(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C04B 35/10
C04B 35/18
C04B 35/46
C04B 35/50

(45) 공고일자 1997년02월04일
(11) 공고번호 97-0001255

(21) 출원번호	특1988-0016429	(65) 공개번호	특1989-0015979
(22) 출원일자	1988년12월10일	(43) 공개일자	1989년11월27일

(30) 우선권주장 177,050 1988년04월04일 미국(US)

(71) 출원인 코닝 글라스 웍스 알프레드 엘. 마이클센
미합중국, 뉴욕 14831, 코닝 에프알-212, 설리반 파크

(72) 발명자 존 파울 데이
미합중국, 뉴욕, 빅 플래츠, 다벤포트로드 142
로버트 존 락커
미합중국, 뉴욕, 코닝, 노스로드 5

(74) 대리인 나영환, 윤동열, 안진석

심사관 : 정상섭 (책자공보 제4802호)

(54) 고온에서 낮은 열팽창율을 갖는 세라믹 제품 및 그 제조 방법

요약

내용없음

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

고온에서 낮은 열팽창율을 갖는 세라믹 제품 및 그 제조 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 512시간 동안 등은 열처리한, 종래 기술의 조성과 본 발명 조성인 티탄산염 고용체의 X-레이 회절 결과를 나타낸 막대그래프.

제2도는 1024시간 동안 열처리한, 종래 기술의 조성과 본 발명의 조성인 티탄산염 고용체의 X-레이 회절 결과를 나타낸 막대그래프.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 산화철을 첨가하여 알루미늄 티탄산염과 알루미늄 티탄산염-멀라이트 조성물을 고온 안정화시키는 것에 관한 것이다. 5중량% 이상 대략 25중량%인 산화철 알루미늄 티탄산염에 대해 고온에서 안정화 효과를 나타내는 것이 발견되었다. 이러한 효과는 종래의 안정화시도에서도 알려지지 않은 것이다.

알루미늄 티탄산염은 유체용 필터 특히 디젤 미립자 필터 및 종래 당기술분야에서 벌집 기판으로 알려진 일종의 촉매 변환기용 기판으로서 유용하게 이용될 수 있다. 또한, 알루미늄 티탄산염은 열충격내성과 고온사용성이 요구되는 경우에 유용하게 사용된다. 예를들면 온도차가 큰 조건하에서 사용되는 발포형 기판으로 유용하게 사용된다. 통상, 상기와 같은 구조체는 높은 열충격내성, 낮은 열팽창율, 높은 기계적 충격 성질을 필요로하는 가혹한 조건하에서 사용된다. 당업자들은 그들이 의도했던 조건하에서 장시간 이러한 성질들을 유지시킴으로써 많은 유용한 내화 물질들이 무용하게 되어버린다는 것을 인식해왔다. 일반적으로 이러한 조건하에서 처리된 세라믹 물질들은 통상적으로 결정상의 재배열이 일어나므로 요구되는 물리적, 화학적 성질이 손상된다. 결과적으로, 더 이상이 그 사용 의도에 적합하지 않은 무용지물이 되어버린다.

알루미늄 티탄산염을 주성분으로 하는 조성물에 회토류 산화물 및 산화철을 혼입시키면, 그 조성체에 소결 보조제로서 작용하는 결과적으로 고온 분해에 대한 안정성을 향상시킨다는 사실은 공지되어 있다. Fe_2TiO_5 가 Al_2TiO_5 와 고용체를 이룬다는 것은 알려져 있으나, 어떻게 안정화를 수행하는 가는 명확하게 규명되지 못하였다. 고용체는 소성중 형성되며 약 1400℃이상의 고온에서 촉진된다. 희토

류 산화물의 역할은 입자 성장에 영향을 주어 기계적 강도를 증가시키는 것이다.

극대량의 Fe_2O_3를 첨가하면 Al_2TiO_5 기질내에 결합될 수 있다는 것이 본 발명에서 발견되었다. 이어서 이 결합체를 압출하고 소결하여 벌집 구조을 형성시킨다.

이렇게 생성된 구조물은 종래에는 알지 못했던, 물리적 성질이 증진된 내열제품을 제조할 수 있게 한다.

