

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C04B 35/65

(45) 공고일자 1995년03월16일  
(11) 공고번호 특 1995-0002336

|            |  |           |                |
|------------|--|-----------|----------------|
| (21) 출원번호  | 특 1987-0004577   | (65) 공개번호 | 특 1987-0011062 |
| (22) 출원일자  | 1987년05월08일  | (43) 공개일자 | 1987년12월19일    |
| (30) 우선권주장 | 861,025 1986년05월08일 미국(US)   |           |                |
| (71) 출원인   | 랭사이드 테크놀로지 컴퍼니, 엘피 마크 에스 뉴키크<br>미합중국, 델라웨어 19711, 뉴우어크, 트라리 인더스트리얼 파아크 |           |                |

(72) 발명자  
마크 에스. 뉴키크  
미합중국, 델라웨어 19711, 뉴우어크, 쿼츠 밀 로오드 38  
서레이 엘. 치커  
미합중국, 메릴랜드 21921, 엘크톤, 에쉬레인 16  
(74) 대리인  
유영대, 나영환

**심사관 : 정상선 (책자공보 제3900호)**

**(54) 성형된 세라믹 복합체 및 그 제조방법**

### 요약

내용 없음.

### 대표도

#### 도1

#### 명세서

[발명의 명칭]

성형된 세라믹 복합체 및 그 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제 1 도는 직사각형 구경을 형성하는 두개의 프리폼(preform)의 조합체가 위에 놓인 모재(母材)금속 주괴의 횡단면도로, 그 프리폼 조합체와 상기 금속은 본 발명의 방법에 의한 보다 복잡한 복합체를 형성하기 위하여 도가니내에 함유된 불활성 베드에 내장된다.

제2a도는 본 발명에 의한 복합체를 제조하는데 사용되는 스프로킷처럼 성형된 프리폼의 평면도이다.

제2b도는 제2a도의 2b-2b선상에 대해 절단시킨 제 2 도의 프리폼의 횡단면도이다.

제 3 도는 모재 금속위에 놓인 제2a도의 프리폼 조합체를 나타내는 횡단면도이다.

제 4 도는 도가니내에 함유된 불활성 베드에 놓인 제 3 도의 조합체를 나타낸다.

제 5 도는 산출되는 복합체의 사진이다.

제6a도와 6b도는 실시예 2에 의해 제조된 복합체의 횡단부의 사진이다.

제7a도와 7b도는 실시예 3의 복합체를 제조하는데 사용된 프리폼의 수직 및 평면 사진이다.

제7c도는 실시예 3에 의해 제조된 복합체의 사진이다.

[발명의 상세한 설명]

본 설명은 성형된 자립성 세라믹 복합체 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 본 발명은 세라믹 매트릭스가 침투된 성형된 프리폼(preform)을 갖는 성형된 자립성 세라믹 모재(母材)금속 전구체로부터 산화 반응 생성물을 "성장(growing)"시켜 성형 프리폼에 세라믹 매트릭스를 침투시키므로써 신규한 세라믹 복합체를 제조하는 방법에 관한 것이며, 상기 산화 반응 생성물은 상기 프리폼의 성분들을 매립시키고, 이로써 그 프리폼의 기하학적 형태를 갖는 복합체가 형성된다.

본 발명의 주요 논점은 현재 계류중이고 공동 소유권을 지닌 1986년 1월 17일자 출원된 미국 특허 출원 제819, 397호와 동일한데, 이 출원은 1985년 2월 4일 출원된 미국 특허 출원 제697, 876호의 연속 출원이며, 두개 출원이 모두 마크 에스. 뉴커크(Marc S. Newkirk)등의 명의로 되어 있으며, 발명의 명칭도 모두 "복합 세라믹 제품 및 그 제조 방법"으로 되어 있다(대한민국 출원 제86-802호(1986년 2월 4일 출원)). 이 출원들은 모재 금속으로부터의 산화 반응 생성물을 충전제 투과성체내로

성장시킴으로써 자립성 세라믹 복합체를 제조하는 신규 방법을 개시하고 있다. 그러나, 그 결과의 복합체는 한정되거나 또는 소정의 기하학, 형태 또는 구성을 가지지 않는다.

세라믹 산화 반응 생성물의 성장방법은 일반적으로, 1986년 1월 15일자로 출원된 공동 소유권을 지닌 계류중인 미국특허 출원 제818, 943호에 개시되어 있고, 이 출원은 1985년 9월 17일 출원된 제776, 964호의 연속출원이며, 이것은 또한 1985년 2월 26일 출원된 제705, 787호의 연속 출원이며, 이는 또한 1984년 3월 16일 출원된 제591, 392호의 연속출원이며, 상기 출원 모두는 마크 에스. 뉴커크등의 명의로 되어 있고 발명의 명칭은 "신규 세라믹 물질 및 그 제조 방법"이다. 상기 마지막 출원 두개는 대한민국에 1985년 3월 16일자로 제85, 1712호로 특허출원되어 1985년 10월 10일 공개되었다. 합금도판트를 사용함으로써 증진될 수 있는 산화현상을 이용하는 이 방법은 전구체 금속으로부터 산화 반응 생성물로서 성장된 자립성 세라믹 체(body)를 제공한다. 이 방법은 1986년 1월 27일 출원된 공동 소유권을 지닌 미국 특허출원 제822, 999호에서 설명된 전구체 금속의 표면에 적용된 도판트의 사용에 의해 개선될 수가 있는데, 상기 출원은 1985년 9월 17일 출원된 제776, 965호의 연속 출원이며, 이는 또 1985년 6월 25일 출원된 제747, 788호의 연속 출원이며(대한민국 특허 출원 제85-5193호(1985년 7월 9일 출원)), 이는 또 1984년 7월 20일 출원된 제632, 636호의 연속 출원이며 모두 "자립성 세라믹 물질의 제조 방법"으로 마크 에스. 뉴커크등의 명의로 되어 있다. 전술한 출원인이 공동 소유권을 지닌 특허출원들은 그 전문이 본원에 참고문헌으로 포함된다.

지금까지 실제적으로 금속이 이용되었던 구조 재료에 대해 최근에는 세라믹을 사용하는 것이 큰 관심이 되고 있다. 이런 관심을 자극한 것은 부식내성, 경도, 탄성계수, 내화성 등과 같은 어떤 특성들이 금속과 비교할때 세라믹이 우수하기 때문이었다.

고강도, 고신뢰성 및 보다 튼튼한 세라믹 제품을 제조하기 위한 노력은 현재(1) 단일체식 세라믹에 대한 개선된 가공법의 발달과 (2) 신규 물질 조성을, 특히 세라믹 매트릭스 복합체의 개발에 주로 집중되고 있다. 복합체 구조는 복합체의 목적 특성을 달성하기 위해 완전히 혼합된 두개 이상의 다른 물질로 만들어진 불균질 물질, 불균질체, 불균질 제품을 함유하는 것이다. 예컨대, 두개의 다른 물질은 하나의 물질을 다른 물질의 매트릭스에 매립시킴으로써 완전히 혼합될 수 있다. 세라믹 매트릭스 복합체 구조는 일반적으로 미립자, 섬유, 로드등과 같은 하나 이상의 다양한 종류의 충전 물질을 함유하는 세라믹 매트릭스를 포함한다.

세라믹 제품 제조에 대한 전통적인 방법은 하기 (1)-(5)의 일반 단계에 따른다 : (1) 분말 형태로 세라믹 물질을 준비한다 ; (2) 매우 미세한 입자를 얻기 위해 분말을 분쇄하거나 간다 ; (3)

예컨대, 일축 방향 압축(uniaxial pressing), 등압(isostatic) 압축, 사출 성형, 테잎구조, 슬립구조 또는 그외의 기술에 의해 상기 분말을 목적 기하 형태(연속 공정중 수축 허용함)를 갖는 체(body)로 만든다 ; (4) 각 분말 입자가 함께 융합되어 응집성 구조를 형성하도록, 바람직하게는 압력 적용없이(즉, 무가압 소결에 의해) 수행하거나, 몇몇 경우에는 추가의 구동력이 요구되어, 일축 방향으로(즉, 고온 압축) 또는 등압적으로(즉, 고온 등압 압축) 외부 압력의 적용하에서 수행되는 상기 체(body)의 고온 가열 처리로 치밀화 한다 ; (5) 후가공, 흔히 다이아몬드 분쇄에 의해 후가공하는 것이 필요하다.

전통적인 방법이 세라믹 매트릭스 복합체 물질 제조에 사용될 때, 부수적인 어려움이 따른다. 아마도 가장 심각한 문제는 상기 (4)번의 치밀화 처리 단계일 것이다. 일반적으로 바람직한 방법인, 무가압 소결은 그 물질이 매우 화합성이 아닐때는 미립자 복합체를 제조하는 것이 어렵거나 또는 불가능할 수 있다. 보다 중요하게는, 통상의 소결법은 그 물질이 화합성일때조차도, 섬유복합체를 비롯한 많은 경우에 불가능하며, 그 이유는 그 입자들의 융합이 분말입자를 치밀화시키는데 필요한 변위를 방해하는 경향이 있는 섬유에 의해 저해되기 때문이다. 이런 단점은 몇몇 경우에는 고온에서 외부압력을 적용하여 치밀화 공정을 수행하므로써 부분적으로 극복되어 왔다. 그러나, 그 공정은 적용된 외부 압력에 의해 강화 섬유가 파괴 또는 파손되고, 복잡한 형태의 제조 성능을 제한하며(특히, 일축 고온 압축의 경우), 그리고 일반적으로 낮은 공정 생산성과 때로 필요로 되는 광대한 후가공 처리로부터 초래되는 비용의 증대를 비롯한 많은 문제가 발생될 수 있다.

또한, 추가의 단점은 위스커 또는 섬유와 분말을 혼합할 때와, 그리고 체성형 단계인 상기 (3)단계에서 발생될 수 있는데, 이때는 매트릭스내에 복합체의 제 2 상을 균일하게 분포 유지시키는 것이 중요하다. 예컨대, 위스커-강화된 세라믹 복합체 제조에 있어서, 혼합 과정과 체 형성 과정에 포함되는 분말과 위스커 유동 공정은 강화 위스커의 비-균일성과 바람직하지 않은 배향이 초래될 수 있으며, 그 결과 성능 특성이 저하된다.

