(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0074077
(43) 공개일자 2024년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/626 (2006.01) *B28B 1/00* (2006.01)
B33Y 70/00 (2020.01) *C04B 35/628* (2006.01)
C04B 35/634 (2006.01) *C04B 35/64* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/62625 (2013.01)
B28B 1/001 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0155345
(22) 출원일자 2022년11월18일
심사청구일자 2022년11월18일

(71) 출원인
국립창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
양승철
경남 창원시 성산구 원이대로579번길 13
정연길
경남 창원시 성산구 동산로 115
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종석

전체 청구항 수 : 총 10 항

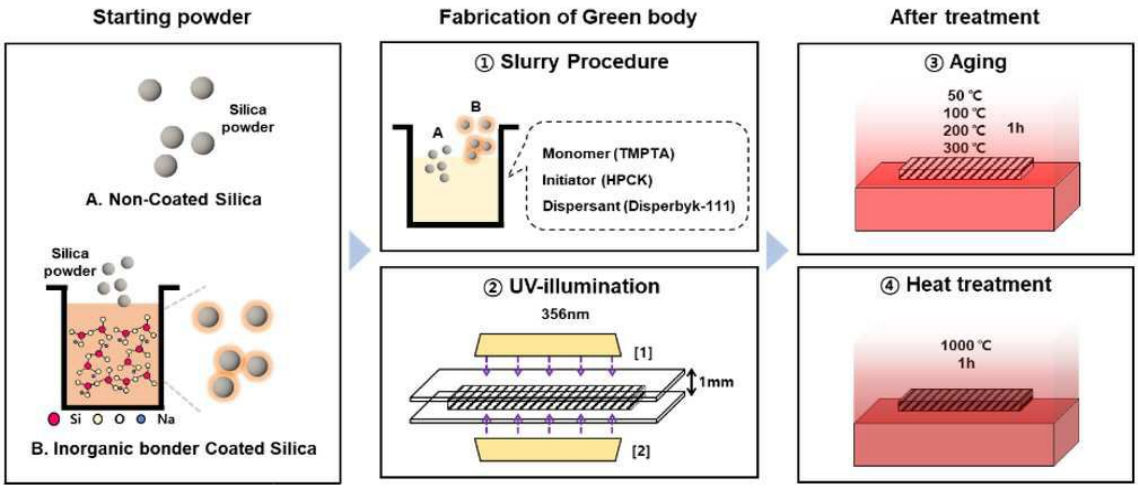
(54) 발명의 명칭 **3D 프린팅용 세라믹 슬러리 조성물 및 이를 이용한 고강도 세라믹 구조체 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 3D 프린팅용 세라믹 슬러리 조성물 및 이를 이용한 고강도 세라믹 구조체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 나트륨(Na)을 포함하는 무기 바인더 전구체 용액으로 코팅된 세라믹 입자 60 내지 80 중량부; 광경화성 수지 15 내지 35 중량부; 및 분산제 0.1 내지 5 중량부를 포함하는 세라믹 슬러리 조성물로, 상기 광경

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



화성 수지는 광중합성 단량체 80 내지 90 중량부, 광개시제 1 내지 10 중량부, 및 기타 첨가제로 이루어지며, 상기 조성물에 광을 조사하여 광중합 후, 50 내지 200℃에서 1 내지 3 시간 에이징(aging)하여 강도를 향상시킨 것을 특징으로 하는, 3D 프린팅용 세라믹 슬러리 조성물 및 이를 이용한 고강도 세라믹 구조체의 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따른 세라믹 슬러리 조성물은 종래의 소결 공정 대신 무기 바인더로 개질된 세라믹 입자를 이용하여 높은 강도를 가지고 열처리 과정에서 발생할 수 있는 변형을 최소화할 수 있어, 광중합을 이용한 3D 프린팅에서 복잡한 형상의 세라믹 제품을 생산하기 위해 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류
B33Y 70/00 (2023.05)
C04B 35/62645 (2013.01)
C04B 35/62802 (2013.01)
C04B 35/63424 (2013.01)
C04B 35/64 (2013.01)
C04B 2235/6026 (2013.01)

(72) 발명자
양병일
경남 창원시 성산구 신사로 64
손정훈
경남 김해시 율하1로 90
박혜영
경남 창원시 성산구 대정로40번길 7
김하은
부산 동래구 사직북로 64
서하은
경남 창원시 의창구 태복산로13번길 29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711168544
과제번호 2021R1A4A1052059
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 차세대 가스터빈용 코팅 소재 및 공정 원천?핵심기술 개발
기 여 율 1/3
과제수행기관명 창원대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415181861
과제번호 20211110100010
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 청정화력핵심기술개발
연구과제명 발전용 F급 가스터빈 고온부품 재생정비 기술개발 및 실증
기 여 율 1/3
과제수행기관명 (주)성일터빈
연구기간 2022.06.01 ~ 2023.05.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415180467
과제번호 20193310100090
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 LNG발전용가스터빈고온부품성능검증기술개발
연구과제명 1500° C급 가스터빈 고온부품 성능개선 설계 및 부품 제조기술
기 여 율 1/3
과제수행기관명 한화에어로스페이스(주)
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

나트륨(Na)을 포함하는 무기 바인더 전구체 용액으로 코팅된 세라믹 입자 60 내지 80 중량부;

광경화성 수지 15 내지 35 중량부; 및

분산제 0.1 내지 5 중량부를 포함하는 세라믹 슬러리 조성물로,

상기 광경화성 수지는 광중합성 단량체 80 내지 90 중량부, 광개시제 1 내지 10 중량부, 및 기타 첨가제로 이루어지며,

상기 조성물에 광을 조사하여 광중합 후, 50 내지 200℃에서 1 내지 3 시간 에이징(aging)하여 강도를 향상시킨 것을 특징으로 하는, 3D 프린팅용 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 무기 바인더 전구체 용액은,

나트륨 전구체, 실리카 전구체 및 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는, 3D 프린팅용 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 조성물은,

광경화성 수지 투사(Digital light processing, DLP) 방식 또는 광경화성 수지 적층 조형(Stereolithography apparatus, SLA) 방식의 3D 프린터에 사용되는 것을 특징으로 하는, 3D 프린팅용 세라믹 슬러리 조성물.

청구항 4

세라믹 분말 입자를 무기 바인더 전구체 용액에 침지하여 상기 세라믹 분말 입자를 무기 바인더 전구체로 코팅시키는 단계;

상기 무기 바인더 전구체로 코팅된 세라믹 분말 입자를 광중합성 단량체, 광개시제 및 분산제와 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계;

상기 제조된 슬러리에 광을 조사하여 성형체를 제조하는 단계;

상기 제조된 성형체를 에이징(aging)하는 단계; 및

상기 에이징된 성형체를 열처리하여 소성체를 제조하는 단계를 포함하는, 고강도 세라믹 구조체 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 무기 바인더 전구체 용액은,

나트륨 전구체 50 내지 60 중량부, 실리카 전구체 30 내지 40 중량부 및 나머지 용매를 포함하는 것을 특징으로

하는, 고강도 세라믹 구조체 제조방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 에이징(aging)하는 단계는,

50 내지 200℃에서 1 내지 3 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 고강도 세라믹 구조체 제조방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 소성체를 제조하는 단계는,

상기 에이징된 성형체를 900 내지 1,100℃에서 1 내지 3 시간 동안 열처리하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 고강도 세라믹 구조체 제조방법.

청구항 8

제 4 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따라 제조된, 고강도 세라믹 구조체.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 고강도 세라믹 구조체는,

성형강도 및 소성강도가 향상된 것을 특징으로 하는, 고강도 세라믹 구조체.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 고강도 세라믹 구조체는,

3D 프린터를 사용하여 제조되는 것을 특징으로 하는, 고강도 세라믹 구조체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 3D 프린팅용 세라믹 슬러리 조성물 및 이를 이용한 고강도 세라믹 구조체의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 세라믹 제품은 사출 성형(injection molding), 테이프 캐스팅(tape casting), 다이 프레싱(die pressing) 등의 제조공정을 거쳐 생산되어 왔으며 열적, 기계적 특성이 우수하여 다양한 분야에 적용되고 있다. 특히 항공우주, 바이오, 에너지 분야와 같은 첨단 세라믹 소재의 응용 분야에서는 제품의 고성능화를 위해서 세라믹의 기하학적 설계와 구조적 복잡성이 요구된다. 그러나 기존의 세라믹 제품의 제조공정은 금형을 사용하여 생산함으로써 생산성이 낮고 생산단가가 높아 기술적인 한계가 있다. 따라서 최근에는 금형을 사용하지 않고 복잡한 형태의 제품을 제작할 수 있는 3차원(3D) 프린팅 기술이 제안되고 있다.