미국 특허 제4,483,944호('944 특허)에는 산화철 0.5 내지 5% 및 희토류 산화물 0.5 내지 5%를 포함하는 알루미늄 티탄산염-멀라이트 세라믹 조성물이 기재되어 있다. '944 특허에서는 산화철 0.5 내지 5% 및 희토류 금속산화물 0.5 내지 5%가 존재하는 경우 소결 보조제로 작용하며 고온에서 노출되었을 때 $Al_2O_3 \cdot TiO_2$ 결정의 분해를 막는데 가장 바람직하다고 기재되어 있다.

미합중국 특허 제4,327,188호('188 특허)에는 알루미늄 티탄산염을 희토류 산화물 및 산화철 첨가제와 함께 사용하는 방법이 기재되어 있다. '188 특허에는 특정 첨가제를 2중량% 이상 첨가하는 경우 열팽창을 증가와 융점 감소로 인한 단점이 있다고 기재되어 있다.

알루미늄 티탄산염체의 열적성질과 수명기간 사이에 상대적 관계가 있다는 것은 당해 기술분야에 공지되어 왔다. 당 분야에 현존하는 난점은 첨가제를 가한 알루미늄 티탄산염체에 안정성을 부여하는 것이다. 목표는 1400℃ 이상의 온도에서 견디며 더 낮은 온도에서도 결정적 완전성을 유지할 수 있는 알루미늄 티탄산염체를 발견하는 것이었다. 이 몸체는 약 1000℃ 내지 1300℃ 사이의 온도에서 장기간 사용될 때에도 상당한 분해없이 견딜 수 있어야 한다. $Al_2O_3 \cdot TiO_2$가 상기 온도 범위내에 노출되면 코런덤과 루타일로 분해된다는 것은 당업자에게 공지된 사실이므로 상기와 같은 성질은 매우 중요한 것이다. 이러한 분해를 막기 위하여 알루미늄 티탄산염 상을 열적으로 안정화시키는 것이 필요하다.

따라서, 본 발명의 기본 목적은 알루미늄 티탄산염 함유체를 개선하여, 높은 기계적 강도와 낮은 선형 열팽창계수를 나타내고 1400℃ 근처의 온도에서 사용할 수 있으며, 1000℃~1300℃ 범위의 온도에 오랜시간 노출된 후에도 결정적 완전성을 유지할 수 있게 하는 것이다. 또한, 상기 몸체는 실온과 1000℃ 이상간의 온도 범위에서 치수안정성에 현저한 변화없이 반복된 순환이 가능하다.

상기 목적과 후술하는 다른 목적들을 필수적으로 5가지 기본성분, 즉 Al_2O_3, TiO_2, SiO2, 희토류 산화물(RE_2O_3), 산화철(Fe_2O_3)로 이루어진 세라믹 몸체에 의해 달성할 수 있다는 것이 발견되었다. 기본적으로, 이 몸체는 두 개의 결정상; 즉, 알루미늄 티탄산염(Al_2TiO_3)와 멀라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO2$)로 필수적으로 이루어진다. 그러나, Fe_2O_3와 TiO_2는 쉽게 반응하기 때문에, 본 발명물내에 존재하는 알루미늄 티산염상 중 적어도 일부는 실제로를 포함하는 고용체로 구성될 가능성이 있다. 이러한 고용체는 결정상의 X-ray 회절 패턴을 조사하면 쉽게 나타난다. 즉, 통상적인 알루미늄 티탄산염의 패턴이 전체적으로 존재하면서, d-간격과 강도가 다소 변경되게 된다. 따라서, 이하 알루미늄 티탄산염 고용체라는 표현은 알루미늄 티탄산염 함유 결정체를 일반적으로 규정하는데 사용될 것이다.

알루미나, 티타니아, 산화철을 결합시킨 몸체는 우수한 열분해 성질을 나타낸다.

그러나, 실제적으로 사용하는 조건에서는 우수한 열충격내성과 높은 기계적 강도가 필요시된다. 따라서 의도하는 조건에서 세라믹 몸체가 유용하도록 하려면, 강화 성분이 첨가되어야만 한다. 이 첨가제는 원하는 열적성질에 피해를 주지 않으면서 몸체의 강도를 강화할 수 있는 것이어야 한다. 본 발명은 이 문제를 해결하기 위해 희토류 산화물과 멀라이트를 사용할 것을 제안하였다.

