(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0109611
(43) 공개일자 2019년09월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/64 (2006.01) *B28B 1/00* (2006.01)
B33Y 10/00 (2015.01) *B33Y 70/00* (2015.01)
B33Y 80/00 (2015.01) *C04B 35/10* (2006.01)
C04B 35/63 (2006.01) *C04B 35/634* (2006.01)
C04B 41/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/64 (2013.01)
B28B 1/001 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0022868
(22) 출원일자 2018년02월26일
심사청구일자 2018년02월26일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
정연길
경상남도 창원시 성산구 동산로 115, 118동 606호(상남동, 대동아파트)
김성욱
경상남도 김해시 김해대로1902번길 62, 202동 401호(구산동, 구산 이진캐스빌2단지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박지호

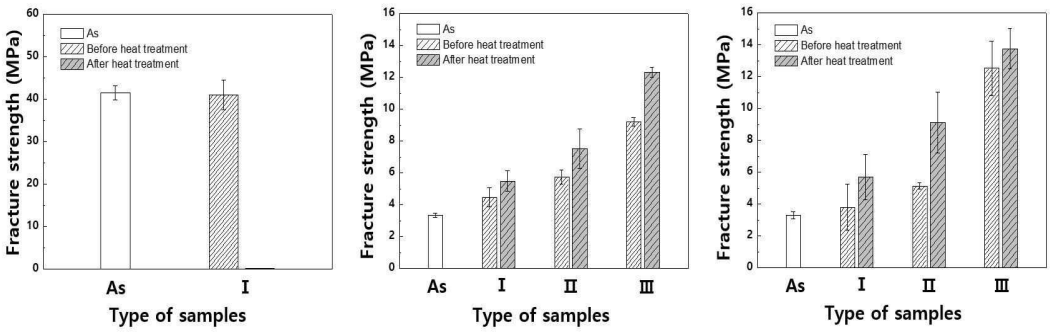
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **3D 프린팅 기반 세라믹 중자의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 3D 프린팅 기술을 적용하여 제조된 세라믹 중자 성형체의 강도 및 소성강도를 향상시켜 중공형 기계부품의 주조품 제작에 적용하고자 성형체에 무기 바인더를 코팅함으로써, 3D 프린팅 기반 세라믹 중자의 소성강도 및 내구성을 개선시킬 수 있는 새로운 공정을 제공한다.

대 표 도 - 도3



(a) 비교예 1 (b) 실시예 1 (c) 실시예 2

(52) CPC특허분류
C04B 35/10 (2013.01)
C04B 35/6303 (2013.01)
C04B 35/6316 (2013.01)
C04B 35/634 (2013.01)
C04B 41/5022 (2013.01)

(72) 발명자
김은희
경상남도 창원시 성산구 상남로 37, 1009호 (상남동)
최현희
부산광역시 사하구 감천로139번가길 44-4(감천동)
박혜영
경상남도 창원시 성산구 대정로40번길 7, 202동 1404(가음동, 창원더샵센트럴파크)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20172020108530
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 에너지기술개발사업
연구과제명 3D 프린팅 기반 4 ㎜ 유로를 갖는 450 ㎜급 임펠러 제작용 세라믹 중자 제작 및 실용화 기술 개발
기 여 율 1/3
주관기관 (주)진성정밀금속
연구기간 2017.05.01 ~ 2017.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20174030201460
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 에너지인력양성사업
연구과제명 가스터빈 고온부품 고효율화 융복합 연구 및 인력양성 고급트랙
기 여 율 1/3
주관기관 창원대학교 산학협력단
연구기간 2017.04.01 ~ 2018.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2016R1D1A3B03934054
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 이공학개인기초연구지원사업
연구과제명 정밀 주조용 세라믹 몰드 및 중자 제작을 위한 3D 프린터용 바인더 시스템 개발
기 여 율 1/3
주관기관 창원대학교 산학협력단
연구기간 2017.09.01 ~ 2018.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

3D 프린터를 이용하여 출발분말로 세라믹 중자 성형체를 형성하는 단계;

