부터 적어도 20°C의 온도까지 점차 상승되는 방법.

### 청구항 38

제 29 항에 있어서,

세라믹 성분이 슬러리 내에서 20:1 내지 5:2의 알루미나 대 알루미늄 중량비를 갖는 알루미나 및 알루미늄의 혼합물인 방법.

## 청구항 39

제 38 항에 있어서,  
알루미나가 용융(fused) 알루미나인 방법.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <2> 본 발명은 미국 에너지성과의 규정에 따라 완성되었으며, 규정 번호 제 DEAC 05-960R22464 호에 따라 미국 정부는 본 발명에 대한 일부 권리를 가질 수 있다.
- <3> 본 발명은 일반적으로 세라믹 제품에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 세라믹 제품에 액체를 투입하는 기술, 예컨대 겔-주조 기술에 의해 제조된 세라믹 제품을 성공적으로 건조시키는 방법에 관한 것이다.
- <4> 종종 세라믹 제품은 물과 같은 액체 사용을 수반하는 기술에 의해 제조된다. 예로서, 어떤 제품은 세라믹 성분 그 자체(예: 알루미나)를 중합가능한 결합제의 수용액 또는 상기 결합제의 수성/유기용액과 함께 함유하는 세라믹 슬러리로부터 제조될 수 있다. 슬러리는 바라는 형상의 그린(green) 생성물로 성형된 후 가열된다. 가열 단계에서는 용액 중의 액체를 기화시키고, 결합제를 중합시킨다. 계속되는 가열(전형적으로 약 300 내지 1350 °C)은 결합제 그 자체를 기화시키거나 연소시켜 제거한다. 이어서, 그런 생성물은 최종 제품으로 소결된다.
- <5> 이런 유형의 공정 중 특정한 공정은 "세라믹 겔-주조"라 지칭된다. 상기 공정에서는 용매 및 하나 이상의 적절한 단량체를 함유하는 세라믹 슬러리를 압형에 붓는다. 이어서, 단량체를 중합하는 촉매반응에 의해 슬러리가 "겔화"됨으로써, 단단한 고체(때때로 중합체-용매 겔 매트릭스라 불린다)가 된다. 중합된 성분 및 용매는 가열에 의해 쉽게 제거된다. 그러므로, 세라믹 물질의 겔-주조는 예를 들어 배관 재료, 고리, 파이프, 슬리브, 고온 조명 설비, 및 다양한 터빈 엔진 부품과 같은 복잡한 형상을 제작하는데 매우 유용한 공정이다. 상기 물질은 종종 많은 용도에서 중요한 이점을 가지고 있다. 상기 물질은 예를 들어, 성형 가소물보다 훨씬 고온에 대해 내열성이 있고, 많은 금속보다 훨씬 큰 내부식성을 갖는다.
- <6> 그런 세라믹 부분으로부터 신속하게 액체를 제거할 수 있으나, 가끔 심각한 문제점이 발생할 수 있다. 건조 과정에서는 모세관력이 세라믹 입자를 끌어당기기 때문에 제품이 수축되고 훨 수 있다. 액체 함량이 높은 그런 부분이 종종 가장 많이 수축된다. 게다가, 얇은 구획이 보다 두꺼운 구획보다 빨리 건조되기 때문에 얇은 횡단면과 보다 두꺼운 횡단면 둘 다를 포함하는 부분은 균열되거나 비틀리기 쉽다.
- <7> 상기 문제를 최소화하기 위해 여러 기술들이 사용되었다. 예를 들어, 상기 부분을 상대 습도실에서 일정시간동안 매우 천천히 건조시킴으로써 증발 속도를 늦출 수 있다. 상기 부분에 있는 액체가 내부로부터 표면으로 이동한다. 건조가 진행되면서, 습도가 점차 낮아지는 동안 상기 부분의 온도를 점진적으로 높일 수 있어서, 증발 속도와 이동 속도가 적당하게 유지된다. 다른 보조 방법으로, 건조공정 동안 상기 부분을 특수한 지지를 위해 놓아 비틀림을 최소화할 수 있다.
- <8> 그럼에도 불구하고, 그런 세라믹 부분으로부터 휘발성 액체를 제거하는 방법에 있어 추가적인 발전이 필요하다. 건조시간의 연장이 수축 또는 휨을 항상 방지하지는 못한다. 더 나아가서, 연장된 건조시간은 세라믹 제작 공정의 전체 효율을 크게 저하시킬 수 있다.
- <9> 상기 문제점은, 정밀한 치수를 요하며 부피 전체에 걸쳐 많은 다른 횡단면 치수를 포함할 수 있는 부분의 경우에 특히 심각하다. 한 예로서, 금속 주조에서 중공 영역을 한정하는데 쓰이는 세라믹 코어는 종종 슬러리 공정에 의해 만들어진다. 코어는 원하는 금속 주형의 치수에 맞게 정확한 치수로 제조되어야 한다. 이러한 코어(뿐만 아니라 다른 슬러리-유도된 부품)의 제조와 관련된 개선된 기술이 당업에서 환영받을 것이다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<10> 본 발명은, 액체 사용을 수반하는 세라믹 제조 공정에 있어서 휘발 성분의 건조 단계에서 제품의 흡이나 비틀림이 발생하지 않으며, 특히 정밀한 치수를 요하는 부품의 제조에 있어 유용한, 세라믹 제품으로부터 휘발 성분을 제거하는 개선된 방법을 제공하기 위한 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

