



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년09월03일
(11) 등록번호 10-2017342
(24) 등록일자 2019년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/10 (2006.01) C04B 35/14 (2006.01)
C04B 35/50 (2006.01) C04B 35/657 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0068853
(22) 출원일자 2011년07월12일
심사청구일자 2016년04월21일
(65) 공개번호 10-2012-0006457
(43) 공개일자 2012년01월18일
(30) 우선권주장
61/363,445 2010년07월12일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
W001092183 A1*
JP2007197303 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트
플라자
(72) 발명자
케참, 토마스 디.
미국, 뉴욕 14845, 호스헤즈, 르매 드라이브 147
맥인토시, 조셉 제이.
미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 오렌 드라이브
9609
박, 은영 (이안)
미국, 뉴욕 14903, 엘미라, 우즈뷰 드라이브 4
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

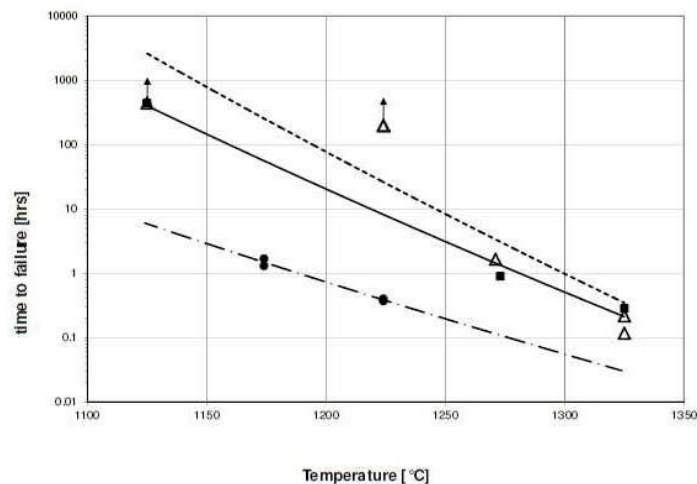
심사관 : 강대출

(54) 발명의 명칭 높은 정적 피로도의 알루미늄 이소파이프

(57) 요약

퓨전 공정을 사용하여 유리 또는 유리-세라믹을 제조하는 이소파이프(13)가 제공된다. 상기 이소파이프는 이소파이프로서 사용되는 의도를 가진 현존하는 알루미늄 물질 보다 더 높은 정적 피로도(static fatigue)를 가진 알루미늄 물질로부터 만들어진다. 특히, 상기 알루미늄 물질은 10,000 psi의 부가 응력, 1200 °C에서 1시간 초과 시간-대-장애(정적 장애)를 가진다. 이러한 높은 수준의 정적 피로도 덕분에 알루미늄 이소파이프는 지르콘 이소파이프와 상용가능하지 않지만, 알루미늄 이소파이프와는 사용가능한 유리 시트, 예컨대, 고 알칼리 함량을 가진 칩(chip) 및 스크래치 내성 유리 시트를 포함하는 유리 시트를 포함하는, 퓨전 공정에서 고 성능 유리 시트의 제조에 사용되는 지르콘 이소파이프를 대체할 수 있다.

대표도



명세서

청구범위

청구항 1

퓨전 공정에서 사용하는 용도로 채택되는 구조(configuration)를 가진 물체를 포함하는 이소파이프로서, 상기 물체는 알루미늄이나 내화물을 포함하고,

상기 알루미늄 내화물은 (i) 적어도 90 부피%의 결정성 Al_2O_3 를 포함하며, (ii) 10,000 psi의 부가 응력(applied stress)으로 1200 °C에서 시험했을 때 시간-대-장애(failure) 견지에서 적어도 1 시간의 정적 피로(static fatigue)를 가지며, iii) 적어도 5 마이크로미터의 평균 결정립 사이즈를 갖는 것을 특징으로 하는 이소파이프.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 알루미늄 내화물은,

(i) 1180°C 및 1000 psi에서 평균 크리프율(mean creep rate)이 2.5×10^{-7} /hour 미만; 및/또는

(ii) 1250°C 및 1000 psi에서 평균 크리프율이 1.0×10^{-6} /hour 미만인 것을 특징으로 하는 이소파이프.

청구항 3

제1항에 있어서,

(i) 상기 알루미늄 내화물이 유리 상(glass phase)을 포함하고,

(ii) 상기 유리 상의 유리는 570°C 초과와 변형점(strain point) 및 620°C 초과와 어닐링 점을 가지는 것을 특징으로 하는 이소파이프.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 알루미늄 내화물은 유리 상을 포함하며, 상기 유리 상의 유리는,

(i) 알루미늄 및 실리카를 포함하며;

(ii) 산화물 기준으로, 상기 알루미늄 및 상기 실리카는 상기 유리의 적어도 90 몰%를 구성하는 것을 특징으로 하는 이소파이프.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 알루미늄 내화물은 유리 상을 포함하며, 상기 유리 상의 유리는,

(i) 알루미늄 및 실리카를 포함하며;

(ii) 산화물 기준으로, 상기 유리는 알칼리 토류와 희토류 함량의 합이 2 몰% 이상인 것을 특징으로 하는 이소파이프.

청구항 6

제1항에 있어서,

(i) 결정성 Al_2O_3 이 α -알루미나를 포함하며;

(ii) 상기 α -알루미나는 상기 알루미늄 내화물의 적어도 50 부피%를 구성하는 것을 특징으로 하는 이소파이프.

청구항 7

제1항에 있어서,

- (i) 상기 알루미늄이나 내화물은 기공 및 유리 상을 가지며;
- (ii) 상기 기공 및 상기 유리 상의 부피%의 합계는 8 이하인 것을 특징으로 하는 이소파이프.

청구항 8

유리 시트를 제조하는 방법으로서,

- (a) 제1항에 따른 이소파이프를 사용해서 적어도 1500 밀리미터의 너비를 가진 유리 리본을 형성하는 단계; 및
- (b) 상기 유리 리본으로부터 유리 시트를 분리하는 단계를 포함하고,

유리 시트를 구성하는 유리는 적어도 5 중량%의 알칼리를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리 시트를 제조하는 방법.

청구항 9

퓨전 공정에서 사용하는 용도로 채택되는 구조를 가진 물체를 포함하는 이소파이프로서, 상기 물체는 알루미늄이나 내화물을 포함하고,

상기 알루미늄이나 내화물은,

- (i) 적어도 90 부피%의 결정성 Al_2O_3 를 포함하며,
 - (ii) 유리 상을 포함하며,
 - (iii) 10,000 psi의 부가 응력으로 1200 °C에서 시험했을 때 시간-대-장애 견지에서 적어도 1 시간의 정적 피로를 가지며,
 - (iv) 적어도 5 마이크로미터의 평균 결정립 크기를 가지며,
- 상기 유리 상의 유리는 하기와 같은 것을 특징으로 하는 이소파이프.

- (i) 알루미늄 및 실리카를 포함하며, 산화물 기준으로 상기 알루미늄 및 상기 실리카는 상기 유리의 적어도 90 몰%를 구성함;
- (ii) 산화물 기준으로, 상기 유리는 알칼리 토류와 희토류 함량의 합이 2 몰% 이상임; 및
- (iii) 산화물 기준으로, 상기 유리는 알칼리 함량이 5.5 몰% 이하임.

청구항 10

제9항의 이소파이프를 제조하기에 적합한 내화성 블록으로서,

상기 블록은 2 미터 초과 길이를 가지며, 알루미늄이나 내화물을 포함하며,

상기 알루미늄이나 내화물은 (i) 적어도 90 부피%의 결정성 Al_2O_3 를 포함하며, (ii) 유리 상을 포함하며,

상기 유리 상의 유리는 하기와 같은 것을 특징으로 하는 내화성 블록.

- (i) 알루미늄 및 실리카를 포함하며, 산화물 기준으로 상기 알루미늄 및 상기 실리카는 상기 유리의 적어도 90 몰%를 구성함;
- (ii) 산화물 기준으로, 상기 유리는 알칼리 토류와 희토류 함량의 합이 2 몰% 이상임; 및
- (iii) 산화물 기준으로, 상기 유리는 알칼리 함량이 5.5 몰% 이하임.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 2010년 7월 12일에 출원된 미국 가출원 번호 제61/363,445의 35 USC § 119 이하의 우선권을 주장한다.

[0002] 본 발명은 퓨전 공정에 의한 시트 유리의 제조에 사용되는 이소파이프, 특히 높은 정적 피로를 나타내는 알루미늄

나 이소파이프에 관한 것이다.

배경 기술

A. 퓨전 공정

[0004] 퓨전 공정은 시트 유리를 생산하기 위한 유리 제조 기술에서 사용되는 기본 기술중의 하나이다. 예를 들면, 무기질 유리의 기본원칙인 Academic Press, Inc., Boston, 1994, Varshneya, Arun K의 “Flat Glass”의 제20장 4.2절 p.534-540을 보아라. 알려진 다른 공정, 예로, 플롯(float)과 슬롯드로우(slot draw) 공정과 비교하여, 퓨전 공정은 우수한 편평함과 부드러움을 갖는 표면의 유리 시트를 생산한다. 그 결과, 퓨전 공정은 다양한 전자 장치에서 특별한 중요성을 갖는다. 두 예로써, 용융 생산된 유리 시트는 플랫 패널(flat panel) 표시 장치, 예로, 액정 표시 장치(LCDs)의 생산에서 기관 및 화면, 예로, 이동 전자 장치에서 터치 스크린으로 사용되어 진다.

[0005] 퓨전 공정, 특히 오버플로우 다운드로우(overflow downdraw) 퓨전 공정은 인용문헌에 포함된 내용인 Stuart M. Dockerty의 미국 특허 번호 제3,338,69에 흔히 부과된 주제이다. 이 특허들의 공정의 개략도는 도 1에 보여진다. 여기에 도시된 것처럼, 상기 시스템은 “이소파이프”로 알려진 내화 몸체(13)인 자유 공간 스패닝(spawning)에 형성된 수거 트로프(trough)에 퓨전 유리를 공급하는 공급 파이프(9)를 포함한다.

[0006] 정상 상태 작동이 수행될 때, 퓨전 유리는 공급 파이프에서 상기 트로프로 통과하고, 그 다음 위어(weir)(양 측의 트로프의 꼭대기)를 넘치게 되고, 그래서 이소파이프의 바깥면을 따라 아래와 안쪽으로 흘러 두 개의 유리 시트를 형성한다. 상기의 두개의 시트는 상기 이소파이프의 바닥 또는 루트(root)(15)에서 만나고, 그것들은 단일 시트, 예로 700micron의 두께를 갖는 시트로 용융된다. 상기 단일 시트는 그 다음 드로잉(drawing) 장치(도 1에서 화살표 17로 개략적으로 표시된)로 공급되고, 상기 장치는 상기 루트로부터 나온 시트의 두께를 상기 비율까지 조절한다.

[0007] 도 1에서 보여진 것처럼, 최종 유리 시트의 바깥 면은 상기 공정의 어떤 부분 동안 상기 이소파이프의 바깥면의 어떤 부분과도 접촉하지 않는다. 오히려, 이 면들은 주변에서만 볼 수 있다. 최종 시트를 형성하는 두 개의 절반 시트의 안쪽 면들은 상기 이소파이프와 접촉하지 않는다. 그러나, 상기 안쪽 면들은 상기 이소파이프의 루트에서 함께 용융되고, 그 다음 상기 최종 시트의 몸체로 문힌다. 이러한 방법으로, 상기 최종 시트의 바깥면의 우수한 성질이 이루어진다.

B. 이소파이프 요건

[0009] 앞서 말한 내용에서 명백한 것처럼, 이소파이프(13)는 형성 공정 동안 유리와 직접 접촉하기 때문에 퓨전 공정의 성공에 중요하다. 그래서, 상기 이소파이프는 너무 짧지 않은 수명을 갖고, 우수한 시트 유리 제품을 운반하도록 엄격한 기계적, 화학적 요건을 만족시켜야만 한다.

[0010] 기계적 요건에 관하여, 사용하는 동안, 수직적인 온도 증감이 유리 시트로 형성되고 있는 용융 유리의 점도를 관리하기 위해 이소파이프에 부과된다. 특히, 이소파이프의 루트에서, 유리 점도는 일반적으로 대략 100-300kP 범위이어야만 한다. 그리고, 수직적인 온도 증감이, 예를 들면, 대략 50-100℃인 상기 유리 점도를 달성해야만 한다. 이 정상 상태 온도 증감에 추가하여, 상기 이소파이프는 유지 및 수리 작동 시뿐만 아니라 가열 시, 예로 작동 온도에서 상기 파이프를 유지하지 위해 사용된 하나 이상의 외부 가열 요소의 교체 시, 일시적인 증감에 견딜 수 있어야만 한다.

[0011] 온도 증감에 견디는 능력에 더하여, 이소파이프는 사용 온도에서 상당히 일관된 구성을 가져야만 한다. 상기 이소파이프의 기하학적인 구조에서의 변화가 퓨전 공정의 전반적인 성공에 영향을 미치기 때문에 치수적 안정성은 가장 중요한 것 중의 하나이다. 예를 들면, Overman, 미국 특허 제3,437,470 및 일본 특허 공보 제11-246230을 참조. 불운하게도, 상기 이소파이프가 사용되는 상태가 치수 변화에 민감하다. 그래서, 상기 이소파이프는 대략 1000℃ 및 그 이상으로 증가된 온도에서 작동된다. 게다가, 상기 이소파이프는 그 자신의 무게뿐만 아니라 측부 및 트로프(trough)로 넘쳐흐르는 용융 유리의 무게, 및 넘쳐흐르기 때문에 용융된 유리를 통해 상기 이소파이프로 역이동 되는 최소한 약간의 인장력을 지지하면서 증가된 온도에서 작동한다.

[0012] 생산된 유리 시트의 폭에 따라, 상기 이소파이프는 2미터 이상의 공정간 거리를 갖는다. 현재의 사업 경향은 더 큰 이소파이프를 요구하는 더 큰 유리 시트 쪽이다. 대략 13 피트의 이소파이프 거리 때문에, 지르콘(zircon)

(이하 참고)으로 만들어진 이소파이프의 무게는 15,000 파운드를 초과되는 것으로 추산된다. 게다가, 분석은 크리프(creep)(이하 참고)에 의한 이소파이프 처짐률은 그것의 증가된 길이의 4 제곱에 비례하고, 그것의 높이의 제곱에 반비례한다. 따라서, 이소파이프(동일한 수명 및 온도 역량을 갖는)의 길이의 배증은 고유 크리프율에서 16배 감소 또는 높이에서 4배의 증가를 요구한다.

[0013] 앞의 기계적 요건에 추가하여, 이소파이프는 엄격한 화학적 요건을 충족시켜야만 한다. 특히, 이소파이프는 상기 유리에서 급격히 공격받거나 결함될 일 수 있다. 상업적인 생산의 관점에서, 퓨전 공정으로 생산된 유리 시트에서 결함 레벨은 극히 낮아야만 한다. 예로, 대략 0.01 결점(defect)/파운드(pound) 및 그 이하. 상기 유리 시트의 크기가 증가함에 따라, 이 낮은 결함 레벨을 충족시키는 것이 더 도전적이 되었고, 화학적으로 안정된 이소파이프의 필요성이 더 중요하게 되었다.

[0014] C. 이소파이프 재료

[0015] 상기의 요구 조건을 견디기 위해, 이소파이프(13)는 내화 재료의 등압 압축 성형된 블록으로 제조된다. 특히, St. Gobain-SEFPRO of Louisville, Kentucky이 판매하는 등압 압축 성형된 지르콘 내화물은 퓨전 공정용 이소파이프를 형성하기 위해 사용된다.

[0016] 최근, 지르콘 이소파이프의 기계적 성질을 향상시키기 위한 노력들이 있었다. 특히, 지르콘 이소파이프의 크리프 성질은 집중적인 연구 주제였다. 예를 들면, 참고 자료로 여기에 포함된 두 개의 내용, 흔히 부과된 Helfinstine et al.의 미국 특허 제 6,974,786 및 Tanner et al.의 PCT 특허 공보 제WO 2006/073841을 보아라.

