



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C03C 13/00 (2006.01) C03C 3/087 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년02월01일 10-0676167 2007년01월24일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 심사청구일자	10-2006-0007811 2006년01월25일 2006년01월25일	(65) 공개번호 (43) 공개일자
----------------------------------	---	------------------------

(73) 특허권자 주식회사 케이씨씨
 서울시 서초구 서초동 1301-4

(72) 발명자 오광석
 경기 용인시 구성구 마북동 정광아파트 104-1607

 김현수
 경기 용인시 구성구 마북동 삼호벽산아파트 121-403

 서금덕
 경기 용인시 기흥구 신갈동 166번지 새릉골풍림아파트 104-702호

 김형성
 경기 수원시 영통구 영통동 신나무실 쌍용아파트 542동 1003호

 정영성
 경기 용인시 수지구 풍덕천동 1137-10

 정원식
 경기 용인시 구성구 마북동 83번지

(74) 대리인 최규팔
 이은선

심사관 : 이동원

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 고온 단열재용 생분해성 세라믹 섬유 조성물

(57) 요약

본 발명은 인공 체액에 대한 용해도가 우수한 고온 단열재용 세라믹 섬유 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 주성분인 망목 형성 산화물(SiO₂), 수식산화물(CaO, MgO, Na₂O, 및 K₂O) 및 중간 산화물(ZrO₂, 및 Al₂O₃)을 적정 비율로 조절하여 체액에서의 용해도 및 고온물성이 우수하고, R₂O (R은 알칼리 금속)의 함량을 조절하여 SiO₂의 함량이 높은 고점도

조성 영역에서도 체액에 대한 용해성이 우수하며, CaO + MgO의 함량 조절을 통해 고온 사용시에도 내열성, 압축강도 및 복원력이 우수할 뿐만 아니라, 기존 설비를 활용하여 높은 생산 수율로 용이하게 제조될 수 있는 고온 단열재용 생분해성 세라믹 섬유 조성물에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1.

SiO₂ 75 ~ 80 중량%, CaO 13 ~ 20 중량%, MgO 1 ~ 8 중량%, Al₂O₃ 0.5 중량% 이하, ZrO₂ 0.5 ~ 3 중량%, 및 R₂O(R 은 알칼리금속) 2.5 ~ 4 중량%를 포함하는 세라믹 섬유 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, CaO와 MgO 함량의 합이 15 ~ 26 중량%이고, MgO 함량이 2 ~ 8중량%인 것을 특징으로 하는 세라믹 섬유 조성물.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, Na₂O 함량이 2.5 ~ 3.5중량%인 것을 특징으로 하는 세라믹 섬유 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, ZrO₂와 Al₂O₃ 함량의 합이 0.5 ~ 3 중량%인 것을 특징으로 하는 세라믹 섬유 조성물.

청구항 5.

제 1 항에 있어서 Fe₂O₃, TiO₂, B₂O₃, 및 P₂O₅ 을 포함하는 불순물의 함량이 1 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 세라믹 섬유 조성물.

청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중에서 선택된 어느 한 항의 조성물을 포함하되, 미섬유 물질(shot) 함량이 30% 이하이고, 열간 선수 축율(1100 °C/24시간 유지)이 3% 이하인 것을 특징으로 하는 고온단열재용 생분해성 세라믹 섬유.

청구항 7.

제 1 항 내지 제 5 항 중에서 선택된 어느 한 항의 조성물을 포함하되, 섬유평균입경이 6 μm 이하이고, 인공체액에 대한 용해속도상수가 200 ng/cm²·hr 이상인 것을 특징으로 하는 고온단열재용 생분해성 세라믹 섬유.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고온 단열재용 생분해성 세라믹 섬유 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고온 단열재용 세라믹 섬유 조성물의 주성분으로 사용되는 망목 형성 산화물(SiO_2), 수식산화물(CaO , MgO , Na_2O , 및 K_2O) 및 중간 산화물(ZrO_2 및 Al_2O_3)을 적정 비율로 조절하여 생분해성이 우수하고, 열처리시 석출 및 성장하는 결정의 양을 제어함으로써 고온물성이 우수하며, R_2O (R은 알칼리 금속)의 함량을 조절하여 SiO_2 의 함량이 높은 고점도 조성 영역에서도 생분해성이 우수하여 세라믹 섬유의 분말을 흡입할 경우 인체에 대한 유해성을 크게 감소시킬 수 있으며, $\text{CaO} + \text{MgO}$ 의 함량 조절을 통해 고온에서 사용시에도 내열성, 압축강도 및 복원력이 우수한 열적, 기계적 특성을 가질 뿐만 아니라, 기존 설비를 활용하더라도 높은 생산 수율로 용이하게 섬유를 제조할 수 있는 경제적인 고온 단열재용 생분해성 세라믹 섬유 조성물에 관한 것이다.

일반적으로 무기 섬유는 낮은 열전도율과 가늘고 긴 형상으로 인해 나타나는 특성으로 보온, 보냉, 단열, 방음, 흡음 및 필터 등의 다양한 용도에 사용되고 있다. 이와 같은 무기섬유는 내열온도에 따라 크게 유리면, 암면 및 세라믹 섬유로 분류하고 있으며, 유리면과 암면은 비교적 낮은 내열온도를 가지는 반면, 세라믹 섬유는 1000 °C 이상의 고온에서도 3 % 이하의 낮은 선수축율을 보이고, 내수성 및 화학적 내구성 또한 우수한 성질을 가지고 있다.

고온에서 우수한 물성을 가지는 비정질 무기섬유(Refractory Ceramic Fiber: RCF)로는 안전사용온도가 1100 ~ 1260 °C 인 Al_2O_3 - SiO_2 (RCF-AS)계와 안전사용온도가 약 1430 °C인 Al_2O_3 - SiO_2 - ZrO_2 (RCF-ASZ)계 섬유가 있다.