<11> 본 발명의 주요 양태는 휘발물을 함유한 그린 세라믹 제품 내의 휘발성분을 실질적으로 전부 제거하는 방법에 관한 것이다. 본 방법은 (a) 세라믹 제품을 동결하는 단계; 및 (b) 동결된 제품을 동결건조시키기에 충분한 시간동안 진공 하에 두는 단계를 포함한다.

<12> 세라믹 제품중의 휘발 성분은 종종(그러나 항상은 아니다) 물을 포함한다. 하기 기술된 바와 같이, 개개의 휘발 성분의 유형은 세라믹 제품이 제조되는 방법에 부분적으로 좌우된다. 예를 들어, 겔-주조 슬러리로부터 성형된 제품은 물, 알코올(예:t-부틸 알코올), 및 세라믹 성분(예: 알루미나 및 알루미늄)을 함유할 수 있다.

<13> 제품의 동결건조는 통상 가능하면 진공에 가까운 낮은 압력 하에 동결건조기에서 일어난다. 바람직한 양태에서, 동결건조되는 동안 제품을 약 20°C 이상의 온도까지 가열한다.

<14> 세라믹 제품은 다양한 기술, 예를 들어 압출, 사출 성형 또는 주조에 의해 성형될 수 있다. 하기 기술한 대로, 겔-주조가 종종 바람직한 기술이다. 많은 세라믹 제품이 본 방법으로 제조될 수 있지만, 인베스트먼트 주조에 사용되는 코어가 종종 일차적인 관심사이다. 따라서, 본 발명의 또 다른 양태는 방향성으로 고화된 초내열 합금 물질 및/또는 단결정 초내열 합금 물질의 인베스트먼트 주조에서 코어로서 사용하기에 적합한 세라믹 제품의 제작 방법에 관한 것이다.

<15> 다음의 개시내용에 기술된 대로, 세라믹 제품중의 휘발 성분을 제거하기 위해 본 발명을 사용함으로써 건조 시 휘지 않는 생성물이 수득된다. 게다가, 본 제품은 개선된 수축-재현성을 보여준다. 이들 속성은 정밀한 치수를 요구하는 부품을 성형할 때 특히 중요하다. 더욱이, 성분을 건조할 때 공정의 상대 속도는 세라믹 제작 공정의 효율성을 크게 증가시킬 수 있다.