[0017] 당업계에 알려진 것처럼, 크리프(creep)은 내화물의 물리적 형상에서 영구적인 변화 또는 보통 증가된 온도에서 전달된 응력의 결과로써 다른 물질이다. 상기 크리프는 응력을 경감시키는 방법으로 행동하고, 보통은 결정립계 이동 또는 재료 확산에 기인한다. 지르콘은 높은 온도에서 크리프가 실리카 액상 및 지르코니아(zirconia)로 분해되기 때문에 크리프로부터 고통을 받는다. 그리고, 결정립계에서 실리카 액상의 존재는 크리프율을 증가시킨다.

[0018] 크리프를 겪는 이소파이프는 중앙으로 처지고, 유리가 흘러넘치는 위어(weirs)를 변형시킨다. 상기 위어가 더 이상 똑바르지 않을 때, 상기 이소파이프를 가로지르는 상기 유리 흐름 분포는 방해받으며, 더욱 어려워진다. 그리고, 결국 유리 시트 형성을 관리하는 것이 불가능해져서, 생산이 중단된다. 그래서, 비록 지르콘이 고성능 내화물로 고려될지라도, 실제로, 상업적으로 이용 가능한 지르콘으로 구성된 이소파이프는 그들의 사용수명을 제한하는 치수 변화를 보인다.

[0019] 크리프가 이소파이프 재료의 중요한 성질로써 인식되었지만, 현재 밝혀진 내용에 앞서, 정적 피로는 일반적으로 이소파이프의 연결 또는 특히 지르콘 이소파이프에서 중요하게 고려되지 않는다.

[0020] 화학적 안정성에 관해서, 지르콘은 이소파이프의 위어 부근의 더 뜨거운 영역에서 무 알칼리 유리(예로, LCD 유리)로 용해되는 것으로 알려져 있다. 그리고, 그 다음 2차적인 지르콘 결정을 형성하기 위해 루트 부근의 더 시원한 영역에 참여한다. 이 결정들은 유리 흐름에 의해 잘릴 수 있고, 시트에 포함될 수 있다. 인발된 유리로 포함된 2차적인 결정들은 시각적 결점이고, 그러한 결점들을 갖는 완성된 LCD 패널은 수거된다. 참조 문헌에 포함된 내용, 2003년 7월 3일 공개된, 흔히 부과된 미국 특허 공보 제2003/0121287에서 공개된 것처럼, 2차적인 지르콘 침전은 약 100°C 미만까지 엄격한 위어-루트(weir-root) 온도 차이에 의해 조절된다.

[0021] 현재 공개에 따라, 비록 지르콘 이소파이프가 약간의 알칼리 함유 유리와 사용될 수도 있지만, 그것들은 다른 것과 함께 쓸 수 없다는 것이 발견되었다. 특히, 아래의 예 1에서 더 충분히 논의되는 것처럼, 지르콘은 블로키 모폴로지(blocky morphology) 및 지르코니아로 구성되고, 높은 알칼리를 갖는 유리에 노출될 때 “피쉬-에그(fish-egg)”를 갖는 표면층을 발전시킨다. (예로, 산화물 기초에서, 여기에서는 유리, Na₂O, K₂O, 및 Li₂O의 합은 5 중량% 이상이다; 이하에서는 고알칼리 유리로 언급된다; Na₂O 및 K₂O의 분자 중량%가 Li₂O보다 상당히 더 크기 때문에, 주로 Na₂O 및 K₂O를 포함하는 고알칼리 유리는 Li₂O를 주로 포함하는 고알칼리 유리(예로, 5 중량% 이상임)보다 더 높은 알칼리 중량%(예로, 10 weight % 이상임)을 갖는 경향을 보일 것이다). 상기 유리가 칩 및 스크래치 방지 유리 표면을 요하는 응용분야에 특히 유용하기 때문에, 예로, 터치 스크린(touch screen), 시계 크리스탈(watch crystal), 커버 플레이트(cover plate), 솔라 콘센트레이터(solar concentrators), 창문, 화면, 컨테이너, 및 그 밖의 유사한 것들, 상기 유리와 지르콘 이소파이프를 사용하는 것의 불능은 심각한 결함이다. 예를 들면, 참조 문헌에 포함된 모든 내용인 흔히 부과된 미국 특허 제 7.666.511, 미국 특허 공보 제 2009/0215607, 및 2009년 8월 18일 출원된 미국 출원 제12/542946을 보아라.

- [0022] 지르콘에 추가하여, 이소파이프는 또한 알루미늄으로 만들어졌다. 예를 들면, 참고 문헌에 포함된 내용인 흔히 부과된 미국 특허 제4,018,965를 보아라. 특히, 내화물 측면에서, St. Gobain-SEFPRO of Louisville, Kentucky는 이소파이프로 사용되는 알루미늄 내화물을 판매한다, 특히, A1148 알루미늄 내화물. 언뜻 보기에, A1148은 낮은 크리프율 때문에 이소파이프에 사용되는 지르콘보다 더 좋은 재료인 것처럼 보였다. 그래서, 퓨전 공정의 초기에, A1148은 선택 재료였었다. 그 당시에 이소파이프는 전형적으로 두 개의 부분으로 구성되었다. 예로, 트로프를 포함하는 꼭대기 부분과 경사진 측면을 갖는 하부. 그리고, 일반적으로 현대의 이소파이프 보다 더 짧았다. 또한, 초기에 생산된 유리의 형성 온도는 오늘날 사용된 온도보다 더 낮았다. 예로, 퓨전 공정의 초기 적용은 약 1000℃ 또는 800-1000℃의 형성온도를 갖는 유리를 포함하였다. 반면에, 오늘날 유리는 1300℃만큼 높은 온도로, 일반적으로 1200-1230℃, 용융 드로우(fusion draws)에서 형성된다. 과거에 우세한 조건에서, A1148은 성공적으로 작동했고, 일상적으로 사용되었다.
- [0023] 그러나, 시간이 지나고, 특히, 디스플레이 응용 용도의 무 알칼리 유리 기판을 만들기 위해 선호된 방법으로써 퓨전 공정의 인기의 증가와 관련하여, 알루미늄은 단계적으로 중단되었고, 지르콘으로 대체되었다. 오늘날, 퓨전 공정에 의해 만들어진 디스플레이 기판의 대부분은 지르콘 이소파이프로 만들어진다. 그러나, 이하의 예 1에서 설명되고, 상기에서 논의된 것처럼, 지르콘 이소파이프는 개인(휴대용) 전자 분야에서 우세하게 된 고 알칼리 유리화 화학적으로 양립 불가능하다.
- [0024] 게다가, 이하 발명의 상세한 설명에서 논의된 것처럼, 현재의 공개에 따라, 비록 역사적으로 A1148 알루미늄 이소파이프 재료로 사용될 수 있었으나, 현대의 조건에서, A1148 알루미늄은 열악한 재료라는 것이 밝혀졌다. 명확하게, 현재의 공개에 따라, 정적 피로가 예비 이소파이프 재료에서 중요한 기준으로 인식되었고, 이러한 인식에 따라, A1148 알루미늄의 정적 피로가 확인되었다. 결국, 그 확인은 이소파이프의 사용시 접하는 것들을 나타내는 조건하에서 A1148에 대한 장애까지의 시간을 계산하기 위해 사용되었다. 그 분석은 A1148 사용시 장애를 일으킬 것이고, 특히, 피할 수 없는 조건하에서 장애를 일으킬 것이라고 보았다. 예로, 이소파이프를 가열하기 위해 쓰이는 가열 성분의 유지 및 수리 시. 그러한 장애는 문자 그대로 이소파이프를 여러 부분으로 깨뜨려서, 기계 근처에서 일하는 개인뿐만 아니라, 이소파이프 아래에 놓인 용융 기계의 부분을 위험에 빠뜨리게 된다.
- [0025] 그래서, 가압의 필요성은 퓨전 공정에서 사용에 적합한 이소파이프를 공급하기 위하여 존재하고, 특히, 고 알칼리 유리의 제조 시 퓨전 공정에서 사용을 위해 필요하다. 현재의 공개는 이 필요성을 다룬다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0026] 상기한 문제점을 해결하기 위해 본 발명은 퓨전 공정에서 높은 수준의 정적 피로도를 가진 알루미늄 이소파이프를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0027] 요약
- [0028] 상기한 목적을 달성하기 위해 본 발명의 첫 번째 측면에 의하면, 이소파이프는 퓨전 공정에서 사용하는 용도로 채택되는 구조(configuration)을 가진 몸체를 포함하는 것을 특징으로 한다(예, 시트로 유리 또는 유리-세라믹을 형성하기 위한 퓨전 공정). 상기 몸체는 (i) 적어도 90 vol%의 결정성 Al₂O₃를 포함하며, (ii) 10,000psi의 부가 응력(applied stress)으로 1200℃에서 시험했을 때 적어도 1시간에서 장애까지의 시간의 견지에서 정적 피로(static fatigue)를 갖는 알루미늄 내화물을 포함한다.
- [0029] 두 번째 측면에 의하면, 이소파이프는 퓨전 공정에서 사용하는 용도로 채택되는 구조(configuration)를 갖는 몸체를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 몸체는 (i) 적어도 90 vol%의 결정성 Al₂O₃를 포함하며, (ii) 유리상을 포함한다. 여기서 유리상의 vol%는 1 이하인 알루미늄 내화물을 포함한다.
- [0030] 세 번째 측면에 의하면, 이소파이프는 퓨전 공정에서 사용하는 용도로 채택되는 구조(configuration)을 가진 몸체를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 몸체는 (i) 적어도 90vol%의 결정성 Al₂O₃를 포함하며, (ii) 유리상을 포함한다. 여기서 유리상의 유리는
- [0031] (i) 알루미늄 및 실리카를 포함하고, 산화물 기초에서, 알루미늄 및 실리카는 최소한 90 mol%의 유리를 포함하

고;

- [0032] (ii) 산화물 기초에서, 상기 유리는 알칼리 토류 뿐만 아니라 2 mol% 이상의 희토류 함량을 갖고;
- [0033] (iii) 산화물 기초에서, 상기 유리는 5.5 mol% 이상의 알칼리 함량을 갖는 알루미늄 내화물을 포함한다.
- [0034] 네 번째 측면에 의하면, 이소파이프는 퓨전 공정에서 사용하는 용도로 채택되는 구조(configuration)를 갖는 몸체를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 몸체는 (i) 적어도 90 vol%의 결정성 Al_2O_3 를 포함하며, (ii) 하나 이상의 비-알루미늄 2차상을 포함하는 알루미늄 내화물을 포함한다. 여기서, 하나 이상의 비-알루미늄 2차상의 vol%의 합은 4 이하이다.
- [0035] 다섯 번째 측면에 의하면, 이소파이프는 퓨전 공정에서 사용하는 용도로 채택되는 구조(configuration)를 갖는 몸체를 포함하는 것을 특징으로 한다. 상기 몸체는 (i) 적어도 90 vol%의 결정성 Al_2O_3 를 포함하며, (ii) 8 vol% 이하의 투과성을 갖는 알루미늄 내화물을 포함한다.
- [0036] 여섯 번째 측면에 의하면, 유리 시트를 생산하는 퓨전 공정에서 사용되는 이소파이프의 정적 피로를 증가시키기 위한 방법으로써, 상기 방법은 적어도 90 vol%의 결정성 Al_2O_3 를 포함하는 알루미늄 내화물로부터 이소파이프를 형성하는 단계를 포함하며, 여기서:
 - [0037] (i) 알루미늄 내화물은 유리상을 포함하고, 상기 유리상의 vol%는 1 이하이며; 및/또는
 - [0038] (ii) 알루미늄 내화물은 유리상을 포함하고, 상기 유리상의 유리는:
 - [0039] (a) 알루미늄 및 실리카를 포함하고, 산화물 기초에서, 상기 알루미늄 및 상기 실리카는 적어도 90 mol%의 유리를 포함하며;
 - [0040] (b) 산화물 기초에서, 상기 유리는 알칼리 토류 뿐만 아니라 2 mol% 이상의 희토류 함량을 갖고; 및
 - [0041] (c) 산화물 기초에서, 상기 유리는 5.5 mol% 이상의 알칼리 함량을 갖고; 및/또는
 - [0042] (iii) 상기 알칼리 내화물은 하나 이상의 비-알루미늄 2차상을 포함하는 알루미늄 내화물을 포함하며, 하나 이상의 비-알루미늄 2차상의 vol%의 합은 4 이하이며; 및/또는
 - [0043] (iv) 상기 알칼리 내화물은 8 vol% 이하의 투과성을 갖는 알루미늄 내화물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0044] 일곱 번째 측면에 의하면, 퓨전 공정에서 사용하는 용도로 채택되는 구조(configuration)를 가진 이소파이프의 제조 방법은: (a) 적어도 90 vol%의 결정성 Al_2O_3 를 포함하는 알루미늄 내화물의 블록을 제공하는 단계; 및 (b) 상기 블록으로부터 이소파이프를 형성하는 단계를 포함하며, 여기서:
 - [0045] (i) 알루미늄 내화물은 유리상을 포함하고, 상기 유리상의 vol%는 1 이하이며; 및/또는
 - [0046] (ii) 알루미늄 내화물은 유리상을 포함하고, 상기 유리상의 유리는:
 - [0047] (a) 알루미늄 및 실리카를 포함하고, 산화물 기초에서, 상기 알루미늄 및 상기 실리카는 적어도 90 mol%의 유리를 포함하며;
 - [0048] (b) 산화물 기초에서, 상기 유리는 알칼리 토류 뿐만 아니라 2 mol% 이상의 희토류 함량을 갖고; 및
 - [0049] (c) 산화물 기초에서, 상기 유리는 5.5 mol% 이상의 알칼리 함량을 갖고; 및/또는
 - [0050] (iii) 상기 알칼리 내화물은 하나 이상의 비-알루미늄 2차상을 포함하는 알루미늄 내화물을 포함하고, 하나 이상의 비-알루미늄 2차 상의 vol%의 합은 4 이하이며; 및/또는
 - [0051] (iv) 상기 알칼리 내화물은 8 vol% 이하의 투과성을 갖는 알루미늄 내화물을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0052] 본 발명의 추가적인 태양 및 이익은 다음의 발명의 상세한 설명에서 개진한다. 그리고, 일부분에서 이미 당업자에게 자명할 수 있거나, 여기 발명의 상세한 설명에 의해 예시된 것처럼 본 발명을 실시하여 인식될 수도 있다. 첨부된 도면은 본 발명의 더 나은 이해를 위해 제공되며, 본 명세서의 포함되어 일부분을 구성한다. 앞서 말한 일반적인 설명 및 다음의 상세한 설명은 본 발명의 단순한 모범 예이며, 본 발명의 사상 및 성격을 이해하기 위한 개요 및 틀을 제공하는데 그 의도가 있다. 본 명세서 및 도면에 포함된 본 발명의 다양한 태양은 어떤 모든 결합에도 사용될 수 있다는 것을 이해해야 한다.

발명의 효과

[0053] 본 발명에 따른 높은 정적 피로도를 가진 알루미늄 이소파이프는 퓨전 공정에서 고 성능 유리 시트의 제조에 사용되는 지르콘 이소파이프를 대체할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0054] 도 1은 오버플로우 다운드로우 퓨전 공정에서 사용하는 이소파이프의 대표적인 구조를 보여주는 개략도이다. 본 도면은 여기에 보이는 부품의 크기 또는 비율을 나타내는 것을 의미하는 것은 아니다.

도 2는 '786 특허(아래 참조) 및 A1148 알루미늄의 지르콘에 대한 응력(가로축) 대 (a) 제 1 델타(primary delta)(세로축; 도면의 상부) 및 (b) 장애까지의 시간(세로축; 도면의 하부)의 플롯이다.

도 3은 도 7 및 도 8의 응력 분포를 계산에서 사용된 온도 분포의 플롯이다.

도 4는 1180°C/1000psi 및 1250°C/1000psi에서 '786 특허 및 A1148 알루미늄의 지르콘에 대한 측정된 크리프율의 플롯이다.

