(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0017400
(43) 공개일자 2018년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*B22C 9/06* (2006.01) *B22C 1/20* (2006.01)
*B22C 3/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*B22C 9/061* (2013.01)
*B22C 1/20* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0101166
(22) 출원일자 2016년08월09일
심사청구일자 2016년08월09일

(71) 출원인
**창원대학교 산학협력단**
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
**정연길**
경상남도 창원시 의창구 태복산로27번길 28, 102호 (도계동, 경원빌라)
**김은희**
경상남도 창원시 성산구 상남로 37, 1009호 (상남동)
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**박지호**

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **삼성분계 무기 바인더를 이용한 고강도 주조 주형의 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명은 삼성분계 무기 바인더를 이용한 고강도 주조 주형의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 실리카 전구체, 산화알루미늄 전구체 및 산화소듐 전구체를 이용하여 융점을 낮춤으로써 유리화 효율이 상승되어 고강도의 주형을 제조할 수 있고 냉각 시 용융 금속과의 반응을 억제할 수 있는 결정상을 형성하여 열처리와 주조가 용이한, 삼성분계 무기 바인더를 이용한 고강도 주조 주형의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 제조방법은 실리카 전구체, 산화알루미늄 전구체 및 산화소듐 전구체의 삼성분계 무기 바인더 전구체를 이용함으로써 융점을 낮추어 유리화 효율을 높였고 이에 따라 강도가 현저히 증가된 주조 주형을 제조할 수 있다. 또한 상기의 삼성분계 무기 바인더 조성은 용융 금속과의 반응을 억제할 수 있는 결정상을 형성시켜서 열처리 및 주조가 용이한 주조 주형을 제조할 수 있다.

*대 표 도* - 도9



(52) CPC특허분류
*B22C 3/00* (2013.01)
(72) 발명자
**우타관**
부산광역시 부산진구 중앙대로666번길 50, E동 4401호(부전동, 더샵 센트럴스타)
**이재현**
서울특별시 강동구 고덕로62길 76, 5동 303호 (명일동, 우성아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415137066
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 에너지자원융합핵심기술개발
연구과제명 고 내식성 복잡형상 펌프 임펠러 제조를 위한 고온형 사형 몰드 및 중자 개발과 실용화 기술 개발
기 여 율 1/2
주관기관 창원대학교 산학협력단
연구기간 2014.12.01 ~ 2015.09.30
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711042317
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원/이공학분야지원사업
연구과제명 메카트로닉스 융합 부품 소재 연구센터
기 여 율 1/2
주관기관 창원대학교 산학협력단
연구기간 2011.09.07 ~ 2018.08.31

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

주물사 분말 및 유기 바인더를 혼합하여 성형체를 제조하는 단계;

상기 성형체를 산화알루미늄 전구체를 포함하는 1차 무기 바인더 전구체에 침지시켜 코팅시키는 단계;

1차 무기 바인더가 코팅된 성형체를 건조시키는 단계;

상기 건조된 성형체를 실리카 전구체 및 산화소듐 전구체를 포함하는 2차 무기 바인더 전구체에 침지시켜 코팅시키는 단계; 및

2차 무기 바인더가 코팅된 상기 성형체를 건조시킨 후 열처리 하는 단계를 포함하는 고강도 주조 주형의 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열처리 온도는 900~1300℃인, 고강도 주조 주형의 제조방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 산화알루미늄 전구체는 수산화 알루미늄($Al(OH)_3$), 알루미늄 알콕사이드(AlOR), 알루미늄 질산염($Al(NO_3)_3$) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는, 고강도 주조 주형의 제조방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 실리카 전구체는 실리케이트, 실록산 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나인, 고강도 주조 주형의 제조방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 산화소듐 전구체는 하기 화학식 1로 표시되는 소듐 알콕사이드인, 고강도 주조 주형의 제조방법:

[화학식 1]

Na-O-R

상기 R은 수소 또는 알킬기이다.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 1차 및 2차 무기 바인더 전구체가 희석제로 알콜계 용제를 포함하는, 고강도 주조 주형의 제조방법.

**청구항 7**

주물사 분말 및 유기 바인더를 혼합하여 성형체를 제조하는 단계;

상기 성형체를 실리카 전구체 및 산화소듐 전구체를 포함하는 1차 무기 바인더 전구체에 침지시켜 코팅시키는 단계;

1차 무기 바인더가 코팅된 성형체를 건조 및 1차 열처리 시키는 단계;

상기 1차 열처리된 성형체를 산화알루미늄 전구체를 포함하는 2차 무기 바인더 전구체에 침지시켜 코팅시키는 단계; 및

2차 무기 바인더가 코팅된 상기 성형체를 건조 및 2차 열처리 하는 단계를 포함하는 고강도 주조 주형의 제조방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 1차 및 2차 열처리 온도는 900~1300℃인, 고강도 주조 주형의 제조방법.

**청구항 9**

주물사 분말 및 유기 바인더를 혼합하여 성형체를 제조하는 단계;

상기 성형체를 실리카 전구체, 산화알루미늄 전구체 및 산화소듐 전구체를 포함하는 1차 무기 바인더 전구체에 침지시켜 코팅시키는 단계;

1차 무기 바인더가 코팅된 성형체를 건조 및 1차 열처리 시키는 단계;

상기 1차 열처리된 성형체를 실리카 전구체 및 산화소듐 전구체를 포함하는 2차 무기 바인더 전구체에 침지시켜 코팅시키는 단계; 및

2차 무기 바인더가 코팅된 상기 성형체를 건조 및 2차 열처리 하는 단계를 포함하는 고강도 주조 주형의 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 1차 및 2차 열처리 온도가 900~1300℃인, 고강도 주조 주형의 제조방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 삼성분계 무기 바인더를 이용한 고강도 주조 주형의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 실리카 전구체, 산화알루미늄 전구체 및 산화소듐 전구체를 이용하여 융점을 낮춤으로써 유리화 효율이 상승되어 고강도의 주형을 제조할 수 있고 냉각 시 용융 금속과의 반응을 억제할 수 있는 결정상을 형성하여 열처리와 주조가 용이한, 삼성분계 무기 바인더를 이용한 고강도 주조 주형의 제조방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0003] 일반적으로, 기존의 사형 주조는 레진이라 불리는 유기 바인더가 코팅된 세라믹 분말(주물사)을 금형틀에 부어 주형을 제작한 후 용탕 금속으로 주조하는 것으로, 이러한 사형 주조용 주형의 공정은 간단하고 상대적으로 낮은 생산비용을 가져 주조산업에 널리 이용되고 있다.

[0004] 그런데, 이러한 기존의 사형 주조는, 고온의 용탕 금속으로 인한 유기 바인더의 분해로 주조 시 주형이 붕괴될 뿐 아니라 블로우 홀의 발생으로 제조된 주조품에 결함(특히 표면결함)이 생기게 되고, 고온에서의 열처리가 불가하며, 낮은 치수 안정성 및 환경 오염 문제(폐 주물사)가 있고, 주조 시 주형의 강도 유지를 위해서는 주형의 두께가 증대되어야 한다. 특히, 사형 주조 공법에 의한 주조품은 5㎜의 두께 한계가 있으며, 용탕의 유동성 불량으로 인해 주조품에 수축 결함이 생기게 된다.

[0005] 그러므로, 얇은 두께(박육)의 주조품을 생산하기 위해서는 정밀 주조 공법이 이용되고 있지만, 주형의 제조 시 8~10회의 코팅 공정과, 그에 따른 후속 공정 즉, 각 코팅 마다의 건조 공정이 적용되어야 함으로써 길고 복합한 제조공정에 따라 생산성이 낮고, 제조원가가 상승되며, 주조품의 크기 제한 등의 해결과제가 있다.

[0006] 따라서, 공정 단순화와 성능향상을 통한 가격 경쟁력 강화를 도모하기 위해 새로운 주형의 제조 공정에 대한 개발이 필요하다.

