



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월06일

(11) 등록번호 10-1425695

(24) 등록일자 2014년07월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 35/482 (2006.01) C04B 35/645 (2006.01)

C03B 17/06 (2006.01) C01G 25/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7019546

(22) 출원일자(국제) 2008년02월04일

심사청구일자 2012년11월28일

(85) 번역문제출일자 2009년09월18일

(65) 공개번호 10-2009-0115964

(43) 공개일자 2009년11월10일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/001463

(87) 국제공개번호 WO 2008/103235

국제공개일자 2008년08월28일

(30) 우선권주장

11/708,213 2007년02월20일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

W01984000030 A1

W02006073841 A1

전체 청구항 수 : 총 8 항

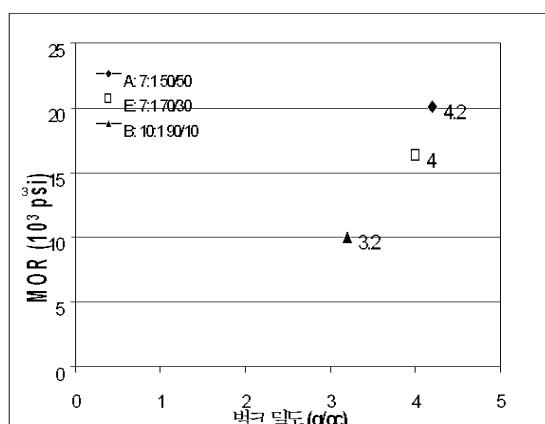
심사관 : 이지민

(54) 발명의 명칭 내화성 세라믹 조성물 및 이의 제조 방법

(57) 요 약

본 발명에서는 다중-모드(multi-modal)의 입자 크기 분포를 갖는 지르콘 조성물을 개시한다. 상기 다중-모드의 지르콘 조성물은 약 $3 \mu\text{m}$ 를 초과하는 평균 입자 크기를 갖는 조립 지르콘 조성물이 약 40 중량부를 초과하고, $3 \mu\text{m}$ 이하의 평균 입자 크기를 갖는 미세 지르콘 조성물을 약 60 중량부 미만으로 포함한다. 본 발명에서는 또한 상기 다중-모드의 지르콘 조성물을 포함하는 그린 바디 및 소성된 내화성 세라믹 바디를 제조하는 방법을 개시한다.

대 표 도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

- a) 40 중량부 초과의 조립(coarse) 지르콘 성분; 및
- b) 30 내지 60 중량부의 미세(fine) 지르콘 성분,

여기서 상기 조립 지르콘 성분은 $3 \mu\text{m}$ 초과 내지 $25 \mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기(median particle size)를 가지고, 상기 미세 지르콘 성분은 $3 \mu\text{m}$ 이하의 평균 입자 크기를 가짐,

을 포함하는 다중-모드(multi-modal)의 입자 크기 분포를 갖는 지르콘을 적어도 90 중량% 포함하는 조성물로 제조된 아이소파이프 제조용 그린바디.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 조성물은 이트륨 인산염을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 지르콘을 포함하는 그린바디.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 조성물은 티타늄, 철, 칼슘, 이트륨, 닉오븀, 네오디뮴, 또는 이들의 조합 중 적어도 하나의 산화물을 포함하는 소결 조제를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 그린바디.

청구항 4

청구항 1 또는 2에 있어서, 상기 조성물은

- a) $15 \mu\text{m}$ 를 초과하는 평균 입자 크기를 갖는 조립 지르콘 성분;
- b) $3 \mu\text{m}$ 미만의 평균 입자 크기를 갖는 미세 지르콘 성분; 및
- c) 상기 조립 지르콘 성분 및 상기 미세 지르콘 성분의 평균 입자 크기 사이의 평균 입자 크기를 갖는 중위(medium) 지르콘 성분;

의 세 가지 지르콘 입자 분포를 갖는 지르콘을 포함하는 것을 특징으로 하는 그린바디.

청구항 5

청구항 1의 그린바디를 소성(firing)하여 만들어진 세라믹 물품.

청구항 6

청구항 5에 있어서, 상기 세라믹 물품은 4.0 g/cc 를 초과하는 벌크 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 세라믹 물품.

청구항 7

삭제

청구항 8

청구항 5 또는 6에 있어서, 상기 세라믹 물품은 1180°C 의 온도에서 $1 \times 10^{-4} \text{ in/hr}$ 미만의 크리프 속도(creep rate)를 갖는 것을 특징으로 하는 세라믹 물품.

청구항 9

- a) 청구항 1의 그린바디를 제공하는 단계;
- b) 상기 그린바디를 아이소파이프 모양으로 성형하는 단계; 및
- c) 4.0 g/cc 를 초과하는 벌크 밀도를 갖는 세라믹 물품을 성형하기에 충분한 시간 및 온도에서 상기 아이소파이프 모양으로 소성하는 단계;

를 포함하는 세라믹 물품을 제조하는 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 내화성 세라믹 물질 및 퓨전 공정에 의한 시트 유리의 제조에 있어서 상기 물질의 사용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

상기 퓨전 공정은 시트 유리를 제조하는데 사용되는 기초적인 기술의 하나이고, 예를 들어 플로트 및 슬롯 드로우(slot draw)와 같은 대안적인 공정에 의하여 제조된 시트 유리와 비교하여 우수한 평면도 및 매끄러움을 보이는 표면을 가진 시트 유리를 제조할 수 있다. 결과적으로, 상기 퓨전 공정은 액정 디스플레이(LCDs)와 같은 발광 디스플레이의 제조에 사용되는 유리 기판의 제조에 유리하게 사용될 수 있음이 알려져 있다.

[0003]

상기 퓨전 공정, 구체적으로, 오버플로우 다운드로(overflow downdraw) 퓨전 공정은 용융 유리를 아이소파이프로 알려진 내화성 바디로 성형된 콜렉션 트로프(collection trough)로 제공하는 공급 파이프를 포함한다. 상기 오버플로우 다운드로 퓨전 공정동안, 용융 유리는 상기 공급 파이프로부터 상기 트로프로 이동하며, 그 이후에 양쪽면 모두에서 상기 트로프의 상부를 넘쳐, 따라서 아래로 흐르고, 그 이후에 상기 아이소파이프의 외부 표면을 따라 안쪽으로 흐르는 두 시트의 유리가 형성된다. 상기 아이소파이프의 바닥 또는 루트(root)에서 상기 두 시트가 만나고, 상기 두 시트는 단일 시트로 서로 융합된다. 상기 단일 시트는 그 이후에 상기 시트가 상기 루트로부터 연신되는 속도에 의하여 상기 시트의 두께를 조절하는 연신(drawing) 장비로 공급된다. 상기 연신 장비는 상기 루트의 하류(downstream)에 위치되어 상기 단일 시트가 냉각되고 상기 장비와 접촉되기 전에 경성(rigid)이 되도록 한다.

[0004]

상기 최종 유리 시트의 외부 표면은 상기 공정의 어떠한 부분 동안에도 상기 아이소파이프의 외부 표면의 어떠한 부분과도 접촉되지 않는다. 오히려, 상기 표면들은 단지 환경 분위기(ambient atmosphere)로 본다. 상기 최종 시트로 성형되는 두개의 반(the two half sheets) 시트의 내부 표면은 상기 아이소파이프와 접촉하나, 이들 내부 표면은 상기 아이소파이프의 루트에서 서로 융합되며, 따라서 상기 최종 시트의 바디에 묻힌다. 이런 방식으로, 상기 최종 시트의 외부 표면의 우수한 특성이 달성된다.

[0005]

상기 유리 성형 공정동안 아이소파이프의 치수 안정성은 제조 공정의 전체적인 성공뿐만 아니라 상기 제조된 유리 시트의 특성에도 영향을 준다. 상기 오버플로우 다운드로 퓨전 공정에서, 아이소파이프는 약 1,000 °C의 온도에 노출된다. 상기 온도에 노출되는 동안, 아이소파이프는 반드시 자체의 무게, 즉 상기 아이소파이프 내에 담겨있고 상기 아이소 파이프의 측면을 넘쳐 흐르는 상기 용융 유리의 중량, 및 연신되는 동안 상기 융합된 유리를 통하여 상기 아이소파이프로 다시 전달되는 일정의 장력(tensional force) 이상을 지탱해야한다.

[0006]

상업적 및 시장 요소들은 발광 디스플레이의 크기, 즉 시트 유리의 크기의 지속적인 증가를 요구한다. 생산되는 상기 시트 유리의 너비에 따라, 아이소파이프는 약 1.5 미터 이상의 길이를 지탱하지 못할 수 있다.