본 발명의 조성물은 산화물 중량을 기준으로, SiO2 약 1.5-20%, RE_2O_3 0.1-5% Fe_2O_3 5-25%, Al_2O_3 35-75%, TiO_2 10-40%을 필수성분으로 포함하며, 이때 희토류 금속은 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Y, Sc 및 이들의 혼합로 구성된 군에서 선택된다. 바람직한 조성은 산화물을 기초로 한 중량%로 표현하여 필수적으로 SiO2 약 5-20%, RE_2O_3 0.1-5% Fe_2O_3 5-25%, Al_2O_3 40-65%, TiO_2 10-35%로 구성되며, 가장 바람직한 조성은 필수적으로 SiO2 10-20%, RE_2O_3 0.1-5% Fe_2O_3 8-25%, Al_2O_3 45-60%, TiO_2 15-30%로 이루어진다. Fe_2O_3의 양이 5%를 초과하면(예를 들면, 8% 이상), 알루미늄 티탄산염 결정에 원하는 열분해 내성이 부여된다: 즉, 알루미늄 티탄산염 결정을 안정화시킨다. 그러나 Fe_2O_3가 25%이상일 때는 1400℃ 근방의 온도에서 열변형과 제품의 실질적인 용융이 관찰되었다.

본 발명 범위의 철-알루미늄 산화물 또는 티탄산염 고용체는 30-75중량%의 알루미나, 20-65중량% 및 임의로 5 내지 25중량% 이상의 산화철티타니아를 필수성분으로 포함하며, 우수한 열 안정성을 나타낸다. 이 열안정성은 X레이 회절 패턴에 나타난다. 이 패턴은 고용체 분해 산물 Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2가 전체 화학양론적 분해량의 20% 이하인 것을 나타내었다. 이 몸체는 대략 1000℃ 내지 1300℃의 온도 범위에서 열처리된 것이다. 바람직한 고용체는 필수성분으로 알루미나 35-50중량%, 티타니아 40-42중량%, 산화철 8-25%를 포함한다. 가장 바람직한 고용체는 필수성분으로 알루미나 35 내지 50중량%, 티타니아 40 내지 42중량%, 산화철 15 내지 25중량%를 포함한다.

미분된 분말을 원하는 배열의 형상으로 만들기 위해 세라믹 기술분야에서 통상 사용되는 방법들이 본 발명의 조성물에도 사용될 수 있다. 이러한 방법들은 건식 압착법, 고온 압착법, 슬립 주조, 아이소스타시 압착법, 고온 아시소스타시 압착법 및 방출등을 포함한다. 예를들면, 본 발명의 물질이 유체용 필터나 촉매 변환기용 기판으로 사용되는 경우, 그들은 용이하게 벌집 구조로 압출될 수 있다.

통상, 약 1400-1650℃ 범위의 소결온도가 이용된다. 그렇지만 상당량의 소결 보조제의 사용, 배치의 일부로서 하소 또는 예비 반응된 클링커등의 사용, 배치재료의 신중한 선택등 세라믹 기술분야에 공지된 방법을 통하여 필요한 소성 온도를 낮출 수 있다. 그러나, 소성된 몸체가 장시간 노출되는 경

우는 몸체의 소결 온도이하의 온도도 포함되는 것으로 인식될 것이다. 소결중의 몸체의 수축률은 사용된 소성온도의 함수이다. 따라서, 연속적으로 몸체가 소결온도 이상의 온도에서 노출되면, 추가 수축이 일어나 몸체는 특정 분야에 사용할 수 없게 된다. 전형적으로 1400℃-1650℃ 온도 범위에서 소결된 본 발명 몸체의 수축률은 약 2-15%로서 증가함에 따라 수축률도 증가하게 된다.

본 발명품이 유체 필터용으로 또는 촉매 변환기용 기판으로 사용되는 경우, 몸체의 기공율과 기공의 크기가 중요시된다. 공지된 바와 같이 전체 기공율과 기공의 크기는 몸체의 소결 온도에 직접적으로 영향을 받는다. 즉, 더 높은 온도에서는 더 낮은 전체 기공율과 더 작은 평균 기공 크기가 나타난다. 예컨대, 1400℃에서 소결되었을 때 본 발명품내의 개방 기공율(open porosity)은 평균 약 30-50%이다: 반면에 1650℃로 소성하였을 때 평균치는 약 5-15%까지 감소한다. 평균 기공 크기는 약 1-15마이크론 사이이며 일반적으로 그 크기는 소결온도가 높을 수록 더 작아진다.

소결된 본 발명품을 현미경 검사하면 '944 특허 내용과 유사하게 결정 내부와 입자 경계면에 많은 수의 극미세 균열이 존재하는 것이 밝혀졌다. '944 특허에서 설명한 바와 같이 이 미세균열의 형태는 몸체를 열응력하에 항복시켜, 이로써 몸체에 우수한 열충격내성을 부여한다. 소결온도가 높을 수록 많은 미세균열이 나타난다.

