(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C04B 33/24 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년06월04일
(11) 등록번호 10-0722713
(24) 등록일자 2007년05월22일

(21) 출원번호 10-2003-7014986
(22) 출원일자 2003년11월17일
심사청구일자 2003년11월17일
번역문 제출일자 2003년11월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/013684
국제출원일자 2002년05월02일

(65) 공개번호 10-2004-0010648
(43) 공개일자 2004년01월31일

(87) 국제공개번호 WO 2002/92531
국제공개일자 2002년11월21일

(30) 우선권주장 09/859,551 2001년05월17일 미국(US)

(73) 특허권자
생-고뱅 세라믹스 앤드 플라스틱스, 인코포레이티드
미국 매사추세츠주 01615-0138 우스터 박스 넘버 15138 뉴 본드 스트리트 1

(72) 발명자
라이드 존 에스.
미국 오하이오주 44691 우스터 에버그린 드라이브 3296

스지만스키 토마스
미국 오하이오주 44236 허드슨 블루 헤론 드라이브 2705

하디 앤
미국 매사추세츠주 01720 액턴 알링턴 스트리트 284

살바토르 제임스
미국 매사추세츠주 01590 서턴 스톤 스쿨 로드 22

맹가우디스 마이클 제이.
미국 매사추세츠주 01609 우스터 체스넛 힐 레인 6

(74) 대리인
이병호
장훈
정상구

(56) 선행기술조사문헌
56109869 CN 1049839

심사관 : 정석우

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 세라믹 매질

(57) 요약

본 발명은 리티아 휘석 5 내지 60중량% 및 점토 및 장석을 포함하는 기타 세라믹 형성 성분 95 내지 40중량%를 포함하는 세라믹 성분들을 사용하여 제조된 세라믹 매질에 관한 것이며, 당해 세라믹 매질은 하소되는 동안의 수축 경향이 감소되어 물리적 특성이 개선된다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하소시 수축율이 낮은 세라믹 매질을 형성하기 위한 그린웨어(greenware)로서,

세라믹 형성 성분들의 총 중량을 기준으로, 리티아 휘석 5 내지 60중량% 및 기타 세라믹 형성 성분들 40 내지 95중량%를 포함하는 혼합물로서, 이들 기타 세라믹 형성 성분들이 이 기타 성분들의 총 중량을 기준으로, 점토 50 내지 95중량%와 장석 5 내지 50중량%를 포함하는 것인 혼합물로부터 성형되며, 리티아 휘석이 산화리튬으로서 측정한 함량으로 리튬을 7.25 내지 7.75중량% 함유하여, 1100 내지 1300℃의 온도로 하소시 매질의 선형 수축율이 하소되기 전 그린웨어의 치수보다 2.5% 미만임을 특징으로 하는 그린웨어.

청구항 2.

제1항에 있어서, 혼합물이 리티아 휘석 성분 5 내지 20중량%를 포함함을 특징으로 하는 그린웨어.

청구항 3.

제1항에 있어서, 점토 성분의 메틸렌 블루 지수(MBI)가 11 내지 13meq/100g임을 특징으로 하는 그린웨어.

청구항 4.

세라믹 형성 성분의 총 중량을 기준으로 하여, 리티아 휘석 5 내지 60중량%및 기타 세라믹 형성 성분들 40 내지 95중량%를 포함하는 혼합물로서, 이들 기타 세라믹 형성 성분들이 이 기타 성분들의 총 중량을 기준으로, 점토 50 내지 95중량%와 장석 5 내지 50중량%를 포함하는 것인 혼합물을 소정의 형태를 갖는 그린웨어로 성형하는 단계(a) 및 그린웨어를 1100 내지 1300℃의 온도에서 하소시켜 세라믹 매질을 생성시키는 단계(b)를 포함하며,

당해 세라믹 형성 성분은 하소시 그린웨어의 선형 치수가 2.5% 미만으로 감소되도록 선택됨을 특징으로 하는, 세라믹 매질의 제조방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 성형 및 하소 공정이, 하소시 그린웨어의 선형 치수가 실질적으로 증가하여 총 체적 팽창이 발생하도록 선택됨을 특징으로 하는, 세라믹 매질의 제조방법.

청구항 6.

제4항 또는 제5항에 있어서, 압축 강도의 유지율이, 400 내지 800℃의 급작스런 온도 강하를 사용하는 혹독한 열 충격 시험에서, 85% 이상임을 특징으로 하는 세라믹 매질의 제조방법.

청구항 7.