상기 RCF 무기섬유를 제조하는 방법은 목적하는 성질을 만족시키는 조성의 원료를 용융하고 그 용융물을 섬유화한 다음 열처리 또는 사용하는 목적에 맞게 처리하는 것이다. 상기 섬유화하는 방법으로는 압축공기 또는 압축스팀으로 섬유화하는 블로잉 공법과 고속으로 회전하는 실린더에 용융물을 떨어뜨려 섬유화하는 스피닝 공법 등이 있다. RCF 무기섬유는 내열온도에 있어서 우수한 특성을 나타내므로 고온 단열재용으로 사용되고 있다.

그러나, 최근 들어 상기 RCF 무기섬유의 특징인 체액에 대한 낮은 용해도로 인하여 파쇄된 미세한 섬유가 호흡에 의하여 폐에 흡입되어 축적될 경우 인체에 해를 초래할 수도 있다는 보고로 유해성 논란이 일고 있다. 따라서, 체액에서의 용해도를 증가시켜 유해성의 가능성을 최소화하고 동시에 고온 물성을 만족시키기 위한 RCF 무기 섬유 조성에 대한 연구가 최근 활발하게 진행되고 있다.

이에 대한 관련 기술을 요약하면 다음과 같은 것들이 있다.

미국특허 제5,332,699호에서 개시된 CaO - MgO - SiO_2 (CMS)계 세라믹 섬유는 기존의 RCF 무기섬유 중에서 Al_2O_3 대신에 CaO 및 MgO 를 첨가하여 RCF 무기섬유를 제조하였다. 그러나, 상기 CMS계 세라믹 섬유는 평균입경이 3.5 μm 이하이고, 인공체액에서 용해도가 0.02 중량% Si/일로서 우수한 용해도 특성을 나타내었지만, 840 °C 에서 2시간의 내화시험만을 만족하므로 기존의 RCF무기섬유와 비교할 경우 고온 물성이 현저히 저하되는 문제가 있었다.

미국특허 제5,994,247호, 제5,955,389호, 제5,928,975호 및 제5,811,360호 등은 상기한 미국특허 제 5,332,699호의 방법을 개량한 것이다. 그러나, 상기의 특허들에 개시된 방법에 의하여 제조된 무기섬유 역시 1000 °C에서의 선수축율이 3.5% 미만이고, 기존의 RCF 무기섬유의 물성보다 열악한 특성을 나타낸다. 또한, 섬유를 제조할 경우 용융물의 점도가 낮아 섬유화 수율이 낮은 문제가 있었다.

미국특허 제5,874,375호 및 제6,025,288호에서는 SiO_2 , MgO 및 ZrO_2 로 이루어진 SMZ계 세라믹 섬유가 생분해성을 가질 뿐만 아니라, 조성성분의 함량에 따라 1000 ~ 1260 °C 이상의 고온 단열재용으로서 4.5% 이하의 연간 선수축율을 가진다고 개시하고 있다.

그러나, 상기의 방법으로 제조된 섬유의 평균입경은 6 μm 이상으로 높아서 섬유로 제조된 경우 고온 단열능력이 떨어진다. 또한, 첨가되는 MgO 성분을 공급하는 천연 원료로서 돌로마이트(Dolomite), 마그네사이트(Magnesite), 마그네시아(Magnesia), 페리클레스(Periclase) 및 탈크(Talc) 등이 있지만, 대부분 CaO 를 다량 포함하고 있어 상기 특허조건을 만족시키기 위해서는 비교적 고가인 MgO 를 고순도로 정제하여 사용하여야 하므로, 대량생산을 위한 원료물질로 사용하기에 경제적인 측면에서 문제점이 있었다.

따라서, 고온 단열재용 무기섬유로서 인체에 흡입시 체액에 대한 생분해성 및 화학적 내구성을 가지며, 고온에서 높은 내열성, 압축강도 및 압축복원력이 우수한 열적, 기계적 특성을 가지고, 또한 높은 생산 수율을 가져 대량 생산 제품으로서 가격 경쟁력을 가질 수 있는 취급이 용이하고 비교적 저렴한 원료물질로 제조 가능한 세라믹 섬유의 개발이 절실한 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에, 본 발명의 발명자들은 상기한 문제점을 해결하기 위하여 연구 노력한 결과, 고온 단열재용 무기섬유의 주성분으로 사용되는 망목 형성 산화물(SiO_2), 수식산화물(CaO , MgO , Na_2O 및 K_2O) 및 중간 산화물(ZrO_2 , 및 Al_2O_3)을 적정 비율로 조절하여 섬유 조성물을 배합시킴으로써 고온 물성이 우수하고 생분해성이 향상된 세라믹 섬유를 제조할 수 있고, 특히 R_2O (R은 알칼리 금속)의 함량 조절을 통해 SiO_2 의 함량이 높은 고점도 영역에서도 생분해성이 우수한 세라믹 섬유를 제조할 수 있으며, 생산시 수율을 향상시켜 경제적인 세라믹 섬유를 생산할 수 있었다.

따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 세라믹 섬유가 흡입될 경우에도 인체에 대한 유해성을 감소시킬 수 있고, 내열성, 압축강도 및 복원력이 우수한 열적, 기계적 특성을 가지므로 고온에서 사용 가능하며, 또한, 기존 설비를 활용하더라도 용이하게 섬유를 제조할 수 있으며 수율을 향상시켜 경제적인 고온 단열재용 생분해성 세라믹 섬유 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성

본 발명은 SiO_2 75 ~ 80 중량%, CaO 13 ~ 20 중량%, MgO 1 ~ 8 중량%, Al_2O_3 0.5 중량% 이하, ZrO_2 0.5 ~ 3 중량%, R_2O (R은 알칼리금속) 2.5 ~ 4 중량%, 및 Fe_2O_3 , TiO_2 , B_2O_3 , 및 P_2O_5 를 포함하는 불순물 1중량% 이하, 특히 바람직하게는 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ 0.5 ~ 3 중량%, $\text{CaO} + \text{MgO}$ 15 ~ 26 중량%, 및 Na_2O 2.5 ~ 3.5 중량% 가 포함된 고온 단열재용 생분해성 세라믹 섬유 조성물에 관한 것이다.