실리카와 금속의 산화/환원("레독스(redox)") 반응에 의한 금속 산화물 내화체의 제조 방법은 미국 특허 제2, 702, 750호에 밝혀져 있다. 이 특허에 따르면, 실리카 체는 알루미늄과 같은 금속의 용융조 중에 다귀지거나 또는 금속 분말이 실리카 체 전반에 분산된 후 가열된다. 필요하다면 알루미나와 같은 불활성 물질이 상기 체에 가해질 수도 있다. 내화성 산물은 금속이 그것의 산화물로 산화되는 반면, 시리카는 환원되어 규소로 유리되면서 수득된다. 미국 특허 제3, 973, 977호에는 몇몇 산화물의 침과물을 용융 알루미늄 조에 담그어 마그네슘 알루미네이트 스피넬로 주로 구성된 서어엣을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 상기 두가지 특허는 모두 금속 전구체를 증기-상 산화제로 산화시킴으로써 만들어진 산화 반응 생성물의 지향성 성장이나, 또는 성형된 프리폼내로의 성장 및 침투 과정에 대해서는 전혀 개시하고 있지 않다.

전술한 공동 소유권을 지닌 특허 출원들은 전통적인 세라믹 기술의 문제들을 해결하는 신규 공정들을 설명하고 있다. 따라서, 본 발명은 이 공정들과 세라믹 기술의 다른 제한점을 제거하기 위한 추가의 신규 개념들을 결합한 것이며, 즉, 복잡한 구조를 최종(net) 또는 거의 최종 형태로 만드는 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 비교적 복잡한 기하 형태 또는 구성을 갖는, 예컨대 만곡한 면 또는 표면 및 구경 또는 개구를 갖는 복합체 형태의 제조 방법을 제공한다. 또한, 본 발명은 공지된 공정과 관련된 단점과 제한점을 극복하는 비통상적인 산화 현상에 의해 어떤 소정의 기하 형태를 지닌 세라믹 복합체의 제조 방법에 관한 것이다. 이 방법은 보다 직접적이고 보다 가변적이면서 통상

의 방법보다는 저렴한 메카니즘에 의해 고강도와 파쇄인성을 갖는 성형 세라믹체를 제공한다.

본 발명은 또한 현재 활용되는 기술로는 반복하기 어렵거나 불가능한 소정의 형태, 크기 및 두께를 갖는 단일(one-piece)체로서 세라믹 제품을 신뢰성 있게 제조할 수 있는 수단을 제공한다.

본 발명은 넓게는 세라믹 매트릭스가 침투된 프리폼을 함유한 소정의 형태의 자립성 세라믹 복합체를 제조하는 방법을 제공한다. 세라믹 매트릭스는 주로 모재 금속 전구체를 증기-상 산화제로 산화시켜 다결정성 물질을 제조함으로써 주로 얻어지는 것으로, 프리폼에 침투하며 주로 산화 반응 생성물과 임의적으로는 하나 이상의 금속 성분으로 구성되어 있다. 증기-상 산화제는 후기에서 상세히 설명되는 바와 같은 고체 산화제 또는 액체 산화제와 함께 사용될 수 있으며, 이런 경우에 다결정성 매트릭스는 상기 부가적인 산화제와 금속 전구체의 산화 반응 생성물과 상기 산화제의 산화 또는 환원된 성분을 포함할 수 있다. 결과적으로 산출되는 자립성 복합체는 프리폼과 거의 같은 구성이나 또는 기하 형태를 갖는다. 본 발명의 공정은 분쇄등에 의한 추가 성형 또는 후가공의 필요성을 최소화하거나 제거하는 최종 형태 또는 거의 최종 형태를 제공한다. 또한, 그 생성물을 진직도, 동심성, 및 일반적인 디자인 충실도와 같은 바람직한 특성을 나타낸다.

본 발명의 방법에 의해, 세라믹 복합체는 목적하는 소정의 형태와 적어도 하나의 한정된 표면 경계를 갖는 하나 이상의 투과성 프리폼을 제조함으로써 생성된다. 프리폼은 증기-상 산화제 및 형성되는 산화 반응 생성물에 의한 침투에 대하여 투과성이다. 모재 금속은 이것의 융점 이상의 온도 내지 산화 반응 생성물의 융점 이하의 온도로 가열 처리되어 용융 금속체를 형성시키나, 처리 가능한 온도 범위 또는 바람직한 온도는 이 전체 온도 범위 이상으로 확정될 수 없음이 주지되어야 한다. 용융 금속체는 금속을 프리폼에 인접하게 배치시키므로써 투과성 프리폼의 영역과 접촉하게 되고, 이로인해 프리폼의 한정된 표면 경계는 바깥쪽으로 향하거나, 또는 접촉 영역으로부터 떨어져 있거나, 또는 접촉 영역으로부터 일정 간격 떨어져 있으며, 산화 반응 생성물의 형성 또는 성장이 프리폼쪽으로 그리고 한정된 표면 경계를 향한 방향으로 일어난다. 이 온도에서 또는 그 온도 범위내에서, 용융 금속은 산화제와 반응하여 산화 반응 생성물을 층을 형성한다. 산화 환경에 계속 노출되고, 적어도 일부분의 산화 반응 생성물이 용융 금속체와 산화제 사이에 접촉 상태로 유지될 때, 용융금속은 산화 반응 생성물을 거쳐 산화제쪽으로 점진적으로 흐른다. 이 방식에서, 산화 반응 생성물은 산화제와 이전에 프리폼에 침투하여 형성된 산화 반응 생성물 사이의 계면에서 지속적으로 형성된다. 이 반응은 다결정성 산화 반응 생성물이 프리폼에 한정된 표면 경계까지 침투할 때까지 계속되는데, 그 결과의 다결정성 매트릭스는 프리폼의 구성 성분을 매립시켜 프리폼의 구조와 기하형태를 갖는 세라믹 복합체를 생성한다.

본 발명의 또 다른 양상으로, 모재 금속 전구체의 산화시에 형성되는 세라믹 매트릭스가 침투된 성형 프리폼과 거의 같은 구조 또는 기하 형태를 갖는 자립성 세라믹 복합체가 제공된다.

본 발명의 물질은 그 횡단면을 통해, 종래에 치밀한 세라믹 구조물을 얻기 위해 사용했던 통상의 방법으로는 수득하기가 어려운 깊이까지 거의 균일한 특성으로 성장될 수 있다. 또한, 이 물질을 생산하는 방법은 미세하고 고순도이며 균일한 분말 조제, 미가공체 형성, 결합제 연소 및 소결, 고온 압축 및/또는 고온 등압 압축에 의한 치밀화 처리를 비롯한 통상의 세라믹 생산 방법과 관련된 고가비용을 절감시킨다.

본 발명의 제품은 본원에 사용된 바와 같이, 전기적, 마모적, 열적, 구조적 또는 기타 특징이나 특성들이 중요하거나 또는 유리한 경우의 용도를 위한 산업적, 구조적 및 기술적 세라믹체를 비제한적으로 포함하며; 용융 금속의 가공중에 원치 않는 부산물로서 생성될 수 있는 재순화 물질 또는 폐기 물질을 배제시키고자 의도되는 상업적 제품으로 사용하기에 적합하거나 또는 제조 가능하다.

본 명세서 및 첨부되는 특허청구 범위에 사용되는 용어들은 하기와 같이 정의된다 :

"세라믹"은 고전적 의미, 즉, 비-금속 및 무기 물질로 완전히 구성된다는 의미에서 세라믹 체에 한정되는 것으로서 지나치게 해석되어서는 안되며, 오히려 그 세라믹 체가 모재 금속으로부터 유래되거나 또는 산화제로부터 유리된 또는 도판트에 의한 하나 이상의 금속 성분을 소량 또는 다량으로, 가장 일반적으로는 약 1 내지 40부피% 범위내이지만, 더 많은 금속을 함유할 수 있을지도, 조성 또는 주요 지배적 특성이 주로 세라믹인 체를 의미한다.

"산화 반응 생성물"은 일반적으로 금속이 다른 원소, 화합물 또는 그것의 결합물에 전자를 주거나 또는 전자를 공유한 임의의 산화 상태인 하나 이상의 금속을 의미한다. 따라서, 이 정의하의 "산화 반응 생성물"은 하나이상의 금속과 산화제의 반응 생성물을 포함한다.

"산화제"는 하나이상의 적합한 전자 수용체 또는 전자 공유체를 의미하며, 환원성 화합물을 비롯한 원소, 원소의 조합물, 화합물 또는 그 화합물들의 조합물일 수 있고, 공정 조건하에서 증기, 고체 또는 액체이다.

"모재 금속"은 알루미늄등의 금속 원자로, 이것은 다결정성 산화 반응 생성물에 대한 전구체이며 비교적 순수한 금속, 불순물 및/또는 합금 성분이 함유된 상업적 시판용 금속, 또는 금속 전구체가 주요성분인 합금과 같은 금속을 포함하며, 특정 금속이 모재 금속으로 언급될 때(예컨대, 알루미늄), 그 금속은 특별한 언급이 없는 한, 상기 정의로 해석되어야 한다.

