

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0084364 (43) 공개일자 2012년07월30일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C04B 41/88 (2006.01) C04B 35/01 (2006.01) C04B 35/622 (2006.01) C04B 35/71 (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0005687 (22) 출원일자 2011년01월20일 심사청구일자 2011년01월20일	(71) 출원인 창원대학교 산학협력단 경상남도 창원시 의창구 사림동 9 창원대학교 한국원자력연구원 대전광역시 유성구 대덕대로989번길 111(덕진동) (72) 발명자 정연길 경상남도 창원시 성산구 동산로 115, 118동 606호 (상남동, 대동아파트) 김은희 경상남도 창원시 성산구 창이대로 737, 동성아파트 111동 1901호 (사과동) (뒷면에 계속) (74) 대리인 김대현

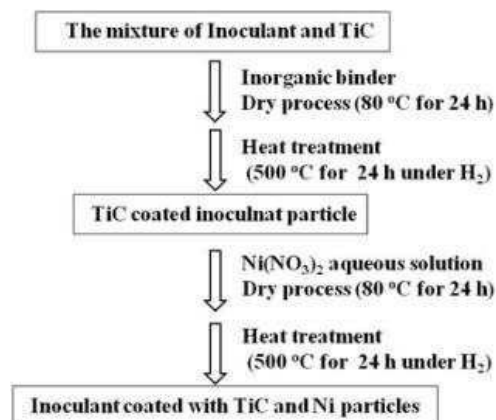
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 이중코팅을 통한 세라믹 강화재 및 세라믹 강화재의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 이중코팅을 통한 세라믹 강화재 및 세라믹 강화재의 제조 방법에 관한 것으로, 그 구성인 높은 분산성을 가진 세라믹 강화재의 제조 방법은 접중재 표면을 세라믹 입자로 코팅시키는 제 1단계와 세라믹 입자가 코팅된 접중재를 다시 금속 입자로 코팅 시키는 제 2단계를 포함하여 구성될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이창규

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 109동 403호 (전민동, 엑스포아파트)

이민구

대전광역시 유성구 지족로 343, 반석마을 2단지 202동 502호 (지족동)

박진주

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 203동 1504호 (전민동, 엑스포아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

접착제의 표면을 세라믹 입자로 제 1층을 형성하는 제 1 단계; 그리고,

상기 접착제를 금속 입자로 제 2층을 형성하는 제 2 단계;를 포함하여 구성되는 이중코팅을 통한 세라믹 강화제의 제조 방법.

청구항 2

세라믹 입자를 금속 입자로 제 1층을 형성하는 제 1단계; 그리고,

접착제를 상기 금속 입자가 코팅된 세라믹 입자로 제 2층을 형성하는 제 2 단계;를 포함하여 구성되는 이중코팅을 통한 세라믹 강화제의 제조 방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 접착제는 코어 입자를 사용하는 것을 특징으로 하는 이중코팅을 통한 세라믹 강화제 제조방법.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 세라믹 입자는,

알루미나, 지르코니아, 실리카, 실리콘 카바이드, 티타늄 카바이드, 티타늄 옥사이드, 티타늄 디보라이드, 이트리아, 질화규소, 질화 티탄늄, 텅스텐 카바이드, 보론 카바이드 중 어느 하나 이상의 탄화물, 산화물, 질화물, 황화물 중 어느 하나로 이루어진 세라믹 입자 중 어느 하나 또는 이들의 조합을 사용하는 것을 특징으로 하는 이중코팅을 통한 세라믹 제조방법.

청구항 5

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 금속 입자는,

질산니켈, 질산알루미늄, 질산은, 염화은, 황산구리, 탄산칼슘 중 어느 하나의 금속 또는 이들의 조합을 수용액에서 이온상태로 사용하는 것을 특징으로 하는 이중코팅을 통한 세라믹 제조방법.

청구항 6

제 2항에 있어서,

상기 제 1단계에서,

pH 제어에 따른 표면전하 밀도를 변화시켜 상기 세라믹 입자에 상기 금속 입자가 코팅되는 정도를 조절하는 이중코팅을 통한 세라믹 강화제의 제조방법.

청구항 7

제 2항에 있어서,

상기 제 2단계에서,

상기 세라믹 입자를 제어된 pH 수용액에 투입하여 교반하는 단계;

상기 세라믹 입자가 분산된 용액에 상기 금속 입자로 사용될 금속염을 투입하여 교반하는 단계;

상기 교반 후, 필터링하는 단계;

건조하는 단계; 및

열처리하는 단계;를 더 포함하는 세라믹 표면으로의 금속 코팅 방법.

청구항 8

제 6항 또는 제 7항에 있어서,

상기 제어된 pH 수용액에 세라믹 입자를 상온 이상에서 초음파 발생기 내에서 1시간 이상 분산시키는 것을 특징으로 하는 이중코팅을 통한 세라믹 강화재 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 분산된 세라믹 입자에, 금속염을 0.01N 이상을 투입하여, 초음파 발생기 내에서 1시간 이상 상온에서 혼합하는 것을 특징으로 하는 이중코팅을 통한 세라믹 강화재 제조방법.