상기 성형체를 무기 바인더에 침지하여, 상기 성형체 내의 세라믹에 무기 바인더를 코팅하는 단계; 및

상기 무기 바인더가 코팅된 성형체를 열처리하여 상기 무기 바인더를 유리질화시키는 단계;

를 포함하는 세라믹 중자의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 3D 프린터는 상기 출발분말 및 유기 바인더를 순차적으로 적층시켜 세라믹 중자 성형체를 형성하는 Binder Jet and Powder Bed (BJPB) 타입의 3D 프린터인 세라믹 중자의 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 유기 바인더는 열경화성 수지로써, 열에 의해 경화되어 내수성 접착제로 사용되는 고분자 화합물인 세라믹 중자의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 3D 프린터는 상기 출발분말에 코팅되어 있는 유기 바인더를 레이저로 조사하여 국부적으로 녹여 세라믹 중자 성형체를 형성하는 Selective Laser Sintering (SLS) 타입의 3D 프린터인 세라믹 중자의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 유기 바인더는 레이저의 조사에 의하여 녹아 점착제의 기능을 수행하는 고분자 화합물인 세라믹 중자의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 무기 바인더는 금속 알콕사이드 및 실리케이트계 물질로 이루어진 군으로부터 선택된 것인, 세라믹 중자의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 출발 분말은 3D 프린터에 적용될 수 있는 분말로 알루미나, 지르코니아, 실리카, 뮬라이트, 실리콘 카바이드, 티타늄 카바이드, 티타늄 옥사이드, 티타늄 디보라이드, 이트리아, 질화규소, 질화티탄늄, 텅스텐 카바이드 및 보론 카바이드로부터 선택된 금속의 탄화물, 산화물, 질화물, 황화물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 세라믹 중자의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 3D 프린팅 기반 세라믹 중자 제작을 위한 것으로, 특히, 3D 프린터에 적용될 세라믹 출발 분말, 유기 바인더 및 유효한 강도를 가진 세라믹 중자 제작을 위한 공정 개발에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 세라믹 주형과 함께 내부 공간을 마련하는 세라믹 중자가 함께 사용되고 있으며, 이 중 세라믹 중자는 기계부품의 정밀성과 목적성을 확보하기 위한 중요 부분이다. 외부 형상은 주조 후 가공으로 개선이 가능하지만 내부 공간은 주조 후 가공으로 개선이 어렵기 때문이다. 임펠러, 블레이드, 베인 등 다양한 기계부품의 제조에 이용되는 정밀 주조용 중자는 일련의 사출성형 공정으로 제작하나, 이러한 성형 방법은 생산성이 낮고, 제조단가도 높은 단점이 있다.

[0004] 최근에는 3D 프린팅 기술의 발달로 인해, 별도의 금형 제작 단계 없이 정밀하고 복잡한 부품을 적은 비용과 시간으로 용이하게 제조할 수 있게 되었다. 이에 따라, 3D 프린팅 기술에 대한 많은 연구와 개발이 이루어지고 있으며, 특히, 고품질의 성형물을 제조할 수 있도록 조성물을 개선하고자 하는 시도가 이루어지고 있다.

[0005] 하지만, 이전에 사용된 혹은 개발된 물질을 사용하여 3D 프린팅 기술로 제조된 정밀 주조용 세라믹 중자는 소성강도가 발현되지 않는 문제가 있으며, 소성강도 발현을 위해서는 장시간의 열처리 공정이 추가되어야 한다. 이에 기존 3D 프린팅 기술을 적용하면서 장시간의 열처리 공정의 도입 없이 소성강도를 발현할 수 있는 새로운 공정개발이 필요한 실정이다.