제6항에 있어서, 압축 강도의 유지율이, 400 내지 800℃의 급작스런 온도 강하를 사용하는 혹독한 열 충격 시험에서, 98% 이상임을 특징으로 하는 세라믹 매질의 제조방법.

명세서

배경기술

본 발명은 세라믹 매질의 제조방법, 그리고, 열 순환을 반복할 때 물질 전달용으로 유용한 특정 매질에 관한 것이다. 개선된 매질이 유용한 분야의 중요한 예는, 열 재생 산화제(RTO)와 결부되는 경우이다. 열 순환되는 통상적인 매질은 열 순환되는 동안 체적 치수 변화를 겪으며, 특히 열 산화기 또는 기타 산업적 공정탑에서 매질의 하중으로부터 기인하는 정하중력, 또는 연마력하에서, 이러한 체적 치수변화로 인해 물리적 일체성의 약화 및 궁극적으로는 손실이 유도될 수 있다. 따라서, 열 순환되는 동안의 치수 변화에 덜 민감한 매질이 매우 유리하다.

통상적인 세라믹 매질이 갖는 또 다른 문제는, 이들은 본래부터 하소되는 동안 체적 변화가 크다는 점이다. 이러한 매질은 점토, 장석, 활석, 규회석, 지르콘 샌드 및 기타 무기물과 같은 적합한 세라믹 형성 원료를 혼합함으로써 통상적으로 제조된다. 이어서, 이러한 혼합물을 성형 가능한 혼합물로 형성시키고, 목적하는 세라믹 매질의 형태를 가지나 물리적 특성을 갖지 못한, 일명 "그린웨어(greenware)"를 형성시킨 다음, 그린웨어를 승온에서 하소시킴으로써 매질로 전환시킨다. 하소되는 동안, 성분들은 고체 상태, 액상 및 증기상 소결 메카니즘 조합과 상호작용하여, 목적하는 세라믹 물질을 형성한다. 문제는, 성형된 그린웨어를 하소시키는 경우 쉽사리 25 내지 35%에 달할 수 있는 치수 변화가 통상적으로 발생한다는 데 있다. 하소는 한정된 체적의 노에서 이루어진다. 따라서, 세라믹 생성물의 체적은, 투입되는 그린웨어 체적의 3/4 또는 2/3에 불과할 수 있다. 이로 인해, 공정이 매우 비효율적으로 된다.
예를 들면, JP 56109869는, 1000 내지 1300℃에서 열처리되는, 유리(SiO_2 68.5%, Al_2O_3 19.8%, Li_2O 3.7%, TiO_2 1.9%, ZrO_2 2.0% 및 P_2O_5 1.2%) 50 내지 95%, 카올린 점토 3 내지 30% 및 장석 2 내지 30%를 함유하는 혼합물을 기술한다.

본 발명에 이르러, 열 순환의 결과로서 세라믹의 체적이 변화하거나 물리적 특성이 불량해지는 일이 거의 없고 하소되는 동안 생성물 체적이 손실됨으로 인해 생산성이 저하되는 일이 거의 또는 전혀 없는 세라믹을 제공하는 제형 및 하소 공정이 개발되었다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 리티아 휘석 5 내지 60중량%, 바람직하게는 5 내지 20중량%, 및 기타 세라믹 형성 성분(이는, 이들 성분의 총 중량을 기준으로 하여, 점토 50 내지 95중량% 및 장석 5 내지 50중량%를 포함한다) 95 내지 40중량%, 바람직하게는 95 내지 80중량%를 포함하는 혼합물로부터 성형된 그린웨어를 하소시킴으로써 수득한, 선형 수축율이 하소되기 전 그린웨어의 치수보다 5% 미만, 바람직하게는 2.5% 미만인 세라믹 매질을 제공한다.

본 발명은 추가로, 세라믹 형성 성분들의 총 중량을 기준으로 하여, 리티아 휘석 5 내지 60중량%, 바람직하게는 5 내지 20중량% 및 기타 세라믹 형성 성분들(이들 기타 세라믹 형성 성분들의 총 중량을 기준으로 하여, 점토 50 내지 95중량%와 장석 5 내지 50중량%를 포함한다) 95 내지 40중량%, 바람직하게는 95 내지 80중량%를 포함하는 혼합물을 소정의 형태를 갖는 그린웨어로 성형하는 단계(a) 및 그린웨어를 하소시켜 세라믹 매질을 생성시키는 단계(b)를 포함하며,

당해 세라믹 형성 성분은 하소되는 동안 그린웨어의 선형 치수가 5% 미만, 보다 바람직하게는 2% 미만으로 감소되도록 선택됨을 특징으로 하는, 세라믹 매질의 제조방법을 추가로 포함한다.