[0003] 다양한 3D 프린팅 기술에서 세라믹 제품은 일반적으로 분말 또는 슬러리로 제작된다. 분말을 사용하는 방법에는

선택적 레이저 소결(Selective laser sintering, SLS)과 선택적 레이저 용융(Selective laser melt, SLM) 기술이 있다. 이러한 분말을 사용하는 방법은 레이저 빔과 같은 에너지원을 이용하여 세라믹 또는 세라믹 입자에 코팅된 바인더를 용융시켜 입자를 선택적으로 결합시키기 때문에 많은 에너지를 소모한다. 또한, 이 장비는 적층 시 발생하는 수축 및 변형을 방지하는 기능을 갖추어야 하기 때문에 매우 고가이다.

[0004] 세라믹 슬러리를 원료로 사용하는 방식은 열가소성 혹은 광경화성 수지와 세라믹을 혼합하여 슬러리로 제작되며, 열가소성 수지를 사용하여 노즐을 통해 압출된 재료를 적층하여 성형체(green body)를 제작하는 재료 압출(Material extrusion, ME) 방식과 광경화성 슬러리에 선택적으로 빛을 조사하여 3차원 형상을 생성하는 광경화성 수지 투사 (Digital light processing, DLP) 및 광경화성 수지 적층 조형(Stereolithography apparatus, SLA) 방법이 있다. 또한 광경화성 슬러리를 노즐을 통해 압출하여 재료를 적층한 후 빛을 조사하여 경화시키는 광중합형 재료 압출방식의 복합 3D 프린팅 방법도 존재한다.

[0005] 세라믹 슬러리를 이용한 3D 프린팅 기술 중 DLP 및 SLA 프린팅 방식은 정밀도가 높아 복잡한 기하학적 구조를 만드는데 널리 사용될 수 있다. 사용되는 세라믹 슬러리는 세라믹 입자, 개시제 및 기타 첨가제를 포함하는 광경화성 수지, 및 분산제와 혼합된다. 하지만, DLP 및 SLA 프린팅은 단량체가 가교 중합체를 형성하면서 부피 수축이 발생하고, 치밀한 세라믹을 얻기 위한 소결 과정에서 크랙 및 휘어짐이 발생할 수 있다. 이러한 문제로 인해 복잡한 치수의 정확한 구현이 불가능하다.

[0006] 일반적인 세라믹 제품 제조공정에서 높은 치수 안정성을 갖는 성형체(green body) 및 소결체(sintered body)를 얻기 위해서는 세라믹의 고형분의 함량이 최대한 높아야 한다. 그러나, DLP 및 SLA 공법에 적용하기 위해서는 적절한 유동성과 점도를 갖는 세라믹 슬러리를 제조할 필요가 있다. 이는 입자 뭉침 방지 및 슬러리의 적층 면에 균일한 도포와 밀접한 관련이 있기 때문이다.

[0007] 이처럼, 세라믹 슬러리 제조 기술은 성공적인 DLP 및 SLA 프린팅을 위한 핵심 기술이며, 많은 연구자들에 의해 DLP 및 SLA 3D 프린팅에 적합한 새로운 광중합성 세라믹 슬러리에 대한 연구가 이루어지고 있지만, 제품 형상의 복잡화됨에 따라 보다 적합한 물성의 3D 프린팅용 세라믹 슬러리 제조 기술이 여전히 요구되고 있는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 제10-0533627호 (2005.12.06. 공고)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 3D 프린팅에 사용 가능하고 우수한 강도를 가지는 세라믹 슬러리 조성물 및 이를 이용한 고강도 세라믹 구조체를 제조하는 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 나트륨(Na)을 포함하는 무기 바인더 전구체 용액으로 코팅된 세라믹 입자 60 내지 80 중량부; 광경화성 수지 15 내지 35 중량부; 및 분산제 0.1 내지 5 중량부를 포함하는 세라믹 슬러리 조성물로, 상기 광경화성 수지는 광중합성 단량체 80 내지 90 중량부, 광개시제 1 내지 10 중량부, 및 기타 첨가제로 이루어지며, 상기 조성물에 광을 조사하여 광중합 후, 50 내지 200℃에서 1 내지 3 시간 에이징(aging)하여 강도를 향상시킨 것을 특징으로 하는, 3D 프린팅용 세라믹 슬러리 조성물을 제공한다.

[0011] 상기 무기 바인더 전구체 용액은, 나트륨 전구체, 실리카 전구체 및 용매를 포함할 수 있다.

[0012] 상기 조성물은, 광경화성 수지 투사(Digital light processing, DLP) 방식 또는 광경화성 수지 적층 조형(Stereolithography apparatus, SLA) 방식의 3D 프린터에 사용될 수 있다.

[0013] 본 발명은 세라믹 분말 입자를 무기 바인더 전구체 용액에 침지하여 상기 세라믹 분말 입자를 무기 바인더 전구체로 코팅시키는 단계; 상기 무기 바인더 전구체로 코팅된 세라믹 분말 입자를 광중합성 단량체, 광개시제 및 분산제와 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 제조된 슬러리에 광을 조사하여 성형체를 제조하는 단계; 상

기 제조된 성형체를 에이징(aging)하는 단계; 및 상기 에이징된 성형체를 열처리하여 소성체를 제조하는 단계를 포함하는, 고강도 세라믹 구조체 제조방법을 제공한다.

[0014] 상기 무기 바인더 전구체 용액은, 나트륨 전구체 50 내지 60 중량부, 실리카 전구체 30 내지 40 중량부 및 나머지 용매를 포함할 수 있다.

[0015] 상기 에이징(aging)하는 단계는, 50 내지 200℃에서 1 내지 3 시간 동안 수행될 수 있다.

[0016] 상기 소성체를 제조하는 단계는, 상기 에이징된 성형체를 900 내지 1,100℃에서 1 내지 3 시간 동안 열처리하여 수행될 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법에 따라 제조된, 고강도 세라믹 구조체를 제공한다.

[0018] 상기 고강도 세라믹 구조체는, 성형강도 및 소성강도가 향상될 수 있다.

[0019] 상기 고강도 세라믹 구조체는, 3D 프린터를 사용하여 제조될 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 세라믹 슬러리 조성물은 종래의 소결 공정 대신 무기 바인더로 개질된 세라믹 입자를 이용하여 높은 강도를 가지고 열처리 과정에서 발생할 수 있는 변형을 최소화할 수 있어, 광중합을 이용한 3D 프린팅에서 복잡한 형상의 세라믹 제품을 생산하기 위해 유용하게 사용될 수 있다.

[0021] 상기 무기 바인더는 유해물질을 방출하지 않아 친환경적이며, 열처리 후에도 분해되지 않고 유리상을 생성하여 고온 강도를 가질 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명에 따른 고강도 세라믹 구조체 제조방법은 종래의 소성 공정 전 무기 바인더의 에이징(aging) 공정을 적용하여 축합 효율을 향상시켜 높은 성형 강도(green strength)를 가질 수 있고, 소성 과정에서 세라믹 입자 사이의 유리전환 효율을 증가시켜 우수한 소성 강도(firing strength)를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 세라믹 슬러리, 세라믹 성형체 및 소성체 제조공정을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 무기 바인더가 실리카에 코팅되는 메커니즘을 나타낸 것이다.

도 3은 무기 바인더로 코팅된 용융 실리카 (파란색 선) 및 원료 용융 실리카 (빨간색 선)의 시차주사열량분석(DSC) 스펙트럼이다.

도 4는 200℃에서 에이징된 무기 바인더를 가진 용융 실리카 (하단), 무기 바인더로 코팅된 용융 실리카 (중간), 및 원시 용융 실리카 코팅 (상단)의 열중량-시차열분석(thermal gravity differential temperature analyzer, TG-DTA) 스펙트럼이다.

도 5는 무기 바인더의 코팅 여부 및 에이징 온도에 따른 성형 및 소성 강도를 나타낸 것이다.

도 6은 에이징 온도에 따른 성형체의 파단면 미세구조 주사전자현미경(SEM) 이미지로, A는 코팅되지 않은 용융 실리카, B는 무기 바인더로 코팅된 용융 실리카이다,

도 7은 무기 바인더가 코팅된 용융 실리카를 이용하여 제조된 소성체의 파단면과 원료 용융 실리카로 제조된 소결체의 파단면의 미세조직 SEM 이미지이다.

도 8은 에이징 온도에 따른 성형체의 푸리에 변환 적외선 분광 분석(FT-IR) 스펙트럼으로, (a)는 원료 용융 실리카를 사용하여 제조된 성형체, (b)는 무기 바인더로 코팅된 용융 실리카를 사용하여 제조된 성형체이다.

도 9는 무기 바인더로 코팅된 용융 실리카를 사용하여 제조된 세라믹 본체(ceramic body)의 세라믹 공정에 따른 X선 광전자 분광분석(XPS) 스펙트럼으로, (a)는 성형체, (b)는 소성체이다.

도 10은 성형체 및 소성체의 각 단계에 대한 무기 바인더 결합 메커니즘의 개략도이다.