[0007] 이상 설명한 바와 같은 사형 주조용 주형 및 그 제조방법에 대한 기술은 아래의 선행기술문헌에 자세히 기재되어 있으므로 이에 대한 자세한 설명은 생략한다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제10-0942924호

(특허문헌 0002) 한국 등록특허 제10-0001554호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 따라서 고강도의 주형을 제조할 수 있는 무기 바인더를 개발하던 중, 실리카, 산화알루미늄 및 산화소듐을 주성분으로 포함하면 융점이 낮아짐으로써 유리화 효율이 상승하여 강도의 주형을 제조할 수 있으며, 냉각 시 용융금속과의 반응을 억제할 수 있는 결정상을 형성함으로 열처리와 주조가 용이함을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0011] 따라서 본 발명의 목적은 실리카 전구체, 산화알루미늄 전구체 및 산화소듐 전구체를 이용한 고강도 주조 주형의 제조방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은 주물사 분말 및 유기 바인더를 혼합하여 성형체를 제조하는 단계, 상기 성형체를 산화알루미늄 전구체를 포함하는 1차 무기 바인더 전구체에 침지시켜 코팅시키는 단계, 1차 무기 바인더가 코팅된 성형체를 건조시키는 단계, 상기 건조된 성형체를 실리카 전구체 및 산화소듐 전구체를 포함하는 2차 무기 바인더 전구체에 침지시켜 코팅시키는 단계, 및 2차 무기 바인더가 코팅된 상기 성형체를 건조시킨 후 열처리 하는 단계를 포함하는 고강도 주조 주형의 제조방법을 제공한다.

[0014] 상기 열처리 온도는 900~1300℃일 수 있다.

[0015] 상기 산화알루미늄 전구체는 수산화 알루미늄($Al(OH)_3$), 알루미늄 알콕사이드(AlOR), 알루미늄 질산염($Al(NO_3)_3$) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0016] 상기 실리카 전구체는 실리케이트, 실록산 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있다.

[0017] 상기 산화소듐 전구체는 하기 화학식 1로 표시되는 소듐 알콕사이드일 수 있다;

[0018] [화학식 1]

[0019] Na-O-R

[0020] 상기 R은 수소 또는 알킬기이다.

[0021] 상기 1차 및 2차 무기 바인더 전구체는 희석제로 알콜계 용제를 포함할 수 있다.

[0022] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 주물사 분말 및 유기 바인더를 혼합하여 성형체를 제조하는 단계, 상기 성형체를 실리카 전구체 및 산화소듐 전구체를 포함하는 1차 무기 바인더 전구체에 침지시켜 코팅시키는 단계, 1차 무기 바인더가 코팅된 성형체를 건조 및 1차 열처리 시키는 단계, 상기 1차 열처리된 성형체를 산화알루미늄 전구체를 포함하는 2차 무기 바인더 전구체에 침지시켜 코팅시키는 단계, 및 2차 무기 바인더가 코팅된 상기 성형체를 건조 및 2차 열처리 하는 단계를 포함하는 고강도 주조 주형의 제조방법을 제공한다.

[0023] 상기 열처리 온도는 900~1300℃일 수 있다.

[0024] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 주물사 분말 및 유기 바인더를 혼합하여 성형체를 제조하는 단계, 상기 성형체를 실리카 전구체, 산화알루미늄 전구체 및 산화소듐 전구체를 포함하는 1차 무기 바인더 전구체에 침지시켜 코팅시키는 단계, 1차 무기 바인더가 코팅된 성형체를 건조 및 1차 열처리 시키는 단계, 상기 1차 열처리된 성형체를 실리카 전구체 및 산화소듐 전구체를 포함하는 2차 무기 바인더 전구체에 침지시켜 코팅시키는 단계, 및 2차 무기 바인더가 코팅된 상기 성형체를 건조 및 2차 열처리 하는 단계를 포함하는 고강도 주조 주형의 제조방법을 제공한다.

[0025] 상기 열처리 온도는 900~1300℃일 수 있다.

## *발명의 효과*

[0027] 본 발명의 제조방법은 실리카 전구체, 산화알루미늄 전구체 및 산화소듐 전구체의 삼성분계 무기 바인더 전구체를 이용함으로써 융점을 낮추어 유리화 효율을 높였고 이에 따라 강도가 현저히 증가된 주조 주형을 제조할 수 있다. 또한 상기의 삼성분계 무기 바인더 조성은 용융 금속과의 반응을 억제할 수 있는 결정상을 형성시켜서 열처리 및 주조가 용이한 주조 주형을 제조할 수 있다.

## *도면의 간단한 설명*

[0029] 도 1은 TEOS 및 NaOMe로 구성된 무기 바인더 전구체 반응물의 XRD(X-ray Diffraction) 분석 및 IR(Infrared Spectroscopy) 분석 결과를 나타낸다.

도 2는 TEOS 및 $Al(OH)_3$로 구성된 무기 바인더 전구체 반응물의 XRD(X-ray Diffraction) 분석 및 IR(Infrared Spectroscopy) 분석 결과를 나타낸다(빨간 색 : 열처리 전, 검은 색 : 열처리 후).

도 3은 NaOMe 및 $Al(OH)_3$로 구성된 무기 바인더 전구체 반응물의 XRD(X-ray Diffraction) 분석 및 IR(Infrared Spectroscopy) 분석 결과를 나타낸다(빨간 색 : 열처리 전, 검은 색 : 열처리 후).

도 4는 TEOS, NaOMe 및 $Al(OH)_3$로 구성된 무기 바인더 전구체 반응물의 XRD(X-ray Diffraction) 분석 및 IR(Infrared Spectroscopy) 분석 결과를 나타낸다(빨간 색 : 열처리 전, 검은 색 : 열처리 후).

도 5는 80℃에서 24시간 동안 건조된 TEOS 86 중량%, NaOMe 6.3 중량%, $Al(OH)_3$ 6 중량%, 및 잔량의 이소부틸알콜을 포함하는 무기 바인더를 각각 1000℃, 1100℃, 1200℃에서 1시간 동안 열처리한 후 그 미세구조를 촬영한 SEM 사진이다.

도 6은 상기 도 5에서 촬영한 물질들 중 1000℃에서 열처리한 물질을 XRD(X-ray Diffraction) 분석 및 IR(Infrared Spectroscopy) 분석한 결과를 나타낸다.

도 7은 상기 도 5에서 촬영한 물질들 중 1100℃에서 열처리한 물질을 XRD(X-ray Diffraction) 분석 및

IR(Infrared Spectroscopy) 분석한 결과를 나타낸다.

도 8은 상기 도 5에서 촬영한 물질들 중 1200℃에서 열처리한 물질을 XRD(X-ray Diffraction) 분석 및 IR(Infrared Spectroscopy) 분석한 결과를 나타낸다.

도 9는 본 발명의 공정도를 나타낸다.

도 10은 비교 제조예 및 제조예 3~5의 파괴 강도를 측정한 결과를 나타낸다.

도 11은 제조예 3~5의 파단 단면을 촬영한 SEM 사진이다.

도 12는 제조예들의 XRD 분석 결과를 나타낸다((a) : 비교 제조예 / (b) : 제조예 3 / (c) : 제조예 4 / (d) : 제조예 5 / 빨간색 : 열처리 전 / 파란색 : 1차 열처리 온도 1000℃ / 검은 색 : 1차 열처리 온도 1200℃).

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0030] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0032] 본 발명은 주물사 분말 및 유기 바인더를 혼합하여 성형체를 제조하는 단계, 상기 성형체를 산화알루미늄 전구체를 포함하는 1차 무기 바인더 전구체에 침지시켜 코팅시키는 단계, 1차 무기 바인더가 코팅된 성형체를 건조시키는 단계, 상기 건조된 성형체를 실리카 전구체 및 산화소듐 전구체를 포함하는 2차 무기 바인더 전구체에 침지시켜 코팅시키는 단계, 및 2차 무기 바인더가 코팅된 상기 성형체를 건조시킨 후 열처리 하는 단계를 포함하는 고강도 주조 주형의 제조방법을 제공한다.