[0007]

이들 요구되는 조건을 견디기 위하여, 아이소파이프는 통상적으로 등방압적(isostatically)으로 프레싱(pressed)된 내화성 물질 블럭(blocks)으로부터 제조되어 왔다(그러므로 상기 명칭이 "아이소-파이프"임). 특히, 등방압적으로 프레싱된 지르콘 내화물질은 상기 퓨전 공정에서 아이소파이프를 형성하는데 사용되어 왔다. 통상적인 지르콘 내화물질은 ZrO_2 및 SiO_2 , 또는 등가적으로 $ZrSiO_4$, 및 소결 조제가 포함된다. 심지어 이러한 높은 수행능력의 물질을 사용하여도, 아이소파이프 물질은 변형되어 이들의 가용 수명을 제한하는 치수 변형을 일으킬 수 있다. 특히, 아이소파이프가 상기 파이프의 상기 지탱되지 않는 길이의 중간이 외부 지지된 단부(ends)의 높이 아래로 내려오는 휘어짐(sag)을 보인다.

- [0008] 그러므로, 치수 안정성 및 통상적인 아이소파이프 및 시트 유리를 제조하는 방법과 관련된 다른 단점을 처리하기 위한 요구가 존재한다. 이러한 요구 및 다른 요구들은 본 발명의 조성물 및 방법에 의하여 충족된다.
- 발명의 상세한 설명**
- [0009] 본 발명은 일측면에서, 예를 들어, 오버플로우 다운드로 퓨전 공정에 의하여 시트 유리의 제조에, 및 구체적으로 사용동안 휘어짐을 제어하기 위하여 설계된 아이소파이프에 사용될 수 있는 내화성 세라믹 물질과 관련된 것이다.
- [0010] 본 발명은 신규한 내화성 세라믹 조성물 및 제조방법의 사용을 통하여 적어도 상기 언급된 문제점의 일부를 해결한다.
- [0011] 제1측면은, 본 발명은 지르콘을 포함하는 조성물을 제공하고, 여기서 상기 지르콘은 다음을 포함하는 다중-모드 (multi-modal)의 입자 크기 분포를 갖는다: a) 조립(coarse) 지르콘 성분 약 40 중량부 초과, 및 b) 미세 지르콘 성분 약 60 중량부 미만, 여기서 상기 조립 지르콘 성분은 $3 \mu\text{m}$ 초과 내지 약 $25 \mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기 (median particle size)를 갖고, 상기 미세 지르콘 성분은 $3 \mu\text{m}$ 이하의 평균 입자 크기를 갖는다. 일정 구체예에서 조성물은 적어도 90 중량%의 지르콘을 포함하고, 일정구체예에서는 적어도 93 중량%, 일정구체예에서는 적어도 95 중량%의 지르콘을 포함한다.
- [0012] 본 발명의 제1측면의 일정 구체예에 따르면, 상기 조립 지르콘 성분은 약 $5 \mu\text{m}$ 내지 약 $25 \mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 갖는다.
- [0013] 본 발명의 제1측면의 일정 구체예에 따르면, 상기 조립 지르콘 성분은 약 $5 \mu\text{m}$ 내지 약 $9 \mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 갖는다.
- [0014] 본 발명의 제1측면의 일정 구체예에 따르면, 상기 미세 지르콘 성분은 약 $2.5 \mu\text{m}$ 미만의 평균 입자 크기를 갖는다.
- [0015] 본 발명의 제1측면의 일정 구체예에 따르면, 상기 조립 지르콘 성분의 평균 입자 크기 대 상기 미세 지르콘 성분의 평균 입자크기의 비는 약 5:1 내지 약 15: 1이다.
- [0016] 본 발명의 제1측면의 일정 구체예에 따르면, 상기 조성물은 이트륨 인산염(yttrium phosphate)를 더 포함한다.
- [0017] 본 발명의 제1 측면의 일정 구체예에 따르면, 상기 조성물은 하나 이상의 소결 조제(sintering aid)를 포함한다. 일정 구체예에서, 상기 소결 조제는 티타늄, 철, 칼슘, 이트륨, 니오븀, 네오디뮴, 또는 이들의 조합 중 하나 이상의 산화물을 포함한다.
- [0018] 본 발명의 제1측면의 일정 구체예에 따르면, 상기 조립 지르콘 성분 및 상기 미세 지르콘 성분은 실질적으로 균일하게 혼합된다.
- [0019] 본 발명의 제1측면의 일정 구체예에 따르면, 상기 조성물은 적어도 삼중(ternary) 지르콘 입자 크기 분포를 갖는다. 일정 구체예에서, 상기 조성물은 다음을 포함한다:
- [0020] a) 약 $15 \mu\text{m}$ 초과의 평균 입자 크기를 갖는 조립 지르콘 성분
- [0021] b) 약 $3 \mu\text{m}$ 미만의 평균 입자 크기를 갖는 미세 지르콘 성분, 및
- [0022] c) 상기 조립 지르콘 성분 및 상기 미세 지르콘 성분의 평균 입자 크기 사이의 평균 입자 크기를 갖는 중위 (medium) 지르콘 성분.
- [0023] 적어도 삼중 지르콘 입자 크기 분포를 갖는 본 발명의 일측면의 일정 구체예에 따르면, 상기 조립 지르콘 성분은 a) 약 $15 \mu\text{m}$ 내지 약 $25 \mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 갖고, 상기 미세 지르콘 성분은 b) 약 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 약 $2 \mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 갖는다.
- [0024] 본 발명의 제1측면의 일정 구체예에 따르면, 상기 조성물은 연속적인 입자 크기 분포를 갖는다.
- [0025] 본 발명의 제2측면은 본 발명의 제1측면에 따른 조성물(상기에서 개략적으로 설명되고 이하 더 자세히 설명될 제1측면의 다양한 구체예와 같은)로부터 만들어진 그린 바디(green body)이고, 여기서 상기 그린 바디는 등방압적(isostatically)으로 프레싱(pressed)된다.
- [0026] 본 발명의 제3측면은 본 발명의 제1측면에 따른 조성물(상기에서 개략적으로 설명되고 이하 더 자세히 설명될

제 1측면의 다양한 구체예와 같은)로부터 만들어진, 또는 본 발명의 제2측면에 따른 그린 바디로부터 만들어진 세라믹 물품이고, 여기서 상기 세라믹 물품은 소성된다.

[0027] 본 발명의 제3측면의 일정 구체예에 따르면, 상기 세라믹 물품은 약 4.0 g/cc를 초과하는 벌크 밀도(bulk density)를 갖는다. 일정 구체예에서, 상기 세라믹 물품은 약 4.5 g/cc를 초과하는 벌크 밀도를 갖는다.

[0028] 본 발명의 제3측면의 일정 구체예에 따르면, 상기 세라믹 물품은 표준 조건(standard conditions) 하에서 안정된 지르콘의 이론적 최대치의 약 50%를 초과하는 벌크 밀도를 갖는다.

[0029] 본 발명의 제3측면의 일정 구체예에 따르면, 상기 세라믹 물품은 표준 조건 하에서 안정된 지르콘의 이론적 최대치의 약 90 %를 초과하는 벌크 밀도를 갖는다.

[0030] 본 발명의 제3측면의 일정 구체예에 따르면, 상기 세라믹 물품은 약 1180 °C에서 측정될 때 약 1×10^{-4} in/hr 미만의 크리프(creep) 속도(rate)를 갖는다.

[0031] 본 발명의 제4측면은 하기의 단계를 포함하는 물품을 제조하는 방법이다:

a) 본 발명의 제1측면에 따른 조성물을 제공하는 단계; 및 그이후에

b) 상기 조성물을 원하는 모양으로 성형하는 단계.

[0034] 본 발명의 제4측면의 일정 구체예에 따르면, 단계 b)는 등방압적 프레싱 공정을 포함한다.

[0035] 본 발명의 제4측면의 일정 구체예에 따르면, 상기 방법은 약 4.0 g/cc를 초과하는 벌크 밀도를 갖는 물품을 성형하기에 충분한 시간 및 온도에서 원하는 모양으로 소성하는 단계를 더 포함한다.

[0036] 본 발명의 제4측면의 일정 구체예에 따르면, 상기 방법은 상기 조립 및/또는 미세 지르콘 입자 크기 분포 중 하나 이상에서 밀링(milling) 및/또는 연마(grinding)하는 단계를 더 포함한다.