도 11은 무기 바인더로 코팅된 용융 실리카를 이용하여 제조된 샘플의 에이징 여부에 따른 소성 후 형상 및 원료 용융 실리카로 제작된 샘플의 소결 후 형상을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

[0026] 본 발명자는 광중합을 이용한 3D 프린팅을 이용하여 복잡한 형상의 세라믹 제품을 생산하기 위해서 광경화성 슬러리를 제조하였고, 이의 강도가 보다 향상되고 열처리 과정에서 발생할 수 있는 변형이 최소화됨을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

[0028] 본 발명은 3D 프린팅용 세라믹 슬러리 조성물을 제공한다.

[0029] 보다 상세하게는, 상기 3D 프린팅용 세라믹 슬러리 조성물은 나트륨(Na)을 포함하는 무기 바인더 전구체 용액으로 코팅된 세라믹 입자 60 내지 80 중량부; 광경화성 수지 15 내지 35 중량부; 및 분산제 0.1 내지 5 중량부를 포함할 수 있다.

[0031] 상기 세라믹 입자는 실리카, 알루미나, 지르코니아, 마그네시아, 뮬라이트, 티타니아, 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있고, 바람직하게는 평균 입경이 5 내지 10 μm인 용융 실리카일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 상기 무기 바인더 전구체 용액은 나트륨 전구체, 실리카 전구체 및 용매를 포함할 수 있다. 상기 용액은 나트륨 전구체 50 내지 60 중량부, 실리카 전구체 30 내지 40 중량부 및 나머지 용매로 이루어질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0033] 상기 나트륨 전구체는 나트륨 메톡사이드, 나트륨 에톡사이드, 및 수산화나트륨으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 나트륨 메톡사이드(sodium methoxide, NaOMe)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 상기 중량 범위의 나트륨 전구체는 세라믹 입자의 망상 구조를 조절하여 이후 유리화 반응을 거쳐 소성 후에도 우수한 강도를 구현할 수 있게 한다.

[0035] 상기 실리카 전구체는 테트라에틸오르토실리케이트, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로폭시실란, 테트라부톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 메톡시트리에톡시실란, 디메톡시디에톡시실란, 에톡시트리메톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 디에틸디에톡시실란, 테트라메톡시메틸실란, 테트라메톡시에틸실란, 테트라에톡시메틸실란 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 테트라에틸오르토실리케이트tetraethyl orthosilicate, TEOS)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0036] 상기 용매는 유기 용매를 포함할 수 있고, 예를 들면, 메틸알코올, 에틸알코올, 프로필알코올, 이소프로필알코올, 부틸알코올, 이소부틸알코올, 헥실알코올, 사이클로헥실알코올 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 상기 무기 바인더 전구체 용액은 용해성을 위해 액상으로 제조될 수 있으며, 유무기 하이브리드 소재로 제조되어 기계적 강도가 우수한 무기물의 장점과 유연성 및 성형성이 유리한 유기물의 장점을 모두 가질 수 있다.

[0039] 상기 광경화성 수지는 광중합성 단량체 80 내지 90 중량부, 광개시제 1 내지 10 중량부, 및 기타 첨가제를 포함할 수 있다.

[0040] 상기 광중합성 단량체는 아크릴레이트계 단량체를 포함할 수 있고, 상기 아크릴레이트계 단량체는 예를 들어, 에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,2-프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,4-부틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리 에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate, TMPTA)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 상기 광개시제는 광(예를 들면, UV) 조사 시에 광중합 반응을 일으킬 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 케톤계 광중합 개시제, 유기과산화물계 광중합 개시제, 아조계 광중합 개시제 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 케톤계 광중합 개시제일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 상기 케톤계 광중합 개시제는, 예를 들어, 2,2-디메톡시-2-페닐 아세토페논, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐-2-모폴리노]프로판-1-온, 2-벤질-2N,N-디메틸라미노-1-(4-모폴리노페닐)-1-부타논, 이소프로필티옥산톤, 캠포퀴논, [4-(4-메틸페닐티오)페닐]페닐 케톤, 4-페닐벤조페논, 2-에틸안트라퀴논, 디-이오도부톡시플루오론, 디페닐 케톤, 디에톡시아세토페논, 1-하이드록시 사이클로헥실 페닐 케톤, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-프로판-1-원, 벤조인 에테르, 벤조인, 벤조인 알킬 에테르, 아세토페논, 아미노아세토페논, 안스라퀴논, 티옥산톤, 케탈, 벤조페논, 크산톤 또는 2,4,6-트리메틸벤조일 디페닐 포스핀 옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 1-하이드록시 사이클로헥실 페닐 케톤(1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, HPCK)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 바람직하게는, 상기 광개시제는 상기 광중합성 단량체 전체 100 중량부에 대하여, 2 내지 10 중량부 포함될 수 있고, 보다 바람직하게는 3 내지 5 중량부 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 상기 기타 첨가제는 UV 안정제, UV 흡수제, 산화 방지제, 접착 강화제, 저수축제, 광택제, 소포제, 안료 습윤제, 증점제 또는 발수 첨가제에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 상기 분산제는 상기 무기 바인더 전구체 용액으로 코팅된 세라믹 입자가 상기 광경화성 수지에 잘 분산되도록 하는 물질이라면, 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, DISPERBYK-111, NTI-TERRA-210, SMD-13, SMD-33S, SMD-53N, Gendisper-201, Gendisper-202, Gendisper-601, Targon 886, Targon 1128, KH56, 또는 LSPERSE 39000을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 바람직하게는, 상기 분산제는 상기 광중합성 단량체 전체 100 중량부에 대하여, 0.5 내지 3 중량부 포함될 수 있고, 보다 바람직하게는 1 내지 2 중량부 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 본 발명에 따른 3D 프린팅용 세라믹 슬러리 조성물은 광 조사하여 광중합 후, 50 내지 200℃에서 1 내지 3 시간 에이징(aging)하여 강도를 향상시킬 수 있다.

[0050] 또한, 상기 3D 프린팅용 세라믹 슬러리 조성물은 광경화성 수지 투사(Digital light processing, DLP) 또는 광경화성 수지 적층 조형(Stereolithography apparatus, SLA) 방식의 3D 프린터에 사용될 수 있다.

[0052] 본 발명은 상기의 세라믹 슬러리 조성물을 이용하여 고강도 세라믹 구조체를 제조하는 방법을 제공한다.

[0053] 본 발명에 따른 고강도 세라믹 구조체의 제조방법은 세라믹 분말 입자를 무기 바인더 전구체 용액에 침지하여 상기 세라믹 분말 입자를 무기 바인더 전구체로 코팅시키는 단계; 상기 무기 바인더 전구체로 코팅된 세라믹 분말 입자를 광중합성 단량체, 광개시제 및 분산제와 혼합하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 제조된 슬러리에 광을 조사하여 성형체를 제조하는 단계; 상기 제조된 성형체를 에이징(aging)하는 단계; 및 상기 에이징된 성형체를 열처리하여 소성체를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0055] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 세라믹 분말 입자를 무기 바인더 전구체로 코팅시키는 단계는, 세라믹 분말 입자를 무기 바인더 전구체 용액에 침지함으로써 수행될 수 있다.

[0056] 보다 상세하게는, 상기 세라믹 분말 입자를 무기 바인더 전구체 용액에 20 내지 30℃에서 1 내지 3 시간 동안 침지시킨 후, 여과하여 세라믹 분말 입자만을 분리한 다음, 상기 입자를 70 내지 90℃에서 5 내지 15시간 건조시킴으로써 수행될 수 있다.

[0057] 상기 세라믹 입자는 실리카, 알루미나, 지르코니아, 마그네시아, 뮬라이트, 티타니아, 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있고, 바람직하게는 평균 입경이 5 내지 10 μm인 용융 실리카일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 상기 무기 바인더 전구체 용액은 나트륨 전구체, 실리카 전구체 및 용매를 포함할 수 있다. 상기 용액은 나트륨 전구체 50 내지 60 중량부, 실리카 전구체 30 내지 40 중량부 및 나머지 용매로 이루어질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0059] 이에 상응하는 특징들은 상술된 부분에서 대신할 수 있다.

[0061] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 슬러리를 제조하는 단계는 상기 무기 바인더 전구체로 코팅된 세라믹 분말 입자를 광중합성 단량체, 광개시제 및 분산제와 혼합함으로써 수행될 수 있다.

[0062] 보다 상세하게는, 상기 무기 바인더 전구체로 코팅된 세라믹 분말 입자, 광중합성 단량체, 광개시제 및 분산제를 혼합하여 1000 내지 2000 rpm으로 5 내지 15분간 믹싱(mixing)함으로써 수행될 수 있다.

[0063] 이에 상응하는 특징들은 상술된 부분에서 대신할 수 있다.

[0065] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 성형체를 제조하는 단계는 상기 제조된 슬러리에 광을 조사함으로써 수행될 수 있다.

[0066] 보다 상세하게는, 유동성을 가지는 상기 슬러리를 유리 몰드에 넣은 후, 광 조사에 의한 광중합 반응으로 성형체를 제조할 수 있다.

[0068] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 제조된 성형체를 에이징(aging)하는 단계는 50 내지 200℃에서 1 내지 3 시간 동안 수행될 수 있다.

