(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월05일
(11) 등록번호 10-1907715
(24) 등록일자 2018년10월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/185 (2006.01) *C04B 35/478* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7028395
(22) 출원일자(국제) 2012년03월29일
심사청구일자 2017년03월15일
(85) 번역문제출일자 2013년10월28일
(65) 공개번호 10-2014-0019817
(43) 공개일자 2014년02월17일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/031053
(87) 국제공개번호 WO 2012/135401
국제공개일자 2012년10월04일
(30) 우선권주장
61/468,644 2011년03월29일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR100354387 B1*
KR1020040105226 A*
WO2011008463 A1
WO2004096729 A2
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
그로홀 다니엘
미국 미시건주 48640 미들랜드 골든우드 드라이브 5108
드레이벨비스 마크 엘
미국 미시건주 48642 미들랜드 에버그린 코트 6207
말란가 마이클 티
미국 미시건주 48348 클락스톤 올데 오크스 4610
(74) 대리인
제일특허법인(유)

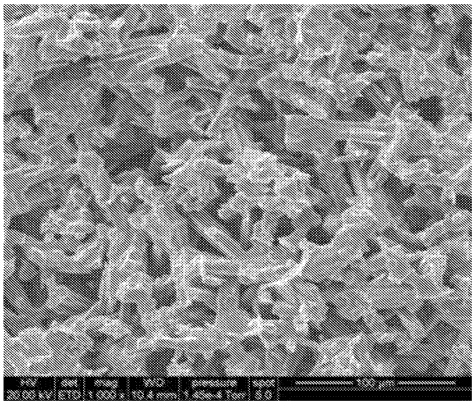
전체 청구항 수 : 총 19 항 심사관 : 최홍석

(54) 발명의 명칭 **다공성 멀라이트-티알라이트 복합체의 제조 방법**

(57) 요 약

티탄 산화물의 존재하에서 침상 멀라이트 물체를 소성시킴으로써, 침상 멀라이트 및 티알라이트의 다공성 복합체를 형성시킨다. 일부 변화된 공정에서는, 침상 멀라이트 물체가 형성될 때 티탄 산화물이 존재한다. 다른 변화된 공정에서는, 이미 형성된 침상 멀라이트 물체에 티탄 산화물을 가한다. 놀랍게도, 복합체는 침상 멀라이트 단독과 티알라이트 단독의 중간인 선형 열 팽창 계수를 갖는다. 티알라이트중 일부는 단순히 침상 멀라이트 가시형 결정을 코팅하기보다는 가시형 결정들 사이의 그레인 경계 및/또는 교차 지점에서 형성되는 것으로 생각된다. 침상 멀라이트의 형성 동안 티탄 산화물(들)의 존재는 멀라이트 가시형 결정의 고도로 다공성인 망상구조를 생성시키는 능력에 큰 영향을 미치지 않는다.

대 표 도



명 세 서

청구범위

청구항 1

산재되어(interspersed) 결합된 침상(acicular) 멀라이트(mullite) 결정과 티알라이트(tialite) 결정을 포함하는 다공성 복합체 세라믹 물체(body)로서, 이 때

상기 침상 멀라이트 결정이 복합체 세라믹 물체중 결정질 세라믹 물질의 25 내지 95중량%를 구성하고,

상기 티알라이트 결정이 세라믹 물체중 결정질 세라믹 물질의 5 내지 75중량%를 구성하며,

다른 결정질 세라믹 물질이 복합체 세라믹 물체중 결정질 세라믹 물질의 0 내지 5중량%를 구성하고,

상기 다공성 복합체 세라믹 물체가 물 침투 방법에 의해 측정할 때 45 내지 75부피%의 공극률(porosity)을 갖는,

다공성 복합체 세라믹 물체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 복합체 세라믹 물체가 5℃/분의 속도로 샘플을 가열함으로써 측정할 때 20 내지 800℃의 온도 범위에 걸쳐 1.0 내지 5.0ppm/℃의 열 팽창 계수(CTE)를 갖는, 복합체 세라믹 물체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 티알라이트가 티탄산알루미늄, 티탄산알루미늄 철 또는 티탄산알루미늄 희토류금속인, 복합체 세라믹 물체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 결정질 세라믹 물질이 침상 멀라이트 40 내지 80중량% 및 티알라이트 15 내지 60중량%를 함유하는, 복합체 세라믹 물체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 결정질 세라믹 물질이 침상 멀라이트 65 내지 85중량% 및 티알라이트 15 내지 35중량%를 함유하는, 복합체 세라믹 물체.