상기한 구성성분으로 이루어진 세라믹 섬유 조성물로 섬유를 제조하는 방법은 종래의 섬유 제조시에 사용되는 방법인 블로잉법 또는 스피닝법이 있다. 상기 방법에 의해 섬유화 하기에 적당한 섬유 조성의 이상적인 점도는 20 ~ 100 poise 정도로 낮거나 기존 Al_2O_3 - SiO_2 (RCF-AS)계 조성의 점도와 유사하거나 차이가 크지 않아야 한다. 구체적으로 동일 조성의 점도는 온도에 의존하게 된다. 즉, 섬유화시 용융물의 온도가 높을 경우 점도가 낮아지고 반대로 섬유화시 용융물의 온도가 낮을 경우에는 점도가 높아지게 되어 섬유화에 영향을 준다. 만일, 섬유화 온도에서 섬유 조성물의 점도가 너무 낮을 경우 생성된 섬유의 길이가 짧고 가늘어질 뿐만 아니라 미세한 미섬유 물질이 많이 생성되어 섬유화 수율이 낮아지고, 또한 너무 높을 경우에도 섬유의 직경이 크고 길이가 긴 섬유가 형성되고 굵은 미섬유 물질이 증가하는 문제가 있다. 일반적으로 유리 용융물의 점도는 유리 조성과 온도에 의해 좌우되므로, 적절한 섬유화 점도를 유지하기 위해서는 적절한 조성 설계가 필요하고 고점도 조성의 경우는 보다 높은 온도에서 섬유화하여야 하므로 섬유화 온도 부근에서는 적절한 점도의 제어가 필요하다. 또한 적절한 섬유화 특성을 파악하기 위해서는 제조된 섬유의 특성(섬유경, 미섬유화 물질의 양 등)을 기존 RCF(Al_2O_3 - SiO_2 계)와 비교하여 측정할 수 있다.

본 발명에 따른 생분해성 세라믹 섬유의 구성성분에 따라 더욱 상세히 설명하면 다음과 같으며, 특별한 언급이 없는 한 하기에서 사용된 중량%는 조성물의 총 중량에 대한 값이다.

먼저, 세라믹 섬유의 주성분인 SiO_2 는 전체 섬유 조성물 중에 75 ~ 80 중량%를 함유하는 것이 바람직하다. 만일 그 함량이 80 중량%를 초과하면 조성물의 용융이 어렵고 섬유화 점도가 높아지므로, 제조된 섬유의 직경 및 길이가 증가하고, 굵은 미섬유 물질(Shot)의 양이 증가하는 문제가 있다. 반면, 그 함량이 75 중량% 미만이면 생분해성 향상을 위한 CaO 및 MgO 함량이 상대적으로 증가되어야 하므로 원재료비가 상승하며, 섬유길이가 매우 짧아져서 딱딱함(Stiffness)이 감소되고 미섬유 물질의 함량이 증가하므로 섬유화가 어려워지며, 열에 의한 수축율이 커지는 물성 저하의 문제가 있다.

본 발명에 따른 고온 단열재용 생분해성 세라믹 섬유 조성물에는, 제조된 섬유의 체액에 대한 용해도를 우수하게 하기 위해 수식 산화물인 CaO 와 MgO 가 함유된다.

CaO는 전체 섬유 조성물 중에 13 ~ 20 중량% 함유되는 것이 바람직하다. 만일 그 함량이 13 중량% 미만이면 체액에 대한 용해도인 생분해성이 감소되는 문제가 있고, 20 중량%를 초과하면 섬유 제조시에 석출되는 결정량이 증가하므로 제조된 섬유의 SiO₂의 함량이 상대적으로 낮아져서 고온에서의 열간 선수축율이 커지는 문제가 있다.

섬유의 생분해성을 증가시키기 위하여 첨가되는 또 다른 수식 산화물인 MgO는 전체 섬유 조성물에 대하여 1 ~ 8중량%가 함유되는 것이 바람직하다. 만일 그 함량이 1 중량% 미만이면, 섬유의 체액에 대한 생분해성이 감소되거나 섬유 제조시 섬유결정의 성장을 억제하는 효과가 감소되는 문제가 있고, 8 중량%를 초과하면 디옵사이드(Diopside)와 월라스토나이트(Wallastonite)의 공융점 영역에 가까워져 섬유화 점도가 상승하고 섬유 용융온도가 낮아진다.

특히 상기 수식산화물인 CaO와 MgO는 두 성분을 조합한 CaO + MgO의 함량이 15 ~ 26 중량% 함유되는 것이 바람직하다. 이때 그 함량이 15 중량% 미만인 경우에는 인공체액 용해성이 저하되는 반면 26중량%를 초과하여 함유될 경우에는 고온에서의 생성되는 결정상의 양을 증가시켜 내구성이 저하되는 문제점을 가지고 있다.

또한 상기와 같이 CaO와 MgO 함량의 합이 15 ~ 26 중량%인 경우에 인공 체액에 대한 높은 용해속도 상수 값을 갖기 위해서는 MgO 함량이 2 ~ 8 중량%인 것이 보다 바람직하다.

생분해성을 향상시키고 섬유화 점도를 낮춰 생산 수율을 향상시키기 위해 사용하는 R₂O (R은 알칼리 금속)는 전체 섬유 조성물 중에 대하여 2.5 ~ 4중량%, 바람직하게는 2.6 ~ 3.7 중량%, 보다 바람직하게는 2.6 ~ 3.6 중량%로 사용한다. 그 함량이 2.5중량% 미만인 경우에는 용융물의 점도에 미치는 영향이 미미하므로 수율 향상에 도움이 되지 않으며, 그 함량이 4중량%를 초과하면 열간 선수축율이(1100 °C/24hr) 10% 이상으로 내열성에 문제를 보이게 된다.

