

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C04B 35/536

(11) 공개번호 특2000-0076352
(43) 공개일자 2000년12월26일

(21) 출원번호	10-1999-7008453		
(22) 출원일자	1999년09월17일		
번역문제출일자	1999년09월17일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/03802	(87) 국제공개번호	WO 1998/41486
(86) 국제출원출원일자	1998년03월17일	(87) 국제공개일자	1998년09월24일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 감비아 짐바브웨 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐 스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투 갈 스웨덴 핀란드 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카 메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이 잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나 다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 북 한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽 고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키 스탄 투르크메니스탄 터어키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 우 즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 가나 감비아 기네비소 인도네시아 시에라리온 유고슬라비아 짐바브웨		
(30) 우선권주장	8/819,744 1997년03월18일 미국(US)		
(71) 출원인	유카 카아본 테크놀로지 코퍼레이션 티모티 엔. 비숍 미국 테네시 내쉬빌 웨스트 엔드 애브뉴 3102 11 플로어 (우편번호:37203)		
(72) 발명자	머큐리, 로버트, 안젤로 미국44131오하이오세븐힐즈이스트데커드라이브1007		
(74) 대리인	남상선		

심사청구 : 없음

(54) 가요성 그래파이트 복합 시이트 및 이의 제조방법

요약

본 발명은 삼간된 벗겨지지 않은 팽창된 천연 그래파이트의 미세 입자와 팽창되지 않은 삼간된 팽창성 천연 그래파이트 입자의 혼합물을 압축시킴으로써 제조되며, 팽창되지 않은 입자가 팽창된 입자보다 더 미세한 크기를 갖는 가요성 그래파이트 시이트에 관한 것이다. 생성된 가요성 그래파이트 시이트는 개선된 내화성 및 밀봉성을 나타낸다.

대표도

도3

명세서

기술분야

본 발명은 시이트로부터 제조되는 개스킷의 내화성 및 밀봉성을 향상시키기 위한 열팽창성 성분을 포함하는 가요성 그래파이트 시이트에 관한 것이다.

배경기술

가요성 그래파이트는 개스킷의 제조를 위해 시이트 형태로 상업적으로 사용된다. 가요성 그래파이트 시

이트는 압축된 벗겨지고 팽창된 그라파이트 입자의 형태로 존재하거나, 벗겨지고 팽창된 그라파이트 입자와 벗겨지지 않고, 삼간되고 팽창되지 않은 팽창성 그라파이트 입자의 압축된 혼합물의 형태로 존재할 수 있다. 압축된 혼합물의 형태는 밀봉이 향상될 정도로 고온에 대한 노출시에 개스킷으로서 적소에서 팽창을 일으킨다는 장점이 있다. 상기 유형의 재료는 또한, 불꽃에 대한 노출시에 삼간된 팽창성 그라파이트의 팽창이 내화성으로서 작용하기 때문에, 벽에 대한 내화성 커버링 또는 다른 내화성 대체물로서 사용하도록 제안되어 왔다. 상업적인 이유로, 시이트 재료를 제조하는 데에 있어서의 출발 재료로서, 점점 더 작아지는 크기의 천연 그라파이트 입자, 즉 작은 크기의 플레이크를 사용하는 것이 유리해지고 있다. 이러한 더욱 미세한 재료의 사용의 경우에, 시이트의 팽창 및 내화 작용은 벗겨진 팽창된 입자와 팽창되지 않은 삼간된 입자가 분리되고, 불규칙한 밀봉 및 내화 상태를 갖는 불균질 생성물을 생성시키려는 경향 때문에 매우 불균일해졌다. 이러한 문제점은 본 발명의 가요성 그라파이트 시이트 재료에서, 개스킷 또는 내화성 대체 커버링의 제조에 사용하려는 가요성 그라파이트 시이트의 각각의 벗겨지고 팽창성인 성분에 대한 출발 재료로서 천연 그라파이트 플레이크의 다양한 크기의 배치를 사용함으로써 방지된다.