본 발명에 의해, 훈입될 수 있으며(하기에서 상술됨) 산화 반응 생성물에 대한 전구체인 모재 금속은 주괴, 빌레트, 로드, 판등을 만들어져 불활성 베드, 도가니 또는 기타 내화성 용기내에

놓여진다. 투과성의성형 프리폼(후술됨)은 하나이상의 한정된 표면 경계를 가지도록, 그리고 증기-상산화제 및 침투성 산화반응 생성물에 대해 투과성이 되도록 제조된다. 그 프리폼은 모재 금속의 하나 이상의 표면 또는 한 표면의 일부분에 인접하게 배치하고, 바람직하게는 접촉 배치하여, 그 프리폼의 적어도 일부분의 한정된 표면 경계가 일반적으로 모재 금속 표면으로부터 멀리 떨어지거나 또는 바깥쪽에 위치하거나 또는 이격되어 위치하도록 놓여진다. 프리폼은 바람직하게는 모재 금속의 한 표면과 접촉되지만, 필요에 따라서는 그 프리폼이 용융 금속에 부분적으로 침지되며 전체적으로

는 침지되지 않는데, 그 이유는 완전한 침지가 다결정성 매트릭스의 적절한 전개를 위하여 프리폼내로 증기-상 산화제의 접근을 단절시키거나 차단시키기 때문이다. 산화 반응 생성물의 형성은 한정된 표면 경계를 향한 방향으로 일어난다. 적합한 용기내의 이러한 모재 금속 및 투과성 프리폼의 조합체를 노(爐)내에 놓고, 그 환경에 증기-상 산화제를 공급한뒤, 공정 조건으로 가열한다.

본 발명의 실시에 유용한 프리폼은 증기-상 산화제가 그 프리폼을 투과하여 모재 금속과 접촉하도록 충분히 다공성이거나 또는 투과성이어야만 한다. 그 프리폼은 또한 방해, 혼란 또는 그 프리폼의 구조 또는 기하형태가 변경됨이 없이 그 프리폼내에서 매트릭스로서 산화 반응 생성물이 전개 또는 성장되기에 적합하도록 충분히 투과성이어야 한다.

증기-상 산화제는 일반적으로 기체상이거나 또는 공정 조건하에서 증기화되며, 대기와 같은 산화 대기를 제공한다. 전형적인 증기 산화제는 예컨대, 휘발성 또는 증기성 원소, 화합물 또는 화합물이나 혼합물의 성분을 비롯하여 하기의 원소 또는 화합물 또는 하기의 원소들 또는 화합물들의 조합물을 포함한다 : 산소, 질소, 할로겐, 황, 인, 비소, 탄소, 봉소, 셀레늄, 텔루륨, 메탄, 에탄, 프로판, 아세틸렌, 에틸렌, 프로필렌(탄소원으로서의 탄화수소), 및 공기,  $H_2/H_2O$  및  $CO/CO_2$  와 같은 혼합물을 예로 들 수 있고, 후자의 두가지(즉,  $H_2/H_2O$  및  $CO/CO_2$ )는 프리폼의 바람직한 산화성 성분에 대하여 그 환경의 산소활성을 감소시키는데에 유용하다. 산소 또는 산소 함유 기체 혼합물(공기포함)은 적합한 증기-상 산화제인데, 보통 공기가 경제적인 명백한 이유로 인해 바람직하다. 증기-상 산화제가 특정한 기체 또는 증기를 함유하는 것으로서 확인되었을때, 이것은 확인된 기체 또는 증기가 사용된 산화 환경에서 산출되는 조건하에서 모재 금속의 유일하거나 지배적이거나 또는 적어도 현저한 산화 제인 증기-상 산화제를 의미한다. 예컨대, 공기의 주요 성분이 질소일지라도, 공기의 산소 성분은 일반적으로 사용된 산화 환경에서 산출되는 조건하에서 모재 금속의 유일한 산화제이다. 그러므로, 공기는 "산소-함유 기체"산화제의 정의에는 포함되지만, "질소-함유 기체"산화제의 정의에는 포함되지 않는다. 본 명세서에서 사용되는 "질소-함유 기체"산화제의 예는 일반적으로 약 96부피% 질소와 약 4부피% 수소를 함유하는 "성형 기체"를 들 수 있다.

공정 조건에서 액체 또는 고체인 산화제는 증기-상 산화제와 함께 사용될 수 있다. 상기 부가적인 산화제는 특히 프리폼의 표면 외측보다는 프리폼내에 존재하여 모재 금속의 산화를 우선적으로 증진시키는데 특히 유용하다. 즉, 부가적인 산화제의 사용은 그 프리폼의 외부 환경보다는 프리폼내의 환경을 모재 금속의 산화 동력학에 대해 보다 유리하게 조성할 수 있다. 이 향상된 환경은 프리폼내에서 그 경계까지 매트릭스 전개를 증진시키고 과성장을 최소하는데 있어서 유익하다. 고체 산화제가 사용될때, 고체 산화제는 전체 프리폼을 통하여 또는 모재 금속과 인접한 프리폼의 일부분을 통하여, 예컨대, 미립자 형태로 분산되어 프리폼과 혼합되거나 또는 프리폼 입자들상의 피복물로서 이용될 수도 있다. 임의의 적합한 고체 산화제가 증기-상 산화제와의 화합성에 따라서 사용될 수 있다. 그 고체 산화제는 봉소 또는 탄소와 같은 적합한 원소, 또는 이산화규소(산소원으로서) 또는 모재 금속의 봉소화 반응 생성물보다 낮은 열역학적 안정성을 지닌 임의의 봉소화물과 같은 적합한 환원성 화합물을 포함할 수 있다.

액체 산화제가 사용될때, 그 액체 산화제가 용융 모재 금속에 대한 증기-상 산화제의 접근을 방해하지 않는다면, 용융 금속에 인접한 프리폼의 일부분 또는 전체의 프리폼을 통해 분산될 수 있다. 액체 산화제란 산화반응 조건하에서 액체인 것을 의미하며, 따라서 액체 산화제는 산화 반응 조건하에 용융되거나 액체일 수 있는 염과 같은 고체 전구체일 수도 있다. 또는, 액체산화제는 물질의 용액 등과 같은 액체 전구체일 수도 있는 것으로, 이것은 프리폼의 다공성 표면의 일부분 또는 전체 부분을 파복시키기 위해 사용되며, 적합한 산화제 부를 제공하는 공정 조건하에 용해되거나 또는 분해되는 것이다. 본 명세서에 정의된 액체 산화제의 예로는 저 융점의 유리를 포함할 수 있다.

모재 금속 및 투과성 프리폼으로 이루어진 조합체(lay-up)는 증기-상 산화제가 공급되는 노(爐)내에 놓이며, 그 조합체는 모재 금속의 융점 이상의 온도 내지 산화 반응 생성물의 융점이하의 온도 범위로 또는 그 온도 범위내에서 가열된다. 예컨대, 증기-상 산화제로서 공기를 사용하는 알루미늄 모재 금속의 경우에는, 그 온도가 대개 약  $850\text{--}1450^\circ\text{C}$ , 보다 바람직하게는 약  $900\text{--}1350^\circ\text{C}$ 이다. 이 가동 온도 간격이나 바람직한 온도 범위내에서, 용융 금속의 체 또는 풀(pool)이 형성되며, 이것이 산화제(들)와 접촉하면 그 용융 금속은 반응하여 산화 반응 생성물층을 형성시킨다. 산화 환경에 연속 노출시키면, 적합한 온도 범위내에서, 잔류된 용융 금속은 점진적으로 산화 반응 생성물쪽으로 유도되어 그 산화반응 생성물을 거쳐 산화제쪽으로 흐른다. 산화제와 접촉하면, 그 용융 금속은 반응하여 부가적인 산화 생성물을 형성시킨다. 적어도 일부분의 산화 반응 생성물은 용융 모재 금속과 접촉 상태로 용융 모재 금속과 증기-상 산화제 사이에서 유지되어 프리폼내에 다결정성 산화 반응 생성물의 연속 성장을 지속시킨다. 일반적으로, 증기-상 산화제가 치환되고 부가적인 모재 금속이 존재한다면 다결정성 반응 생성물은 그 프리폼내에서 계속 성장하고 전개되어 프리폼의 성분들을 매립시킨다. 증기상 산화제가 공기인 경우에는 노내에 배기 수단을 제공함으로써 가장 편리하게 치환을 실시할 수 있다.

산화 반응 생성물이 프리폼의 성분을 한정된 표면 경계까지 매립시키고 바람직하게는, 다결정성 매트릭스 물질이 "과-성장"되는 한정된 표면 경계 이상까지 매립시키지 않을 때까지 상기 과정을 지속시킨다. 그 결과의 세라믹 복합체 제품은 주로 모재 금속과 증기-상 산화제의 산화 반응 생성물, 및 임의적으로는 모재 금속의 미 산화 성분 또는 환원성 산화제의 금속 성분과 같은 하나이상의 금속성 성분으로 이루어진 다결정성 물질을 함유하는 세라믹 매트릭스가 경계까지 침투된 프리폼을 포함한다. 가장 일반적으로는 프리폼의 경계와 다결정성 매트릭스의 경계가 거의 일치하는 것이지만, 프리폼의 표면에 있는 각 성분들은 매트릭스로부터 노출되거나 또는 매트릭스로부터 둘출될 수 있으므로, 침투와 매립에 의해 프리폼이 매트릭스로 완전히 에워싸이거나 또는 캡슐화될 수는 없다. 또한, 그 결과의 다결정성 매트릭스는 그 금속상이 부분적으로 또는 거의 완전히 치환될 수 있는 다공성을 나타낼 수 있으나, 공극의 부피는 온도, 시간, 모재 금속 종류, 및 도판트 농도와 같은 조건에 주로 좌우된다. 일반적으로 이 다결정성 세라믹 구조에 있어서, 산화 반응 생성물의 미소 결정들은 일차원 이상, 바람직하게는 삼차원으로 상호 연결되며, 금속상 또는 다공상이 적어도 부분적으로

상호 연결될 수 있다. 본 발명의 세라믹 복합체 제품은 일반적으로 한정된 경계를 가지며 본래 프리 품의 크기와 기하학적 구조를 가진다.