청구항 6

침상 멀라이트 물체를 티탄 공급원의 존재하에 1450 내지 1750℃의 온도에서 소성시켜, 침상 멀라이트-티알라이트 복합체 물체를 생성시킴을 포함하는, 제 1 항에 따른 다공성 복합체 세라믹 물체의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 소성 단계를 산화성 대기 중에서 수행하는, 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 물체를 1100℃까지 가열한 다음 상기 물체를 5 내지 100℃/시간의 속도로 1100℃에서 가공 온도까지 추가로 가열함으로써 상기 소성 단계를 수행하는, 방법.

청구항 9

(a) 알루미늄, 규소 및 티탄 공급원 또는 공급원들을 함유하는 미가공(green) 물체를 제조하는 단계;

(b) 미가공 물체의 일부를 플루오로토파즈(fluorotopaz)로 전환시키기에 충분한 온도에서 기상 플루오르 공급원의 존재하에 미가공 물체를 가열하는 단계;

(c) 플루오로토파즈가 분해되어 침상 멀라이트 이외에 하나 이상의 티탄 화합물 및 하나 이상의 알루미늄 화합물을 함유하는 다공성 침상 멀라이트 물체를 형성시키도록 하는 조건 하에 850℃ 내지 1250℃의 온도에서 미가공 물체를 추가로 가열하는 단계; 및

(d) 1450℃ 내지 1750℃의 온도에서 다공성 침상 물체를 소성시켜, 티탄 화합물(들)의 적어도 일부와 알루미늄 화합물(들)의 적어도 일부를 반응시킴으로써, 티알라이트를 형성시키고 침상 멀라이트-티알라이트 복합체 물체를 생성시키는 단계

를 포함하는, 제 1 항에 따른 다공성 복합체 세라믹 물체를 제조하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 단계 (d)를 1500℃ 이상 1750℃ 이하의 온도에서 수행하는, 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 단계 (d)를 산화성 대기 중에서 수행하는, 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 형성된 미가공 물체가 산화철을 함유하는, 방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 형성된 미가공 물체가 규소 원자 1몰당 알루미늄 원자 1.5몰 이상 및 티탄 원자 1몰당 알루미늄 원자 2몰 이상을 함유하는, 방법.

청구항 14

제 9 항에 있어서,

상기 물체를 1100℃까지 가열한 다음 상기 물체를 5 내지 100℃/시간의 속도로 1100℃에서 가공 온도까지 추가로 가열함으로써 상기 단계 (d)를 수행하는, 방법.

청구항 15

제 9 항에 있어서,

상기 단계 (c)에서 형성된 다공성 침상 멀라이트 물체가 물체중 결정질 물질의 중량에 기초하여 3중량% 미만의 티알라이트를 함유하는, 방법.

청구항 16

제 6 항 내지 제 8 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 침상 멀라이트-티알라이트 복합체 물체가 5℃/분의 가열 속도로 공기 중에서 측정할 때 20 내지 800℃의

온도 범위에 걸쳐 1.0 내지 5.0ppm/℃의 CTE를 갖는, 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

제 6 항 내지 제 8 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 침상 멀라이트-티알라이트 복합체 물체가 20 내지 800℃의 온도 범위에 걸쳐 2.0 내지 5.0ppm/℃의 CTE를 갖는, 방법.

청구항 19

제 9 항 내지 제 15 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 침상 멀라이트-티알라이트 복합체 물체가 5℃/분의 가열 속도로 공기 중에서 측정할 때 20 내지 800℃의 온도 범위에 걸쳐 1.0 내지 5.0ppm/℃의 CTE를 갖는, 방법.

청구항 20

제 9 항 내지 제 15 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 침상 멀라이트-티알라이트 복합체 물체가 20 내지 800℃의 온도 범위에 걸쳐 2.0 내지 5.0ppm/℃의 CTE를 갖는, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다공성 멀라이트-티알라이트(mullite-tialite) 복합체 물체(body)를 제조하는 방법에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2011년 3월 29일자로 출원된 미국 특허 가출원 제 61/468,644 호를 우선권으로 주장한다.

