(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C03B 37/02 (2006.01)
C03B 37/04 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0085617
(43) 공개일자 2007년08월27일

(21) 출원번호 10-2007-7012390
(22) 출원일자 2007년06월01일
심사청구일자 없음
번역문 제출일자 2007년06월01일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2005/004149
국제출원일자 2005년10월26일
(87) 국제공개번호 WO 2006/048610
국제공개일자 2006년05월11일

(30) 우선권주장 0424190.7 2004년11월01일 영국(GB)
0502701.6 2005년02월09일 영국(GB)
60/717,516 2005년09월15일 미국(US)

(71) 출원인 더 몰간 크루시블 캄파니 피엘시
영국, 버크쉬어 에스엘4 1엘피, 윈저, 하이 스트리트 55-57, 쿼드란트

(72) 발명자 프리맨 크레이그 존
영국 위럴 씨에이치62 39에이치 브롬버로우 테베이 로드 써멀세라믹스 (영국) 리미티드 내
주브 가리 안토니
영국 위럴 씨에이치62 39에이치 브롬버로우 테베이 로드 써멀세라믹스 (영국) 리미티드 내

(74) 대리인 이훈
이두희

전체 청구항 수 : 총 66 항

(54) 알칼리토류 실리케이트 섬유의 개질

(57) 요약

내화성 알칼리토류 실리케이트 섬유를 용융물로부터 제조하는 방법은 알칼리 금속이 없는 섬유와 비교하여 섬유의 기계적 특성을 향상시키기 위해 알칼리 금속의 의도된 성분으로서의 사용을 포함한다.

대표도

도 2

특허청구의 범위

청구항 1.

용융물로부터 내화성 알칼리토류 실리케이트 섬유를 제조하는 방법에 있어서,

상기 섬유의 기계적 및/또는 열적 특성을 향상시키기 위하여 알칼리 금속의 의도된 용융성분으로서의 함유물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서,

산화물 M_2O로 표현되는 상기 알칼리 금속(M)의 양은 0.2몰% 내지 2.5몰%, 바람직하기로는 0.25 내지 2몰%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 알칼리 금속이 없는 블랭킷의 인장강도에 대해 상기 섬유를 사용하여 제조된 블랭킷의 인장강도를 > 50%만큼 증가시키기에 충분한 양으로 포함되고, 상기 의도된 최대사용온도에서 과도한 수축율을 초래할 양 이하로 포함되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 알칼리토류 실리케이트 섬유의 조성과 상기 알칼리 금속 함유량은 본 명세서의 방법에 의하여 측정되는 한, 상기 섬유의 진공 주형 예형물의 수축율이 850℃에서 24시간 동안 노출된 때 3.5%보다 크지 않도록 되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 알칼리토류 실리케이트 섬유의 조성과 상기 알칼리 금속 함유량은 본 명세서의 방법에 의하여 측정되는 한, 상기 섬유의 진공 주형 예형물의 수축율이 1000℃에서 24시간 동안 노출된 때 3.5%보다 크지 않도록 되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 알칼리토류 실리케이트 섬유의 조성과 상기 알칼리 금속 함유량은 본 명세서의 방법에 의하여 측정되는 한, 상기 섬유의 진공 주형 예형물의 수축율이 1150℃에서 24시간 동안 노출된 때 3.5%보다 크지 않도록 되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 알칼리토류 실리케이트 섬유의 조성과 상기 알칼리 금속 함유량은 본 명세서의 방법에 의하여 측정되는 한, 상기 섬유의 진공 주형 예형물의 수축율이 1250℃에서 24시간 동안 노출된 때 3.5%보다 크지 않도록 되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 알칼리토류 실리케이트 섬유의 조성과 상기 알칼리 금속 함유량은 본 명세서의 방법에 의하여 측정되는 한, 상기 섬유의 진공 주형 예형물의 수축율이 1150℃에서 24시간 동안 노출된 때 알칼리 금속이 없는 조성의 섬유의 수축율보다 2배 크지 않도록 되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제8항에 있어서,

상기 알칼리토류 실리케이트 섬유의 조성과 상기 알칼리 금속 함유량은 본 명세서의 방법에 의하여 측정되는 한, 상기 섬유의 진공 주형 예형물의 수축율이 1150℃에서 24시간 동안 노출된 때 알칼리 금속이 없는 조성의 섬유의 수축율보다 1.2배 크지 않도록 되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

전항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 알칼리토류 실리케이트 섬유의 조성과 상기 알칼리 금속 함유량은 본 명세서의 방법에 의하여 측정되는 한, 상기 섬유의 진공 주형 예형물의 수축율이 1400℃에서 24시간 동안 노출된 때 3.5%보다 크지 않도록 되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

전항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 알칼리 금속의 의도된 용융물 성분으로서의 상기 함유물은 쇼트 함유량의 감소를 초래하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

제1항 내지 제10항에 있어서,

상기 알칼리 금속(M)은 2몰% 이하의 산화물 M_2O로서 표현된 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 1.5몰% 이하의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14.

제13항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 1몰% 이하의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15.

제14항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 0.75몰% 이하의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16.

제1항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 0.3몰%보다 크거나 같은 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17.

제16항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 0.4몰%보다 크거나 같은 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18.

제17항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 0.5몰%보다 크거나 같은 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19.

제18항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 0.6몰%보다 크거나 같은 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20.

제1항 내지 제19항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 알칼리토류 실리케이트 섬유는 <10중량% MgO를 포함하고, 상기 알칼리 금속 M은 주로 나트륨, 포타슘 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21.

전 항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 알칼리 금속의 적어도 75몰%는 포타슘인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 22.

제21항에 있어서,

상기 알칼리 금속의 적어도 90몰%는 포타슘인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 23.

제21항에 있어서,

상기 알칼리 금속의 적어도 95몰%는 포타슘인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 24.

제21항에 있어서,

상기 알칼리 금속의 적어도 99몰%는 포타슘인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 25.

제1항 내지 제19항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 알칼리토류 실리케이트 섬유는 >15중량% MgO를 포함하고, 상기 알칼리 금속 M은 주로 리튬을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 26.

다음 조성(중량%)을 갖는 것을 특징으로 하는 섬유.

$65\% < SiO_2 < 86\%$

$MgO < 10\%$

$13.5\% < CaO < 27.5\%$

$Al_2O_3 < 2\%$

$ZrO_2 < 3\%$

$B_2O_3 < 5\%$

$P_2O_5 < 5\%$

$72\% < SiO_2 + ZrO_2 + B_2O_3 + 5*P_2O5$

$95\% < SiO_2 + CaO + MgO + Al_2O_3 + ZrO_2 + B_2O_3 + P_2O5$

$M_2O > 0.5\%$

이때, M은 알칼리 금속이다.

청구항 27.

제26항에 있어서,

$SiO_2 > 72$중량%인 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 28.

제27항에 있어서,

0.5중량% $< M_2O <$ 1.5중량%인 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 29.

다음 조성(중량%)을 갖는 것을 특징으로 하는 섬유.

$75\% < SiO_2 < 86\%$

$MgO < 10\%$

$13.8\% < CaO < 27.8\%$

$Al_2O_3 < 2\%$

$ZrO_2 < 3\%$

$B_2O_3 < 5\%$

$P_2O_5 < 5\%$

$75\% < SiO_2 + ZrO_2 + B_2O_3 + 5*P_2O_5$

$95\% < SiO_2 + CaO + MgO + Al_2O_3 + ZrO_2 + B_2O_3 + P_2O_5$

$M_2O > 0.2\%$

이때, M은 알칼리 금속이다.

청구항 30.

제29항에 있어서,

0.2중량% < M_2O < 1.5중량%인 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 31.

제26항 내지 제30항 중의 어느 한 항에 있어서,

97.5중량% < $SiO_2 + CaO + MgO + Al_2O_3 + ZrO_2 + B_2O_3 + P_2O_5 + M_2O$인 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 32.

제26항 내지 제31항 중의 어느 한 항에 있어서,

다음을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 섬유.

0.1중량% < R_2O_3 < 4중량%

이때, R은 Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y의 군에서 선택되거나 또는 이들의 혼합물이다.

청구항 33.

제26항 내지 제32항 중의 어느 한 항에 있어서,

M은 주로 나트륨, 포타슘 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 34.

제33항에 있어서,

상기 알칼리 금속의 적어도 75몰%는 포타슘인 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 35.

제33항에 있어서,

상기 알칼리 금속의 적어도 90몰%는 포타슘인 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 36.

제33항에 있어서,

상기 알칼리 금속의 적어도 95몰%는 포타슘인 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 37.

제33항에 있어서,

상기 알칼리 금속의 적어도 99몰%는 포타슘인 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 38.

제26항 내지 제37항 중의 어느 한 항에 있어서,

M_2O는 2.5몰% 이하의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 39.

제38항에 있어서,

M_2O는 2몰% 이하의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 40.

제39항에 있어서,

M_2O는 1.5몰% 이하의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 41.

제40항에 있어서,

M_2O는 1몰% 이하의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 42.

제41항에 있어서,

M_2O는 0.75몰% 이하의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 43.

제26항 내지 제42항 중의 어느 한 항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 0.3몰%보다 크거나 또는 같은 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 44.

제43항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 0.4몰%보다 크거나 또는 같은 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 45.

제44항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 0.5몰%보다 크거나 또는 같은 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 46.

제45항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 0.6몰%보다 크거나 또는 같은 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 47.

제26항 내지 제46항 중의 어느 한 항에 있어서,

MgO의 양은 2중량% 이하인 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 48.

제26항에 있어서,

다음 조성(중량%)을 갖는 것을 특징으로 하는 섬유.

$72\% < SiO_2 < 79\%$

$MgO < 10\%$

$13.8\% < CaO < 27.8\%$

$Al_2O_3 < 2\%$

$ZrO_2 < 3\%$

$B_2O_3 < 5\%$

$P_2O_5 < 5\%$

$95\% < SiO_2 + CaO + MgO + Al_2O_3 + ZrO_2 + B_2O_3 + P_2O_5$

$M_2O > 0.2\%$ 및 $< 1.5\%$

이때, M은 적어도 90몰%가 포타슘인 알칼리 금속이다.

청구항 49.

제48항에 있어서,

$SiO_2 + CaO > 95\%$인 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 50.

제49항에 있어서,

다음 조성(중량%)을 갖는 것을 특징으로 하는 섬유.

$72\% < SiO_2 < 75\%$

$MgO < 2.5\%$

$24\% < CaO < 26\%$

$0.5\% < Al_2O_3 < 1.5\%$

$ZrO_2 < 1\%$

$B_2O_3 < 1\%$

$P_2O_5 < 1\%$

$M_2O > 0.2\%$ 및 $< 1.5\%$

이때, M은 적어도 90몰%가 포타슘인 알칼리 금속이다.