본 발명은 알루미늄과 모재 금속으로서 알루미늄의 특정 구체예에 대하여 특히 중점적으로 후술될지라도, 그 예는 단지 예시적 목적에 불과하며, 규소, 티타늄, 주석, 지르코늄 등과 같이 본 발명의 기준을 만족시키는 것이 이용되거나 또는 만족시키기 위해 혼입될 수 있는 기타 금속이 또한 사용될 수 있다. 선택된 모재 금속과 산화 시스템에 따라, 본 발명을 실시하는데 있어서, 프리품을 제조하는데 유용한 물질의 예로는 하나이상의 산화 알루미늄, 탄화 규소, 옥시질화 알루미늄 규소, 산화 지르코늄, 봉소화 지르코늄, 질화 티타늄, 티탄산 바륨, 질화 봉소, 질화 규소, 여러가지 철합금, 예, 철-크로뮴-알루미늄 합금, 탄소, 알루미늄, 여러가지 점토 및 그 혼합물이 포함될 수 있다. 그러나, 임의의 적합한 물질이 프리품에 사용될 수 있다. 예컨대, 알루미늄이 모재 금속으로 사용되고, 질화 알루미늄이 목적하는 산화 반응 생성물이라면, 질화 알루미늄 및/또는 산화 알루미늄 입자가 프리품에 대해 적합한 물질일 수 있고; 지르코늄이 모재 금속으로 사용되고, 질화 지르코늄이 목적하는 산화 반응 생성물이라면 이봉소화 지르코늄 입자가 프리품에 대한 적합한 조성물로 구성될 수 있다. 티타늄이 모재 금속으로 사용되고 질화 티타늄이 목적하는 산화 반응 생성물이라면, 알루미늄 및/또는 티타늄 디보라이드 입자로 이루어진 프리품이 적합하다. 주석이 모재 금속으로 사용되는 산화 주석이 목적하는 산화 반응 생성물이라면, 알루미나 입자로 이루어지는 프리품이 적합하고; 또는 실리콘이 모재 금속으로 사용되고 질화 실리콘이 목적하는 산화 반응 생성물이라면 질화 티타늄 입자로 이루어진 프리품이 적합하다.

본 발명의 투과성 프리품은 목적하거나 또는 임의의 소정의 크기와 형태로, 예컨대, 슬립주조, 사출 성형, 이송 성형, 진공 성형 또는 임의의 적합한 물질(들)의 가공에 의해 만들어지거나 또는 형성되며 하기에서 보다 상세히 설명된다. 전술한 바와 같은 투과성 프리품은 증기-상 산화제와 함께 사용될 수 있는 고체 산화제 및/또는 액체 산화제를 포함할 수 있다. 프리품은 적어도 하나의 표면 경계를 가지도록 제조되어야 하며, 세라믹 매트릭스가 침투된 후 치수 충실도를 제공하기에 충분한 형태 통합성과 미처리 강도를 보유해야만 한다. 그러나, 투과성 프리품은 성장하는 다결정성 매트릭스를 수요하기에 충분한 투과성을 가져야 한다. 바람직하게는, 본 발명의 프리품은 약 5 내지 90부피%, 보다 바람직하게는 약 25 내지 50%의 다공성을 가진다. 다공성 프리품은 바람직하게는 고 통합성과 분명한 경계를 갖는 세라믹 복합체 생성물을 생산하기 위해 그 프리품내에서의 다결정성 매트릭스의 전개를 촉진시키기 위하여 공정 온도 조건하에서 용융 모재 금속에 의해 습윤화될 수 있어야 한다.

어떤 크기 또는 형태의 프리품은 성장하는 다결정성 매트릭스에 대한 최종지 또는 경계를 주로 한정짓는 적어도 하나의 표면 경계를 가진다. 하나의 예로서, 프리품은 모재 금속 표면과 접촉하고 있는 평면 경계를 갖는 형태의 반구일 수 있으며, 둠-형태의 표면 경계는 다결정 물질이 성장되어야 하는 한정된 표면 경계를 나타낼 수 있다. 또는 프리품이 모재 금속의 금속 표면과 접촉하는 하나의 사각형 표면 경계를 갖는 입방체일 수 있는데, 그 나머지 5개의 사각형 표면 경계는 성장하는 다결정성 물질에 대한 목적점이다. 산화 반응으로부터 산출되는 다결정성 물질의 매트릭스는 거의 방해받거나 또는 치환됨이 없이 투과성 프리품내로 성장되어 프리품의 한정된 표면 경계까지 침투되어 프리품 성분을 매립시킨다. 따라서, 프리품을 파손하지 모르는 어떠한 외부의 힘도 관련되지 않으며, 그 프리품을 균열시켜, 이것의 원래 형태와 내성에 관하여 충실도를 손상시킬 수 있는 수축이 거의 또는 전혀 일어나지 않으며, 다루기가 곤란하고 비용이 많이 드는 고온, 고압공정 및 시설이 복합 세라믹 생성물을 수득하는데 필요치 않다. 또한, 미립자 복합체의 무가압 소결을 위해 필요한 특정한 화학적 및 물리적 적합성이 본 발명에서는 요구되지 않는다.

본 발명의 투과성 프리품은 세라믹/또는 금속 미립자, 분말, 섬유, 와이어, 입자, 중공체 또는 구, 와이어 또는 내화직물, 고체 구 등과 같은 임의의 적합한 물질로 구성될 수 있다. 프리품 물질은 일반적으로 결합된 배열 또는 배치로 이루어지며, 그 배열은 프리품의 구조를 변형시키지 않고도 프리품에 산화제가 투과하고 산화 반응 생성물이 성장 침투하도록 하는 간극, 공동, 간극을 갖는다. 프리품은 강화용 로드, 막대, 관, 세관, 판, 와이어, 구 또는 기타 미립자, 헬소판, 철사망, 세라믹 내화성 직물등 또는 바람직한 형태로 예비 배열된 것들의 조합물등을 포함할 수 있다. 또한, 프리품의 물질들은 동질성이거나 또는 이질성이거나 있다. 세라믹 분말 또는 미립자와 같은 프리품의 적합한 물질들이 임의의 적합한 결합제, 예컨대 폴리비닐 알콜등으로 함께 결합될 수 있는데, 이것은 본 발명의 반응을 방해하거나 또는 세라믹 복합체 생성물내에 바람직하지 않은 잔류성 부산물을 남기지 않는다. 탄화 규소 또는 알루미나와 같은, 약 10 내지 1000 또는 그 이하의 메쉬 크기 또는 그리드를 갖는 적합한 미립자들이 사용될 수 있다. 미립자들은 유기 결합제중에서 미립자의 슬러리를 형성시키고, 그 슬러리를 주형내에 봇고 고온에서 건조시키므로써 그 부품을 경화시키는 것과 같은 공기 또는 통상의 방법으로 성형될 수 있다.

보다 상세하게, 투과성 프리품의 형성 및 제조에 사용될 수 있는 적합한 물질과 관련하여 세 종류의 물질이 투과성 프리품에 대한 적합한 물질로 분류되었다.

프리품 물질의 첫번째 종류는 그 공정의 온도 및 산화 조건하에서 휘발성이지 않으며, 열동력학적으로 안정하며 용융 모재 금속과 반응하거나 또는 지나치게 용해되지 않는 화학 물질을 포함한다. 금속으로서 알루미늄과 산화제로서 공기 또는 산소가 사용된 경우에 있어서 상기 기준에 부합하는 당업자에게 공지된 많은 물질이 있다. 그런 물질로는 알루미늄,  $Al_2O_3$ ; 세륨  $CeO_2$ ; 하프늄,  $HfO_2$ ; 란타늄,  $La_2O_3$ ; 네오디뮴,  $Nd_2O_3$ ; 프라세오디뮴, 여러가지 산화물; 사마륨,  $Sm_2O_3$ ; 스칸듐,  $Sc_2O_3$ ; 토륨,  $ThO_2$ ; 우라늄,  $UO_2$ ; 이트륨,  $Y_2O_3$ ; 및 지르코늄,  $ZrO_2$ 과 같은 단일-금속 산화물을 포함한다. 또한, 이와 같은 안정한 내화성 화합물의 종류에는 마그네슘 알루미네이트 스피넬,  $MgOAl_2O_3$ 와 같은 이성분, 삼성분 및 고차 금속성 화합물이 포함된다.

프리품의 두번째 종류에 적합한 물질은 산화 및 고온 환경에서 본래 안정하지 않지만, 분해 반응의 비교적 느린 속도로 인해, 성장하는 다결정성 세라믹 매트릭스가 침투될 때 프리품상으로 작용하고

및/또는 작동할 수 있는 것들이다. 본 발명에 특히 유용한 물질은 탄화 규소이다. 이 물질은 본 발명에 따라 알루미늄을 산소 또는 공기로 산화시키기에 필요한 조건하에서, 산화 규소의 보호층이 형성되고 탄화 규소 입자를 피복하여 탄화 규소의 추가 산화를 제한하지 않는다면 완전히 산화된다.

본 발명의 프리폼에 적합한 물질의 세번째 종류는 열역학 또는 동력학적 기초하에 본 발명의 실시에 필요한 산화 환경 또는 용융 금속에 노출시 잔존하는 것으로 예상되지 않는 것들이다. 그 프리폼은 (1) 예컨대, 산화 기체로서  $H_2/H_2O$  또는  $CO/CO_2$  혼합물의 사용을 통해, 그 환경이 보다 덜 활성적이거나, 또는 (2) 공정 환경에서 동력학적으로 비-반응성으로 만드는, 산화 알루미늄과 같은 코팅을 적용한다면 본 발명의 공정에 적합한 프리폼이 될 수 있다. 그런 종류의 프리폼 물질의 예는 용융 알 모재 금속과 함께 사용된 탄소 섬유이다. 그 알루미늄이 예컨대 1250°C에서 산소 또는 공기로 산화되어 상기 섬유를 함유한 프리폼을 병입시킨 매트릭스가 만들어지고, 그 탄소 섬유는 알루미늄(탄화 알루미늄을 형성시키기 위한 것)과 산화 환경( $CO$  또는  $CO_2$ 를 형성시키기 위한 것)과 반응할 것이다. 이러한 목적하지 않은 반응은 모재 금속 및/또는 산화제와의 반응을 억제하기 위해 탄소 섬유를 코팅(예컨대, 알루미나로)하고, 임의적으로는 알루미늄을 산화시키지만 내장된 탄소 섬유는 산화시키지 않는 산화제로서  $CO/CO_2$  대기를 사용하므로써 제거될 수 있다.