[0037] 본 발명의 제4측면의 일정 구체예에 따르면, 상기 방법은 소성하는 단계 전에, 상기 조성물을 메틸 셀룰로스(methyl cellulose), 물, 글리세롤(glycerol), 또는 이들의 조합물 중 적어도 하나와 혼합하는 단계를 더 포함한다.

[0038] 소성하는 단계를 포함하는 본 발명의 제4측면의 일정 구체예에 따르면, 상기 소성하는 단계는 헬륨 또는 진공 분위기 하에서 수행된다.

[0039] 소성하는 단계를 포함하는 본 발명의 제4측면의 일정 구체예에 따르면, 상기 소성하는 단계는 적어도 약 1500 °C의 온도에서 적어도 약 6 시간 동안 수행된다.

[0040] 본 발명의 추가적인 측면 및 장점이 일부는 상세한 설명, 도면, 및 첨부되는 청구항에서 설명될 것이고, 일부는 상세한 설명으로부터 유추될 수 있거나 또는 본 발명의 실시에 의하여 알 수 있을 것이다. 이하에서 설명될 장점은 특히 첨부된 청구항에서 지적된 구성요소 및 조합의 수단에 의하여 인식되고 얻어질 것이다. 상기 일반적인 설명 및 이하 이어지는 상세한 설명은 단지 대표예 및 설명적인 것이지, 개시된 본 발명을 제한하는 것이 아님에 이해되어야 한다.

[0041] 본 발명은 이어지는 상세한 설명, 도면, 실시예, 및 청구항, 및 이의 이전 및 이후의 설명을 참고하여 보다 명백히 이해될 수 있을 것이다. 그러나, 본 발명의 조성물, 물품, 장치, 및 발명이 개시되고 설명되기 전에, 본 발명이 별도의 특징이 없다면 다양할 수 있는 개시된 특정 조성물, 물품, 장치, 및 방법에 제한되지 않음이 이해되어야 한다. 또한, 여기서 사용된 용어는 단지 특정 측면을 설명하기 위한 목적이지 제한하기 위함이 아님에 이해되어야 한다.

[0042] 본 발명의 다음 설명은 현재 알려진 측면에서 본 발명의 가능한 교시를 제공한다. 따라서, 당업자는 여기서 설명된 본 발명의 다양한 측면에서 본 발명의 유리한 결과를 얻으면서 많은 변화가 만들어질 수 있음을 인식할 것이고, 또한 그것이 명백할 것이다. 본 발명의 바람직한 일정 장점은 다른 특징을 이용하지 않고 본 발명의 특징의 일부를 선택함에 의하여 얻을 수 있음이 명백하다. 따라서, 당업자는 본 발명의 다양한 변형 및 변경이 가능하고 일정 환경에서 바람직할 수 있다는 것을 인식할 것이고, 이는 본 발명의 일부를 이룬다. 그러므로, 이어지는 상세한 설명은 본 발명의 원리의 설명으로서 제공되는 것이지, 본 발명을 제한하기 위함이 아니다.

[0043] 본 발명은 물질, 화합물, 조성물, 및 사용될 수 있는 성분, 함께 사용될 수 있는 성분, 준비에 사용될 수 있는 성분, 또는 개시된 방법 및 조성물의 생성물인 성분을 개시한다. 이를 및 다른 물질이 본 명세서에서 개시되고,

이들 물질의 조합, 부분집합, 상호작용, 그룹, 기타가 개시될 때, 이들 성분의 다양한 각각 및 집단의 조합 및 변경의 구체적인 참고는 명백히 개시되지 않더라도, 개시된 것으로 이해되어야 한다. 그러므로, 만일 치환기 A, B, 및 C의 집합 개시될 뿐만 아니라 치환기 D, E, 및 F의 집합 및 조합 측면의 실시예, A-D도 개시되고, 그러므로 각각이 개별적으로 및 집합이 고려된다. 그러므로, 이러한 실시예에서, 조합 A-E, A-F, B-D, B-E, B-F, C-D, C-E, 및 C-F 조합 각각이 구체적으로 생각되고, A, B, 및 C의 개시; D, E, 및 F의 개시; 및 예시 조합 A-D의 개시로부터 고려되어야 한다. 마찬가지로, 이들의 부분 집합 또는 조합이 또한 구체적으로 생각되고 개시된다. 그러므로, 예를 들어, A-E, B-F, 및 C-E의 부분집합이 A, B, 및 C의 개시; D, E, 및 F의 개시; 및 예시 조합 A-D의 개시로부터 구체적으로 생각되고 고려된다. 이러한 개념은 상기 조성물의 어떠한 성분 및 개시된 조성물을 제조하고 사용하는 방법의 어떠한 단계를 포함하는 개시의 모든 측면에 적용될 수 있으나, 이를 제한하는 것은 아니다. 그러므로, 만일 수행될 수 있는 다양한 추가적인 단계가 존재한다면, 이러한 추가적인 단계 각각은 상기 개시된 방법의 어떠한 구체적인 측면 또는 측면들의 조합과 수행될 수 있는 것으로 이해되고, 각각의 이러한 조합은 구체적으로 생각되고, 개시된 것으로 고려되어야 한다.

[0044] 본 상세한 설명 및 이어지는 청구항에서, 다수의 문구는 다음의 의미로 정의되는 것임을 참조한다:

[0045] 본 명세서에 사용되는 것으로서, 단수 형태의 "a", "an" 및 "the"는 문맥상 명백하게 다른 것을 지시하지 않는다면 다수의 대상을 포함한다. 그러므로, 예를 들어, "성분"은 문맥상 명확하게 다른 것을 지적하지 않는다면, 둘 이상의 이러한 성분을 갖는 면을 포함한다.

[0046] "선택적" 또는 "선택적으로"는 그 이후에 설명된 과정 또는 환경이 일어나거나 일어나지 않을 수 있다는 것, 및 상세한 설명이 상기 과정 또는 환경이 일어난 경우 및 일어나지 않은 경우를 포함한다는 것을 의미한다. 예를 들어, 상기 "선택적 성분"이라는 문구는 상기 성분이 존재하거나 존재하지 않을 수 있고, 상기 성분을 포함하거나 제외한 예 모두를 포함하는 것을 의미한다.

[0047] 범위는 "약" 하나의 특정 값으로부터, 및/또는 "약" 다른 특정값까지와 같이 본 명세서에서 표현될 수 있다. 이러한 범위가 표현된 경우, 다른 면은 하나의 특정 값으로부터 및/또는 다른 특정 값까지를 포함한다. 비슷하게, 선행사로 "약"의 사용에 의하여 값이 근사값으로 표현된 경우, 상기 특정값이 다른 측면을 형성할 수 있음이 이해되어야 한다. 상기 범위의 각각의 끝점은 상기 다른 끝점과 상당히 관련되며, 상기 다른 끝점과 독립적이라는 것이 또한 이해될 것이다.

[0048] 본 명세서에서 사용되는 것으로서, 성분의 "중량%(wt.%)" 또는 "중량 퍼센트" 또는 중량에 따른 퍼센트"는 만일 반대되는 구체적인 지적이 없다면, 상기 성분이 포함된 조성물의 전체 중량에 대한 상기 성분의 중량의 비 퍼센트로서 나타낸 것임을 의미한다.

[0049] 본 상세한 설명 및 최종 청구항에서 조성물 또는 물품의 특정 성분의 중량부,(parts by weight)라는 표현은 중량부로 표현된 조성물 또는 물품에서 상기 성분과 어떠한 다른 성분 사이의 중량 관계를 나타낸다. 그러므로, 2 중량부의 성분 X 및 5 중량부의 성분 Y를 포함하는 화합물에서, X 및 Y는 2:5의 중량비로 존재하고, 추가적인 성분이 상기 화합물에 포함되는지를 고려치 않은 비율로 나타내진다.

[0050] 본 명세서에 사용된 것으로서, "아이소파이프(isopipe)"라는 문구는 평면 유리를 제조하는 퓨전 공정에서 사용되는 전달 시스템으로 형성되는 일정 시트를 의미하고, 여기서 상기 전달 시스템의 적어도 일부분은 상기 전달 시스템을 만드는 배열 또는 성분의 수와 무관하게 퓨전 바로 전에 상기 유리와 접촉되게 된다.