도 5는 '786 특허 및 A1148 알루미늄의 지르콘에 대한 측정된 CTE수치의 플롯이다.

도 6은 '786 특허 및 A1148 알루미늄의 지르콘에 대한 측정된 탄성률의 플롯이다.

도 7은 '786 특허의 지르콘에 대한 계산된 응력 분포이다. 수직 크기는 psi이다.

도 8은 A1148 알루미늄에 대한 계산된 응력 분포이다. 수직 크기는 psi이다.

도 9는 2,223psi로 부가 응력에서 '786 특허 및 A1148 알루미늄의 지르콘에 대한 측정된 장애까지의 시간의 플롯이다. 축은 장애까지의 시간 대 온도의 로그로 주어진다.

도 10은 3,818psi로 부가 응력에서 '786 특허 및 A1148 알루미늄의 지르콘에 대한 측정된 장애까지의 시간의 플롯이다.

도 11은 고 알칼리 유리 및 '786 특허의 지르콘의 상용 불가능함을 보여주는 광현미경 사진이다.

도 12는 고알칼리 유리 및 A1148 알루미늄의 양립 가능성을 보여주는 광현미경 사진이다.

도 13은 여기 개재된 HSF 알루미늄을 생산하기 위해 사용된 99.8% 알루미늄의 최초의 결정 크기를 보여주는 SEM 사진이다.

도 14는 72시간 동안 1700°C에서 어닐링 후에 도 13의 99.8% 알루미늄의 결정 크기를 보여주는 SEM 사진이다.

도 15는 72시간 동안 1750°C에서 어닐링 후에 도 13의 99.8% 알루미늄의 결정 크기를 보여주는 SEM 사진이다.

도 16은 3,818 psi로 부가 응력에서 실시예 3의 HSF 물질 및 A1148 알루미늄에 대한 측정된 장애까지의 시간의 플롯이다. 축은 장애까지의 시간 대 온도의 로그로 주어진다.

도 17은 2,223 psi 의 부가 응력(applied stress)에서 실시예 3의 HSF 물질 및 A1148 알루미늄에 대하여, 측정된 장애까지의 시간(measured times-to-failure) 플롯이다.

도 18은 고알칼리 유리 및 본 명세서에 기재된 HSF 알루미늄의 상용성을 보여주는 광현미경 사진이다.

도 19는 A1148 알루미늄의 SEM 사진이다.

도 20은 HSF 알루미늄의 SEM 사진이다.

도 21은 그라인딩 및 폴리싱 후의 실시예 6의 HSF 알루미늄 물질의 미세구조를 보여주는 SEM 사진이다. 상기 도면에서 배율은 50X이었다. 1000X의 보다 높은 배율에서, 상기 물질 내에 기공 및 2차 상 4 부피% 미만이 관찰될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0055] 정의(definition)

- [0056] “정적 피로(static fatigue)”는 몸체에 응력이 가해지고 균열 또는 페일(fail)이 없을 때, 지연된 균열현상을 나타낸다. 일반적인 조건에서, 정적 피로 수명은 몇 분 만큼 짧거나 수만 시간만큼 길 수도 있다.
- [0057] 알루미늄 재료는 하나 이상의 적어도 50 vol%의 Al₂O₃상을 포함하는 내화 재료를 나타낸다.
- [0058] 이소파이프는 특정 형태와 몸체의 구조에 상관없이 또는 몸체의 형성이 이소프레싱(isopressing)을 포함하거나 포함하지 않든, 일반적으로 용융 다운드로우(downdraw) 공정에서 유리 형성 구조로서의 사용에 적합한 구성을 갖는 몸체를 나타낸다.
- [0059] 수적 범위가 명세서 또는 청구항에 제시될 때, 그 범위는 그들의 종점을 포함한다.

[0060] 종래의 알루미늄 물질이 갖는 문제점

- [0061] 도 2는 본 명세서 개시 내용의 다양한 발견 및 관점을 종합한 것이다. 상기 도면은 지르콘 및 A1148 알루미늄의 장애까지의 시간(time-to-failure) 면에서 정적 피로(static fatigue) 거동을 비교한 것이다. 상기 도면을 구성하는데 사용된 지르콘은 상술한 미국특허번호 제6,974,786호에 개시된 타입이었고, 캔터키, 루이스빌 소재의 생고벵-셉프로(St. Gobain-SEFPRO of Louisville, Kentucky)에 의하여 제조되었다. 이러한 지르콘은 본 명세서에서 '786 특허에 따른 지르콘으로 언급되는데, 액정 디스플레이용 기판을 제조하는데 사용되는 이소파이프에 있어서 오랫동안 성공적인 성능을 발휘하였다. A1148 알루미늄 역시 생고벵-셉프로에 의하여 제조되었고, 생고벵-셉프로 웹사이트 상에서 LCD 유리와 같은 특수 유리의 제조에 적합한 목록에 기재되어 있다. 장애까지의 시간(time-to-failure) 값은 2,223 psi의 부가 응력(applied stress)에 대하여 결정되었다(도 9 이하의 논의 부분 참고).
- [0062] 도 2는 2가지 부분: 1) 이소파이프의 위어(weirs)과 루트(root) 사이의 온도 차 (°C 단위의 수직축) 및 상기 온도 차에 대하여 이소파이프에 가해진 계산된 응력 (하기의 섹션(B) 참조; psi 단위의 수평축)을 기입한 상측 부분; 그리고 2) 정적 피로(시간 단위의 수직축) 및 최대 응력(psi 단위의 수평축)을 기입한 하측 부분으로 구성된다. 구체적으로, 하측 부분의 동적 피로는 특정 응력에서 물질의 장애까지의 시간(time-to-failure)으로 기입된다(섹션(B) 참조, 그 이후에는 정적 피로를 결정하는데 사용되는 실험 프로토콜을 기술함). 도 2의 상측 및 하측 부분에 있어서, 지르콘 물질의 거동은 각각 부호 21a 및 21b에 의하여 표시되는 한편, A1148의 거동은 각각 부호 22a 및 22b로 표시된다.
- [0063] 도 2의 라인(23)은 50°C의 위어-루트 온도 차(1차 델타; primary delta)를 나타내는데, 이는 예를 들면 가열, 보수, 유지 등의 과정에서 겪는 것으로 예상될 수 있는 이소파이프의 대표적인 온도 차이이다. 라인(24)는 지르콘 정적 피로 곡선(21b) 상으로 상기 1차 델타에 대한 곡선(21a)의 지르콘 응력 값을 투영한 것이고, 라인(25)는 상기 도면의 하측 부분 수직축 상으로의(즉, 장애까지의 시간(time-to-failure) 축 상으로의) 교차점을 투영한 것이다. 도시된 바와 같이, 이러한 일련의 투영(projections)은 10시간을 초과하는 지르콘 물질에 대한 장애까지의 시간(time-to-failure) 값을 제공한다. 따라서, 실제 관찰된 바와 같이, 지르콘 물질은 이소파이프 물질로서의 사용에 적합하고 부적합한 정적 피로 위험을 나타내지는 않는다.
- [0064] 반면, A1148 물질의 거동은 정적 피로에 관한 한 명확히 측정 불가(off-the-chart) 이었으며, 따라서 이러한 피로로 인하여 부수적인 장애(failure) 위험성이 존재한다. 라인(26)은 정적 피로 곡선 쪽 아랫 방향의 50°C 1차 델타에 대한 곡선 (22a)의 A1148 응력값을 투사한 것이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 심지어 1/10 시간(6분) 정도의 장애까지의 시간(time-to-failure)에 대하여도, 라인(26)은 정적 피로 곡선(22b)에 심지어 거의 교차조차 하지 못한다. 실질적으로, 이는 전형적인 열 구배 하에서 A1148이 완전 실패할 것으로 예상될 수 있음을 의미한다.
- [0065] 몇몇 상황에서, 열 구배는 이소파이프가 노출되는 온도를 제어하기 위하여 특별한 조치를 취함으로써 최소화할 수 있다. 예를 들면, 이러한 조치는 가열 과정에서는 적어도 이론적으로 가능하나, 사용되는 경우 유리 제조 공정 관련 비용을 현저히 증가시킬 것이다. 다른 경우에서, 열 구배의 발생은 예측할 수 없으며, 따라서 특별한 조치 조차도 A1148 이소파이프를 보호하지 못할 것이다. 예를 들면, 이소파이프의 온도 조절에 사용되는 가열 부재(글로우-바)는 배치 후 6개월의 짧은 기간 후에 때때로 사용 과정에서 작동하지 않는 것으로 알려져 있다. 이러한 작동 고장은 50°C 정도의 열 구배를 쉽게 야기할 수 있다. 도 2에 도시된 바와 같이, 이러한 크기(또는 심지어 더 작은 크기)의 구배는 명백히 고장 난 가열 부재를 교체하기에는 너무 짧은 장애까지의 시간

(time-to-failure) 구간을 초래한다. 따라서, A1148 이소파이프가 작동 고장 없이 조업 온도로 가열될 수 있다 하더라도, 이는 관련 가열 부재의 예측 불가능한 수명에 의존할 수 밖에 없는 바, 이는 명백히 허용될 수 없다.

[0066] 본 명세서의 개시 이전에는, 이소파이프를 제조하기 위하여 역사적으로 사용된 알루미늄 물질의 근본적인 결함이 당 업계에서 인식되지 않았으며, 따라서 본 명세서 개시 내용의 핵심 측면은 A1148과 같은 알루미늄 물질을 사용하는 이소파이프를 사용하는 경우에 있어서의 이러한 문제점을 인식하는 것이다.

[0067] B. 문제 원인에 대한 발견에 이르게 하는 분석

[0068] 도 3-10은 도 2에 이르게 한 기초 데이터 및 분석을 설명한다. 특히, 도 3은 도 2의 상측 부분의 최대 응력 값을 계산하는데 사용되는 온도 분포를 보여준다. 도 3에 도시된 바와 같이, 전형적으로 흔히 있듯이, 이소파이프(13)의 위어(31)은 루트(15)보다 뜨겁고, 도 3의 온도 차(1차 델타)는 50°C이다. 분석을 간략화하기 위하여, 단부 효과(end effects)는 무시되었고(즉, 응력 분포는 2차원적으로 계산되었음), 온도 분포는 이소파이프 중앙선(33)을 중심으로 대칭인 것으로 가정되었다. 또한, 최대 온도는 900°C 미만으로 유지되었다. 이러한 온도 선택 이유는 하기와 같다:

[0069] 상술한 바와 같이, A1148은 지르콘보다 낮은 크리프 속도(creep rate)를 갖고, 따라서 과거에서처럼, 물질의 크리프 속도가 성공적인 이소파이프 물질에 대한 1차적인 기준이었다면, A1148은 지르콘보다 양호한 것으로 보일 것이다. 도 4는 A1148의 크리프 속도와 '786 특허에 따른 지르콘의 크리프 속도 간의 차이를 정량화한 것이다. 상기 도면에 도시된 바와 같이, 1180°C/1000psi 및 1250°C/1000psi 모두에서, A1148 물질의 크리프 속도 측정값은 지르콘 물질에 비하여 낮다.

[0070] 도 4는 온도가 증가함에 따라 크리프 속도 역시 증가함을 보여준다. 온도 구배의 결과로서, 물질 내에 생성된 응력 면에서, 보다 높은 크리프 속도(과도한 새그 현상을 유도하지 않는다면)는 응력 완화 메커니즘을 제공하기 때문에 유리한 점을 갖는다. 따라서, 정적 피로 분석에 있어서, 지르콘의 보다 높은 크리프 속도는, 크리프 속도가 클수록 대체적으로 더 바람직하지 않음에도 불구하고, 직접 A1148을 불리한 상태로 있게 한다. 이러한 경향을 회피하기 위하여, 분석에 사용된 최대 온도는 900°C (A1148 및 지르콘 물질 모두가 계산된 응력 값에 유의미한 영향을 미치지 않도록 충분히 작은 온도)로 설정되었다.

[0071] 크리프 속도를 제거한 상태에서, 응력 분석에 사용된 파라미터는 열팽창계수(CTE) 및 영률(Young's modulus; E)이었다. 도 5는 100 내지 1300°C 온도 범위에 대한 A1148 (곡선 51) 및 '786 특허에 따른 지르콘 (곡선 53)의 CTE를 표시한 것으로, 여기서 각각의 값은 상온(명목상 25°C) 및 특정 온도 사이의 평균 CTE를 의미한다. 상기 도면에서 이해될 수 있는 바와 같이, A1148의 CTE는 '786 특허에 따른 지르콘의 CTE보다 일관되게 더 높고, 그 증가는 약 900°C에서 거의 100%이다. 따라서, 동일한 온도 델타, 예를 들면 50°C에 대하여, 알루미늄 물질은 지르콘 물질의 거의 2배만큼 팽창할 것이다.

[0072] 물질의 영률은 이의 강직도(stiffness)의 평가치로서, 이의 또 다른 명칭은 "탄성" 모듈러스이다. 일반적 의미에서, 상기 모듈러스는 주어진 변형(strain) 량에 대하여 물질 내에서 발생된 응력(stress)에 관한 것으로, 보다 강직한 물질이 덜 강직한 물질보다 동일한 변형(strain)에 비하여 보다 많은 응력을 생성시킨다. 도 6은 상온에서 1200°C의 온도 범위에 걸친 A1148 (곡선 61) 및 '786 특허에 따른 지르콘 (곡선 63)의 영률을 표시한 것이다.

[0073] 도시된 바와 같이, A1148 물질은 지르콘 물질보다 강직하고, 그 차이는 900°C에서 약 30%이다. 이처럼, A1148은 보다 높은 CTE때문에 온도 구배에 대하여 '786 특허에 따른 지르콘보다 많이 팽창할 뿐만 아니라, 보다 높은 영률로 인하여 보다 많은 응력을 발생시킬 것이다.

[0074] 이러한 2가지 파라미터의 결합 효과는 도 7 및 8에 도시되어 있으며, 여기서 도 7은 도 3의 온도 분포에 대한 '786 특허의 지르콘으로 이루어진 이소파이프 내의 계산된 응력 분포를 나타내는 한편, 도 8은 동일한 온도 분포에 대하여 A1148 물질에 대한 응력 분포를 나타낸다. 양쪽 모두의 경우에 있어서, 이소파이프는 초기에 상온에 있었고, 루트에서 생성된 텐션(tension)은 기계적 루트 압축에 의하여 보상되지는 않았다고 가정되었다. 상기 도면들에서 도시된 응력 분포는 시판되는 ANSYS 프로그램(캐논스버그, PA 15317)를 이용하여 계산되었으며, 응력 분포를 계산하도록 구체적으로 작성된 다른 시판되는 프로그램을 이용하여 유사한 계산을 할 수 있는 것으로 이해된다. 이와 유사하게, ANSYS 또는 다른 프로그램을 사용하여, 다른 온도 분포 및 이소파이프 형상

(configuration)에 대한 응력 분포가 계산될 수 있다. 일반적으로, 온도 변화 ΔT 로 인한 이소파이프 내 응력은 $E \cdot CTE \cdot \Delta T$ 와 같고, 여기서 E(영률) 및 CTE는 각각 국지적 온도의 함수이며, 따라서 이소파이프 내에서 한 지점에서 다른 지점에 걸쳐 변화한다.