발명의 상세한 설명

천연 그라파이트는 평면들 사이에 약한 결합을 갖는 평평한 적층된 평면에서 결합된 원자를 포함하는 탄소의 결정 형태이다. 천연 그라파이트의 입자를 예를 들어 황산 및 질산 용액의 삼간물로 처리함으로써, 그라파이트의 결정 구조가 반응하여 그라파이트와 삼간물의 배합물을 형성한다. 천연 그라파이트의 분쇄, 밀링 및 다른 기계적 처리는 그라파이트의 결정 배향 및 삼간물의 효율을 변동시킬 수 있다. 그라파이트의 처리된 삼간된 입자는 "열팽창성 그라파이트"로서 공지되어 있으며, 시판용이다. 고온에 대한 노출시에, 삼간된 그라파이트의 입자는 팽창을 일으키고, c-방향으로, 즉 그라파이트의 결정면에 대해 수직인 방향으로, 아코디언 형태로 원래의 부피의 80배 이상의 치수로 팽창한다. 벗겨지지 않은, 즉 팽창된 그라파이트 입자는 외관상 벌레 모양이고, 따라서 워엄(worm)으로서 언급되는 것이 통상적이다.

팽창성 그라파이트 입자를 제조하기 위한 통상적인 방법은 본원에 참고문헌으로 인용된 셰인(Shane) 등의 미국 특허 제3,404,061호에 기술되어 있다. 상기 방법의 전형적인 실시에서, 천연 그라파이트 플레이크는 산화제, 예를 들어 질산과 황산의 혼합물을 함유하는 용액 중에 플레이크를 분산시킴으로써 삼간된다. 삼간 용액은 당분야에 공지된 산화제 및 다른 삼간제를 함유한다. 그 예로는, 질산, 염소산 칼륨, 크롬산, 과망간산 칼륨, 크롬산 칼륨, 이크롬산 칼륨, 과염소산 등을 함유하는 용액과 같은 산화제 및 산화제 혼합물, 또는 예를 들어 질산과 염소산염의 혼합물, 크롬산과 인산의 혼합물, 황산과 질산의 혼합물, 또는 유기 강산, 예를 들어 트리플루오로아세트산, 및 유기산 중에 가용성인 강한 산화제를 포함하는 것이 있다.

바람직한 삼간제는 황산, 또는 황산 및 인산과 산화제, 즉 질산, 과염소산, 크롬산, 과망간산 칼륨, 과산화수소, 요오드산 또는 과요오드산 등의 혼합물의 용액이다. 덜 바람직하더라도, 삼간 용액은 염화 제2철, 및 황산과 혼합된 염화 제2철과 같은 금속 할라이드, 또는 브롬과 황산의 용액 또는 유기 용매 중의 브롬의 용액으로서의 브롬과 같은 할라이드를 함유할 수 있다.

플레이크가 삼간된 후에, 과량의 용액이 플레이크로부터 배출되고, 물로 세척된 후에, 삼간된 그라파이트 플레이크는 건조되고, 단지 수초 동안의 불꽃에 대한 노출시에 팽창될 수 있다. 시판용 팽창성 그라파이트 플레이크 생성물은 유카 카본 컴퍼니 인코포레이티드(UCAR Carbon Company Inc.)로부터 입수할 수 있다.

이와 같이 처리된 그라파이트 입자는 하기에서 "삼간된 그라파이트의 입자"로서 언급된다. 고온에 대한 노출시에, 삼간된 그라파이트의 입자는 c-방향으로, 즉 그라파이트의 결정면에 대해 수직인 방향으로, 아코디언 형태로 원래의 부피의 80배 내지 1000배 이상의 치수로 팽창한다. 벗겨진 그라파이트 입자는 외관상 벌레 모양이며, 따라서 워엄으로서 언급되는 것이 통상적이다. 워엄은 가요성 시이트 내로 함께 압축되어, 원래의 그라파이트가 벗겨지지 않는 한은, 다양한 형태로 형성되고 절단될 수 있다.

