(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

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

(45) 공고일자 1999년04월15일
(11) 등록번호 특0186008
(24) 등록일자 1998년12월29일

(21) 출원번호 특1991-010287
(22) 출원일자 1991년06월21일
(65) 공개번호 특1992-000662
(43) 공개일자 1992년01월29일

(30) 우선권주장 P4019862.6 1990년06월22일 독일(DE)
P4029166.9 1990년09월14일 독일(DE)

(73) 특허권자 바이엘 아크티엔게젤샤프트 롤프 프라운
독일연방공화국 데-5090 레베르쿠젠 바이엘베르크바이엘 아크티엔게젤샤프트 귄터 슈마허

(72) 발명자 독일연방공화국 데-5090 레베르쿠젠 바이엘베르크
베른하르트 프로이덴베르크
독일연방공화국 데 8630 코부르크 제슬라허 베크 11
요하네스세이어
독일연방공화국 데 8633 뢰덴탈 미텔베르거 스트라세 14
에른스트 구겔
독일연방공화국 데 8633 뢰덴탈 라우테르부르그스트라세 47아

(74) 대리인 이병호, 최달용

심사관 : 반용병

(54) 알루미늄 티타네이트를 기본으로 하는 소결된 세라믹 재료, 이의 제조방법 및 용도

요약

본 발명은 도핑된 알루미늄 티타네이트상(phase) 및 멀라이트상(phase)의 주요 상들을 기본으로 하고, Al_2O_3 50 내지 61.5중량%, TiO_2 36 내지 47.5중량%, SiO_2 2.5 내지 5중량% (상기 세 성분들의 전체 합은 100%이다), MgO 0.3 내지 1중량% 및 불순물 1중량% 이하의 조성을 갖는 소결된 세라믹 재료, 이들 소결 성형품의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

명세서

[발명의 명칭]

알루미늄 티타네이트를 기본으로 하는 소결된 세라믹 재료, 이의 제조방법 및 용도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 도핑된 알루미늄 티타네이트상(phase) 및 멀라이트(mullite)상(phase)으로 이루어진 주요 상들을 기본으로 하고, Al_2O_3 50 내지 61.5중량%, TiO_2 36 내지 47.5중량%, 및 SiO_2 2.5 내지 5중량%(상기 세 성분들의 전체 합은 100%이다) 및 불순물 1중량% 이하의 조성을 갖는 소결된 세라믹재료, 이들 소결 성형품의 제조방법 및 이의 용도에 관한 것이다.

극한 환원 조건하에서도 열역학적 성질, 특히 강도 및 내열충격성을 유지하는 재료는 공정 공학, 특히 용융 금속학 분야에서 요구된다.

순수한 알루미늄 티타네이트 또는 티알리트(tialite)를 기본으르 하는 세라믹이 유익한 성질, 예를 들면, 낮은 열팽창 계수(TEC) 및 낮은 영(Young) 모듈러스를 나타내지만, 이들이 매우 약한 강도 및 약 900 내지 1,300℃ 에서 분해되는 경향 때문에 이들은 단지 기술적인 가치를 지닐 뿐이다. 상기한 범위의 온도에서, 티알리트는 출발 산화물인 Al_2O_3 및 TiO_2로 분해되면서 TEC 의 현저한 증가 및 이에 따른 부적합한 내열충격성이 수반된다.

이러한 분해에 대한 경향을 없애기 위한 시도가 많이 있어 왔다. 이에 따른, 미합중국 특허원 제 2,776,896호에는 Al2TiO_5중의 철 고용체(solid solution)의 안정화효과에 대해 언급되어 왔다. SiO_2 및 MgO 도 안정화효과를 나타내지만, 바람직한 Fe_2O_3가 첨가되는 경우에서와 같이 현저하지는 않다고 한다. 그러나, 철을 함유하는 알루미늄 티타네이트의 전기적 성질, 색상 또는 환원에 대한 민감성이 요구되지 않는 경우에는 안정화를 위해 SiO_2 및 MgO를 첨가할 수 있다고 지적하고 있다.

또한 DE-A 제3 814 079호에도 탁월한 철의 안정화에 대해 기술되어 있으며, 이에 따르면, 적절한 Fe_2O_3의 농도가 장기간의 안정화의 원인이라고 한다.

강력한 환원 대기 또는 다양한 대기하에서 알루미늄 티타네이트의 안정성을 시험하면, 상기한 내용은 더

이상 적용되지 않는다. 따라서, 단지 Fe_2O_3의 첨가에 의해 안정화된 Al_2TiO_5 세라믹은 순수한 CO 대기하에서 1050℃의 온도에서 분해되는 징후가 나타난다.