본 발명의 프리폼은 단일 프리폼으로서, 또는 보다 복잡한 형태를 이루기 위한 프리폼의 조합체로서 사용될 수 있다. 다결정성 매트릭스는 인접한 프리폼 조합체의 접촉 부분을 통해 성장하고, 그들의 접촉 표면에서 인접한 프리폼을 결합시켜 단일화되거나 통합된 세라믹 복합체를 산출시킬 수 있다는 것이 밝혀졌다. 프리폼의 조합체는 그 산화 반응 생성물이 프리폼의 조합체쪽으로 향하여, 그 조합체내로 성장하고 조합된 프리폼에 의해 한정된 경계까지 조합체에 침투하여 매립시키도록 배열된다. 따라서, 복잡한 세라믹 복합체는 통상의 제조 기법에 의해 생산될 수 없는 통합체로서 형성될 수 있다. 본원에 사용된 "프리폼"이란 용어는 다른 언급이 없는 한 단일 프리폼 또는 프리폼들의 조합체를 의미한다.

프리폼 조합체의 한가지 예로서, 제 1 도는 흠(18)이 있는 프리폼(16)과 상부 표면 경계(21)과 흠(22)을 지닌 프리폼(20)으로 이루어진 프리폼들의 조합체가 중층되어 있는 모재 금속(14)을 포함한 불활성 베드(12)가 내재된 도가니(10)의 수직 횡 단면도이다. 프리폼(20)을 프리폼(16)상에 겹쳐놓아, 흠(18)과 (22)의 가장자리 또는 경계부를 일치시키고, 흠(18)과 (22)는 서로 보완하여 사각 구경(24)을 규정한다. 흠(18)과 (22)의 표면에는 예컨대, 뉴커크 등의 명의로 1986년 5월 8일 출원되고, 본 출원인에게 양도된 계류중인 미국 출원 제861, 024호("차단재를 사용하여 성형된 세라믹 복합체를 제조하는 방법")에 기술되고 청구된 바와 같은 차단 수단(예, 구운 석고)이 제공되어 프리폼의 표면밖으로 그리고 구경(24)내로 산화 반응생성물의 성장을 억제시킬 수 있다. 상술한 바와 같이, 다결정성 매트릭스는 프리폼(16)과 (20)의 조합체에 있어서 프리폼(20)의 상부 표면 경계(21)까지 침투되도록 성장하여 프리폼(16)과 (20)을 결합시키거나 통합시켜 직사각형 구경(24)을 지닌 세라믹 복합체를 생성한다.

프리폼의 원래 형태와 치수를 거의 보유하는 최종 또는 거의 최종의 성형 세라믹 복합체를 제조하는데 있어서, 세라믹 매트릭스의 성장은 프리폼의 적어도 한정된 표면 경계까지 일어나야만 한다. 표면 경계 이상으로의 성장은 하기 단계의 임의의 하나 또는 그들의 조합에 의해 예방, 억제 또는 조절될 수 있다 :

- (1) 내부 성장이 프리폼 표면 이상으로의 성장보다 크게 우선되도록 프리폼종에 고체 또는 액체 산화제를 병입시킴으로써 프리폼내의 조건을 만든다 ;
- (2) 다결정성 구조로 완전히 소비되거나 또는 전환될 때, 그 산화 반응 생성물이 투과성 프리폼의 경계에 존재하도록, 거의 정확한 소정량의 모재 금속을 사용한다 ;
- (3) 그 공정에 사용될 수 있는 산화제의 양을 초기에 조절하거나 제한한다 ;
- (4) 상술한 계류중인 미합중국 출원 제861, 024호에 설명된 바와 같은 프리폼 표면상에 차단 수단을 제공한다 ; 또는
- (5) 적절한 시간에, 산화대기를 탈기 또는 제거함으로써 그 공정을 멈추게 하거나 또는 그 반응 온도를 공정 온도 한계 이상이 되도록 변화시키므로써, 예컨대 모재 금속의 융점 이하로 저하시킴으로써 그 공정을 정지시킨다.

일반적으로, 온도는 노온도를 저하시킴으로써 감소시킨 다음, 그 물질을 노로부터 분리해낸다. 단계 (5)의 매트릭스가 어떠한 한정 표면 경계이상으로 과성장하지 못하도록 주의하여야 한다.

본 발명의 실시에 의해 얻어진 세라믹 복합체 생성물은 일반적으로 세라믹 복합체 생성물의 총부피의 약 5 내지 약 98부피%가 다결정성 세라믹 매트릭스로 매립된 하나 이상의 프리폼 물질로 구성되는 치밀한 응집성 생성물이다. 다결정성 세라믹 매트릭스는 일반적으로, 모재 금속이 알루미늄이고 공기 또는 산소가 산화제일 때 약 60 내지 90중량%(다결정성 매트릭스의 중량에 대하여)의 상호 연결된 산화  $\alpha$ -알루미나와 약 1 내지 40중량%(다결정성 매트릭스의 중량에 대하여)의 비산화된 금속 성분으로 이루어진다.

본 발명의 다른 구체예와 전술한 공동 소유권을 가진 특허 출원들에 설명된 바와 같이, 금속과 함께 도판트 물질의 부가는 산화 반응 공정에 바람직한 영향을 미칠 수 있다. 도판트 물질의 기능(들)은 도판트 물질자체 이외의 많은 요인에 의해 좌우될 수 있다. 이 요인은 예컨대, 특정 모재 금속, 목적하는 최종 생성물, 두개 이상의 도판트가 사용될 때 도판트의 특별한 조합, 합금 도판트와 함께 외부적으로 적용되는 도판트의 사용, 도판트의 농도, 산화 환경 및 공정 조건등이다.

모재 금속과 함께 사용되는 도판트(들)는 (1) 모재 금속의 합금 성분으로서 제공될 수 있거나, 또는 (2) 모재 금속의 적어도 일부분의 표면에 적용될 수 있거나, 또는 (3) 프리폼 또는 그 프리폼의 일부분에 적용되거나 또는 프리폼내에 병입될 수 있거나, 또는 (1),(2)와 (3)의 기법중 두개 이상이

임의 조합되어 함께 사용될 수 있다. 예컨대, 외부적으로 적용된 도판트와 함께 합금 도판트가 사용될 수 있다. 기법(3)의 경우에, 도판트(들)가 프리폼에 적용될 때, 그 적용 방식은 코팅물로서 또는 미립자 형태로서 프리폼의 일부 또는 전체에 걸쳐, 바람직하게는 모재 금속에 인접한 프리폼의 적어도 일부분을 통해 도판트를 분산시키는 등의 적합한 방법으로 달성될 수 있다. 프리폼에 도판트의 임의 적용은 투과성을 부여하는 임의의 내부 공동, 간극, 통로, 총재 공간등을 비롯하여 프리폼내에 10이상의 도판트 물질층을 적용함하므로써 수행될 수 있다.

임의의 도판트 물질을 적용하는 통상적인 방법은 도판트 물질 또는 그 전구체의 액체(예를들면, 용액)내에 전체 베드를 단순히 침지하는 방법이었다. 또한, 도판트 물질의 근원은 최소한 일부분의 모재 금속면과 프리폼의 접촉면 및 이를 사이에 도판트의 강성체를 배치시키므로써 제공될 수 있다. 예를들면, 규소-함유유리(알루미늄 모재 금속의 산화용 도판트로서 유용함)의 얇은 시이트는 모재 금속면 위에 위치될 수 있다. 규소-함유 물질로 종종된 알루미늄 모재 금속(Mg가 내부 혼입될 수 있음)이 산화 분위기(예를들면, 알루미늄인 경우에, 약 850°C~약 1450°C, 바람직하게는 약 900°C~약 1350°C 사이의 대기중에서)에서 용융될 때, 투과성 프리폼내로 다결정성 세라믹 매트릭스이 성장이 일어난다. 도판트가 적어도 일부분의 모재 금속면에 외부로부터 적용되는 경우에 있어서, 다결정성 산화물 구조는 일반적으로 거의 도판트층을 넘어서 투과성 프리폼내로 성장한다(즉, 도포된 도판트 층의 두께 이상까지 성장됨). 어떤 경우에든지 10이상의 도판트가 모재 금속면 및/또는 투과성 프리폼에 외부로부터 적용될 수 있다.

이외에도, 모재 금속내에 합금된 도판트 및/또는 모재 금속에 대해 외부에서 적용된 도판트의 임의의 농도 부족은 프리폼에 적용된 도판트(들)에 의해 보강되어질 수 있다. 그러므로, 모재 금속내에 합금되고 및/또는 모재 금속의 외부에서 적용된 임의의 농도 부족은 프리폼에 적용되는 각 도판트(들)의 부가적인 농도에 의해 보강될 수 있고, 그 반대로 보강될 수도 있다.

산화제로서 특히 공기하에서 알루미늄 모재 금속에 대해 유용한 도판트로는, 예를들면, 마그네슘 금속 및 아연 금속, 이들 각각의 조합물 및 하기 기술된 바와같은 다른 도판트와의 조합물을 포함한다.

이들 금속, 또는 적합한 금속원은 결과적으로 산출되는 혼입된 금속의 총중량을 기초로 할때 각각 약 0.1-10중량%의 농도로 알루미늄계 모재 금속에 합금될 수 있다. 이러한 범위의 농도가 세라믹 성장을 개시하며, 금속 이동을 향상시키고, 결과적으로 산출되는 산화 반응 생성물의 성장 형태에 유리하게 영향을 미친다.