본 발명에 따른 조성물에서 바람직한 R은 Na 및 K이며, Na₂O의 경우 2.5 ~ 3.5 중량%, 바람직하게는 2.5 ~ 3.3 중량%로, K₂O의 경우 0 ~ 0.6 중량%로, 바람직하게는 0 ~ 0.5중량%로 사용하는 것이 바람직하다. 상기 중량 범위 내에서 사용하는 경우에 열간 선수축율의 큰 손실 없이 용융물의 점도를 감소시켜 생산 수율을 향상시키기에 적합하다.

실제로 기존의 RCF 무기섬유의 제조방법인 블로잉 또는 스피닝 공법을 이용하여 섬유를 제조할 경우 SiO₂ 함량이 약 50%로 상대적으로 낮은 종래의 Al₂O₃-SiO₂(RCF-AS)계 세라믹 섬유는 통상 80% 수준의 생산 수율을 나타낸다. 그러나, SiO₂ 함량이 증가하게 되면 조성물의 용융이 어렵고 섬유화 점도가 증가하므로 미섬유 물질(shot) 함량이 증가되고, 섬유의 생산 수율 또한 대체적으로 저하된다.

R₂O (R은 알칼리 금속)의 사용량이 상기 범위를 벗어날 경우 적정한 섬유화 점도를 유지하기 어렵고, 이는 생산 수율의 저하 문제를 야기시키므로 본 발명에서는 R₂O 를 상기 함량 범위 내로 첨가함으로써 SiO₂ 함량이 높은 고점도 섬유 조성의 섬유화 점도를 적절히 조절하여 생산 수율을 향상시킬 수 있다.

본 발명에 따른 조성물은 중간형성 산화물로 Al₂O₃ 및 ZrO₂을 함유한다. Al₂O₃는 본 발명에 있어서 임의 성분으로서 전체 섬유 조성물 중에서 0.5 중량% 미만으로 엄격하게 관리하는 것이 바람직한데, 0.5중량%를 초과하면 섬유의 체액에 대한 용해도가 감소되고 특히 섬유의 선수축율을 증가시킨다.

ZrO₂ 양은 섬유 조성물에 대하여 0.5 ~ 3 중량% 함유되는 것이 바람직한데, 3 중량%를 초과하면 섬유의 체액에 대한 용해도가 월등히 저하되는 문제가 있고, 0.5중량% 미만으로 사용시 용융 및 섬유화가 어렵다. 상기 ZrO₂ 와 Al₂O₃는 두 성분을 조합한 ZrO₂ + Al₂O₃의 바람직한 함량은 0.5 ~ 3중량%, 더욱 바람직한 함량은 0.5 ~ 2중량%인데, 이때 그 함량이 0.5 중량% 미만인 경우에는 섬유의 고온에 대한 내구성이 저하될 뿐만 아니라 용융 점도의 상승으로 용융이 어렵고 섬유화 수율이 감소되는 문제점이 있으며, 반면 3중량%를 초과하여 첨가되는 경우는 섬유의 체액에 대한 용해도가 떨어지므로 생분해성이 저하되는 문제가 발생한다.

이 외에 본 발명의 조성물은 임의로 Fe₂O₃, TiO₂, B₂O₃, 및 P₂O₅을 함유하는 불순물을 1 중량% 이하로 포함할 수 있다. 이러한 불순물은 상기 섬유 조성물을 제조하기 위해 사용되는 원료의 순도에 의해 유입될 수 있지만, 1중량%를 초과하는 과량으로 포함될 경우 상기 섬유 조성물 성분의 반응이 저해되는 문제가 있으며 제조된 섬유의 물성이 저해될 수 있다.

상기한 특징을 가지는 구성성분과 함량이 포함된 섬유 조성물로 제조된 본 발명에 따른 세라믹 섬유는 미섬유 물질의 양이 30 % 이하로써 높은 섬유화 수율을 나타내고, 이에 따라 제조된 섬유평균입경이 6 μm 이하로 단열성능이 우수하며, 체액에 대한 용해도가 높고, 또한 1100 °C의 고온에서 24시간 동안 열처리시킨 후에도 열간 선수축율이 3%를 넘지 않는 우수한 고온 물성을 갖는 것이 특징이다. 또한, 본 발명에 따른 세라믹 섬유는 상기와 같은 우수한 특징을 가지면서도 종래 세라믹 섬유 제조공정을 그대로 사용하여 높은 생산 수율로 섬유를 제조할 수 있으므로 경제적이다.

이와 같은 본 발명은 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세하게 설명하는 바, 본 발명이 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<측정방법>

1. 섬유화 가능성: 미섬유 물질의 함량이 30 % 이하이고, 평균 섬유경이 6μm 이하인 조성으로써 기존 설비로 생산 가능성 여부를 기준으로 확인하였다.
2. 섬유평균입경: 전자현미경을 이용하여 1000배 이상의 고배율로 확대하여 10회 이상 반복 측정하여 평균 섬유경을 측정하였다.
3. 미섬유 물질 함량: ASTM C892에 따라 미섬유 물질의 함량을 측정하였다. 즉, 세라믹 섬유를 1260 °C 에서 5시간 동안 열처리시킨 후 약 10 g의 시료의 무게(W₀)를 0.0001 g 단위까지 정확히 측정하였다. 70 mesh 체에 상기 시료를 담고 고무 막대를 이용하여 눌러서 체를 통과시킨 후 체에 남은 입자의 무게(W₁)를 측정한 후 다음 수학적 식 1을 이용하여 미섬유 물질의 함량(W_s)을 계산하였다.