본 발명이 제기하는 문제는 강력한 환원 조건(예를들면, CO)하에서 및 또한 산화 조건(예를 들면, 공기)하에서 1,000℃ 이상의 온도에서 분해에 대한 충분한 내성을 가짐으로써 이의 열역학적 성질, 특히 이의 강도 및 내열충격성을 유지할 수 있는 값싼 알루미늄 티타네이트 세라믹을 제공하는 것이다.

선행기술에 있어서는 알루미늄 티타네이트 세라믹의 환원에 대한 민감성을 향상시키는 것에 대한 문헌이 한정적이다,

이에 따른, 미합중국 특허원 제 4,118,240호에는 SnO_2 1.5 내지 10중량% 및 SiO_2 2 내지 13중량% 또는 희토류 옥사이드 0.5 내지 10중량% 및 SiO_2 2 내지 13중량%를 가하는 것으로 기술되어 있다. 샘플들은 환원 조건하에서도 분해에 대한 향상된 내성을 나타낸다고 기술되어 있다. 실온에서의 굴곡 강도는 단지 18 내지 35MPa 정도이다.

SiO_2-, NgO- 및 Fe_2O_3-함유 알루미늄 티타네이트 세라믹에 관한 훨씬 더 많은 특허문헌이 있지만, 상기한 문제에 대한 뚜렷한 해결책이 없다.

EP-B 제37 868호에는 SiO_2 1 내지 20중량%(바람직하게는, 2 내지 15중량%), MgO 1.2 내지 20중량%(바람직하게는, 2 내지 17중량%) 및 Fe_2O_3 0.5 내지 20중량%(바람직하게는, 2 내지 10중량%)를 함유하는 알루미늄 티타네이트 세라믹이 기술되어 있다. 실온에서 측정된 굴곡 강도는 단지 7 내지 35MPa 이다.

EP-A 제 210 813호에는 적어도 하나의 예비 합성된 성분, 즉 알루미늄 티타네이트 및/또는 멀라이트를 함유하는 로우- 글라스(low-glass) 알루미늄 티타네이트/멀라이트 세라믹이 기술되어 있다. 세라믹은 Fe_2O_3를 적어도 1.2중량% 함유한다. MgO의 최대 함량은 0.8중량% 이고 MgO : Fe_2O_3의 비는 0.67 이상이다. 강력한 환원 조건하에서의 분해에 대한 내성은 보장되지 않는다.

DD-B 제29 794호에는 SiO_2 0 내지 40중량% 및 MgO 0 내지 20중량%를 함유하는 알루미늄 티타네이트 세라믹이 청구되어 있다. 또한, Zn, Ca, Ba, Fe, Ni, Cu, Mn 및 Cr의 옥사이드도 0.05 내지 15중량% 첨가될 수 있다고 기술되어 있다. 이의 실시예 4에서는 MgO 20중량% 및 Fe_2O_3 1.5중량%가 첨가되며, 이에 의해 강도가 미미한 세라믹이 제조된다.

DE-C 제2 750 290호에는 카올린 2 내지 5중량% 및 마그네슘 실리케이트 0.1 내지 1중량%를 함유하는 원료 혼합물로부터 제조된 실리케이트-함유 알루미늄 티타네이트 세라믹이 기술되어 있다. 마그네슘 실리케이트가 세피올라이트라는 가정하에서(컬럼 4, 제36행), 이것은 SiO_2 함량 1.0 내지 2.9중량% 및 MgO 함량 0.025 내지 0.25중량%에 상응한다.

1,350 내지 1,450℃의 온도에서 하소된 재료는 강도가 30 내지 40MPa(실시예 4 및 5)이고, 영(Young) 모듈러스가 약 13GPa이고, (25 내지 1000℃ 범위의 온도에서 측정된) TEC는 1.3 내지 1.5 x 10^{-6} l/K이다. 환원 또는 산화조건하에서의 분해에 대한 내성에 관한 정량적인 언급은 없다.