<16> 본 발명의 청구물질인 그린 세라믹 제품은 그린 체가 성형되는 방법에 따라 다양한 휘발 성분("휘발물")을 포함할 수 있다. 보통(그러나 항상은 아니다), 휘발물의 적어도 일부는 물이다. 본원에서 사용되는 "휘발 성분" 혹은 "휘발물"이란, 물, 또는 비점이 약 100°C이하이며 가열 시에 중합하거나 가교결합하지 않는 기타 성분을 일반적으로 포함하는 용어이다. 전술된 세라믹 슬러리는 전체적으로 또는 부분적으로 여러 가지 휘발성 유기 용액을 포함할 수 있다. "유기 용액"은 세라믹 슬러리에서 결합제로서 사용되는 단량체를 실질적으로 용해시키는 유기물을 함유하는 액체로 추가적으로 정의된다. 슬러리에서 사용되는 휘발 성분은 약 -40°C보다 높은 빙점, 바람직하게는 약 -30°C보다 높은 빙점을 가져야 한다. (당업의 숙련자는 휘발 성분의 혼합물도 또한 상기 기술된 빙점을 가져야 한다는 것을 이해할 것이다. 특정한 혼합물의 빙점은 무리한 노력 없이 실험에 의해 측정될 수 있다.)

<17> 슬러리에 사용될 수 있는 휘발 성분의 비제한적인 적합한 예는, 물, 시클로헥산, t-부틸 알코올 및 이들의 혼합물이다. 바람직한 양태에 있어서, 슬러리는 상기 성분 중 하나 이상을 약 30 부피% 이상 포함한다. 슬러리 중의 다른 성분들도 승온에서는 "휘발성"일 수 있으나, 그린체가 소성되기 전에는 보통 제거되지 않음을 이해해야 한다. 예를 들어, 중합된 결합제는 소성 동안에 휘발 또는 분해에 의해 일반적으로 제거된다.

<18> 본 발명에 의한 휘발 성분의 제거에 있어서, 그린 세라믹 제품을 우선 동결한다. 제품을 동결시키는데 있어 임의의 동결 기기도 적합하다. 동결건조기가 자주 사용되는데, 그 이유는 이러한 유형의 장비가 보통 하기 기술되는 후속 단계에서 사용되기 때문이다. 본 발명에 사용되는 겔-주조 슬러리의 경우, 겔의 빙점은 종종 약 -5°C 내지 약 -30°C의 범위이고, 대부분의 경우는 약 -10°C 내지 약 -25°C의 범위이다. 어떤 바람직한 양태에 있어서는, 세라믹 제품의 온도를 예상되는 빙점보다 약 5 내지 10°C 이상 낮게 낮춘다. 이는, 예를 들어 과냉각되기 쉬운 조성물, 또는 다른 성분과 동일한 속도에서 동결되지 않을 수 있는 개개의 성분을 포함하는 조성물의 경우에, 물질이 완전히 동결되도록 한다.

<19> 이어서, 동결된 제품은 이를 동결건조하기에 충분한 시간동안 진공 중에 둔다. 시판되는 동결건조기가 본 단계에 사용될 수 있다. 동결건조에 관한 예시적인 자료는 그로스(K. Gross) 등에게 허여된 미국 특허 제 5,908,587호, 및 문헌[the Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Vol.8, pp.475-

476(1993)]에서 찾을 수 있다. 이들 자료 둘 다는 본원에 참고문헌으로서 인용되었다.