X-레이 회절 분석으로부터, 본 발명의 미세구조는 알루미늄 티탄산염 고용체와 멀라이트 그리고 소량의 회토류 금속 산화물을 주성분으로 한다는 것을 알 수 있다. 현미경 검사에서는, 회토류 금속 산화물은 일반적으로 멀라이트 결정 및 알루미늄 티탄산염 고용체 결정의 입자경계를 따라 위치하는 것을 보여주고 있다.

회토류 금속 산화물은 고용체 결정에 대하여 입자성장 억제제로써 작용하는 것으로 추정된다. 이러한 작용은 본 발명 몸체가 고온에서 소성될 때 및/ 또는 연속적으로 고온에서 노출될 때 특히 유용하다. 일반적으로 알루미늄 티탄산염 고용체 결정은 온도가 증가할 때 크기가 성장하는 경향이 있다. X-레이 회절 분석과 전자 현미경 검사 결과, 알루미늄 티탄산염 고용체 결정함량은 약 25-90부피% 범위이며 멀라이트 결정함량은 약 5-70부피% 범위이고 나머지는 회퇴류 금속 산화물로 구성되어 있음이 조사되었다. 이 고용체의 바람직한 조성은 철-알루미늄 티탄산염 고용체 50-75부피%, 멀라이트 20-50부피%, 희토류 산화물 0.1-5부피%이다.

본 발명은 알루미늄 티탄산염을 주성분으로 하는 몸체를 제공하는 것으로서, 선형 열팽창 계수(25-800℃)가 -25×10^{-7} /℃ 내지 -25×10^{-7} /℃ 범위이고, 4점 굽힘 방법으로 측정한 파열계수(MOR)가 1000psi 내지 9000psi 범위이다.

결론적으로 본 발명은 사이클 당 약 200×10^{-4}%에 가까운 열싸이클링 성장 계수를 갖는 알루미늄 티탄산염계 세라믹 몸체이며 가장 바람직한 실시태양은 약 25×10^{-4}의 열싸이클링 성장계수를 나타낸다.

제1도와 2도는 각각 512 시간과 1024시간 동안 등온 열 처리한, 종래 기술의 조성물 및 본 발명 조성물인 티탄산염 고용체의 X-레이 회절 결과를 나타내고 있다. 종래 기술인 실시예 1, 2, 3에서는 1000℃ 내지 1300℃ 온도 범위에 노출된 알루미늄 티탄산염 몸체의 분해 결과를 나타낸다. 시험한 각 조성은 거의 1100℃에서 512시간 동안 시험되었을 때 최대 분해치를 나타내었다. 시험시간이 1024시간으로 증가되면 분해효과는 커지며, 알루미늄 티탄산염 몸체의 최대 분해치는 더 높고 더 낮은 온도 범위까지 확장된다. 분해율은 X-레이 회절에 의해 측정되었다. 표본이 열 분해될 때, X-레이 회절무늬는 Al_2O_3와 TiO_2의 현저한 피크를 나타낸다. 피크 아래의 면적은, 구성 분자인 티타니아와 알루미나로 분해된 알루미늄 티탄산염의 양에 비례한다.

제1도와 2도에 나타난 바와 같이 실시예 4, 5, 6 및 7에 구체화된 본 발명의 티탄산염 고용체 조성물은 같은 온도에서 실시예 1, 2, 3의 경우와 비교해 볼 때, 열분해에 대해 뛰어난 내열성을 나타낸다. 본 발명의 티탄산염 고용체 조성물은 분해율이 20%를 넘지 않는다.

표 1은 실시예들의 철-알루미늄 티탄산염 고용체상의 조성을 나타낸 것이다.

실시예 3 및 4는 매우 상이한 내열성을 나타내는데 이들 조성의 기본적 차이점은 산화철 농도가 증가되었다는 것이다.