[0006] 한편, 하기 선행기술문헌에는 복잡한 펌프, 임펠러 및 밸드 등의 정밀주조에 활용될 수 있도록 상온강도가 우수하고 패턴 형성시 크랙이 없으며 고온 압축강도가 낮아서 붕괴성이 우수한 중자 및 주형용 재료로서 무기물(Chopped strand) 첨가법에 의한 고탈사성 복합세라믹 중자재료에 관한 내용만 개시되어 있을 뿐 본 발명의 기술적 요지는 개시하고 있지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 특1988-046313호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 중공형 기계부품의 제작에 적용되는 세라믹 중자 제작에 있어서 기존 사출 성형 공정을 대신하여 적용된 3D 프린팅 기술에서 무기 바인더를 도입함으로써 장시간의 열처리 공정 없이 세라믹 중자의 소성강도를 발현시킬 수 있는 공정개발에 대한 것이다.

[0010] 슬러리 제조용 압출형 3D 프린터로 진행 시, 슬러리의 압출 속도 및 양의 조절이 어려워 복잡한 형상의 성형체 제작에 어려움이 있어 이를 극복하기 위해 샌드 RP(Rapid Prototype) 장비를 통해 시험편 및 실형상의 세라믹 중자를 제작하였다. 샌드 RP(Rapid Prototype) 장비로는 유기 바인더와 분말을 차례대로 적층시키며 성형체를

제작하는 Binder Jet and Powder Bed (BJPB) 방법과 출발 분말에 코팅되어 있는 유기 바인더를 레이저로 조사하여 국부적으로 녹여 성형체를 형성하는 접착제로서 역할을 하게 하는 Selective Laser Sintering (SLS) 두 가지의 방법을 적용하여 세라믹 중자를 제조하였다. 특히, 샌드 RP 장비를 적용함으로써 슬러리 압출형 3D 프린터 대비 표면 조도가 좋은 복잡 형상의 세라믹 중자를 제작할 수 있게 되었다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 중자의 제조 방법은 3D 프린터를 이용하여 출발분말로 세라믹 중자 성형체를 형성하는 단계; 상기 성형체를 무기 바인더에 침지하여, 상기 성형체 내의 세라믹에 무기 바인더를 코팅하는 단계; 및 상기 무기 바인더가 코팅된 성형체를 열처리하여 상기 무기 바인더를 유리질화시키는 단계;를 포함한다.

[0013] 상기 3D 프린터는 상기 출발분말 및 유기 바인더를 순차적으로 적층시켜 세라믹 중자 성형체를 형성하는 Binder Jet and Powder Bed (BJPB) 타입의 3D 프린터인 것이 바람직하다.

[0014] 상기 유기 바인더는 열경화성 수지로써, 열에 의해 경화되어 내수성 접착제로 사용되는 고분자 화합물인 것이 바람직하다.

[0015] 상기 3D 프린터는 상기 출발분말에 코팅되어 있는 유기 바인더를 레이저로 조사하여 국부적으로 녹여 세라믹 중자 성형체를 형성하는 Selective Laser Sintering (SLS) 타입의 3D 프린터인 것이 바람직하다.

[0016] 상기 유기 바인더는 레이저의 조사에 의하여 녹아 점착제의 기능을 수행하는 고분자 화합물인 것이 바람직하다.

[0017] 상기 무기 바인더는 금속 알콕사이드 및 실리케이트계 물질로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0018] 상기 출발 분말은 3D 프린터에 적용될 수 있는 분말로 알루미나, 지르코니아, 실리카, 뮬라이트, 실리콘 카바이드, 티타늄 카바이드, 티타늄 옥사이드, 티타늄 디보라이드, 이트리아, 질화규소, 질화티탄늄, 텅스텐 카바이드 및 보론 카바이드로부터 선택된 금속의 탄화물, 산화물, 질화물, 황화물 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0020] 기존의 3D 프리터로 제작된 시험편의 경우, 사용된 유기 바인더의 높은 함량으로 인해 (40% 이상) 고온 열처리 (1000℃) 시 분해로 인해 열처리의 어려운 단점을 가지고 있어 주조 공정에 적용하기 어렵다.