접촉 개스킷 관계로, 내화 바닥 및 벽 커버링으로서 사용하기 위해, 조합된 벗겨진 가요성 그라파이트 입자와 벗겨지지 않은 삼간된 입자의 압축된 시이트를 개스킷 형태로 사용하는 것은 공지되어 있다. 개스킷으로 사용되는 경우에, 개스킷은 고온과의 접촉시에 팽창할 것이고, 또한 기밀 내화 밀봉을 제공할 것이다. 내화벽 커버링으로서 사용되는 경우에, 불꽃에 대한 노출시의 삼간된 그라파이트 성분의 팽창은 불꽃을 소멸시키는 작용을 한다.

본 발명의 특정 구체예에서, 도 1에 도시된 바와 같이 (원래의 배율 100X), 80 중량% 20 x 50 메쉬(50 메쉬 상에서 20 메쉬를 통과함) 크기 이상에서, 비교적 미세한 천연 그라파이트 플레이크 입자, 즉 천연 그라파이트 플레이크의 제 1 배치는 상기 기술된 바와 같이 삼간 용액 중에 천연 플레이크를 분산시킴으로써 처리된다. 제 1 배치의 플레이크가 삼간된 후에, 과량의 용액은 플레이크로부터 배출된 후에, 물로 세척되고 건조된다. 제 1 배치의 건조된 플레이크는 단지 수초 동안만 불꽃에 대해 노출되고, 삼간된 플레이크 입자는 초기 건조된 삼간된 플레이크의 부피의 약 80 내지 1000배의 벌레모양의 워엄형 입자로 팽창, 즉 벗겨진다. 도 2에 도시된 바와 같이(원래의 배율 100X), 80 중량% 50 x 80 메쉬(80 메쉬 상에서 50 메쉬를 통과함) 크기 이상에서 더 작은 크기의 천연 그라파이트 플레이크의 제 2 배치는 제 1 배치와 동일한 방식으로 삼간 용액으로 처리되고, 유사하게 물로 세척되고 건조된다. 80 중량% 50 x 80 메쉬 크기 이상의, 이들 벗겨지지 않은 삼간된 천연 그라파이트 플레이크는 제 1 배치의 벗겨진 입자와 혼합되고 배합되어, 약 5 내지 25 중량%의 혼합물 중의 벗겨지지 않은 삼간된 천연 그라파이트 플레이크를 제공한다. 벗겨진 삼간된 천연 그라파이트 플레이크 입자는 고무피의 벗겨진 벌레 모양 입자와 쉽게 혼합되어, 벗겨지지 않은 비팽창 플레이크와 벗겨진 팽창된 벌레 모양 입자의 실질적으로 균일한 배합물을 제공한다. 이는, 예를 들어 진동 테이블 상에 위치된 벗겨진 천연 그라파이트 입자의 층 위에 더욱 미세한 벗겨지지 않은 천연 그라파이트 입자를 분무시킴으로써 달성될 수 있다. 삼간된 벗겨지지 않은 천연 그라파이트 입자는, 로울 프레스될 때에, 삼간된 벗겨지지 않은 천연 그라파이트 입자(100)가 도 3에 도시된 바와 같은 압축된 벗겨지지 않은 천연 그라파이트의 매트릭스(110)에서 압축에 의해 실질적으로 균일하게 "록킹(locking)"되어 있는 가요성 그라파이트 시이트를 생성시키는 벗겨진 천연 그라파이트 입자의 인접 매트릭스에 균일하게 트랩핑되고 감싸여질 수 있다.

80 메쉬 크기보다 더 미세한 벗겨지지 않은 삼간된 천연 그라파이트 플레이크의 사용은 큰 벗겨진 그라파이트 입자의 층의 표면 근처에서 이러한 입자를 집중시키는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 더 미세한 입자는 더 큰 벗겨진 입자의 매스 중에 균일하게 트랩핑되지 않아서 불균일한 미세한 생성물을 생성시킨다. 80 메쉬 크기보다 미세한 벗겨지지 않은 삼간된 그라파이트 플레이크의 사용은 또한, 수함량을 과량 보유하는 플레이크를 생성시켜서, 팽창 용량을 손실시키고 보장 수명을 제한하는 시이트를 생성시키는 것으로 밝혀졌다.