청구항 10

제 2항에 있어서,

상기 제 1단계에서 제조된 세라믹-금속 혼합물을 일정온도 범위 (= 80)의 건조기에서 일정시간 이상 (= 1시간)을 건조하는 것을 특징으로 하는 이중코팅을 통한 세라믹 강화재 제조방법

청구항 11

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 제 1단계 또는 상기 제 2단계 다음에는 열처리를 하는 것을 특징으로 하는 이중코팅을 통한 세라믹 강화재 제조방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 열처리하는 제조된 금속 코팅된 세라믹 입자를 H_2 가스, 일정온도 이하 (500), 일정시간 (2 h) 열처리하는 것을 특징으로 하는 이중코팅을 통한 세라믹 강화재 제조방법.

청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 제 1단계에서,

상기 접착제 표면에 코팅을 위해 무기 바인더를 사용하는 것을 특징으로 하는 이중 코팅을 통한 세라믹 강화재 제조방법.

청구항 14

제 2항에 있어서,

상기 제 2단계에서,

상기 접착제 표면에 코팅을 위해 무기 바인더를 사용하는 것을 특징으로 하는 이중코팅을 통한 세라믹 강화재 제조방법.

청구항 15

제 13항 또는 제 14항에 있어서,

상기 무기바인더는,

실리카 전구체 또는 실리카 전구체와 금속 일록사이드가 서로 혼합되는 것을 사용하는 것을 특징으로 하는 이중

코팅을 통한 세라믹 강화재 제조방법.

청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 실리카 전구체는,

테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라 프로폭시실란, 테트라부톡시실란, 테트레트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라 프로폭시실란, 테트라부톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 메톡시트리메톡시실란, 디메톡시디에톡시실란, 에톡시트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 테트라메톡시메틸실란, 테트라메톡시에틸실란, 테트라에톡시메틸실란 중 어느 하나 이상으로 구성되는 것을 특징으로 하는 이중코팅을 통한 세라믹 강화재 제조 방법.

청구항 17

제 15항에 있어서,

상기 금속 알콕사이드 화합물은,

다음의 화학식으로 구성되는 것을 특징으로 하는 이중 코팅을 통한 세라믹 강화재 제조 방법.

M-O-R(M: 알칼리 금속, R: 수소, 알킬기)

청구항 18

제 15항에 있어서,

상기 무기바인더는,

상기 실리카 전구체는 1 내지 40 중량%, 상기 금속 알콕사이드 혼합물은 1 내지 60 중량%, 상기 알콜용제는 1 내지 10 중량%를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 이중코팅을 통한 세라믹 강화재 제조 방법.

청구항 19

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 제 1단계와 상기 제 2단계의 후에는,

80 이상에서 0.5 시간 이상 건조시키는 것을 포함하여 구성되는 것을 특징으로

하는 이중코팅을 통한 세라믹 강화재 제조 방법.