- [0075] 도 7과 8의 차이점이 인상적이다. A1148 물질의 최대 응력은 약 9200 psi인 반면, 지르콘 물질의 최대 응력은 단지 3400psi 이다. 따라서, 알루미늄이나 물질의 보다 높은 CTE 및 보다 높은 영률은 동일 온도 분포에서 지르콘 물질에 대하여 계산된 값보다 거의 3배 큰 최대 응력을 이끌어내었다.
- [0076] 도 2의 상측 부분은, 보다 크고 보다 작은 1차 델타를 갖는 것 이외에는 도 7 및 8에 나타난 타입의 계산에 기초한다. 상기에서 보여지는 바와 같이, 각각의 1차 델타에 대하여, 알루미늄이나 물질에 대한 최대 응력은 지르콘 물질에 대한 최대 응력보다 크고, 1차 델타가 클수록 그 불일치도 더욱 커진다. 설상가상으로, 주어진 응력에 대하여, A1148의 정적 피로는 '786 특허의 지르콘의 정적 피로보다 낮다.
- [0077] 이러한 A1148의 추가 결점은 도 9 및 10에 도시되어 있는 바, 이소파이프가 사용 과정 중에 겪을 수 있는 응력을 대표하는 2가지 부가 응력(도 9의 경우 2,223 psi 및 도10의 경우 3,818)에 대하여, A1148 알루미늄 (3각 데이터 포인트) 및 '786 특허의 지르콘(4각 데이터 포인트)에 대하여 측정된 정적 피로 데이터를 보여준다. 도 9 및 10에서 곡선은 측정된 데이터에 대한 로그 좌표선(log fits)이고, 곡선 (91 및 101)은 알루미늄나 물질에 대한 것이고, 곡선 (92 및 102)는 지르콘 물질에 관한 것이다.
- [0078] 정적 피로 값을 얻기 위한 절차는 ASTM C 1576-05에 상세히 기재되어 있고, 본 명세서에서 언급된 ASTM 스탠다드(예를 들면, ASTM C 1211-02 (2008))를 포함한 그 내용은 본 명세서의 참고자료로 포함된다. 하기 실시예 3에서 보고된 데이터뿐만 아니라, 도 9 및 10에 표시된 데이터 역시 ASTM C 1576-05의 4 포인트 1/4 포인트 정적 피로 테스트를 수정한 형태를 수행함으로써 얻어졌다. 구체적으로, 사용된 표본 사이즈는 4"x0.315"x0.118" 두께였고, 하측 전장(bottom span)은 2.5", 상측 전장은 0.79"이었고, 오직 상기 표본의 인장 측 모서리(tensile side edges)에만 홈이 파여 있었으며, 속박 상태의(constrained) 세라믹 롤러가 표본을 지지하는데 사용되었으며, 비속박 상태의 세라믹 롤러가 응력을 가하는데 사용되었고, 그리고 테스트된 표본의 수는 상기 스탠다드에서 특정된 수보다 작았는데, 예를 들면 2개 내지 3개의 표본이 사용되었다.
- [0079] 그럼에도 불구하고, 본 명세서에서 보고된 값은 ASTM 프로토콜에 따라 얻어지는 값에 필적한 것이다. 따라서, 청구항에서 특정된 정적 피로 값은 (1) 표면이 325 그릿(grit)으로 그라인딩된 표면(이러한 그릿은 가공된(machined) 이소파이프의 표면 특성과 유사한 표면 특성을 부여하기 때문)을 갖는 표본, 및 (2) 관련 테스트 온도로 가열된 공기-충진 로(air-filled furnace)를 사용하여 ASTM C 1576-05에 따라 결정되도록 의도된다. 실시예 3 및 도 9 및 10의 정적 피로 값은 공기 충전 로 및 325 그릿으로 그라인딩된 표본을 사용하여 얻어졌다. 비록 장애까지의 시간(time-to-failure)이 내화성 물질의 정적 피로를 특징화하는데 편리하고 직관적인 파라미터이기는 하나, 소망하는 경우, 예를 들면 ASTM C 1576-05에서 논의된 지체 크랙 진전(slow crack growth; SCG) 파라미터가 이러한 목적을 위하여 사용될 수 있다. 예를 들면, SCG 파라미터 "n" 및/또는 "D_s" 정적 피로 면에서 알루미늄나 물질을 특징짓는데 사용될 수 있다.
- [0080] 도 9 및 10에서 사용된 테스트 온도는 1174°C, 1224°C, 1274°C, 및 1324°C이었고, 이는 이소파이프가 사용 과정에서 겪는 것으로 예상할 수 있는 온도를 의미한다. 상기 도면에서 인식할 수 있듯이, A1148 알루미늄나 물질은 '786 특허에 따른 지르콘의 정적 피로 값보다 일관되게 짧은 정적 피로 값(즉, 장애까지의 시간(time-to-failure) 값)을 갖는 것으로 관찰되었다(예를 들면, 3,818 psi 에서 한 자리수 더 짧은 값).
- [0081] 상기와 같이 설명되고 도 2에 도시된 바와 같이, A1148의 정적 피로 데이터가 CTE 및 영률과 조합될 경우, 이러한 물질은 현재 퓨전 공정의 실시에서 채택된 사용 조건 하에서는 이소파이프에서의 사용에 적합하지 않다는 것이 명확하다.
- [0082] 도 2는 50°C의 1차 델타 및 900°C의 베이스 온도라는 특정 케이스에 관한 것이다. 안전한 운전을 보장하기 위하여, 알루미늄나 이소파이프는 1200°C의 베이스 온도 및 60°C의 1차 델타라는 대표적인 현대 조업 조건(전형적인 이소파이프 형상에 대하여 약 4000psi의 최대 계산된 응력을 생성함) 하에서 '786 특허에 따른 지르콘 물질의 정적 피로 거동에 적어도 대등할 필요가 있다. '786 특허의 지르콘 물질은 1200°C 및 4000 psi에서 1 시간보다 큰 장애까지의 시간(time-to-failure) 값을 갖는다. 알루미늄나 물질 내에 생성된 보다 높은 응력 레벨로 인하여, 4000 psi 값은 10,000 psi에 상당한다. 따라서, 이소파이프 본체의 형성에 사용하는데 가능하도록, 알루미늄나 물질은 1200°C 및 10,000 psi에서 장애까지의 시간(time-to-failure)이 적어도 1 시간일 필요가 있다. 이와 같이 특정된 문제를 이용하여 본 발명자들은 이의 해결 방안을 찾게 되었다.

- [0083] C. 문제 해결방안
- [0084] 이론적으로, A1148 알루미늄을 현대 퓨전 공정의 적용시 이소파이프 물질로 사용할 수 없다는 것은 상기 물질의 CTE를 낮추는 것, 이의 영률을 낮추는 것, 및/또는 이의 크리프 속도를 증가시키는 것에 의하여 해결될 수 있다.
- [0085] 본 명세서 개시 내용의 일 면에 따르면, 이러한 접근 방법은 상기 문제를 해결하는데 유효하지 않다고 판단되었다. 특히, 알루미늄 내화물, 즉 적어도 50 부피%의 Al_2O_3 인 내화물(상기 정의 참조)의 경우, CTE 및 영률은 그 값이 일반적으로 내화물을 구성하는 Al_2O_3 의 값으로 고정되기 때문에 낮추기 곤란하다. 크리프 속도는 증가될 수 있으나, 이러한 접근은 보다 높은 수준의 새그를 유발하여 이소파이프 수명을 보다 짧게 하기 때문에 자기과 피적이다. 또한, 크리프는 시작(start-up) 및 열 충격(2가지 모두 크리프로 인하여 실질적인 응력 완화를 허용하는데 지나치게 짧은 시간에 걸쳐 일어남)과 관련된 결함 문제를 다루는데 비효율적이다.
- [0086] 이러한 접근에 비하여, 본 발명의 개시 내용의 일 측면에 따르면, 이소파이프에서의 사용을 위한 알루미늄 물질의 정적 노화가 직접 증가될 수 있고, 특히 현대 사용 조건 하에서 알루미늄 이소파이프를 실현 가능하게 하도록 충분히 증가될 수 있다. 일반적으로, 알루미늄 물질에 의하여 나타나는 정적 피로는 1) 초기 흠(flaw) 사이즈 및 2) 흠(크랙) 성장에 의존한다.
- [0087] 초기 흠 사이즈는 다른 무엇보다 사용 시 물질의 표면 특성에 의존한다. 상업적으로 제조되는 이소파이프는 내화성 물질 블록 내에 이소파이프 형상을 가공함으로써 형성된다. 상술한 바와 같이 이러한 가공은 전형적으로 325 그릿 표면을 부여한다. 보다 작은 초기 흠을 갖는 보다 매끄러운 표면이 당연히 가능하지만, 이미 높은 이소파이프 비용을 증가시킬 것이다.
- [0088] 초기 흠의 성장(크랙 성장)은 다양한 메커니즘에 의하여 일어날 수 있다. 예를 들면, 크랙은 크랙 팁(tip)에서 물질 내 분자 결합(bond)의 파괴에 의하여 간단히 성장할 수 있다. 이는 다결정 본체 내의 결정립 경계(grain boundaries)를 따라, 그리고 성장하는 크랙 면 근처에서 낮은 강도의 쪼개짐 면(cleavage planes)이 배향될 때 간혹 결정립(grain)을 가로질러 발생할 수 있다. 이의 변형은 증기 또는 액상 중에 의하여 크랙 팁에서 신장된 분자 결합의 공격인 바, 물이 공통적인 원인이다. 고온에서 내화성 물질 내 유리 상은 충분히 낮은 점도를 갖고 있어 크랙 팁에서 분자 결합이 파괴되는데 참여할 수 있다.
- [0089] 상승된 온도에서, 또한 크랙 팁의 높은 응력 및 탄성/소성 변형(strain) 장(field)에서 몇몇 크리프 메커니즘이 존재한다. 이러한 메커니즘은 물질의 매크로 크리프 속도(세라믹의 점도와 관련됨)에 부가된 것이다. 크랙 팁 근처에서 응력(stress) 및 변형(strain)이 집중될 수 있기 때문에, 크리프에서 통상 일어나는 프로세스는 정적 피로 과정 중 크랙 팁에서 다소 더 낮은 온도에서 일어날 수 있다.
- [0090] 결정립 경계 슬라이딩(grain boundary sliding) 및 캐비테이션(cavitation)은 또한 크랙 팁에서 일어날 수 있으며(하기 참조), 상기 슬라이딩은 통상적으로 주된 크랙 면 상하로 ~45도에서 일어난다. 결정립 경계에서의 유리 상은 결정립 경계 슬라이딩의 량을 증가시키고, 유리가 알루미늄(세라믹)보다 낮은 점도를 갖는 경우에 보다 낮은 온도에서 결정립 경계 슬라이딩이 일어나도록 한다. 확산(간혹 유리 층에 의하여 조력됨)은 매스를 이송시켜 크랙 팁 근처에서 집중적인 응력 상태에 이르게 할 수 있다. 순 효과(net effect)는 유리가 존재할 때 크랙 성장이 보다 빨라지고 정적 노화 수명이 더 짧아질 수 있다는 것이다.
- [0091] 몇몇 경우에 있어서, 유리가 알루미늄의 사용 온도에서 적절한 점도를 갖는다면, 알루미늄 내화물 내에 약간의 유리를 갖는 것이 광범위한 크랙 성장없이 크랙 팁에서 응력 및 변형을 감소시킬 수 있음이 발견되었다. 또한, 크랙 팁에서 응력의 점성 완화(viscous relaxation)는, 매크로 스케일의 크랙 성장 없이 일어날 경우, 매크로 스케일의 크랙 성장 속도를 늦출 수 있다. 충분한 유리가 적당한 점도 범위 내에 있는 상태에서, 크랙은 결정립 균열(fracture) 또는 쪼개짐(cleavage)에 의하여 알루미늄 결정립(grain)을 통하여, 및/또는 알루미늄 결정립 경계를 따라 진행될 수 있으나, 크랙 팁 후방에 세라믹을 브릿지(bridge)하는 유리의 리가멘트(ligament)가 남는다. 이러한 리가멘트는 크랙의 면(faces)을 브릿지함으로써 약간의 응력을 지지할 수 있고, 리가멘트가 연신됨에 따라 에너지를 흡수할 수 있다. 이러한 브릿지는 크랙 팁에서의 겉보기 응력(apparent stress)을 낮추고, 크랙 성장 속도를 낮춘다. 이러한 효과는 제한된 온도 범위에서 일어나고, 상기 바람직한 온도 범위 초과 시 정적 피로 및 크리프 저항이 악화된다.
- [0092] 본 발명의 개시 내용에 따르면, 통상에서와 같이, 알루미늄 내화물이 비-알루미늄 2차 상(non-alumina

secondary phase), 예를 들면, 유리상 및/또는 1 이상의 비-알루미나 결정상(예를 들면, 플라이트 상, 스피넬 상 및/또는 1 이상의 Zr-Ti-Al 산화물 상)을 갖는 경우, 부피% 기준으로, 비-알루미나 2차 상의 부피% 합은 4.0 부피% 이하일 것이 요구되는 바, 여기서 부피%는 SEM 사진의 컴퓨터 분석, 예를 들면 IMAGE PRO PLUS 소프트웨어(Media Cybernetics, Inc., Bethesda, Maryland) 또는 이와 유사한 소프트웨어를 사용하여, 후방 산란형 전자 이미지(backscattered electron images) 상에서 수행되는 분석에 의하여 결정된다. 유리 상을 포함하는 알루미나 내화물의 경우, 특정 구체예에 있어서, 상기 상은 570°C를 초과하는 변형점 및 620°C를 초과하는 어닐링 점을 갖는데, 여기서 변형점은 $10^{14.5}$ 포이즈(poise)의 점도에 대응하고 어닐링점은 $10^{13.5}$ 포이즈의 점도에 대응한다. 예를 들면, 유리 상은 얇은 유리 결정립 경계 상(grain boundary phase) 형태일 수 있는데, 이의 두께는 약 1 마이크로미터 미만이고, 또한 4개 및 3개의 결정립 접합(junction)의 코너에서 작은 포켓을 채울 수 있다.

[0093] 조성 면에서, 유리 상은 알루미나 및 실리카를 포함한다. 일반적으로, 몇몇 경우에는 예를 들면 내화물이 제조되는 방식의 결과로서 편차가 존재하기는 하나, 유리 상은 내화물 전체에 걸쳐 동일한 조성을 갖는다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 유리 상은 조성 상 편차를 나타냄에도 불구하고 단일 상으로 고려된다.

[0094] 상술한 점도 값을 달성하기 위하여, 유리는, 특정 구체예에 있어서, 알칼리 토금속 성분 및/또는 희토류 성분, 예를 들면 CaO 및/또는 MgO를 함유한다. 예를 들면, 유리의 알칼리 토금속 및 희토류 함량의 합은 2.0 몰% 이상(예를 들면, 4 몰% 이상, 또는 6 몰% 이상)일 수 있다. 상기 구체예와 관련하여, 알칼리 토금속 및 희토류 함량의 합은 일반적으로 30 몰% 이하(예를 들면, 20 몰% 이하, 또는 15 몰% 이하)일 것이다. 재차 상기 점도 특성을 달성하기 위하여, 특정 구체예에서 유리 상은 산화물 기준으로 5.5 몰% 이하의 알칼리 ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$) 함량(예를 들면, 4 몰% 이하, 또는 3 몰% 이하)을 갖는다. 또 다른 구체예에 있어서, 유리의 알칼리 토금속 및 희토류 함량의 합(몰 기준)은 이의 알칼리 함량보다 크다.

[0095] 적당한 유리 상의 예로서, 알루미노 실리케이트, 칼슘 알루미노 실리케이트, 마그네슘 알루미노 실리케이트, 바륨 알루미노 실리케이트, 혼합 Ca, Na 알루미노 실리케이트(Ca/Na 비 >1), 혼합 Mg, Na 알루미노 실리케이트(Mg/Na 비 >1), 혼합 Ca + Mg, Na 알루미노 실리케이트(Ca + Mg/Na 비 >1), 그리고 이트륨 및 희토류 알루미노 실리케이트를 들 수 있다. 상술한 바와 같이, 유리 상의 알루미노 실리케이트 유리 내 유리 성분으로서 Li, Na, 및 K은 Mg, Ca, Ba, Y, 및 희토류보다 덜 바람직하다. 일반적으로, 보다 많은 성분들이 유리 상의 점도를 낮출 수 있으나(소결에 도움이 될 수 있음), 크리프 내성뿐만 아니라 정적 피로를 약화시킬 수 있다.