- <20> 동결건조기에서 진공의 세기는 변할 수 있으나, 보통 약 50 mtorr 내지 약 500 mtorr의 범위이다. 동결건조 시간은 제품의 크기; 제품에 함유된 휘발물의 농도와 유형; 제품 내의 다른 성분(예를 들어, 결합제와 가소제)의 농도와 유형; 적용된 진공의 세기; 및 하기 기술된 바와 같은 부가적인 건조 단계의 임의적 채택과 같은 여러 인자에 의해 좌우될 수 있다. 대개의 경우, 동결건조는 약 300 mtorr 이하의 진공에서 약 2 내지 약 60시간이 걸린다. 하기 기술된 바와 같이, 그런 제품의 온도가 올라감에 따라 상기 범위 내에서 건조 시간이 더 짧아질 수 있다. 알루미나, 중합된 결합제, 및 약 35 부피% 내지 약 55 부피%의 물을 포함하는 겔-주조 슬러리의 경우, 동결건조는 보통 약 8 시간 내지 약 48 시간동안 수행된다.
- <21> 일부 양태에 있어서는, 진공 중에서 세라믹 제품의 온도를 상승시킨다. 예로서, 온도는 최저 온도(예컨대, 빙점의 약 10°C 이하)로부터, 액체의 빙점 이상의 온도로 상승시킬 수 있다. 온도는 사실 약 20°C 이상, 바람직하게는 약 35°C 이상 정도로 상승시킬 수 있다. 온도는 바람직하게는 서서히, 예를 들어, 약 2°C/h 내지 6°C/h로 상승시킨다. 온도 상승은 종종 제품으로부터 휘발 성분이 제거되는 속도를 증가시킨다. 진공이 유지되고 있으므로, 휘발 성분은 승화한다. 제품 그 자체는 동결되어 있다(즉, "녹지"않는다). 따라서, 제품은 휘지 않고, 개선된 수축-재현성을 보여준다.
- <22> 본 발명의 일부 양태에 있어서는, 그런 세라믹 제품은 동결 및 동결건조되기 전에 고습도의 조건하에서 일정 기간동안 건조된다. 이러한 "예비-동결건조" 단계는 휨이 발생할 수 있는 단계 이전에 휘발물의 일부를 제거한다. 상기 단계는 편의상 상대 습도실에서 수행되고, 습도 수준은 보통 약 80% 내지 95%의 범위이다. 상기 건조 단계는 보통 휘발물의 총 중량을 기준으로 그런 제품의 적어도 약 2 중량% 내지 5 중량%의 휘발성분이 제거되기에 충분한 시간동안 수행된다. 약 50 부피%의 액체(액체 결합제 포함)를 함유하는 슬러리로부터 제조되는 그런 제품 주입의 경우, 상기 건조 시간은 보통 약 8시간 내지 약 12시간의 범위이다. 더 높은 습도 수준(상기 기술한 범위 내에서)은 건조 시간을 연장시키는 반면, 더 낮은 습도 수준은 건조 시간을 단축시킨다.
- <23> 이전에 언급된 바와 같이, 본원에 기술된 그런 세라믹 제품은 여러 공정으로부터 제조될 수 있다. 예로서, 상기 제품은 문헌[Kirk-Othmer's *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Edition, Vol. 5, p.603 et seq. (1993)]에 기술된 바와 같이 다양한 플라스틱 성형 기술로부터 제조될 수 있다. 플라스틱 성형 공정의 예로는 압출 및 사출 성형, 예를 들어 분말 사출 성형(PIM)이 있다. 제품은 또한 페이스트 형성 및 슬러리 형성 조작으로부터 제조될 수 있다. 슬러리는 또한 많은 세라믹 주조 조작에서 사용된다. 상기 조작의 대부분은 세라믹 물질의 가소성을 강화하기 위해 물, 유기용매, 또는 다른 휘발 성분을 사용한다. 상기 기술한 대로, 세라믹 제품이 성형된 후에 상기 휘발물을 제거하는 것이 본 발명의 핵심적인 양태이다.