청구항 20

제 19항에 있어서,

상기 건조단계 이전에,

가수분해 반응을 위해 성형체를 대기 중에 방치하는 방법 또는 물을 혼합시키는 방법 중 어느 하나의 방법이 더 추가되는 것을 특징으로 하는 이중코팅을 통한 세라믹 강화재 제조 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 이중코팅을 통한 세라믹 강화재 및 세라믹 강화재의 제조 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 세라믹 강화재로 사용되는 우수한 물성의 세라믹 입자들의 용탕금속 내에서의 분산성을 증대시키기 위해서 점종제를 코어 입자로 사용하고, 특히 점종제와 세라믹 입자의 부착력을 증대시키기 위해 무기 바인더를 사용하며, 특정 수소 이온농도 (potential of hydrogen, pH)에서의 표면전하를 이용해 세라믹 입자와 금속 입자 간의 인력 (van der Waales force)을 증대시켜 세라믹 입자표면에 금속 입자의 코팅효율을 증대시키는 이중 코팅을 통한 세라믹 강화재 및 세라믹 강화재 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 일반적으로 금속은이나 금속합금 (alloy)은 낮은 내마모성과 파괴강도 및 다소 높은 마찰계수를 가지므로 그 응용에 있어서 제한된 요소를 가진다. 그러므로 세라믹-금속 복합체가 에너지 기술 및 자동차 산업 등에서 고성능의 엔지니어링 재료로 많은 연구가 되어 오고 있다. 이러한 복합체는 금속의 인성과 세라믹의 강성의 혼합성질을 이용한 것으로서 즉, 세라믹 입자로 강화된 금속 기지는 금속으로만 이루어진 재료에 비해 우수한 고온 특성뿐만 아니라 높은 경도 및 강도와 탄성력을 가진다. 강화재로 사용되는 세라믹 재료로는 주로 알루미늄, 지르코니아, 티타늄 카바이드, 티타늄 옥사이드, 실리콘 카바이드 등이 주로 이용되어져 왔고 이 중에서도 티타늄 카바이드가 높은 탄성력, 강성, 파괴강도 및 전기전도성으로 금속 절삭기기 등의 내마모성이 요구되는 분야에서 금속의 강화재로 사용되어 오고 있다.
- [0003] 하지만, 이런 세라믹 재료는 금속과의 밀도차에 의해 금속 기지와 복합화 시 강화재 (세라믹 입자)의 비산 또는 응집이 금속 매트릭스 내에 형성되어 물성을 저하시키는 요인으로 작용한다. 따라서 세라믹 강화재가 가지고 있는 물성을 극대화하기 위해서는 강화재 입자들이 금속 기지에서 응집 없이 잘 분산되어 져야 한다. 따라서 본 발명에서는 일반적으로 주조공장에서 탄소의 결정성장 및 세멘타이트의 생성억제제로 첨가되는 접종제를 코어 입자로 사용하여 그 표면에 강화재 즉, 세라믹 입자를 코팅함으로써 금속 기지 내에서 세라믹 강화재의 분산성을 증대시키고자 하였다. 특히, 본 발명에서의 세라믹 강화재는 용탕 금속으로의 균일분산을 위해 접종제의 표면에 무기 바인더를 이용하여 세라믹 입자를 코팅시키는 공정과 세라믹 입자를 금속 입자로 재 코팅시키는 두 가지 공정을 연속적으로 하는 이중 코팅 방법으로 진행된다. 또한, 본 발명에서는 수용액 내에서 이온으로 존재할 수 있는 금속염을 사용하여 금속입자의 세라믹 표면으로의 코팅 효율을 높이자고 하였다.
- [0004] 그러므로, 상기와 같이 이중 코팅 방법으로 제조된 세라믹 강화재는 금속 기지 내에서 균일한 분산성을 가질 것이며, 이에 따라 고성능의 금속-세라믹 복합체 제작이 가능할 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 따라서, 본 발명의 목적은 용탕 금속 내에서 세라믹 강화재의 분산성을 증대시키기 위한 제조 방법으로 주조산업에 이용되는 접종제를 이용하여 그 표면에 세라믹 강화재를 코팅하는 방법과 세라믹 강화재를 금속 입자로 코팅시키는 이중 코팅 방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0006] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 특징에 따르면, 본 발명인 높은 분산성을 가진 세라믹 강화재의 제조 방법의 실시예 1은 접종제 표면을 세라믹 입자로 코팅시키는 제 1단계와 세라믹 입자가 코팅된 접종제를 다시 금속 입자로 코팅 시키는 제 2단계를 포함하여 구성될 수 있다.
- [0007] 그리고, 본 발명인 세라믹 강화재 제조 방법의 다른 실시예 2는, 세라믹 강화재 표면을 금속입자로 코팅 시키는 제 1층을 형성하는 제 1 단계와, 금속 코팅된 강화재를 접종제 표면에 코팅시켜 제 2층을 형성시키는 제 2 단계를 포함하여 구성될 수 있다.
- [0008] 실시예 1의 제 1단계와 실시예 2의 제 2단계는 무기 바인더를 사용하여 접종제와 세라믹 강화재의 부착력을 증대시킬 수 있으며 무기 바인더는 실리카 전구체 및 실리카 전구체와 금속 알콕사이드의 혼합물로 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0009] 상기 실리카 전구체는 단분자 규산염 전구체 중 어느 하나 이상을 포함하여 구성되는 것을 특징으로 할 수 있으며, 금속 알콕사이드로는 다음의 화학식으로 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0010] $M-O-R$ (M: 알칼리 금속, R: 수소, 알킬기)
- [0011] 또한, 실시예 1의 제 1단계와 실시예 2의 제 2단계는 80 내지 200 이상에서 0.5 이간 이상 건조과정을 포함하여 구성하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0012] 또한, 실시예 1의 제 1단계와 실시예 2의 제 2단계는 건조과정 이전에, 바인더의 가수분해 반응을 위해 대기 중에 방치하는 방법 또는 물을 혼합시키는 방법 중 어느 하나의 방법이 더 추가되어 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