더 큰 크기, 예를 들어 30 x 50 메쉬의 삼간된 벗겨지지 않은 천연 그라파이트 입자는 축적되고, 개스킷 또는 내화성 커버링으로서 사용할 때에 팽창 동안 혼합물 중의 불균일성 및 분열성 채널의 형성을 야기시키려는 경향이 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 100X의 원래의 배율에서 20 x 50 메쉬 크기의 천연 그라파이트 플레이크를 보여주는 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

도 2는 100X의 원래의 배율에서 50 x 80 메쉬 크기의 천연 그라파이트 플레이크를 보여주는 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

도 3 및 도 6은 35X의 원래의 배율에서 본 발명에 따르는 가용성 그라파이트 시이트를 보여주는 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

도 4 및 도 5는 35X의 원래의 배율에서 종래의 가용성 그라파이트 시이트를 보여주는 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

실시에

실시에 I (종래 기술)

80 중량% 20 x 50 메쉬 크기의 천연 그라파이트 플레이크(도 1)를 황산(90 중량%)과 질산(10 중량%)의 혼합물로 처리하였다. 처리한 삼간된 천연 플레이크를 물로 세척하고, 물이 약 1 중량%가 될 때까지 건조시켰다. 처리된 삼간된 열팽창성 천연 그라파이트 플레이크의 일부를 2500°F에서 노에 도입시켜서, 삼간된 비팽창 플레이크의 부피의 약 325배의 부피를 갖는 1 파운드의 벌레 모양의 워엄형 입자 내로 플레이크를 신속히 팽창시켰다. 0.18 파운드의 처리된 삼간된 비팽창 천연 그라파이트 플레이크를 워엄형 열팽창된 그라파이트 입자와 배합시켜서, 20 x 50 메쉬 크기의 약 15 중량%의 삼간된 비팽창 천연 그라파이트 플레이크를 함유하는 배합된 혼합물을 제공하였다.

워엄형의 팽창된 삼간된 그라파이트 플레이크와 비팽창 그라파이트 플레이크의 배합된 혼합물을 두께가 약 0.060 인치이고 폭이 12 인치인 시이트로 로울링시켰다. 도 4에서 35X의 원래의 배율로 횡단면으로 도시한 0.060 인치 두께의 시이트는 비교적 큰 플레이크, 및 삼간된 팽창성 플레이크(230)의 불균일 분포에 의해 야기되는 공극(200) 및 크랙(210)을 보여준다.

실시에 1의 큰 8.5 x 11 인치 시이트를 오븐 내에서 250°C, 300°C 및 400°C 까지 가열하였다. 시이트의 횡단면을 따르는 두께 및 밀도의 변동을 하기의 표에 기재하였다 :

가열 온도(°C)	팽창의 변동(%)	밀도의 변동(#/Ft.2)
250°C	0-100	70-35
300°C	100-500	35-4
400°C	100-800	35-3

시이트의 샘플을 1/2 ID x 1 3/4" OD x 0.060" 두께로 절단하고, 동일한 온도로 고정된 오븐 내에서 가열하였다.

상기 시험의 결과는 400°C에서, 샘플이 나머지 한면에 대해 한면에서 훨씬 더 팽창하고, 즉 팽창이 약 2 배 이상 변동됨을 보여준다.

실시에 II

층의 두께를 감소시키고, 재료를 약 0.020 인치 두께 시이트로 로울링시키려는 시도를 하는 것을 제외하고는, 실시에 1의 방법을 수행하였다. 이러한 노력은 층의 한면에 대한 재료의 축적 및 집중으로 인해, 도 5에 도시된 바와 같이 성공적이지 못하였으며, 재료를 공극(510)에 의해 도시된 바와 같이 균일한 두께의 인접 시이트로 캘린더링시킬 수 없었다.