- <24> 때때로 다양한 주조 공정을 사용하는 것이 본 발명에서 바람직하다. 예를 들어 슬립 주조, 겔 주조 및 테이프 주조도 포함된다. 다른 유형의 특수 주조 공정, 예를 들어 요변성 주조가 또한 여러 가지 양태에 쓰일 수 있다.
- <25> 겔-주조 조작이 본 발명의 몇몇 양태에 있어서 특히 바람직하다. 겔-주조는, 복잡한 형상을 성형하는데 사용되는 세라믹 코어를 효율적으로 제조하는데 사용될 수 있다. 실례로서, 상기 형상은 셀-몰딩된 터빈 엔진 블레이드 내의 냉각로 형태일 수 있다. 겔-주조는 당업에 공지되어 있으며, 예를 들어 미국 특허 제 5,824,250호 및 제 5,772,953호; 및 1998년 12월 31일자로 출원된 클러그(R. Klug) 등의 미국 특허 출원 제 09/224,164호에 기술되어있다. 이들 문헌 각각은 본원에 참고문헌으로서 인용되어있다. 겔-주조는 또한 기술 논문, 예를 들어 문헌[J. Amer. Ceram. Soc. 74(3) 612-18 (1991)]; 문헌[Ceramic Bulletin 70(10) 1641-1649 (1991)]; 및 문헌["Forming of Silicon Nitride by Gel-casting", Soc. Automotive Engineers, Proc. Annual Automotive Technology Development Contractors Coordination Meeting; pp. 243 and 245-251, 1991]에 기술되어 있다.
- <26> 겔-주조 공정의 한 예는 중합가능한 단량체(즉, 결합제)의 용액 중 세라믹 분말의 수성 농축 혼탁액으로부터 제품을 주조하는 것을 포함한다. 조작 강도가 양호한 그런 고체가 중합 후에 생성된다. 세라믹 성분의 선택은 제조될 제품의 유형에 따라 좌우된다. 세라믹 성분은 알루미나, 알루미나-알루미늄, 실리카, 지르코니아, 지르콘, 실리카-지르콘, 탄화규소, 질화규소, 산화마그네슘, 및 이들 성분 중 하나 이상을 포함하는 혼합물로 구성된 군 중에서 보통 선택된다. 혼합물은 때때로 화합물의 반응도 또는 결정도를 조절하기 위해 통상적으로 사용되는 것과 같은 하나 이상의 다른 성분을 소량(예를 들어, 약 2 중량% 미만) 포함한다. 상기 성분의 예로는 이트륨-, 하프늄-, 나트륨-, 또는 칼륨-기재 화합물을 포함되지만, 이로써 제한되지는 않는다.
- <27> 셀몰드용 코어 제조에 관한 일부 바람직한 양태에 있어서는, 세라믹 물질이 실리카, 알루미늄-알루미