배 경 기 술

[0003] 침상 멀라이트는 종횡비가 높은 가시(needle)형 결정의 형태를 취한다. 이들 가시형 결정의 덩어리는 표면적이 높고 매우 다공성인 구조체를 형성한다. 침상 구조체는 매우 유리한 기계적 강도와 높은 공극률의 조합을 제공한다. 침상 멀라이트는 또한 탁월한 고온 저항성을 갖는다. 특성의 이러한 조합 때문에, 침상 멀라이트 허니콤(honeycomb)은 발전 장치로부터 방출되는 배기 가스로부터 검댕(soot)을 여과하기 위한 미립자 트랩으로서 사용된다. 발전 장치는 이동식이거나 고정식일 수 있다. 이동식 발전 장치의 예는 디젤 엔진 같은 내부 연소 엔진이다. 고정식 발전 장치는 전기 및/또는 수증기 발생 장치를 포함한다. 침상 다공성 멀라이트 물체는 또한 자동차의 촉매적 컨버터에서 귀금속용 지지체 같은 촉매 지지체로서도 유용하다.

[0004] 다공성 침상 멀라이트 물체를 제조하는 편리한 방법은 알루미늄 원자와 규소 원자의 공급원을 함유하는 "미가공(green) 물체"를 사용하여 출발된다. 플루오르 공급원의 존재하에서 가열함으로써, 대략적인 화학식 $Al_2(SiO_4)F_2$를 갖는 플루오로토파즈 화합물을 생성시킨다. 이러한 방식으로 형성된 멀라이트 결정은 상호 연결된 가시형 결정의 덩어리 형태를 취한다. 가시형 결정은 통상 3 내지 40 μ의 직경을 갖는다. 상호 연결된 가시형 결정은 물체 부피의 40 내지 85%를 공극이 차지하는 다공성 구조체를 형성한다. 이들과 같은 접근법은 WO 90/01471 호, WO 99/11219 호, WO 03/82773 호 및 WO 04/96729 호에 기재되어 있다.

[0005] 침상 멀라이트는 주로 그의 비교적 높은 열 팽창 계수[이는 20 내지 800℃의 온도 범위에서 약 5.2ppm/℃($5.2\times10^{-6}℃^{-1}$)임] 때문에 미립자 필터 및 촉매 지지체 같은 용도에서 요구되는 것보다 다소 더 낮은 열 충격 저항성을 갖는다. 열 재생 동안, 몇몇 발전 장치 작동에 사용되는 침상 멀라이트 물체는 수분 또는 심지어 수초 동안 수백℃에 달하는 온도 증가를 겪을 수 있다. 이러한 조건 하에서 부적절한 열 충격 저항성은 종종 균열을 야기한다. 필터의 디자인을 통해 이 문제를 다소 개선할 수 있다. 그러나, 더욱 바람직한 접근법은 높은 공극률 및 우수한 기계적 일체성 같은 다른 바람직한 속성을 유지하면서 세라믹의 물질 특성에 초점을 맞춤으로써 열 충격

저항성을 개선하는 것이다.

[0006] 멀라이트보다 더 낮은 열 팽창 계수를 갖는 다른 세라믹 물질과 멀라이트의 복합체를 제조하고자 다양한 시도가 이루어져 왔다.

[0007] 따라서, 예를 들어, 멀라이트-코디어라이트(cordierite) 복합체가 USP 5,079,064 호, EP 0 164 028 호, US 5,045,514 호 및 USP 5,407,871 호에 기재되어 있다. 이들 참조문헌에 기재되어 있는 복합체는 졸-겔 또는 소성 방법을 이용하여 제조되며, 침상 멀라이트를 생성시키지 않는다. 이들 물체의 공극률은 일반적으로 여과 및 촉매 지지체 용도에 충분할 만큼 높지 않으며, 침상 멀라이트 구조체에 전형적인 기계적 강도와 높은 공극률의 조합이 달성되지 않는다. WO 2010/033763 호에는 침상 멀라이트와 코디어라이트의 복합체를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 이 방법에서는, 규소 원자와 마그네슘 원자의 공급원의 존재하에서 침상 멀라이트 물체를 소성시켜 침상 멀라이트만의 선형 팽창 계수 미만의 선형 팽창 계수를 갖는 복합체를 생성시킨다. 마그네슘 원자의 공급원의 존재하에서 침상 멀라이트 자체를 생성시킨 후 소성시켜 복합체를 생성시킨다. 이 접근법은 우수한 기계적 강도와 낮은 열 팽창 계수를 갖는 높은 공극률의 복합체를 생성시킬 수 있다.