[0033] 본 발명에 따른 제조방법은 실리카 전구체, 산화알루미늄 전구체 및 산화소듐 전구체를 포함하는 삼성분계 무기 바인더 전구체를 활용하는데, 상기 세 가지 성분의 조합으로 인해 무기 바인더는 낮은 융점을 갖게 된다. 융점이 낮을수록 소성 강도를 향상시키는 유리화(glassification)의 효율이 높아진다. 상기 산화소듐 전구체 대신에 바륨, 칼슘, 마그네슘, 지르코늄, 크롬 등의 산화물 전구체를 사용할 수 있으나, 산화소듐 전구체가 일반적으로 쉽게 구할 수 있고 낮은 융점을 가지기 때문에 바람직하다. 또한 상기의 삼성분계 조성은 용융 금속과의 반응을 억제할 수 있는 결정상을 형성시키며, 결정상 형성으로 고온 열처리가 가능하고 주조 시 용융 금속과의 반응 억제할 수 있어 효율적으로 박육의 건전한 주조물을 제조할 수 있다.

[0034] 상기 제조방법에서 산화알루미늄 전구체를 포함하는 1차 무기 바인더 전구체에 성형체를 침지시킨 후 건조시킴으로써, 상기 성형체 표면에 산화알루미늄 전구체가 코팅되도록 한다. 상기 산화알루미늄 전구체는 이에 한정되지 않지만, 수산화 알루미늄($Al(OH)_3$), 알루미늄 알콕사이드(AlOR), 알루미늄 질산염 ($Al(NO_3)_3$) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 수산화 알루미늄($Al(OH)_3$)일 수 있다. 상기 '조합'이란, 혼합물을 의미한다.

[0035] 그 후, 산화알루미늄 전구체가 코팅된 성형체를 실리카 전구체 및 산화소듐 전구체를 포함하는 2차 무기 바인더 전구체에 침지시킨다.

[0036] 상기 1차 바인더 전구체에 포함되는 산화알루미늄 전구체, 상기 2차 바인더 전구체에 포함되는 실리카 전구체, 산화소듐 전구체의 3가지 성분의 몰비는 이에 한정되지 않지만, 0.1~1 : 0.05~0.5 : 1~5 일 수 있다.

[0037] 상기 산화알루미늄 전구체의 몰비가 0.1 미만일 경우에는 생성되는 결정상의 양이 충분하지 않게 되고, 1을 초과할 경우에는 실리카의 유리상 전환 온도가 상승되어 효율적인 유리질 형성이되지 않아 주형의 강도를 저하시킬 수 있다.

[0038] 또한, 상기 실리카 전구체의 몰비가 0.05 미만일 경우에는 실리카에 의한 유리화 반응이 거의 일어나지 않게 되고, 0.5를 초과할 경우에는 실리카의 유리상 전환 온도가 높아지게 되어 주형의 기계적 강도를 저하시킬 수 있다.

[0039] 덧붙여, 상기 산화소듐 전구체의 몰비가 1 미만일 경우에는 실리카의 유리상 전환 온도를 높이게 되고, 5를 초과할 경우에는 실리카의 망상 구조의 생성을 저해함과 동시에 백화 현상으로 인해 주형의 기계적 강도가 충분히 상승되지 않을 수 있다.

[0040] 또한, 상기 2차 무기 바인더 전구체는 실리카 전구체, 산화소듐 전구체 및 알콜 용제를 이에 한정되지 않지만,

0.05~0.5 : 1~5 : 0.01~0.1의 몰비로 포함할 수 있다.

[0041] 본 발명에 따른 제조방법에서 1차 및 2차 무기 바인더 전구체에 침지시키는 시간은 이에 한정되지 않지만, 1분 내지 3시간, 30분 내지 3시간, 또는 30분 내지 2시간일 수 있다.

[0042] 상기 2차 무기 바인더 전구체에 성형체를 침지시키는 동안, 하기 반응식 1 및 2의 졸-겔 반응을 통해 수산화나트륨 및 실리카가 성형체 표면에 코팅된다.

[0043] [반응식 1]

[0044] $RONa + H_2O \rightarrow ROH + NaOH$

[0045] [반응식 2]

[0046] $(RO)_3Si[O-Si(OR)_2]n\ OR + (n+2)H_2O \rightarrow (n+1)SiO_2 + 2(n+2)ROH$

[0047] 산화소듐 전구체는 물에 의해 수산화 소듐 및 알콜로 가수분해되고, 실리카 전구체는 물에 의해 실리카 및 알콜로 가수분해되면서 겔화가 진행된다.

[0048] 본 발명에 따른 제조방법에서 산화소듐 전구체는 이에 한정되지 않지만, 하기 화학식 1로 표시되는 소듐 알콕사이드일 수 있다.

[0049] [화학식 1]

[0050] Na-O-R

[0051] 상기 R은 수소 또는 알킬기이다. 상기 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이소프로필기, 헥실기 또는 사이클로 헥실기이고, 바람직하게는 메틸기일 수 있다.

[0052] 또한, 본 발명에 따른 제조방법에서 실리카 전구체는 이에 한정되지 않지만, 실리케이트, 실록산 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있고, 구체적으로는 알킬 실리케이트 또는 아릴 실리케이트일 수 있으며, 상기 알킬 실리케이트는 TEOS(Tetraethly orthosilicate, 테트라에틸 오르쏘실리케이트)일 수 있다. 상기 '조합'은 혼합물을 의미한다.

[0053] 2차 무기 바인더에 침지를 완료시킨 후 건조함으로써 졸-겔 반응 중에 생성된 알콜을 건조시킨다. 본 발명에 따른 제조방법에서 건조 공정은 80~120℃, 80~110℃, 또는 80~100℃의 온도에서 0.5~3시간 동안 실시되는 것이 바람직하다.

[0054] 건조가 완료된 성형체를 열처리 하면 상기 졸-겔 반응에서 생성된 실리카, 수산화 소듐, 및 상기 1차 무기 바인더 전구체에 포함된 산화알루미늄 전구체는 유리질의 소듐 알루미노실리케이트(sodium aluminosilicate, nepheline)로 성형체 표면에 생성됨으로써 고강도의 주조 주형이 제조된다. 주조 주형의 강도는 하기 반응식 3의 유리화 과정에서 생성되는 유리질에 의해 발현된다.

[0055] [반응식 3]

[0056] A. $nAl(OH)_3 + mNaOH + kSiO_2 \rightarrow nAl_2O_3 \cdot mNa_2O \cdot kSiO_2 + xH_2O$

[0057] B-1. $2NaOH + SiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot SiO_2 + H_2O$

[0058] B-2. $3Al(OH)_3 + 2SiO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 3H_2O$

[0059] B-3. $2Al(OH)_3 + 2NaOH \rightarrow Al_2O_3 \cdot Na_2O + 4H_2O$

[0060] 상기 열처리 온도는 이에 한정되지 않지만, 900~1300℃, 1000~1200℃, 1100~1300℃ 또는 1200℃일 수 있고, 상기 열처리 시간은 이에 한정되지 않지만 30분 내지 3시간 일 수 있다.

[0062] 한편, 본 발명에 따른 상기 제조방법에서 1차 및 2차 무기 바인더 전구체는 알콜계 용제를 희석제로 포함할 수 있고, 상기 알콜계 용제는 이에 한정되지 않지만, 메틸알콜, 에틸알콜, 프로필알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜, 이소부틸알콜, 헥실알콜 및 사이클로헥실알콜로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다. 또한, 알콜계 용제는 이에 한정되지 않지만, 무기 바인더 전구체 조성물의 총 중량 대비 1~10 중량% 만큼 포함될 수 있다. 1

중량% 미만일 경우에는 무기 바인더 전구체 성분이 성형체 표면에 골고루 코팅되지 않을 수 있고, 10 중량%를 초과할 경우에는 무기 바인더 전구체의 상대적인 함량이 적어져서 주형의 강도 상승 효과가 약해질 수 있다.

[0063] 또한, 상기 제조방법에서 주물사 분말은 이에 한정되지 않지만, 실리카계 주물사일 수 있고, 천연사, 인조사, 뮬라이트계 세라믹 비드, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 '조합' 은 혼합된 상태를 의미한다. 덧붙여, 상기 성형체 제조에 사용되는 유기 바인더는 수용성 또는 지용성의 긴 사슬의 고분자일 수 있고, 유기 바인더의 분자량 및 함량은 주형의 강도를 증가시키기 위해 주물자의 종류에 따라 달리하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기 유기 바인더는 이에 한정되지 않지만, 레진계 바인더일 수 있다.