[0069] 상기 에이징 공정으로 인해 상기 세라믹 분말 입자에 코팅된 무기 바인더 전구체의 졸-겔 반응이 상기 세라믹 분말 입자 사이의 네트워크를 형성하여 입자간 접착력을 향상시킴으로써 성형 강도(green strength)를 향상시킬 수 있다.

[0070] 본 명세서에서, "졸(sol)-겔(gel) 법"이란, 액체에서 출발하여 미립자를 포함한 졸을 거쳐 고체의 골격 틈새에 액체 따위가 포함된 겔을 통하여 세라믹과 같은 무기 재료를 만드는 공정을 의미하며, 이를 통해 화학적 균일도가 높은 생성물을 얻을 수 있다.

[0071] 본 발명의 일 실험예에 따르면, 상기 에이징 온도가 200℃까지 증가함에 따라 상기 입자간 네트워크가 더욱 강화되어 성형 강도가 향상됨을 확인하였다. 더불어, 이러한 네트워크의 강화로 이후 소성 과정에서 입자 사이의 네킹(necking) 영역을 증가시켜 유리화 효율을 향상시킬 수 있다.

[0073] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 소성체를 제조하는 단계는 상기 에이징된 성형체를 열처리함으로써 수행될 수 있다. 보다 상세하게는, 900 내지 1,100℃에서 1 내지 3 시간 동안 열처리하여 상기 무기 바인더 전구체를 유리화할 수 있다.

[0074] 본 발명의 일 실험예에 따르면, 상기 소성체는 열처리 전 에이징 공정을 거침으로써, 유리전환 효율이 향상되고, 소성 강도가 향상됨을 확인하였다.

[0075] 또한, 소결점 이하의 고온(1000℃) 열처리 과정을 거쳐 중합된 고분자가 분해되더라도 용융된 무기 바인더가 입자를 결합시켜 형태 및 치수를 유지할 수 있음을 확인하였다.

[0076] 즉, 본 발명에 따른 세라믹 입자 분말에 코팅된 무기 바인더 전구체는 졸-겔 반응 및 유리화(vitrification)를 통해 유리상으로 전환되어 우수한 소성 강도(firing strength)를 발현할 수 있고, 형상 및 치수 안정성이 높은 소성체(fired body)를 얻을 수 있다.

[0078] 본 발명에 따른 제조방법은, 3D 프린터를 이용하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0080] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법에 따라 제조된, 고강도 세라믹 구조체를 제공한다.

[0081] 상기 고강도 세라믹 구조체는, 성형강도 및 소성강도가 향상된 것일 수 있다.

[0082] 상기 상기 고강도 세라믹 구조체는, 3D 프린터를 사용하여 제조될 수 있다.

[0084] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0086] **<실시예 1> 광경화성 슬러리형 수지의 제조**

[0087] 광경화성 슬러리형 수지는 개질 용융 실리카, 아크릴레이트 단량체, 분산제 및 광개시제로 구성되었다. 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate, TMPTA)와 1-하이드록시 사이클로헥실 페닐 케톤(1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone, HPCK)은 각각 자외선(UV) 조사 하에서 아크릴레이트 단량체의 광라디칼 중합에 의해 광경화 고분자를 제조하기 위한 아크릴레이트 단량체와 광개시제로 사용되었다. TMPTA 및 HPCK는 Sigma-Aldrich (Germany)에서 구입하였다. DISPERBYK-111 (BYK, Wesel, Germany)을 분산제로 균일한 혼합물에 사용하였다. 혼합물 내 HPCK와 BYK-111의 혼합비는 TMPTA 중량 기준으로 각각 4 중량%와 1 중량%였다.

[0089] 하기 표 1은 광경화 세라믹 슬러리의 조성(무게비)을 나타낸 것이다.

표 1

[0090]

광경화성 수지 (단량체+광개시제)	개질 용융 실리카	분산제
30	70	0.3

[0092] 본 실시예에서 세라믹 재료는 평균 입자 크기가 9.51㎛인 용융 실리카(Sibleco, Korea)를 사용하였다. 열처리 후 세라믹 본체(ceramic body)의 기계적 강도를 향상시키기 위하여 무기 바인더를 포함하는 개질 용융 실리카를 하기와 같은 과정으로 제조하였다.

[0093] 먼저, 출발 분말로 실리카를 ~25℃에서 1시간 동안 무기 바인더 용액에 침지시켰다. 상기 용액은 테트라에틸 오르토실리케이트(tetraethyl orthosilicate, TEOS), 나트륨 메톡사이드(sodium methoxide, NaOMe) 및 이소부틸 알코올(isobutyl alcohol, i-BuOH)로 구성되었다. TEOS, NaOMe 및 i-BuOH의 중량비는 각각 38, 56 및 6 중량%였다. TEOS, NaOMe 및 i-BuOH는 Sigma-Aldrich (Germany)에서 구입하였다. 이 용액에 실리카 비드를 침지한 후 필터(Advantec, Toyo, #5A)를 사용하여 여과하여 침지 용액과 실리카 비드를 분리하였다. 젖은 실리카 비드를 80℃에서 10시간 동안 건조시켰다.

[0094] 무기 바인더로 코팅된 실리카 입자와 광경화성 수지를 1200 rpm으로 5분간 페이스트 믹서 (HanTech, Korea)를 이용하여 균일하게 혼합하였다.

[0095] 무기 바인더 코팅의 효과를 비교하기 위해, 무기 바인더가 코팅되지 않은 용융 실리카를 원료로 동일한 조성, 동일한 공정의 광경화성 수지를 이용하여 슬러리를 추가로 제조하였다.

[0097] **<실시예 2> 성형체(green body) 및 소성체(fired body)의 제작**

[0098] 성형체 제작을 위해, 파괴강도(fracture strength) 측정을 위한 50 mm × 6 mm × 1 mm의 직육면체 형상으로 두 종류의 슬러리를 성형하였다. 라디칼 중합의 표면 산소 반응성을 방지하기 위해 성형된 슬러리에 슬라이스 유리를 덮었다. 365 nm의 주파장을 갖는 UV를 광라디칼 중합을 위해 5분간 조사하였다. 그 후, UV의 침투 깊이의 한계를 제한하여 시료의 앞면과 뒷면의 중합도가 균일하게 되도록 각 시료의 앞면과 뒷면에 5분간 UV를 재조

사하였다. 성형(green) 및 소성 시료의 강도 한계를 높이기 위해 기존 공정에 열처리 전 에이징 공정을 추가로 1시간 동안 적용하였다. 또한, 에이징 온도에 따른 축합 반응 효율을 평가하기 위해, 각각 50, 100 및 200℃에서 수행하였다. 제작 샘플은 1시간 동안 1000℃에서 열처리되었다 (도 1).

[0100] **<실험예 1> 개질된 용융 실리카 및 세라믹 본체의 특성 분석**

[0101] **1. 실험방법**

[0102] 개질된 용융 실리카의 응축 거동은 시차주사열량계(DSC, DSC4000, PerkinElmer, USA)로 특성화되었다. 분석을 위해 샘플을 알루미늄 팬에 넣었다. 변위는 1 ℃·min^{-1}의 가열 속도로 -50℃ ~ 400℃에서 측정되었다.

[0103] 성형체의 파괴강도는 만능시험기(Instron 5566, Instron Corp, USA)를 이용하여 0.5 mm·min^{-1}의 속도와 10,500 N의 제한 하중으로 3점 굽힘 모드에서 측정되었다. 시험은 상온에서 5회 실시하여 평균값을 구하였다.

[0104] 성형체와 소성체의 파괴강도를 측정한 후, 주사전자현미경(SEM, JSM-5610, Jeol, Japan)을 이용하여 파단된 시편의 파단면을 분석하여 미세구조 및 형태를 분석하였다.

[0105] 에이징 온도에 따른 성형체의 수산기(-OH) 소실을 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 분광기 (FT-IR, FT/IR-6300; JASCO, Japan)로 분석하였다. 모든 측정은 4 cm^{-1}의 분해능으로 4000 ~ 500 cm^{-1} 범위에서 수행되었다.

[0106] 구성 원소들의 화학적 결합 상태는 X선 광전자 분광분석기(XPS, Al Kα X-ray 소스가 장착된 AXIS 초지연 라인 검출기)(한국기초과학연구원, KBSI, 대덕본부)로 측정되었다.

[0108] **2. 실험결과**

[0109] **2-1. 실리카상의 무기 바인더의 응축 및 이의 열 거동 확인**

[0110] 실리카의 전구체인 TEOS는 대기로부터 수분을 흡수하여 오르토실리실산(orthosililic acid)과 알코올로 분해된다 (가수분해 반응). 생성된 오르토실리실산은 출발 입자인 용융 실리카 표면의 수산기(-OH)와 축합하면서 수소결합에 의해 코팅된다. 이 중축합 반응을 통해 -O-Si-O-(실록산) 결합이 형성된 골격을 갖는 산화물 미립자가 생성되고, 이것이 연결되어 용액이 겔화되고 건조되어 실리카 표면에 조밀한 막을 형성한다. 그리고 NaOMe는 가수분해 반응을 거쳐 NaOH가 생성되며 용융 실리카 표면에 코팅된다 (도 2).