- [0013] 또한, 실시예 1의 제 1단계와 실시예 2의 제 2단계의 건조과정 후 열처리 공정을 더 포함하여 구성하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0014] 또한, 실시예 1의 제 2단계와 실시예 2의 제 1단계 이전에 산성 수용액과 염기성 수용액의 농도를 조절하여 pH가 다른 수용액을 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0015] 또한, 실시예 1의 제 2단계와 실시예 2의 제 1단계에서 세라믹 입자표면에 금속 입자의 강한 부착을 유도하기 위해 중성의 금속 입자 대신 수용액 내에서 금속이온으로 존재하는 금속염을 수용액 상에 혼합하고 혼합 온도 및 시간을 달리하는 것을 더 포함하여 구성하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 또한, 실시예 1의 제 2단계와 실시예 2의 제 1단계는 80 내지 100 이상에서 0.5 이간 이상 건조과정을 포함하여 구성하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0017] 또한, 실시예 1의 제 2단계와 실시예 2의 제 1단계의 건조과정 후 열처리 공정을 더 포함하여 구성하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0018] 상기 1, 2 단계의 건조과정 이전, 혼합 입자들을 필터링 하는 단계를 더 포함하여 구성하는 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 의한 세라믹 강화재의 제조 방법에 따르면 다음과 같은 효과가 있다.
- [0020] 첫째, 밀도가 비교적 큰 접착제를 사용함으로써 금속 매트리스 내에서의 세라믹 입자들의 비산 및 응집을 방지할 수 있으며,
- [0021] 둘째, 무기 바인더의 사용으로 접착제 표면으로의 세라믹 강화재의 코팅효율을 증대시킬 수 있으며,
- [0022] 셋째, 수용액에서 이온으로 존재하는 금속염을 사용함으로써 세라믹 표면으로의 금속 입자의 코팅을 효과적으로 할 수 있으며,
- [0023] 넷째, 상기의 셋째 항에 의해 금속과 세라믹 강화재의 친화성을 증대시켜 금속 기지 내에 세라믹 강화재를 보다 균일하게 분산시킬 수 있으며,
- [0024] 다섯째, 본 발명에 따른 열적, 기계적 물성이 뛰어난 금속-세라믹 복합체를 제작하여 높은 물성을 요구하는 엔지니어링 재료에 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 의거한 것으로, 본 발명에서 사용된 세라믹 입자와 금속이온 중 하나를 선택하여 접착제 표면에 이중 코팅하는 방법의 이상적인 모식도를 나타낸 도면,
- 도 2는 본 발명의 실시예 2에 의거한 것으로, 본 발명에서 사용된 세라믹 입자와 금속이온 중 하나를 선택하여 접착제 표면에 이중 코팅하는 방법의 이상적인 모식도를 나타낸 도면,
- 도 3은 상기 실시예 1에 의한 것으로, 접착제를 세라믹 강화재로 코팅시켜 제 1층을 형성할 때 사용되는 무기 바인더의 사용 유무에 따른 세라믹 강화재의 코팅된 형상 및 조성을 주사전자현미경 (scanning electron microscope: SEM)으로 관찰 및 측정하여 나타낸 도면,
- 도 4는 본 발명의 실시예 1의 방법에서 접착제 표면에 세라믹 강화재를 코팅시킨 제 1층 및 금속 입자로 제 2층을 형성시킨 후의 접착제 표면에서 세라믹 강화재와 금속 입자가 코팅된 형상을 주사전자현미경 (scanning electron microscope: SEM)으로 관찰하여 나타낸 도면,
- 도 5는, 본 발명의 실시예 1에 의거하여 제조된 세라믹 강화재 입자의 상분을 X선 회절기 (X-ray diffractometer: XRD)로 측정하여 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들의 조합한

것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- [0027] 이하, 본 발명에 따른 접종제 코어를 이용한 세라믹 강화재의 제조 방법에 대하여 자세히 설명한다.
- [0028] 본 발명에 의한 세라믹 강화재 제조 방법은 다양한 실시예가 있으나, 본 출원에서는 대표적인 실시예를 설명하며, 여러 가지 제조공정의 실시예는 상기의 과제 해결 수단에서 열거한 공정에 의거하여 제조할 수 있다.
- [0029] 상기 세라믹 강화재를 제조하기 위한 제조 방법으로 제 1 실시예는, 도 1에 도시한 바와 같이, 접종제 코어의 표면을 세라믹 강화재로 코팅하여 제 1층을 형성하는 제 1 단계와, 상기 세라믹 강화재가 코팅된 접종제를 금속 입자로 코팅하여 제 2층을 형성하는 제 2 단계를 포함하여 구성될 수 있다.
- [0030] 그리고, 상기 강화재의 제조 방법의 제 2 실시예는, 도 2에 도시한 바와 같이, 세라믹 입자표면을 금속입자로 코팅시켜 제 1층을 형성하는 제 1단계와, 상기 금속이 코팅된 세라믹 입자를 접종제 표면에 코팅시켜 제 2층을 형성시키는 제 2 단계를 포함하여 구성할 수 있다.
- [0031] 사용되는 강화재 세라믹 입자는 알루미나, 지르코니아, 실리카, 실리콘 카바이드, 티타늄 카바이드, 티타늄 옥사이드, 티타늄 디보라이드, 이트리아, 질화규소, 질화 티탄늄, 텅스텐 카바이드, 보론 카바이드, 등 금속의 탄화물, 산화물, 질화물, 황화물 등으로 이루어진 세라믹 입자 중 어느 하나 또는 이들의 조합이며, 이 중에서 요구물성 및 특성에 적합한 화합물을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0032] 일반적으로 세라믹 강화재를 용융금속에 분산시킬 시 가장 큰 문제점은 용융 금속과 세라믹 입자간의 밀도차 및 세라믹 입자의 자가 응집력에 의한 용융 금속 내에서 세라믹 입자가 비산 또는 응집하는 경향이다. 따라서 본 발명에서는 이중 코팅 방법을 이용하여 용융 금속 내에서 세라믹 강화재의 분산성을 증대시키고자 하였다.
- [0033] 본 발명에서는 일반적으로 주조산업에서 탄소의 결정성장에 도움을 주기 위해 첨가하는 접종제를 코어 입자로 사용하였으며, 또한 세라믹 입자의 접종제 표면으로의 코팅 효율을 증대시키기 위해 실리카 전구체와 금속 알콕사이드 혼합물인 무기 바인더를 사용하였다.
- [0034] 상기 기술된 실리카 전구체는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라 프로폭시실란, 테트라 부톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 메톡시트리메톡시실란, 디메톡시디에톡시실란, 에톡시트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 테트라메톡시메틸실란, 테트라메톡시에틸실란, 테트라에톡시메틸실란 등이 사용되며, 이들 중 어느 하나 또는 이들의 조합이다. 또한 말단기는 하이드록시, 알킬, 비닐, 하이드로젠 등 하나를 포함하며, 이 중에서 요구되는 물성 및 특성에 적합한 화합물을 선택하여 사용할 수 있으며, 그 함유량으로 1-40 중량%의 범위를 사용한다.
- [0035] 상기 실리카 전구체를 용해하는 용제로는 알콜용제가 일반적이며, 예를 들면 메틸알콜, 에틸알콜, 프로필알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜, 이소부틸알콜, 헥실알콜, 사이클로헥실알콜 등을 함유량 1-10 중량%로 한다.
- [0036] 상기 금속 알콕사이드는 일반식 MOR로 표현되며 M은 알칼리 금속을, R은 수소 또는 알킬기를 나타내며, 구체적으로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이소프로필기, 헥실기, 사이클로 헥실기 중 하나를 선택하며 1-60 중량 %를 사용한다.
- [0037] 상기 금속 알콕사이드를 용해하는 용제로는 알콜용제가 일반적이며, 예를 들면 메틸알콜, 에틸알콜, 프로필알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜, 이소부틸알콜, 헥실알콜, 사이클로헥실알콜 등을 함유량 1-10 중량%로 한다.
- [0038] 따라서, 이런 혼합물로 구성된 무기바인더에 의해 접종제 코어의 표면을 세라믹 강화재로 코팅하여 제 1층을 형성하는 제 1 단계가 진행된다 (실시예 1). 그리고, 상기 무기바인더를 건조시키는 건조단계가 진행된다. 상기 건조단계는 세라믹 강화재와 접종제의 혼합물을 80이상의 건조기에서 0.5시간 이상 방치하는 것으로 이루어진다.
- [0039] 상기 건조단계는 상기 무기 바인더에 혼합된 알콜을 건조시키는 공정을 포함한다. 상기 세라믹 강화재가 코팅된 접종제를 제조하는 바람직한 방법은 도 1 에 도시된 바와 같이, 상기 바인더에 의해 코팅된 접종제를 열처리하는 단계를 포함하여 구성될 수 있다. 상기 열처리 공정은 500이상에서 0.5시간 이상 수소분위기(H_2) 하에서 방치하는 것에 의해 이루어질 수 있다. 이때의 열처리 조건으로는 건조된 고체 분말 속의 세라믹 강화재의 산화, 질화, 탄화반응 (특히 산화반응)이 생성되지 않는 조건 하에서의 열처리가 극히 바람직하다.