표 1

농도(중량%)

실시예	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3
1	56.10	43.90	0.00
2	55.33	43.79	0.88
3	52.43	43.25	4.32
4	48.91	42.58	8.51
5	45.49	41.94	12.57
6	42.17	41.31	16.52
7	35.83	40.05	24.05

표 1의 조성물을 배치(batched)시키고, 소성하고 512 시간 및 1024 시간에서의 내열성 시험을 하였다. 열충격성은 열팽창계수에 비례한다. 따라서, 제1도와 2도로부터, 약 1000℃ 내지 1300℃ 온도 범위에서 열처리한 표본의 열충격내성은 실시예 4 내지 7의 조성물에 있어서 매우 증가되었음을 유추할 수 있다. 이것은 열팽창률이 크게 상승하지 않은 점으로부터 확인될 수 있다. 산화철이 25중량% 이상으로 너무 많으면 상기 몸체가 소성시에 슬럼프(slump)되는 원인이 되며, 때로 상기 몸체가 녹는 원인이 되기도 한다.

철-알루미늄 티탄산염 고용체 몸체의 열적 성질을 측정한 후, 이 몸체를 멀라이트, 희토류 산화물과 혼합하여 이 조성의 복합체 몸체가 바람직한 기계적 성질을 나타내는가를 검사하였다. 표 1의 실시예 4 내지 7에 나타난 배치된 표본을 희토류 산화물 및 멀라이트와 혼합시켰다. 바람직하게는, 멀라이트와 혼합시키기전 0.1 내지 5중량% 농도 범위의 란타늄과 네오디뮴의 질산염 혼합을 같은 희토류 산화물을 상기 티탄산염과 혼합시키고 희트류 산화물이 몸체내에서 소결 보조제와 입자 성장 억제제로서 작용하도록 소결한다. 희토류 및 멀리이트 철 티탄산염 몸체의 열적안정성이나 열 팽창성에 나쁜 영향을 끼치지 않는다.

수득된 세라믹 몸체는 우수한 열충격내성, 낮은 열 팽창율, 및 높은 기계적 경도를 나타낸다. 실시예 9 조성의 선형 열팽창 계수(CTE; 25-800℃)는 거의 21.1×10^{-7}/℃이고 실시예 12 조성은 거의 -25×10^{-7}/℃이다. 이 열팽창률 범위는 이 물질이 상기 온도범위에서 낮은 열팽창율을 갖는 것을 나타낸다. 실시예 4와 7에 같은 멀라이트, 희토류를 첨가하여 4점 굽힘 시험을 한 결과 MOR이 각각 1000psi 내지 9000psi 범위인 것으로 나타났다.

표 2는 고함량의 철-알루미늄 티탄산염 고용체, 멀라이트, 희토류 세라믹 몸체의 5/16인치 둥근단면 막대에 행한 4점 급힘 MOR 시험결과를 보여준다. 이들 조성은 중량% 기준으로 표 1의 실시예 3-7의 것과 유사하다.

[표 2]

실시예	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	RE_2O_3	MOR	CTEx10^{-7}/℃(25~800℃)
8	8.46	54.78	28.94	5.78	2.04	3010	-.7
9	8.46	45.89	27.27	16.34	2.04	4850	21.1
10	14.10	53.30	19.48	11.67	1.45	5820	—
11	14.10	56.37	20.05	8.02	1.46	3350	8.1
12	8.46	50.20	28.07	11.23	2.04	4250	-8.0

실시예 8-12에 나타난 멀라이트 상은 각각 30, 30, 50, 50, 30%였다. 상기 실시예들은 제1도와 2도에 나타난 실시예들과 유사하게, 열처리후 X-레이 희절로, 분석하면 분해가 작거나 없음을 볼 수 있다. 표 2의 모든 실시예들은 제1도 및 제2도의 종래 기술의 표본들보다 크게 개선된 것으로 나타났다. 실시예 8, 9, 11의 열팽창 계수는 제1도와 제2도의 실시예들보다 증가하기는 했으나 바람직한 열팽창 성질의 범위내에 포함된다.

표 3은 멀라이트와 희토류 산화물이 없는 표본에 파열계수(MOR)시험을 행한 결과이다. 이 조성은 중량%로 나타나 있으며 MOR값의 단위는 psi이다.

[표 3]

실시예	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MOR
13	52.43	43.25	4.32	154
14	48.91	42.58	8.51	142
15	42.17	41.31	16.52	183
16	35.83	40.12	24.06	269

멀라이트 희토류 산화물을 첨가함으로써 4점 굽힘 시험으로 측정한 기계강도에 큰 차이가 나타난다. 구성 산화물이 변화함에 따라 조성의 평균값이 변하기 때문에 표 2 및 표 3의 비교는 정확하지 않다. 그러나, 철 티탄산염의 범위가 충분히 넓기 때문에 이 범위내에서 기계적 강도값은 70 내지 80% 미만내에서 변화함을 알 수 있다. 이것은 조성의 변화가 몸체의 기계적 강도를 결정적으로 변화시키는 것은 아니라는 것을 의미한다. 1500℃ 이상의 높은 공정 온도에서 CTE는 -20×10/℃로 제한된다.