특히, 마그네슘 또는 아연과 조합하여 사용될 때, 알루미늄계 모재 금속 시스템에 대하여 다결정성 산화 반응 성장을 촉진시키는데 효과적인 다른 도판트로는, 예를들면, 규소, 게르마늄, 주석 및 납을 들 수 있다. 10이상의 이들 다른 도판트 또는 적합한 도판트 원은 총합금의 약 0.5-약 15중량%의 각 도판트 농도로 알루미늄 모재 금속 시스템에 합금된다; 그러나, 더욱 바람직한 성장 속도 및 성장 형태는 도판트 농도가 전 모재 금속 합금의 약 1-10중량% 범위일 때 얻어진다. 도판트로서 납을 일반적으로 알루미늄내에서의 저용해도를 참작하여 1000°C 이상의 온도에서 알루미늄계 모재 금속내로 합금되지만; 주석등의 다른 합금성분을 첨가하므로써 납의 용해도를 증가시켜 그 합금 물질이 저온도에서도 첨가될 수 있을 것이다.

10이상의 도판트는 상술한 바와 같이 상황에 따라서 사용될 수 있다. 예를들면, 알루미늄 모재 금속의 경우에 있어서, 그리고 산화제로서 공기를 사용하는 경우에 있어서, 특히 유용한 도판트 조합물로는 a 마그네슘 및 규소 또는 b 아연 및 규소를 들수 있다. 이러한 예에서, 마그네슘의 농도는 약 0.1-약 3중량%의 범위, 아연에 대해서는 약 1-약 6중량%의 범위, 규소에 대해서는 약 1-약 10중량%의 범위에 속하는 것이 바람직하다.

산화제로서 공기가 사용될 때 알루미늄 모재 금속으로 유용한 도판트 물질의 또다른 예로는 산화제 및 공정 상태에 따라서 단독적으로 사용되거나, 10이상의 다른 도판트와의 조합물로 사용되는 나트륨, 리튬, 칼슘, 봉소, 인 및 이트륨을 들 수 있다. 나트륨 및 리튬은 ppm범위로 매우 소량으로 사용될 수 있고, 일반적으로는 약 100-200ppm이 사용되며, 그 각각이 단독으로 또는 함께 사용되거나, 혹은 다른 도판트(들)와 조합하여 사용될 수 있다. 또한, 유용한 도판트로는, 특히, 다른 도판트와 조합물로 사용될 때 유용한 도판트로는 세륨, 란타늄, 프라세오디뮴, 네오디뮴 및 사마륨등과 같은 희토류 원소들을 들 수 있다.

상기 주지된 바와 같이, 임의 도판트 물질을 모재 금속내로 합금하는 것이 반드시 필요한 것은 아니다.

예를들면, 모재 금속 표면의 전체 또는 일부분에 10이상의 도판트 물질을 박층으로 선택적으로 적용하면, 모재 금속면 또는 그 일부분으로부터 세라믹 성장이 국소적으로 일어나고, 투과성 프리폼내로 다결정성 세라믹 매트릭스가 바람직하게 성장할 수 있도록 한다. 그러므로, 투과성 프리폼내로 다결정성 세라믹 매트릭스의 성장은 모재 금속면 위에 도판트 물질의 국소 매치에 의해 유리한 영향을 받을 수 있다. 적용된 도판트의 코팅물 또는 층은 모재 금속체의 두께에 비해 얇으며, 투과성 프리폼내로 산화 반응 생성물의 성장이나 형성은 거의 도판트층 이상, 즉, 적용된 도판트층의 두께 이상까지 진행된다. 이러한 도판트 물질층은 도장법, 침지법(dipping), 실크스크리닝(silk screening), 증발법, 또는 액체 페이스트 형태의 도판트 물질을 도포하거나, 스팍터링(sputtering)하거나, 혹은 모재 금속의 표면위에 미립고상 도판트층 또는 도판트의 얇은 고상시이트 또는 필름을 단순히 용착시키므로써 적용될 수 있다. 도판트 물질로는 반드시 필요하지는 않지만, 유기 또는 무기 결합제, 부형제, 용매, 및/또는 증점제를 들 수 있다. 도판트 물질은 모재 금속 표면에 분말로서 적용되거나, 혹은 적어도 일부분의 총전제를 통해 분산되는 것이 더욱 바람직하다. 모재 금속면에 도판트를 적용하는 특히 바람직한 방법중의 하나는 모재 금속면위로 분산된 물/유기 결합제 혼합물중의 도판트의 액체 혼탁액을 이용하여 공정전에 혼입된 모재 금속의 취급을 용이하게 하는 접착 코팅물을 수득하는 것이다.

도판트 물질이 외부에서 적용되면, 이들 물질은 보편적으로 모재 금속의 표면 일부분에 균일한 코팅

물로서 적용된다. 도판트의 양은 그것이 적용되는 모재 금속량에 비해 폭넓은 범위에 걸쳐 효율적이며, 알루미늄 경우에 있어서 실험에 의해 그것의 상 한계 및 하 한계를 결정하지 못했다. 예를들면, 산화제로서 공기 또는 산소를 사용하여 알루미늄계 모재 금속에 대한 도판트로서 외부에서 적용된 이산화규소의 형태로 규소를 사용하면, 마그네슘 및/또는 아연원을 제공하는 제 2 의 도판트와 함께, 모재 금속 1그램당 규소 0.00003g, 또는 노출된 모재 금속면의 입방 센티미터당 규소 약 0.0001g의 낮은 양으로도 다결정성 세라믹 성장현상을 산출시킬 수 있다. 또한, 산화제로서 공기 또는 산소를 사용하고, 도판트로서 MgO를 산화되는 모재 금속의 1g당 도판트 0.0008g이상, 및 MgO가 적용되는 모재 금속 표면의 입방 센티미터당 도판트 0.003g이상의 양으로 사용함으로써 알루미늄계 모재 금속으로부터 세라믹 구조물이 달성을 수 있음이 또한 밝혀졌다. 도판트 물질의 어느 정도의 증가량은 세라믹 복합체를 제조하는데 필요한 반응 시간을 감소시키지만, 이것은 도판트의 종류, 모재 금속 및 반응 조건과 같은 인자에 좌우될 것이다.

모재 금속이 마그네슘 내부 훈입된 알루미늄이고, 산화 매질이 공기 또는 산소일 때, 매트릭스는 약 820~950°C의 온도하에 그 합금중에서 적어도 일부분이 산화된다는 것을 발견했다. 마그네슘-훈입된 시스템의 경우에 있어서, 마그네슘은 용융 알루미늄 합금의 표면에서 산화 마그네슘 및/또는 마그네슘 알루미네이트 스피넬상을 형성하며, 성장 과정동안에 상기 마그네슘 화합물을 성장하는 세라믹 구조물중의 모재 금속 합금의 개시 산화물 표면(즉, 개시 표면)에 우선적으로 남아 있다. 따라서, 상기 마그네슘-훈입된 시스템에서, 산화 알루미늄계 구조물은 개시 표면에 있는 비교적 얇은 마그네슘 알루미네이트 스피넬 층으로부터 떨어져서 산출된다. 필요에 따라, 개시 표면은 연삭, 기계가공, 연마 또는 그리트블러스팅(gritblasting)에 의해 용이하게 제거될 수 있다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 상세히 설명되며 이 실시예는 단지 예시용이지 제한하고자 하는 것은 아니다.

#### [실시예 1]

동일 참조 번호가 유사 부분을 지칭하고 있는 제 2 도 내지 제 5 도에 상세히 도시된 바와 같이, 세라믹 스프로킷(38)은 제2a 및 제2b도에 도시된 형상을 지닌 프리폼(30)으로부터 제조된다. 상기 프리폼은 외부 직경이 3인치이며, 그 두께는 3/16인치이며 중앙의 키이 툴(31)을 가지고 있다. 프리폼은 탄화 규소 입자를 사용하는 통상적인 방법에 의해 제조된다. 80중량%의 탄화 규소 입자(70중량%의 500그리트 및 30중량%의 220그리트의 혼합물) 및 20중량%의 유기 결합제 용액(4 : 1의 Elmer의 목재아교 : 물)으로 구성되는 균일 혼합물을 실리콘 고무 주형기에 부은 후 건조시켜 경화시킨다. 그 다음 강성의 스프로킷 형상(30)을 고무주형기로부터 분리해 낸다.

6%의 부가 납으로 합금된 380.1로 지칭되는 알루미늄 합금(활성 도판트로서 8-8.5중량%의 Si, 2-3중량%의 Zn, 0.1중량%의 Mg 및 3.5중량%의 Cu, 그 밖에 Fe, Mn 및 Ni의 공정 조성을 지니며, 단, Mg의 함량은 때로 0.17-0/18% 이상을 초과함 : Belmont Metals Inc. 사 제품임)의 3인치 직경의 실린더형 플레이트(32)를 프리폼 표면(33)과 접촉시킨다. 프리폼이 완전히 침투되도록 충분히 합금화될 수 있는 상기 합금 380.1로 이루어진 주괴(34)를 플레이트(32)의 표면(28)과 접촉시킨다. 실린더형 플레이트와 주괴 복합체의 중량은 100g이었다. 제 3 도에 도시된 바와 같이 배치된 시스템[프리폼(30), 합금(32) 및 (34)]은 구운 석고의 수성 슬러리(미주리, 세인트 루이스에 소재하는 Bondex International로부터 시판되는 약 35중량%의 탄산 칼슘을 함유하는 Bondex]로 모든 노출된 표면을 피복하여 1986. 5. 8에 출원된 계류중인 미합중국 특허 출원 제861, 024호에 기술된 바와 같이 세라믹 매트릭스에 의한 프리폼의 기하학적 모양 이상의 성장을 막는다. 구운 석고 코팅물(35)을 경화시킨 뒤, 코팅된 단위를 제 4 도에 도시된 바와 같이 내화 도가니(37)에 함유된 알루미나 입자(Norton Company사 제품의 El Alundum, 90그리트)의 베드(36)내에 완전히 험침시킨다.