[0096] 내화물의 대부분은 1 이상의 결정성 알루미나 상으로 이루어지는데, 조합하면 이소파이프 본체 체적의 적어도 90%이다(예를 들면, 이소파이프 본체 체적의 적어도 95%임). 알루미나 상 또는 상들은 α -알루미나 상을 포함한다. 특히, 특정 구체예에서, 이소파이프 본체의 적어도 50 부피%가 α -알루미나이다. 잔여 알루미나(존재한다면)는 β -알루미나 및 β'' -알루미나일 수 있다. 이러한 기타 알루미나 형태의 양, 그리고 특히 β'' -알루미나의 양은 몇 가지 타입의 고 알칼리 유리와는 상용성이 없기 때문에 제한될 필요가 있을 수 있다.

[0097] 1 이상의 결정성 알루미나 상의 결정립 사이즈는 상대적으로 커야 한다. 하기 실시예 3에서 설명된 바와 같이, 연장된 시간에 대하여 증가된 온도에서 어닐링함으로써 결정립 사이즈는 증가될 수 있다. 일반적으로, 알루미나 상의 평균 결정립 사이즈는 적어도 5 마이크로미터, 예를 들면 적어도 20 마이크로미터 또는 적어도 40 마이크로미터여야 한다. 알루미나가 α -알루미나 및 또 다른 형태의 알루미나(예를 들면, β -알루미나)를 포함하는 경우, 다양한 상에 대하여 유사한 결정립 사이즈(및 포어)이 바람직하다. 상술한 바와 같이, β -알루미나의 부피%는 α -알루미나의 부피%보다 커야 한다.

[0098] 상술한 바에 더하여, 특정 구체예에 있어서, 알루미나의 미세구조는 8 부피% 미만의 기공, 그리고 4 부피% 미만의 비-알루미나 2차 상을 갖는다. 다른 구체예에 있어서, 기공 및 비-알루미나 2차 상의 부피% 합은 10% 미만, 예를 들면 8% 미만이다. 또 다른 구체예에 있어서, 내화물의 지르코니아 함량은 10 부피% 미만(예를 들면, 2 부피% 미만), 및/또는 티타니아 함량은 10 부피% 미만(예를 들면, 2 부피% 미만)이다. 앞에서 기술된 미세구조/조성 특성은 임의로 조합하거나 모두 조합하여 사용될 수 있음을 주목해야 한다. 예를 들면, 알루미나 물질은 5 부피% 미만의 기공, 1 부피% 미만의 유리, 그리고 0.5 부피% 미만의 기타 비-알루미나 2차 상(예를 들면, 플라이트)을 가질 수 있다.

[0099] 정적 피로 이외에도, 성공적인 알루미나 물질은 과도 하중(transient force)을 견딜 수 있도록 충분히 강도를 가질 필요가 있다. 취성 특성으로 인하여, 알루미나 물질의 강도는 작은 탄성 결함(defect)에 의하여 조절된다. 강도-조절 탄성 결함(strength-controlling elastic defects)은 통상적으로 크랙, 흠, 또는 포어/포어 클러스터(가장 높은 인장 응력 장애에 대하여 수직으로 배향하는 샤프 포인트를 가짐)이다. 종종 가장 높은

인장 응력이 본체 표면 상 또는 표면 근처에서 일어난다. 연마 그라인딩 및 폴리싱을 사용하여 취성 세라믹 본체를 최종 형상으로 가공하는 것이 원인이 되어 크랙이 생성된다. 포어 및 포어 클러스터는 종종 불완전한 소성 또는 최적화되지 않은 파우더 가공의 결과이다. 일반적으로, 제조 방법은 크랙, 흠, 탄성 결함 및 포어가, 특히 임계 영역(critical area), 즉 높은 응력 농도 영역에서 바람직하게는 100 마이크로미터 이하, 예를 들면 50 마이크로미터 이하가 되도록 선택될 필요가 있다.

[0100] 정적 피로 및 강도 이외에, 상술한 바와 같이, 이소파이프 물질의 크리프 변형은 장기간 사용 동안 중요하다. 만약 크리프 속도가 너무 크면, 이소파이프는 처지거나(sagging) 이의 바람직한 형상으로부터 벗어나도록 변형되고, 그리고 궁극적으로는 시트 유리 성형 조건에 대한 공정 변형이 처짐/변형을 보상할 수 없게 된다. 세라믹 물질 내의 정상 상태 2차 크리프는 종종 하기의 식에 의하여 기재될 수 있다:

[0101] $\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^n \cdot e^{-Q/Rt}$, 여기서 $\dot{\epsilon}$ 는 변형 속도이고, A는 결정립 및 결정립 사이즈의 기하학적 영향을 포함하는 물질 상수이고, σ 는 응력, n은 응력지수(stress exponent), Q는 활성화 에너지, t는 절대 온도, 그리고 R은 가스 상수이다.

[0102] 이소파이프에 대하여 직면하는 온도 및 응력에서, 포어 없는 순수 또는 명목상 순수 알루미늄(이하에서는 모두 "순수 알루미늄"로 언급함)는 나바로-헤링, 격자 확산(Nabarro-Herring, lattice diffusion) 또는 코블(Coble) 크리프, 결정립 경계 확산 메커니즘에 의하여 2차 크리프 형태로 변형한다. 결정립 경계 상의 응력은 압축적으로 응력이 가해진 경계 상의 화학적 포텐셜을 높이고, 인장 응력 하에서의 결정립 경계에 따른 화학적 포텐셜을 낮춘다. 원자 또는 핵입적으로 간극(vacancy) 또는 다른 결함은 이러한 상이한 화학적 포텐셜에 대한 응답으로 확산하며, 물질은 압축 영역으로부터 인장 영역으로 이동한다. 이러한 매스 움직임은 소성 변형(plastic strain)을 초래한다.

[0103] 나바로-헤링, 및 코블 크리프의 경우, $\dot{\epsilon} = B \cdot d^{-m} \cdot \sigma^n \cdot e^{-Q/Rt}$ 이고, 여기서 $\dot{\epsilon}$ 는 변형 속도(strain rate)이고, B는 결정립의 기하학을 포함하는 물질 상수이고, d는 결정립 사이즈이고, m은 결정립 사이즈 지수이고, σ 는 응력, n은 응력지수, Q는 활성화 에너지, t는 절대 온도, 그리고 R은 가스 상수이다. 상기 이론은 나바로-헤링에 대하여는 m=2, 그리고 n=1임을 예측하고, 코블 크리프에 대하여는 m=3, 그리고 n=1임을 예측한다. 세라믹의 경우, 또한 다른 양이온 및 음이온 종의 커플링된 양-극성 확산(ambi-polar diffusion)을 고려해야 한다. 일반적으로, 크리프 변형은 종의 가장 빠른 경로 상에서 가장 늦은 종에 의하여 조절된다. 소량의 유리 첨가는 결정립 경계를 따라 이러한 종에 대한 보다 높은 이송 속도를 가능케 한다. 실질적으로, 유리는 종 확산 계수를 증가시키고, 결정립 경계를 두껍게 하여 확산 경로가 보다 많은 물질을 이동시키도록 한다. 보다 큰 결정립 사이즈 및 보다 높은 순수 알루미늄에 있어서는 나바로-헤링이 작동 메커니즘인 반면, 보다 낮은 온도 및 보다 미세한 결정립 사이즈(<~5 마이크로미터)에서는 코블 크리프가 좌우하기 시작한다. 매우 미세한 결정립 사이즈(실질적으로 서브마이크론)에서는, 통상 2 또는 다중 상 바디 내에서 동시 발생되는 결정립 성장을 방지하기 위하여, 알루미늄은 극도의 소성(super plastic)을 갖도록 크리프 특성을 가질 수 있다. 큰 부피%의 유리 첨가 또는 극도의 소성 특성을 가능케 한다.

[0104] 기공이 순수 알루미늄에 존재할 때, 상기 기공은 물질 싱크(sinks) 및 소스(sources)로 작용하여 원자들/결점들(defects) 거리를 더 짧게 여행하도록 한다. 이러한 기공은 응력 집중 효과 때문에 초기 크리프에서 응력을 높이지만, 이후 제 2 크리프에서, 확산은 이러한 집중을 제거하고, 응력은 하중(load)을 지지하는 효과적인 영역 내에서 감소에 의해서만 높아진다. 결정립 사이즈보다 큰 결점 때문에 결정립 부근의 상당한 결정립 경계 슬라이딩이 일어나고, 상기 변형은 이것과 관련이 있다.

[0105] 조밀한 몸체 일 때 유리가 가진 상기 효과에 덧붙여서, 유리에 기공이 존재할 때, 상기 유리는 유리의 점도가 상당히 낮은 경우 기공으로 흐를 수 있다. 결정립 경계를 따르는 유리 때문에 또한 결정립 경계 슬라이딩이 쉽게 일어나게 된다.

[0106] 크리프 내성이 매우 낮을 때, 일반화된 캐비테이션(generalized cavitation)이 일어날 수 있다. 통상 초기에 존재하는 기공처럼, 유리는 통상 캐비테이션을 지원한다. 일반화된 캐비테이션은 몸체 전체에 대해 기공의 개구(opening)이며, 통상 최대 인장 응력(tensile stress)에 대해 수직으로 열려있는 캐비티(cavity)를 가진다. 큰 변형 스트레인은 일반적인 캐비테이션 공정의 일부이며, 따라서 이소파이프에서 회피되어야 한다.

[0107] 어떤 구현예에서, 상기 알루미늄 물질은 1250°C 및 1,000 psi에서 1/hour 미만인 크리프율을 가진다. 그러한 크리프율은 큰 이소파이프, 예컨대 80 인치보다 큰 길이를 가진 이소파이프에는 특히 가치있다.

- [0108] 여기에 개시된 상기 알루미늄 내화물은 다양한 방법으로 제조가능하다. 예컨대, 고순도, 낮은 기공의 알루미늄은 5 마이크론미만, 또는 어떤 경우에는 Alcoa(예컨대., A16 SG), Ceralox, Biakowski, Sumitomo (예컨대, AKP-30) 및 기타등과 같은 상업용 원천으로부터 1 마이크론 미만의 특정 사이즈를 가진 상업용 고순도 파우더에 의해 얻을 수 있다.
- [0109] 선택적으로, 1 wt.% MgO (~0.1-0.2 wt.%) 미만은 산화물, 수화물, 탄산화물(carbonate), 질산화물(nitrate) 또는 염화물(chloride) 또는 탈이온수 또는 다른 용매내에서 다른 화합물의 형태로 첨가될 수 있다. MgO/MgO-전구체(들) 및 알루미늄을 가진 용매는 슬러리로 만들어지며, 상기 슬러리는 세라믹 파우더 몸체 형성 전에 MgO/MgO-전구체 침전(segregation)을 피하기 위해 조심스럽게 건조된다. 10 마이크론 미만, 보다 바람직하게는 1 마이크론 미만의 응집물(agglomerates)은 더 양호한 파우더 패킹, 더 높은 그린 밀도, 더 좋은 소결 특성 및 더 높은 소성(fired) 밀도를 가진다. 어떤 경우에, 파우더는 스프레이 건조 및/또는 바인더 및 가소제를 가질 수 있다.
- [0110] 세라믹 몸체는 다양한 과정에 의해 파우더로부터 형성될 수 있지만, 이소파이프에서는 냉간(cold) 이소-프레싱이 적용가능하다. 5 KPSI 보다 낮은 압력부터 40 KPSI 보다 높은 압력이 사용될 수 있다. 일축(uniaxial) 냉간 프레싱, 일축 열간 프레싱, 압출(extrusion), 슬립 캐스팅, 테이프 캐스팅, 압력 캐스팅, 핫 이소택틱 프레싱, 인젝션 몰딩, 캐린더링, 전기 영동 침적(deposition), 습윤 슬러리 프레싱 및 겔 캐스팅등 모두가 알루미늄 몸체를 제조하는 데 사용될 수 있으며, 여기에 개시된 알루미늄 물질을 가지고 사용될 수 있다. 세라믹 몸체 성능은 알루미늄 세터(setter) 위에서 소결될 수 있거나 또는 알루미늄 그록/세팅(grog/setting) 스탠드 상의 알루미늄 새거(sagger) 박스 내에서 소결될 수 있다. 밀폐된(closed) 기공 및 거의 기공이 없는 몸체를 얻기 위해서, 소결 최대 온도는 약 1150°C 내지 1600°C에서 30분 내지 몇 일 동안 공기 중에서 수행되며, 알루미늄 파우더 평균 직경, 소결 전 평균 그린 밀도, 그린 몸체 내에서 기공 분포의 극단적으로 큰 말단, 및/또는 차별적인 소결 수축에 기인한 세라믹 몸체 내에서 보이드 개구(voids opening)을 유도할 수 있는 극단적인 그린 밀도 변이와 같은 요인에 따라 달라진다. 당업계에서 주지한 것처럼, 작은 불순물이 제거가 어려울 수 있는 결정립들 내 기공을 트랩할 수 있는 비정상적인(exaggerated) 결정립 성장을 초래할 수 있다.
- [0111] 통상의 물질 처리과정에서처럼, 생성물 성질들간의 경합하는 목적들, 비용 뿐만 아니라 각각의 몸체 제조 조건, 예컨대, 프레싱, 소결 및 머시닝 조건들 사이에서 타협점이 요구된다. 따라서 상기 알루미늄 물질 내에서 유리의 존재는 소결 온도를 낮추고, 알루미늄 파우더의 순도 요구조건을 손쉽게 하는 데 도움이 될 수 있다. 마찬가지로, 몇몇 기공은 소결을 지원(더 낮은 소결 수축에 의해)할 수 있으며, 또한 몸체를 머시닝(매크로 크랙 포획자(arrestor)로써)하는 것을 지원할 수 있다.
- [0112] 여기에 개시된 알루미늄 물질은 이소파이프로 형성되었을 때 다양한 장점을 제공할 수 있다. 예컨대, 더 높은 강도 및 더 높은 정적 피로(fatigue) 강도를 가진 이소파이프는 운전 온도로 더 빠르게 가열될 수 있고, 퓨전 드로우 온도 구배는 더 낮은 파열가능성을 가지고 이소파이프에 더 빠르게 부가가 가능하다.
- [0113] 이것은 주요 자본 투자가 게으르게 유지되는 것을 감소시킨다. 더 높은 강도 및 더 높은 정적 피로강도는 또한 이소파이프가 열적 업셋(upset), 드로우 시스템내에서 열적 소자의 전원 손실, 또는 자연 재해(홍수, 지진, 허리케인등)과 같은 열 소자의 손실이 발생하는 경우 장애에 대해 덜 민감하도록 도움을 준다. 또한, 증가된 크리프 내성 뿐만 아니라 증가된 강도 및 증가된 정적 피로 강도 덕분에 이소파이프는 더 높은 온도에서 작동하는 더 큰 이소파이프가 가능할 수 있으며 및/또는 더 오래 서비스 할 수 있다.
- [0114] 실시예
- [0115] 하기의 비-한정 실시예는 여기에 개시된 높은 정적 피로도의 알루미늄 물질을 더 예시하며, 뿐만 아니라, '786 특허의 현존하는 지르콘 물질 및 A1148 알루미늄 물질이 가진 다양한 문제점을 보여준다.
- [0116] 실시예 1
- [0117] 고 알칼리 유리를 가진 지르콘의 비상용성