[0021] 이러한 문제점을 해결하기 위해 본 발명에서는 SiO_2-Na_2O 이성분계 무기 바인더 전구체 용액에 3D 프린터로 제작된 중자를 함침시켜 중자의 결합력 및 강도를 개선시킬 수 있다.

[0022] 즉, 본 발명은 3D 프린터로 제작된 중자에 무기 바인더를 효율적으로 도입시켜 소성강도를 증진시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은, 본 발명의 구현예에 따른 세라믹 중자 출발 분말의 형상, 조성 및 크기를 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 구현예에 따른 3D 프린터가 적용된 중자의 제조 공정을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 3은, 도 2의 제조공정을 제작된 중자 열처리 전과 후의 시험편에 대한 강도특성을 측정한 결과 그래프이다.

도 4는, 본 발명의 구현예에 따른 3D 프린터가 적용된 세라믹 중자의 열적 거동을 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 구현예로 제작된 중자의 실형상을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 중자의 제조 방법의 구현예를 상세히 설명한다.

[0026] 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였다.

[0027] 본 발명의 일 측면은, Binder Jet and Powder Bed (BJPB) 타입을 이용하여 세라믹 중자 성형체를 형성하는 단계; 상기 성형체를 무기 바인더에 침지하여, 상기 성형체 내의 세라믹에 무기 바인더를 코팅하는 단계; 및 상기 무기 바인더가 코팅된 성형체를 열처리하여 상기 코팅된 무기 바인더를 유리질화시키는 단계를 포함하는, 세라믹 중자의 제조 방법을 제공한다.

[0028] BJPB 타입에서 사용된 퓨란 수지는 퓨란 고리를 함유한 열경화성 수지로서 액체이지만, 열에 의해 경화되어 내수성 접착제로 사용되고, 경화 후 검은색 혹은 짙은 고동색으로 변화하게 된다. 그러나 퓨란 수지는 150℃ 이상으로 가열하게 되면 열팽창 때문에 균열이 생기는 결점이 있다.

[0029] 본 발명의 다른 측면은, Selective Laser Sintering (SLS) 타입을 이용하여 세라믹 중자 성형체를 형성하는 단계; 상기 성형체를 무기 바인더에 침지하여, 상기 성형체 내의 세라믹에 무기 바인더를 코팅하는 단계; 및 상기 무기 바인더가 코팅된 성형체를 열처리하여 상기 코팅된 무기 바인더를 유리질화시키는 단계를 포함하는, 세라믹 중자의 제조 방법을 제공한다.

[0030] SLS 타입에서 사용된 페놀 수지는 퓨란 수지와 마찬가지로 열경화성 수지이나, 바인더를 분말 위에 뿌리면서 분말을 적층시키는 BJPB 타입과는 다르게 일반적으로 주조용 주형 제작에 많이 쓰이는 RCS 출발분말에 레이저를 조사하여 RCS에 코팅되어 있는 페놀 수지를 녹여 접착제의 기능을 가지게 하여 분말을 적층시켜 성형체를 만든다.

[0031] 한편, RCS 출발분말에 조사되는 레이저는 비용 절감을 위하여 CO_2 레이저일 수 있으며, 그 밖에 다양한 레이저원이 적용될 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 3D 프린터로 성형되는 성형체는 평균입도 190㎛ 다각형상의 실리카와 70㎛ 구형상의 뮬라이트를 가지고 3D 프린팅하여 얻어지는 성 형체이다. 모래입자 대신에 다른 세라믹 입자가 선택될 수도 있다. 퓨란 및 페놀수지는 열경화성 수지로서 한번 굳으면 용매에 다시 녹지 않으나, 열처리 소성과정(950℃ 부근)이나, 또는 주형(외형틀)의 내부에 유로형성을 위한 중자가 설치되어 이루어진 제품 형틀에 용탕을 부어서 제품을 주조하는 과정(1500℃ 부근)에서 수지 간 결합이 끊어져 분해되기 때문에 고온에서 주조품을 생산하기에는 어려움이 있다. 페놀수지 대신에 다른 레진계 바인더를 사용하는 경우에도 마찬가지이다.