수학적 식 1

$$W_s = (W_1/W_0) \times 100$$

4. 출탕 점도비: 용융된 섬유 조성물은 2,000 °C 이상의 고온이므로 출탕시 섬유화 점도를 측정하기 불가능하므로 다음의 수학적 식 2를 이용하여 이론적으로 상대적인 출탕 점도비를 계산하였다.

수학적 식 2

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{F_1 R_2^{2.5}}{F_2 R_1^{2.5}}$$

여기서, η₁ 은 기준 점도로서, 섬유의 생산 수율이 우수한 기준의 Al₂O₃-SiO₂(RCF-AS)계 세라믹 섬유 조성물인 비교예 1의 점도를 기준값인 1로 하였으며, η₂ 는 상대점도로서 나머지 실시예와 비교예의 점도를 기준으로 계산하였다.

F₁, F₂ : 시간당 출탕량(kg)

R₁, R₂ : 출탕구의 유효 반지름(mm)

(R = 오리피스 반지름 - tan 15° × (27.99 - 오리피스와 니들간의 거리

(mm))

5. 생산 수율: 일정시간 동안 출탕된 용융물에 대한 제섬된 섬유의 비율을 수학적 식 3을 이용하여 계산하였다.

수학적 식 3

$$\text{생산수율(\%)} = [\text{제섬량/hr}] / [\text{출탕량/hr}]$$

6. 열간 선수축율: 제조된 고온내화단열재 섬유의 고온에서 물성은 통상 제조된 섬유로 된 성형물의 고온에서 길이변화로 측정하는 열간 선수축율로 측정한다. 세라믹 섬유의 열간 선수축율을 측정하기 위해 섬유를 패드(Pad) 형태의 시편으로 제조한 후 실험에 사용하였다. 먼저, 섬유 220 g을 0.2 % 녹말 용액에서 충분히 해면한 후, 300·200 mm 주형에 부어 넣

고, 해면된 섬유를 고르게 하여 면편차를 적게 한 후 주형 바닥을 통해 배수함으로써 패드를 제조하였다. 상기 패드를 50 °C의 오븐에서 24시간 이상 충분히 건조시킨 후 150 × 100 × 25 mm의 크기로 절단하여 시편을 제조하고, 백금 또는 세라믹 등의 충분한 내열성을 가진 재료를 이용하여 측정점을 표시한 다음 버니어 캘리퍼스를 이용하여 측정점 사이의 거리를 면밀히 측정한 후 상기 패드를 노(furnace)에 위치시켜 1100 °C에서 24시간 동안 각각 가열한 다음 서서히 냉각시켰다. 상기 냉각된 시편의 측정점 사이의 거리를 측정하여 열처리 전후의 측정결과를 비교하였으며 다음 수학적 4를 이용하여 선수축율을 계산하였다.

수학적 4

$$\text{열간 선수축율}(\%) = (l_0 - l_1) / l_0 \times 100$$

여기서, l_0 는 시험편 마크 사이의 최초 거리(mm), l_1 는 가열후의 시험편 마크 사이의 길이(mm)를 나타낸다.

7. 인공체액 용해도 상수: 제조된 섬유의 체액에 대한 용해도를 평가하기 위해 아래와 같은 방법으로 인공체액 용해도 상수를 구하였다. 세라믹 섬유의 체내 생분해성은 인공체액에 대한 섬유의 용해도를 기준으로 평가하는데, 상기 용해도를 기준으로 한 체내 잔류시간을 비교한 후 다음에 나타낸 수학적 5를 이용하여 용해속도상수(K_{dis})를 계산하였으며, 그 결과를 다음 표 4에 나타내었다.

수학적 5

$$K_{Si} = [d_0 \rho (1 - M_{Si} / M_0)^{0.5}] / 2t$$

$$K_{Ca} = [d_0 \rho (1 - M_{Ca} / M_0)^{0.5}] / 2t$$

.

.

.

.

$$K_{dis} = [d_0 \rho (1 - M / M_0)^{0.5}] / 2t$$

상기 수학적 5에서, d_0 는 초기 섬유의 직경, ρ 는 섬유의 초기밀도, M_0 는 초기 섬유의 질량, M 은 실험 후 남아있는 섬유의 질량, t 는 실험시간을 나타낸다.

섬유의 용해속도를 측정하기 위해 사용한 인공체액(겔블 용액: Gamble solution) 1L에 들어 있는 조성성분의 함량(g)을 다음 표 1에 나타내었다.

본 발명의 세라믹 섬유 및 상용의 무기섬유를 플라스틱 필터 지지대로 고정된 0.2 μ m 폴리카보네이트 멤브레인 필터 (polycarbonate membrane filter) 사이의 얇은 층 사이에 놓고 이 필터 사이로 상기 인공체액을 여과시켜 용해속도를 측정하였다. 실험이 진행되는 동안 계속하여 인공 체액의 온도를 37 °C, 유량을 145 ml/일로 조절하고, CO₂ /N₂(5 %: 95%) 가스를 이용하여 pH를 7.4±0.2로 유지시켰다.

오랜 기간 동안에 일어나는 섬유의 용해도를 정확히 측정하기 위하여 섬유를 40일간 침출(leaching)시키면서, 특정 간격 (5, 10, 20, 30, 40일) 으로 섬유의 무게를 측정하였고, 여과된 인공체액은 유도 결합 플라즈마 분석법(ICP, Inductively Coupled Plasma Spectrometer)을 이용해서 Si, Ca, Mg, Al 등의 성분 함량을 분석한 후 이 결과를 이용해서 상기 수학적 5로부터 용해속도상수(K_{dis})를 구하였다.