DE-A 제3 644 664호에는 4가지의 첨가제, 즉 SiO_2 2.5 내지 3.0중량%, MgO 0.5 내지 1.0중량%, Fe_2O_3 0.1 내지 1.5중량%(바람직하게는 0.5내지 1중량%)및 La_2O_3 0.1 내지 2.5중량%(바람직하게는, 0.5 내지 2.0중량%)를 함유하는 알루미늄 티타네이트 세라믹이 기술되어 있다. 실시예는 SiO_2 2.56중량%, MgO 0.74중량%, Fe_2O_3 0.74중량% 및 La_2O_3 1.96중량%를 함유한다. 1,100℃에서 100시간 동안 가열(대기에 관한 언급은 없다)한 후에도 세라믹은 Al_2TiO_5를 여전히 61% 함유한다. 그러나, 상기한 세라믹은 환원 조건하에서는 분해에 대해 충분한 내성이 없다.

본 발명에 의해, 놀랍게도 알루미늄 티타네이트를 기본으로하는 소결된 세라믹 세라믹 소결체(sintered ceramic body)가 강력한 환원 조건 및 산화 조건하에서의 분해에 대한 내성의 향상이라는 상기한 요구사항을 확실하게 만족시킴을 발견했다. 이러한 목적을 위해 필요한 것은 단지 규소계 및 마그네슘계의 값싼 2가지 첨가제를 함유시키는 것이다. 따라서, 본 발명의 세라믹 소결체는 대부분이 산화알루미늄 및 산화티탄이지만, 이산화규소 2.5 내지 5중량% 및 산화마그네슘 0.3 내지 1중량%도 함유한다. +상기한 상(phase) 조성물은 주로 알루미늄 티타네이트 고용체 및 멀라이트 고용체이다.

본 발명에 따른 재료는 하기에서 상세히 기술되며, 이것은 조성을 신중히 선택하고 이에 따른 공정 처리, 특히 소결 공정처리를 적합하게 함으로써 제조되는데 상기한 모든 기술적 및 경제적 요건들을 만족시킨다.

본 발명은 도핑된 알루미늄 티타네이트상 및 멀라이트상의 주요 상들을 기본으로 하고, Al_2O_3 50 내지 61.5중량%, TiO_2 36 내지 47.5중량%, SiO_2 2.5 내지 5중량%(상기 세 성분들의 전체 합은 100%이하 이다) 및 불순물 1중량% 이하의 조성을 갖는 세라믹 소결체에 관한 것이며, 이 소결된 성형품이 추가로 MgO 0.3 내지 1중량%를 함유하는 것이 특징이다.

본 발명에 따른 재료는 이의 하소 상태에서, 필수적으로 2개의 결정성 상(phase), 즉 Mg-도핑된 Al_2TiO_5 및 상 및 $3Al_2O_3$, $2SiO_2$일 것으로 추정되는 멀라이트상으로 이루어진다.

MgO의 최적 함량은 소결중의 분해에 대한 최대 내성, 최대 파쇄 변형 및 최소 수축의 요건들을 절충시킨 것이다.

놀랍게도, (MgO 로서 표현된) Mg 농도가 0.3중량% 미만인 경우, 환원 조건하에서는 분해에 대한 내성이

현저히 떨어지는 반면에 산화 조건하에서는 분해에 대한 내성이 거의 일정하게 유지됨이 밝혀졌다. MgO 함량이 1중량%를 초과하는 경우에는 파쇄 변형이 보다 감소한다. 그러나, 요구되는 내열충격성에 있어서 중요한 것은 높은 파쇄 변형이다. 또한, 소결중에 수축이 더 증가하는데, 소결중에 수축이 클수록 소결된 성분들에 있어서의 적은 내성을 보유시키기가 더 어렵다.

따라서, 바람직한 양태에 있어서, 본 발명에 따른 소결된 성형품은 MgO 함량이 0.3 내지 0.6중량%이다.

수차례의 분해시험에 의하면, 철의 농도 증가는 산화 조건하에서는 분해에 대한 내성을 향상시키지만, 환원 조건하에서는 분해에 대한 내성을 손상시키는 것으로 나타난다. 하나의 바람직한 양태에 있어서, 본 발명에 따른 소결된 세라믹은 산화철(Fe_2O_3)의 함량이 0.015 내지 0.5중량%, 보다 바람직하게는 0.05 내지 0.4중량%이다. MgO : Fe_2O_3의 중량%비는 바람직하게는 2 내지 20 이다.

또한, SiO_2 함량은 분해에 대한 최대 내성도, 최소 영(Young) 모듈러스 및 최소 열팽창계수를 포함한 각종 요건들을 절충한 것이다. TEC 및 영 모듈러스는 둘다 SiO_2 함량이 증가함에 따라 향상되어, 내열충격성에 역영향을 준다. 따라서, SiO_2의 상한선은 5중량% 이다. 산화 조건하에서의 분해에 대한 열등한 내성의 관점에 있어서, 이의 하한선은 2.5중량%, 바람직하게는 3중량% 이다.