특히 바람직한 혼합물은 리티아 휘석 5 내지 20중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 15중량% 및 기타 세라믹 형성 성분들(이들 기타 세라믹 형성 성분들의 총 중량을 기준으로 하여, 카올리나이트 점토 30 내지 95중량%, 바람직하게는 50 내지 95중량%와 장석 5 내지 70중량%, 바람직하게는 10 내지 50중량%를 포함한다) 95 내지 80중량%, 보다 바람직하게는 90 내지 85중량%를 포함한다.

리티아 휘석은 리튬 및 나트륨의 알루미노실리케이트의 혼합물인 천연 무기물이며, 통상적인 무기물 중의 두가지는 "쿤차이트" 및 "히데나이트"이다. 관용명은 "트리판"이다. 바람직한 지배적인 무기물은 리튬 알루미노실리케이트이고, 당해 무기물의 리튬 함량은 산화리튬으로서 측정된 바에 따르면 약 7.15 내지 7.75중량%이다.

점토는 일반적으로 알루미나 및 실리카의 혼합 혼합물이며, 카올린, 볼 클레이(ball clay), 내화 점토, 차이나 점토 등과 같은 물질을 포함한다. 바람직한 점토는 볼 클레이 및 내화 점토와 같은 고가소성 점토이다. 특히 바람직한 점토는 메틸렌 블루 지수(MBI)가 11 내지 13meq/100gm이다.

용어 "장석"은 알루미늄과 소다, 가성 칼리 및 석회와의 규산염을 기술하기 위해 본원에서 사용된다.

석영, 지르콘 샌드, 장석 점토, 몬모릴로나이트, 네펠린 시에나이트 등과 같은 기타 성분들이 또한 본 발명에 따르는 조성물에서 소량의 기타 세라믹 형성 성분으로 존재할 수 있으며, 이때 생성된 조성물은 상기 나타낸 치수 변화 요건을 충족시킨다.

본 발명의 세라믹 생성물을 생성하기 위해 함께 하소된 성분들은 바람직하게는 미세 분말 형태로 공급되며, 물 및/또는 압출 조제를 첨가함으로써 성형 가능한 혼합물로 제조된다. 형상화는 성형 공정에 의해 수행될 수 있지만, 초기 압출 공정에 의해 형태를 만든 다음, 압출 방향에 수직인 방향으로 목적하는 길이로 절단하는 것이 통상 경제적이다.

하소된 세라믹 매질의 겉보기 개방 다공도는, ASTM C-373에 의해 측정한 바에 따르면, 8체적% 미만, 바람직하게는 4체적% 미만이다. 흡수된 물의 양은, ASTM-C-373에 따르면, 4중량% 미만, 보다 바람직하게는 2중량% 미만이다.

세라믹 매질이 제조될 수 있는 방법은, 성분들을 물과 같은 혼합 매질과 혼합하는 단계 및 혼합물을 압출 또는 성형 등에 의해 목적하는 형태로 성형하여 그린웨어를 형성하는 단계 및 그린웨어를 일정 시간, 바람직하게는 수시간에 걸쳐서 회합된 물을 제거하기에 충분한 온도에서 건조시키는 단계를 포함한다. 이는 그린웨어의 약한 구조가 붕괴되지 않도록 하면서, 통상 약 120℃ 미만, 종종 약 70℃ 미만에서 수행하여 약 5시간 동안 지속시킨다. 이어서, 건조된 그린웨어를 승온, 예를 들면, 1100 내지 1300℃에서 하소시키는데, 약 3 내지 약 20시간에 걸쳐서 이러한 온도에 점차적으로 도달하며, 통상 1 내지 5시간 동안 유지시킨 다음, 주변 온도로 냉각시킨다.

본 발명의 세라믹 매질은 멀티플 쓰루 패시지(multiple through passage)를 갖는 일체식 형태일 수 있지만, 보다 적합하게는 매질이 링, 실린더, 구 및 펠릿 등과 같은 형태를 갖는 랜덤 또는 덤핑 팩킹 형태이다. 이러한 형태의 매질은 다수가 공간과 조화되도록 혼입되는 랜덤한 방식으로 열 교환 유닛에 배치된다.

본 발명에 따르는 세라믹 매질은, 800℃의 열 순환에 적용된 후에 통상 압축 강도의 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만만이 손실된다는 점에서 추가의 예기치 못한 이점을 갖는다. 실제로, 이들은 빈번하게 압축 강도가 증가되는 것으로 보인다.