나 (즉, 둘의 혼합물), 지르콘, 및 이들 성분중 하나 이상을 포함하는 혼합물로 구성된 군 중에서 보통 선택된다. 대부분의 경우, 슬러리는 실리카, 또는 알루미나 및 알루미늄의 혼합물을 포함한다. 알루미나는 바람직하게는 용융 알루미나이고, 혼합물에서의 알루미나 대 알루미늄의 비는 보통 약 20:1 내지 약 5:2의 범위이다. 상기 인용된 출원 제 09/224,164호에서 기술된 바와 같이, 세라믹 슬러리 내에는 예를 들어 이트륨-, 하프늄-, 이트륨-알루미네이트, 희토류 알루미네이트; 콜로이드상 실리카, 마그네슘 및 지르코늄과 같은 다른 화합물이 존재할 수 있다.

- <28> 결합제 성분으로서 다양한 단량체가 사용될 수 있다. 비제한적인 예는 아크릴아미드, 아크릴레이트, 및 그들의 조합물을 포함한다. 다른 중합가능한 결합제도 또한 사용될 수 있다. 결합제는 가열 시에 기화 또는 산화될 수 있어야 한다. 알루미나-함유 제품의 경우, 중합가능한 결합제는 바람직하게는 그런 생성물 중에 알루미나 입자를 입체적으로 고정시키는 것이다. 이는 알루미나 농축을 방지하고, 알루미늄이 코어 전체에 걸쳐 연속적으로 계속 분산되도록 하여 코어가 산소-함유 환경에 놓일 때 균일하게 산화되도록 한다.
- <29> 당업의 숙련자는 이러한 유형의 세라믹 슬러리에 사용되는 다양한 다른 성분들에 대해 잘 알고 있다. 예를 들어, 다양한 촉매, 예컨대 테트라메틸에틸렌디아민 뿐만 아니라 과황산 암모늄과 같은 개시제가 자주 사용된다. N,N'-메틸렌비스아크릴아미드와 같은 가교결합제가 또한 전형적으로 사용된다.
- <30> 본 발명에서 사용되는 젤-주조 슬러리는 보통 약 30 부피% 내지 약 70 부피%의 물과 유기 성분(유기용매, 결합제, 개시제, 가교결합제 등을 포함)을 함유한다. 바람직한 양태에 있어서, 물과 유기 성분의 수준은 약 35 부피% 내지 약 60 부피%의 범위이다. 슬러리의 나머지 부피 중 거의 전부는 세라믹 성분(들)을 포함하는데, 예를 들어 약 40 부피% 내지 약 65 부피%이다. 상기 물/유기 부분 중의 물 함량은 약 50 부피% 이상이고, 종종, 약 65 부피% 이상이다.
- <31> 본 발명의 또 다른 측면은 세라믹 제품을 제작하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 다음의 단계를 포함한다:
- <32> (i) (A)실리카, 또는 알루미나 및 알루미늄의 혼합물, 및
- <33> (B)액체 중의 중합가능한 결합제의 용액
- <34> 을 포함하는 세라믹 슬러리를 제조하는 단계,
- <35> (ii) 슬러리를 제품 형상체의 그런 생성물로 성형하는 단계,
- <36> (iii) 그런 생성물을 동결하는 단계,
- <37> (iv) 동결된 생성물을 동결건조하기에 충분한 시간동안 진공 중에 두는 단계; 및
- <38> (v) 산소함유 대기 중에서 그런 생성물을 가열하여 소결된 세라믹 제품을 형성하는 단계.
- <39> 당해 분야의 숙련자는 단계 (v)에서 그런 생성물을 효과적으로 가열하는 기술을 잘 알고 있다. 가열 온도는 예를 들어 그런 생성물을 성형하는데 사용되는 구체적인 성분과 같은 여러 가지 인자에 좌우된다. 보통, 약 300 °C 내지 약 1350°C 범위의 온도가 이용된다. 온도는 미국 특허 출원 제 09/224,164호에 개괄적으로 기술된 대로, 그런 생성물 중의 알루미늄이 산화될 수 있도록 충분히 높아야 한다. (그런 생성물은 바람직하게는 개방된 세공을 포함하여, 산소가 내부로 침투하도록 하며, 이로써 산화가 용이해 진다.) 출원 제 09/224,164호는 본 발명의 이러한 양태에 적당한 다양한 가열 방법을 기술한다.
- <40> 본 방법에 의해 여러 유형의 제품이 제조될 수 있다. 예를 들어, 제품은 방향성으로 고화된 공정 초합금 물질의 인베스트먼트 주조에 사용되는 코어의 형태일 수 있다. 인베스트먼트 주조, 코어, 및 세라믹 셀몰드에 관한 정보는 광범위하게 얻을 수 있다. 유용한 정보를 얻을 수 있는 예시적인 자료는 다음과 같다: 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, Vol. 7, p.798 et seq.]; 문헌[Modern Metalworking, by J. R. Walker, The Goodheart-Willcox Co., Inc., 1965]; 및 문헌[Shell Molding and Shell Mold Castings, by T.C. Du Mond, Reinhold Publishing Corp., 1954]. 본 발명의 또다른 측면은 본원에서 기술된 대로 제조된 하나 이상의 세라믹 코어를 사용하여 제작된 셀몰드에서 주조되는 금속 성분 또는 합금 성분에 관한 것이다.
- <41> 다음의 실시예들은 단지 예시를 위한 것이며, 청구된 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 의도되어서는 안 된다.
- <42> 실시예 1
- <43> 하기 기술된 원료를 혼합함으로써 젤-주조 슬러리를 제조하였다. 슬러리는 49 부피%의 고체와 51 부피%의 액체