표 3의 MOR 측정치를 표 2의 실시예인 멀라이트, 희토류, 철 알루미늄 티탄산염에 의한 값과 비교해 보면, 거의 같은 고용체상에 대한 티탄산염 조성범위에 대하여 표2의 실시예는 측정강도가 바람직하고 결정적으로 증가(표 3과 비교할 때 200% 이상)했음을 나타낸다. 따라서 MOR 측정에서 알 수 있듯

이 멀라이트와 희토류 산화물을 고농도 철 티탄산염 몸체에 첨가하면 기계적 강도가 크게 증가한다.

후술하는 바와 같이, 상기 강도의 증가는 고농도 철 티탄산염 몸체의 열정성질을 크게 덜어뜨리지 않는다.

본 발명 조성물의 몸체 AlTiO, FeTiO, 희토류 및 멀라이트를 필수성분으로 포함한다. 이러한 조성의 잇점을 발휘하게 하는 몇 가지 혼합 방법이 당업자에게 알려져 있다. 표 4는 본 발명의 바람직한 실시양태의 조성을 보여주는 것이다.

[표 4]

성분	중량 백분율
Al_2O_3	56.13
SiO_2	13.90
TiO_2	20.35
Fe_2O_3	8.14
RE_2O_3	1.50

표 4의 조성물을 제조하는 바람직한 방법은 필수적으로 두단계의 공정으로 이루어진다. 첫번째 단계는 Al037중량%를 FeO(안료 등급이 적철광) 및 TiO와 혼합하는 것이다. 이 성분들의 입자 크기 분포는 바람직하게는 -100메시(149μ 직경이하)였다. 분말형 성분들을 리틀포드 혼합기에 넣고 5분간 혼합하였다. 이 물질을 심프슨 혼합-연만기로 옮기고 물 및 메틸 셀룰로오스 같은 유기 결합체와 결합시켜 혼합물의 덩어리를 형성시켰다. 물 첨가시 3중량%의 희토류 질산염 용액을 포함시켰다. 희토류 질산염은 각각 중량비 75/25의 La/Nd 질산염 용액이다. 이 희토류 성분은 생성된 몸체의 성질에 중대한 손실을 발생시킴이 없이 어느 한 단계에 임의로 첨가할 수 있다. 응집된 물질은 24시간 동안 공기 건조시키고 알루미나 용기에 옮기고 불연속 가마에 넣은후 1400℃로 6시간 소성하였다. 생성된 조성물은 필수적으로 FeTiO와 AlTiO 의 단일상 고용체로 이루어진다. 희토류 산화물은 기본적으로 입자경계에 존재하여 입자 성장 양태를 조절한다.

하소된 덩어리는 -100메시지로 연마하여 바람직한 중간 입자 크기가 약 40μ이 되게하였다. 초기에는, 응집된 덩어리를 조오 크러셔내에서 연마하고 계속해서 α-알루미나 연마 매개체로 볼밀 분쇄하였다. 볼밀 분쇄후 분말을 체로 쳐서 입자 크기를 측정하였다.

두번째 단계는 하소된 분말을 리틀포드 혼합기로 옮기고 나머지 성분들과 혼합시켜 표 4의 바람직한 조성물은 형성시켰다. Si014.10중량%와 Al012.14중량%의 추가 성분을 카올리나이트 점토 형태로 첨가하였다. 남아 있는 알루미나 7.00중량%를 α-알루미나 형태로 이단계에 첨가하여 알루미나가 56.13중량%인 전체 조성물을 제조하였다. 전체 혼합물을 리틀포드 혼합기에서 5분간 혼합하였다.

분말형 혼합물을 심프슨 혼합-연마기로 옮겨 가소시키고 당분야에 공지된 표준 압출 방식으로 압출시킨다. 유전성 건조기를 이용하여 세포형 용기에서 물을 제거시키고, 연속적으로 이 벌집 구조 단편을 약 1400℃ 내지 1650℃ 사이의 온도로 소성하였다.

본 발명의 조성물을 종래 기술의 조성물과 비교하기 위하여 표 5의 조성 및 상기 바람직한 방법을 따라 표본을 제조하였다.