- [0118] 이 실시예는 고 알칼리 유리를 가진 '786 특허의 지르콘의 비 상용성을 예시한다. 이 실험에서 사용된 유리는 전술한 바와 같은 미국 출원 No. 12/542946에서 개시된 타입이었으며, 알칼리 함량은 10 중량% 초과, 특히 13.75 wt.%,이며, 그 대부분은 소량의 K2O를 가진 Na₂O 였다.
- [0119] 상기 유리는 1214°C(점도 = 35 kpoise)로 가열되었으며, 상기 지르콘 샘플은 0.32cm/sec 표면속도에서 14일 동안 물튼 유리 내에서 회전되었다. 도 11은 결과적인 유리/지르콘 인터페이스의 포토마이크로그래프이다. 이 도에서, 110은 유리이며, 112는 지르콘 샘플의 몸체이며, 111은 지르콘 표면에서 형성되는 것이 발견된 벌레 모양(wormy) 또는 물고기 알(fishegg-like) 형상의 층의 지르코니아이다. 이러한 지르코니아의 존재는 유리내에서 지르코니아 결점을 일으켜, 상기 지르콘 물질은 고 알칼리 유리를 가지고 사용하는 데에는 부적합하게 한다.
- [0120] 실시예 2
- [0121] 고 알칼리 유리를 가진 A1148 알루미늄의 상용성
- [0122] 이 실시예는 고 알칼리 유리를 가진 A1148 알루미늄의 상용성을 예시한다. 실시예 1의 실험이 지르콘 샘플 대신 A1148 샘플 사용을 사용하여 반복하였다. 이 결과는 도 12에서 보여지며, 121은 유리를 122는 A1148 알루미늄이다. 보이는 것처럼, 상기 A1148 물질은 고 알칼리 유리과 사용가능하며, 테스트 기간에 걸쳐서 외양의 변화가 없다.
- [0123] 실시예 3
- [0124] 높은 정적 피로도의 알루미늄의 제조
- [0125] 이 실시예는 이소파이프의 몸체로 사용되기에 적합한 높은 정적 피로도의 알루미늄(여기에서는 "HSF 알루미늄"로 명명)의 제조를 예시한다.
- [0126] HSF 알루미늄을 제조하기 위한 출발 물질은 CoorsTek, Inc. (Golden, Colorado)에서 AD-998로 판매되는 알루미늄 플레이트이다. 제조사에 의해 기록된 바와 같이, 이들 플레이트는 명목상 99.8 wt.% Al₂O₃ 이다.
- [0127] 도 13은 받은 상태인 AD-998의 초기 결정립 사이즈를 예시하는 SEM 이미지이다. 결정립 사이즈를 증가시키기 위해, 상기 플레이트는 고 온도 새겨 박스 내에서 고 온도 알루미늄 세터에 놓여진 후 공기 중에서 72시간 동안 1700°C 또는 1750°C에서 어닐링되었다.,.
- [0128] 이러한 어닐링 공정 결과는 도 14 및 도 15에서 보여준다. 도 14는 1700°C 어닐링, 도 15는 1750°C 어닐링에 관한 것이다. 보이듯이, 결과적인 어닐링된 세라믹은 20 내지 50 미크론 사이즈 범위인 결정립을 가지며, 1750°C 어닐링은 더 큰 결정립을 생성한다. 따라서, 1750°C-어닐링된 물질이 하기 실시예 4 및 5의 테스트에 사용되었다.,.
- [0129] 크리프 및 정적 피로 테스트가 HSF 물질위에서 수행되었다. 크리프 테스트는 각각 1180°C/1000psi 및 1250°C/1000psi,에서 9.9 x10⁻⁸/hour 및 2.7 x10⁻⁷/hour 이었다.
- [0130] 도 4에서 이들 값의 차이는 HSF 물질이 A1148 알루미늄 및 '786 특허의 지르콘 양쪽 보다 더 낮은 크리프율을 가짐을 보여준다. 따라서 HSF 물질로 형성된 이소파이프는 더 낮은 새그를 보여주며, 따라서 A1148 또는 지르콘 물질로 형성된 이소파이프보다 더 긴 수명을 가진다.
- [0131] HSF 물질의 정적 피로도는 1224°C, 3818 psi의 부가 응력에서 결정되었다. 197 시간 후, 테스트가 종료된 후, HSF 물질은 여전히 손상이 없었다(intact). 3818 psi에서 적어도 약 200시간의 시간-대 장애는 10,000 psi에서 시간-대-장애 1시간 초과로 해석되며, 따라서 HSF 물질은 이소파이프 몸체로써 사용하는 데 적합한 것을 보여준다.
- [0132] 비교를 위해, 1224°C 및 3818 psi에서 A1148 알루미늄 정적 피로도는 약 0.4 시간(24분), 예컨대, HSF 알루미늄 정적 피로도는 A 1148 물질 보다 최소 10 배 더 크며, 약 490 배 더 클 수 있다.
- [0133] 도 16 및 17은 이 실시예의 HSF 물질에 대한 추가적인 정적 피로도 데이터를 보여준다.

- [0134] A1148의 정적 피로도 수명(동그라미 데이터 포인트 및 도트/대시 라인)과 HSF 물질(1700 °C 어닐링에서 네모 데이터 포인트 및 직선 표시: 1750 °C 어닐링에서 삼각형 데이터 포인트 및 대시 라인)을 비교한다.
- [0135] 수직 화살표가 지시하는 것 처럼, 1750 °C 어닐링(큰 결정립 사이즈)에서 정적 피로도 바는 1125 °C 또는 1225 °C에서 떨어지지 않으며, 정적 피로 수명은 각각 400 시간 초과 및 200 시간 초과이다. 1700 °C 어닐링(중간 (medium) 결정립 사이즈)에서, 피로도 bar는 1125°C에서 떨어지지 않으며, 정적 피로 수명은 400 시간 초과이다. 도 16의 데이터에서 보여주듯이, HSF의 정적 피로수명은 A1148의 그것보다 2 배이상 컸다.
- [0136] 도 17은 또한 A1148의 그것과 비교하여 향상된 HSF 물질의 정적 피로 성질을 예시한다. 이 도면에 대한 실험은 2223 psi 응력에서 수행되었으며, 또한, A1148 데이터는 동그라미(및 도트/대시 라인)으로 보여지며, HSF 물질의 데이터는 또한, 1700 °C 어닐링에서 네모 및 1750 °C 어닐링에서 삼각형으로 나타낸다.
- [0137] 이 도면에서 보여지듯이 HSF 알루미늄 물질은 1325°C에서 10-100 시간의 수명을 가지며, 10 분의 범위로 보았을 때 A1148에 대해 외삽(extrapolated)하였을 때 60 배 내지는 약 400 배 크다.
- [0138] 실시예 4
- [0139] 고 알칼리 유리를 가진 HSF 알루미늄 상용성
- [0140] 이 실시예는 고 알칼리 유리를 가진 실시예 3의 HSF 알루미늄의 상용성을 예시한다.
- [0141] HSF 알루미늄 샘플을 실시예 1 및 2에서 사용한 것과 같은 동일한 고 알칼리 유리의 컬릿(cullet)으로 덮힌 컵에 두고, 1204°C에서 72시간 가열하였다. 상기 유리 및 상기 샘플의 인터페이스가 용해 또는 침전을 위한 광학 마이크로스코피에 의해 조사되었다. 결과는 도 18에서 보여지며, 여기에서 160은 유리이며, 161은 HSF 알루미늄이다. 보이는 것 처럼, HSF 알루미늄은 고 알칼리 유리와 상용성이 있으며, 테스트 기간동안 외양에서 어떠한 변화도 없었다.
- [0142] 2011년 5월 20일에 출원되고, 공동-양도된 미국 출원 번호 13/112,302, 발명의 명칭"주석-함유 유리를 가진 알루미늄 이소파이프(alumina Isopipes for Use with Tin-Containing Glasses)"는 주석-함유 유리로부터 제조된 유리 시트의 퓨전 라인에서 주석-함유 결점을 생성시킬 수 있다. 그 출원에서 설명되었듯이, 그러한 결점은 수용가능한 수준에서 알루미늄 물질을 사용하여 달성될 수 있으며, 상기 알루미늄 물질은 낮은 수준의 주기율표 IVB 족, 예컨대, 낮은 수준의 Sn 뿐만 아니라 Ti, Zr, 및 Hf를 함유한다. 미국 출원 번호 13/112,302는 참조로써 전체가 본 명세서에 병합되어 있다.
- [0143] 실시예 5
- [0144] HSF 알루미늄과 A1148의 비교
- [0145] 이 실시예는 HSF 알루미늄과 A1148의 조성 및 구조를 비교한다.
- [0146] 도 19는 A1148의 기공 171(도 19에서 검은 색), 이들의 Al₂O₃ 상 174 (in 도 19에서 검은 회색), 이들의 플라이트상 175 (도 19에서 중간 회색), 이들의 유리 상 172 (도 19에서 밝은 회색), 및 이들의 Zr-Ti-Al 산화물 상 173 (도 19에서 흰색)을 포함하는 전체 구조를 보여주는 SEM 후방 산란 전자 이미지이다. 도면에서 보이듯이, A1148 물질은 낮은 강도의 근원이 되는 많은 수의 큰 기공, 기공 스트링 및 캐비티를 가진 조악한(coarse) 마이크로 구조를 가진다. 그것은 또한 많은 수의 제 2상을 가지며, 사용 온도에서 움직이며, 낮은 크리프 내성 및 매우 낮은 정적 피로 수명에 기여할 수 있는 유리 상을 포함한다.
- [0147] 표 1은 SEM 이미지에서 그들의 면적의 관점에서 A1148 상을 정량화한 것이다. 이들은 면적값은 부피 %에 직접 대응되는 것이다. 이 표에서 보이듯이, A1148은 기공에서 8.0 부피 % 이상, 플라이트, 유리 및 Zr, Ti, Al 산화물에서 각각 1.3 부피 % 이상, Al₂O₃에서 90% 미만을 가진다.
- [0148] 표 3 및 표 4에서 A1148 알루미늄 유리상의 전자 마이크로프로브(EMPA) 분석 결과를 열거하고 있으며, 표 3의

값은 중량 %, 표 4는 몰 %를 나타낸다. 여기에서 보듯이, 유리는 실질적인 양의 Na_2O , 를 포함하며, 이것은 현대 이소파이프의 운전 온도에서 유리에 대해 상대적으로 낮은 점도를 야기시킬 것이다.

[0149] 도 20은 HSF 알루미늄의 기공 181(도 20에서 검은 색), 이들의 Al_2O_3 상 184 (도 20에서 검은 색 및 중간 회색), 이들의 유리 상 183(도 20에서 흰색) 및 이들의 Mg, Al 스피넬 상 182(도 20에서 relief polish를 가진 회색), 이들의 적은 플라이트상 및 이들의 적은 Zr-Ti-Al 산화물 상을 포함하는 전체 구조를 보여주는 SEM 후방 산란 전자 이미지이다. 이들 도면에서 보듯이, HSF 알루미늄은 1) 거의 기공이 없으며, 2) 20 내지 50 미크론 사이즈 범위의 결정립들 및 3) 결정립 경계에서 거의 유리 상이 없다. 또한 플라이트 및 Zr-Ti-Al 상이 없다.

[0150] 표 2는 SEM 이미지에서 이들의 면적의 견지에서 HSF 알루미늄의 상을 정량화한 것이다. 전술한 바와 같이, 이들 면적값은 부피에 직접 대응한다. 이 표에서 보듯이 HSF 알루미늄은 기공에 있어서 2.5 부피 % 미만이며, 유리에 있어서 0.5 부피 % 미만, Al_2O_3 에 있어서 90 부피% 초과이다. 상기 알루미늄 부피 %는 2 부피 % 미만인 매우 작은 양의 Mg, Al 스피넬을 포함한다. 부피 %를 결정함에 있어서 이미지 분석기는 스피넬 및 알루미늄 사이를 구별할 수 없었다. SEM 사진에서, 스피넬은 릴리프 폴리싱(relief polishing) 및 상의 경미한 인덴테이션(slight indentation) 덕분에 구별할 수 있었다. 표 3 및 4에서 HSF 알루미늄 유리상의 전자 마이크로프로브(EMPA) 분석 결과를 열거하고 있다. A1148 알루미늄과 다르게, HSF 알루미늄에서 유리 상의 양과 사이즈는 정량적으로 측정하기에는 너무 적었지만, 알루미늄, 실리콘 및 칼슘은 검출되었다. 검출된 어떠한 다른 양이온에서도 알칼리는 검출되지 않았다. 표 3 및 표 4에서 보듯이, HSF 알루미늄의 유리는 알칼 리가 검출되지 않는 Ca 알루미늄-실리케이트이며, 따라서, 이것은 현대 이소파이프의 운전 온도에서 A1148 알루미늄 유리 보다 더 높은 점도를 야기시킬 것이다.

[0151] 실시예 6

[0152] 알루미늄 파우더를 사용한 높은 정적 피로도의 알루미늄 제조

[0153] 이 실시예는 알루미늄 파우더를 가지고 시작하는 이소파이프 몸체에 사용되기에 적합한 높은 정적 피로도의 알루미늄(여기에서 "HSF 알루미늄"로 명명)의 제조 방법을 예시한다.

[0154] Ceralox/Sasol of Tucson, Arizona, USA에서 구매한 알루미늄 마그네슘 산화물 및 바인더가 알루미늄 세라믹 파우더에 첨가되었다. 알루미늄은 APA가 (APA-RTP SB) 타입으로 프레스하고, AHPA가 (AHPA-RTP SB) 타입으로 프레스하기 위해 준비하는 데에 알루미늄이 사용되었다. 제조업자에 의해 보고된 바와 같이 이들 파우더 조성은 표 5에서 보여준다.

[0155] 이들 파우더가 소결되었을 때, ~ 0.75 x 0.75 인치 단면 x 길이 ~ 6 인치의 바(bar) 및 ~ 2.25 인치 직경 및 약 11.2 인치 길이 직경 로드(rods)가 만들어진다. 그린 비소성(unfired)된 바 및 로드는 고무 이소택틱 프레스 백(bag) 안으로 상기 파우더를 부어서 만들어진다. 알루미늄 용기의 내부에서 지지되는 상기 백들은 시트 금속 내에서 드릴된 개구(opening)을 가져서 유압프레스(hydraulic pressing) 유체가 고무 이소프레싱 백에 접근하도록 한다. 상기 파우더들은 고무 백에 파우더를 채우는 동안 및 이후 양쪽 모두에서 더 높은 탭 밀도가 되도록 바이브레이트된다. 이후 상기 백은 호스 부착물을 가진 폴리머 스톱퍼(stopper)로 실링되며, 공기는 빼내어지고, 호스는 클램프로 실링된다. 바 및 로드는 18,000 psi에서, 최대 압력에서 몇 분 동안 수차례 냉간 이소-택틱 프레스된다. 그린 샘플은 1500-1650℃에서 2-4 시간 동안 소결되며 가열 및 냉각 스케줄을 110 시간 동안 사용한다.

[0156] APA 파우더로부터 소결된 샘플의 마이크로 구조는 도 21에서 보여진다. AHPA 물질도 유사한 구조를 가진다. 각각의 경우에 소결된 샘플은 2 % 미만의 기공도, 매우 작은 양의 마그네슘 알루미늄에이트 스피넬(1% 보다 훨씬 낮은) 및 매우 작은 양의 유리 상(0.5% 미만)을 가진 필수적인 알루미늄이다.

[0157] 3개 바가 정적 피로도를 위해 테스트되었다. 8,000 psi 및 1200℃에서 정적피로도 수명이 테스트되었을 때, APA 파우더로 만들어진 2개 바는 응력하에서 310 시간 후에도 장애가 없었으며, AHPA로 만들어진 바도 응력하에서 549 시간 후에도 장애가 없었다. 이들 테스트는 시간 제약 때문에 종결되었으며, 이후 장애까지 최종 기간은 결정되지 못했다.

[0158] 8,000 psi에서 상기 수명은 10,000 psi에서 시간 대 장애가 1 시간 이상이며, 따라서 이들 HSF 알루미늄 물질은

이소파이프 몸체로써 사용하는 데 적합하다. 대조적으로, A1148 바는 8,000 psi 하중동안, 1200℃에서 장애가 발생하였다. 예컨대 바들은 8 Kpsi 미만의 빠른 균열 모듈러스(fracture modulus)의 파열(rupture)을 보여주었다.

[0159] 본 발명의 범위 및 사상에서 벗어나지 않는 다양한 변형이 당업자에게 진술한 개시로부터 자명할 것이다. 후술할 청구항은 이들 구체예의 변형, 변이 및 등가물 뿐만 아니라 여기에서 열거된 특정 구체예를 커버할 의도로 작성된 것이다.