[0112] 원료 용융 실리카에 대한 무기 바인더 전구체의 가수분해 및 축합 반응에 의해 코팅된 실리카의 열 거동을 비교 분석하였다.

[0113] 먼저, 원료 용융 실리카 및 무기 바인더로 코팅된 용융 실리카의 저온 영역에서의 시차주사열량분석(DSC) 스펙트럼을 나타낸 도 3을 참조하면, 무기 바인더로 코팅된 용융 실리카는 20℃에서 시작되어 140℃까지 반응이 진행되었다. 이 반응은 무기 바인더의 졸-겔 반응과 물리적으로 흡착된 수분의 탈수에 의한 발열 반응이다. 반면, 무기 바인더로 코팅되지 않은 용융 실리카는 온도 상승에 따라 발열 피크를 나타내지 않았고, 열 피크도 관찰되지 않았다. 이는 원료 용융 실리카가 저온 영역에서 반응하지 않음을 의미한다.

[0115] 원료 실리카, 무기 바인더로 코팅된 실리카, 및 무기 바인더의 에이징 효과를 확인하기 위한, 무기 바인더로 코팅된 실리카를 200℃에서 1시간 에이징한 성형체의 열중량-시차열분석(TG-DTA)을 진행한 결과, 도 4를 참조하면, (a) 구간에서 중량 감소는 무기 바인더로 코팅된 시편에서만 볼 수 있다. 이 온도 범위(~400℃)에서 무기 바인더의 졸-겔 반응에서 -OH 기의 탈수에 의해 실라놀기(Si-OH)가 실록산기(Si-O-Si)로 변한다. 그리고 탈수로 인한 이 피크는 에이징된 샘플에서 더 높은 강도를 가지며, 이는 에이징된 샘플이 더 높은 탈수 효과, 즉 실록산으로의 더 높은 전환율을 갖는다는 것을 의미한다.

[0116] 다음, (b) 구간에서는 유기물(광경화성 고분자)의 분해로 인해 유기물이 제거됨에 따라 샘플의 중량이 감소함을 확인할 수 있다. 또한, 이 부분에서 DTA 스펙트럼의 발열 피크를 관찰할 수 있다. 분해에 의한 발열 피크는 2단계로 진행되었다. 무기 바인더로 코팅된 실리카를 사용할 경우, 원료 실리카를 사용할 때보다 유기물 분해 속도

가 더 빨라졌다.

[0117] (c) 구간에서는 무기 바인더의 액화 및 용융이 발생한다. 따라서 (d) 구간에서 무기 바인더를 사용하여 제조한 샘플에서 넓은 흡열 피크가 관찰되었다.

[0118] 실리카는 원래 1000℃에서 액화되지 않지만, 나트륨을 첨가하면 실리카의 망상 구조를 깨뜨리고 액화되기 시작하여 입자 사이의 모세관력에 의해 유리질 물질을 생성한다. 따라서 무기 바인더가 적용된 샘플은 각 공정 동안 졸-겔 반응, 탈수 반응, 유리화 반응을 거쳐 소성 후에도 파괴강도를 발현할 수 있다. 반면, 무기 바인더가 코팅되지 않은 샘플은 유기 바인더의 기화 외에는 반응이 일어나지 않아 소성강도를 가질 수 없다.

[0120] **2-2. 세라믹 성형체 및 소성체의 파괴강도(fracture strength) 확인**

[0121] 도 5를 참조하면, 무기 바인더를 코팅한 실리카를 출발 입자로 하여 제조된 성형체(green body)의 파괴강도(fracture strength)는 원료 실리카로 제조된 성형체의 파괴강도보다 높은 것으로 나타났다. 이는 UV 램프 및 광중합 과정에서 발생하는 열에 의한 무기 바인더의 축합 반응을 촉진하여 성형체의 밀도 증가에 기인하여 별도의 에이징 과정 없이 강도를 향상시킬 수 있다. 그리고 에이징 후에는 실리카 표면에 코팅된 무기 바인더의 졸-겔 반응이 용융 실리카 입자 사이에 네트워크를 형성하여 입자간 결합력을 향상시켜 성형 강도(green strength)가 향상된다. 앞서 도 3에 나타난 바와 같이, 저온 영역에서도 무기 바인더에 의한 축합 반응이 일어나기 때문에 50℃에서 에이징 후에도 성형 강도가 증가하였다. 그리고 에이징 온도가 증가함에 따라 출발 입자에 따른 성형 강도가 증가하였다.

[0122] 반면, 원료 실리카를 사용한 샘플은 에이징 온도가 높아져도 성형 강도의 차이가 거의 없었다. 오히려 200℃에서 에이징 후 성형 강도가 약간 감소하는 것으로 나타났다. 이는 유기 바인더의 약한 결합이 끊어져 유기 바인더 네트워크가 약해지기 때문이다. 이는 본 발명의 일 실시예에서 200℃ 이상의 온도에서 에이징 과정을 적용하지 않은 이유이기도 하다. 이러한 결합 손실에도 불구하고 무기 바인더로 코팅된 실리카를 출발 입자로 사용하는 경우, 에이징 온도가 증가함에 따라 샘플의 성형 강도가 증가하였다. 이는 무기 바인더의 에이징에 의해 실리카 입자 사이의 네트워크가 강화되기 때문이다.

[0124] 무기 바인더의 적용과 에이징 과정에 따른 출발 입자 사이의 네트워크 변화는 시편 파단면의 미세구조에서도 확인할 수 있다.

[0125] 도 6을 참조하면, 무기 바인더가 없는 모든 샘플은 에이징 온도와 관계없이 실리카 입자와 폴리머 사이에 명확한 경계를 가지며, 형태의 변화가 거의 없었다.

[0126] 한편, 무기 바인더가 코팅된 실리카를 이용하여 제조된 성형체는 광중합 후 실리카 입자의 표면에 코팅층이 형성되는 것을 확인하였다. 이 코팅층은 용융 실리카에 코팅된 무기질 바인더로 에이징 온도가 증가함에 따라 입자에 달라붙어 고분자와의 경계가 불분명하게 변한다. 이 코팅층의 성장은 실리카 입자 간 네트워크를 강화하고 성형체의 파괴강도를 향상시켰다. 또한, 이러한 네트워크의 강화는 소성 과정에서 입자 사이의 네킹 영역(necking area)을 증가시켜 유리화 효율을 향상시켰다.

[0127] 따라서 무기 바인더의 에이징 과정을 거쳐 소성 강도가 향상되었다. 구체적으로, 무기 바인더가 코팅된 실리카 출발 입자로 이루어진 성형체를 1000℃에서 열처리하여 제조된 소성 시험편은 에이징 온도가 증가함에 따라 증가하는 소성강도를 확보하였다. 에이징 공정을 적용하지 않고 바로 1000℃ 열처리한 소성체의 강도는 26.6 MPa, 200℃ 에이징 공정을 적용한 1000℃ 열처리 소성체는 38.8 MPa의 강도를 확보하였다. 이러한 10 MPa 이상의 강도 향상은 출발 입자 사이의 유리 재료의 전환 효율이 증가함을 의미한다.

[0129] 본 발명에 따른 실험예에서 소성 강도는 입자를 결합하는 유리상에 의해 발현된다. 이 유리질 형성 과정에서, 무기 바인더의 축합 반응에 의해 생성된 1000℃에서 실리카의 Si-O-Si 실록산 결합이 NaOH에 의해 끊어지고 (융점이 낮아짐), 규산나트륨이 액체 형태로 생성된다. 약간의 유동성이 있는 규산나트륨은 모세관력에 의해 입자 내부로 이동하고 입자의 좁은 공간으로 이동한다. 소성 후 온도가 낮아지면 액체 유리의 점도가 점차 증가하여 고체 유리를 형성한다. 따라서 소성 전 입자 사이의 네킹 포인트와 면적이 클수록 유리질의 생성이 증가하고 소성 강도가 높게 발현될 수 있다. 그 결과, 무기 바인더의 에이징 과정은 1000℃ 열처리 후 입자 사이에 생성되

는 유리질의 양을 증가시키고 소성 강도를 향상시켰다. 이 결과는 도 7에 나타난 바와 같이, 1000℃에서 소성된 시료의 파단면의 미세구조를 통해서도 확인할 수 있다. 에이징 온도가 증가할수록 입자 사이의 유리체 결합 면적이 증가함을 확인하였다.

[0131] **2-3. 에이징 공정과 파괴강도 향상의 상관관계 확인**

[0132] 본 발명의 일 실험예에 따라, 무기 바인더의 에이징 공정 도입과 에이징 온도 상승에 따라 성형체 및 소성체의 파괴강도가 향상됨을 확인하였다. 이러한 결과는 입자 간의 강화된 네트워크 때문이다.