[표 5]

성분	중량 백분율
Al_2O_3	59.29
SiO_2	13.68
TiO_2	21.28
Fe_2O_3	4.25
RE_2O_3	1.50

본 발명 조성인 표 4의 실시예와 종래의 철함량이 낮은 조성인 표 5의 실시예를 각각 1000℃, 1100℃, 1200℃로 1024, 537, 1024시간 등은 열처리하였다. 처리한 표본들을 X-레이 회절법에 의해 분석하여 고용체로부터 AlO와 TiO 로 분해된 정도를 조사하였다. 실시예 5의 조성물은 TiO와 AlO위치에 현저한 피크를 나타내었는 바, 이로부터 제1도 및 2도에 도시된 실시예 1, 2, 3에서 나타났던 바와 같이 상당량의 분해가 이루어졌음을 알 수 있다. 표 4의 실시예는 작은 피크를 나타내었는데 이는 분해율이 매우 작음을 나타낸다. 이 피크 높이는 제1도와 2도의 실시예 4에 나타난 분해율과 유사했다.

이 시험은 멀라이트와 희토류를 각각 또는 함께 FeTiO와 AlTiO 단일상 고용체에 첨가하여도 제1도 및 2도에 도시된 본발명 고용체의 우수한 성질을 저해하지 않는다는 것을 보여준다. 이렇게 수득한, 멀라이트와 회토류가 많이 함유된 생성체는 철이 풍부한 알루미늄 티탄산염 상에 의해 내열충격성이 강화되고, 멀라이트와 희토류 첨가에 의해 기계적 강도가 우수해진다. 본 발명 조성물의 몸체는 열팽창률 및 기계적 강도 성질의 손실없이 임계 온도 범위에서 견딜 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

주요 결정상으로서 철-알루미늄 티탄산염 고용체와, 멀라이트를 그리고, 소량의 희토류 금속 산화물 결정상을 포함하는 소결된 세라믹 몸체로서, 상기 몸체는 입자경계와 결정내에 미세균열을 나타내며 산화물 중량을 기준으로, SiO_2 1.5-20%, Fe_2O_3 〉5-25%, Al_2O_3 35-75%, TiO_2 10-40%, RE_2O_3 0.1-5% 필수성분으로 포함하는 소결된 세라믹 몸체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 결정상은 철-알루미늄 티탄산염 고용체 약 25-90부피%, 멀라이트 5-70부피% 및 나머지 부피%의 희토류 금속 산화물을 필수성분으로 포함하는 소결된 세라믹 몸체.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 고용체는 알루미나 30 내지 75중량/%, 티티니아 20 내지 65중량%, 산화철〉5 내지 25중량%를 필수성분으로 포함하는 것을 특징으로 하는 소결된 세라믹 몸체.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 고용체는 그 분해율이 화학양론적 전체 분해율의 20% 미만내로서 안정하며, 약 1000℃ 내지 1300℃ 온도 범위내에서의 분해생성물은 Al_2O_3, Fe_2O_3 및 TiO_2 인 것을 특징으로 하는 소결된 세라믹 몸체.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 희토류 산화물은 란타늄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 에르븀, 이테르븀, 이트륨, 스칸듐 및 이들의 결합물로 이루어진 구룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 소결된 세라믹 몸체.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 몸체의 열창계수는 -25×10^{-7} /℃(25-800℃) 사이의 값이고, 4점 굽힘 MOR이 1000psi 내지 9000psi 범위이며, 열사이클링 성장계수는 사이클당 200×10^{-4} % 미만인 것을 특징으로 하는 소결된 세라믹 몸체.

청구항 7

제1항 내지 제6항중 어느 한항에 있어서, 상기 몸체가 벌집 구조인 것을 특징으로 하는 소결된 세라믹 몸체.

청구항 8

하기(a) 내지 (c)로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 소결된 세라믹 몸체 : (a) 철-알루미늄 티탄산염 고용체 50 내지 75중량%, 멀라이트 20 내지 50중량%, 및 희토류 산화물 0.1 내지 5중량%, (b) 알루미나 35 내지 50중량%, 티타니아 40 내지 42중량%, 및 산화철 8 내지 25중량%, 및 (c) 알루미나 35 내지 50중량%, 티타니아 40 내지 42중량%, 및 산화철 15 내지 25중량%.