[0160] [표 1]

A1148 Percent 면적

	기공	Al ₂ O ₃	물라이트	유리	Zr-Ti-Al 산화물	전체
평균	8.40	86.49	1.40	1.41	1.44	99.14
최소	7.95	85.21	0.99	1.32	1.26	
최대	8.97	87.60	1.65	1.48	1.53	

[0161]

[0162] [표 2]

HSF Percent 면적

	기공	Al ₂ O ₃	물라이트	유리	Zr-Ti-Al 산화물	전체
평균	2.30	97.02	0	0.27	0	99.95
최소	2.03	96.86		0.22		
최대	2.43	97.29		0.31		

[0163]

[0164] [표 3]

**A1148 및 HSF 유리 상
(중량 percent)**

성분	A1148	HSF
SiO ₂	64.8 ± 0.7	D
Al ₂ O ₃	21.6 ± 0.8	D
TiO ₂	1.9 ± 0.3	ND
K ₂ O	0.11 ± 0.01	ND
Na ₂ O	5.6 ± 0.5	ND
CaO	3.3 ± 0.1	D
MgO	0.08 ± 0.01	ND
Fe ₂ O ₃	0.53 ± 0.05	ND
ZrO ₂	0.48 ± 0.06	ND
전체	98.52	

D = 검출(Detected), ND = 불검출(Not Detected)

[0165]

[0166] [표 4]

A1148 및 HSF 유리 상
(mole percent)

성분	A1148	HSF
SiO ₂ *	73.66	D
Al ₂ O ₃	14.12	D
TiO ₂	1.59	ND
K ₂ O	0.08	ND
Na ₂ O	6.02	ND
CaO	3.92	D
MgO	0.13	ND
Fe ₂ O ₃	0.22	ND
ZrO ₂	0.26	ND
전체	100.00	

* 차이(By difference)

D = 검출(Detected), ND = 불검출(Not Detected)

[0167]

[0168] [표 5]

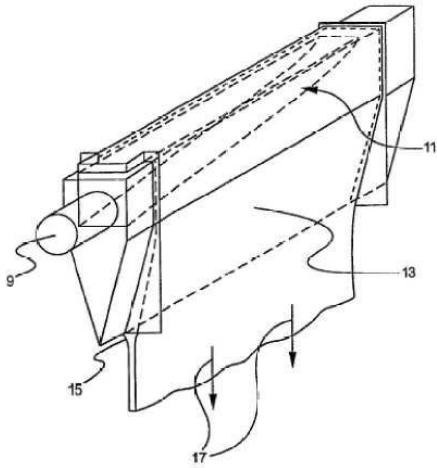
	주요(primary) 불순물 (ppm)	주요 불순물 (ppm)
	AHPA-RTP SB	APA-RTP SB
Al ₂ O ₃ Purity	>99.99%	99.94%
Na	15	10
Si	20	105
Fe	10	110
Ca	5	10
Mg*	300	300
Ga	<5	40
Cr	<2	10
Ni	<2	5
Ti	15	30
Zn	<2	45
Zr	<2	3

* 고순도 마그네슘 알루미늄이트 스피넬의 첨가로부터 얻은 Mg 수준(level)

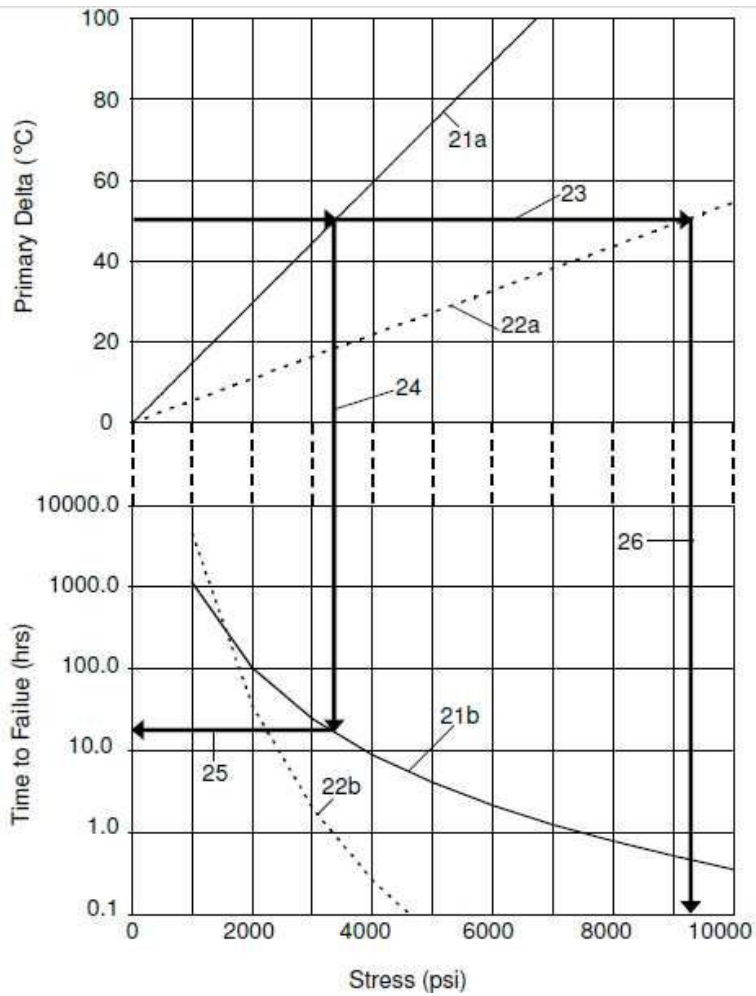
[0169]