[0065] 본 발명은 실리카 전구체, 산화알루미늄 전구체 및 산화소듐 전구체의 삼성분계 무기 바인더를 이용하여 위에 서술한 방법과는 다르게, 주물사 분말 및 유기 바인더를 혼합하여 성형체를 제조하는 단계, 상기 성형체를 실리카 전구체 및 산화소듐 전구체를 포함하는 1차 무기 바인더 전구체에 침지시켜 코팅시키는 단계, 1차 무기 바인더가 코팅된 성형체를 건조 및 1차 열처리 시키는 단계, 상기 1차 열처리된 성형체를 산화알루미늄 전구체를 포함하는 2차 무기 바인더 전구체에 침지시켜 코팅시키는 단계, 및 2차 무기 바인더가 코팅된 상기 성형체를 건조 및 2차 열처리 하는 단계를 포함하는 고강도 주조 주형의 제조방법을 제공한다.

[0066] 상기 제조방법은 실리카 전구체 및 산화소듐 전구체를 먼저 코팅시킨 후 수산화알루미늄 전구체를 코팅시키는 방법이다. 성형체를 실리카 전구체 및 산화소듐 전구체를 포함하는 1차 무기 바인더 전구체에 침지시켜 성형체 표면에 졸-겔 반응에서 생성된 실리카 및 수산화소듐이 코팅되고, 1차 열처리시킴으로써 유리질의 $Na_2O \cdot SiO_2$가 성형체 표면에 코팅된다. 상기 1차 열처리 조건은 이에 한정되지 않지만, 900~1300℃에서 30분 내지 3시간 동안 실시할 수 있다.

[0067] 상기 1차 바인더 전구체에 포함되는 실리카 전구체 및 산화소듐 전구체, 및 상기 2차 바인더 전구체에 포함되는 산화알루미늄 전구체의 3가지 성분의 몰비는 이에 한정되지 않지만, 0.05~0.5 : 1~5 : 0.1~1일 수 있다.

[0068] 또한, 상기 1차 무기 바인더 전구체는 실리카 전구체, 산화소듐 전구체 및 알콜 용제를 이에 한정되지 않지만, 0.05~0.5 : 1~5 : 0.01~0.1의 몰비로 포함할 수 있다.

[0069] 그 후 성형체를 산화알루미늄 전구체를 포함하는 2차 전구체에 침지시켜 산화알루미늄 전구체를 성형체 표면에 코팅시키고, 2차 열처리를 실시함으로써 유리질의 소듐 알루미노실리케이트(sodium aluminosilicate, nepheline)가 성형체 표면에 코팅된다. 상기 2차 열처리 온도는 900~1300℃일 수 있고, 바람직하게는 1100~1300℃에서 실시됨으로써 강도를 더욱 증가시킬 수 있다.

[0070] 이하, 상기 제조방법과 관련된 다른 구성들은 상기 첫 번째 서술한 제조방법과 동일한 특징을 갖는바, 상세한 설명을 생략한다.

[0072] 본 발명은 실리카 전구체, 산화알루미늄 전구체 및 산화소듐 전구체의 삼성분계 무기 바인더를 이용하여 위에 서술한 방법들과는 다르게, 주물사 분말 및 유기 바인더를 혼합하여 성형체를 제조하는 단계, 상기 성형체를 실리카 전구체, 산화알루미늄 전구체 및 산화소듐 전구체를 포함하는 1차 무기 바인더 전구체에 침지시켜 코팅시키는 단계, 1차 무기 바인더가 코팅된 성형체를 건조 및 1차 열처리 시키는 단계, 상기 1차 열처리된 성형체를 실리카 전구체 및 산화소듐 전구체를 포함하는 2차 무기 바인더 전구체에 침지시켜 코팅시키는 단계, 및 2차 무기 바인더가 코팅된 상기 성형체를 건조 및 2차 열처리 하는 단계를 포함하는 고강도 주조 주형의 제조방법을 제공한다.

[0073] 상기 제조방법은 삼성분계 무기 바인더 전구체(1차)를 성형체에 처리한 후, 실리카 전구체 및 산화소듐 전구체를 포함하는 이성분계 무기 바인더 전구체(2차)를 성형체에 처리하는 방법이다. 상기 이성분계 무기 바인더 전구체를 처리하는 이유는 상기 삼성분계 무기 바인더 전구체를 모두 포함하는 1차 무기 바인더 전구체는 강한 알칼리성이기 때문에 성형체의 성형 강도가 감소하는 경향이 있으므로 성형강도의 증대를 위해 다시 처리하는 것이다.

[0074] 상기 삼성분계를 구성하는 실리카 전구체, 산화알루미늄 전구체 및 산화소듐 전구체의 몰비는 이에 한정되지 않지만, 1:1:1:~10:1:1, 1:1:1~8:1:1, 1:1:1~5:1:1, 1:1:1~3:1:1, 또는 2:1:1일 수 있다. 상기 몰비에서 실리카 전구체의 몰비가 1 미만일 경우에는 유리질이 충분히 생성되지 않아 주형의 강도가 충분히 높아지지 않을 수 있

고, 실리카 전구체의 몰비가 10을 초과할 경우에는 몰비가 2일 경우와 강도 향상에 있어서 큰 차이가 없기 때문에 비효율적이다.

[0075] 또한, 상기 이성분계 무기 바인더 전구체(2차)는 실리카 전구체, 산화소듐 전구체 및 알콜 용제를 이에 한정되지 않지만, 0.05~0.5 : 1~5 : 0.01~0.1의 몰비로 포함할 수 있다.

[0076] 한편, 상기 제조방법에서 1차 열처리 온도는 900~1300℃일 수 있고, 바람직하게는 1100~1300℃일 수 있다. 1100~1300℃에서 실시될 경우 주조 주형의 강도가 현저히 상승된다. 또한, 상기 2차 열처리 온도는 900~1300℃일 수 있다.

[0077] 이하, 상기 제조방법과 관련된 다른 구성들은 상기 두 번째 서술한 제조방법과 동일한 특징을 갖는바, 상세한 설명을 생략한다.

[0079] 본 발명을 충분히 이해하기 위해서 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명한다. 본 발명의 실시예는 여러 가지 실시형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상세히 설명하는 실시예로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공 되는 것이다. 또한, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 공지 기능 및 구성에 대한 상세한 기술은 생략된다.

[0081] **< 무기 바인더의 구성 >**

[0082] **1. 저융점 삼성분계 선별**

[0083] $SiO_2$, $AlO_3$, MO의 삼성분계에서 금속 M을 다양하게 변경하여 상평형도를 작성하여 융점을 도출하였고, 도출된 융점을 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

[0084]

| 삼성분계 | 융점(℃) |
|---|---|
| Si-Al-**Na**-O | 723~1076 |
| Si-Al-**B**-O | ≤1300 |
| Si-Al-**Ca**-O | ≤1300 |
| Si-Al-**Mg**-O | 1355 |
| Si-Al-**Zr**-O | ≥1900 |
| Si-Al-**Cr**-O | ≤1840 |

[0085] 상기 표 1에서 융점이 가장 낮은 삼성분계는 Si-Al-Na-O인 것을 확인할 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 삼성분계 무기 바인더의 주성분을 Si, Al, Na로 설정하였다.

[0087] **2. 무기 바인더 반응물 내 유리화 반응 발생 여부 관찰**

[0088] 무기 바인더가 반응하였을 때 졸-겔 반응 및 유리화 반응을 거침으로써 주형의 강도가 높아진다. 하기 표 2에 기재된 다양한 조성의 무기 바인더 전구체를 준비하였다. 각 조성을 구성하는 성분들은 각각 동일한 몰비로 혼합되었다. 혼합된 성분들을 80℃에서 24시간 동안 건조시킨 후, 다시 상온에서 3일 동안 건조시켰고, 그 후 1000℃에서 1시간 동안 열처리를 함으로써, 졸-겔 반응 및 유리화 반응이 일어나도록 유도하였다.