청구항 51.

제48항 또는 제49항에 있어서,

다음 조성(중량%)을 갖는 것을 특징으로 하는 섬유.

SiO_2 74±2%

MgO < 1%

CaO 25±2%

K_2O 1±0.5%

Al_2O_3 < 1.5%

98% < SiO_2 + CaO + MgO + Al_2O_3 + K_2O.

청구항 52.

제48항 내지 제51항에 있어서,

다음을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 섬유.

R_2O_3 < 0.5중량%

이때, R은 Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y의 군에서 선택되거나 또는 이들의 혼합물이다.

청구항 53.

다음을 포함하는 조성(상대 중량%)을 가지는 것을 특징으로 하는 알칼리토류 실리케이트 섬유.

SiO_2 65-86%

MgO 14-35%

이때, 상기 성분 MgO 및 SiO_2는 상기 섬유의 적어도 82.5중량%를 포함하고, 첨가제로서 알칼리 금속(M)을 0.2몰% 내지 2.5몰%, 바람직하기로는 0.25몰% 내지 2.5몰%의 상기 산화물 M_2O로 표현된 양으로 포함한다.

청구항 54.

제53항에 있어서,

M은 주로 리튬을 포함하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 55.

제53항 또는 제54항에 있어서,

M_2O는 2.5몰% 이하의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 56.

제55항에 있어서,

M_2O는 2몰% 이하의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 57.

제56항에 있어서,

M_2O는 1.5몰% 이하의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 58.

제57항에 있어서,

M_2O는 1몰% 이하의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 59.

제58항에 있어서,

M_2O는 0.75몰% 이하의 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 60.

제53항 내지 제59항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 0.3몰%보다 크거나 또는 같은 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 61.

제60항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 0.4몰%보다 크거나 또는 같은 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 62.

제61항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 0.5몰%보다 크거나 또는 같은 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 63.

제62항에 있어서,

상기 알칼리 금속은 0.6몰%보다 크거나 또는 같은 양으로 존재하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 64.

다음 조성(중량%)을 갖는 것을 특징으로 하는 섬유.

SiO_2 = 67.8-70%

CaO = 27.2-29%

MgO = 1-1.8%

Al_2O_3 = < 0.25%

La_2O_3 = 0.81-1.08%

K_2O = 0.47-0.63%

청구항 65.

제26항 내지 제64항 중의 어느 한 항의 섬유를 포함하거나 또는 제1항 내지 제25항 중의 어느 한 항의 방법으로 제조된 열 절연체.

청구항 66.

제65항에 있어서,

블랭킷의 형태로 되는 열 절연체.

명세서

기술분야

본 발명은 알칼리토류 실리케이트 섬유에 관한 것이다.

배경기술

무기섬유재는 잘 알려져 있고 많은 용도에 널리 사용된다(예를 들어, 벌크, 매트(mat) 또는 블랭킷(blanket) 형태의 단열재 또는 방음재로서, 진공성형된 조형품으로서, 진공성형된 보드 및 종이로서, 로프, 실 또는 직물로서, 건축재용 보강섬유로서, 자동차용 브레이크 블록 성분으로서). 이들 용도의 대부분에 있어서 무기섬유재가 사용되는 특성으로서는 열에 내성을 요구하고 종종 가혹한 화학적 환경에 내성을 필요로 한다.

무기섬유재는 유리질 또는 결정질로 될 수 있다. 석면은 호흡기 질환에 강하게 영향을 미치는 무기질 섬유중의 하나이다.

일부 석면이 질환과 관련되는 원인 메카니즘이 무엇인지는 아직은 확실치않으나, 일부 연구자들은 상기 메카니즘은 기계적인 것이고 크기와 관련된다고 믿는다. 임계크기의 석면은 신체의 세포들을 관통할 수 있고 그리하여 길고 반복된 세포 상해를 거쳐 건강에 악영향을 미친다. 이러한 메카니즘이 사실이건 아니건 간에, 하기의 분류화를 지지하는 증거가 있든 없든 간에, 관리기관은 호흡기 단편을 가지는 무기섬유제품은 모두 위험한 것으로 분류하려는 요청을 지적하여 왔다. 불행하게도, 무기섬유재가 사용되는 많은 용도에 있어 이들의 현실적인 대체물은 없다.

따라서, 설사 있다 하더라도 가능한 한 위험이 작고 또 안전하다고 믿을 수 있는 객관적 근거가 있는 무기섬유에 대한 요구가 있다.

연구방침에 의하면, 만일 생리학적 유체에 충분히 용해가 가능하여 인체에서의 체류시간이 짧은 무기섬유가 제조된다면 상해는 일어나지 않거나 또는 적어도 최소화될 수 있음을 제안하였다. 석면에 관련된 질환의 위험성은 노출시간에 매우 의존한다고 생각되므로, 이러한 생각은 합리적일 것이다. 석면은 심한 불용성이다.

세포 간의 유체는 사실상 생리식염수이므로 생리식염수 용액에서의 섬유 용해도의 중요성이 장기간 인식되어 왔다. 만일 섬유가 생리식염수 용액에 용해된다면, 용해된 성분이 독성이 아닌 경우, 섬유는 용해되지 않는 섬유보다 더 안전하다는 것은 틀림없다. 생리식염수에 용해되고 비금속제이며 비정질이고 무기산화물인 내화성 섬유재로의 용도에는 알칼리토류 실리케이트 섬유가 제안되어왔다. 특히, 본 발명은 주성분으로서 실리카를 갖는 유리질 알칼리토류 실리케이트 섬유에 관한 것이다.

국제출원 WO87/05007호는 마그네시아, 실리카, 칼시아 및 10중량% 미만의 알루미나를 함유하는 섬유가 생리식염수 용액에 용해된다고 개시하고 있다. 개시된 섬유의 용해도는 5시간 노출된 후 생리식염수 용액에 존재하는 실리콘(섬유의 실리카 함유 재료로부터 추출된)의 100만개당 비율로써 표현되었다. WO87/05007호에서는 순수한 원료가 사용되어야 하고 존재할 수 있는 불순물의 상한값은 대체로 2중량%라고 기술하고 있다. 이 특허는 알칼리 금속에 대해서는 언급이 없다.

국제특허출원 WO89/12032호는 생리식염수 용액에 용해될 수 있는 다른 섬유를 개시하고 있고 이와 같은 섬유에 존재할 수 있는 몇가지 성분을 검토하고 있다. 이는 0.28 내지 6.84중량%의 양으로 Na_2O의 첨가를 개시하나 Na_2O의 존재가 어떤 영향을 미친다는 암시도 없다.

유럽특허출원 제0399320호는 높은 생리학적 용해도를 지니고 10-20몰% Na_2O 및 0-5몰% K_2O를 갖는 유리섬유들을 개시하고 있다. 비록 이들 섬유가 생리학적으로 용해가능한 것을 보였으나, 이들의 최대사용온도(maximum use temperature)는 나타내지 않았다.

또한, 생리식염수 용해도에 의한 섬유의 선택을 개시한 특허명세서로는 유럽특허 제0412878호 및 제0459897호, 프랑스 특허 제2662687호 및 제2662688호, PCT 제WO86/04807호, 제WO90/02713호, 제WO92/09536호, 제WO93/22251호, 제WO94/15883호, 제WO97/16386호 및 미국특허 제5250488호가 있다.

이들 다양한 선행문헌들에 개시된 섬유들의 내화성은 상당히 변동하며 이들 알칼리토류 실리케이트 물질들에 대하여 특성들은 조성에 임계적으로 의존한다.

일반적으로, 저온에서 기능을 잘 수행하는 알칼리토류 실리케이트 섬유를 생산하는 것은 비교적 쉽다. 왜냐면, 저온 용도이기 때문에 붕소(boron)와 같은 첨가제들이 제공될 수 있고 원하는 물질특성을 맞추도록 이들 성분의 양을 변화시킬 수 있기 때문이다. 그러나, 일반적으로(비록 예외는 있지만) 상기 첨가제 성분들이 존재하면 할수록 내화성은 저하되기 때문에, 알칼리토류 실리케이트 섬유의 내화성을 증가시키려면 결국 첨가제의 사용을 줄일 수밖에 없다.

제WO93/15028호는 CaO, MgO, SiO_2 및 임의로 ZrO_2를 주성분으로 함유하는 섬유들을 개시한다. 이들 섬유는 종종 CMS(칼슘 마그네슘 실리케이트) 또는 CMZS(칼슘 마그네슘 지르코늄 실리케이트) 섬유들로 알려져 있다. 제WO93/15028호에서는 사용된 조성들에 알칼리 금속산화물이 본질적으로 없어야 함이 요구된다. 1000℃에서 절연체로서의 사용물질로 적합하기 위해서는 최대 0.65중량%까지의 양이 용인될 수 있는 것으로 나타났다. 또한, 제WO93/15028호에서는 Al_2O_3의 낮은 수준(<3.97%)이 요구된다.

제WO94/15883호는 최대 1260℃ 또는 그 이상의 온도에서 내화 절연체로서 사용가능한 다수의 섬유들을 개시한다. 제WO93/15028호와 마찬가지로 이 특허는 상기 알칼리 금속산화물 성분이 낮게 유지되어야 하지만, 일부 알칼리토류 실리케이트 섬유는 다른 성분보다 알칼리 금속 산화물의 높은 수준을 용인할 수 있다는 것을 보여주었다. 그러나, Na_2O의 0.3중량% 및 0.4중량% 수준은 1260℃에서 절연체로서의 사용물질에서 수축율을 증가시키는 것으로 추측되었다. 이 문서는 알루미나 수준을 낮게 유지하는 것이 중요하다는 것이 강조되었다.

제WO97/16386호는 최대 1260℃ 또는 그 이상의 온도에서 내화 절연체로 사용가능한 섬유들을 개시한다. 이들 섬유는 MgO, SiO_2 및 임의로 ZrO_2를 주성분으로 함유한다. 이들 섬유는 미량 불순물(알칼리 금속 산화물로서 산출된 최대 1 퍼센트의 수 백분의 1 수준으로 존재)과 다름없는 알칼리 금속산화물을 요구한다고 명시되고 있다. 상기 섬유들은 전체 조성 SiO_2 65-86%, MgO 14-35%을 가지고, 상기 성분 MgO 및 SiO_2는 상기 섬유의 최소 82.5중량%를 구성하며 나머지는 성분들과 점성 조정제들로 제시된다. 이러한 마그네슘 실리케이트 섬유들은 낮은 양의 기타 알칼리토류들을 포함할 수 있다. 이 문서에서는 알루미나 수준을 낮게 유지하는 것이 중요하다고 강조되었다.