[0033] 따라서 열처리 소성 후에도 중자의 형상이 유지되고, 고온의 용탕에 대해서도 중자가 견딜 수 있도록 본 발명에서는 무기 바인더를 코팅하는 과정을 적용한다. 이에, 성형체를 무기 바인더 용액에 침지시켜 성형체의 표면 및 공극에 무기 바인더를 코팅하는 단계를 거친다. 즉, 상기 출발 분말에 코팅됨으로써 유리질이 분말 사이에 균일하게 분포되어 입자간 결합력을 높일 수 있으며, 이에 따라 성형품의 내구성을 개선시킬 수 있다.

[0034] 무기 바인더의 코팅단계 이후에는 무기 바인더의 졸-겔 반응에서 형성된 H_2O 및 ROH를 제거하기 위해 건조(drying) 공정을 거친다. 후술하는 실시예 1에서는 80℃에서 1시간 정도 수행되는 경우가 제시되었다.

[0035] 무기바인더 용액으로는 종래에서와 같이 무기 알칼리 금속 혼합물이 사용될 수 있으며, 이는 금속 알콕사이드 및 실리카 전구체로 합성될 수 있다. 후술하는 실시예 1에서는 SiO_2 및 Na_2O 전구체 혼합물이 사용되는 경우가 제시되었다. NaOH는 실리카 분자구조에서 Si-O-Si 사슬사이에 위치하여 유리화 온도는 낮추고 유리질 생성을 증가시키는 효과를 발현시키기 위해 사용하였다.

[0036] 건조 과정이 지나면 열처리 소성과정을 거쳐 중자를 얻는다. 열처리는 900~1000℃의 온도범위에서 이루어지는 것이 바람직하다. 열처리의 온도가 상기한 범위의 하한 값을 미달하는 경우는 유리질 금속 실리케이트가 유리질로 전환되는 율이 감소되는 단점이 있고, 상기한 범위의 상한 값을 초과하는 경우에는 유리질 금속 실리케이트의 기화 및 분해가 촉진되어 유리질화 효율이 감소되기 때문에 바람직하지 못하다. 열처리 시간은 중자의 크기에 따라 적절히 선택되어야 할 것이다. 또한, 무기 바인더 코팅 횟수에 따른 강도 특성을 확인하기 위해 최대 3회까지 무기 바인더 코팅을 진행하였다.

[0038] 이하, 도 1 및 도 2를 참고하여 상기 3D 프린터를 이용한 세라믹 중자의 새로운 제조 공정을 구체적으로 설명하고자 한다.

[0039] <실시예 1>

[0040] 도 1 (a)의 190 ㎛의 quartz sand를 사용하여 BJPB 타입의 프린터로 성형체를 제작한다. 상기 성형체 시험편을 SiO_2계 전구체인 TEOS와 고온에서의 유리질 전환을 용이하게 하는 Na_2O 전구체인 NaOMe 혼합물로 이루어진 무기 바인더 용액에 침지한 후 80℃에서 1시간 정도 건조과정을 거친다. 이후, 1000℃에서 1시간 동안 열처리함으로써 중자 시험편을 얻었다.

[0041] <실시예 2>

[0042] 기존 압축 공정에서도 사용하는 도 1(b)의 70 ㎛의 뮬라이트계 RCS 비드를 사용하여 SLS 타입의 장비로 성형체를 제작한다. 이후 제작 공정은 실시예 1과 같은 공정을 거쳐 중자 시험편을 제작한다.

[0043] <비교예 1>

[0044] 도 1 (a)의 190 ㎛의 quartz sand를 사용하여 BJPB 타입의 프린터로 성형체를 제작하나 실시예 1과 달리, 40%의 퓨란 수지로 성형체가 형성된다. 이후 제작 공정은 실시예 1과 같은 공정을 거쳐 세라믹 중자 시험편을 제작한다.

[0045] 도 3은 실시예 1 및 2와 비교예 1에서 제작된 중자 시험편의 열처리 전 후 강도를 나타낸 것이다.