[표 1]

조 성 성 분	합 량 (g / L)
NaCl	7.120
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.212
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.029
Na ₂ SO ₄	0.079
Na ₂ HPO ₄	0.148
NaHCO ₃	1.950
Na ₂ -tartrate·2H ₂ O	0.180
Na ₃ -citrate·2H ₂ O	0.152
90% Lactic acid	0.156
Glycine	0.118
Na-pyruvate	0.172

용해도 상수와 동물시험에서의 독성시험과의 관계에 대하여는 100ng/cm²hr 이상의 K_{dis} 값(용해속도상수)을 가지는 섬유는 동물 흡입 시험에서 섬유증(Fibrosis) 또는 종양(Tumer)을 발생시키지 않는다고 보고되었다. (Inhalation Toxicology, 12:26-280, 2000, Estimating in vitro glass fiber dissolution rate from composition., Walter Eastes, et al. 참조) 그러나 실제 인공체액을 이용한 생분해성 시험에서 K_{dis} 값은 크기는 ±30%의 오차를 가지므로 적어도 150 ng/cm²hr 이상의 값을 가져야 생분해성 섬유라고 할 수 있고, 본 발명에서는 더욱 우수한 인공체액에서의 용해도를 가지는 세라믹 섬유를 개발하기 위해 기준을 200 ng/cm²hr로 하였다.

실시예 1: 섬유화 가능성

다음 표 2 에 나타낸 바와 같은 조성성분과 함량을 사용하여 통상의 방법으로 세라믹 섬유 조성물을 제조한 다음, 기존의 RCF 무기섬유의 제조공정으로 세라믹 섬유를 제조하였다.

제조된 세라믹 섬유의 섬유화 가능성, 섬유평균입경, 미섬유 물질 함량, 출탕 점도비, 생산 수율을 측정하여 그 결과를 다음 표 2에 나타내었다.

[표 2]

구분	조성 성분(중량%)								섬유화 가능성	평균 입경 (μm)	미섬유 물질 함 량(%)	출탕 점도비	생산 수율 (%)
	SiO ₂	CaO	MgO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	불순물					
실시예 1	76.13	15.28	4.05	1.01	0.11	2.52	0.54	0.36	가능	4.0	23	1.20	70
실시예 2	76.75	14.87	3.64	1.47	0.19	2.72	0.22	0.14	가능	3.9	24	1.24	70
실시예 3	76.54	14.01	4.85	1.06	0.35	2.91	0.08	0.20	가능	4.1	22	1.34	69
실시예 4	75.40	15.13	5.61	0.57	0.14	2.60	0.14	0.41	가능	4.1	25	1.25	66
실시예 5	76.08	15.48	3.11	1.22	0.23	3.15	0.59	0.14	가능	3.6	22	1.43	71
실시예 6	77.63	13.61	4.59	0.93	0.43	2.51	0.04	0.26	가능	4.3	24	1.31	66
실시예 7	77.14	13.15	3.74	1.67	0.26	3.24	0.36	0.44	가능	4.2	23	1.27	68
비교예 1	51.72	0.10	0.09	-	47.23	0.21	0.05	0.60	가능	4.5	13	1.00	80
비교예 2	64.75	-	-	14.92	19.78	-	-	0.55	가능	3.8	32	1.89	52
비교예 3	74.25	20.13	2.01	2.03	1.18	-	-	0.40	가능	4.0	34	2.66	44
비교예 4	75.18	14.40	2.28	1.69	1.78	3.12	1.21	0.34	가능	4.3	30	1.84	52
비교예 5	75.02	14.11	2.72	4.14	0.06	2.84	0.33	0.78	가능	5.1	33	1.82	46
비교예 6	76.55	17.36	1.72	1.63	1.88	-	-	0.86	가능	4.2	31	1.95	46
비교예 7	75.21	18.51	5.70	0.03	0.13	-	-	0.42	가능	4.0	48	1.64	52
비교예 8	74.37	15.06	3.97	0.47	0.94	4.52	0.40	0.27	가능	4.1	23	0.90	71
비교예 9	75.08	19.95	0.53	2.03	0.16	2.10	-	0.15	가능	4.1	35	1.71	51
비교예 10	75.96	18.55	0.27	1.99	0.15	2.80	0.13	0.15	가능	4.1	29	1.96	57
비교예 11	75.46	19.78	0.30	1.46	0.14	2.54	0.17	0.15	가능	4.3	30	2.01	55
비교예 12	78.53	0.24	18.67	-	1.73	-	-	0.83	가능	4.5	42	2.58	48
비교예 13	81.49	12.39	3.45	1.26	1.04	-	-	0.37	불능	6.0	55	4.29	36
비교예 14	83.27	9.86	3.11	2.02	1.28	-	-	0.46	불능	6.1	60	5.19	32

상기 표 2에 나타낸 바와 같이, SiO₂ 함량이 증가하면 제조된 섬유평균입경이 대체로 증가하는 경향을 나타내고 있지만, CaO, MgO, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, 및 ZrO₂ 와 같은 성분의 조합에 의해 섬유평균입경, 미섬유 물질 함량, 출탕 점도비 및 생산 수율에 차이가 나타났다.

일반적으로 섬유평균입경이 크고 단면이 거친 경우 단열효과가 감소될 뿐만 아니라 취급시 따갑다는 단점을 가지고 있다. 그러나, 본 발명의 섬유 조성물로 제조된 세라믹 섬유는 섬유평균입경이 3.6 ~ 4.3 μm 로서 6 μm 이하로 나타나 통상 제조되고 있는 상용 세라믹 섬유의 평균 6 μm 보다 작기 때문에 양질이라 볼 수 있으며, 섬유평균입경이 작으므로 이를 이용하여 제조된 단열효과가 우수할 것으로 예상할 수 있었다.

또한 본 발명의 섬유 조성물에 소량의 Na₂O 또는 K₂O를 첨가한 실시예 1 ~ 7조성으로 제조된 세라믹 섬유는 미섬유 물질 함량이 미섬유 물질의 함량이 30 % 이하인 22 ~ 25%로서 섬유화 수율이 높음을 알 수 있었다.