[0051] 본 명세서에 사용된 것으로서, "기공(pore)" 또는 "기공들(pores)"이라는 문구는 내화성 물질의 입자(grain) 내(within) 및/또는 사이의 빈곳(vacancy) 또는 보이드(void)를 의미한다. 상기 "기공"은 빈곳 또는 보이드를 설명하기 위한 것이지 물질 내의 원자간의 공간을 설명하기 위한 것은 아니다.

[0052] 하기 미국 특허 및 공개된 출원은 다양한 조성물 및 시트 유리 제조를 위한 방법을 설명하고, 그 전체가 인용문 헌으로서 및 개시된 물질 및 내화성 세라믹의 형성, 아이소파이프, 및 시트 유리의 제조와 관련된 방법의 개시의 구체적인 목적을 위하여 본 명세서에 참고된다: 미국등록특허 제3,338,696호; 미국등록특허 제3,682,609호; 미국등록특허 제3,437,470호, 미국등록특허 제6,794,786호; 및 일본 공개특허 제11-246230호.

[0053] 상기 간단히 소개된 것처럼, 본 발명은 예를 들어 시트 유리의 제조에서 아이소파이프로서 사용될 수 있는 향상된 내화성 세라믹 바디를 제조하는 방법을 제공한다. 구체적으로, 본 발명은 향상된 지르콘 조성물 및 본 발명의 지르콘 조성물로부터 성형된 아이소파이프를 제공한다. 본 발명의 아이소파이프는 향상된 치수 안정성 및 시트 유리의 제조에 사용되는 통상적인 아이소파이프를 넘는 수명을 가질 수 있다.

- [0054] 상기 조성물, 내화성 바디, 및 본 발명의 방법이 아이소파이프 및 시트 유리의 제조와 관련하여 하기에 설명되지만, 동일 또는 유사한 조성물 및 방법이 치수적으로 안정한 내화성 물질이 요구되는 다른 적용에도 사용될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 본 발명이 제한되는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0055] 도면을 참고하면, 도 1은 예를 들어 오버플로우 다운드로 퓨전 공정에 의하여 시트 유리의 제조에 사용되는 통상적인 아이소파이프의 개략도를 도시한다. 통상적인 아이소파이프 및 시트 유리 제조 시스템은 용융 유리를 아이소파이프로 알려진 내화성 바디(13)로 형성된 수집 트로프(collection trough)(11)로 제공하는 공급 파이프(9)를 포함한다. 작동동안, 용융 유리는 양쪽 면 모두의 트로프의 상부를 넘쳐흘러 상기 공급 파이프로부터 상기 트로프로 흐를 수 있고, 아래로 및 그 이후에 상기 아이소파이프의 외부 표면을 따라 내부로 흐르는 두 시트의 유리를 형성한다. 상기 두 시트는 단일 시트로 서로 융합될 수 있는 상기 아이소파이프의 바닥 또는 루트(15)에서 만난다. 상기 단일 시트는 그 이후에 상기 루트로부터 시트가 인발되는 속도, 및 따라서 상기 시트의 두께를 제어하는 인발 장비(drawing equipment)로 공급된다(화살표 17로 표시되는). 상기 인발 장비는 통상적으로 상기 루트의 하류(downstream)에 위치되어 상기 형성된 시트 유리가 충분히 냉각되고 상기 장비와 접촉전에 경성(rigid)이 되게한다.
- [0056] 통상적인 아이소파이프는 미리 형성된(preformed), 상업적으로 사용가능한 지르콘 물질(페로 코포레이션, 펜 ян, 뉴욕, 미국(Ferro Corporation, Penn Yan, New York, USA)을 포함할 수 있다. 상업적으로 사용가능한 지르콘 물질은 입자 크기에 의하여 분류될 수 있고, 아이소파이프를 성형하는데 사용될 수 있다. 상기 통상적인 지르콘 물질은 아이소파이프와 같이 원하는 모양으로 성형될 수 있고, 소성되어 다결정 내화성 세라믹 바디를 제조할 수 있다. 이러한 내화성 세라믹 바디의 형성의 문제점은 크리프(creep)에 대해 내성인 고밀도(dense) 구조를 얻는 것이다. 여기서 사용된 것으로서, 크리프는 물질의 스트레스에 대한 움직임 또는 변형의 경향을 말한다. 이러한 변형은 상기 물질의 수율 또는 최대 강도 이하의 스트레스 수준에 장-기간의 노출의 결과로서 일어날 수 있고, 장 시간동안 열에 노출된 물질에서 더 클 수 있다. 예를 들어 아이소파이프와 같은 내화성 물질의 크리프 속도를 낮추는 것은 사용동안 덜 휘어지는 결과를 가져올 수 있다. 크리프 속도는 입자 경계 및/또는 삼중점(triple point)에서 다량의 기공을 갖는 내화성 물질과 같은 낮은 밀도 또는 높은 입자-경계 내화성 물질에서 가속될 수 있다.
- [0057] 크리프는 나바로-헤링 크리프(Nabarro-Herring creep)(입자(grains) 내에서 별크 확산으로 구동된 스트레스) 및/또는 코블 크리프(Cobble creep)(입자-경계 확산)과 같은 다양한 형태로 일어날 수 있다. 이론에 의하여 제한됨 없이, 나바로-헤링 크리프는 세라믹 입자 내 및/또는 사이와 같은 물질 내 기공의 농도 및 크기와 관련되고, 입자 크기에 비례할 수 있다. 세라믹 물질 입자 사이의 기공의 농도 및/또는 크기의 감소는 증가된 별크 밀도와 증가된 크리프 저항을 가져올 수 있다. 유사하게, 코블(Cobble) 크리프는 다결정 물질의 입자 경계를 따라 일어나는 질량 이동 현상과 관련될 수 있고, 입자 크기와 역상관 관계일 수 있다.
- [0058] 통상적인 지르콘 내화성 세라믹은 입자 경계, 그러므로 코블 크립을 최소화하기 위하여 큰 입자 크기를 갖는 지르콘 물질을 포함한다. 더 큰 입자 크기를 갖는 지르콘 물질의 사용은 코블 크립의 영향을 감소시킬 수 있으나, 동시에 상기 내화성 바디 내의 기공의 농도 및 크기의 증가를 초래할 수 있다. 이러한 기공의 농도 및 크기의 증가는 감소된 별크 밀도 및 감소된 아이소파이프의 강도를 초래할 수 있다.
- [0059] 통상적인 아이소파이프는 전형적으로 약 1 μm 내지 약 30 μm 의 입자 크기를 갖는 지르콘 물질을 사용하여 제조되고, 이들의 구조 내에 실질적으로 기공을 포함할 수 있다. 소결 조제는 통상적인 지르콘 물질로부터 아이소파이프의 성형 및 소성을 위하여 전형적으로 요구된다.
- [0060] 본 발명은 다중-모드의 입자 크기 분포를 갖는 지르콘 조성물 및 통상적인 지르콘 물질 보다 크리프 및 결과 변형에 더 저항성을 갖는 내화성 세라믹 조성물의 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 다중-모드의 입자 크기 분포를 갖는 지르콘 조성물은 더 적고 및/또는 더 작은 기공, 더 큰 별크 밀도, 및 더 높은 강도를 보이는 내화성 세라믹 물질을 제공한다.
- [0061] 다중-모드의 입자 크기 분포
- [0062] 본 발명의 상기 지르콘 조성물은 예를 들어, 이중, 삼중 또는 그 이상의 입자 크기 분포와 같은 적어도 2중 입자 크기 분포를 포함한다. 각 입자 크기 분포의 모드는 평균 입자 크기(median particle size)를 가질 수 있다. 또한, 상기 각 모드의 분포는 하나 또는 그 이상의 다른 모드와 겹칠 수 있다. 예를 들어, 이중 조성물은 2개의 모드를 포함할 수 있고, 여기서 상기 제1 및 제2 모드는 약 2 μm 및 약 15 μm 의 평균 입자 크기를 각각 갖는다. 각각의 모드의 개별 입자 크기의 분포 또는 범위는 겹칠 수 있다. 본 발명의 지르콘 조성물은 조립 입자 크기

성분 및 미세 입자 크기 성분을 포함할 수 있다. 상기 평균 입자 크기 및 각 성분의 양은 원하는 다공도, 벌크 밀도, 및 상기 조성물로부터 만들어진 내화성 세라믹 물품의 강도에 따라 다를 수 있다.

[0063] 일측면에서, 본 발명의 조성물은 3 μm 내지 약 25 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 조립 지르콘 성분 약 40 중량부 초과, 및 3 μm 이하의 평균 입자 크기를 갖는 미세 지르콘 성분 약 60 중량부 미만을 포함하는 이중 입자 크기 분포를 가진다.