- [0040] 또한, 상기 건조 및 열처리 전에, 무기바인더가 되기 위한 충분한 가수분해 반응을 위해서는 성형품을 대기 중에 방치하는 방법, 물을 혼합시키는 방법 등이 사용 될 수 있다. 물론 본 발명에는 상기 성형체를 열처리하는 공정으로 바인더의 가수분해 반응과 함께 전구체에 혼합된 알콜 또는 가수분해 반응 중에 생성된 알콜을 건조시키는 공정이 포함된다. 상기 바인더에 의해 코팅된 접착제는 열처리하는 단계를 포함하여 구성될 수 있다.
- [0041] 본 발명에서는 수용액상에서 중성의 금속 입자 대신 수용액에 용해하여 금속이온을 발생시키는 금속염을 첨가하여 서로 다른 부호를 가진 세라믹 입자와 금속이온의 부착력을 증대시킨다. 0.1-20 N의 농도를 가지는 금속염이 혼합된 혼합물을 일정시간, 일정온도에서 교반한다. 이 혼합물은 상기와 같이 초음파 발생기 내에서 분산시키는 것이 효과적이다. 사용되는 금속염은 수용액상에서 금속이 금속이온으로 존재 할 수 있는 금속염 형태를 이루는 것이 바람직하다.
- [0042] 따라서 질산니켈, 질산알루미늄, 질산은, 염화은, 황산구리, 탄산칼슘 등의 금속이 음이온과 반응하여 염을 형성한 것 중 어느 하나 또는 이들의 조합이며, 이 중에서 요구되는 물성 및 특성에 적합한 화합물을 선택하여 사용할 수 있다.
- [0043] 따라서, 세라믹 강화제가 코팅된 접착제를 수용액상에서 금속이온으로 존재하는 금속입자로 코팅하여 제 2층을 형성시킨다. 상기와 방법으로 혼합된 세라믹-금속 혼합물을 필터링 후 80-100의 건조기에서 1-24시간 동안 건조시킨다. 건조된 고체 분말은 특정한 가스 분위기, 온도, 시간으로 열처리 한다. 이때의 열처리 조건으로는 건조된 고체 분말 속의 세라믹 혹은 금속 입자들의 산화, 질화, 탄화반응 (특히 산화반응)이 생성되지 않는 조건 하에서의 열처리가 극히 바람직하다.
- [0044] 본 발명은 상기에 이용된 물질 및 실험 방법에 한정되지 않으며, 다양한 형태의 물질들과 실험방법을 모두 포함한다.
- [0045] 다음으로, 본 발명에 의한 내화물 주형 제조 방법의 제 2 실시예를 설명한다.
- [0046] 실시예 2는 상기에서 열거한 바와 같이, 수용액상에서 금속이온으로 존재하는 금속입자를 이용하여 세라믹 강화제를 코팅하는 방법으로 제 1층을 형성시킨다. 본 발명은 여러 가지 pH로 제조된 수용액에 분산되어 있는 세라믹 입자의 표면전하밀도를 변화시켜, 코팅시키고자 하는 금속이온과의 인력을 증가시켜 세라믹 입자표면에 대한 금속 입자의 코팅효율을 증가시킬 뿐 아니라 분산되어 있는 세라믹 입자들 간의 높은 척력으로 응집이 없이 균일하게 분산시킬 수 있는 방법을 제시한다.
- [0047] 일반적으로 수용액상에 분산되어 있는 미세 입자들은 전기적인 전하를 띄게 되며, pH에 따라 이런 전기적 전하의 값은 달라진다. 이런 전기적인 값을 제타 포텐셜 (zeta potential)이라 부르며, 입자들 사이의 제타 포텐셜이 같은 부호이면 척력이 작용하고 다른 부호이면 인력이 작용한다. 즉, 제타 포텐셜이 같은 부호로 최대의 절대치를 가질 때 같은 입자들 간의 상호 반발력이 증대되어 수용액상에서 분산되기 쉽다. 따라서 본 발명에서는 사용되는 세라믹 강화제의 pH에 따른 제타 포텐셜을 측정하고 수용액상에서의 높은 분산성을 가질 수 있게 최대의 절대치를 가지는 제타 포텐셜의 pH에서 실험을 수행한다.
- [0048] 이때 코팅제로 도입되는 금속은 세라믹 입자로의 코팅효과를 극대화하기 위해 수용액상에서 세라믹 입자와 반대 부호를 가지는 금속이온으로 존재할 수 있는 형태의 물질로 첨가한다. 따라서 pH의 제어에 의해 세라믹 입자들 간의 반발력을 유발하여 수용액상에서의 분산성을, 반대부호를 가지는 세라믹 입자와 금속이온 사이의 인력으로 금속입자의 코팅효과를 증대시킬 수 있다.
- [0049] 본 발명에서 pH 조절을 하기 위한 산, 염기 수용액은 통상적으로 사용되는 특정 농도 (대부분 물농도 및 노르말 농도 사용)를 가진 염산, 황산, 질산, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 수용액을 사용한다.
- [0050] 먼저, 강화제로 사용되는 세라믹 입자를 상기의 pH 조절된 수용액에 첨가하여 일정시간, 일정온도에서 교반한다. 이때 세라믹의 수용액상에서의 분산을 증대시키기 위해 초음파 발생기 내에서 분산시키는 것이 바람직하다.
- [0051] 사용되는 강화제인 세라믹 입자는 상기 실시예 1에 열거한 세라믹 입자 중 어느 하나 또는 이들의 조합이며, 이 중에서 요구되는 물성 및 특성에 적합한 화합물을 선택하여 사용할 수 있다. 이렇게 수용액에 분산된 세라믹 입자에 중성의 금속 입자 대신, 본 발명에서는 수용액에 용해하여 금속이온을 발생시키는 금속염을 첨가하여 서로 다른 부호를 가진 세라믹 입자와 금속이온의 부착력을 증대시킨다. 0.1-20 N의 농도를 가지는 금속염이 혼합된 혼합물은 일정시간, 일정온도에서 교반한다.
- [0052] 이 혼합물은 상기와 같이 초음파 발생기 내에서 분산시키는 것이 효과적이다. 사용되는 금속염은 상기 실시예 1