바람직한 양태의 설명

본 발명은 이제 다음 실시예를 특정하게 참고로 하여 기술되며, 당해 실시예는 설명을 위해 제시될 뿐이지, 본 발명의 양태를 결코 제한하지 않는다.

실시예에 사용된 물질은 다음과 같다:

점토:

볼 클레이 - "고가소성" 점토로서 유니민 캄파니(Unimin Co.) 또는 케이.티.클레이 캄파니(K.T.Clay Co.)에 의해 공급된다. 각각의 경우, 메틸렌 블루 지수(MBI)가 약 11 내지 13meq/100gm이다. 당해 점토는 90중량% 이상이 10㎛보다 미세한 입자 크기를 갖는 분말 형태이다.

내화 점토 - 시다 하이츠 클레이 캄파니(Cedar Heights Clay Co.)에 의해 공급된다. 이의 MBI는 약 7 내지 8meq/100gm이고, 입자 크기가 0.5 내지 20㎛이며, 평균 입자 크기가 약 3 내지 4㎛이다.

리티아 휘석 :

리티아 휘석 농축물이 괄리아 캄파니(Gwalia Co.) 또는 탄탈륨 마이닝 캄파니(Tantalum Mining Co.)에 의해 분말 형태로 공급되며, 이의 입자 크기는 약 20 내지 200㎛의 범위이고, 평균 입자 크기가 약 85 내지 95㎛이고, 리튬 함량은 산화리튬으로서 측정된 바에 따르면 7.15 내지 7.75중량%이다.

기타 무기물:

장석

a) 산화물로서 측정된 바에 따르는 나트륨 및 칼륨의 총 함량이 10중량% 이상인, 10% 이상의 입자 크기가 40메쉬보다 굵고 70% 이상이 100메쉬보다 굵은 30메쉬 가공 등급.

b) 산화나트륨 함량이 6.5중량%이고 산화칼륨 함량이 약 4.1중량%인 200메쉬 나트륨 장석.

c) 장석 집성체.

d) 네펠린 시에나이트

실시예

실시예 1

당해 실시예에서 팩킹 매질 부재를 제조하기 위해 본 발명에 따르는 세라믹 조성물을 사용하여 수득한 비교적 낮은 수축율을 통상적인 세라믹 조성물을 사용하여 제조한 유사한 부재와 비교한다.

볼 클레이 3814gm(60중량%) 및 리티아 휘석 2542gm(40중량%)을 포함하는 조성물 뱃치를 제조하고 고강도 혼합기를 사용하여 2분 동안 혼합한다. 물(1300gm 또는 당해 조성물의 건조 중량을 기준으로 하여 20.45%)을 폴리에틸렌 글리콜 64gm와 함께 가하고, 추가로 2분 동안 계속 혼합하여, 압출 가능한 혼합물을 제조한다. 이어서, 이를 진공 탈기 수단이 장착된 단일 소규모 실험용 압출기내로 공급하고, 다이를 통해 압출시켜 소정 형태를 갖고 관통 구멍을 갖고 최대 치수가 약 53.3mm인 압출물을 제조한다. 이어서, 압출물을 조각 조각 절단하여, 하소처리될 세라믹 그린웨어 형태를 제조한다.

당해 그린웨어 형태를 110℃에서 4시간에 걸쳐서 건조시킨 다음, 건조기에 넣고 3℃/분의 가열 속도로 전기 가동되는 노에서 1225℃의 최대 온도에 도달할 때까지 하소시킨다. 이 온도를 1시간 동안 유지시킨 다음, 가열 속도에 상응하는 속도로 실온으로 냉각시킨다. 이어서, 하소된 형태를 5개 이상의 샘플에 대해 5개 이상의 위치에서 캘리퍼스로 측정하여 판독치의 평균을 내어 최대 치수를 따라 측정한다. 이어서, 상기 평균치를 압출되는 다이의 상응하는 치수의 정확한 측정치와 비교한다. 다이 치수는 53.264이다. 샘플의 평균 치수는 53.111mm 이므로, 선형 수축율은 0.33%에 불과하다.

비교용 기준을 제조하기 위해, 리티아 휘석 성분이 미세 나트륨 장석(a) , 장석 집성체(b) 및 네펠린 시에나이트(c)로 g 대 g 기준으로 대체된, 일련의 통상적인 조성물을 제조한다. 이들 3가지 뱃치를, 본 발명의 조성물과 정확하게 동일한 방법으로 혼합, 성형, 건조 및 하소시키며, 각각의 평균 최장 치수는 45.961mm, 47.457mm 및 44.160mm이다. 이들 각각의 선형 수축율은 13.78%, 10.97% 및 15.73%이다.