를 포함하였다. 액체 부분은 약 39 부피%의 물; 결합제로서 약 9.7 부피%의 하이드록시메틸-아크릴아미드(HMAM)(증류수 중의 20 중량% 용액의 형태); 해교제로서 약 2 부피%의 다반<sup>R</sup>(Darvan<sup>R</sup>)(다반<sup>R</sup>은 수용액 중의 암모늄 폴리아크릴레이트-기재 화합물로서, 알.티. 반더빌트사(R.T. Vanderbilt Co.)에서 시판된다); 및 가소제로서 약 0.4 부피%의 글리세린을 포함하였다. 고체 부분은 120 메시 내지 900 메시 범위의 크기를 갖는 용융 알루미나(33.6 부피%), 및 알루미늄 금속(입자크기 4 미크론)을 포함하였다. 용융 알루미나와 알루미늄 금속의 중량비는 4.5:1 이었다.

<44> 표본 A는 길이 20 in.(51 cm) 및 직경 0.75 in.(1.9 cm)인 막대로서, 상기 인용된 출원 제 09/224,164호에서 기술된 바와 같이 슬러리로부터 주조되고 겔화되었다. 겔화된 부분을 75% 상대습도실에 놓고, 약 15 시간동안 건조하였다. 이 건조 단계에서 약 2.5 중량%의 물이 제거되었다.

<45> 이어서, 상기 막대를 동결건조기에서 약 12시간 동안 동결시켰으며, 나머지 물이 본 단계에서 제거되었다. 동결건조기의 온도를 처음에 -30°C로부터 약 50°C까지, 약 2 내지 6°C/h의 속도로 상승시켰다. 막대를 동결건조기로부터 꺼내어 검사하였다. 막대는 인식될 정도의 흠 또는 비틀림 없이 곧았다. 또한, 막대는 우수한 조작강도를 가졌다.

<46> 표본 B는 표본 A에서 사용된 절차에 의해 겔-주조된, 같은 치수를 갖는 제 2의 막대이었다. 이 막대에 대한 처리 공정은 본 발명의 범위에 속하지 않는다, 즉, 동결건조 단계가 없었다. 겔화된 막대를 75% 상대습도실에 놓아서 약 15 시간동안 건조시켰다. 그 다음에, 막대를 50% 상대습도실에 놓아 계속 건조시켰다. 4시간 이내에, 막대를 놓은 표면으로부터 막대의 한쪽 말단을 약 0.25 in.(0.64 cm) 들어올렸다. 막대는 더 이상 곧지 않았다. 건조과정은 약 48 시간동안 계속되었다. 이어서, 막대를 최종 건조를 위해 오븐에서 50°C로 가열하였다. (본 공정의 총 건조 시간은 약 96 시간이었다). 막대는 훈 채로 있었다.

#### 실시예 2

<48> 본 실시예는 표본 C 및 D를 포함하도록 설계된 실험이었다. 이들 표본은 대체로 실시예 1에서의 표본 A 및 B에 대응한다. 다시 말하면, 표본 C는 본 발명에 따라 동결건조된 반면, 표본 D는 동결건조되지 않고, 상대습도실에서 건조되었다. 길이 5 cm, 폭 12 mm, 및 두께 4 내지 5 mm인 120개의 실험 막대를 사용하였다. 막대는 실시예 1에서 기술된 바와 비슷한 겔-주조 슬러리 공정에 의해 제조되었다. 각 세트 중의 동 수의 표본에는 몇 개의 변수가 존재하였다: (1) 고체(즉, 알루미늄과 알루미나)의 양이 46 부피% 내지 49 부피%로 변하였고 (2) 소결동안의 가열속도도 또한 0.5°C/min 내지 2°C/min로 변하였다.

<49> 각각의 기술에 따라 건조된 후에 표본들의 치수변화(수축)를 측정하였다. 결과 데이터를 도 1에 도시하였다. 도면에서, y-축은 표본에서 막대길이의 실제 표준편차에 기초한 것이다. x-축 위의 표본 C는 본 발명에 따라, 즉 동결건조에 의해 건조된 표본의 수축치에 상응한다. x-축 위의 표본 D는 종래 기술에 따라 건조된 표본의 수축치에 상응한다. 오차 막대는 신뢰한계 95%를 나타낸다.