비교예 7의 조성으로 제조된 세라믹 섬유는 Al₂O₃와 ZrO₂의 함량이 매우 작아서 용융 점도의 상승으로 인해 미섬유 물질의 생성량이 48%로 증가하였고, Al₂O₃ + ZrO₂가 0.71중량%인 실시예 4로 제조된 세라믹 섬유의 미섬유 물질 생성량이 25%로 크게 낮추는 것을 확인할 수 있었던 바, 이상의 세라믹 섬유의 섬유화 수율 비교를 통해서 Al₂O₃ 및 ZrO₂와 같은 중간 산화물의 함이 적어도 0.5 중량% 이상이어야 함을 알 수 있었다.

비교예 9의 조성으로 제조된 세라믹 섬유는 Na_2O 의 함량이 너무 작아서 미섬유 물질의 생성량이 35%로 증가한 반면에, Na_2O 가 2.52중량%인 실시예1로 제조된 세라믹 섬유는 미섬유 물질 생성량이 23%로 크게 낮아지는 것을 확인하였고, Na_2O 가 3.24중량%인 실시예7로 제조된 세라믹 섬유 또한 미섬유 물질 생성량이 23%로서 이러한 세라믹 섬유의 섬유화 수율 비교를 통해서 Na_2O 의 조성비는 2.5 ~ 3.5중량% 이어야 함을 알 수 있었다.

특히, 비교예 13 ~ 14와 같은 SiO_2 함량이 80 중량% 이상으로 상당히 높은 영역에서는 용융 점도가 높아 지름이 크고 길이가 긴 섬유가 제조되며, 미섬유 물질의 함량이 커져 섬유화 수율은 낮아지는 경향을 나타내므로 섬유화가 불가능하였다.

상기 표2에 본 발명의 섬유 조성물로 제조된 세라믹 섬유의 섬유화 점도와 생산 수율과의 관계를 확인하기 위하여 출탕 점도비와 생산 수율을 나타내었다.

섬유화 점도 측정은 용융된 섬유 조성물에 대하여 측정하여야 하나, 섬유 용융물은 2,000 °C 이상의 고온이므로 출탕시 섬유화 점도를 측정하기 불가능하여 이론적으로 상대적인 출탕 점도비를 계산해 본 결과, 알칼리 금속을 사용한 비교예보다 알칼리 금속을 사용하지 않은 비교예가 대체적으로 더 높은 출탕 점도비를 나타내었으며, 이러한 결과로부터 알칼리 금속의 사용 함량에 따라 출탕 점도비가 많은 영향을 받음을 알 수 있었다.

섬유의 생산 수율이 우수한 기존의 Al_2O_3 - SiO_2 (RCF-AS)계 세라믹 섬유의 출탕 점도비를 기준점도인 1(비교예 1)로 하였을 경우 실시예 1 ~ 7의 출탕 점도비는 1.20 ~ 1.43, 비교예 2 ~ 14의 출탕 점도비는 1.64 ~ 5.91로 나타났다. 일반적으로 SiO_2 함량이 증가하게 되면 섬유화 점도가 증가하여 생산 수율이 저하되게 되나, 본 발명에 따른 섬유 조성물의 경우 SiO_2 함량이 75 중량% 이상인 고점도 조성임에도 불구하고 기준점도인 1에 비하여 출탕 점도비 편차가 적게 발생하여 생산 수율이 향상됨을 알 수 있었다.

비교예의 경우 기준점도와 편차가 커서 생산 수율이 급격히 저하되었으며, Na_2O 가 4.52 중량%인 비교예 8의 경우는 기준 점도와 출탕 점도비 편차가 적어 생산 수율이 71%로 증가되었으나, 체액에서의 용해도 및 열간 선수축율이 감소됨을 알 수 있었다.

즉, 본 발명에 따른 섬유 조성물들은 SiO_2 함량이 높은 고점도 영역에서도 출탕 점도비를 적절하게 조절함으로써 출탕량에 대한 제섬량의 비율인 생산 수율을 현저하게 향상시킬 수 있었으며, 이러한 사실은 섬유화 수율의 판단 근거인 미섬유 물질의 함량 결과와 일치함을 알 수 있었다. 실제로 본 발명에 따른 섬유 조성물로 제조된 섬유의 생산 수율은 66 ~ 71%로 비교예의 생산 수율과 크게 차이가 났다.

시험예2: 생분해성 및 열간선수축율

실시예 및 비교예의 인공체액에 대한 용해속도상수와 열간 선수축율(1100 °C / 24hr)을 나타낸 것이다.

[표 3]

No.	용해속도상수 K _{dis} (ng/cm ² hr)	열간 선수축율(%) (1100 °C / 24hr)
실시예 1	252	1.5
실시예 2	273	2.3
실시예 3	302	1.6
실시예 4	423	2.1
실시예 5	451	2.4
실시예 6	380	1.9
실시예 7	326	2.4
비교예 1	3	1.4
비교예 2	15	1.1
비교예 3	129	2.7
비교예 4	182	2.9
비교예 5	116	2.6
비교예 6	85	2.1
비교예 7	550	6.9
비교예 8	490	14.3
비교예 9	134	4.3
비교예 10	117	4.9
비교예 11	100	3.9
비교예 12	280	4.5

비교예 1 ~ 2와 같은 기준 RCF 섬유 조성물에 의하여 제조된 섬유의 용해속도상수가 30 ng/cm²hr 미만인 것과는 달리, 본 발명의 실시예의 조성으로 제조된 섬유의 용해속도상수는 252 ~ 451 ng/cm²hr로, 체액에서의 용해도가 월등히 증가되었음을 쉽게 볼 수 있었다