[0008] 개발된 다른 복합체 물질은 멀라이트-티탄산알루미늄 복합체이다. 티탄산알루미늄은 고도로 이방성인 열 팽창(즉, 결정학적 축을 따라 폭 넓게 변하는 팽창)을 나타낸다. 이는 큰 티탄산알루미늄 결정 내에서 내부 응력을 야기하여 물질이 생성되는 소성 온도로부터 냉각될 때 미소 균열을 야기하는 것으로 생각된다. 미소 균열은 또한 전체적인 낮은 열 팽창 계수, 결과적으로 우수한 열 충격 저항성에 기여하지만(이는 바람직함), 또한 낮은 기계적 강도의 단점을 야기한다. 그러므로, 멀라이트와 복합체를 형성함으로써 티탄산알루미늄 허니콤의 기계적 강도를 증가시키고자 다양한 시도가 이루어져 왔다. USP 4,855,265 호, WO 2004/011124 호, WO 2006/0021308 호 및 USP 7,071,135 호는 모두 이러한 접근법을 예시한다. 각각의 경우, 알루미늄 원자, 규소 원자 및 티탄 원자를(일부 경우에는 철 원자 또는 희토류 원자도) 함유하는 산화물 전구체의 혼합물을 소성시킴으로써 복합체를 형성시킨다. 이 방법은 침상 멀라이트를 생성시키지 않는다. 따라서, 희생되는 기공 유도물질을 사용하고/하거나 큰 입자 크기의 전구체를 사용함으로써 복합체에 다공성을 부여한다. 전술한 바와 같이, 이러한 접근법을 이용하여 높은 공극률, 고도로 상호 연결된 공극, 적절한 기계적 강도 및 열 충격 저항성을 갖는 복합체를 수득하기는 어렵다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 높은 공극률, 우수한 기계적 강도 및 낮은 선형 열 팽창 계수(CTE)의 유용한 조합을 갖는 침상 멀라이트 물체를 제공하는 것이 요구된다. 이러한 다공성 침상 멀라이트 물체가 제조될 수 있는 방법도 또한 요구된다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 한 양태에서 산재되어 결합된 침상 멀라이트 결정과 티알라이트 결정을 포함하는 다공성 복합체 세라믹 물체이며, 이 때 침상 멀라이트 결정은 복합체 세라믹 물체중 결정질 세라믹 물질의 25 내지 95중량%를 구성하고, 티알라이트 결정은 세라믹 물체중 결정질 세라믹 물질의 5 내지 75중량%를 구성하며, 다른 결정질 세라믹 물질은 복합체 세라믹 물체중 결정질 세라믹 물질의 0 내지 5중량%를 구성한다.

[0011] 결정질 세라믹 물질은 바람직하게는 복합체 세라믹의 50중량% 이상, 더욱 바람직하게는 75중량% 이상을 구성한다. 세라믹 물체는 바람직하게는 형태 면에서 적어도 부분적으로 침상이다.

[0012] 본 발명에 있어서는, 용어 "티알라이트"를 사용하여, 티탄산알루미늄(대략적인 실험식 Al_2TiO_5, 또는 동등하게 $Al_2O_3 \cdot TiO_2$) 뿐만 아니라 결정질 구조체 내에 철 원자 및/또는 희토류금속 원자를 함유하는 결정질 티탄산알루미늄 철 및 결정질 티탄산알루미늄 희토류금속을 의미한다.