실시에 III (본 발명)

80 중량% 20 x 50 메쉬 크기의 천연 그라파이트 플레이크의 제 1 배치(도 1)를 황산(90 중량%)과 질산(10 중량%)의 혼합물로 처리하였다. 처리된 삼간된 천연 그라파이트 플레이크를 물로 세척하고, 물이 약 1 중량%가 될 때까지 건조시켰으며, 삼간된 열팽창성 천연 그라파이트 플레이크의 일부를 2500°C에서 노에 도입시켜서, 삼간된 비팽창 플레이크의 부피의 약 325배의 부피를 갖는 1 파운드의 벌레 모양의 워엄형 입자를 신속히 팽창시켰다.

80 중량% 50 x 80 메쉬 크기의 더 작은 천연 그라파이트 플레이크의 제 2 배치(도 2)를 더 큰 크기의 천연 그라파이트의 제 1 배치와 동일한 방식으로 황산과 질산의 혼합물로 처리하고, 물로 세척하여, 삼간된 비팽창 열팽창성 천연 그라파이트 플레이크를 수득하였다.

더 작은 입자 크기의 제 2 배치 재료의 삼간된 비팽창 열팽창성 천연 그라파이트 플레이크 0.18 파운드로

구성된 일부를 제 1 배치의 워엄형 열팽창 입자 1 파운드와 배합시켜서, 약 15 중량%의 삼간된 비팽창 천연 그라파이트 플레이크를 수득하였다.

워엄형 열팽창 천연 그라파이트 입자와 삼간된 비팽창 천연 그라파이트 플레이크의 혼합물을 두께가 약 0.050 인치이고 폭이 24 인치인 시이트로 로울링시켰다.

실시에 111으로부터의 시이트의 샘플(8.5 인치 x 11 인치)를 250°C, 300°C 및 400°C에서 팽창에 대해 시험하고; 실시예 1과 비교하여 팽창 및 밀도의 감소된 변동율을 하기의 표에 기재하였다 :

가열 온도(°C)	팽창의 변동(%)	밀도의 변동(#/Ft. ²)
250°C	75-125	40-30
300°C	400-600	14-10
400°C	650-900	9-7

* 본원에서 사용되는 메쉬 크기는 미국 스크린 시리즈이다.

실시에 IV (본 발명)

실시에 111의 재료를 사용하여, 두께가 각각 약 0.015 인치 및 0.020 인치인 시이트로 플레이크를 로울링시켰다. 2가지 시도는 모두 성공적이었으며, 만족스러운 인접 시이트를 생성시켰고, 이는 본 발명의 입자 크기를 사용하는 중요성을 나타내는 것이다. 0.015 인치 두께 시이트의 샘플을 도 6에서 35X 원래 배율로 횡단면으로 도시하였다. 본 발명에 따르는 도 7의 시이트는 균일한 밀도 및 두께를 가지며, 허용할 수 없는 공극 및 틈을 함유하지 않는다.

실시에 V

고정물을 밀봉시켜서 질소 흐름을 막기 위한 다양한 그라파이트 시이트의 능력을 측정하기 위해 시험 장치를 사용하였다. 실시예 1 및 111의 벗겨진 시이트 및 샘플의 재료의 동일한 형상 및 중량을 각각 갖는 3개의 채널을 400°C로 가열하였다. 가열 후에, 시이트 각각의 질소 흐름에 대한 저항성을 동일한 온도 및 압력 조건하에 측정하였다. 결과를 하기에 기재하였다 :

재료의 종류	흐름에 대한 상대적 저항성
100% 벗겨진 그라파이트 시이트	0.0002
실시에 1 (종래 기술)	0.0007
실시에 3 (본 발명)	10.000