[0064] 본 발명의 상기 조립 지르콘 성분을 다른 모드에 대하여 상기 이중 지르콘 조성물의 예를 들어 약 40.1, 41, 42, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 또는 99 중량부와 같이 약 40 중량부 초과 내지 약 100 중량부 미만을 포함할 수 있다. 상기 조립 지르콘 성분은 상기 이중 지르콘 조성물의 바람직하게는 예를 들어 약 40, 42, 44, 48, 50, 52, 55, 58, 60, 63, 65, 70, 75, 78, 79, 또는 80 중량부와 같이 약 40 내지 약 80 중량부, 보다 바람직하게는 예를 들어 약 40, 42, 44, 48, 50, 52, 55, 58, 또는 60 중량부와 같이 약 40 내지 60 중량부로 포함된다. 상기 조립 지르콘 성분은 예를 들어, 약 3.1, 3.4, 4, 5, 8, 10, 14, 17, 20, 23, 24, 또는 25 μm 와 같이 약 3 μm 초과 내지 약 25 μm 의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 상기 조립 지르콘 성분의 평균 입자 크기는 예를 들어, 3.01, 3.2, 3.4, 3.6, 3.8, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 9.5, 9.9, 또는 10 μm 와 같이 약 3 μm 초과 내지 약 10 μm 인 것이 바람직하고, 예를 들어 약 5.01, 5.2, 5.4, 5.6, 5.8, 6, 6.5, 6.8, 7.0, 7.4, 7.8, 8, 8.4, 8.8, 또는 9 μm 와 같이 약 5 μm 초과 내지 약 9 μm 인 것이 보다 바람직하다.

[0065] 본 발명의 상기 미세 지르콘 성분을 다른 모드에 대하여 상기 이중 지르콘 조성물의 예를 들어 약 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40 50, 55, 또는 59.5 중량부와 같이 0 초과 내지 약 60 중량부 미만을 포함할 수 있다. 상기 미세 지르콘 성분은 예를 들어 약 30, 30.5, 31, 33, 35, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 56, 58, 59, 59.5, 또는 60 중량부와 같이 약 30 내지 약 60 중량부를 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 예를 들어 약 40, 40.5, 42, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 56, 58, 59, 59.5, 또는 60 중량부와 같이 약 40 내지 약 60 중량부를 포함한다. 본 발명의 상기 미세 지르콘 성분은 예를 들어 약 3, 2.8, 2.8, 2.5, 2.1, 1.8, 1.5, 1.3, 1.0, 또는 0.9 μm 와 같이 약 3 μm 이하의 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 상기 미세 지르콘 성분의 평균 입자 크기는 예를 들어 약 0.5, 0.7, 0.9, 1.1, 1.3, 1.5, 1.7, 1.9, 2.1, 2.3, 또는 2.5 μm 와 같이 약 0.5 내지 약 2.5 μm 인 것이 바람직하고, 예를 들어 약 0.5, 0.7, 0.9, 1.1, 1.3, 또는 1.5 μm 와 같이 약 0.5 내지 약 1.5 μm 인 것이 보다 바람직하다.

[0066] 상기 조립 지르콘 성분 대 상기 미세 지르콘 성분의 입자 크기 비는 본 명세서에 나열된 입자 크기에 의하여 제공된 어떠한 비율일 수 있다. 상기 조립 지르콘 성분 대 상기 미세 지르콘 성분의 입자 크기 비는 예를 들어 약 5:1, 7:1, 9:1, 10:1, 12:1, 14:1, 또는 15:1과 같이 약 5:1 내지 약 15:1인 것이 바람직하고, 예를 들어 약 5:1, 6:1, 6.5:1, 7:1, 7.5:1, 8:1, 8.5:1, 9:1, 9.5:1, 10:1, 10.5:1, 또는 11:1과 같이 약 5:1 내지 11:1인 것이 보다 바람직하다.

[0067] 일구체예에서, 상기 이중 지르콘 조성물은 각각 약 20 μm 및 약 2 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 조립 및 미세 지르콘 성분을 포함한다. 본 구체예에서, 상기 조립 및 미세 지르콘 성분은 각각 상기 이중 지르콘 조성물의 약 90 및 약 10 중량부를 포함한다.

[0068] 다른 구체예에서, 상기 이중 지르콘 조성물은 각각 약 20 μm 및 약 2 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 조립 및 미세 지르콘 성분을 포함한다. 본 구체예에서, 상기 조립 및 미세 지르콘 성분은 각각 상기 이중 지르콘 조성물의 약 80 및 약 20 중량부를 포함한다.

[0069] 다른 구체예에서, 상기 이중 지르콘 조성물은 각각 약 7 μm 및 약 1 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 조립 및 미세 지르콘 성분을 포함한다. 본 구체예에서, 상기 조립 및 미세 지르콘 성분은 각각 상기 이중 지르콘 조성물의 약 70 및 약 30 중량부를 포함한다.

[0070] 다른 구체예에서, 상기 이중 지르콘 조성물은 각각 약 7 μm 및 약 1 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 조립 및 미세 지르콘 성분을 포함한다. 본 구체예에서, 상기 조립 및 미세 지르콘 성분은 각각 상기 이중 지르콘 조성물의 약 50 중량부를 포함한다.

[0071] 본 발명의 상기 지르콘 조성물은 예를 들어 3(삼중) 또는 4(사중) 모드와 같이 2개의 모두 이상을 포함한다. 일구체예에서, 본 발명의 조성물은 조립, 중간, 및 미세 입자 크기 지르콘 성분을 갖는 삼중 입자 크기 분포를 포함한다. 본 구체예에서, 상기 조립 지르콘 성분은 예를 들어 약 15.1, 15.5, 16, 18, 20, 21, 22, 24, 또는 25 μm 와 같이 약 15 μm 을 초과하는 평균입자 크기를 갖고; 상기 중간 지르콘 성분은 예를 들어 약 3, 3.5, 4, 5, 7, 9, 11, 13, 14, 또는 15 μm 와 같이 약 3 내지 약 15 μm 의 평균 입자 크기를 갖고; 상기 미세 지르콘 성분은

예를 들어 약 2.9, 2.8, 2.8, 2.5, 2.1, 1.8, 1.5, 1.3, 1.0, 또는 0.9 μm 와 같이 약 3 μm 미만의 입자크기를 갖는다. 삼중 또는 그 이상의 지르콘 조성물에서, 각각의 성분의 상대 중량부는 상기 지르콘 입자의 형태에 따라 다를 수 있다.

[0072] 각각의 성분 내의 입자 크기의 분포는 균일할 것을 요하지 않는다. 예를 들어, 삼중 지르콘 성분은 조립, 중간, 및 미세 입자 크기 지르콘 성분을 포함할 수 있다. 상기 조립 지르콘 성분은 약 15 μm 초과 내지 약 25 μm 의 입자 크기를 갖는 조립 성분 약 90 중량%, 및 약 25 μm 초과하는 입자 크기를 갖는 조립 성분 약 10 중량%인 분포를 포함할 수 있다. 상기 미세 지르콘 성분은 약 0.8 μm 초과 내지 약 1.6 μm 의 입자 크기를 갖는 미세 지르콘 성분 약 90 중량%, 및 약 1.6 μm 초과의 입자 크기를 갖는 미세 지르콘 성분 약 10 중량%의 분포를 포함할 수 있다.

[0073] 일구체예에서, 본 발명의 지르콘 조성물은 연속적인 분포를 가질 수 있고, 여기서 다중 모드는 실질적으로 균일한 분포를 초래한다. 이러한 연속적 분포 조성물에서, 개별 모드는 구분하기가 어려울 수 있다. 연속적 분포는 실질적으로 예를 들어 25 μm 와 같은 특정 값 이하의 모든 크기의 입자를 포함할 수 있고, 여기서 상기 입자의 부피 기여(volume contributions)는 효율적으로 충진된(packed) 혼합물을 가져온다.

[0074] 연속적 분포는 예를 들어 특정의 작은 입자 크기 미만, 이하, 초과, 또는 이상과 같이 하나의 경계에 둑인 실질적으로 허용오차 $\pm 2 \mu\text{m}$ 내의, 바람직하게는 $\pm 1 \mu\text{m}$ 모든 입자 크기로서 정의될 수 있다. 대표예에서, 연속적인 분포는 실질적으로 예를 들어 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 및 24 μm 와 같이 약 25 μm 미만의 모든 입자 크기를 포함하고, 여기서 상기 입자의 부피 기여는 효율적으로 충진되 혼합물을 가져온다.