[0013] Fe^{3+} 원자는 티탄산알루미늄 결정 격자 내에서 알루미늄 원자를 대체할 수 있다. Fe_2TiO_5(슈도브루카이트)는 티탄산알루미늄과 이질 동상이며; 이 두 물질은 모두 동일한 공간 기 내에서 유사한 격자 직경으로 결정화된다. 따라서, Al_2TiO_5-Fe_2TiO_5의 고용액이 형성될 수 있다. 본 발명에 있어서는, 결정질 티탄산알루미늄 철이 "티알

라이트"인 것으로 생각된다. 이들 티탄산알루미늄 철은 결정 격자 내의 Al^{3+} 이온중 일부가 Fe^{3+} 이온으로 대체된 티탄산알루미늄으로서, 또는 다르게는 Al_2TiO_5-Fe_2TiO_5 고용액으로서 간주될 수 있다. 티알라이트가 티탄산알루미늄 철인 경우, 티알라이트가 알루미늄 원자 1몰당 약 0.33몰 이하의 철 원자를 함유하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직한 양은 알루미늄 원자 1몰당 철 0.02 내지 0.25몰이고, 더욱더 바람직한 양은 알루미늄 원자 1몰당 철 0.025 내지 0.1몰이다.

[0014] 유사하게, 결정질 티탄산알루미늄 희토류금속도 본 발명에서 "티알라이트"인 것으로 생각된다. 이들 티탄산알루미늄 희토류금속은 알루미늄 원자중 일부가 희토류금속 원자로 대체된 Al_2TiO_5 물질로서, 또는 다르게는 Al_2TiO_5-RE_2TiO_5 고용액으로서 간주될 수 있으며, 여기에서 "RE"는 희토류금속 원자를 가리킨다. 티알라이트가 희토류 원자를 함유하는 경우에는, 티알라이트가 알루미늄 원자 1몰당 희토류 원자 약 0.33몰 이하를 함유하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직한 양은 알루미늄 원자 1몰당 희토류 원자 0.025 내지 0.1몰이다.

[0015] 일부 실시양태에서, 침상 멀라이트 결정은 복합체 세라믹 물체중 결정질 세라믹 물질의 40 내지 80중량%를 구성하고, 티알라이트 결정은 15 내지 60중량%를 구성한다. 다른 실시양태에서, 침상 멀라이트 결정은 복합체 세라믹 물체중 결정질 세라믹 물질의 50 내지 80중량%를 구성하고, 티알라이트 결정은 20 내지 50중량%를 구성한다. 또 다른 실시양태에서, 침상 멀라이트 결정은 복합체 세라믹 물체중 결정질 세라믹 물질의 65 내지 80중량%를 구성하고, 티알라이트 결정은 15 내지 35중량%를 구성한다.

[0016] 다른 결정질 세라믹 물질은, 존재한다고 해도, 결정질 세라믹 물체의 2중량% 이하를 바람직하게 구성한다. 이러한 다른 결정질 물질은 예를 들어 크리스토발라이트 또는 트리다이마이트 같은 실리카의 다양한 형태, 사파이어와 첨정석 같은 불완전 반응의 생성물, 잔류 TiO_2, 또는 티탄의 다른 산화물 등을 포함할 수 있다. 결정질 실리카 상, 특히 크리스토발라이트는 일반적으로 바람직하지 못하다. 크리스토발라이트는 200 내지 250℃에서 결정질 상 전이를 거치는데, 이는 부피 팽창을 동반한다. 이는 복합체의 CTE를 증가시키고, 또한 물질의 열 충격 저항성을 감소시킬 수 있다. 가장 바람직하게는, 복합체 세라믹 물체중 결정질 세라믹 물질은 크리스토발라이트, 첨정석 및 사파이어 각각을 1% 이하, 특히 0.5% 이하로 포함한다.

[0017] 분말 X-선 회절 방법을 이용하여 복합체(침상 멀라이트와 티알라이트를 포함하는)의 결정질 성분의 존재 및 상대적인 양을 결정할 수 있다. 코발트 또는 구리 X-선 공급원이 적합하다. 필요한 경우 샘플을 회전시켜 신호 강도를 개선할 수 있다. X-선 회절 패턴을 공지 물질의 패턴과 매치시킴으로써, 침상 멀라이트, 티알라이트 및 다른 결정질 물질의 존재의 정성적인 분석을 편리하게 수행한다. 제이드(Jade) 버전 9.3 소프트웨어[머티리얼 데이터 인코포레이티드(Material Data Incorporated) 제품] 또는 그의 등가물 같은 시판중인 소프트웨어 패키지가 이러한 정성적인 분석을 편리하게 수행한다. 예를 들어 힐(R. J. Hill) 및 하워드(C. J. Howard)의 문헌[*J. Applied Crystallography* **20**, 467 (1987)]에 기재되어 있는 것과 같은 전체 패턴 핏팅 정량 분석 방법을 이용하여, 침상 멀라이트, 티알라이트 및 다른 결정질 물질의 상대적인 양을 결정하기 위한 정량적인 분석을 수행할 수 있다. 제이드 버전 9.3 소프트웨어(머티리얼 데이터 인코포레이티드 제품) 또는 등가물 같은 시판중인 소프트웨어 패키지를 사용하여 전체 패턴 핏팅 정량 분석을 또한 수행한다.