본 발명에 따른 소결체는 반응하지 않은 Al_2O_3 및 TiO_2의 함량의 총합이 5중량%이하, 바람직하게는 2.5중량% 이하일 때 분해에 대한 내성이 특히 높다.

본 발명에 따른 소결된 성형품은 특히 유익한 물리적 성질들의 배합을 갖는 것이 특징이다. 따라서, 이들의 실온에서의 굴곡 강도는 40 내지 80MPa이고, 이들의 영 모듈러스는 5 내지 25GPa이며, 이들의 (실온 내지 1000℃ 에서의)TEC는 0 내지 2.5 x 10^{-6} 1/K이다. 산화 조건 및 환원 조건하에서 1,000℃에서 100시간 이상이 경과된 후일지라도 분해에 대한 내성은 보장된다. 산화 조건 및 환원 조건하에서의 분해 촉진 시험에 의하면, 산화 조건하의 분해시험에서는 티알리트 함량이 60중량% 이상이고 환원 조건하의 분해시험에서는 75중량% 이상이다.

본 발명에 따른 소결된 세라믹의 기타의 장점 및 특징은 이들을 비교적 저온에서 짧은 체류 시간에 소결시킬 수 있다는 것이다. 본 발명의 세라믹은 1,250 내지 1,600℃, 바람직하게는 1,300 내지 1,450℃ 의 온도에서 0.5 내지 100시간, 바람직하게는 1 내지 50시간의 체류시에 소결된다.

따라서, 본 발명은 또한 적합한 물질들을 혼합, 성형 및 소결시키는 단계들을 포함함을 특징으로 하여, 본 발명에 따른 세라믹 소결체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

성형은 슬립(slip) 주형에 의해 공지된 방법으로 수행할 수 있다. 또한, 성형은 본 발명에 따른 조성을 갖고, 통상적인 결합제를 함유하는 분말 혼합물을 성형 및 압축시킴으로써 수행될 수 있다. 원료물질들을 습식분쇄에 의해 예비분산시킨 후에 연속적으로 입상화 건조시키는 것이 특히 바람직한 것으로 밝혀졌으며, 원료물질들을 개별적으로 습식분쇄한 후 입상화 건조전에 혼합하거나 혼합물 형태의 원료물질을 함께 습식분쇄할 수 있다. 이러한 입자들은 성분들을 개별적으로 사용하는 경우보다 슬립 제조시의 분산 시간을 훨씬 더 단축시킨다. 또한, 단지 하나의 예비혼합된 성분으로서 존재함으로써, 겉보기 밀도가 다른 몇몇 성분들이 사용되는 경우보다 저장이 더 간단하고 혼합능이 더 우수하다.

또한, 건조된 입자들은 건식 압축에 특히 적합하다.

본 발명에 따른 방법의 특히 바람직한 하나의 변형에 있어서, 원료물질로서 사용되는 성분들을 개별적으로 또는 혼합물 형태로 습식분쇄에 의해, 바람직하게는 마멸분쇄기 중에서 분쇄시켜 예비분산시킨 후 습식분쇄된 성분들의 혼합물을 입상화 건조, 바람직하게는 분무건조에 의해 연속적으로 가공 한다.

소결은 바람직하게는 상기한 조건하에서 반응 소결시킴으로써 수행된다. 또한, 예비반응된 혼합물도 성공적으로 사용될 수 있다. 소결 후, 세라믹 소결체를 공지된 방법에 의해 가공할 수 있다.

특히 바람직한 하나의 양태에 있어서, 마그네슘 화합물을 마그네슘 티타네이트 형태로서, 예를 들면, Mg_2TiO_4, $MgTiO_3$ 및/또는 $MgTi_2O_5$로서 첨가한다. 실제로, 마그네슘 티타네이트를 사용하면, 감소된 전단-점도 감소 거동에 대해 비교적 높은 고체함량을 갖는 슬립이 제공된다. 마그네슘 티타네이트 분말 사용의 또다른 잇점은 이것의 높은 반응성에 있다. 천연의 원료보다 나은 합성 마그네슘의 다른 잇점은 이의 순도이다. 천연의 원료는 특히, 알루미늄 티타네이트 세라믹의 분해에 대한 내성을 감소시키는 알칼리 및 칼슘 불순물을 함유한다.