지르콘 성분

[0075] 개별 지르콘 성분은 상업적으로 구입할 수 있거나(페로 코포레이션, 펜 앤, 뉴욕, 미국) 또는 예를 들어 상업적으로 이용가능한 지르콘 물질을 목적 평균 입자 크기로 연마함에 의하여 제조할 수 있다. 이러한 지르콘 성분은 원하는 평균 입자 크기 및 분포를 제공하는데 적합한 방법에 의하여 연마될 수 있다. 일구체예에서, 상업적으로 이용가능한 지르콘 물질은 이트리아-안정화된 지르코니아 연마 매체(media)로 볼-밀링되어 원하는 평균 입자 크기가 된다. 성분들은 만일 요구된다면 예를 들어 메탄올과 같은 용매에서 습식-연마(wet-grinding)에 의하여 더 연마될 수 있다.

[0076] 지르콘 성분의 입자 크기 분포는 연마의 형태 및 범위에 따라 다를 수 있다. 예를 들어, 약 2 μm 를 초과하는 평균 입자 크기로의 알맞은 연마는 넓은 입자 크기 분포를 제공할 수 있고, 그리고 약 1 μm 의 평균 입자 크기를 위한 연마는 좁은 입자 크기 분포를 제공할 수 있다.

[0077] 지르콘 물질은 또한 예를 들어 연마된 지르콘 성분의 체질(sieving)함에 의하여 하나 이상의 입자 크기 분류로 분류 및/또는 분리될 수 있다. 연마 및 입자 크기조절 기술은 당업자에게 알려져 있고, 적합한 지르콘 물질 및 연마 기술을 쉽게 선택할 수 있다.

다중-모드 지르콘 조성물

[0078] 본 발명의 지르콘 조성물 성분은 예를 들어 건조 혼합과 같은 일정의 적합한 방법에 의하여 혼합될 수 있다. 상기 지르콘 조성물의 성분은 균일하거나 실질적으로 균일하게 혼합되는 것이 바람직하다. 다수의 지르콘 성분의 균일한 혼합은 더 높은 별크 밀도 및 더 큰 강도를 갖는 세라믹 물품을 제공할 수 있다. 이러한 균일한 혼합은 통상적인 혼합 및 분산 기술을 사용하여 달성할 수 있다. 지르콘 성분의 혼합 및/또는 분산은 예를 들어 볼 밀, 어트리션 밀(attrition mill), 및/또는 해머 밀과 같은 고 전단력 믹서(high shear mixer)에 의하여 수행될 수 있다. 대표적 혼합 공정은 프로세살 인코포레이티드, 신시네티, 오하이오, 미국으로부터 입수 가능한 프로세살® 혼합기(Processall® mixer)로 수행될 수 있다. 예를 들어 프로세살 혼합기와 같은 고 전단력 믹서가 지르콘 성분의 균일한 혼합을 얻기위하여 바람직하다. 일구체예에서, 다수 지르콘 성분은 혼합되어 실질적으로 균일한 혼합물을 제공한다. 이러한 균일 혼합물은 예를 들어 조립, 중간, 및 미세 입자의 균일한 또는 실질적으로 균일한 분포를 포함할 수 있다. 다양한 혼합 및 분산 기술은 세라믹 및 미세 입자 산업에 알려져 있고, 당업자는 적합한 혼합 및/또는 분산 기술을 쉽게 선택할 수 있다.

[0079] 본 발명의 다중-모드의 지르콘 조성물은 통상적인 지르콘 물질에서 전형적으로 사용되는 소결 조제의 요구를 출이거나 제거할 수 있다. 일구체예에서, 상기 다중-모드의 지르콘 조성물은 소결 조제가 없거나, 실질적으로 없다. 본 구체예에서, 상기 조성물은 소결 조제가 약 3 중량% 미만, 바람직하게는 약 1중량% 미만, 더욱 바람직

하게는 약 0.1 중량% 미만을 포함하고, 및 가장 바람직하게는 소결 조제를 포함하지 않는다.

[0082] 일구체예에서, 상기 조성물은 적어도 하나의 소결 조제를 포함할 수 있다. 이러한 소결 조제는 예를 들어, 티타늄, 철, 칼슘, 이트륨, 니오븀, 네이디뮴, 유리 화합물, 또는 이들의 조합의 산화물과 같은 지르콘을 광화(mineralizing)하는 것이 가능한 일정 물질을 포함할 수 있다. 소결 조제는 또한 약 2 μm 미만의 평균 입자 크기를 갖는 지르콘 물질을 포함할 수 있다. 지르콘 소결 조제는 상기 다중-모드의 지르콘 입자 크기 분포의 상기 미세 지르콘 성분과 같거나 다를 수 있다. 존재하는 경우, 소결 조제는 예를 들어 약 0.1 내지 약 5 중량%, 또는 약 0.1, 0.2, 0.5, 0.9, 1, 1.3, 1.8, 2, 2.5, 3, 4, 또는 5 중량%와 같은 적합한 일정 량이 첨가될 수 있다. 대표예에서, 지르콘 조성물은 약 15 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 조립 지르콘 성분, 약 2.5 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 미세 지르콘 성분, 및 약 1 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 지르콘을 구비하는 소결 조제를 포함할 수 있다. 일구체예에서, 상기 조성물은 이산화 티탄 소결 조제를 포함한다. 특정 소결 조제의 사용 및 원하는 모양으로 조성물이 성형되는데 사용되는 조성물 및 방법의 특성에 따라 다르다. 소결 조제는 상업적으로 입수 가능하고(시그마-알드리치, 세인트 루이스, 미주리, 미국), 세라믹 업계에 알려져 있다. 당업자는 원하는 조성물 또는 세라믹 물품을 위한 적합한 소결 조제를 쉽게 선택할 수 있다.

[0083] 본 발명의 지르콘 조성물은 선택적으로 예를 들어 제노타임(xenotime)(이트륨 인산염(yttrium phosphate)과 같은 다른 세라믹을 더 포함할 수 있다. 이러한 세라믹은 추가된 강도를 줄 수 있고 및/또는 특정 물리적 특성을 원하는 대로 맞추는 것을 가능하게 할 수 있으나, 통상적으로 상당히 높은 비용 및 제조 및 형성 방법의 복잡성을 갖는다.

세라믹 물품의 성형 및 소성

[0084] 혼합 이후, 다중-모드의 지르콘 조성물을 예를 들어, 슬립 캐스팅(slip casting), 압출(extrusion), 등방압 프레싱, 및/또는 사출 성형과 같은 적합한 기술에 의하여 아이소파이프와 같은 일정의 원하는 형태의 그린 바디로 성형될 수 있다. 본 명세서에서 사용된 그린 바디는 성형된, 그러나 소성되지 않은 세라믹 물질을 포함한다. 사용된 구체적 성형 기술에 따라, 액체, 용매, 및/또는 성형 조제가 선택적으로 상기 다중-모드의 지르콘 조성물과 혼합되어 성형 공정을 용이하게 한다. 이러한 액체, 용매, 및/또는 성형 조제는, 만일 존재한다면, 상기 성형 공정을 용이하게 하기에 적합한 어떠한 물질이라도 포함할 수 있다. 일구체예에서, 상기 액체, 용매, 및/또는 성형 조제는, 만일 존재한다면, 메틸 셀룰로스(methyl cellulose), 물, 글리세롤(glycerol), 또는 이들의 조합 중 하나 이상을 포함한다. 상기 액체, 용매, 및/또는 성형 조제는 소성 공정 전, 또는 공정 동안에 제거될 수 있고, 또는 소성 이후의 물품에 남아있을 수 있다. 일구체예에서, 슬립 캐스팅 기술이 상기 다중-모드의 지르콘 조성물을 포함하는 높은 액체 함량의 혼합물을 원하는 모양으로 성형하는데 사용된다. 다른 일구체예에서, 압출 기술이 상기 다중-모드의 지르콘 조성물을 원하는 모양으로 성형하는데 사용된다. 다른 일구체예에서, 등방압 프레싱 기술이 건조 또는 실질적으로 건조한 다중-모드의 지르콘 조성물을 원하는 모양으로 성형하는데 사용된다. 등방압 프레싱 기술의 대표예에서, 예비 소성된 조성물에 선택적으로 주변 환경에서의 높은 압축도(degree of compaction)를 달성하기 위하여 태평 및/또는 진공 단계가 수행되고, 그 이후에 약 18,000 psi에서 약 5 내지 약 20 분 동안 등방압적 프레싱된다. 성형 기술은 세라믹 산업에 알려져 있고, 당업자는 원하는 세라믹 물품에 대한 적합한 성형 기술을 용이하게 선택하는 것이 가능하다.