청구항 9

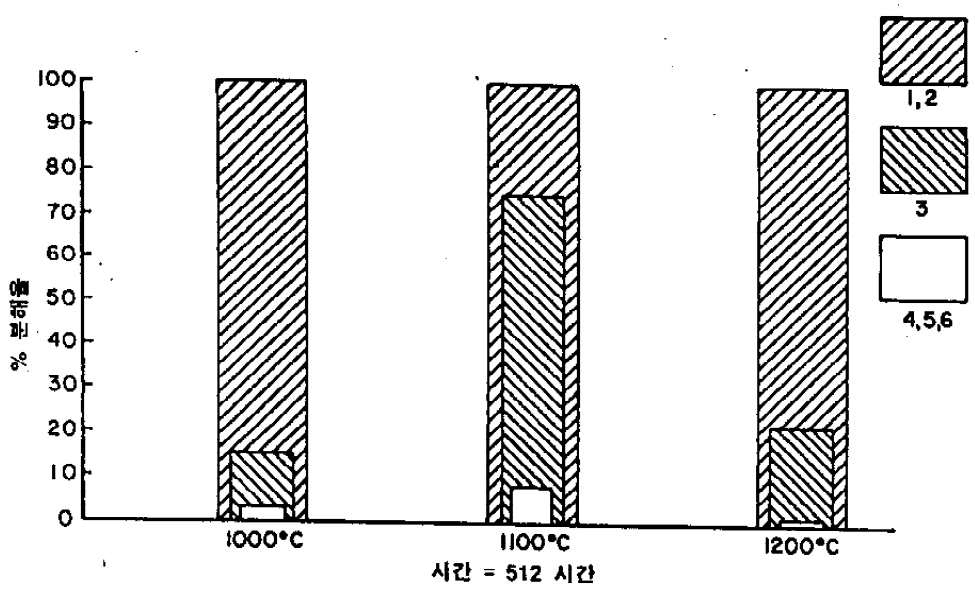
(a) Fe_2O_3, TiO_2, Al_2O_3의 혼합물을 단일상 고용체로 하소시키는 단계; (b)는 상기 고용체를 분말형으로 분쇄시키는 단계; (c) 소성단계전의 혼합물 또는 혼합단계의 분말에 희토류 산화물을 혼합시키는 단계; (d) 멀라이트와 상기 분말을 혼합하여 균질한 몸체를 형성시키는 단계; 및 (e) 상기 몸체를 소성시키는 단계로 필수적으로 구성되는 것을 특징으로 하는 소결된 세라믹 몸체의 제조방법.

청구항 10

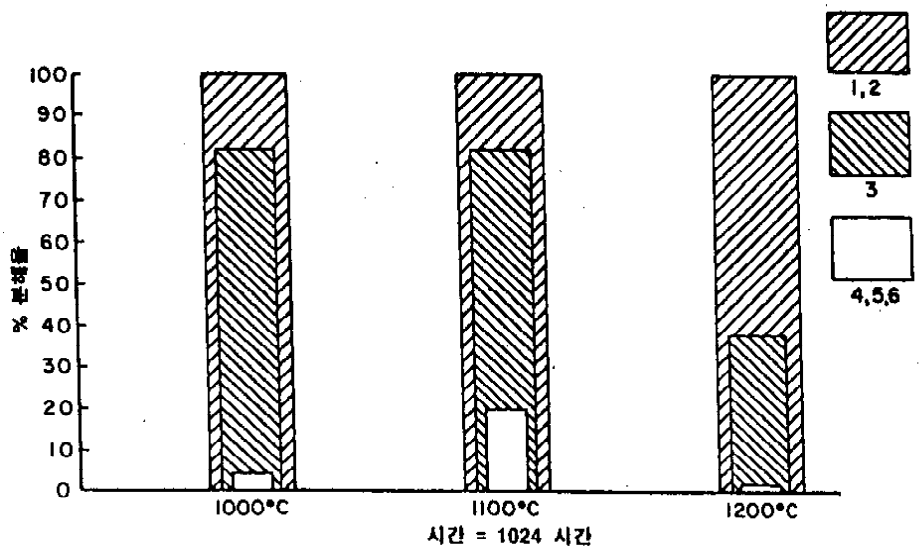
제9항에 있어서, 상기 희토류 산화물을 상기 하소 단계전에 첨가하는 것을 특징으로 하는 소결된 세라믹 몸체의 제조 방법.

도면

도면1


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
% 분해율
1000°C
1100°C
1200°C
시간 = 512 시간
1,2
3
4,5,6

도면2


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
% 분해율
1000°C
1100°C
1200°C
시간 = 1024 시간
1,2
3
4,5,6