도면

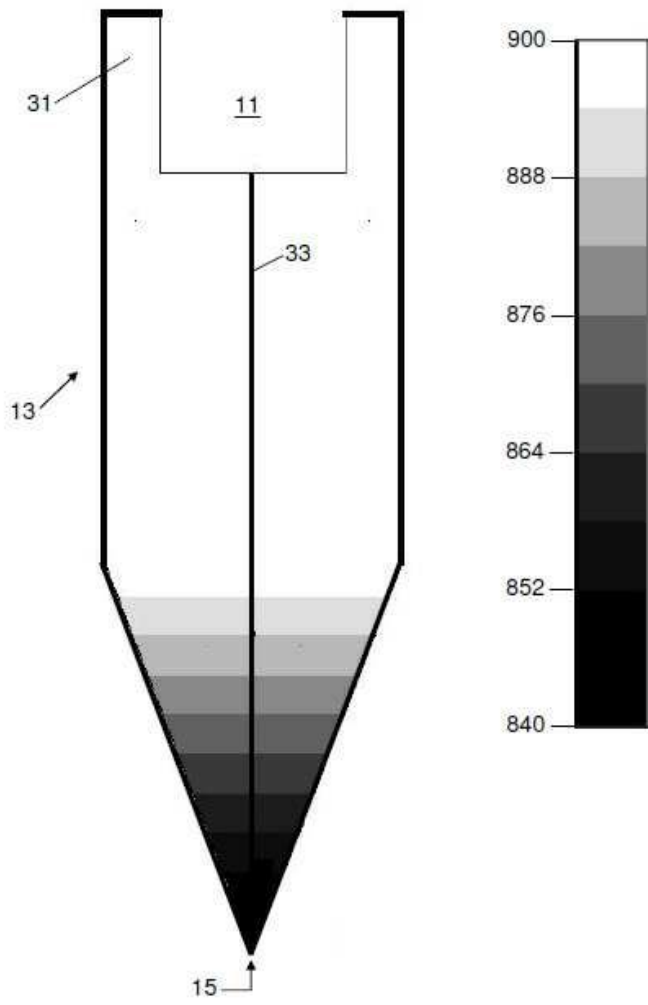
도면1



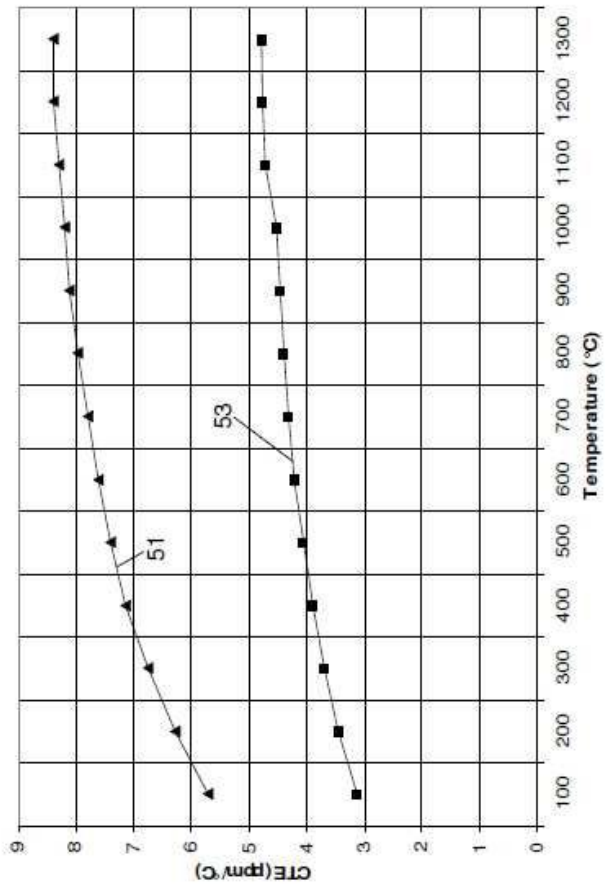
도면2



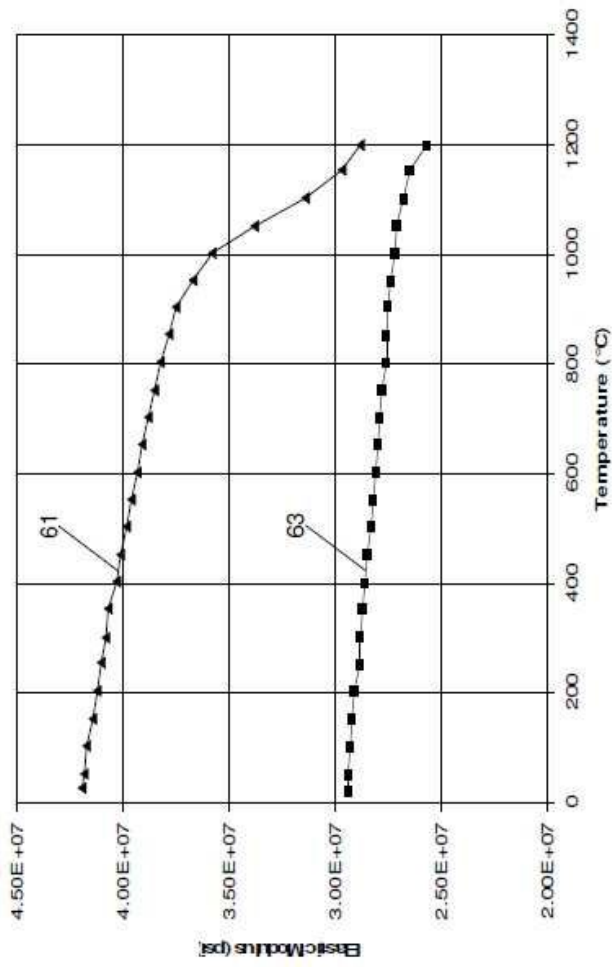
도면3



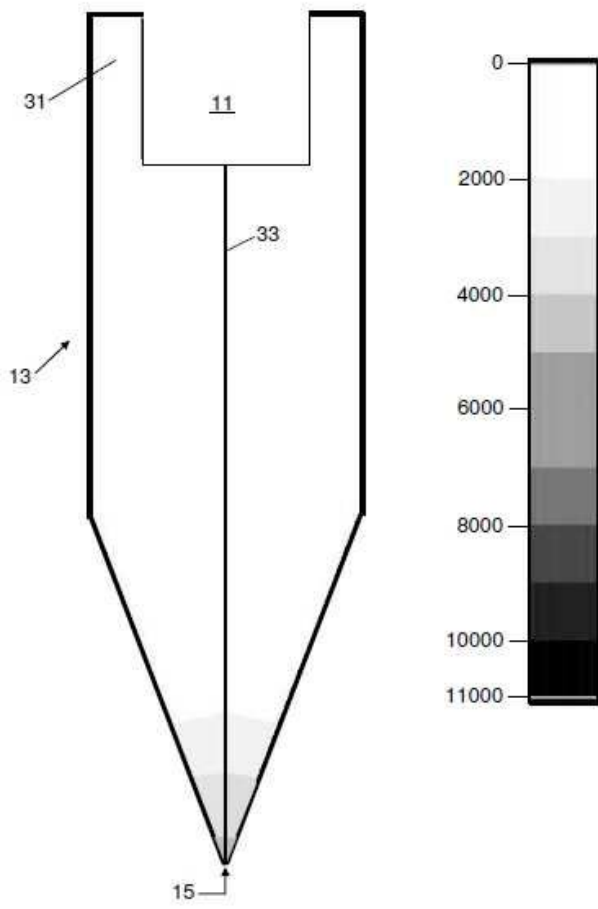
도면5



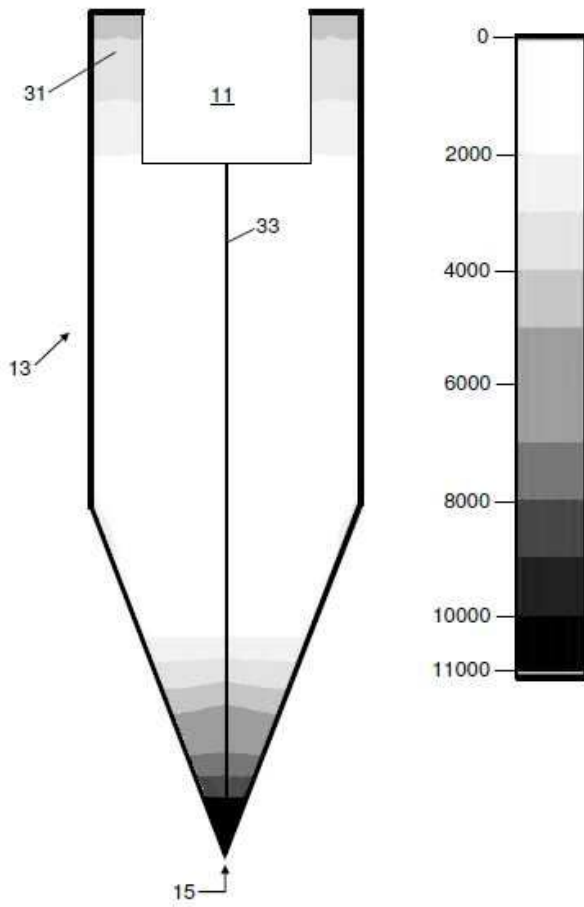
도면6



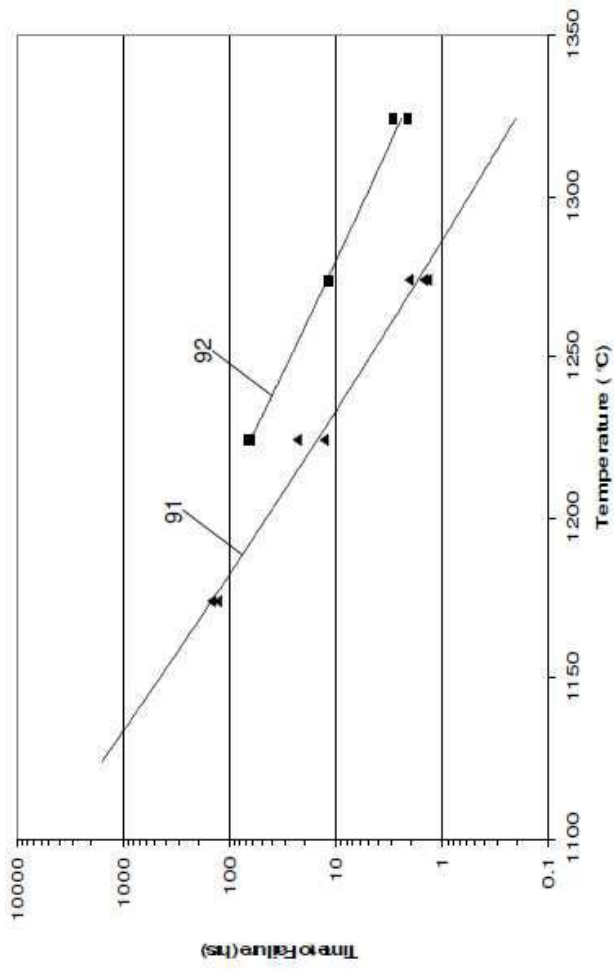
도면7



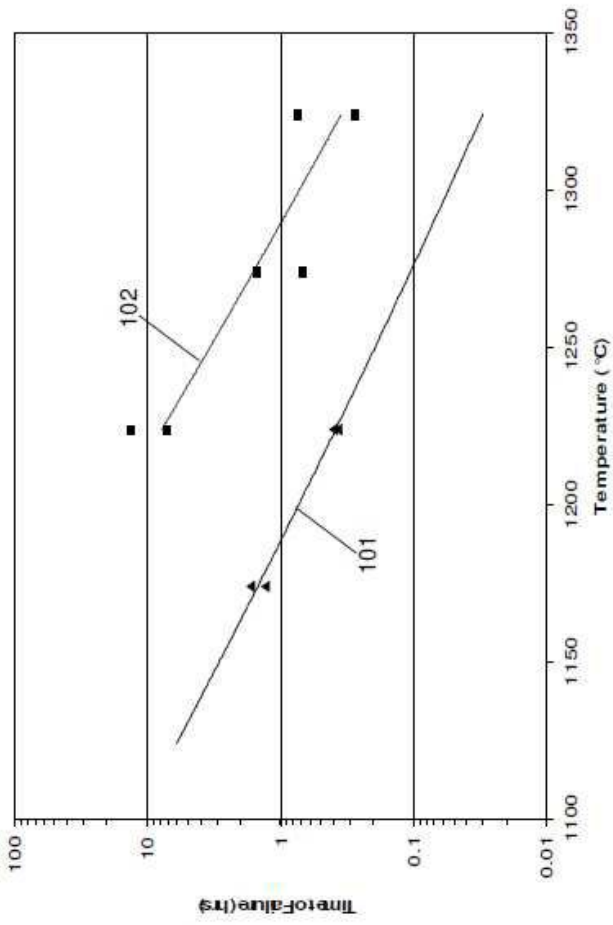
도면8



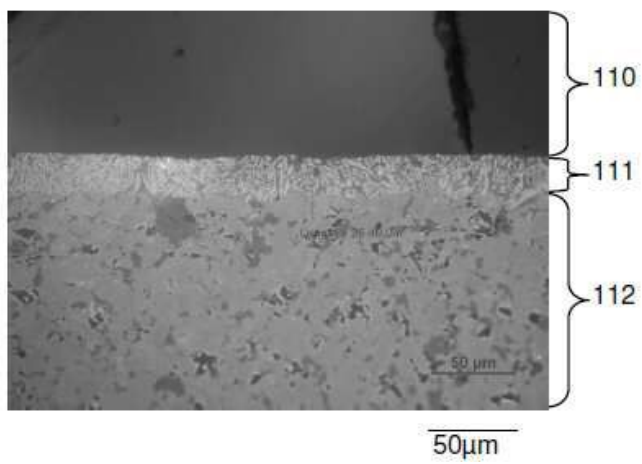
도면9



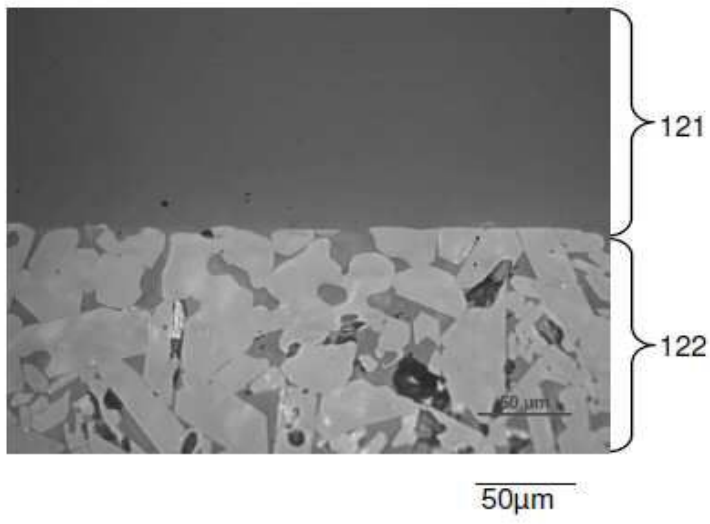
도면10



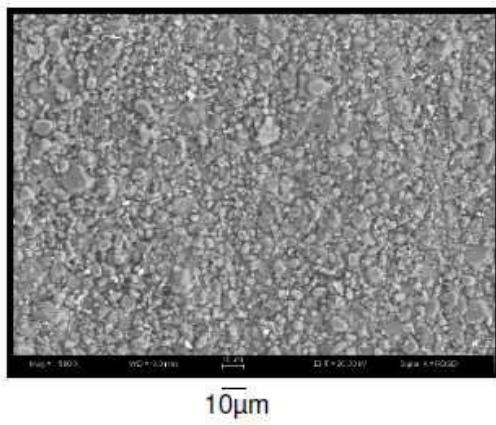
도면11



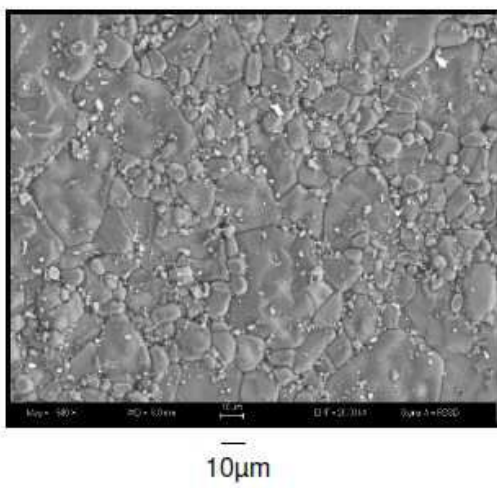
도면12



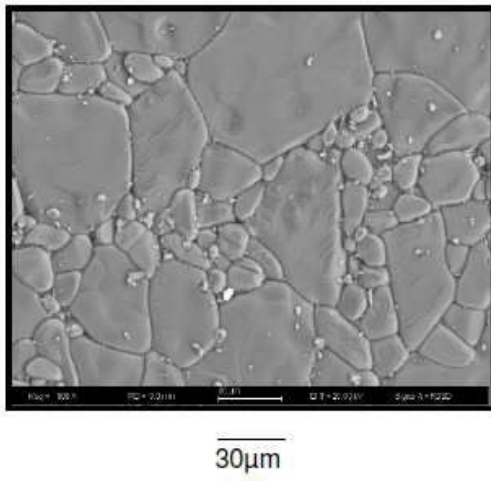
도면13



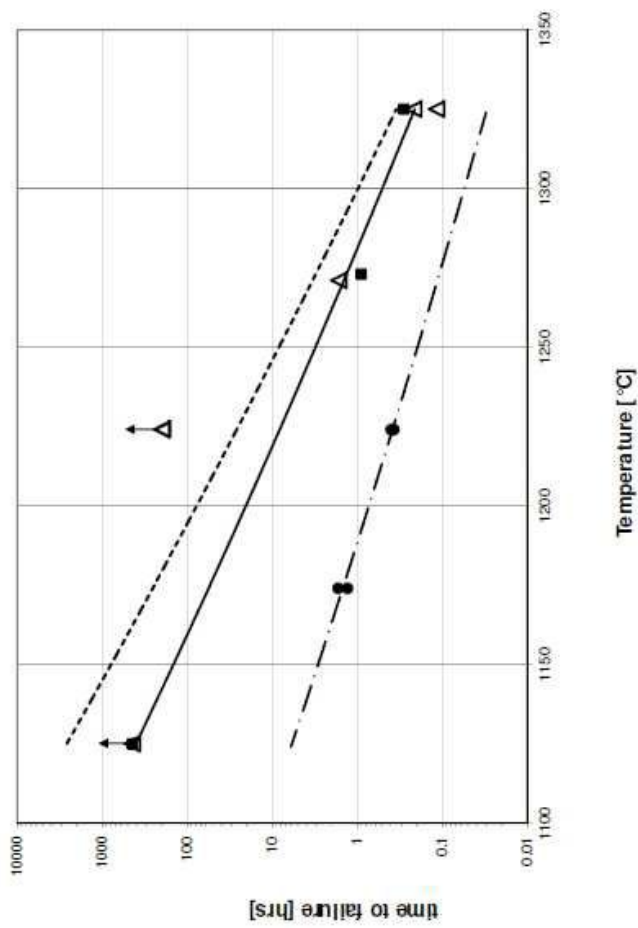
도면14



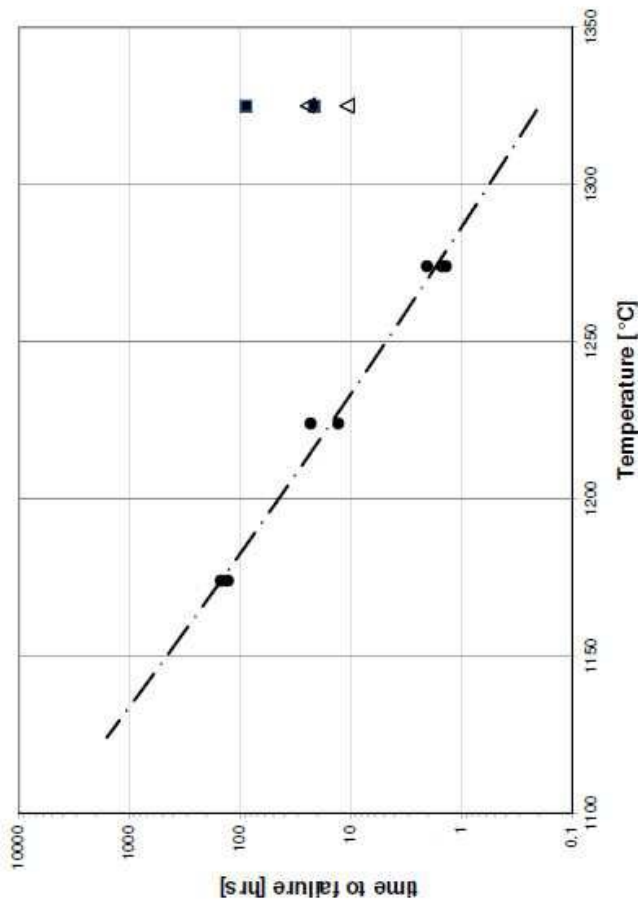
도면15



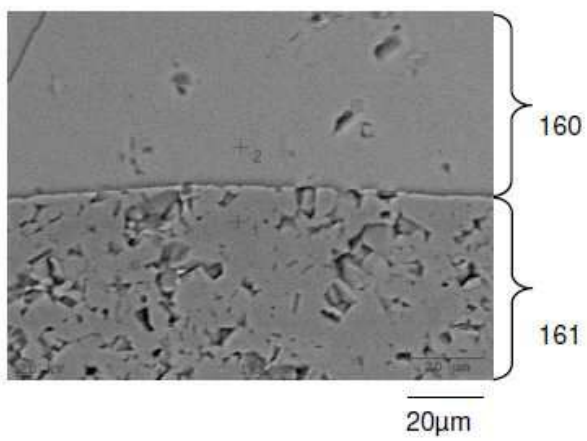
도면16



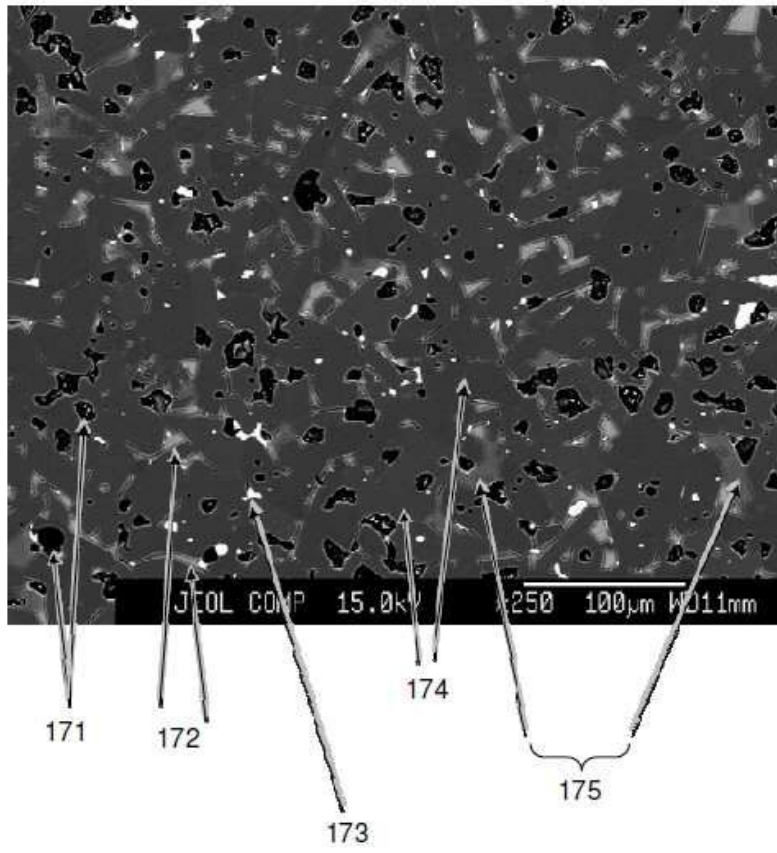
도면17



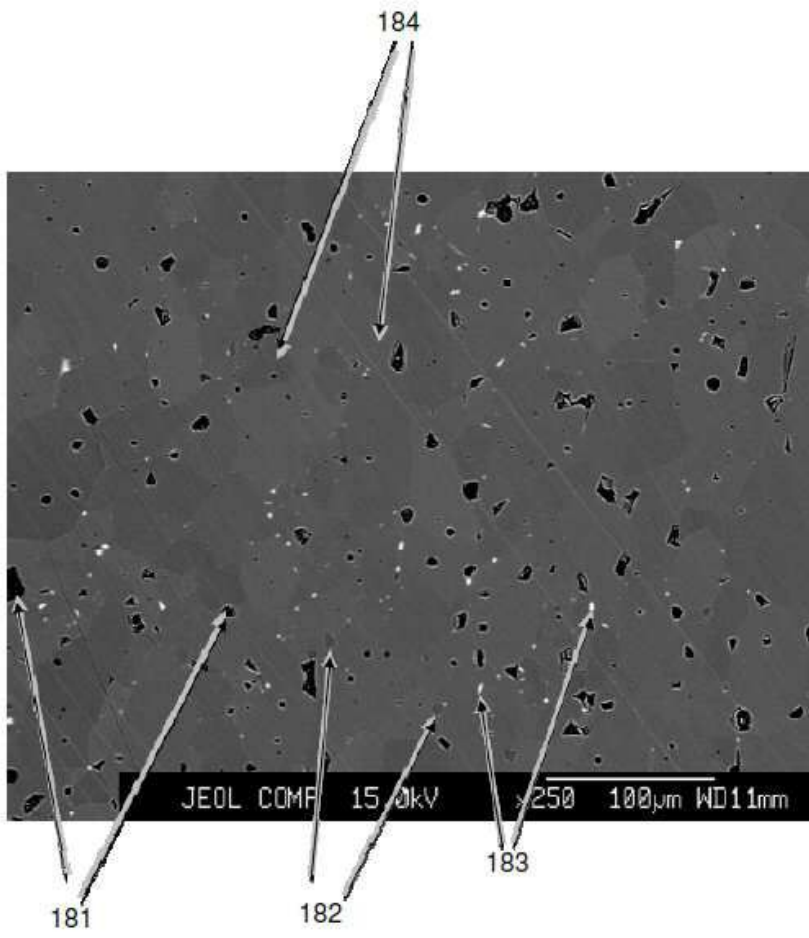
도면18



도면19



도면20



도면21