[0133] 또한, FT-IR과 XPS를 분석하여 어떤 종류의 결합이 증가 또는 감소되었는지 확인하였다.

[0134] 먼저, 도 8을 참조하면, 무기 바인더가 없는 실리카는 에이징 온도를 높여도 수산화기(-OH)의 변화가 거의 없었으나, 바인더를 적용한 시편은 에이징 온도가 높을수록 수산화기(-OH)가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 용융 실리카에 코팅된 무기 바인더에서 축합 반응이 촉진되었기 때문이다. 본 발명의 일 실험예에서 사용된 무기 바인더인 TEOS와 NaOMe는 하기와 같이 반응한다.

[0136] $Si(OR)_4 + 4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4ROH$ (1)

[0137] $Si(OH)_4 \rightarrow SiO_2 + 2H_2O$ (2)

[0138] $RONa + H_2O \rightarrow ROH + NaOH$ (3)

[0140] 상기 반응식 (1) 및 (3)에서와 같이, TEOS와 NaOMe는 공기 중의 수분과 반응하여 각각 실라놀기와 수산화나트륨을 형성한다. 동시에 생성된 실라놀기는 실록산으로 응축되어 SiO_2의 골격을 형성한다 (반응 (2)). 이때 물의 증발로 인해 가수분해 반응이 느려지고 축합 반응이 우세해지면 탈수가 일어난다. 온도가 상승함에 따라 이러한 탈수 및 축합 반응이 가속화된다. 따라서, 반응 (1)에서 생성된 실라놀기(Si-OH)기가 실록산기로 바뀌면서 수산기가 환원된다. 이러한 반응은 비교적 낮은 온도에서만 발생한다. 구체적으로, 도 3 및 도 4의 DSC 및 TG-DTA 결과에서 볼 수 있듯이, -OH 기의 탈수는 20℃ ~ 140℃ 및 ~ 400℃에서 발생한다. 20℃ ~ 140℃ (참고 문헌에 따르면 최대 170℃ 영역)에서 물리적으로 흡착된 수산기는 탈수된다. 또한 ~400℃ 부근에서 실라놀기가 실록산기로 변하기 때문에 에이징 온도가 200℃일 때 가장 높은 결합 강도가 발현된 것으로 추측된다.

[0142] 더불어, 도 9의 XPS 스펙트럼을 통해서도 에이징에 따른 탈수 반응을 확인할 수 있다.

[0143] 성형체의 경우, 에이징되지 않은 샘플에 비해 에이징 후 실록산기(Si-O-Si)가 증가하고 실라놀기(Si-OH)가 감소함을 확인할 수 있다. 각각의 경우, 1000℃에서 소성한 후, 에이징 과정을 거친 후 소성된 시편이 많은 Si-O-Si 결합과 유리질 Si-Na-O 결합을 갖는 것을 확인하였다. 반면, 에이징 없이 소결 공정을 거친 시편은 Si-O 그룹이 많아 결합 효율이 낮다.

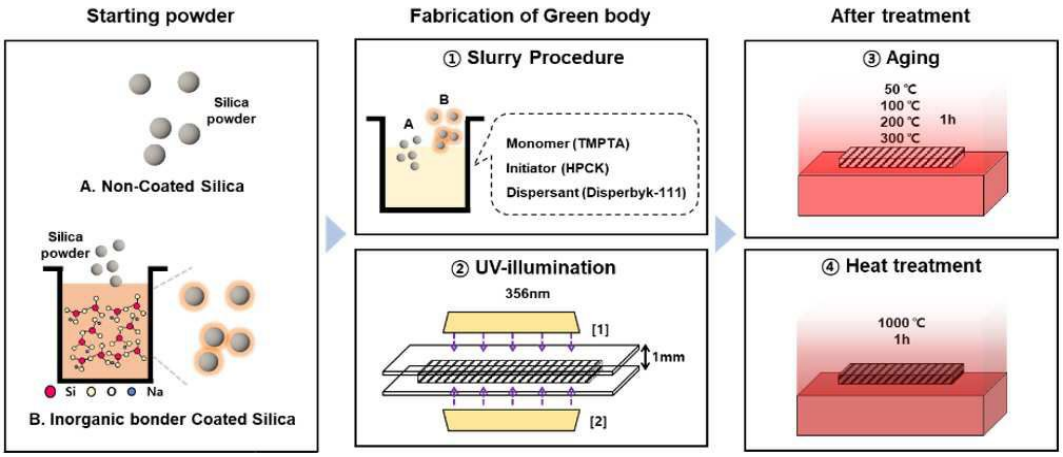
[0145] 무기 바인더의 에이징에 의해 변화되는 출발 입자 사이의 결합 메커니즘에 관한 도 10을 참조하면, (a)는 에이징 공정을 수행하기 전의 상태로, 에이징 전에는 무기 바인더 표면에 많은 수산기가 존재한다. (b)는 에이징 과정에서 저온 영역의 형태로, 저온 영역에서는 무기 바인더 표면에 물리적으로 흡착되어 있는 수산기의 탈착이 일어나 실라놀기가 형성된다. (c)에서는 수산기가 화학적으로 탈착되면서 실라놀기가 실록산기로 변하는 것을 볼 수 있다. 에이징 과정에서 (b)와 (c)의 과정이 수행된다. 이들 입자의 표면에 코팅된 무기 바인더는 다른 입자에 코팅된 무기 바인더와 축합 반응을 통해 실록산 결합을 형성한다. 앞서, 도 8 및 도9의 FR-IR 및 XPS 분석을 통해 이러한 실록산 결합의 양이 에이징 온도가 증가함에 따라 증가함을 확인하였다. 따라서 실록산기의 양이 증가할수록 성형 강도가 증가하였다. 그러나 이 축합 반응은 ~400℃까지 진행될 수 있으나 200℃ 이상의 온도에서는 광중합체를 구성하는 유기물의 분해로 인해 파괴강도가 저하될 수 있다. 증가된 입자간 결합의 양과 면적은 (d)의 유리화 과정에서 유리체로의 전환 효율을 증가시킬 수 있다. 따라서 실록산 결합의 양이 증가할수록 소성 강도도 증가하였다.

[0147] 도 11을 참조하면, 1000℃ 소성 후 에이징 처리 여부와 관계없이 수축 또는 변형과 같은 형태의 변화는 관찰되지 않았다. 이는 전술한 바와 같이 액상의 무기 바인더가 입자 사이에 위치하여 냉각 후 유리 상태가 되어 입자 사이에 결합되기 때문이다. 하지만 소결을 한 샘플은 뒤틀림이 일어났다. 유리질의 생성 없이 입자와 입자간 결합을 하여 수축이 발생하였기 때문이다.

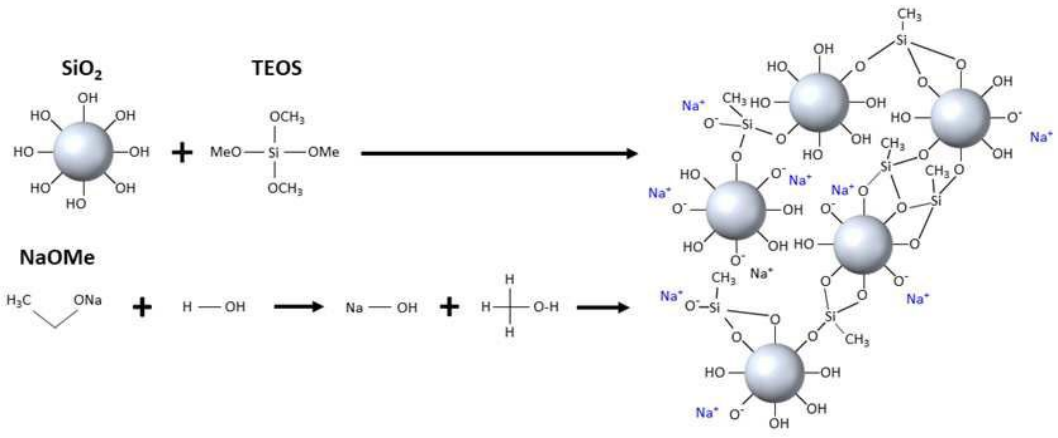
[0149] 이제까지 본 발명에 대한 구체적인 실시예들을 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