제WO2003/059835호는 알루미노실리케이트 벽돌들과의 낮은 반응성을 나타내는 소정의 칼슘 실리케이트 섬유들과 소정의 칼슘 실리케이트 조성들을 개시한다. 즉,

$65\% < SiO_2 < 86\%$

$MgO < 10\%$

$14\% < CaO < 28\%$

$Al_2O_3 < 2\%$

$ZrO_2 < 3\%$

$B_2O_3 < 5\%$

$P_2O_5 < 5\%$

$72\% < SiO_2 + ZrO_2 + B_2O_3 + 5*P_2O_5$

$95\% < SiO_2 + CaO + MgO + Al_2O_3 + ZrO_2 + B_2O_3 + P_2O_5$.

또한, 이 특허는 La_2O_3 또는 기타 란탄족 첨가제들을 사용함으로써 상기 섬유들로 제조되는 섬유들과 블랭킷의 강도를 향상시킬 수 있다는 것을 개시하고 있다. 이 특허출원은 알칼리 금속산화물 수준에 대해서는 언급하지 않고 있으나, 최대 1260℃ 또는 그 이상의 온도에서 절연체로 사용하기 위한 섬유들에서 ~0.5중량% 영역의 양이 개시되었다.

제WO2003/060016호는 최소 1330℃에 이르는 사용온도(use temperature)를 지니는 낮은 수축율, 고온 내성의 무기섬유를 그 특허청구범위로 하는데, 상기 무기섬유는 상기 사용온도에 노출 후에도 기계적 건전성을 유지하면서도 생리학적 유체에 내구력이 없으며, 71.25중량%보다 크고 약 85중량% 이하의 실리카, 0중량% 이상 약 20중량% 이하의 마그네시아, 약 5중량% 이상 약 28.75중량% 이하의 칼시아, 0중량% 이상 약 5중량% 이하의 지르코니아와, 임의로 제품이 섬유화 가능하게 하는 양의 점성 조정제를 포함한다.

EP 제1323687호는 SiO_2 75-80중량%, CaO 13-25중량%, MgO 1-8중량%, ZrO_2 0.5-3중량% 및 Al_2O_3 0-0.5중량%을 포함하고 ($ZrO_2 + Al_2O_3$)가 0.5-3중량%, (CaO + MgO)가 15-26중량% 함유된 고온 절연체물질용 생체용해성 세라믹 섬유조성을 그 특허청구범위로 한다.

Chemical Abstract Service Registry [Registry Number: 436083-99-7]에서는 알칼리토류 실리케이트 섬유의 정의를 다음과 같이 내린다:

"섬유의 형태로 제조된 화학물질. 이 종류는 알칼리토류 산화물, 실리카 및 기타 부 산화물들/미량 산화물들의 용융된 혼합물을 블로윙(blowing) 또는 스피닝(spinning)하여 제조되는 물질들을 망라한다. 이는 1500℃(2732°F) 부근에서 용융된다. 이는 주로 실리카(50-82중량%), 칼시아 및 마그네시아(18-43중량%), 알루미나, 티타니아 및 지르코니아(<6중량%) 및 미량 산화물들로 구성된다."

이러한 정의는 18% 이하의 알칼리토류 산화물들을 함유하는 실리케이트 섬유들에 특별한 분류요건을 부과하는 European Health and Safety 법규를 반영한 것이다.

그러나, 제WO2003/059835호, 제WO2003/060016호 및 EP 제1323687호와 관련하여 명확하게 지적하였듯이, 알칼리토류 실리케이트 섬유들의 실리카 성분은 한층 더 높은 사용온도에 대한 요구로 인하여 증가하고 있고 이는 더 낮은 알칼리토류 성분들로 이어지고 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 Chemical Abstract 정의에 반영된 상기 협의의 알칼리토류 실리케이트 섬유들뿐만 아니라 낮은 수준의 알칼리토류 산화물들을 갖는 알칼리토류 실리케이트 섬유들에 응용될 수 있다.

따라서, 본 명세서에 있어서 알칼리토류 실리케이트 섬유들은 주로 실리카 및 알칼리토류 산화물들을 포함하고 10중량% 이하의 알루미나[이들 섬유를 최초로 소개한 제WO87/05007호에 명시되었듯이]를 포함하며, 바람직하기로 알루미나, 지르코니아 및 티타니아 량이 6중량% 이하[Chemical Abstracts 정의에 명시되었듯이]로 되는 물질들로서 고려되어야 한다. 법규 이유로 인하여 바람직한 물질들은 18% 이상의 알칼리토류 금속산화물들을 함유한다.

선행기술에 의하면, 내화성 알칼리토류 실리케이트 섬유용으로서 알칼리 금속들은 낮은 수준으로는 용인될 수 있으나 높은 수준에서는 내화성에 해로운 영향을 미치는 불순물로서 고려되어왔다.

본 출원인은 내화성 알칼리토류 실리케이트 섬유 분야에서 얻은 지식과는 달리, 소정의 좁은 범위로 알칼리 금속들을 소량 첨가하면 제조된 섬유의 내화성을 크게 해치지않으면서도 섬유의 기계적 성질(특히 섬유강도)을 향상시킨다는 사실을 발견하였다.

따라서, 본 발명은 알칼리 금속이 없는 섬유에 비해 섬유의 기계적 및/또는 열적 특성을 향상시키기 위하여 알칼리 금속의 의도된 용융 요소로서의 함유물을 포함하는 용융물로부터 내화성 알칼리토류 실리케이트 섬유들을 제조하는 방법을 제공한다.

바람직하기로는, 산화물 M_2O로 표현되는 알칼리 금속(M)의 양은 0.2몰%보다 크며, 바람직하기로는 0.2몰% 내지 2.5몰%의 범위, 더 바람직하기로는 0.25몰% 내지 2몰%의 범위이다.

"알칼리 금속이 없는 섬유"는 동일한 비율들로 모든 성분들이 존재하나 알칼리 금속은 없는 섬유를 의미한다.

상기 알칼리 금속은 알칼리 금속이 없는 블랭킷의 인장강도(tensile strength)에 대해 상기 섬유를 사용하여 제조된 블랭킷의 인장강도를 >50%만큼 증가시키기에 충분한 양으로, 그리고 1250℃에서 24시간 동안 노출되었을 때 상기 섬유의 진공 주형 예형물(vacuum cast preform)에서 3.5%보다 큰 수축율(하술하는 방법으로 측정)을 초래하는 양 이하로 존재하는 것이 바람직하다.

명백해지겠지만, 상기 알칼리 금속은 상기 용융물에 첨가제로서(바람직하기로는 산화물 형태로서), 또는 성분이나 불순물로 알칼리 금속을 함유하는 물질들의 적절한 양을 상기 용융물의 성분으로 사용함으로써, 또는 첨가제 및 성분 또는 불순물 둘 다로서 제공될 수 있다. 본 발명은 상기 용융물이 본 발명의 유익한 효과를 달성하기 위하여 소정량의 알칼리 금속을 가지는 데 있다.

본 발명은 상술한 선행기술 알칼리토류 실리케이트 조성들에 적용될 수 있다.

본 발명의 범주 및 특징들은 이하의 설명 및 도면을 참조하며 특허청구범위로부터 명백해질 것이다.

실시예

본 발명자들은 영국 Bromborough 소재의 공장에서 생산시험라인을 사용하여 섬유 블랭킷을 제조하였다. 섬유는 용융물을 형성하고 상기 용융물을 일 조의 스피너(spinner)로 낙하시킴으로써(통상적으로 알려진 바와 같이) 제조되었다.

상기 기재 용융물(base melt)은 다음 중량%의 공칭조성(nominal composition)을 갖는다:

SiO_2 73.5

CaO 25

La_2O_3 1.5

및 미량의 불순물을 형성하는 기타 성분들과 특정량으로 첨가되는 산화나트륨.

용융물 유동온도(melt stream temperature)는 2개의 비색고온계(colour pyrometer)를 사용하여 관찰되었다.

상기 스피너들로부터 제조된 섬유들은 컨베이어로 이동되어 통상적인 방법으로 바느질(needling)되어 블랭킷을 형성하였다.

상기 블랭킷 두께, 밀도 및 인장강도는 소정 범위의 조건을 사용하여 제조된 섬유들에 대하여 측정되었다.

용융물 유동온도는 섬유 품질에 영향을 미친다고 생각되었기 때문에, 상기 블랭킷은 용융물 유동온도의 섬유 품질에 대한 영향을 판단하기 위하여 제조되었다.

또한, 본 발명자들은 상기 용융물의 점도-온도 커브를 평탄화하기 위하여 알칼리 금속 산화물들을 첨가하기로 결정하였는데, 이는 하술하듯이 섬유 제조에 관련되는 인자로 생각되었기 때문이다.

이들 시험의 결과를 표 1에 나타내며 도 1, 2에 도시한다. 표 1에서는 상기 용융물 유동온도, 블랭킷 두께, 블랭킷 밀도, 인장강도와, 밀도로 나눈 인장강도를 모든 조성에 대해 나타낸다.[상기 밀도로 나눈 인장강도는 상기 블랭킷에 존재하는 물질의 여러 양에 기인하는 편차를 상쇄하기 위하여 산출된다]. 또한, 선택된 조성에 대해 1150℃ 및 1250℃에서 예형물의 수축율이 제WO2003/059835호와 동일한 방법으로 측정되었다.

먼저 주목할만한 것은 상기 블랭킷이 높은 가변성을 보인다는 점이다. 이는 블랭킷의 제조가 다음을 포함한 많은 변수들을 수반하기 때문이다:

· 상기 용융물의 조성

· 상기 용융물의 온도

· 용융물 유동온도

· 쇼트(shot) 함유량(섬유가 아닌 작은 액적(droplet) 형태로 응고된 용융물)

· 섬유 직경

· 섬유 길이

· 바느질 조건

· 후응고 열적 이력(post-solidification thermal history)

이러한 가변성을 줄이기 위하여 단일의 라인에서 소정 범위의 섬유들을 제조하였고 용융물 유동온도 및 조성만을 크게 변화시켰다(이들 각각은 쇼트 함유와 섬유 직경 및 섬유 길이에 영향을 미칠 것이다). 그러나, 블랭킷은 개별 섬유들의 응집체이므로, 불가피하게 인장강도와 같은 응집특성들에 있어서 통계상의 편차가 있다.

도 1에서 볼 수 있듯이, 용융물 유동온도에 따른 강도의 변화가 비교적 작은 것으로 보이나, 선택된 용융물 유동온도들의 범위가 이전에 효과적인 것으로 알아낸 범위들을 포함하도록 선택되었기 때문에 이는 놀라운 것이 아니다.