표 2

[0089]

| 조성 1 | 조성 2 | 조성 3 | 조성 4 |
|---|---|---|---|
| TEOS+NaOMe | TEOS+$Al(OH)_3$ | NaOMe+$Al(OH)_3$ | TEOS+NaOMe+$Al(OH)_3$ |

[0090] 상기 반응물의 XRD(X-ray Diffraction) 분석 및 IR(Infrared Spectroscopy) 분석을 실시하였고, 그 결과를 도

1 내지 도 4에 도시하였다.

[0091] 상기 도 1 내지 도 4를 살펴보면, 상기 조성 1, 3, 4는 각각 $Na_2SiO_3$(sodium silicate), $Na_2Al_2O_4$(sodium aluminate), $NaAlSiO_4$(sodium aluminosilicate, nepheline)으로 유리화 된 것을 확인할 수 있다. 반면, 조성 2는 $SiO_2$ 및 $Al_2O_3$가 각각 독립적으로 감지되었고, 예측한 바와는 달리 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$(mullite)가 발견되지 않았다.

[0093] **3. 다양한 열처리 온도에서 유리질 생성 여부 관찰**

[0094] TEOS 86 중량%, NaOMe 6.3 중량%, $Al(OH)_3$ 6 중량%, 및 잔량의 이소부틸알콜을 교반하여 졸-겔 반응을 시킨 후, 80℃에서 24시간 동안 건조시켰다.

[0095] 건조 처리가 끝난 무기 바인더를 세 그룹으로 나누어 각각 1000℃, 1100℃, 1200℃에서 1시간 동안 열처리를 하였고, 열처리가 끝난 후 무기 바인더의 미세 구조를 촬영한 SEM 사진을 도 5에 기재하였다. 상기 도 5에서, 모든 온도에서 유리질이 생성되어 있음을 확인할 수 있고, 상기 열처리 온도를 달리한 무기 바인더 물질을 XRD(X-ray Diffraction) 분석 및 IR(Infrared Spectroscopy) 분석한 결과인 도 6~8을 살펴보면, 모두 소듐 알루미노실리케이트(sodium aluminosilicate, nepheline)가 생성된 것을 알 수 있다.

[0097] **< 제조예 - 무기 바인더를 이용한 주조 주형의 제조 >**

[0098] 상기 무기 바인더 구성에 대한 실험 내용을 바탕으로 하여, 무기 바인더를 이용한 주조 주형을 제조하였다. 제조방법의 공정도를 도 9에 기재하였고, 1차 무기 바인더 전구체 및 2차 무기 바인더 전구체, 그리고 1차 열처리 온도를 다르게 하여 다양한 제조예를 제조하였다.

[0099] 한편, 실리카 전구체로서 TEOS(tetraethyl orthosilicate; Sigma-Aldrich Korea), 산화소듐($Na_2O$) 전구체로서 소듐 알콕사이드인 NaOMe(sodium methoxide; Sigma-Aldrich Korea), 및 산화 알루미늄 전구체로서 $Al(OH)_3$(Sigma-Aldrich Korea)를 무기 바인더의 전구체로 준비하였고, 또한, 비드 파우더(평균 입경 0.39mm, Itochu Ceratech Corporation, Seto, Japan)를 레진계 유기 바인더와 혼합하여 성형체(가로 10mm, 세로 10mm, 길이 50mm)를 제조하였다.

[0101] **제조예 1**

[0102] 제조예 1은 1차 무기 바인더 전구체를 수산화 알루미늄, 2차 무기 바인더 전구체를 TEOS 및 NaOMe의 혼합물로 설정하여 제조하였다. 상기 제조된 성형체를 1차 무기 바인더 전구체인 수산화 알루미늄 용액에 1시간 동안 침지시킨 후, 80℃에서 24시간 동안 건조시켰다. 그 후, 1차 열처리 없이, TEOS, NaOMe, BuOH가 혼합된 2차 무기 바인더 전구체에 다시 1시간 동안 침지시킨 후, 80℃에서 24시간 동안 건조시키고, 1000℃에서 1시간 동안 열처리를 하여 주형 시편을 제조하였다. 상기 수산화 알루미늄, TEOS, NaOMe, BuOH의 몰비는 0.375 : 0.18 : 1.5 : 0.08이다.

[0104] **제조예 2**

[0105] 제조예 2는 1차 무기 바인더 전구체를 TEOS 및 NaOMe의 혼합물, 2차 무기 바인더 전구체를 수산화 알루미늄으로 설정하여 제조하였다. 성형체를 TEOS, NaOMe, BuOH가혼합된 1차 무기 바인더 전구체에 1시간 동안 침지시킨 후, 1차 건조(80℃, 24시간)하고 1000℃에서 1시간 동안 1차 열처리를 실시하였다. 그 후, 2차 무기 바인더 전구체인 수산화 알루미늄 용액에 1시간 동안 침지시킨 후 건조(80℃, 24시간)시키고, 두 그룹으로 나누어 1000℃ 및 1200℃에서 각각 1시간 동안 2차 열처리를 시킴으로써 두 그룹의 주형 시편을 제조하였다. 상기 수산화 알루미늄, TEOS, NaOMe, BuOH의 몰비는 0.375 : 0.18 : 1.5 : 0.08이다.

[0106] 상기 두 그룹의 주형 시편의 파괴 강도를 측정(KS L 1591)한 결과, 1200℃에서 2차 열처리를 실시한 그룹의 시편 파괴 강도가 더 높게 나왔다.

[0108] **제조예 3~5**

[0109] 제조예 3~5는 1차 무기 바인더 전구체를 TEOS, NaOMe, $Al(OH)_3$의 혼합물로, 2차 무기 바인더를 TEOS, NaOMe의 혼합물로 설정하여 시편을 제작하였다. 이때, 제조예 3~5는 1차 무기 바인더 전구체를 구성하는 성분들의 혼합비를 달리하여 제조하였는데, 제조예 3~5의 제조공정 조건을 하기 표 3에 기재하였다.

표 3

[0110]

| | 1차 무기 전구체 (몰비) | | 1차 열처리 | 2차 무기 전구체 (몰비) | 2차 열처리 |
|---|---|---|---|---|---|
| 제조예 3-a | TEOS: NaOMe: $Al(OH)_3$ | 1:1:1 | 1000℃, 1h | TEOS:NaOMe (0.18 : 1.5) | 1000℃, 1h |
| 제조예 3-b | | | 1200℃, 1h | | |
| 제조예 4-a | | 2:1:1 | 1000℃, 1h | | |
| 제조예 4-b | | | 1200℃, 1h | | |
| 제조예 5-a | | 5:1:1 | 1000℃, 1h | | |
| 제조예 5-b | | | 1200℃, 1h | | |

[0111] 성형체를 1차 무기 바인더 전구체에 1시간 동안 침지시킨 후, 80℃에서 24시간 동안 1차 건조시켰다. 그 후 온도를 1000℃, 1200℃로 각각 달리하여 1차 열처리를 실시하였고, 다시 2차 무기 바인더 전구체에 1시간 동안 침지시킨 후, 80℃에서 24시간 동안 2차 건조시켰다. 2차 건조가 마무리 된 후, 1000℃에서 1시간 동안 2차 열처리를 실시하였다.

[0113] **비교 제조예**

[0114] 비교 제조예를 하기 표 4의 공정 조건에 따라 제조하였다.

표 4

[0115]

| 1차 무기 전구체 (몰비) | 1차 열처리 | 2차 무기 전구체( 몰비) | 2차 열처리 |
|---|---|---|---|
| TEOS:NaOMe (0.18 : 1.5) | 1000℃, 1h | TEOS:NaOMe (0.18 : 1.5) | 1000℃, 1h |

[0116] 성형체를 상기 1차 무기 전구체에 1시간 동안 침지시킨 후, 80℃에서 24시간 동안 1차 건조하였고, 1000℃에서 1시간 동안 1차 열처리를 실시하였다. 그 후, 상기 표 4의 2차 무기 전구체에 1시간 동안 침지시킨 후, 80℃에서 24시간 동안 2차 건조하였고, 1000℃에서 1시간 동안 2차 열처리를 실시하였다.