본 발명에 따른 방법의 바람직한 하나의 태양에 있어서, 철 화합물은 미세하게 분산된 α-Fe_2O_3 분말 형태 및/또는 바람직하게는 철-함유 층 실리케이트 형태, 보다 바람직하게는 철-함유 점토 또는 카올린 형태로 혼합물에 가한다.

각종의 철 원료물질 공급원을 비교한 결과, 철-함유 점토 또는 카올린이 특히 바람직한 것으로 나타났다. 천연 알루미늄 실리케이트의 하나의 특별한 잇점은 점토/카올린이 또한, 매우 값싼 SiO_2 및 Al_2O_3 원료 공급원이라는 사실에 있다.

본 발명은 또한 본 발명에 따른 세라믹 소결체의 용도에 관한 것이다. 이들은 특히 중공(hollow) 튜브형 금속/세라믹 복합재의 제조에 적합하다. 이들은 또한 강화 엔진 피스톤 및 실린더 헤드용으로 및 촉매중의 혼입 소재[예: 스페이서 링(spacer ring)]로서 적합하다.

또다른 용도는, 임의로 촉매 활성 물질로 도핑한 후에 촉매 지지체로서 사용된다.

또다른 용도는, 임의로 촉매 활성 물질로 도핑하고 다공성 촉진제를 첨가한 후에 필터, 특히 디젤 엔진의 입자 필터로서 사용된다.

본 발명에 따른 소결된 재료의 유익한 열적 및 역학적 성질 때문에, 이들은 또한 용융 금속학 분야의 물질로서 사용되기에 적합하다.

하기의 실시예는 본 발명을 제한함없이 설명하기 위한 것이다.

실시예

MgO 농도가 각기 다른 뱃치(batch)들을 비교한다. 사용된 원료는 Al_2O_3 분말(강옥, d_{50} 0.5μm), TiO_2 분말(금홍석, d_{50} 0.5μm), $MgTiO_3$ 분말(d_{50} 0.8μm) 및 철-함유 카올린이며, 뱃치는 표1 에 기재된 조성에 따라 계산된다. 물 30중량% 및 시판중인 분산제를 가한 후, 분말을 12시간 동안 분쇄시켜 슬립을 제조한다. 슬립-주형 중공체를 건조시킨 후, 1,440℃ 에서 5시간 동안 소결시킨다. 소결체에 대한 X-선 회절계에 의한 정량적 상(phase) 분석은 소결 후, 및 산화 조건(40시간, 1,100℃, 정적 공기)하에서의 추가의 분해 시험 후 및 환원 조건(20시간, 1,050℃, 유동 CO 대기)하에서의 추가의 분해시험 후의 두 경우에 대해 수행한다. 평형 상태 에서는, 환원대기는 산소 부분압 P_{O_2} = 10^{-18} atm 에 상응한다.

파쇄변형은 실온에서의 굴곡 강도 및 정적 영(Young) 모듈러스 탄성도로부터 계산된다. 선형 소결 수축은 미가공체의 밀도 및 소결체의 밀도로부터 계산한다.

표1의 결과는 환원 조건하에서의 분해에 대한 내성이 산화 조건하에서의 분해에 대한 내성과는 대조적으로, MgO 함량이 0.3중량% 이하일 때 심하게 떨어짐을 나타낸다. MgO 함량이 1중량% 를 초과할 경우, 파쇄변형은 감소하고, 소결수축은 매우 불리한 값에 다다를 정도로 증가한다.

[표 1]

Mg 함량이 상이한 샘플의 분해에 대한 내성, 파쇄변형 및 소결시의 수축

실시예 번호	1 (비교실시예)	2 (비교실시예)	3	4	5 (비교실시예)
Mg(티알리트(tialite)격자중의 양이온들	0.2	0.4	0.6	1.0	2.0
Fe(티알리트(tialite)격자중의 양이온들	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
원료	Al_2O_3, TiO_2, 카올린 (Fe), $MgTiO_3$	Al_2O_3, TiO_2, 카올린 (Fe), $MgTiO_3$	Al_2O_3, TiO_2, 카올린 (Fe), $MgTiO_3$	Al_2O_3, TiO_2, 카올린 (Fe), $MgTiO_3$	Al_2O_3, TiO_2, 카올린 (Fe), $MgTiO_3$
화학적 조성 (중량 %)					
Al_2O_3	57.67	57.35	57.02	56.38	54.76
TiO_2	38.72	38.93	39.14	39.56	40.61
SiO_2	3.48	3.48	3.48	3.47	3.46
MgO	0.13	0.24	0.36	0.59	1.17
Fe_2O_3	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
소결조건	5h/1440℃	5h/1440℃	5h/1440℃	5h/1440℃	5h/1440℃
Al_2TiO_5함량 (중량 %)					
소결된 상태	91	95	92	90	90
산화조건하에서의 분해 시험후	80	78	76	78	82
환원 조건하에서의 분해시험 후	7	77	85	91	86
파쇄변형 [0/00]	2.9	2.6	2.4	2.4	2.1
소결후의선형수축률(%)	10.6	11.5	12.3	13.1	14.2