실시예 2

당해 실시예에서, 원판 형태와 최소 다공성을 갖는 샘플을 둘 이상의 하소 온도에서의 선형 치수 변화 %의 견지에서 평가한다.

내화 점토 240gm(80중량%) 및 리티아 휘석 60gm(20중량%)으로 이루어진 조성물 뱃치를 2분 동안 고강도 혼합기에서 혼합한 다음, 물(당해 뱃치의 건조 중량을 기준으로 하여 3%)을 첨가하고, 추가로 2분 동안 계속 혼합한다. 이로써 자유 유동형 분말이 제공되면, 이를 약 12,000psi(82.7×10^6 N/m^2)의 압력에서 수력학적 수동 프레스를 사용하여 직경이 25.4mm인 원판형으로 압착된다. 당해 원판을 110℃에서 4시간 이상 동안 건조시킨 다음, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 노 및 동일한 조건하에서 하소시킨다. 이러한 방식으로 제조된 6개의 원판의 평균 직경을 측정한 결과, 원판 직경이 사실상 평균 0.88% 팽창한 것으로 나타난다.

추가의 6개의 원판 세트를 동일한 뱃치로부터 정확하게 동일한 방식으로 제조하되, 노에서 도달하는 최대 온도는 1225℃ 대신 1150℃가 되도록 한다. 이 경우, 평균 선팽창율은 1.95%이다.

실시예 3

당해 실시예에서, 샘플은 장석 성분을 추가해서 제조하며, 또한 치수 변화에 미치는 영향을 평가하기 위해, 제조된 샘플의 다공성을 조사한다. 당해 측정은 2가지 상이한 하소 온도에서 수행한다.

볼 클레이 8.17kg(36중량%) 및 리티아 휘석 9.08kg(40중량%) 및 장석 5.45kg(24중량%)을 포함하는 조성물을 제조한다. 당해 조성물을 2분 동안 고강도 혼합기에서 혼합한 다음, 물 3.52kg(건조 중량을 기준으로 하여 15.5%)을 첨가하고, 추가로 2분 동안 계속 혼합한다. 이로써 압출 가능한 뱃치가 생성되면, 이를 12.7mm^2 다이가 장착된 것을 제외하고는 실시예 1에 사용된 바와 같은 압출기에 공급한다. 압출물을 15.24cm의 간격으로 절단하여 일련의 그린웨어를 제조한 다음, 이를 65.6℃에서 4시간 동안 건조시킨 다음, 측정한 평균 단면적(너비) 치수가 12.52mm이다.

건조된 그린웨어 바아의 분획을 최대 온도 1210℃로 하소시키고, 또 다른 분획을 최대 온도 1250℃로 하소시킨다. 각각의 경우, 실시예 1에 기술된 하소 조건 및 설비를 사용하되, 최대 온도만 상이하게 한다. 하소시킨 후, 1210℃에서 하소된 바아의 평균 너비 치수가 12.42mm이고, 보다 고온에서 하소시킨 바아의 경우, 상응하는 치수가 12.60mm이다. 따라서, 보다 저온에서 하소된 바아에 대한 변화 %가 0.811%(수축율)이고, 보다 높은 하소 온도에서 제조된 바아의 경우, 팽창율이 0.61%이다.

이어서, 이들 샘플을 ASTM C-373 수분 흡수 방법에서 기술된 방법을 사용하여 연속 기포 다공성을 측정한다. 이와 같이 수득된 수치는 보다 저온 및 고온에서 하소된 바아에 대해 각각 4.3% 및 6.6%이다. 리티아 휘석을 사용하지 않으면서 동일한 볼 클레이 및 장석 혼합물로부터 제조되고 다공성이 동일한 전형적인 세라믹 부재의 선형 수축율은 약 4 내지 8%이다. 이는, 본 발명에 따르는 세라믹 부재가 선행 기술의 생성물에 존재하는 유사한 범위의 다공성을 갖는 경우에도 하소시 낮은 치수 변화를 유지함을 나타낸다.

실시예 4

당해 실시예는 본 발명을 특징짓는 세라믹 조성물의 열 충격 내성 및 기타 물리적 파라미터를 평가한다.