그러나, Na_2O 함유량이 점진적으로 증가함에 따라 상기 강도는 증가하는 경향이 있음을 알 수 있다. 도 2는 소정 범위의 조성들에 대해 알아낸 최대, 최소 및 평균 강도들을 나타내며, 인장강도가 Na_2O 함유량과 강한 양(+)의 상관관계를 보임을 알 수 있다. 대조적으로 상기 섬유들의 수축율은 거의 영향을 받지 않는 것으로 보였다.

공칭 "0"(nominal zero)의 Na_2O 함유량을 지닌 섬유는 물론 미량(평균 측정함유량 0.038% - 최대 0.11%)을 가졌다. "0"의 Na_2O로 외삽하면, 0.0675 kPa/[kg/m^3]의 평균 인장강도/밀도를 얻는다. 0.3% Na_2O를 첨가시 평균 인장강도/밀도는 0.1426이다. 블랭킷 강도의 증가는 100%를 초과하며, 더 작게 첨가하면(예를 들어, 0.25몰%), 50% 향상을 초과할 것으로 예상된다.

표 1

용융물 유동온도 ℃	블랭킷 두께 (mm)	블랭킷 밀도 (kg/m^3)	% 선형 수축율 1150℃/24 시간	% 선형 수축율 1250℃/24 시간	인장강도 kPa (3회 측정의 평균값)	인장강도/ 밀도
1750	7.20	118			5.67	0.048023
1750	8.18	109			8.33	0.076453
1750	16.87	161			15.33	0.095238
1750	15.12	169			15.67	0.092702
1750	15.71	134			16.00	0.119403
1750	20.51	141			13.67	0.096927
1750	19.14	138			11.33	0.082126
1750	18.58	125			9.67	0.077333
1750	18.87	141			12.00	0.085106
1750	25.92	130			14.00	0.107692
1750	24.49	140			17.00	0.121429
1750	15.88	166			13.47	0.081124
1750	17.34	144			7.33	0.050926
1750	11.00	174			16.20	0.093103
1750	22.01	124	0.52	0.88	7.91	0.06379
1760	16.60	133			18.47	0.138847
1800	8.06	129			8.67	0.067183
1800	22.04	132			12.92	0.097904
1800	21.97	139			13.62	0.09801
1850	7.75	120			9.33	0.077778
1850	18.49	133			9.31	0.069962
1850	18.12	128			8.56	0.066901
1850	17.19	123			5.33	0.043333
1850	24.49	125			5.26	0.042107
1900	21.83	114			10.57	0.092708
1910	8.50	127			12.33	0.097113
1950	8.14	115			9.33	0.081159
1950	8.92	115			10.00	0.086957
1990	19.39	123			10.67	0.086764
			0.3중량% 공칭 Na_2O 함유량			
1800	22.82	107			19.83	0.185327
1850	17.10	149			16.91	0.113512
1900	24.40	137			17.66	0.128881
			0.5중량% 공칭 Na_2O 함유량			
1795	20.32	169	0.43	1.70	48.64	0.287811
1800	19.98	147			24.81	0.168913
1800	25.25	136			16.17	0.118922
1800	18.64	153			34.24	0.223769

표 1

용융물 유동온도 ℃	블랭킷 두께 (mm)	블랭킷 밀도 (kg/m^3)	% 선형 수축율 1150℃/24 시간	% 선형 수축율 1250℃/24 시간	인장강도 kPa (3회 측정의 평균값)	인장강도/ 밀도
1800	18.02	190			42.65	0.224456
1800	24.22	175			37.26	0.212895
1800	22.47	165			36.83	0.223212
1835	14.54	150			42.01	0.280067
1850	23.50	164	0.31	1.04	27.29	0.166789
1850	25.15	162			27.85	0.171681
0.7중량% 공칭 Na_2O 함유량						
1800	21.91	166			47.12	0.283835
1800	21.25	166			38.32	0.230863
1800	18.44	161			53.64	0.333188
1800	19.22	163			38.74	0.237669
1800	19.95	144	0.48	1.11	33.35	0.231597
1850	26.04	175	0.48	0.90	38.41	0.219467
1850	23.48	166			54.11	0.325984
1850	27.73	165			37.03	0.224404
1900	29.30	166			41.69	0.251165
1900	21.16	135			44.09	0.326617
1900	19.49	135			40.93	0.30316
1950	25.88	151			39.12	0.259073

이에 힘입어, 적절한 알칼리 금속산화물의 상한값을 판단하기 위하여 본 발명자들은 소정의 실험장비를 사용하여 소정 범위의 알칼리토류 실리케이트 섬유들을 더 제조하였는데, 상기 실험장비에서 용융물은 적합한 조성으로 형성되어 8-16 mm 오리피스(orifice)를 통해 취부되고 알려진 방법으로 블로윙(blowing)되어 섬유를 제조하였다. (탭 홀(tap hole)의 크기는 용융물의 점도에 따라 가변되었다- 이 조절은 사용된 장치와 조성에 따라 실험적으로 결정되어야 한다). 1150℃ 및 1250℃에서 섬유 예형물의 수축은 제WO2003/059835호와 동일한 방법으로 측정되었다. 또한, 생리식염수 용액에서의 24시간 정적 시험 이후에 주 유리성분들의 ppm으로의 총 용해도는 일부 실시예들에 대해 측정되었다.

이들 시험결과를 표 2에 나타낸다. 이 표의 좌측에 있는 섬유들은 La_2O_3를 함유하는 칼슘 실리케이트 섬유(제WO2003/059835호와 같은)에 대략 같은 몰 량(equimolar amount)의 알칼리 금속 첨가물을 첨가하는데 따른 영향을 평가하기 위한 것인데 반하여, 이 표의 우측에 있는 섬유들은 이들 섬유에서의 Na_2O 양을 가변하는데 따른 영향을 평가하기 위한 것이다. 확정적인 것은 아니지만, 이들 결과는 이들 섬유에 대해 Li_2O는 수축율에 악영향을 미치지만 Na_2O 및 K_2O는 Na_2O가 없는 섬유에 비해 나쁘지도 좋지도 않은 수축율을 보인다는 것을 가리킨다.

그러나, 상기 Li_2O에 대한 결론은 확정적인 것이 아니라고 생각된다. 왜냐면, 상기 리튬은 4붕산리튬(lithium tetraborate)의 형태로 첨가되었으므로, 상기 붕소가 중대한 영향을 미칠 수 있었기 때문이다. 달리 입증되기 전까지는 본 출원인들은 모든 알칼리 금속들이 본 발명에서 사용될 수 있으나, 알칼리 금속의 절대량은 금속 및 섬유에 따라 변할 수 있다는 것이라고 간주한다. 상기 용해도 수치들로부터 총 용해도는 알칼리 금속산화물의 첨가에 따라 약간 증가함을 알 수 있다.

표 2

샘플	PAT STD 01	PAT Na_2O 02	PAT Li_2O 03	PAT K_2O 04	BG-X-04-0305	BG-X-04-0277	BG-X-04-0279
Na_2O	0.26	0.95	0.12	0.24	0.6	0.72	1.14
MgO	0.38	0.39	0.36	0.36	0.35	0.38	0.36
Al_2O_3	0.6	0.64	0.56	0.62	0.38	0.02	0
SiO_2	72.58	72.47	72.43	72.40	73.26	73.58	73.76
K_2O	0.08	0.08	0.07	1.05	0.07	0.08	0.08
CaO	24.05	23.27	23.62	22.67	22.82	23.52	23.22
TiO_2	0.1	0.10	0.11	0.15	0.1	0.1	0.1
Fe_2O_3	0.16	0.19	0.21	0.23	0.16	0.18	0.18
La_2O_3 (추정값)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Li_2O			0.34*				
% 선형 수축율							
850°C/24시간					0.38	0.21	0.22
1150°C/24시간	1.05	0.88	1.58	0.63	0.47	0.36	0.59
1250°C/24시간	1.08	1.08	1.71	0.79	0.48	0.69	0.84
% 두께 수축율							
850°C/24시간					0.42	0.71	1.31
1150°C/24시간					0.93	0.71	1.44
1250°C/24시간					0.91	0.72	6.43
정적 용해도 24시간 (ppm)							
	191	202	200	N/A			

먼저, 표 2의 우측을 보면, ~1% 더 높은 실리카 함유량이 수축율에 큰 영향을 미쳐 더 낮은 수축율을 나타낸다. 이들 섬유에 대해서는 850℃/24시간에서의 선형 수축율은 시험한 모든 소다(soda)에 의해서는 영향을 받지 않으나, 아직은 작은 두께 수축율은 그렇지 않다. 1150℃/24시간에서 선형 및 두께 수축율 모두에서 작은 증가가 있지만, 반면에 1250℃/24시간에서는 두께 수축율이 아직 수용할만한 하지만 최고 소다 첨가에 대해 더 크게 증가한다. 이들 수치 모두는 다른 응용에서는 시험된 최고 Na_2O 수준을 관용할 수 없었으나, 일부 응용에서는 수용될 수 있다.

더 높은 실리카 수준에서의 수축율 향상으로 인하여 본 발명자들은 한층 더 높은 실리카 수준을 함유하는 물질을 조사하였고, 아래 표 3에 그 결과를 나타낸다.

표 3

샘플	PAT Na_2O 05	PAT Na_2O 06	PAT Na_2O 07	PAT Na_2O 08	PAT Na_2O 09	PAT Na_2O 10
			성분			
Na_2O	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.1
MgO	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3	0.4
Al_2O_3	0.6	0.5	0.6	0.8	0.6	0.8
SiO_2	73.9	74.3	74.5	75.2	76.3	77.7
K_2O	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
CaO	23.6	22.9	22.6	22.0	21.4	19.3
TiO_2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Fe_2O_3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
La_2O_3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
			% 선형 수축율			
1150°C/24시간	0.54	0.8	0.61	0.56	0.65	0.58
1250°C/24시간	1.1	1.07	N/A	0.84	0.86	N/A
			정적 용해도 24시간 (ppm)			
	199	208	165	194	245	107

이들 결과는 전체 범위에서 낮은 수축율과 상당히 높은 용해도를 나타낸다. 알칼리 금속산화물의 첨가로 인하여, 실시가능하면서도 아마도 수용가능한 용해도를 지닌 알칼리토류 실리케이트 섬유를 제조하기 위해 첨가될 수 있는 실리카 양이 증가될 수 있는 것으로 보인다. 이것은 매우 중요하다. 왜냐면, 일반적으로 실리카 함유량을 증가시킬수록 알칼리토류 실리케이트 섬유의 더 높은 사용온도가 가능해지기 때문이다.