MgO : Fe_2O_3 비의 영향은 표2 의 결과에 의해 설명된다,

기재된 3개의 뱃치는 TiO_2 분말(금홍석, d_{50}0.5μm), Al_2O_3 분말(강옥, d_{50} 0.5μm), SiO_2 분말(d_{50} 0.3μm), $MgTiO_3$ 분말(d_{50} 0.8μm) 및 Fe_2O_3 분말(d_{50} 0.2μm)로 부터 제조되며, 조성은 표2 에 상응한다.

3개의 뱃치는 모두 양이온의 0.8%, 즉 Al_2TiO_5 격자중의 모든 양이온중의 0.8% 가 Mg 또는 Mg + Fe 로 교체되도록 계산 된다. 이 계산은 Mg 및 Fe 가 티알리트 격자중에 독점적으르 혼입된다는 단순한 가정에 근거한다.

나타난 결과는 작은 양일지라도 Fe 가 첨가되면 산화 조건하에서의 분해에 대한 내성이 현저히 향상된다는 문헌에 공지된 사실을 확인시켜 준다. 그러나, 예상하지 못했던 것은 이러한 첨가에 의해 환원 조건하에서의 분해에 대한 내성이 크게 손상된다는 것이다.

[표 2]

Mg : Fe비가 상이한 샘플들의 산화조건 및 환원조건하에서의 분해에 대한 내성(Mg + Fe[양이온 %] = 일정함)

실시예 번호	6	7	8
Mg(Al_2TiO_5 격자중의 양이온들중의 %)	0.8	0.6	0.4
Fe(Al_2TiO_5 격자중의 양이온들중의 %)	-	0.2	0.4
원료	Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, $MgTiO_3$ Fe_2O_3	Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, $MgTiO_3$ Fe_2O_3	Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, $MgTiO_3$ Fe_2O_3
화학적 조성 [중량%]			
Al_2O_3	55.96	56.10	56.23
TiO_2	40.94	40.68	40.42
SiO_2	2.61	2.68	2.61
MgO	0.49	0.38	0.25
Fe_2O_3	-	0.24	0.48
소결조건	5h/1,400℃	5h/1400℃	5h/1400℃
Al_2TiO_5 함량 [중량%], 소결된 상태	96	97	94
산화조건하에서의 분해시험후	32	62	68
환원조건하에서의 분해시험후	75	25	4

Fe 원료 공급원의 영향

전체적인 화학적 조성이 동일한 2개의 뱃치를 표 3에서 비교한다. 차이점은 규소와 철이 한쪽은 2가지 원료, 즉 98%를 초과하는 순수한 SiO_2 분말(d_{50} 0.3μm) 및 Fe_2O_3 분말(d_{50} 0.3μm)로서 도입되고, 다른 쪽은 Fe_2O_3 1.5 내지 2중량% 를 함유하는 카올린인 단독 원료로서 도입되는 것이다. 표3의 결과는 카올린을 통해 도입된 철이 산화 조건 및 환원 조건하에서의 분해에 대한 내성을 훨씬 더 우수하게 하는데 기여함을 나타낸다.

[표 3]

SiO_2 및 Fe_2O_3 원료물질 공급원이 다른 샘플들의 산화조건 및 환원 조건하에서의 분해에 대한 내성

실시예 번호	9	3
Mg(Al_2TiO_5 격자중의 양이온 돌중의 %)	0.6	0.6
Fe(Al_2TiO_5 격자중의 양이온 돌중의 %)	0.14	0.14
원료	Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, $MgTiO_3$ Fe_2O_3	Al_2O_3, TiO_2, 카올린 (Fe), $MgTiO_3$
화학적 조성 [중량%]		
Al_2O_3	56.89	57.02
TiO_2	39.12	39.14
SiO_2	3.47	3.48
MgO	0.36	0.36
Fe_2O_3	0.16	0.16
소결조건	5h/1400℃	5h/1400℃
Al_2TiO_5 함량 [중량%], 소결된 상태	96	92
산화조건하에서의 분해시험후	58	76
환원조건하에서의 분해시험후	72	85

SiO_2 함량이 다른 뱃치들을 표 4에서 비교한다.