실시예 3에서 사용된 바와 동일한 조성을 갖는 뱃치를 동일한 과정을 사용하여 구성하고, 동일한 방식으로 압출, 건조 및 하소시키되, 압출 다이는 직경이 85mm이고 다수의 삼각형 단면적 관통 구멍을 갖는 원통형 단면을 가지며, 하소 온도는 1210℃이고, 20시간에 걸쳐서 냉각시킨다. 이와 같이 수득된 하소된 피스를 X선 회절 분석법으로 분석하고 다공성, 밀도 및 압축 강도를 시험하여 측정한다.

물질 밀도 및 겉보기 다공성(ASTM C-373방법에 따라 측정)은 각각 2.15gm/cc 및 7.0%이다. X선 회절 분석 결과, 베타-리티아 휘석에 상응하는 유일한 주요 피크가 발견되는데, 이는 규산리튬알루미늄의 "팽창된" 형태이다. 직경이 12.7mm인 4개의 균일하게 이격되어 인접한 알루미나 구에 대해 지지된 수평 방향의 개별 피스에 대해 압축 강도를 측정하며, 하중은 평가시 당해 피스의 상부 중앙에 위치하는 다섯번째의 유사한 구에 배치한다. 하중 판독이 급격히 떨어지는 지점에서 불합격될 때까지 하중을 점차로 증가시킨다. 측정된 평균 압축 강도는 샘플 크기 10으로부터 75.36kg이고, 측정 그룹 내의 표준 편차는 15.89kg이다.

10개의 샘플 피스를 노에 배치하고 816℃로 가열한 다음, 이 온도에서 1시간 동안 유지시킨다. 이어서, 샘플 피스들을 신속하게 제거하고 실온의 물 속에 투입하며, 필수적으로 약 800℃의 온도에서 즉시 강하시킨다. 이들을 건조시킨 후, 상기한 바와 동일한 방식으로 압축 강도를 시험한다. 이때, 평균 압축 강도는 87.62kg이고, 표준 편차는 15.89kg이다. 열 순환의 결과로서 강도가 증가되는 것으로 통계학적으로 결론짓는 것이 안전하지 않을 수 있지만, 압축 강도가 더 이상 감소되지 않는다는 점은 분명하다.

실시예 5

본 실시예는 결론의 유효성을 확인하기 위해 약간 상이한 조건하에서 실시예 4를 필수적으로 반복한다.

조성물의 건조 중량을 기준으로 하여, 물을 15.65% 대신 14.2%의 함량으로 첨가하는 것만 상이하고, 동일한 비율로 혼합된 세라믹 성분들을 사용하여, 압출 가능한 조성물을 제조한다. 당해 혼합물을 동일한 압출기를 사용하여 압출시키되, 압출 다이의 형상이 다수의 삼각형 관통 구멍을 갖는 환에 상응한다는 점만이 상이하며, 직경이 약 68mm인 형태를 제공한다. 압출된 형태를 압출 방향에 대해 수직으로 절단하여, 다수의 세라믹 그린웨어 피스를 제공한 다음, 이를 실시예 4에 기술된 바와 동일한 조건하에 건조시킨다. 건조된 그린웨어 조각의 외부 직경은 직경의 최대 및 최소 치수를 기록하고 각각에 대한 평균치를 유도하고 이러한 결과를 5개의 무작위로 선택된 피스에 대해 평균을 냄으로써 결정한다. 수득된 평균치는 65.52mm이다.

그린웨어를 건조기에 놓고, 최대 온도 1210℃에 도달할 때까지 70℃/시의 속도로 온도가 상승하는 노에서 하소시킨다. 온도를 3시간 동안 이 수준으로 유지시킨 다음, 20시간에 걸쳐서 실온으로 냉각시킨다. 하소된 샘플의 직경을 그린웨어의 직경을 측정하는 방식과 동일한 방식으로 측정한다. 하소된 평균 직경은 65.44mm인데, 이는 평균 선형 수축율이 0.12%이고, 계산된 체적 수축율이 0.35%임을 나타낸다.

이러한 실험을 반복하면서, 동일한 그린웨어 샘플의 상이한 그룹을 동일한 장치에서 하소시키되, 가열 속도는 73℃/시이고 체류 시간 온도는 1230℃이다. 이어서, 이들 샘플을 동일하게 측정한 결과, 평균 직경이 65.01mm이다. 이는 선형 수축율 0.78% 및 계산된 체적 수축율 2.3%에 상응한다.

이들 하소된 샘플에 대해 실시예 4에 기술된 일반적인 방식으로 압축 강도 및 열 충격 내성을 시험한다. 하소된 피스의 평균 강도는 61.29kg이고, 1시간 동안 427℃로 유지시킨 다음, 실온의 물 속에 투입하면, 압축 강도가 82.63kg이다. 이러한 수치는 전술한 실시예로부터 알아낸 결과를 확인시켜 주는 것으로 보인다.