[0046] 비교예 1의 중자 시험편은 성형 시 바인더의 함량이 과도하게 많아 40 MPa 이상의 성형강도의 높은 결과를 나타내었지만, 과도한 유기바인더(퓨란 수지)의 양으로 인해 무기 바인더의 함침 공간이 없어 무기 바인더의 코팅 효율이 감소하였으며, 1000℃ 열처리 결과 유기 바인더의 분해로 시험편이 붕괴하는 현상이 발생하였다. 실시예 1 및 2의 시험편의 경우, 무기 바인더 함침 전 강도는 약 3 MPa로써 주조 공정에 적용하기에 부족한 강도를 나타내었다.

[0047] 또한 무기 바인더의 함침횟수가 증가할수록 성형 및 소성강도는 향상되었으며, 출발분말의 크기가 작고 구형일수록 비표면적이 커져서 높은 무기 바인더의 코팅 효율을 가지고 최종적으로 강도가 개선되는 것으로 사료된다.

[0048] 도 4는 실시예 1 및 2에서 제작된 세라믹 중자 시험편의 열적 특성을 나타낸 것이다. 주조 시 세라믹 중자의 변형 거동을 확보하기 위해 제작된 시험편의 열적 거동을 TMA(ThermoMechnical analysis) 장비를 이용하여 측정하였다. 시험 조건은 승온속도 10℃/min, 측정구간 RT ~ 990℃(유지구간 없음), 대기 분위기에서 수행되었다. 온도가 증가됨에 따라 팽창 거동을 확인할 수 있었으며,

[0049] 실시예 1의 시험편의 경우에는 약 1.25%의 열변형률과 13.2×10^{-6}/℃의 열팽창계수를 나타내었다. 그리고 실시예 2의 시험편의 경우에는 약 0.5%의 열변형률과 6.1×10^{-6}/℃의 열팽창계수를 나타내었다. 결과적으로 실시예 1의 시험편의 경우, 실시예 2의 시험편 대비 열변형이 많이 된다는 것을 확인할 수 있었으며, 실시예 2의 시험편에서는 상대적으로 열변형이 적어 우수한 열적 특성을 확인할 수 있었다.

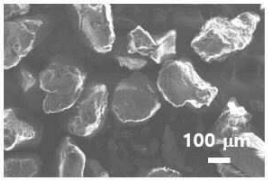
[0050] 이러한 열적 특성 차이는 mullite 분말이 quartz 상의 실리카 분말보다 열적 특성이 우수한 것에 기인한 결과이며, 결국 SLS 타입의 3D 프린터로 실형상 세라믹 중자를 제작하여 적용할 경우 적은 열변형 및 열팽창계수로 중공형 기계부품의 주조 시 유로 형성이 원활할 것으로 사료된다.

[0051] 도 5는 도 3에서의 비교예 1, 실시예 1 및 2에서 제작한 실형상 세라믹 중자(위쪽) 및 시험편(아래쪽) 형상이 도시되어 있다.

[0052] 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.

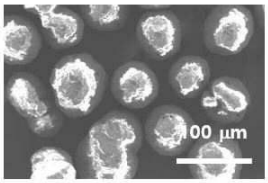
도면

도면1



Binder Jet and Powder Bed (BJPB) type	
Chemistry	Quarz (SiO_2)
Particle Size	190 ㎛