[0118] **< 실험예 >**

[0119] **실험예 1. 파괴 강도 실험**

[0120] 상기 제조예 3~5 및 비교 제조예의 파괴 강도를 측정(KS L 1591)하였고, 그 결과를 도 10에 기재하였다. 도 10에서 A는 2차 열처리 전의 파괴 강도이고, B는 2차 열처리 후의 파괴 강도를 의미한다. 비교 제조예는 2차 열처리 후 파괴 강도가 오히려 감소하였다. 그러나 제조예 3~5는 2차 열처리 후에 파괴 강도가 현저히 상승하였으며, 1차 열처리 온도가 1000℃일때보다 1200℃일 때 파괴 강도가 현저히 높았다.

[0121] 한편, 제조예 4 및 5의 파괴강도가 비슷한바, TEOS의 몰수는 NaOMe 및 $Al(OH)_3$ 보다 5배 이하인 것이 효율적이라는 것을 알 수 있다.

[0123] **실험예 2. 파단 단면의 SEM 촬영**

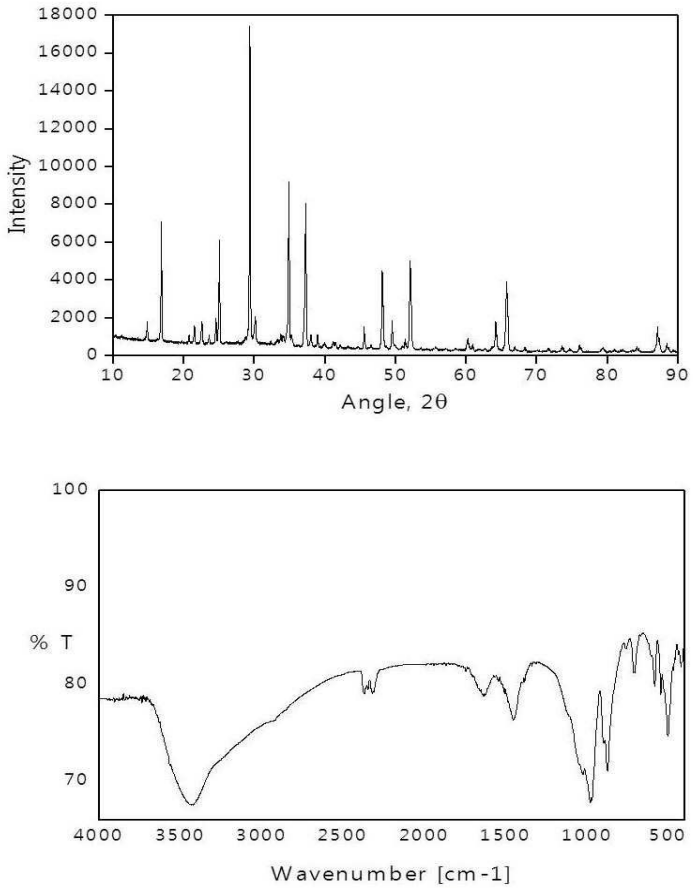
[0124] 상기 제조예 3-b, 4-b, 5-b의 파단 단면을 SEM 촬영하여 사진을 찍었고, 그 결과를 도 11에 기재하였다. 상기 제조예 모두의 단면에서 주형을 이루는 입자들 사이에 강한 접합이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0126] **실험예 3. XRD 분석**

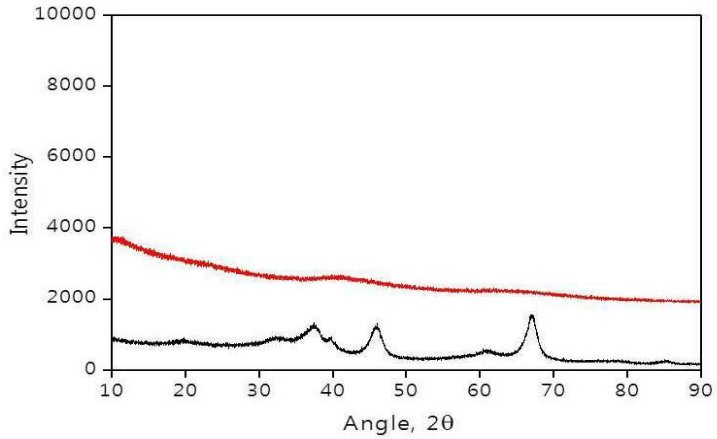
[0127] 상기 비교 제조예 및 제조예 3~5를 XRD 분석(Philips X-pret MPD, Model PW3040, 네덜란드)하였고, 그 결과를 도 12에 기재하였다. 삼성분계 시스템에서는 1200°C에서 조성비에 관계없이 nepheline이 생성되었으나 1000°C에서는 5:1:1에서 실리카의 함량의 증가로 nepheline 및 cristobalite가 함께 생성되었다. 따라서 nepheline만 생성되는 조성비로 제작된 주형에 비해 강도가 감소되었다.

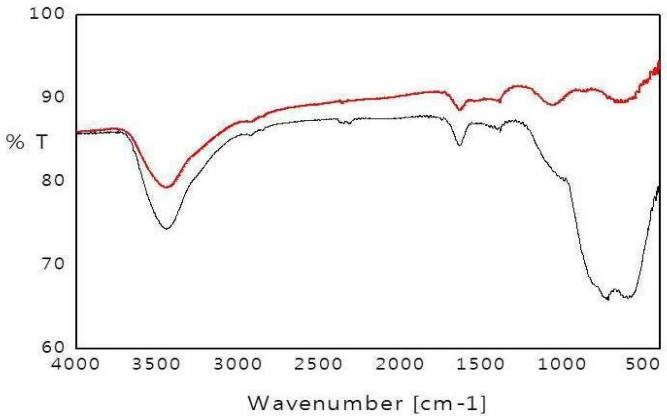
## 도면

### 도면1

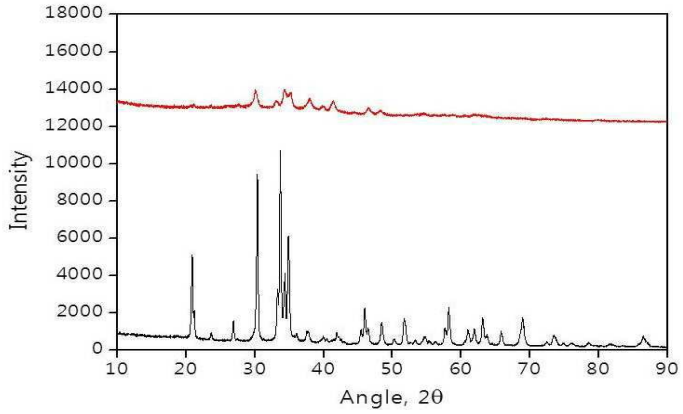


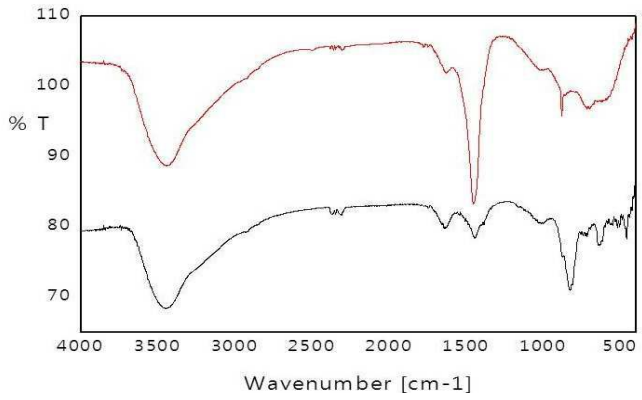
도면2


10000
8000
6000
4000
2000
0
Intensity
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Angle, 2θ