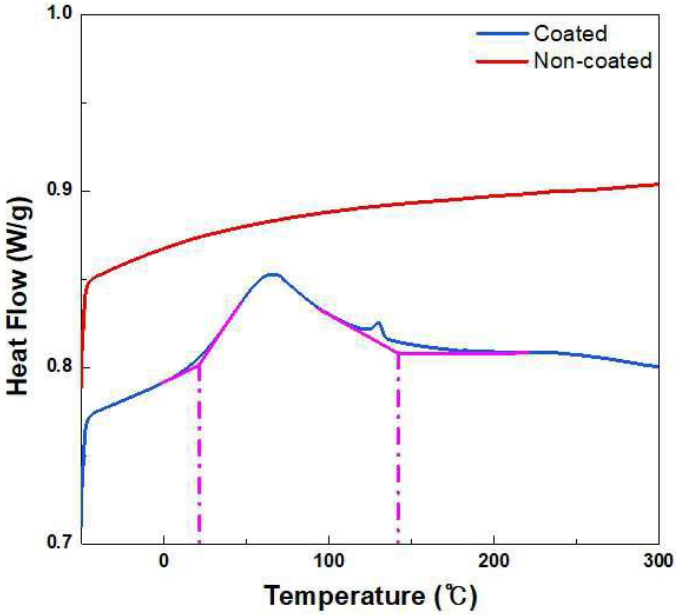
도면1



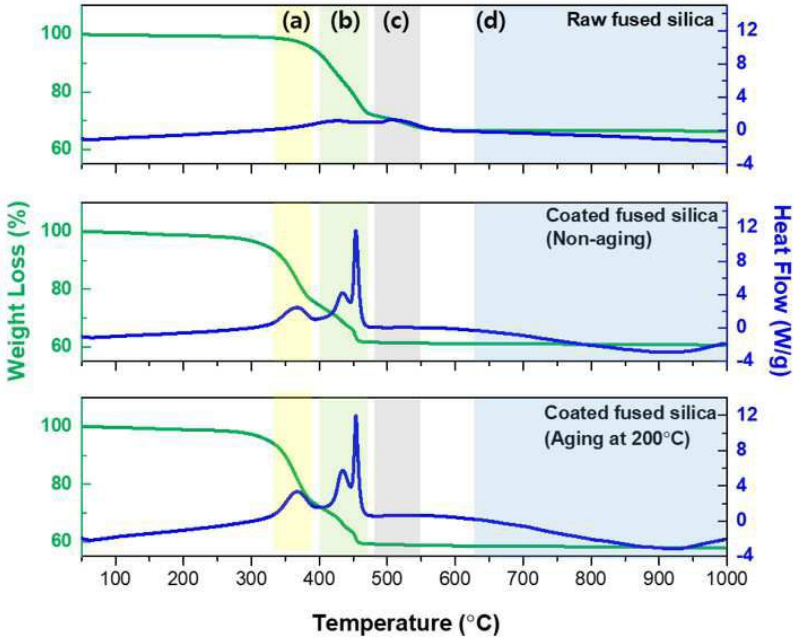
도면2



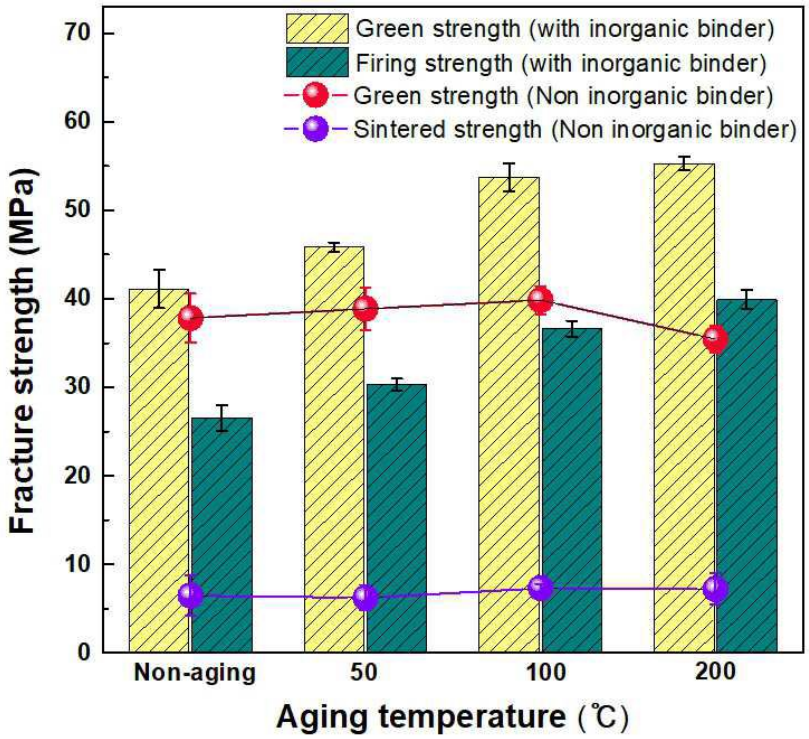
도면3


Coated
Non-coated
Heat Flow (W/g)
Temperature (℃)
1.0
0.9
0.8
0.7
0
100
200
300

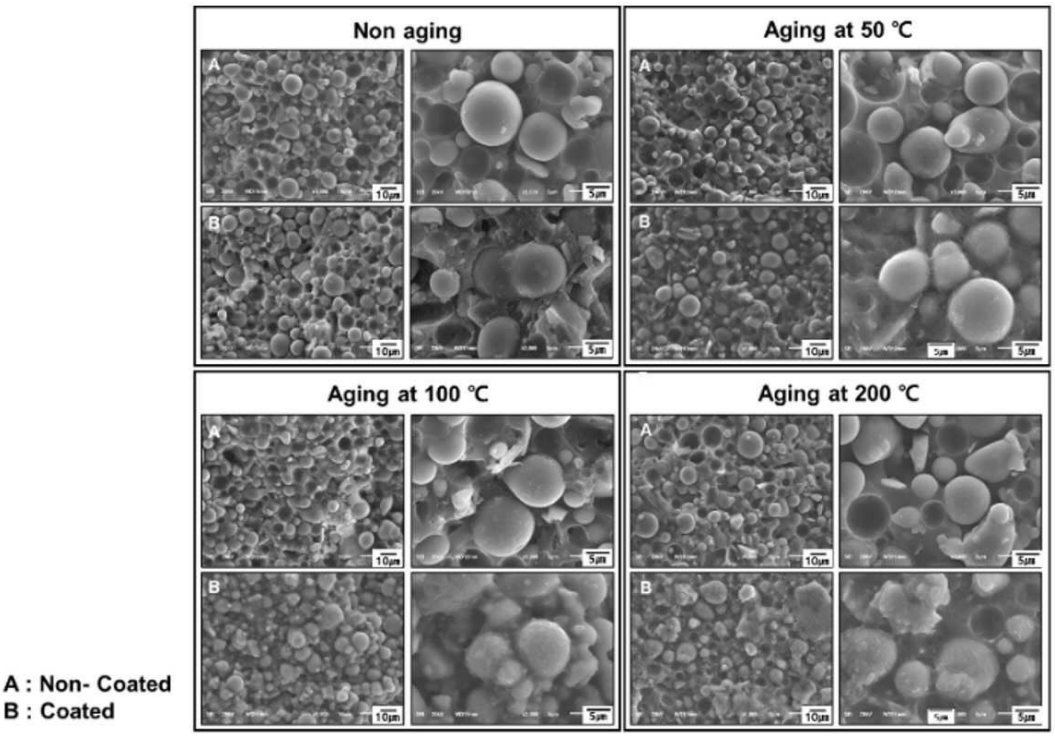
도면4


(a)
(b)
(c)
(d)
Raw fused silica
Coated fused silica
(Non-aging)
Coated fused silica
(Aging at 200°C)
Weight Loss (%)
Heat Flow (W/g)
Temperature (°C)

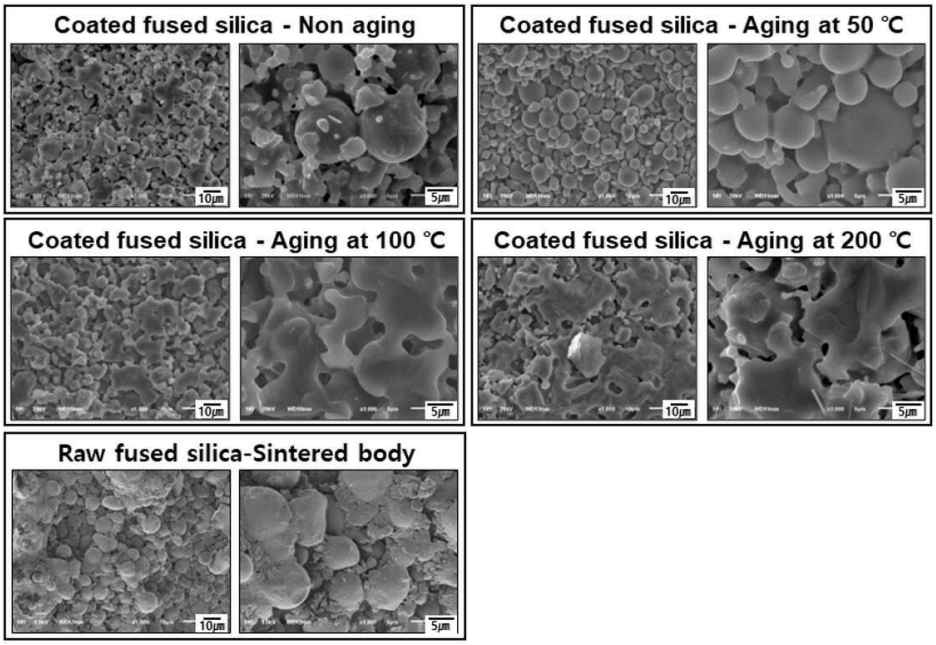
도면5


Green strength (with inorganic binder)
Firing strength (with inorganic binder)
Green strength (Non inorganic binder)
Sintered strength (Non inorganic binder)
Fracture strength (MPa)
0
10
20
30
40
50
60
70
Non-aging
50
100
200
Aging temperature (℃)