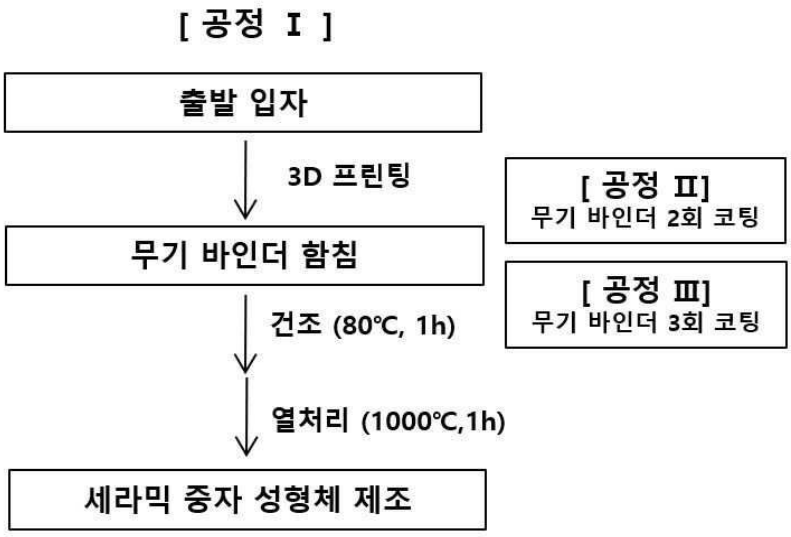
(a)



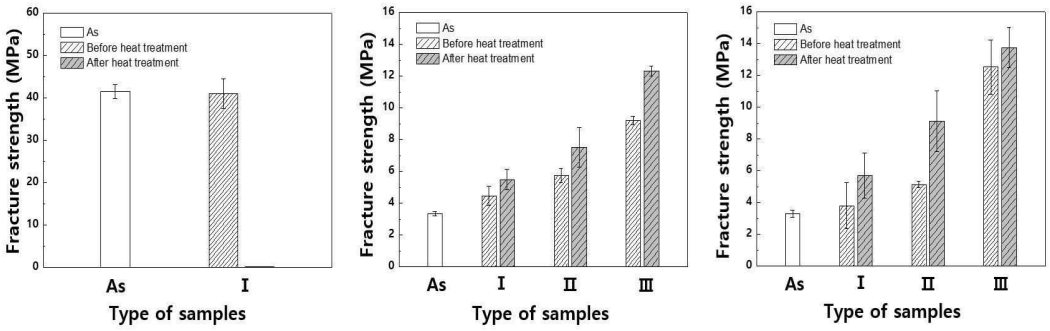
Selective Laser Sintering (SLS) type	
Chemistry	Mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)
Particle Size	70 ㎛

(b)

도면2

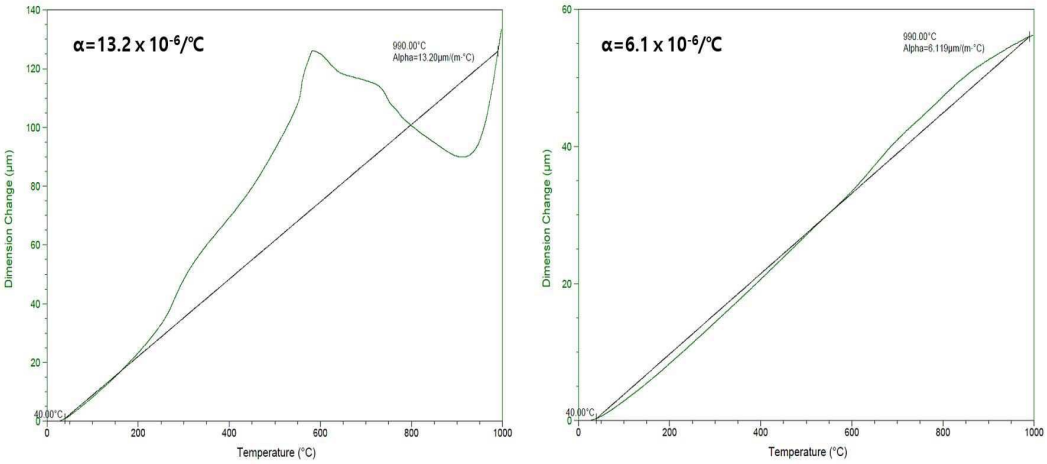


도면3



(a) 비교예 1 (b) 실시예 1 (c) 실시예 2

도면4



(a) 실시예 1 (b) 실시예 2

도면5



(a) 비교예 1 (b) 실시예 1 (c) 실시예 2