도 6은 소정 범위의 알칼리토류 실리케이트 섬유 예형물의 여러 온도에서의 수축율을 나타낸다. SW613은 표 3에 나타낸 물질들과 유사한 조성의 란타늄 함유 물질을 나타내며 실리카 함유량이 가변되나 알칼리 금속 첨가물은 없다. [대략 1.3%로 존재하는 란타늄 산화물을 지니고 물질의 대부분을 구성하는 실리카 및 칼시아]. 또한, 이들 섬유의 하나는 2중량% MgO의 첨가물을 가진다. 또한, 일반적인 알루미노실리케이트 섬유(RCF) 및 마그네슘 실리케이트 섬유(MgO 실리케이트)의 수축율을 나타낸다.

모든 SW613 섬유들이 1350℃까지 RCF 및 MgO 실리케이트 섬유들보다 더 낮은 수축율을 갖고 그 이후에서는 증가함을 알 수 있다. 그런데, 실리카 함유량이 증가함에 따라 내화성이 점진적으로 증가한다. 77% 및 79% SiO_2를 함유하는 SW613 섬유에 있어서는 수축율이 1400℃까지는 RCF 및 MgO 실리케이트 섬유들보다 낮으며, 더 높은 실리카 함유량에 대해서는 더 향상될 것으로 예상된다. 또한, 대조적으로 SW613 조성들에 2% MgO 첨가는 수축율에 악영향을 미친다. 함유량이 높은 알칼리토류 실리케이트 섬유들은 제조하기 어렵고, 이러한 조성에 알칼리 금속을 첨가함으로써 이들 섬유의 품질이 향상되고 제조가 더 쉽게 되어야 한다.

이러한 효과들에 대해 본 출원인들은 수축율에 대한 초기결과를 확인하기 위하여 생산라인에서 블랭킷을 제조하는 시험을 행하였다. 다음을 포함한 기본조성이 사용되었고 Na_2O 양을 가변하며 첨가하였다:

SiO_2 72.5 - 74중량%

CaO 24 - 26.5중량%

MgO 0.4 - 0.8중량%

Al_2O_2 <0.3중량%

La_2O_3 1.2 - 1.5중량%

128kg/m^3 밀도를 지닌 블랭킷이 두께 ~25mm를 지니도록 제조되었다. 이들 결과를 도 7에 요약하며, Na_2O를 첨가함에 따라 블랭킷 강도가 크게 증가함을 알 수 있다.

이는 La_2O_3를 성분으로 함유하는 조성들에 관련된 것이지만, 알칼리 금속 첨가물들의 비슷한 효과가 La_2O_3를 성분으로 함유하지 않는 알칼리토류 실리케이트 섬유들에서도 발견된다.

또한, 본 발명자들은 알칼리토류 성분으로서 주로 마그네슘을 포함하는 기타 알칼리토류 실리케이트 섬유들(마그네슘 실리케이트 섬유들)을 시험하여 그 결과를 표 4에 나타낸다.

이 표에 의하면, Na_2O와 K_2O는 수축율에 각각의 작거나 큰 악영향을 미치는 반면, Li_2O는 수축율에 거의 영향을 미치지 않는다. 이는 영향이 전혀 없다는 것을 암시하지는 않으며, 본 발명자들은 Na_2O와 K_2O를 지닌 섬유들은 이러한 첨가물이 없는 섬유(성김(coarse))와 유사한 반면, Li_2O 첨가물을 지닌 섬유는 한층 더 미세하고 더 나은 품질을 가짐을 관찰하였다. 더 작은 양에서도 Na_2O와 K_2O는 대부분 응용에서 관용될 수 있는 수축율을 여전히 제공할 수 있다.

표 4

샘플	04 MgO 01	04 MgO 02	04 MgO 03	04 MgO 04
		성분		
Na_2O	0.0	0.5	0.0	0.0
MgO	20.0	19.1	19.6	18.3
Al_2O_3	1.7	2.0	1.8	1.7
SiO_2	77.6	77.5	77.8	78.2
K_2O	0.0	0.0	0.0	1.0
CaO	0.5	0.5	0.6	0.5
TiO_2	0.1	0.1	0.1	0.1
Fe_2O_3	0.5	0.5	0.5	0.5
Li_2O			0.3	
		% 선형 수축율		
1150°C/24시간	2.53	3.53	2.34	5.59
1250°C/24시간	2.16	3.57	2.3	9.94
		정적 용해도 24시간 (ppm)		
	297	N/A	331	N/A

알칼리 금속을 첨가하는 목적은 실리케이트들의 더 유용한 실시범위를 제공하기 위하여 알칼리토류 실리케이트들의 점도 온도 곡선을 수정하기 위한 것이다. 도 3은 다음의 실험적 점도/온도 곡선 그래프를 나타낸다:

·아래의 대략적인 조성을 가지는 고 함량의 소다유리(중량%):

SiO_2 68

Na_2O 13.4

CaO 7.94

B_2O_3 4.74

MgO 2.8

Al_2O_3 2.66

Fe_2O_3 1.17

TiO_2 0.09

ZrO_2 0.08

Cr_2O_3 0.06

·아래의 대략적인 조성을 포함하는 알칼리토류 실리케이트 용융물:

CaO 29

MgO 6%

SiO2 64.5

+ 기타

총 100%

·그리고, 각각 첨가제로서 1중량% Na_2O 및 2중량% Na_2O를 포함하는 동일한 알칼리토류 실리케이트 용융물.

상기 고 함량의 소다유리의 점도/온도 그래프는 온도가 하강함에 따라 완만히 상승하는 선이다.

상기 알려진 알칼리토류 실리케이트 용융물(SW)에 있어서 점도는 더 낮으며, 이후 임계온도값에서 가파르게 상승한다(이는 상기 그래프의 기울기로 나타내어지나, 이는 그래프작업 처리에 의해 가공한 것으로, 실제는 훨씬 더 가파른 변화를 나타낸다).

Na_2O를 상기 용융물에 첨가함으로써 점도의 이러한 상승은 저온으로 이동한다.

이는 상기 용융물의 실시범위를 연장시키고, 이로써 온도에 덜 의존적으로 되어 섬유 형성조건에 대한 상기 용융물의 관용도를 증가시키게 된다. 비록 용융물 유동온도가 중요하지만, 상기 용융물은 섬유 제조공정 동안에 급속하게 냉각되므로, 상기 조성의 실시가능성 범위가 더 넓어지고 섬유 제조를 향상시키게 된다. 또한, 알칼리 금속산화물의 첨가로 인해 상기 용융물 유동을 안정화시킬 수 있어 주어진 조건에 대해 소정량 쇼트를 감소시킨다.

또한, 알칼리 금속산화물은 작은 양으로 알칼리토류 실리케이트 섬유들에서 상분리(phase separation)를 억제한다고 추측된다.

알칼리토류 실리케이트계는 상평형도(phase diagram)에서 2개의 액상 영역을 가지므로, 본 출원인은 알칼리 금속산화물들을 첨가함으로써 상기 용융물들이 상기 2개의 액상 영역에서 나와 단일 상 영역으로 이동하여 들어간다고 추측한다.

또한, 상기 첨가로 인하여 용융물 유동온도가 저하되어 안정도에 도움을 준다.

또한, 이들 수단은 완성된 물질에 존재하는 쇼트의 양에 의해서도 그 유용성이 나타난다. 섬유 제조공정에 있어서 용융물의 액적은 급속하게 가속되어(스핀휠(spinning wheel)에서 비산되거나 제트 가스에 의해 분사됨으로써) 섬유로 되는 긴 꼬리를 형성한다.

그러나, 섬유를 형성하지 않는 일부 액적은 완성된 물질에 "쇼트"로 산업계에 알려진 입자들의 형태로 잔존하게 된다. 일반적으로 쇼트는 섬유로부터 형성되는 절연체의 열적 특성에 악영향을 미치므로, 산업계에서는 쇼트의 양을 줄이는 것이 목표로 되고 있다.

본 출원인은 알칼리 금속의 미량을 상기 용융물에 첨가함으로써 쇼트의 양을 감소시키는 효과를 얻는다는 것을 발견하였고, 이는 표 1의 물질들을 함유하는 란타늄에 대하여 도 4에 나타낸다. 여기서 쇼트 함유량이 ~51%에서 ~48%로 감소되었음을 알 수 있다.

유사한 효과는 란타늄이 없는 물질들에게 적용된다. 표 5는 제WO93/15028호와 일치하도록 제조된 소정 범위의 알칼리토류 실리케이트 섬유들(더 낮은 최대사용온도를 갖는)의 분석된 조성들을 나타내며, 이들 섬유는 1380-1420℃의 용융물 유동온도와 일 조의 회전 스피너들을 사용하는 스피닝에 의하여 제조되었다.

도 5는 실험적으로 결정된 쇼트 함유량들을 평균값 부근의 표준편차를 가리키는 오차막대로 나타낸다. 0.35 내지 1.5 중량% Na_2O의 범위에서 첨가로 인한 결과로서 쇼트 함유량에서 통계상으로 향상된 것을 알 수 있다. 특히, 0.35중량% 소다 함유량에서 3% 감소하였다.

이러한 수준들에서는 수축율에 악영향이 없는 것(실제 약간의 향상이 있었음)으로 보이므로, 알칼리 금속산화물들의 첨가는 이러한 물질들의 제조에 유익하다는 것을 알 수 있다.

표 5

샘플	04-C43-1	04C56-7	04C46-5	04C47-2	04C51-6	04C50-8	04C49-6
			성분				
Na_2O	0.11	0.35	0.66	1.01	1.47	2.03	2.46
MgO	4.78	5.90	5.18	5.47	5.71	5.76	6.20
Al_2O_3	1.07	0.40	0.35	0.27	0.30	0.36	0.30
SiO_2	65.1	65.16	65.07	64.96	65.91	66.15	65.24
P_2O_5	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K_2O	0.08	0.08	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07
CaO	28.92	27.84	28.47	28.12	26.25	25.36	24.79
TiO_2	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02
Cr_2O_3	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Mn_3O_4	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Fe_2O_3	0.2	0.19	0.19	0.18	0.18	0.18	0.18
ZnO	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
SrO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
ZrO_2	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
HfO_2	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PbO	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
SnO_2	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
CuO	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
			% 선형 수축율				
1000°C/ 24시간	1.42		1.33	1.54		4.18	
1100°C/ 24시간	1.39		1.20	1.77		4.85	

알칼리 금속의 첨가는 섬유의 기타 특성들(예를 들어, 수축율)에 과도하게 악영향을 미치지 않는 수준으로 되어야 하나, 여러 응용에 따라 "과도함"의 정도는 변한다.