비교예 3 ~ 6의 조성물은 Al₂O₃ + ZrO₂가 3중량%가 넘는 조성으로서 열간 선수축율은 3% 이하였으나, 각각 129, 182, 116, 및 85 ng/cm²hr의 낮은 용해속도 상수를 보이는 바, 내구성을 증가시키는 성분으로 알려져 있는 Al₂O₃ + ZrO₂의 함량을 최고 3 중량%로 제한하는 것이 세라믹 섬유의 생분해성 향상 측면에서 바람직하다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, Al₂O₃ + ZrO₂의 함량이 0.5중량% 미만인 비교예 7의 조성물의 경우 용해속도상수는 550 ng/cm²hr 으로 크게 증가되었으나, 열간 선수축율이 6.9 %로 높아진 것으로 보아 Al₂O₃ + ZrO₂의 함량을 최소 0.5 중량%로 제한하는 것이 세라믹 섬유의 내열성 향상 측면에서 바람직하다는 것을 확인할 수 있었다. 본 발명의 섬유 조성에 있어 용해속도 상수(K_{dis})가 250 ng/cm²hr 이상으로 유지하는 조성은 Al₂O₃ + ZrO₂가 2 중량% 이하인 경우이다.

비교예 8의 Na₂O 4.52중량%와 같은 조성에서는 용해도 상수가 490 ng/cm²hr으로 높게 나타났으나 열간 선수축율이 14.3 %로 내열성이 불량하게 나타났다. 또한 비교예 12에서 보이는 바와 같이 MgO 사용량을 급격하게 증가시키면 용해도 상수는 280 ng/cm²hr이고 열간 선수축율은 4.5%로 내열성이 불량함을 알 수 있다.

또한 비교예 9 ~ 11의 조성물은 Al₂O₃ + ZrO₂의 함량이 각각 2.19, 2.14, 및 1.60중량%임에도 불구하고 용해속도 상수 값이 작게 나온 것은 MgO 성분량이 감소한 것에 기인된 것으로 추정된다. 일반적으로 가교개질제인 알카리 토금속 산화물의 증가는 용해속도 상수값을 증가시키는 것으로 예상되지만, CaO + MgO의 조성비율이 같더라도 CaO만 높고 상대적으로 MgO가 너무 낮은 조성의 섬유에서는 용해속도 상수값이 낮아진다는 것을 알 수 있다. 따라서, 높은 용해속도 상수값을 갖기 위해서는 MgO의 함량이 2 중량% 이상이고 동시에 Al₂O₃ + ZrO₂의 함량은 대략 2 중량% 이하가 되어야 함을 알 수 있다.

실시예7의 Na_2O 3.24 중량% 조성에서는 용해도 상수가 $326 \text{ ng/cm}^2\text{hr}$ 이고 열간 선수축율은 2.4%로 본 발명의 무기섬유 조성에서는 Na_2O 가 3.5중량% 이하여야 함을 알 수 있었다.

따라서, 섬유화가 가능하며 생분해성이 높고 내열성이 우수한 세라믹 섬유의 조성으로 SiO_2 75 ~ 80 중량%, CaO 13 ~ 20 중량%, MgO 1 ~ 8중량%, Al_2O_3 0.5 중량% 이하, ZrO_2 0.5 ~ 3 중량%, Na_2O 2.5 ~ 3.5중량%이며, 바람직하게는 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ 가 0.5 ~ 3중량%일 경우 인공체액에서 더욱 높은 용해속도상수값을 가지는 것으로 나타났다.

또한, 본 발명의 실시예의 조성물로 제조된 세라믹 섬유는 1100°C 의 고온에서 24 시간동안 열처리된 경우에는 1.5 ~ 2.4 %로서 3.0 % 미만의 낮은 열간 선수축율을 나타내었다.

따라서 SiO_2 75 ~ 80 중량%, CaO 13 ~ 20중량%, MgO 1 ~ 8중량%, Al_2O_3 0.5 중량%이하, ZrO_2 0.5 ~ 3 중량%, Na_2O 2.5 ~ 3.5중량%의 조성을 가지는 세라믹 섬유는 섬유의 지름이 작아서 단열효과가 우수하고 미섬유 물질의 함량이 적어 섬유화가 가능할 뿐만 아니라 생분해성이 우수하고 열간 선수축율, 압축강도 및 압축 복원률과 같은 물성이 기존의 상용 세라믹 섬유와 거의 유사한 값을 가진다. 바람직하게는 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ 가 0.5 ~ 3중량%일 경우 인공체액에서 더욱 높은 용해속도 상수값을 가지고, R_2O 2.5 ~ 4중량%일 경우 섬유화 수율 및 생산 수율 향상 효과가 있으며 더욱 바람직하게는 $\text{CaO} + \text{MgO}$ 가 15 ~ 26중량%일 경우에는 더욱 우수한 물성을 보인 것으로 나타났다.

이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 실시예의 조성물로 제조된 세라믹 섬유는 체액에 대한 우수한 생분해성과 섬유화 특성을 가지며, 높은 섬유화 수율로 생산성이 우수하고, 또한, 1100°C 에서 24 시간 열처리시에도 낮은 선수축율을 가져 고온 단열재용으로 유용함을 알 수 있었다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명의 조성물에 의하여 제조된 고온 단열재용 생분해성 세라믹 섬유는 체액에 대한 용해도가 기존의 세라믹 섬유와 비교할 때 월등히 향상되어 인체의 폐에 흡입시에도 쉽게 용해, 제거될 수 있어 인체에 대한 유해성을 감소시킬 수 있으며, 생분해성이 우수한 세라믹 섬유가 가지는 문제점인 고온에서의 물성 측면에서 살펴볼 때, 1100°C 의 고온에서 24시간 열처리 후에도 선수축율이 3% 이하로 나타나 기존의 고온 단열재가 가지는 특성만큼 우수한 열적, 기계적 특성을 가진다. 또한, 고순도의 MgO 원료 대신 백운석, 석회석 등의 비교적 저렴하게 구입이 가능한 원료를 사용하고, 기존의 제조설비를 이용하여 높은 수율로 세라믹 섬유를 제조할 수 있어서 경제적인 장점이 있다.