실시예 6

세라믹 분말 뱃치 3개를, 30메쉬 내화 점토, 20메쉬 장석 및 리티아 휘석 분말의 혼합물로서 제조한다. 본 실시예에서 "표준"으로도 지칭되는 뱃치 1은 내화 점토 408gm(60중량%) 및 장석 272gm(40중량%)로 구성된다. 11.8% 리티아 휘석으로도 지칭되는 뱃치 2는 내화 점토 408gm(60중량%), 장석 192gm(28.2중량%) 및 리티아 휘석 80gm(11.8중량%)로 구성된다. 17.6% 리티아 휘석으로도 지칭되는 뱃치 3은 내화 점토 408gm(60중량%), 장석 152gm(22.4중량%) 및 리티아 휘석 120gm(17.6중량%)로 구성된다.

각각의 뱃치에 대한 성분들을 1분 동안 고강도 혼합기에서 함께 혼합한다. 이어서, 탈이온수 120gm를 첨가하고(건조시 기준으로 17.65중량%), 물질이 균질 조도를 형성할 때까지 계속 혼합한다. 이어서, 각각의 뱃치 혼합물을 실험실 규모의 단일 나사송곳형 압출기로 공급하고, 단면적 치수가 16.5mm 및 13.5mm인 직사각형 다이를 통해 압출시킨다. 각각의 뱃치로부터 압출된 그린웨어를 압출 방향에 수직으로 25mm 길이로 절단한다. 그린웨어 부품을 완전히 건조시키고, 보다 긴 2개의 비절개 치수(너비)를 각각에 대해 측정한다. 이어서, 당해 부품들을 최대 온도 1170℃에 도달할 때까지 3℃/분의 속도로 하소시키고, 1170℃에서 2시간 동안 침지시킨다. 하소 후, 부품의 너비 치수를 다시 측정하고, 선형 수축율을 계산한다. 표준, 11.8% 리티아 휘석 및 17.6% 리티아 휘석에 대한 선형 수축율 %는 각각 2.35, 2.71 및 2.44이다. 이어서, 이들 샘플의 수분 흡수율을 측정한다(ASTM 표준 C-373). 표준, 11.8% 리티아 휘석 및 17.6% 리티아 휘석에 대한 수분 흡수율 %는 각각 6.03, 2.37 및 1.63이다. 이는, 비교적 동일한 선형 수축율에 대해, 리티아 휘석을 첨가하면 수분 흡수율이 감소됨을 보여준다.

몇가지 하소된 샘플을 700℃로 가열하고 실온의 물 19리터에서 급속 냉각시킴으로써 열 충격을 가한다. 열 충격을 가한 샘플의 강도를 열 충격을 가하지 않은 각각의 시험 조성물의 샘플의 강도와 비교하여 측정한다. 25mm 부품의 절단된 단부(압출 방향에 대해 수직임)를 편평하고 평행하게 기계 성형한다. 이어서, 샘플을 평행 스틸 판들 사이에 배치시키고 판을 25mm/분의 속도로 함께 충돌시키는 10,000kg 한계의 인스트론 하중 측정 장치를 사용하여 질화규소 구형 시트에 부착시킨, 각각의 피스의 압축 강도를 압출 방향으로 측정한다. 인스트론 장치에서의 하중 판독이 급격하게 떨어질 때 불합격이 발생하며, 최대 판독치가 압축 강도이다. 열처리되지 않은 표준, 11.8% 리티아 휘석 및 17.6% 리티아 휘석 샘플에 대한 평균 압축 강도는 각각 167MPa, 254MPa 및 272MPa이다. 표준, 11.8% 리티아 휘석 및 17.6% 리티아 휘석 샘플에 대한 급속 냉각된 샘플의 평균 압축 강도는 각각 137MPa, 215MPa 및 256MPa이다. 이는, 표준, 11.8% 리티아 휘석 및 17.6% 리티아 휘석 샘플에 대한 강도 유지율이 82%, 85% 및 95%임을 나타낸다.