상기 섬유들은 열절연체에서 사용될 수 있고 절연체의 성분을 형성할 수 있거나(예들 들어, 기타 섬유들 및/또는 충전제들 및/또는 결합제들과) 또는 상기 절연체 전체를 형성할 수 있다. 상기 섬유들은 블랭킷 형태의 절연체로 형성될 수 있다.

초기 연구가 주로 Na_2O를 알칼리토류 실리케이트 섬유에 첨가하는 것에 관련한 것이었음에도 불구하고, 본 출원인은 Na_2O가 고함량 칼슘 - 저함량 마그네슘 섬유로의 첨가제로 사용되는 경우 ~1000℃의 온도에서 노출 후에 결정화(따라서, 섬유의 분말화(powderiness))를 촉진하는 경향이 있다는 것을 발견하였다. 이는 도 8에서 볼 수 있으며, 여기서 섬유 a)-e)는 다음 범위에 해당되는 기본조성들을 가진다:

SiO_2 72 - 75중량%

CaO 22 - 26.5중량%

MgO 0.4 - 1중량%

Al_2O_2 <0.3중량%

La_2O_3 1.2 - 1.5중량%

섬유 a), b), c)는 양이 증가하는 Na_2O(각각 ~0으로부터 0.5중량%를 거쳐 1.06중량%까지)을 함유하는 섬유들에서 1050℃에서 24시간 동안 노출한 후 섬유들의 표면 외관에 대한 영향을 나타낸다. 이로부터 알 수 있듯이, Na_2O가 증가하면 결정화를 나타내는 표면 거칠기가 증가하는 반면, Na_2O가 없는 섬유는 결정화가 거의 없음을 나타내는 완만한 외관을 가진다.

대조적으로, 섬유 d) 및 e)에 의하면, 1100℃에서 ~0.5중량% K_2O를 함유하는 섬유는 K_2O가 없는 섬유와 거의 다름이 없고 1150℃에서 약간의 표면 거칠기를 나타내기 시작한다.

표 6은 나타낸 주성분들을 지닌 섬유들로부터 형성되고 대략 96kg·m^3의 밀도를 갖는 블랭킷의 상대적 열전도도를 나타낸다. 이는 또한 이들 블랭킷의 열전도도를 나타내며 이들 수치는 도 9에 도시된다. Na_2O와 K_2O의 첨가가 블랭킷으로부터의 더 낮은 열전도성을 초래하여 향상된 절연능력을 나타냄을 알 수 있다.

표 6

	Ca 실리케이트 블랭킷	Mg 실리케이트 블랭킷	K_2O가 첨가된 Ca 실리케이트	Na_2O가 첨가된 Ca 실리케이트
Na_2O	0.22	0	0	1.06
MgO	0.4	19.13	0.74	0.96
Al_2O_3	0.79	1.58	0.15	0.13
SiO_2	73.94	79.08	74.7	72.1
K_2O	0.06	0	0.75	0
CaO	22.69	0.25	22.3	24.5
TiO_2	0	0.06	0	0
Fe_2O_3	0.16	0.38	0.04	0
La_2O_3	2.07	NA	1.36	1.26
온도 ℃	열 전도도 ($w·m^{-1}·K^{-1}$)			
200			0.06	0.06
400			0.12	0.11
600	0.35	0.35	0.21	0.2
800	0.59	0.57	0.33	0.34
1000	0.9	0.85	0.49	0.52
1200	1.3	1.2	0.67	0.75

따라서, 본 출원인은 알칼리토류 실리케이트 블랭킷 물질들에 대한 첨가제로서의 알칼리 금속산화물들의 사용시 또 다른 이점과 특히 포타슘의 사용에 대한 이점을 파악하였다. 특히, 나트륨에 의한 결정화 촉진을 회피하기 위해서는 적어도 75 몰%의 알칼리 금속이 포타슘인 것이 바람직하다. 더 바람직하기로는 적어도 90%, 더더욱 바람직하기로는 적어도 95%, 그리고 매우 바람직하기로는 적어도 99%의 알칼리 금속이 포타슘으로 된다.

La_2O_3 및 K_2O의 섬유특성에 대한 상호작용을 시험하기 위하여 소정 범위의 섬유들이 블랭킷으로 제조되어 다양한 온도에서 수축시험이 행하여졌다[각 온도에서 24시간].

La_2O_3는 물질의 수축특성에 별다른 악영향없이 감소되고 K_2O로 교체될 수 있으나, 이로 인해 La_2O_3 함유물질보다도 더 낮은 온도에서 결정화를 개시하게 됨이 발견되었다. 그러나, 일부 La_2O_3를 알루미나로 대체함으로써 이러한 문제가 해결되었다. 도 7은 시험한 소정 범위의 물질들과, 결정화가 개시된 온도와, 결정들이 ~1㎛ 크기에 도달한 온도를 나타낸다. 상기 물질들은 모두 73.1-74.4중량% SiO_2 및 24.6-25.3 중량% CaO로 되는 기본조성과 양이 총 3% 이하인 기타 모든 성분들을 가졌다.

표 7

조성	결정화 개시 @℃	결정 ~1mm 거칠어짐 @℃
CaO-SiO2-La2O3 (1.3%)	1100	1200
CaO-SiO2-K_2O (0.75%)	1000	1100
CaO-SiO2-K_2O (0.75%) -La_2O_3 (1.3%)	1050	1150
CaO-SiO2-K_2O (0.75%) -La_2O_3 (1.3%)	1050	1150
CaO-SiO2-K_2O (0.8%) -La_2O_3 (0.4%)	1050	1200
CaO-SiO2-K_2O (0.6%) -La_2O_3 (0.15%)-Al_2O_3 (0.94%)	1100	1200

따라서, 바람직한 조성범위는 다음을 포함한다:

$72\% < SiO_2 < 79\%$

$MgO < 10\%$

$13.8\% < CaO < 27.8\%$

$Al_2O_3 < 2\%$

$ZrO_2 < 3\%$

$B_2O_3 < 5\%$

$P_2O_5 < 5\%$

$95\% < SiO_2 + CaO + MgO + Al_2O_3 + ZrO_2 + B_2O_3 + P_2O_5$

$M_2O > 0.2\%$ 및 $< 1.5\%$

이때, M은 적어도 90몰%가 포타슘인 알칼리 금속이다.

더 바람직하기로는 $SiO_2 + CaO > 95\%$이고, 유용하게 바람직한 조성범위는 다음을 포함한다:

$72\% < SiO_2 < 75\%$

$MgO < 2.5\%$

$24\% < CaO < 26\%$

$0.5\% < Al_2O_3 < 1.5\%$

$ZrO_2 < 1\%$

$B_2O_3 < 1\%$

$P_2O_5 < 1\%$

$M_2O > 0.2\%$ 및 $< 1.5\%$

이때, M은 적어도 90몰%가 포타슘인 알칼리 금속이다.

특히 바람직한 범위는

SiO_2 74±2%

$MgO < 1\%$

CaO 25±2%

K_2O l±0.5%

$Al_2O_3 < 1.5\%$

$98\% < SiO_2 + CaO + MgO + Al_2O_3 + K_2O$

그리고, 이들 바람직한 범위들은 $R_2O_3 < 0.5$중량%(이때, R은 Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y의 군에서 선택되거나 또는 이들의 혼합물)을 더 포함할 수 있다.

또 다른 시험 도중에 섬유들의 두 번째 범위가 좋은 결과를 나타냄을 발견하였다. 이들 섬유는 다음 조성을 가진다:

$SiO_2 = 67.8-70\%$

$CaO = 27.2-29\%$

$MgO = 1-1.8\%$

$Al_2O_3 = < 0.25\%$

$La_2O_3 = 0.81-1.08\%$

$K_2O = 0.47-0.63\%$

이들 섬유는 높은 강도(두께 ~25mm 및 밀도 ~128kg·m^{3}의 블랭킷에서 80 - 105kPa)와 낮은 쇼트 함유량(~41% 총 쇼트)을 가졌다.

또한, 이들 섬유는 알칼리토류 실리케이트 섬유들이 현재 사용되는 기타 응용에서도 사용할 수 있다(예를 들어, 마찰물질의 성분으로서).

도면의 간단한 설명

도 1은 다른 Na_2O 함유량을 지니는 다수 섬유에 대한 제조시험에 있어서 결정된, 용융물 유동온도에 대해 도시된 인장강도/밀도를 나타내는 그래프.

도 2는 동일한 섬유들에 있어서 Na_2O 함유량에 대한 인장강도의 최대, 평균 및 최소값/밀도를 도시한 그래프.

도 3은 소정 범위의 조성에 대해 실험적으로 결정된 온도/점도 커브 그래프.

도 4는 도 1의 섬유에 있어서 Na_2O 함유량에 대해 도시된 쇼트 함유량을 나타내는 그래프.

도 5는 여러 범위의 알칼리토류 실리케이트 섬유들에 있어서 Na_2O 함유량에 대한 쇼트 함유량 그래프.

도 6은 알려진 내화 세라믹 섬유(Refractory Ceramic Fibre: RCF) 섬유들과 비교되고, 조성을 변화시킨 알칼리토류 실리케이트 섬유들의 선형 수축율 그래프.

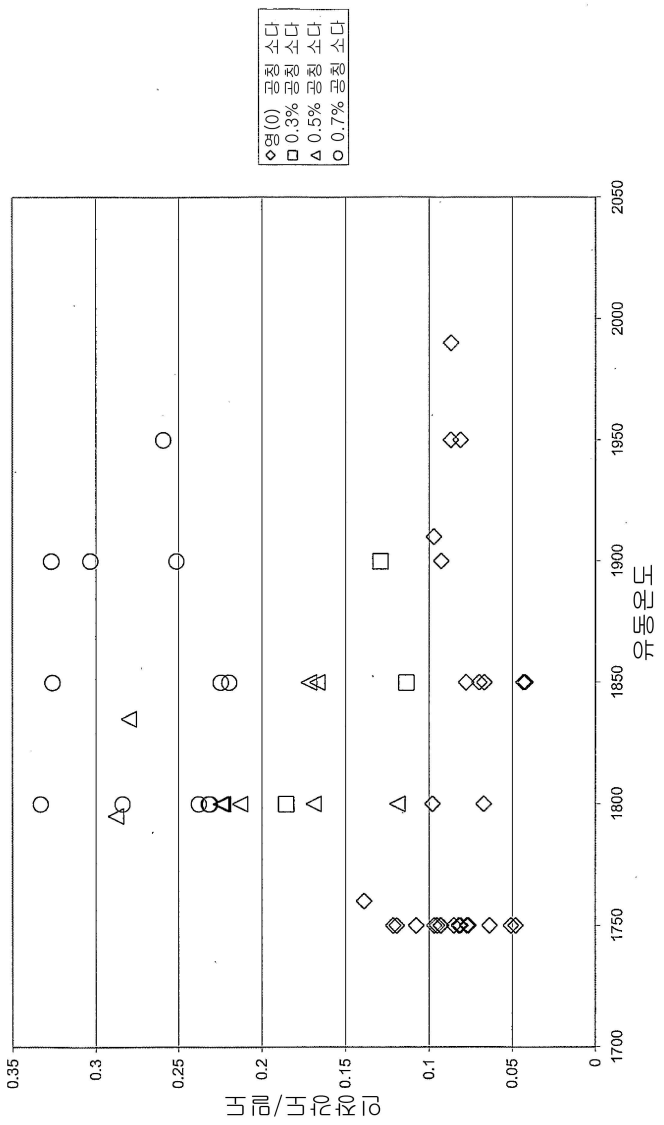
도 7은 소정 범위의 알칼리토류 실리케이트 섬유들로의 나트륨 첨가에 따른 블랭킷 강도의 영향에 대한 그래프.