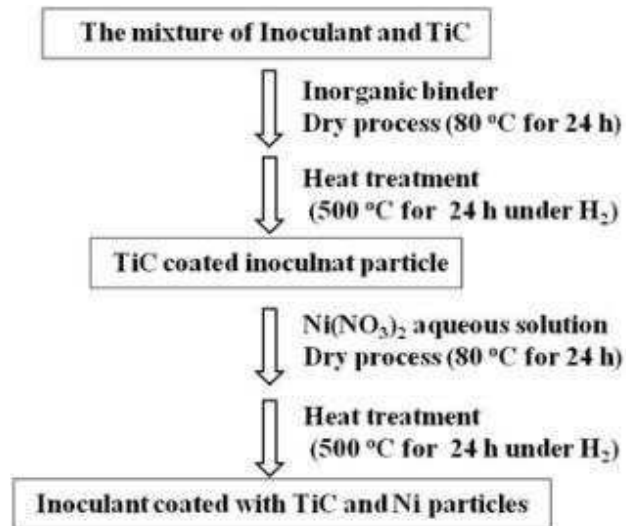
에 열거한 금속염 중 어느 하나 또는 이들의 조합이며, 이 중에서 요구되는 물성 및 특성에 적합한 화합물을 선택하여 사용할 수 있다.