제 4 도에 도시된 바와 같은 시스템은 200°C의 초기 온도에서부터 250°C/시간의 속도로 1000°C의 최종 온도까지 공기중에서 가열되고, 이때, 공기중에서 66시간동안 유지된다. 그후, 노는 상기와 동일 속도로 냉각되며, 그후 샘플을 약 600°C에서 꺼낸다. 이러한 방법에 의해 스프로킷의 탄화 규소 입자를 석고로 도포된 프리폼의 경계선까지 완전히 험침시킨  $\alpha$ -알루미나 매트릭스로 구성된 세라믹 복합체(X-선 분말 회절 분석에 의해 증명됨)가 형성된다. 스프로킷면(33)에 부착된 과량의 알루미늄 및 탈수된 석고층은 성형된 복합체로부터 기계적으로 제거된다. 결과적으로 산출되는 세라믹 스프로킷(38)은 제 5 도에 도시한 바와 같이 프리폼의 매우 높은 복제 충실도를 나타냈고 평균 79.8의 톡크렐 A경도를 갖고 있었다.

#### [실시예 2]

$2^1/4$ (인치) $^2$  및  $1/4-3/8$ 인치의 두께를 지닌 2개의 프리폼을 95중량%의 알루미나 입자(Norton Co.로부터 제조된 E38 Alundum, 90매쉬 크기) 및 5중량%의 이산화 규소로 구성되도록 제조한다. 먼저, 알루미나와 유기 결합제(FMC Co.사 제품인 Aveoil PH-105)를 혼합한 후, 그 조성물을 7900psi에서 특정한 기하학적 형상으로 압축하고, 마지막으로 24시간동안 1375°C에서 상기 프리폼을 예비-연소화함으로써 프리폼을 성형했다. 두개의 프리폼 각각을 내화 용기에 함유된 알루미나 입자 베드(Norton사 제품의 E38 Alundum, 24매쉬 크기)의 상부위에 배치시킨다.  $2$ (인치) $^2 \times 1/2$ 인치의 두께의 2개의 알루미늄 블럭(서로 상이한 합금 조성으로 이루어짐)을 모재 금속으로서 사용하는데, 각 블럭중의 하나는 각 프리폼의 상부에 배치한다. 사용된 2개의 합금은 99%의 순수한 알루미늄 및 380.1의 합금(부가적인 6%의 납을 함유하지 않는 상기 실시예1에 기술된 바와 같은 공정 조성을 지님)이다.

이 2개의 시스템을  $\alpha$ -알루미나 세라믹 매트릭스가 프리폼의 반대편 한정 경계까지 온전히 침투하기에 충분한 시간, 즉 36시간동안 공기중에서 900°C의 경화점 온도까지 가열시켰다.  $\alpha$ -알루미나 세라믹 매트릭스의 형성은 X-선 분말 회절 분석에 의해 확인되었다. 제6a도 및 제6b도는 본 실시예의 세라믹 제품의 정단면도이다. 99%의 순수한 알루미늄으로 부터 산출된 체(45)와 380.1의 합금으로부터 산출된 체(47)를 조사해 보면, 각 경우에 있어서의  $\alpha$ -알루미나 세라믹 매트릭스가 프리폼에 완전히 침투되었다는 것을 알 수 있다. 세라믹 매트릭스에 의한 한정된 프리폼 경계 이상으로의 과성장은

알루미나 입자 층면에 노출되어 있는 프리폼 면에 한정되며 두 시스템 사이의 정도에 따라 다르다. 99%의 순수한 알루미늄 전구체를 사용한 샘플은 충전제 베드내로 세라믹 매트릭스에 의한 프리폼 경계이상으로의 과성장을 무시할 수 있을 정도로 나타냈고, 이것은 약간의 기계 가공 또는 연삭에 의해 용이하게 제거될 수 있다. 제6a도는 세라믹 복합체(45)의 매우 한정된 범위의 과성장(46)을 보여주는 것이다. 380.1함금의 산화로 부터 산출되는 세라믹 매트릭스는 동일 반응 시간동안 프리폼을 침투하는데 필요한 시간이 명백하게 더 적었으므로, 세라믹 복합체(47)는 실질적으로 과성장(48)을 보여주었다. 그러므로, 충실도는 한정된 프리폼 경계 이상으로 세라믹 매트릭스가 성장되지 못하도록 반응을 조절함으로써 달성된다.

### [실시예 3]

제7a, b 및 c도에 있어서, 사다리꼴 형상을 지닌 프리폼(50)( $1^{3/4}$  인치의 두께 ;  $8^{7/16}$  인치  $\times 2^{1/2}$  인치의 직사각형(51) 및  $8^{5/8}$  인치  $\times 2^{3/4}$  인치의 직사각형면(52)을 가짐)을 32중량%의 알루미나 입자(E67 Alundum, Norton Co.사 제품, 1000메쉬 크기), 35중량%의 이산화규소(500메쉬 크기), 0.5중량%의 규소, 0.5중량%의 규산 나트륨(후술되는 바와같이 프리폼 혼합물을 슬러리화하는데 사용되는 물중의 예비-용해된 용질로서 도입) 및 32중량%의 Greencast 94 결합제(미주리주 멕시코에 소재하는 A. P. Green Refractories Co.사 제품, 100메쉬 크기 및 보다 미세한 크기)로 구성되는 혼합물을 부터 통상적인 방법으로 주조한다. 상기 혼합물을 물(상술된 함량의 용해된 규산 나트륨을 함유)중에서 슬러리화하고 상술된 기하학적 형상을 지닌 주형기에 놓는다. 혼합물을 공기-건조시키고 강성의 사다리꼴 체(50)를 주형기로 부터 꺼낸다. "Lanxide"라는 단어가 프리폼 면(52)상에 새겨졌고(제7b도 참조), 그 프리폼을 1시간동안 1000°C의 공기중에서 가열시킨다.

2개의 시판용 5052합금 막대(Mg 2.5주양%, 및 Fe, Cr, Si 및 Cu와 같은기타 종류의 총합이 약 1%인 공칭 조성을 지님) 및 1개의 99% 순수 알루미늄 막대(각각  $8^{1/2}$  인치의 길이  $\times 2^{1/2}$  인치의 너비  $\times 1^{1/2}$  인치의 두께를 지님)를 순수한 알루미늄 막대가 2개의 5052막대 사이에 존재하도록 쌓고, 그 적층물을 내화 용기에 포함된 박층의 탄화 규소 입자(24메쉬 크기)의 상부에 놓는다. 사다리꼴 프리폼의 면(51)이 알루미늄 합금 막대 적층물의 직사각형 면( $8^{1/2} \times 2^{1/2}$  인치)의 상부와 완전히 접촉되어 프리폼의 전중량이 금속적층물에 의해 지지되도록 사다리꼴 프리폼을 알루미늄 막대 적층물의 상부에 놓는다. 다음, 알루미늄 금속은 완전히 덮지만, 알루미늄 금속과 접촉하고 있지 않은 프리폼의 5개 표면은 대기에 거의 노출되어 있도록 도가니를 탄화 규소 입자(14메쉬 크기)로 충전시킨다.

상기 시스템을 노(공기류로 통기됨)에 놓고, 1000°C의 반응 온도로 5시간이상 동안 가열시킨다. 노를 144시간동안 상기 반응 온도로 유지시킨다. 다음, 노를 주워 온도로 냉각시키고 6시간동안 다시 1000°C로 재가열하여 프리폼을 완전히 침투시킨다.

용융 알루미늄 금속은 산화제(실리카와 같은 고체 산화제 및 증기상 산화제)와 반응되므로써 프리폼에 침투되어 프리폼 조성물의 입자들을 매립시키는  $\alpha$ -알루미나 세라믹 매트릭스를 형성한다. 세라믹 매트릭스의 형성은 프리폼의 표면 경계까지 완전히 계속되어 한정된 경계내에 거의 포함된다. 복합 생성물(53)을 조사해 볼 때 그 생성물은 세라믹 매트릭스에 의해 거의 무시할 정도의 과성장을 나타내면서, 명확한 인쇄로 증명되는 바와 같이(제7c도 참조) 프리폼에 비해 높은 충실도를 보여주었다.

프리폼 조성물은 프리폼 경계내에 존재하는 용융된 모재 금속의 산화를 우선적으로 향상시켜 준다는 것을 전술된 본 발명의 구체예로 부터 이해할 수 있을 것이다. 이러한 우선적 산화는 세라믹 매트릭스에 의한 프리폼 경계 이상으로의 과성장을 조절하는데 도움을 준다. 따라서 산출된 체(53)는 사다리꼴 프리폼(50)의 기하학적 모양으로 유지하는 성형된 세라믹 제품이다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

모재 금속을 한가지 이상의 산화제로 산화시켜서 얻은 산화반응 생성물을 포함하는 다결정성 물질을 형성시키고, 그것을 주성분으로 하는 세라믹 매트릭스가 침투된 프리폼을 포함하는 소정 형태의 세라믹 복합체를 제조하는 방법으로서, a 상기의 모재 금속을 이것의 용융점 이상이되 산화 반응 생성물의 용융점 이하인 온도범위로 가열하여 용융 금속체를 형성시키고, b 상기 용융 금속체와 투과성 프리폼의 한 영역을 접촉시키며, 이때 투과성 프리폼은 상기 접촉 영역으로부터 이격되어 있는 하나 이상의 한정된 표면 경계를 갖고 있고, c 상기의 온도에서 상기 용융 금속을 상기 산화제와 반응시켜서 상기 산화 반응 생성물을 형성시키고, d 상기의 용융 금속이 상기 산화 반응 생성물을 통해 상기 산화제쪽으로 흐르도록 함으로써, 이전에 형성되어 프리폼에 침투된 산화 반응 생성물과 상기 산화제 사이의 계면에서 산화 반응 생성물이 계속 형성되도록 하며, e 상기의 다결정성 물질이 상기 프리폼의 한정된 표면 경계까지 침투될 때까지 상기의 반응을 계속하여 상기 프리폼의 구조를 갖는 상기 세라믹 복합체를 산출시키는 것으로 이루어지는 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 프리폼의 최소한 일부분에 병입시킬 고체 산화제 또는 액체 산화제중에서 선택된 한가지 이상의 부가 산화제를 포함하고, 용융 금속과 상기 한가지 이상의 부가 산화제를 추가로 반응시키며, 상기의 다결정성 물질이 상기 모재 금속과 상기 한가지 이상의 부가 산화제와의 산화 반응 생성물을 한가지 이상 추가로 포함하는 방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 모재 금속이 알루미늄, 규소, 티타늄, 주석, 자르코늄 및 하프늄으로 구성된 군중에서 선택되는 방법.