도 8은 소정 범위의 온도들에 노출한 후의 여러 섬유들을 나타낸 현미경 사진.

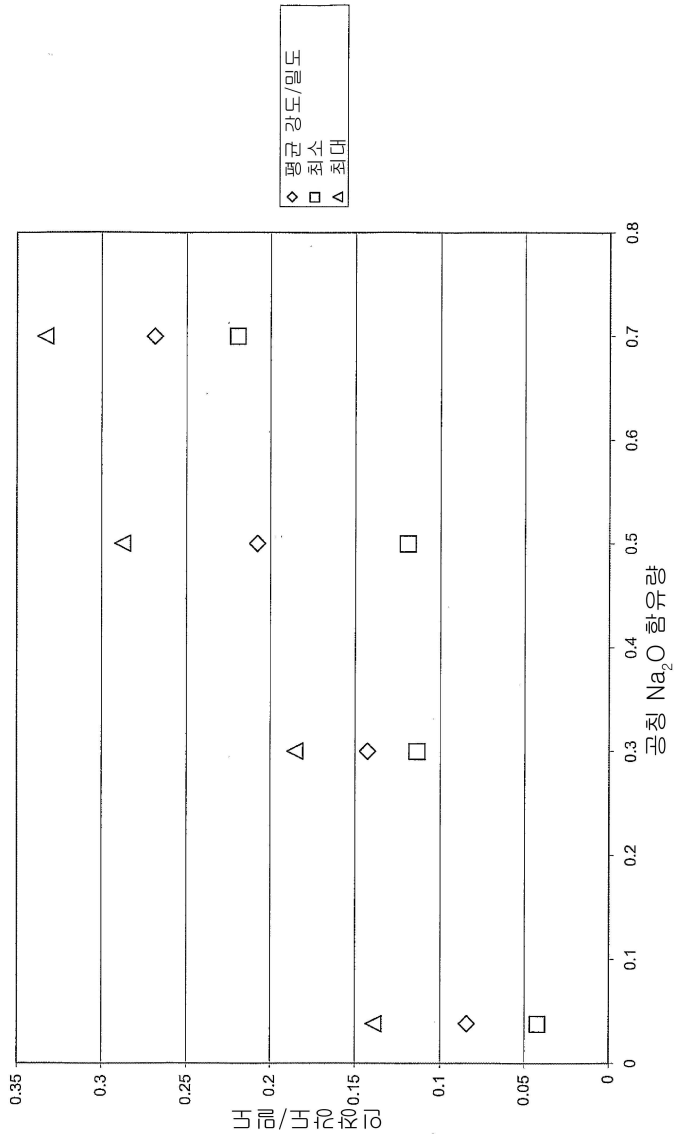
도 9는 소정 범위의 섬유에 대해 측정된 열 전도도를 비교하는 그래프.

도면

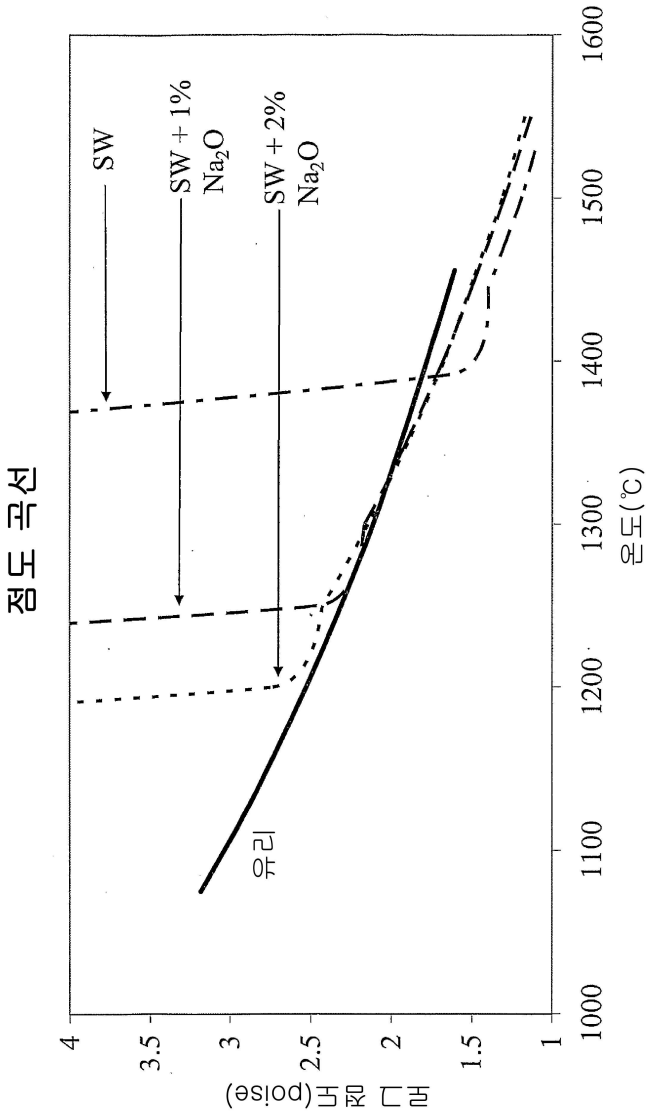
도면1


◇영(0) 공칭 소다
□ 0.3% 공칭 소다
△ 0.5% 공칭 소다
○ 0.7% 공칭 소다
인장강도/밀도
유동온도
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
1700
1750
1800
1850
1900
1950
2000
2050

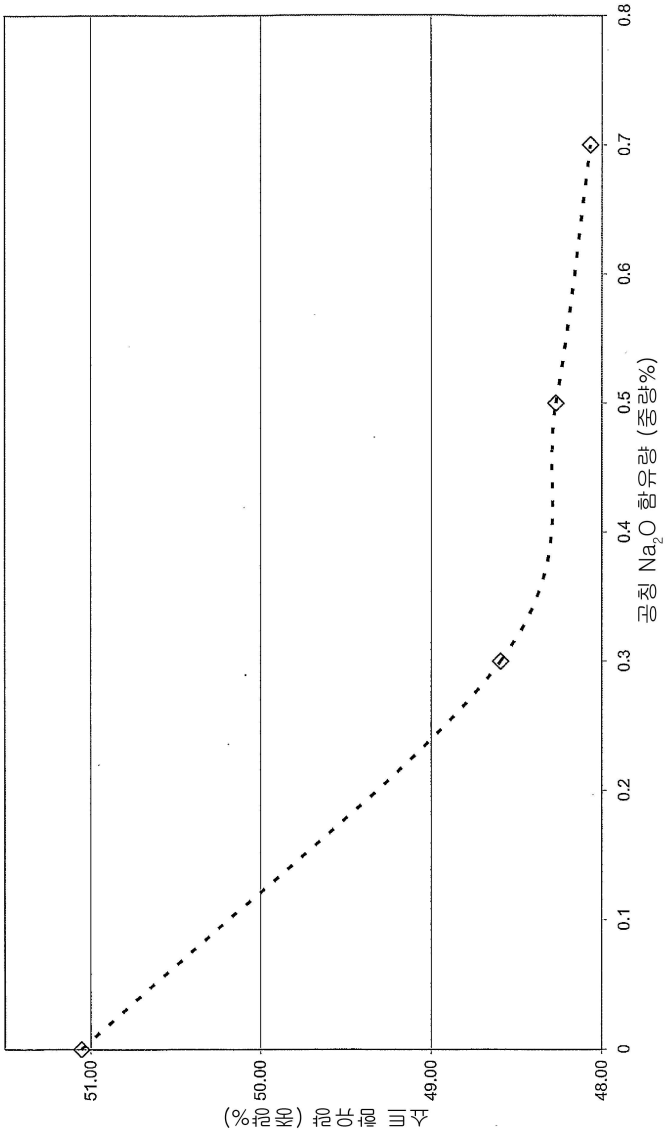
도면2


◇ 평균 강도/밀도
□ 최소
△ 최대
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
공칭 Na_2O 함유량

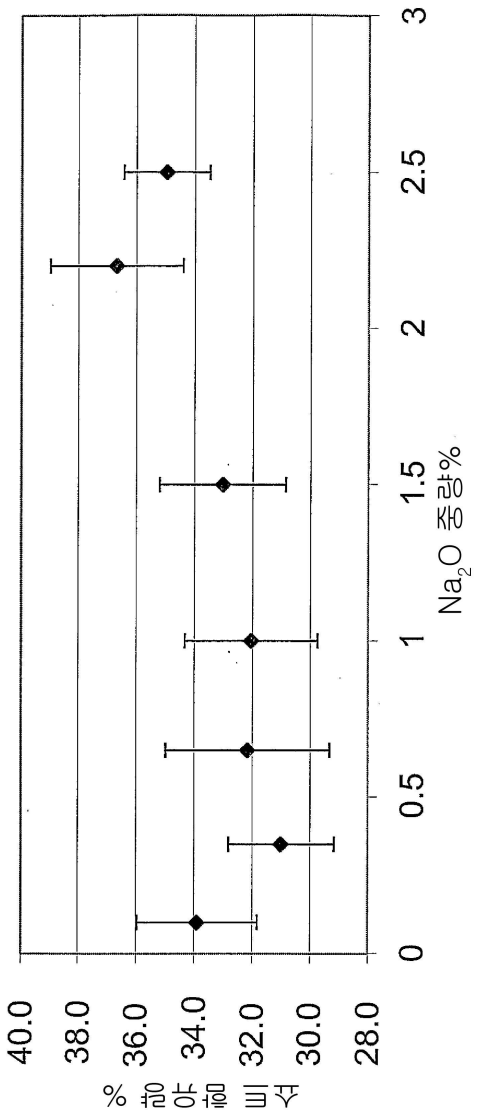
도면3


점도 곡선
SW
SW + 1% Na_2O
SW + 2% Na_2O
유리
로그 점도(poise)
온도(℃)
4
3.5
3
2.5
2
1.5
1
1000
1100
1200
1300
1400
1500
1600