<50> 도 1의 데이터는 본 발명에 따른 세라믹 제품 건조가 수축 재현성을 크게 개선시킴을 보여준다. 이 개선점은 많은 상업적 영역에서 매우 중요하다. 예를 들어 치수-재현성은 대규모 주조 공사에서 크게 바람직하며, 주형이 다양한 벽 두께 및/또는 복잡한 내부 통로를 포함할 때는 성취되기 어려운 것이다. 본 발명에 의해 얻어진 재현성의 증가는 상업적 생산 라인에서 주조 수율을 증가시킬 수 있다.

#### 실시예 3

<52> 다음의 실시예는 세라믹 슬러리로부터 그런 제품을 제조하는 예시적인 방법을 기술한 것이다. 20 중량%의 N-하이드록시메틸-아크릴아미드(HMAM)와 2 중량%의 NTC-80 (미정질 셀룰로즈) 수용액을 제조하였다. 이 용액을 2 l들이 날젠(Nalgene) 분쇄 병 속에 든 0.75 in. (1.9 cm) 직경의 알루미나 볼 500g에 가하였다. 다반<sup>R</sup>(12.5 g), 글리세린(8.79g), 및 2 중량% MEHQ 수용액(0.5 ml)을 또한 분쇄 병에 첨가하였다. 용융 알루미나와 Al 금속을 하기 양으로 병 안의 혼합물에 첨가하였다.

#### 용융 알루미나중량

<53>	120 메시 알루미나	240.00g
<54>	240 메시 알루미나	360.00g
<55>	400 메시 알루미나	240.00g

<57> 900 메시 알루미나 60.00g

<58> 알루미늄 금속(4 미크론) 100.00 g

<59> 생성된 슬러리는 불 분쇄를 사용하여 약 2시간동안 철저히 혼합하였다. 혼합 후에, 슬러리를 분쇄병으로부터 다른 용기로 옮겨 부어 청량하였다. 슬러리를 진공 중에 놓고, 유입되거나 갇힌 공기를 제거하기 위해 저압 발포하였다(즉, 탈기하였다). 진공 중에 두는 시간은 약 5 분이다. 탈기된 슬러리를 교반하면서, 슬러리 100g당 TEMED (N,N,N,N'-테트라메틸렌 디아민) 0.01 ml를 가하였다. 다음에, 교반하면서, 슬러리 100 g 당 APS(과황산 암모늄) 10% 용액 0.2 ml를 슬러리에 가하고, 추가로 교반하였다. 슬러리를 5분 동안 다시 탈기하였다. 그 다음, 슬러리를 금형에 부었다. (몇몇 실시에서는, 슬러리를 금형에 압입한다). 슬러리-함유 금형을 50°C 오븐에 1/2 시간 동안 놓아서 슬러리를 가교결합된 겔로 변환시켰다. 그런 부분은 본 발명에 따른 건조 준비가 되었다.

<60> 4-미크론 알루미늄 금속이 아닌 14-미크론 알루미늄 금속을 사용하여 상기 실시예를 반복하였다.

<61> 본 발명의 바람직한 구현들을 이미 기술하였으므로, 본 발명의 취지로부터 벗어나지 않은 또 다른 구현도 당업의 숙련자에게는 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 범위가 단지 첨부된 청구범위에 의해서만 한정되어야 한다는 것을 이해한다.

<62> 상기 언급된 모든 특허, 문헌, 및 텍스트가 본원에 참고문헌으로 인용되어있다.

### 발명의 효과

<63> 본 발명에 의해, 세라믹 제품의 건조시에 수축 재현성이 크게 개선되며, 이에 의해 많은 상업적 영역, 예를 들어 대규모 주조 공사에서 상업적 생산 라인의 주조 수율이 증가될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 실시예에 기술된 몇 표본에 대한 수축 재현성을 나타내는 그래프이다.

도면

도면1