**청구항 4**

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서, 산화제가 산소, 질소, 할로겐, 황, 인, 비소, 탄소, 봉소, 셀레늄, 텔루륨, 메탄, 에탄, 프로판, 아세틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 공기,  $H_2/H_2O$  및  $CO/CO_2$ 로 구성된 군중에서 선택된 한가지 이상의 원소, 화합물을 포함하는 한가지 이상의 고체, 액체 또는 기체를 포함하는 방법.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서, 프리폼이 알루미늄, 세륨, 하프늄, 란타늄, 네오디뮴, 프라세오디뮴, 사마륨, 스칸듐, 토륨, 우라늄, 이트륨 및 지르코늄으로 구성된 군중에서 선택된 금속의 단일 금속 산화물; 알루미나, 탄화 규소, 알루미늄 옥시질소화 규소, 산화 지르코늄, 티탄산 바륨, 질소화 봉소, 질소화규소, 알루미늄산 마그네슘, 제 1 철 합금, 철-크롬-알루미늄 합금, 및 알루미늄과 이들의 혼합물; 또는 실리카, 탄화 규소, 알루미나, 및 이들의 혼합물 중 하나 이상의 것으로 구성된 군중에서 선택된 물질을 포함하는 방법.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서, 상기의 프리폼이 코팅된 탄소를 포함하는 방법.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서, 상기의 프리폼이 프리폼들의 조합체를 포함하는 방법.

**청구항 8**

하나 이상의 한정된 표면 경계를 갖는 침투된 프리폼 구조의 세라믹 매트릭스를 포함하는 성형 세라믹 복합체로서, 상기의 세라믹 매트릭스는 a 용융 금속 전구체를 산화제로 산화시킬 때에 그 반응 생성물의 용융점 이하의 온도에서 생성되는 상호 연결된 미소 결정들을 갖는 다결정성 산화 반응 생성물, 및 b 하나 이상의 비산화된 금속 성분 또는 공극 또는 이 둘 모두를 주성분으로 하는 것을 특징으로 하는 성형 세라믹 복합체.

**청구항 9**

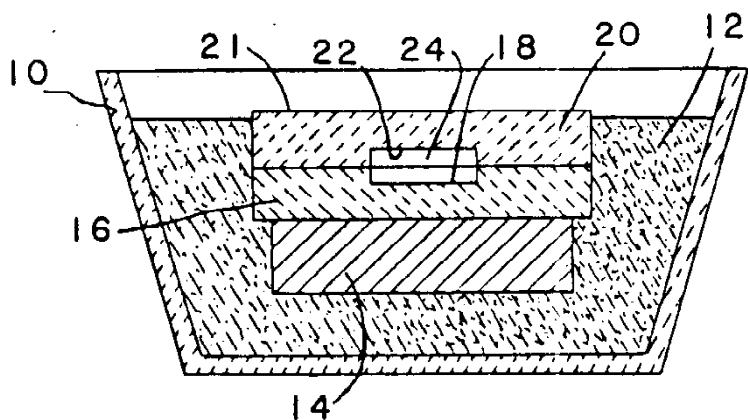
제 8 항에 있어서, 상기의 금속 전구체가 알루미늄이고, 상기의 산화 반응 생성물은 알파-알루미나를 포함하며, 상기의 비산화된 금속 성분은 상기의 세라믹 매트릭스 중 약 1부피% 내지 약 40부피%를 차지하고, 상기의 프리폼은 실리카, 탄화 규소, 및 알루미나로 구성된 군중에서 선택된 한가지 이상의 물질을 포함하는 성형 세라믹 복합체.

**청구항 10**

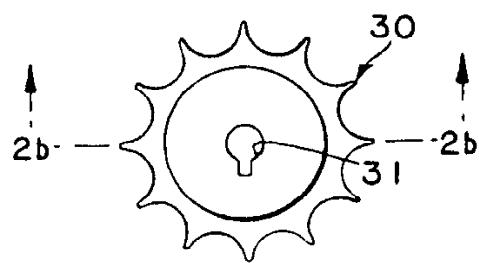
하나 이상의 프리폼에 병입되는 세라믹 매트릭스를 포함하는 성형된 자립성 세라믹 매트릭스 복합체로서, 상기의 프리폼은 이 프리폼이 어떠한 표면 외부에 위치한 어떠한 지지 수단없이 그 자신의 중량을 지지할 수 있고 치수 충실도 및 상호 연결된 다공을 유지시킬 수 있는 충전 재료로 이루어진 성형체를 포함하며, 상기 세라믹 매트릭스는 상기 상호 연결된 다공중의 최소한 일부분안에 배치됨으로써 상기 충전 재료를 매립시키고 또한 상기 세라믹 매트릭스는 약 60-99중량%가 주로 단일상의 다결정성 산화 반응 생성물로 이루어지고 그 나머지는 주로 하나 이상의 금속 성분 및 공극으로 이루어지며, 상기 자립성 세라믹 매트릭스 복합체의 형상은 상기 하나 이상의 프리폼의 구조와 실질적으로 일치하는 것을 특징으로 하는 성형된 자립성 세라믹 매트릭스 복합체.

**청구항 11**

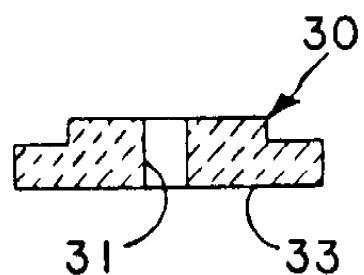
제 1 항에 있어서, 다결정성 물질이 하나 이상의 금속 성분을 포함하는 방법.

**도면****도면1**

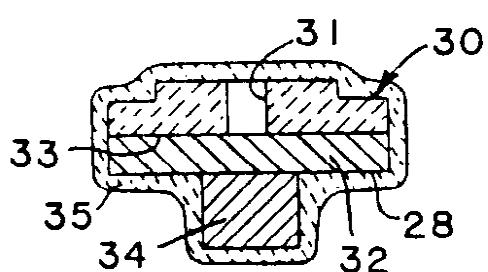
도면2a



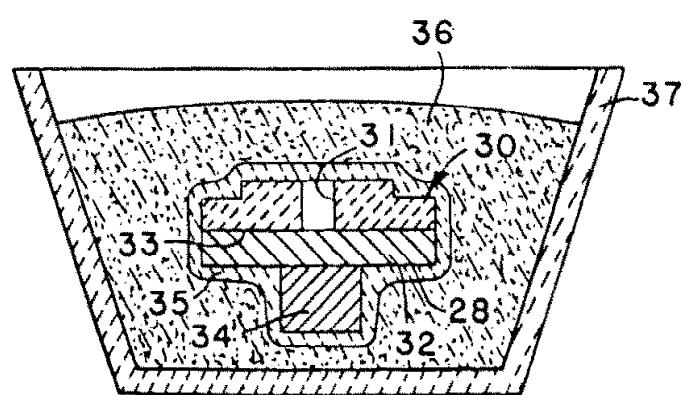
도면2b



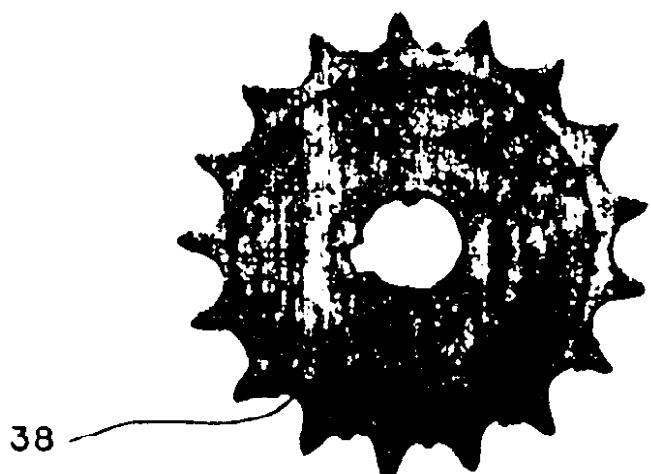
도면3



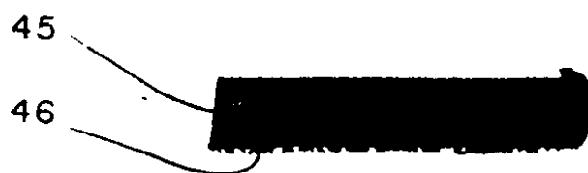
도면4



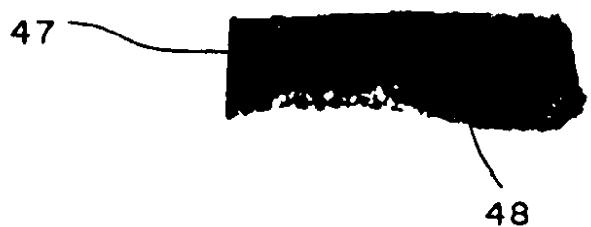
도면5



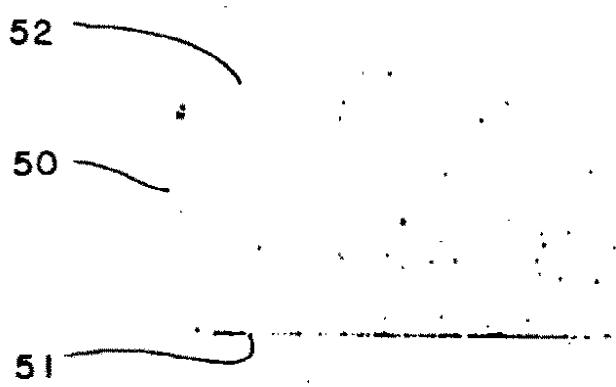
도면6a



도면6b

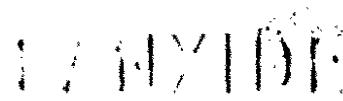


도면7a



도면7b

50



도면7c

53