(57) 청구의 범위

청구항 1

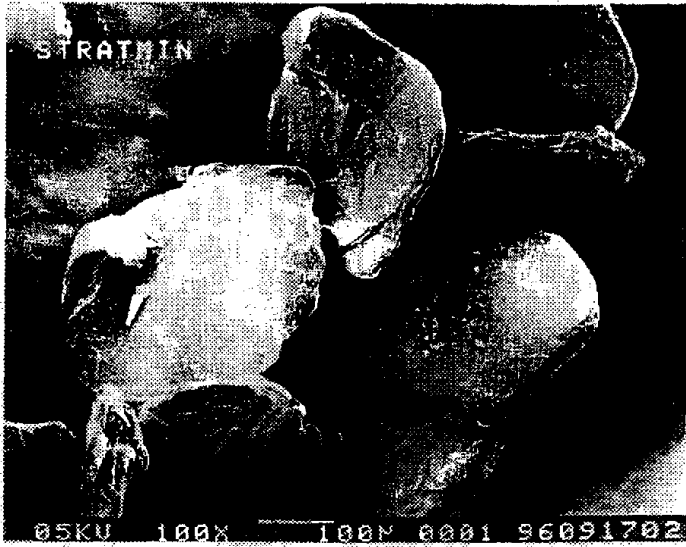
80 중량% 20 x 50 메쉬 크기 이상의 삼간된 천연 그라파이트 플레이크의 열팽창에 의해 형성되는 벗겨진 팽창 천연 그라파이트와 80 중량% 50 x 80 메쉬 크기 이상의 벗겨지지 않은 삼간된 천연 그라파이트 플레이크의 배합된 혼합물의 로울 프레스된 가요성 시이트로서, 배합된 혼합물과 가요성 시이트 중의 벗겨지지 않은 삼간된 천연 그라파이트의 양이 5 내지 25 중량%인 로울 프레스된 가요성 시이트.

청구항 2

- (i) 80 중량% 20 x 50 메쉬 크기 이상의 천연 그라파이트 플레이크의 제 1 배치를 제공하는 단계;
- (ii) 천연 그라파이트 플레이크의 제 1 배치를 삼간 용액으로 처리하여, 삼간된 열팽창성 그라파이트 플레이크를 수득하는 단계;
- (iii) 단계(ii)의 삼간된 천연 그라파이트 플레이크를 승온에 노출시켜서, 삼간된 천연 그라파이트 플레이크를 팽창된 벌레 모양의 워엄형 그라파이트 입자로 벗겨내는 단계;
- (iv) 80 중량% 50 x 80 메쉬 크기 이상의 천연 그라파이트 플레이크의 제 2 배치를 제공하는 단계;
- (v) 천연 그라파이트 플레이크의 제 2 배치를 삼간 용액으로 처리하여, 50 x 80 메쉬 크기의 벗겨지지 않은 삼간된 열팽창성 그라파이트 플레이크를 수득하는 단계;
- (vi) 단계(iii)로부터의 팽창된 벌레 모양의 워엄형 그라파이트 입자를 단계(v)로부터의 팽창되지 않은 삼간된 팽창성 천연 그라파이트 플레이크와 혼합시켜서, 약 5 내지 25 중량%의 팽창되지 않은 삼간된 열팽창성 천연 그라파이트 플레이크를 제공하는 단계; 및
- (vii) 단계(vi)의 배합된 혼합물을 압력 로울을 통해 통과시켜서, 배합된 혼합물로 형성된 압축 시이트를 형성시키는 단계를 포함하여, 가요성 그라파이트 시이트를 제조하는 방법.