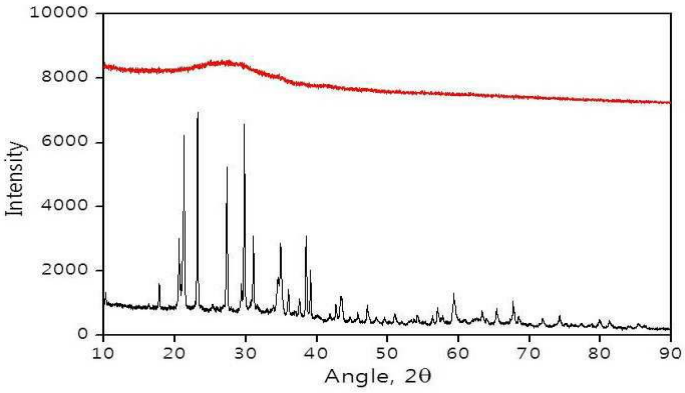

100
90
80
70
60
% T
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber [cm-1]

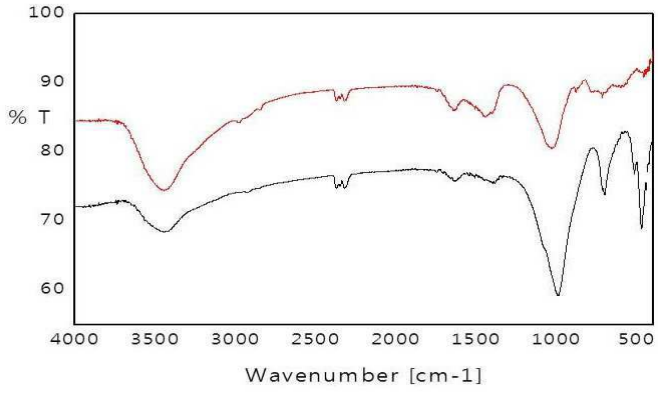
도면3


Intensity
Angle, 2θ

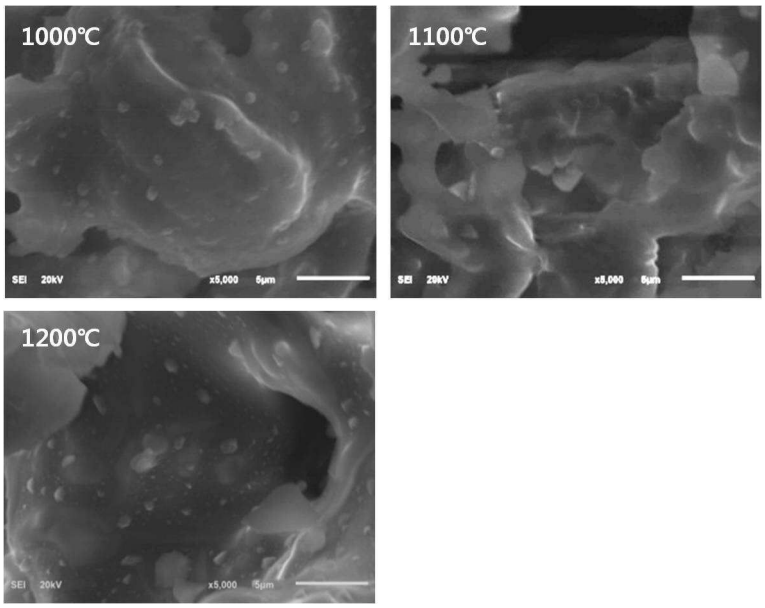

% T
Wavenumber [cm-1]

도면4

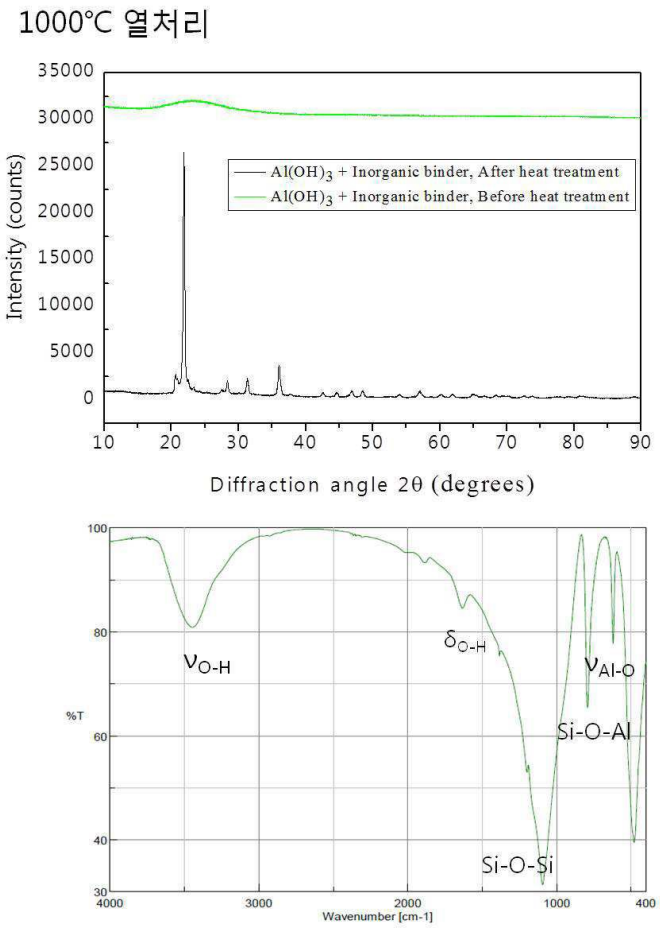

Intensity
Angle, 2θ


% T
Wavenumber [cm-1]

도면5

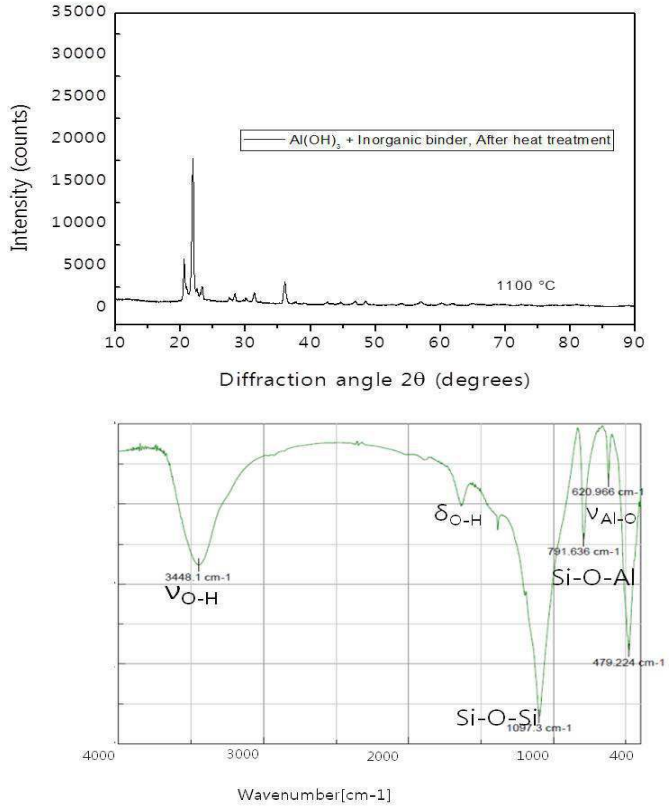

1000℃
1100℃
1200℃

도면6


1000℃ 열처리
Intensity (counts)
Diffraction angle 2θ (degrees)
Al(OH)3 + Inorganic binder, After heat treatment
Al(OH)3 + Inorganic binder, Before heat treatment
%T
νO-H
δO-H
νAl-O
Si-O-Al
Si-O-Si
Wavenumber [cm-1]