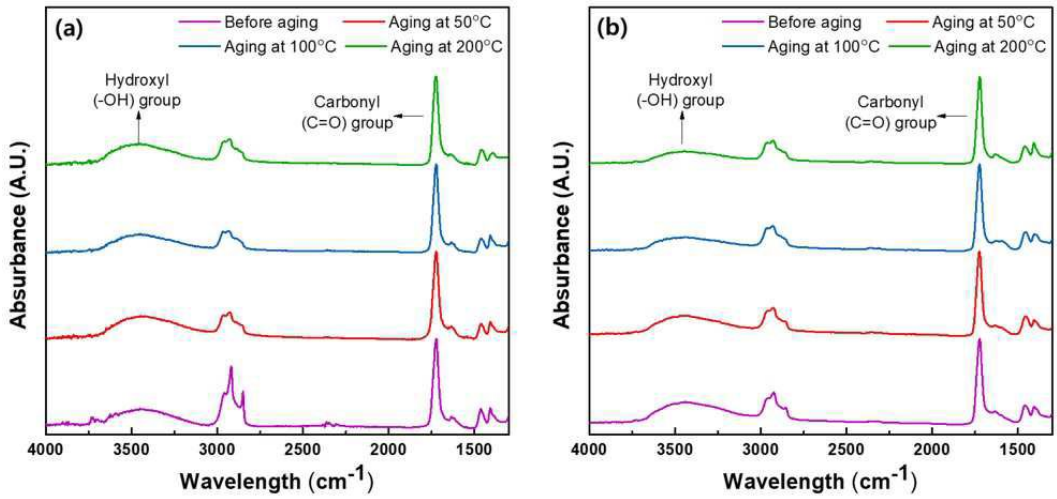
도면6


Non aging
Aging at 50 ℃
Aging at 100 ℃
Aging at 200 ℃
A
B
10μm
5μm
A : Non- Coated
B : Coated

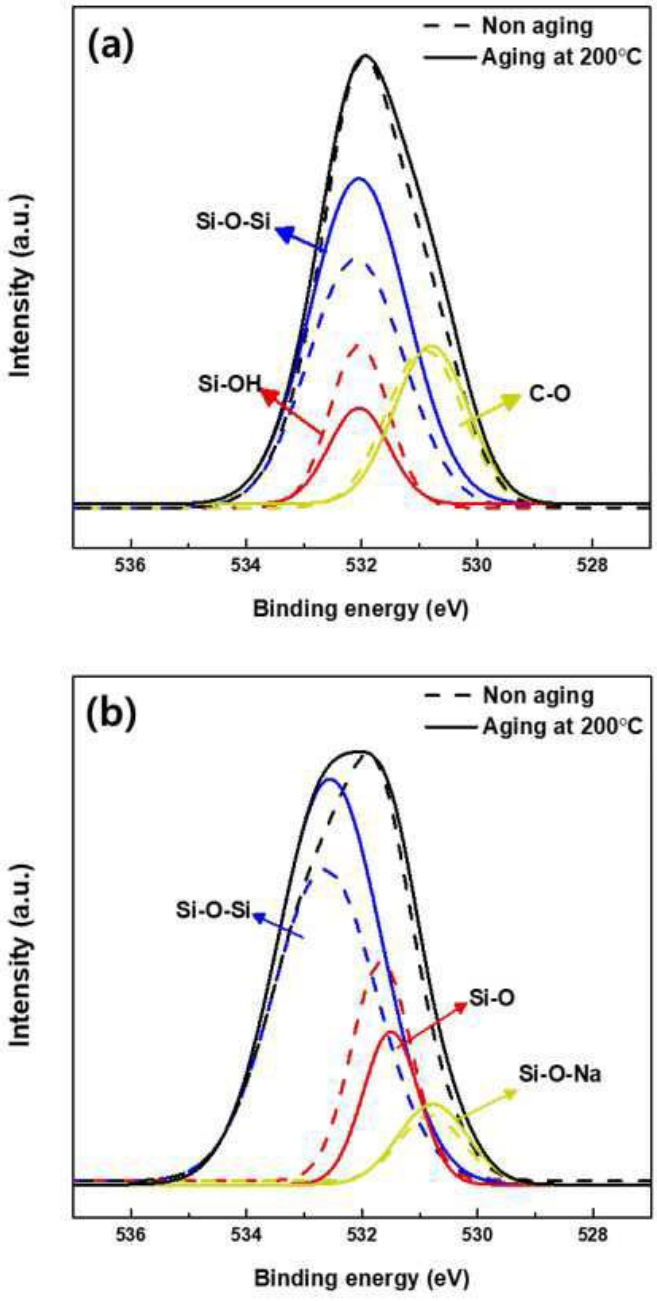
도면7


Coated fused silica - Non aging
Coated fused silica - Aging at 50 ℃
Coated fused silica - Aging at 100 ℃
Coated fused silica - Aging at 200 ℃
Raw fused silica-Sintered body
10μm
5μm

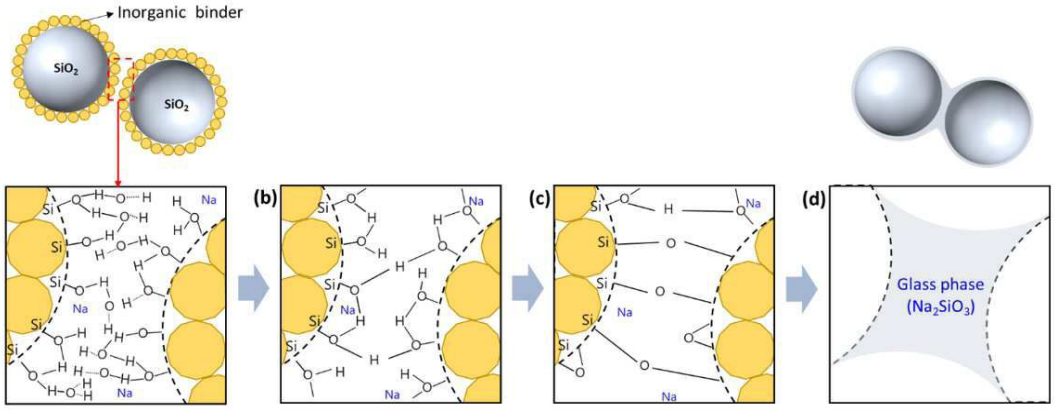
도면8


(a)
(b)
Before aging
Aging at 50°C
Aging at 100°C
Aging at 200°C
Hydroxyl
(-OH) group
Carbonyl
(C=O) group
Absurbance (A.U.)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
Wavelength (cm-1)

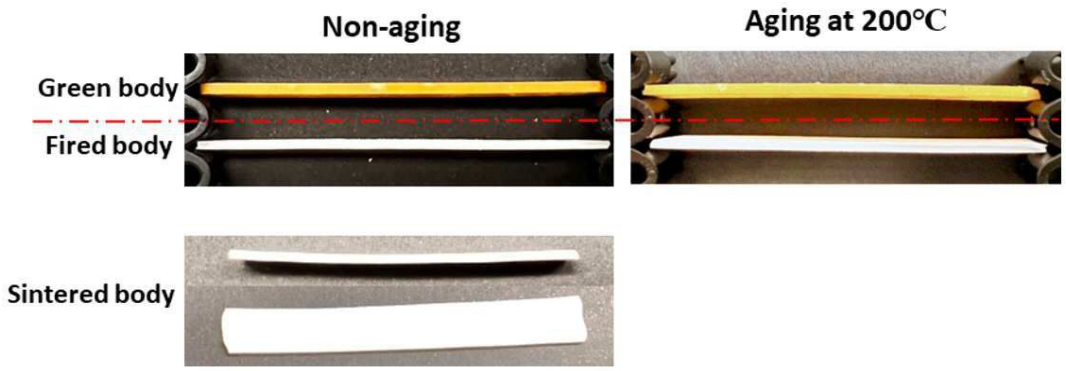
도면9


(a)
Non aging
Aging at 200°C
Si-O-Si
Si-OH
C-O
Intensity (a.u.)
536
534
532
530
528
Binding energy (eV)
(b)
Non aging
Aging at 200°C
Si-O-Si
Si-O
Si-O-Na
Intensity (a.u.)
536
534
532
530
528
Binding energy (eV)

도면10


Inorganic binder
SiO2
SiO2
(b)
(c)
(d)
Glass phase
(Na2SiO3)

도면11


Non-aging
Aging at 200℃
Green body
Fired body
Sintered body