[0085] 그 이후, 내화물질이 향후 발전될 수 있는 향상된 기술을 포함하는 현재 당업계에 알려진 기술에 따라 제조될 수 있다. 상기 내화 물질은 상기 조성물의 지르콘 성분의 적어도 일부를 소결(sinter)하기 위하여 소성(fired)될 수 있다. 소성 단계는 상기 성형된 그린 바디를 안정한 내화성 세라믹 바디로 성형하기에 적합한 시간 및 온도에서 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 일구체예에서, 상기 소성 단계는 약 1400 °C 내지 약 1650 °C의 온도에서 약 1 내지 약 48 시간동안 전기로(electrical furnace)에서 성형된 그린 바디를 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 다른 일구체예에서, 상기 소성 단계는 약 1400 °C 내지 약 1600 °C에서 약 2 내지 약 24 시간동안 전기로에서 상기 성형된 그린 바디를 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 소성 단계는 공기(air) 분위기, 헬륨과 같은 불활성 분위기, 또는 진공 하에서 수행될 수 있다. 내화성 세라믹의 소성 기술은 알려져 있으며, 당업자는 본 발명의 내화성 세라믹 조성물에 적합한 소성 단계를 용이하게 선택하고 수행할 수 있다.

소성된 내화성 세라믹 바디

[0086] 상기 조성물 및 본 발명의 방법으로부터 제조된 소성된 내화성 세라믹 바디는 낮은 다공도, 높은 벌크 밀도, 및 높은 크리프 저항을 보일 수 있다. 구체적 다중-모드의 지르콘 조성물, 혼합도, 성형 및 소성 기술에 따라, 본 발명에 따라 제조된 내화성 세라믹 바디는 약 2.3 g/cc, 3 g/cc, 4 g/cc, 4.5 g/cc, 또는 그 이상 보다 큰 벌크 밀도를 포함할 수 있다. 지르콘 제품의 이론적 최대 벌크 밀도는 약 4.65 g/cc이다. 그러므로, 예를 들어,

이론적 최대치의 50 %, 68 %, 75 %, 86 %, 90 %, 또는 96 %의 벌크 밀도 값을 달성하는 것이 가능하다.

[0089] 생성된 내화성 세라믹 바디의 강도 및 이의 크리프 및/또는 휘어짐(sag) 저항은 상기 내화성 세라믹 바디에 남아 있는 기공 공간의 양에 일부 영향을 받는다. 구조 내에 더 적은 기공 공간을 갖는 내화성 세라믹 바디는 더 큰 기공 공간 부피를 갖는 바디보다 일반적으로 더 큰 크리프 저항을 보일 것이다. 본 발명에 따라 제조된 지르콘 내화성 세라믹 바디는 약 25 % 미만, 약 12 % 미만, 약 10% 미만, 또는 약 3% 미만의 다공도 값을 가질 수 있다.

[0090] 내화성 세라믹 바디의 강도는 예를 들어, ASTM C158에 의하여 과열계수(modulus of rupture)(MOR)를 측정함에 의하여 확인할 수 있다. MOR은 테스트 샘플을 부서트리는데 요구되는 힘의 양을 말하고, 일반적으로 제곱 인치 당 파운드 힘(pounds of force per square inch)으로 표현된다. 본 발명에 따라 제조된 지르콘 내화성 세라믹 물품의 MOR은 약 10×10^3 psi 초과, 약 15×10^3 psi 초과, 또는 약 20×10^3 psi 초과일 수 있다. 이러한 높은 강도(MOR)는 작동동안 아이소파이프와 같은 물품에 증가된 크리프 저항을 제공한다.

[0091] 본 발명에 따라 제조된 내화성 세라믹 바디의 크리프 속도는 통상적인 지르콘 세라믹보다 실질적으로 더 낮을 수 있다. 더 낮은 크리프 속도가 이트륨 인산염과 같은 다른 세라믹 물질의 사용을 통하여 달성될 수 있으나, 이러한 물질은 전형적이고 실질적으로 더 비싸고, 따라서, 상업적으로 적합하지 않다. 일구체예에서, 본 발명에 따라 제조된 지르콘 내화성 세라믹 바디의 크리프 속도는 통상적 (아이소프레싱된) 지르콘 아이소파이프의 크리프 속도의 약 50 % 미만, 바람직하게는 약 25 % 미만일 수 있다.

[0092] 비록 본 발명의 몇가지 구체예가 첨부된 도면 및 상세한 설명에서 설명되었으나, 본 발명은 개시된 구체예에 제한되는 것이 아니라, 다양한 재배열, 변경, 및 치환이 이어지는 청구항에 의하여 설명되고 정의되는 본 발명의 사상을 벗어남 없이 가능함이 이해되어야 한다.

실시예

[0097] 본 발명의 원리의 추가적인 설명을 위하여, 이어지는 실시예가 당업자에게 어떻게 청구된 물품, 장치, 및 방법이 만들어지고 평가되는지의 완벽한 개시 및 설명을 제공하기 위하여 설명된다. 이하 실시예는 본 발명의 순수한 대표예일 뿐이지, 본 발명자가 발명으로서 간주하는 것의 범위를 제한하기 위함이 아니다. 숫자(예를 들어, 양(amounts), 온도, 등)에 대하여 정확성을 보장하기 위하여 노력하였으나; 일정 오류 및 편차가 있을 수 있다. 다른 지시가 없다면, 온도는 °C 또는 주변 온도이고, 압력은 대기압 또는 대기압에 가까운 것이다. 제품 품질 및 성능의 최적화를 위하여 사용될 수 있는 공정 조건의 다양한 변형 및 조합이 존재한다. 단지 합리적이고 일반적인 대표예가 이러한 공정 조건을 최적화하기 위하여 요구될 것이다.

실시예 1- 압출성형된 지르콘 블럭의 제조

[0099] 첫번째 실시예에서, 압출 성형된 지르콘 블럭 시리즈가 준비되고 분석되었다. 각각의 실험을 위하여, 지르콘의 조립 및 미세 입자 크기 부분이 이트리아-안정화 지르코니아 연마 매체를 갖는 볼-밀링 지르콘(페로코포레이션, 펜 앤, 뉴욕, 미국)에 의하여 제조되었다. 미세입자 크기 부분은 추가적으로 메탄올에서 원하는 평균 크기로 습식-분쇄되었다(아래 표 1에서 나타난 것처럼). 입자 크기 분포는 알콜 용액에서 분산되고 초음파 처리된 지르콘 입자를 갖는 마이크로메리틱스(Micromeritics®) 마이크로트랙 분석기를 사용하여 결정되었다. 다공도, 기공 부피, 및 밀도 측정은 마이크로메리틱스 오토포어 IV 수은 침투 포로시미터(Micromeritics Autopore IV mercury intrusion porosimeter)를 사용하여 수행되었다. 과열계수(MOR)은 ASTM C158에 따라 거의 $0.5 \times 1.0 \times 6.4$ cm의 샘플 블럭에서 결정되었다.

[0100] 각 샘플에 대한 조립 및 미세 입자 크기 부분은 그 이후에 1-3 중량% 메토셀®(Methocel®) 히드록시프로필 메틸 셀룰로스(다우 케미칼 컴퍼니, 미들랜드, 미시간, 미국)와 건조 혼합되고, 섞였고, 물 및 1-2 중량% 글리세롤(시그마-알드리치, 세인트 루이스, 미주리, 미국)와 멀드(mulled)되었다. 결과 물질은 그 이후에 압출성형되었고 1600 °C에서 소성되었다.