- [0053] 이렇게 세라믹 강화재가 코팅된 접중제를 제조하는 바람직한 방법은 도 2 에 도시된 바와 같이, 금속 입자에 의해 코팅된 세라믹 강화재를 열처리하는 단계를 포함하여 구성될 수 있다. 상기 열처리 공정은 500 이상에서 0.5 시간 이상 수소분위기 하에서 방치하는 것에 의해 이루어질 수 있다.
- [0054] 이때의 열처리 조건으로는 건조된 고체 분말 속의 세라믹 강화재의 산화, 질화, 탄화반응 (특히 산화반응)이 생성되지 않는 조건하에서의 열처리가 극히 바람직하다.
- [0055] 그 다음 상기의 금속 입자가 코팅된 세라믹 강화재 입자는 접중제 표면에 코팅시켜 제 2층을 형성시킨다. 이때, 세라믹 입자의 접중제 표면으로의 코팅 효율을 증대시키기 위해 실리카 전구체와 금속 알콕사이드 혼합물인 무기 바인더를 사용하며, 무기 바인더의 종류 및 농도는 상기에 열거하였다.
- [0056] 그리고, 상기 사용된 무기 바인더를 건조시키는 건조단계가 진행된다. 상기 건조단계는 세라믹 강화재와 접중제의 혼합물을 80 이상의 건조기에서 0.5시간 이상 방치하는 것으로 이루어진다. 상기 건조단계는 상기 무기 바인더에 혼합된 알콜을 건조시키는 공정을 포함한다. 세라믹 강화재가 코팅된 접중제를 제조하는 바람직한 방법은 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 바인더에 의해 코팅된 접중제를 열 처리하는 단계를 포함하여 구성될 수 있다.
- [0057] 상기 열처리 공정은 500 이상에서 0.5시간 이상 수소분위기 하에서 방치하는 것에 의해 이루어질 수 있다. 이때의 열처리 조건으로는 건조된 고체 분말 속의 세라믹 강화재의 산화, 질화, 탄화반응 (특히 산화반응)이 생성되지 않는 조건하에서의 열처리가 극히 바람직하다.
- [0058] 또한, 상기 건조 및 열처리 전에, 무기 바인더가 되기 위한 충분한 가수분해 반응을 위해서는 성형품을 대기 중에 방치하는 방법, 물을 혼합시키는 방법 등의 방법을 사용할 수 있다. 물론 본 발명에는 상기 성형체를 열처리하는 공정으로 바인더의 가수분해 반응과 함께 전구체에 혼합된 알콜 또는 가수분해 반응 중에 생성된 알콜을 건조시키는 공정이 포함된다. 상기 바인더에 의해 코팅된 접중제는 열처리하는 단계를 포함하여 구성될 수 있다.
- [0059] 도 1과 2는 본 발명에서 사용된 세라믹 입자와 금속이온 중 하나를 선택하여 접중제 표면에 이중 코팅의 이상적인 모식도를 나타낸 것으로 세라믹 입자로는 특정 pH 범위에서 음의 제타 포텐셜을 가지는 티타늄 카바이드 (TiC)를, 코팅금속으로는 수용액에서 Ni^{2+} 로 해리되는 금속염 $Ni(NO_3)_2$ 을 사용하여 응집현상 없이 세라믹입자로의 코팅된 경우를 나타낸 것이다.
- [0060] 도 3은 상기 실시예 1에 의한 방법에서 접중제를 세라믹 강화재로 코팅시켜 제 1층을 형성할 때 사용되는 무기 바인더의 사용 유무에 따른 코팅 효율을 나타낸 것이다. 접중제와 세라믹 강화재를 단순히 기계적으로 혼합했을 때 보다 무기 바인더를 첨가하였을 때 훨씬 균일하게 코팅된 것을 주사전자현미경 (scanning electron microscope: SEM)을 이용해 관찰한 미세구조 사진으로 확인할 수 있다.
- [0061] 도 4은 본 발명의 실시예 1의 방법에서 접중제 표면에 세라믹 강화재를 코팅시킨 제 1층 (도 4(a)) 및 금속입자로 제 2 층을 형성시킨 후의 접중제 표면 형상을 주사전자현미경 (scanning electron microscope: SEM)으로 관찰하여 나타낸 것이다. 본 발명에서 사용된 강화재 세라믹의 하나인 TiC 표면에 Ni입자가 응집 없이 균일하게 코팅 되어져 있음을 확인할 수 있다. 따라서 수용액상에서 금속염을 이용한 세라믹 입자표면의 금속 코팅은 중요한 요인이라 사료된다.
- [0062] 도 5는 본 발명의 실시예 1에 의거하여 제조된 세라믹 강화재 입자의 X-ray diffractometer (XRD) 피크의 변화를 나타낸 것이다. 도 5(a)와 5(b)는 각각 TiC 입자와 접중제로 사용된 페로 실리콘 (ferrosilicon)의 XRD 피크이다. 또한, 도 5(c)와 5(d)는 각각 접중제를 TiC로 코팅한 후와 TiC 코팅된 접중제를 수용액상에서 금속이온으로 처리한 후의 XRD 결과이다. 도 5(c)와 (d)에서 나타난 TiC와 Ni는 상기에서 열거한 열처리 조건하에서 변형, 산화되지 않음을 알 수 있다. 따라서, 세라믹이나 코팅 금속의 불필요한 반응에 의한 변형 및 분해를 차단하기 위해 특정한 조건하에서의 열처리는 필수적이다.
- [0063] 따라서 본 발명은 이중 코팅 방법을 이용함에 따라 금속 용탕 내에서 세라믹 입자의 분산성이 향상될 뿐만 아니라, 특히 세라믹 강화재의 접중제 표면으로의 코팅의 효율을 증대시키기 위해 무기바인더를 사용하는데 그 특징이 있다.
- [0064] 이하, 본 발명은 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 하기의 실시예에 한정되지 않음은