도면

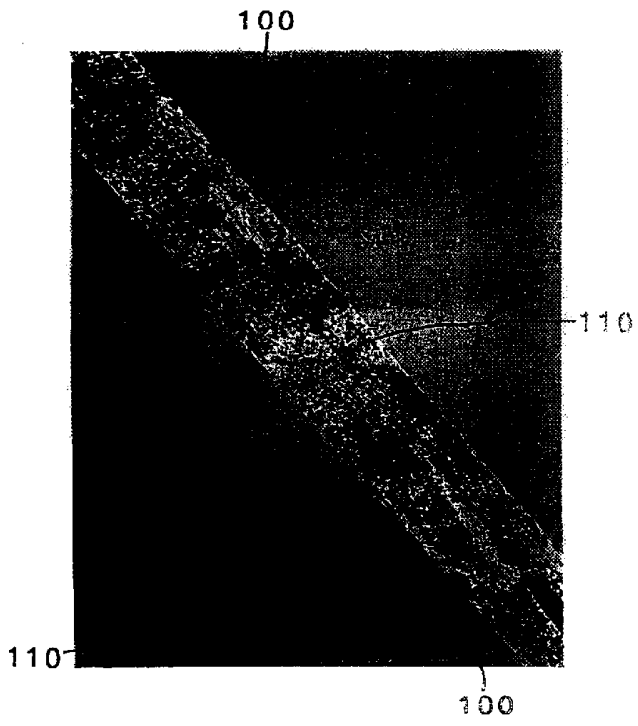
도면1



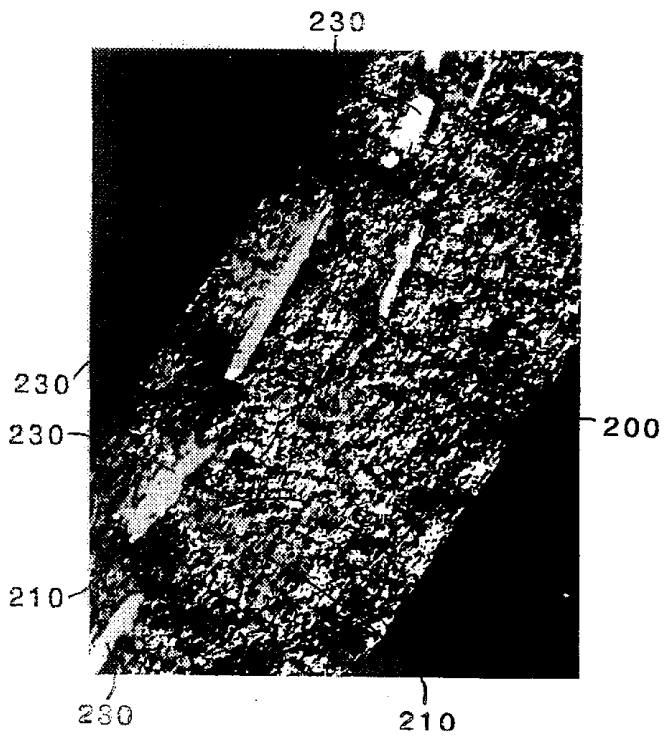
도면2



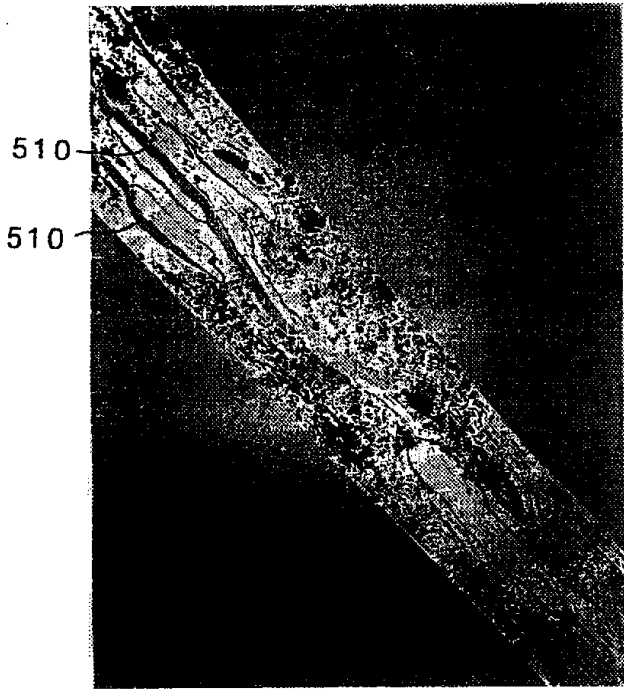
도면3



도면4



도면5



도면6