(SiO_2로서 표현되는)Si 함량이 2.5중량% 미만인 경우 산화 조건하에서의 분해에 대한 내성이 심하게 떨어진다. 반대로, 선택된 조건하의 환원 조건하에서의 분해에 대한 내성은 거의 일정하게 유지된다. 산화 조건하에서의 안정성에 중요한 SiO_2 및 환원 조건하에서의 안정성에 중요한 MgO 의 정확한 안정화 메카니즘은 공지되어 있지 않다. SiO_2 함량이 증가함에 따라, TEC 및 영 모듈러스가 증가하며, 따라서, 내열충격성을 떨어뜨린다. 이러한 이유 때문에 SiO_2 함량의 상한선은 5중량% 이다.

[표 4]

SiO_2 함량이 다른 샘플들의, 분해에 대한 내성, 탄성 모듈러스 및 열팽창 계수(TEC)

실시예 번호	10 (비교실시예)	3	11	12 (비교실시예)
Mg(티알리트 격자중의 양이온들중의 %)	0.6	0.6	0.6	0.6
Fe(티알리트 격자중의 양이온들중의 %)	0.07	0.14	0.18	0.23
원료	Al_2O_3, TiO_2, 카올린 (Fe) $MgTiO_3$	Al_2O_3, TiO_2, 카올린 (Fe) $MgTiO_3$	Al_2O_3, TiO_2, 카올린 (Fe) $MgTiO_3$	Al_2O_3, TiO_2, 카올린 (Fe) $MgTiO_3$
화학적 조성 [중량%]				
Al_2O_3	56.06	57.02	57.61	58.14
TiO_2	41.71	39.14	37.60	36.17
SiO_2	1.86	3.48	4.45	5.35
MgO	0.38	0.36	0.35	0.33
Fe_2O_3	0.09	0.16	0.20	0.24
소결조건	5h/1440℃	5h/1440℃	5h/1440℃	5h/1440℃
Al_2TiO_5함량 [중량%], 소결된 상태	99	92	85	85
산화조건하에서의 분해 시험후	65	76	81	81
환원조건하에서의 분해 시험후	94	85	86	76
탄성모듈러스(GPa)	9	20	24	27.5
TEC[실온 내지 1000℃] [10^{-6} 1/K]	0.75	1.9	2.55	2.9

상기한 뱃치들은 단지 2개의 결정상(phase), 즉 알루미늄 티타네이트($Al_2O_3 \cdot TiO_2$) 및 멀라이트($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)만이 생성되고 Mg 와 Fe 는 알루미늄 티타네이트 격자내에서 완전히 용해되어 고용체를 생성시킨다는 가정하에서 계산된다. 상기한 조건하에서, 뱃치들은 거의 완전히 반응하여, 주의깊게 조절된 공정조건하에서, 반응하지 않은 잔류 옥사이드($Al_2O_3 + TiO_2$)가 5중량% 미만으로 존재한다. 잔류 옥사이드 함량은 보통 2.5중량% 미만이다. 과량의 알루미늄옥사이드가 추가로 가해지면, 분해과정이 현저히 가속화된다(표5 참조).

[표 5]

Al_2O_3를 상이한 과량으로 함유하는 샘플들의 분해에 대한 내성

실시예 번호	3	13	14
Mg(티알리트 격자중의 양이온들중의 %)	0.6	0.6	0.6
Fe(티알리트 격자중의 양이온들중의 %)	0.14	0.14	0.14
Al_2O_3 과량 [용적 %0] 계산치	0	1.5	5
원료	Al_2O_3, TiO_2, 카올린 (Fe), $MgTiO_3$	Al_2O_3, TiO_2, 카올린 (Fe), $MgTiO_3$	Al_2O_3, TiO_2, 카올린 (Fe), $MgTiO_3$
화학적 조성 [중량%]			
Al_2O_3	57.02	57.73	59.37
TiO_2	39.14	38.49	37.00
SiO_2	3.48	3.42	3.29
MgO	0.36	0.36	0.34
Fe_2O_3	0.16	0.16	0.15
소결조건	5h/1400℃	5h/1400℃	5h/1400℃
Al_2TiO_5 함량 [중량%], 소결된 상태	92	88	90
산화조건하에서의 분해시험후	76	47	6
환원조건하에서의 분해시험후	85	69	25

실시예 3 및 4의 뱃치에 대해 하기의 성질들을 측정한다 :