표 1

[0101]

이중 지르콘 샘플

배치 조성물	A	B	C	D	E	대조군(control)
조립: 미세 평균 입자 크기 비	7:1	10:1	10:1	10:1	7:1	N/A
조립: 미세 평균 입자 크기, μm	7, 1	20, 2	20, 2	20, 2	7, 1	5
중량% 입자 크기, 조립/미세	50/50	90/10	80/20	50/50	70/30	N/A
기공 부피, cc/g	0.0049	-	0.0737	-	0.03	-
% 다공도	2	-	25.7	-	11.5	21.5
별크 밀도, g/cc	4.2	3.2	3.5	3.2	4	3.5
골격 밀도(skeletal density), g/cc	4.3	-	4.7	-	4.5	4.5
파열계수, $\text{psi}/10^3$	20.11	10	-	-	16.29	-

[0102]

도 1의 샘플들은 소성된 지르콘 물품의 별크 밀도에 입자크기가 미치는 영향을 설명하기 위하여 다양한 비율 및 입자 크기로 제조되었다. 상기 대조 샘플은 5 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 상업적으로 이용가능한 지르콘 물질을 나타낸다. 상기 대조 물질은 이중 입자 크기 분포를 가지지 않았다. 50/50 중량%에서 7:1의 입자 크기 비를 갖는 샘플 A는 약 4.2 g/cc의 별크 밀도 및 약 2 %의 다공도를 보였다. 90/10 및 80/20 중량% 비에서 10:1의 입자 크기 비를 갖는 샘플(A 및 B)는 각각 3.2 및 3.5의 별크 밀도 값을 보였다. 도 2는 20,000 psi에서 샘플 A, B, 및 E의 강도(파열계수)를 나타낸다. 샘플 A, B, C, 및 D에 대한 주사 전자 현미경 사진이 도 3에 묘사되었다. 상기 현미경 사진은 본 발명의 이중 지르콘 조성물에서 얻을 수 있는 향상된 충진 밀도를 나타낸다.

[0103]

실시예 2- 크리프 속도의 결정

[0104]

두번째 실시예에서, 실시예 1에서 제조된 것과 같은 소성된 지르콘 블력이 크리프에 대하여 100시간 동안 1,180 °C에서 1,000 psi의 압력 하에서 테스트되었다. 크리프 속도는 통상적인 지르콘(아이소프레싱된) 아이소파이프의 크리프 속도로 표준화되었다. 자세하게는 하기의 표 2에서 상기의 결과는 본 발명에 따라 제조된 지르콘 물품이 상업적 지르콘 아이소파이프의 크리프 속도보다 4배 낮은 크리프 속도를 보일 수 있음을 설명한다.

표 2

[0105]

지르콘 블력의 표준화된 크리프 속도

샘플	온도, °C	크리프 속도, ($\times 10^{-6}$) in/hour	표준화된 크리프 속도
F(지르콘 7: 1 입자 크기 비, 50/50 중량% 비)	1,180	66	0.25
G(지르콘 7:1 입자 크기 비, 50/50 중량% 비)	1,180	72	0.25
J(통상적 지르콘 아이소파이프)	1,187	256	1

[0106]

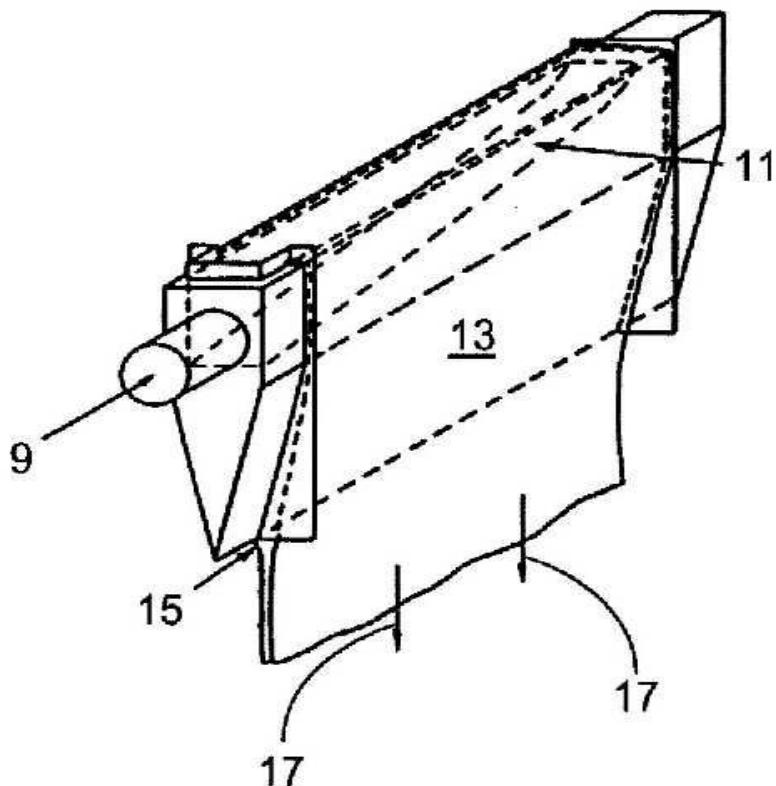
다양한 수정에 및 변형예가 본 명세서에서 설명된 상기 조성물, 물품, 장치, 및 방법으로부터 만들어 질 수 있다. 본 명세서에서 설명된 상기 조성물, 물품, 장치, 및 방법의 다른 구체예는 본 명세서에서 개시된 상기 조성물, 물품, 장치, 및 방법의 상세한 설명 및 실시예의 고려로부터 명백할 것이다. 상기 상세한 설명 및 실시예는 대표예로서 간주되어야 한다.

도면의 간단한 설명

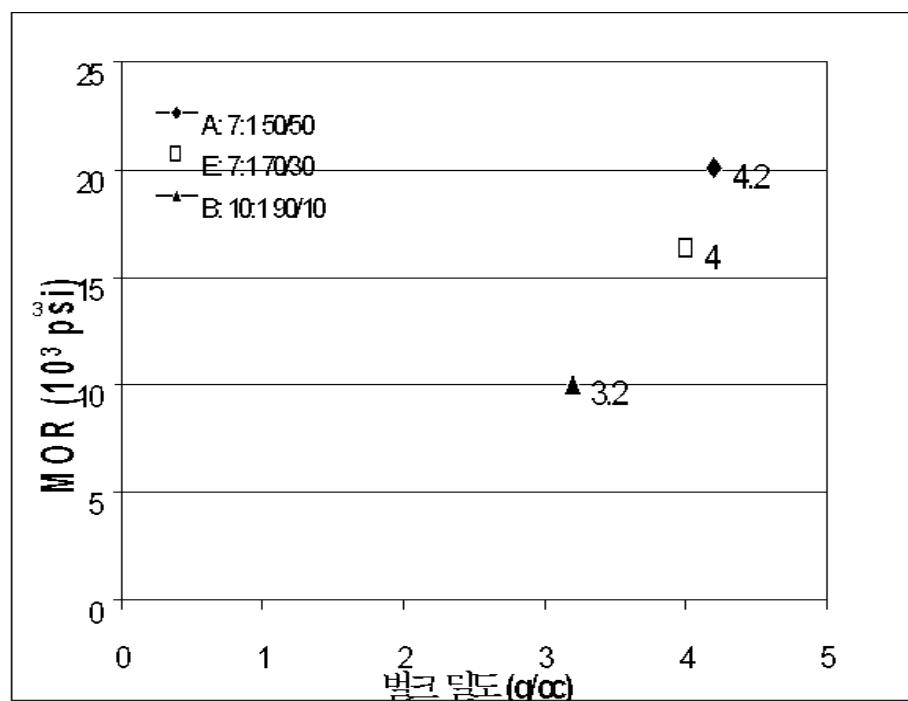
- [0093] 본 명세서에서 병합되고 일부를 이루는 첨부된 도면은 본 발명의 일정 구체예를 도시하고, 상세한 설명과 함께, 본 발명의 원리를 제한없이 설명하기 위하여 제공된다. 동일한 번호는 도면에 걸쳐 동일한 구성요소를 나타낸다.
- [0094] 도 1은 본 발명의 일구체예에 따른 시트 유리를 만들기 위한 오버 플로우 다운드로 퓨전 공정에 사용되는 아이 소파이프의 대표적 구조를 도시한 개략적 도해이다.
- [0095] 도 2는 별크 밀도의 함수로서의 지르콘 조성물의 강도를 나타낸 그래프이다.
- [0096] 도 3은 지르콘 조성물의 소성된 미세구조 상에 입자 크기가 미치는 영향을 나타내는 다양한 지르콘 조성물로부터 주사 전자 현미경(scanning electron microscope)(SEM) 이미지를 묘사한 것이다. 상기 이미지는 (A) 7:1 입자 크기 비의 50 중량%/50 중량% 혼합물; (B) 10:1 입자 크기 비의 90 중량%/10중량% 혼합물; (C) 10:1 입자 크기 비의 80 중량% / 20 중량% 혼합물; 및 (D) 10:1 입자 크기비의 50 중량% / 50 중량% 혼합물을 갖는 지르콘 혼합물로부터 제조된지르콘 샘플을 나타낸다.

도면

도면1



도면2



도면3