실시예 7

세라믹 분말 혼합물 뱃치 3개를, 30메쉬 내화 점토, 50메쉬 장석 및 리티아 휘석 분말의 혼합물로서 제조한다. 본 실시예에서 "표준"으로도 지칭되는 뱃치 1은 내화 점토 408gm(60중량%) 및 장석 272gm(40중량%)로 구성된다. 5% 리티아 휘석으로도 지칭되는 뱃치 2는 내화 점토 30 387.6gm(57중량%), 장석 258.4gm(38중량%) 및 리티아 휘석 34gm(5중량%)로 구성된다. 20% 리티아 휘석으로도 지칭되는 뱃치 3은 내화 점토 30 326.4gm(48중량%), 장석 217.6gm(32중량%) 및 리티아 휘석 136gm(20중량%)로 구성된다.

표준 뱃치에 대한 성분들을 1분 동안 고강도 혼합기에서 함께 혼합한다. 이어서, 탈이온수 120gm를 첨가하고(건조시 기준으로 17.65중량%), 물질이 균질 조도를 형성할 때까지 계속 혼합한다. 이어서, 5% 리티아 휘석 및 20% 리티아 휘석 뱃치에 대해, 내화 점토 및 장석을 고강도 혼합기에서 1분 동안 함께 혼합한다. 리티아 휘석을 고전단 혼합기를 사용하여 물속에서 예비 분산시킨다. 이어서, 리티아 휘석 용액을 혼합기의 다른 성분 들에 가하고, 물질이 균질한 조도를 형성할 때까지 이들을 고강도 모드로 혼합한다.

각각의 뱃치 혼합물을 실험실 규모의 단일 나사송곳형 압출기로 공급하고, 단면적 치수가 16.5mm 및 13.5mm인 직사각형 다이를 통해 압출시킨다. 각각의 뱃치로부터 압출된 그린웨어를 압출 방향에 수직으로 25mm 길이로 절단한다. 그린웨어 부품을 완전히 건조시키고, 보다 긴 2개의 비절개 치수(너비)를 각각에 대해 측정한다. 이어서, 당해 부품들을 최대 온도 1140℃, 1170℃ 및 1200℃에 도달할 때까지 3℃/분의 속도로 하소시키고, 최대 온도에서 2시간 동안 침지시킨다. 하소 후, 부품의 너비 치수를 다시 측정하고, 선형 수축율을 계산한다. 1140℃에서 표준, 5% 리티아 휘석 및 20% 리티아 휘석에 대한 선형 수축율 %는 각각 3.72, 4.35 및 3.99이다. 1170℃에서 표준, 5% 리티아 휘석 및 20% 리티아 휘석에 대한 선형 수축율 %는 각각 4.13, 4.01 및 2.60이다. 1200℃에서 표준, 5% 리티아 휘석 및 20% 리티아 휘석에 대한 선형 수축율 %는 각각 4.27, 4.18 및 -3.46(선팽창)이다. 이는, 예비 분산된 20% 리티아 휘석이 1170℃ 및 1200℃에서 하소되는 경우 표준 하소체에 비해 선형 수축율이 감소됨을 나타낸다.

이어서, 이들 샘플의 수분 흡수율을 측정한다(ASTM 표준 C-373). 1140℃에서 표준, 5% 리티아 휘석 및 20% 리티아 휘석에 대한 수분 흡수율 %는 각각 4.97, 3.34 및 0.12이다. 1170℃에서 표준, 5% 리티아 휘석 및 20% 리티아 휘석에 대한 수분 흡수율 %는 각각 3.47, 0.81 및 0.03이다. 1200℃에서 표준, 5% 리티아 휘석 및 20% 리티아 휘석에 대한 수분 흡수율 %는 각각 2.63, 0.02 및 0.23이다. 이는, 리티아 휘석을 5% 및 20%의 농도로 예비분산 첨가하는 경우 표준 하소체에 비해 1140℃, 1170℃ 및 1200℃에서의 수분 흡수율이 감소됨을 나타낸다.

이러한 연구는, 예비 분산된 리티아 휘석을 5중량% 첨가하면서, 당해 하소체의 선형 수축율이 4.0 내지 4.5%일 수 있음을 보여준다. 이는 또한, 당해 하소체의 수분 흡수율이 1140℃에서 3.34%로부터 1170℃에서 0.81% 내지 1200℃에서 0.02%까지 하소 온도에 따라 조절될 수 있음을 보여준다.

이러한 연구는, 예비 분산된 리티아 휘석을 20중량% 첨가하면서, 당해 하소체의 수분 흡수율이 0.25 미만일 수 있음을 보여준다. 이는 또한, 당해 하소체의 선형 수축율이 1140℃에서 3.99%로부터 1170℃에서 2.60% 내지 1200℃에서 -3.46%(선팽창)까지 하소 온도에 따라 조절될 수 있음을 보여준다.