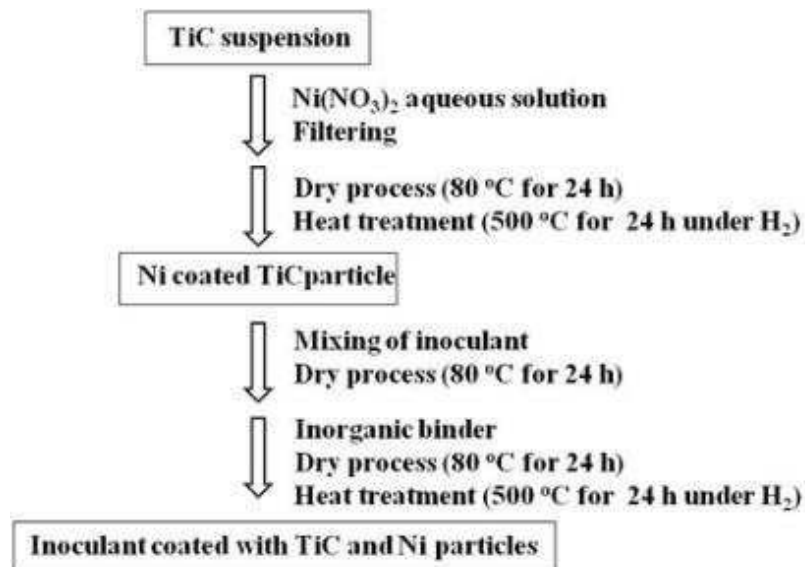
본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다.

도면

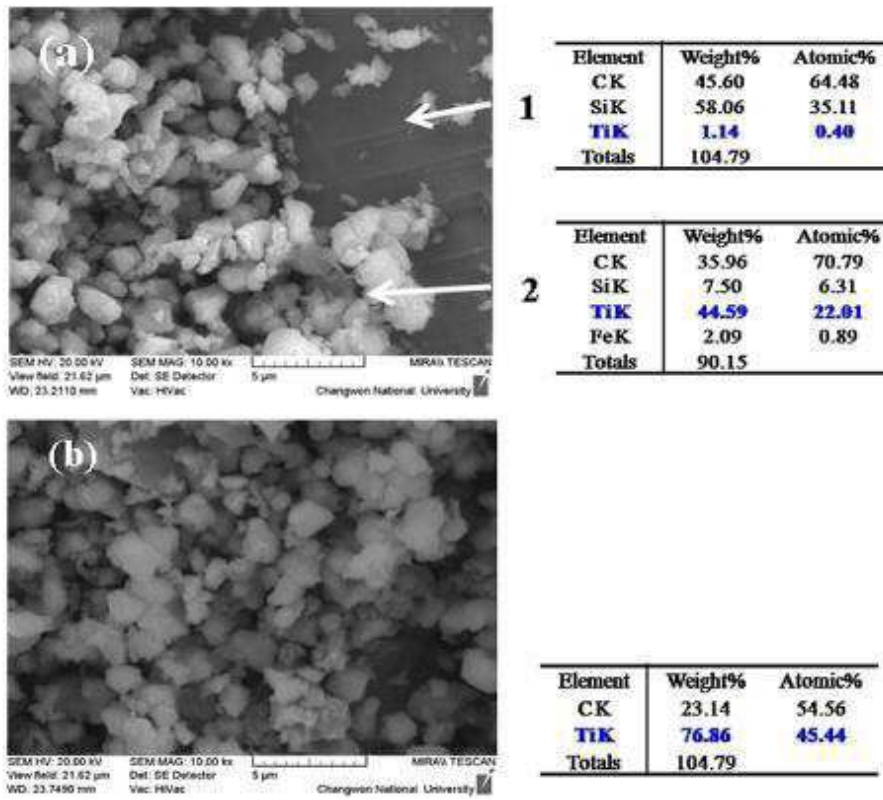
도면1



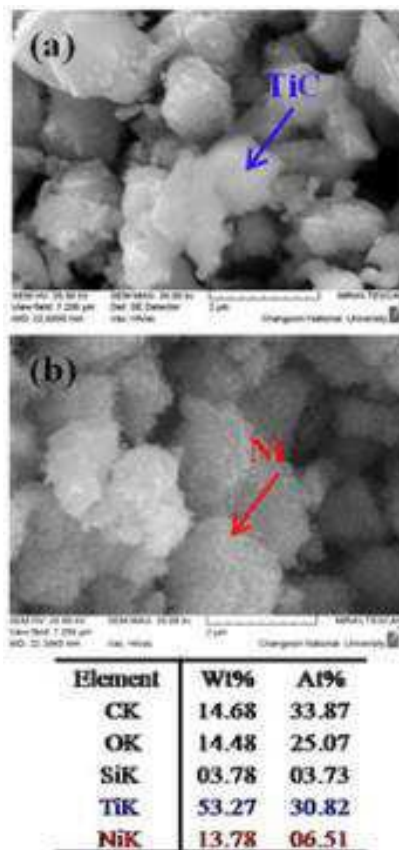
도면2



도면3



도면4



도면5