표 6 : 실시예 3 및 4의 뱃치의 성질

	실시예 3	실시예 4
밀도(g/㎤)	3.26	3.34
4-점 굴곡 강도(MPa)	48	50
정적 영(Young) 모듈러스(GPa)	20	21
TED(RT-1000℃)(10^{-6}l/K	1.9	2.0
회절에 의해 측정된 상(phase) 조성(중량%)		
소결된 상태	Al_2/TiO_5/멀라이트	92/9 90/9
	Al_2O_3/TiO_2	0/0 0/0
산화 조건하에서의 분해시험 후	Al_2/TiO_5/멀라이트	76/8 78/11
	Al_2O_3/TiO_2	7/4 4/3
환원 조건하에서의 분해시험 후	Al_2/TiO_5/멀라이트	85/8 91/9
	Al_2O_3/TiO_2	1,5/0,5 0/0

특히 바람직한 하나의 방법에 있어서, 원료(실시예들의 분자식 참조)를 물(30중량%) 및 시판중인 분산제와 함께 현탁시키고, 마멸분쇄기중에서 분쇄시켜 제조된 슬립을 통상적으로 분무건조시킨다. 물에 재분산시킨 후, 볼밀중에서 1 내지 3시간 동안 균질화시키고 추가의 첨가물없이 슬립을 수득하여 상기 실시예들에서 기술된 방법으로 가공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

도핑된 알루미늄 티타네이트 및 멀라이트를 포함하고; Al_2O_3 50 내지 61.5중량%, TiO_2 36 내지 47.5중량%, 및 SiO_2 2.5 내지 5중량%(상기 세 성분들의 전체 합은 100%이하 이다), MgO 0.3 내지 1중량% 및 불순물 1중량% 이하의 조성을 갖는 세라믹 소결체(sintered ceramic body).

청구항 2

제1항에 있어서, MgO 함량이 0.3 내지 0.6중량% 인 세라믹 소결체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, Fe_2O_3 0.015 내지 0.5중량%를 추가로 함유하는 세라믹 소결체.

청구항 4

제3항에 있어서, Fe_2O_3 함량이 0.05 내지 0.4중량% 인 세라믹 소결체.

청구항 5

제3항에 있어서, MgO : Fe_2O_3 중량% 비가 2 내지 20 인 세라믹 소결체.

청구항 6

제1항에 있어서, 소결 후의 미반응 Al_2O_3와 TiO_2 함량의 전체 합이 5중량% 이하, 바람직하게는 2.5중량% 이하인 세라믹 소결체.

청구항 7

제1항에 따른 조성물을 혼합, 성형 및 소결시키는 단계들을 포함하여 세라믹 소결체를 제조하는 방법에 있어서, 세라믹 소결체를 1,250 내지 1,600℃에서 0.5 내지 100시간의 체류시간에 걸쳐 소결시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 소결온도가 1 내지 50시간의 체류 시간에 걸쳐서 1,300 내지 1450℃인 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 1단계로서 성분들을 개별적으로 또는 혼합물 형태로 습식분쇄시켜 미리 분산시킨 후, 습식분쇄된 성분들의 혼합물을 입상화 건조시켜 가공하는 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 세라믹 소결체를 반응-소결하는 방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 마그네슘 화합물을 Mg_2TiO_4, $MgTiO_3$, $MgTi_2O_5$ 또는 이들의 혼합물인 마그네슘 티타네이트로서 조성물에 도입시키는 방법.

청구항 12

제7항에 있어서 철 화합물을 미세하게 분산된 α-Fe_2O_3 분말 형태, 철-함유 층 실리케이트 형태 또는 철-함유 점토 또는 카올린 형태로 조성물에 도입시키는 방법.

청구항 13

중공 튜브 형태의 금속/세라믹 복합재의 제조에 사용됨을 특징으로 하는 제1항에 따른 세라믹 소결체.

청구항 14

엔진 피스톤, 실린더 헤드, 및 촉매중의 혼입 소재를 포함하는 내부연소 엔진부품을 제조하는 데 사용됨을 특징으로 하는 제1항에 따른 세라믹 소결체.

청구항 15

촉매 지지체로서 사용됨을 특징으로 하는 제1항에 따른 세라믹 소결체.

청구항 16

유체용 또는 가스용 필터로서 사용됨을 특징으로 하는 제1항에 따른 세라믹 소결체.

청구항 17

제16항에 있어서, 필터가 디젤엔진내의 입자 필터인, 세라믹 소결체.