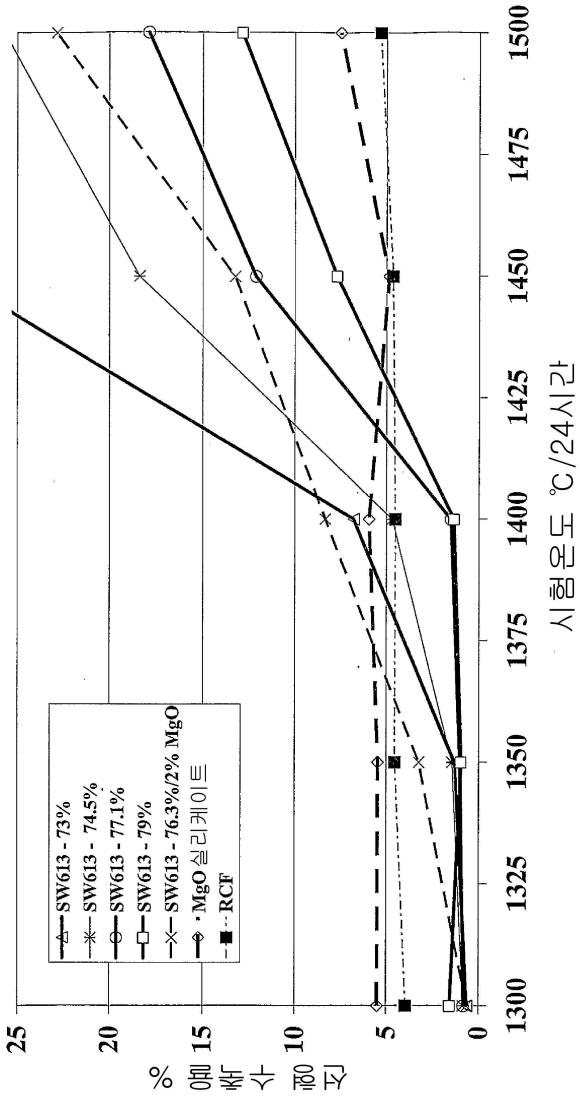
도면4



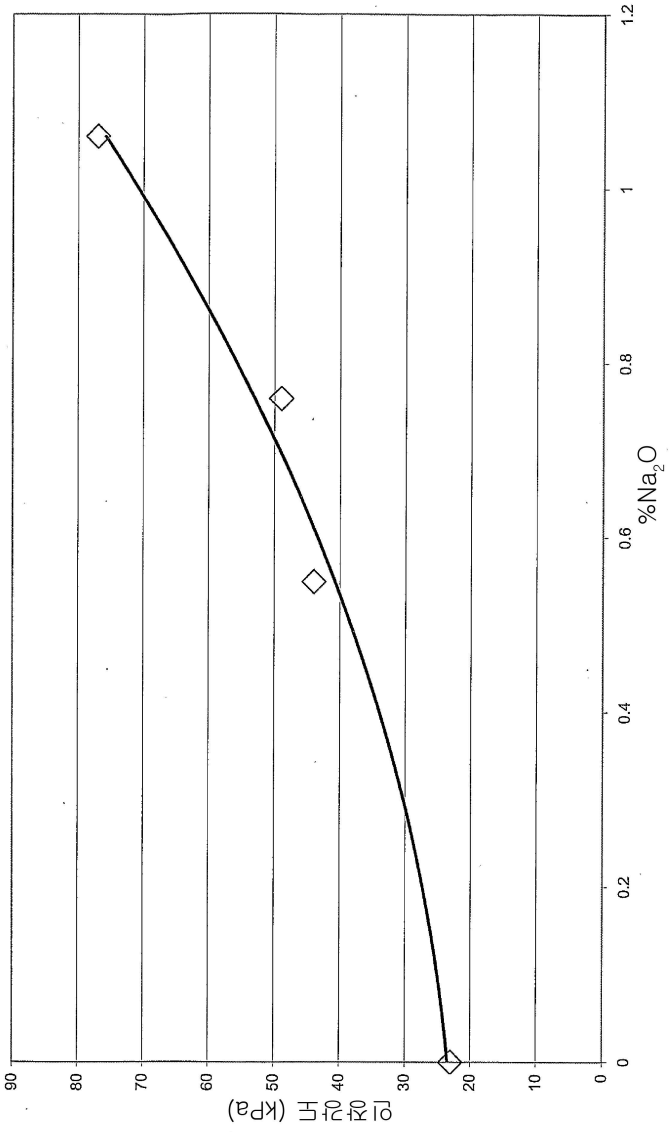
도면5



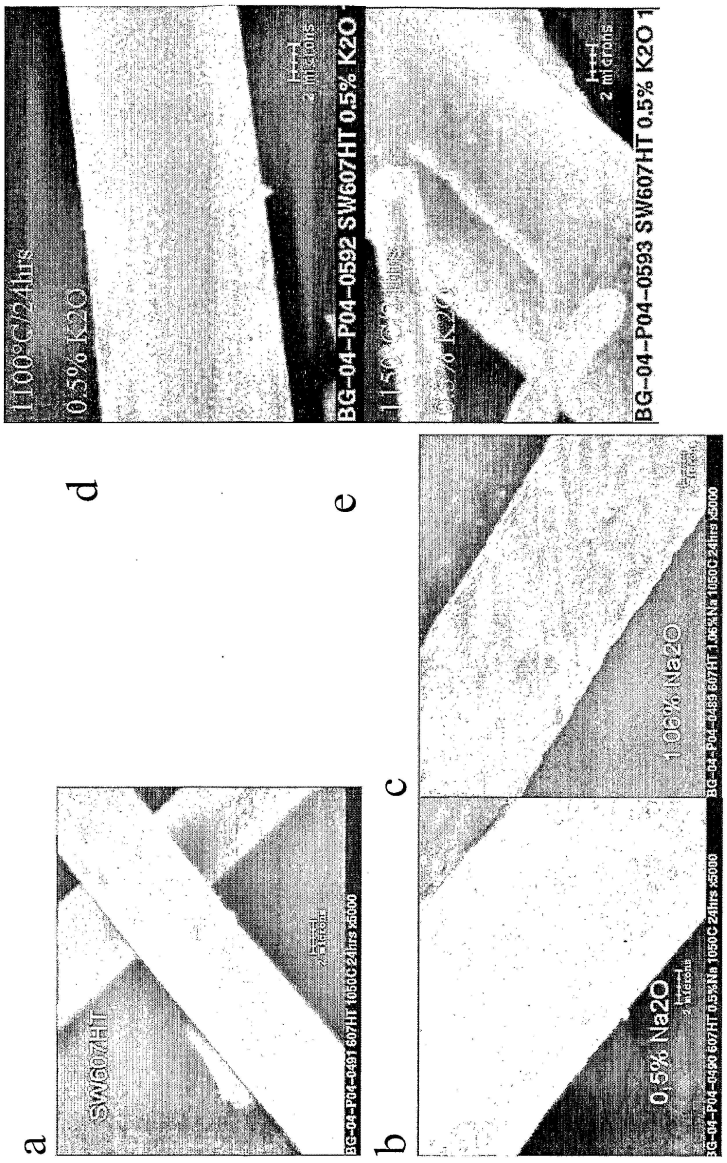
도면6


선 열 수 축 률 %
25
20
15
10
5
0
1300
1325
1350
1375
1400
1425
1450
1475
1500
시험온도 ℃/24시간
SW613 - 73%
SW613 - 74.5%
SW613 - 77.1%
SW613 - 79%
SW613 - 76.3%/2% MgO
MgO 실리케이트
RCF

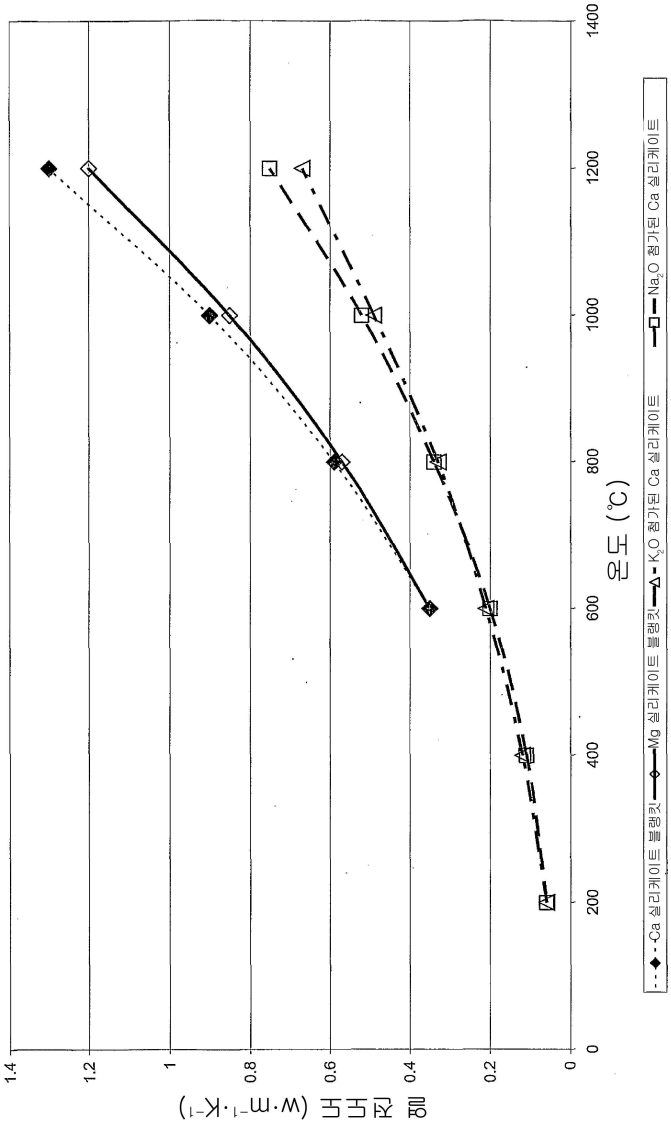
도면7



도면8


a
SW607HT
b
0.5% Na2O
c
1.05% Na2O
d
1100°C/24hrs
0.5% K2O
BG-04-P04-0592 SW607HT 0.5% K2O
e
BG-04-P04-0593 SW607HT 0.5% K2O

도면9


열 전도도 (W·m⁻¹·K⁻¹)
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
온도 (℃)
Ca 실리케이트 블랭킷
Mg 실리케이트 블랭킷
K2O 첨가된 Ca 실리케이트
Na2O 첨가된 Ca 실리케이트