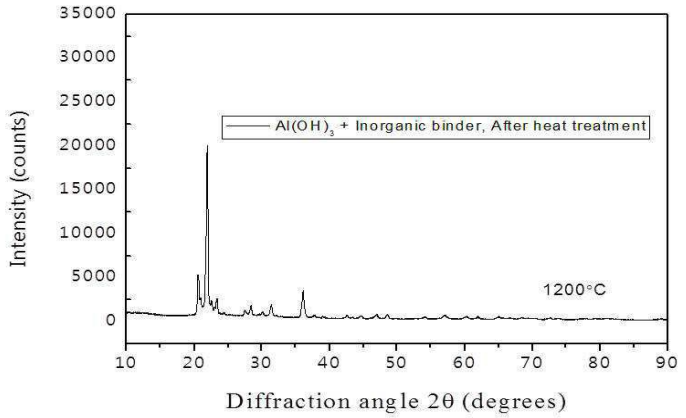
도면7

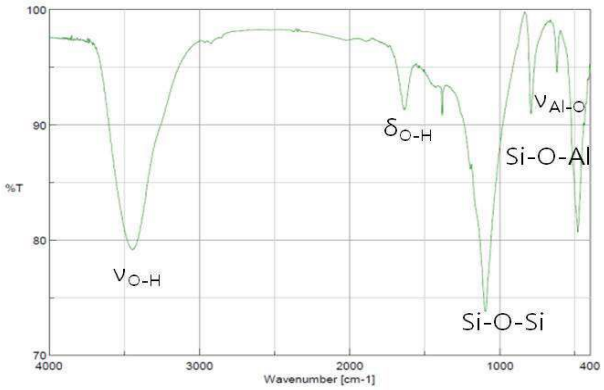
1100℃ 열처리


Intensity (counts)
Al(OH)3 + Inorganic binder, After heat treatment
1100 °C
Diffraction angle 2θ (degrees)
3448.1 cm-1
νO-H
δO-H
620.966 cm-1
νAl-O
791.636 cm-1
Si-O-Al
479.224 cm-1
Si-O-Si
1097.3 cm-1
Wavenumber[cm-1]

도면8

1200℃ 열처리

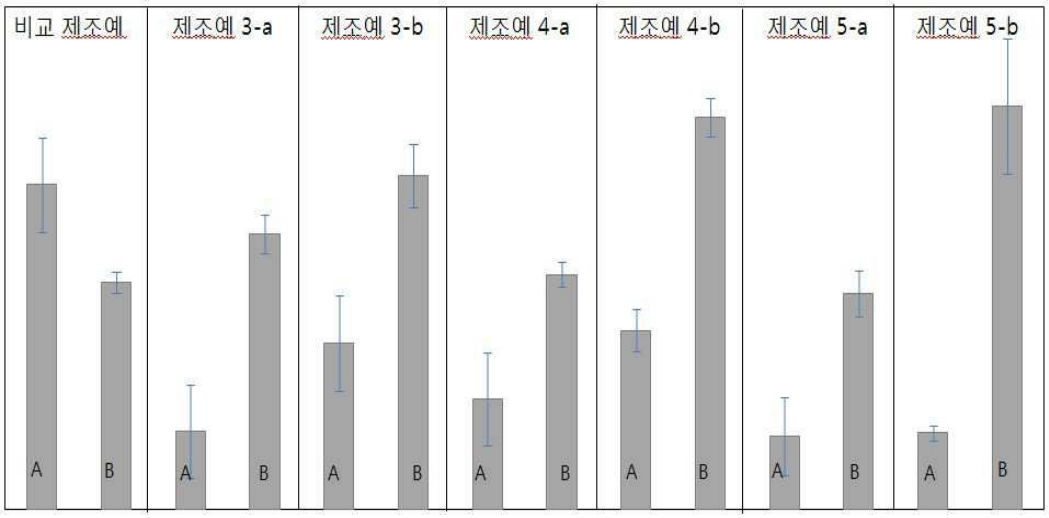

Intensity (counts)
35000
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
Al(OH)3 + Inorganic binder, After heat treatment
1200°C
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Diffraction angle 2θ (degrees)


100
90
80
70
%T
νO-H
δO-H
νAl-O
Si-O-Al
Si-O-Si
4000
3000
2000
1000
400
Wavenumber [cm-1]

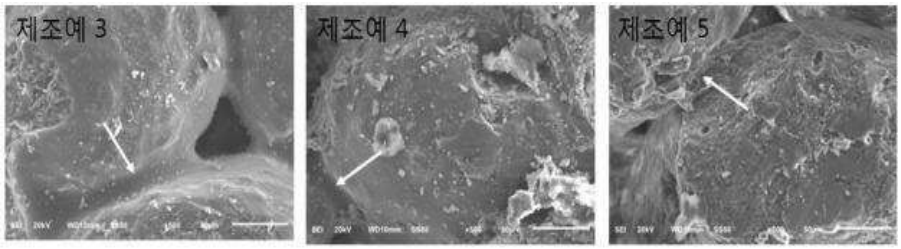
도면9


성형체 제작
1차 무기 바인더 전구체 용액에 침지
1차 건조
1차 열처리
2차 무기 바인더 전구체 용액에 침지
2차 건조
2차 열처리
주형 시편 제조

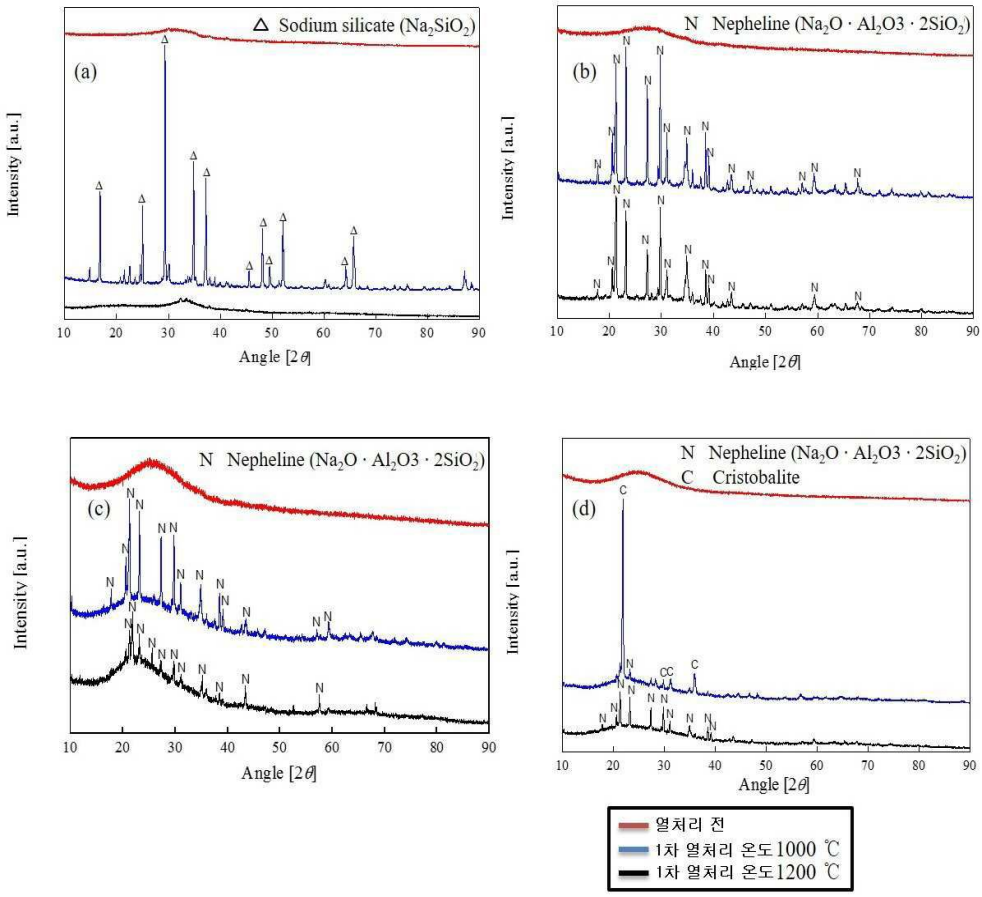
도면10


비교 제조예
제조예 3-a
제조예 3-b
제조예 4-a
제조예 4-b
제조예 5-a
제조예 5-b
A
B

도면11


제조예 3
제조예 4
제조예 5

도면12


Δ Sodium silicate ($Na_2SiO_2$)
N Nepheline ($Na_2O \cdot Al_2O3 \cdot 2SiO_2$)
C Cristobalite
(a)
(b)
(c)
(d)
Intensity [a.u.]
Angle [2θ]
열처리 전
1차 열처리 온도1000 ℃
1차 열처리 온도1200 ℃