[0018] 복합체 세라믹 물체는 바람직하게는 복합체 세라믹 물체의 총 중량의 10% 이하, 더욱더 바람직하게는 5% 이하를 구성하는 하나 이상의 비정질 상을 함유할 수 있다. 비정질 상(들)은 결정질 물질에 완전히 또는 부분적으로 산재될 수 있다.

[0019] 복합체 세라믹 물체에 산재된 개별적인 침상 멀라이트 결정 및 티알라이트 결정은 전형적으로 1㎜ 이하의 최대 직경을 가지며, 일부 실시양태에서 이들 결정은 500㎛ 이하, 더욱더 바람직하게는 100㎛ 이하의 최대 직경을 갖는다. 개별적인 침상 멀라이트 결정 및 티알라이트 결정은 전형적으로 하나 이상의 치수가 10㎚ 이상, 더욱 바람직하게는 50㎚ 이상이다. 침상 멀라이트 결정 및 티알라이트 결정은 서로 직접 결합될 수 있거나, 또는 예컨대 비정질 상 및/또는 다른 결정질 물질을 통해 간접적으로 결합될 수 있다. 일부 실시양태에서는, 침상 멀라이트 결정 경계 사이에 티알라이트 결정중 적어도 일부가 위치된다.

[0020] 복합체 세라믹 물체는 매우 낮은 티알라이트 함량을 제외하고는 대부분의 경우 침상 멀라이트 단독의 경우보다 더 낮은 열 팽창 계수(CTE)를 갖는다. CTE는 일반적으로 티알라이트 함량의 증가에 따라 감소된다. 복합체 세라믹 물체의 CTE 값은 흔히 20 내지 800℃의 온도 범위에 걸쳐 5ppm/℃ 이하이다. 높은 티알라이트 함량에서, CTE는 이 범위에 걸쳐 1ppm/℃ 이하로 낮을 수 있다. 일부 실시양태에서, CTE는 20 내지 800℃의 온도 범위에 걸쳐 1.0 내지 5.0ppm/℃, 2.0 내지 5.0ppm/℃, 또는 3.0 내지 5.0ppm/℃일 수 있다. 본 발명에 있어서, CTE

는 그 온도 범위에 걸쳐 5℃/분의 속도로 공기 중에서 가열될 때 샘플 길이의 변화를 측정함으로써 결정된다. 듀퐁(Du Pont) 모델 2940 또는 상응하는 장치 같은 팽창계를 사용하여 CTE를 측정한다.

[0021] 티알라이트 상의 형성을 통해 CTE를 크게 감소시키는 것은, 매우 바람직하지만, 연속적인 침상 멀라이트 구조체가 출발 물질로서 사용되거나 또는 중간체로서 형성되기 때문에 예상되지 못한 것이다. 이러한 연속적인 구조체에 티알라이트를 첨가하는 것은 이러한 경우 CTE의 상당한 감소를 야기할 것으로 예상되지 못하였는데, CTE가 침상 멀라이트 가시형 결정 구조체의 연속적인 특성에 의해 좌우되는 것으로 예상되었기 때문이다. 이러한 연속적인 멀라이트 가시형 결정 구조체에서 침상 멀라이트 결정의 표면 상에서만 무작위적으로 형성되는 티알라이트는 복합체 전체의 CTE에 거의 효과를 갖지 않을 것으로 예상되었다. 이러한 구조체에서는, 혼합물의 규칙이 적용되지 않을 것으로 예상되는데, CTE가 복합체의 한 성분, 즉 침상 멀라이트 가시형 결정 구조체에 의해(그의 구조의 예상되는 연속성으로 인해) 주로 제어되기 때문이다. 대신, 놀랍게도, 티알라이트의 일부는 적어도 부분적으로는 침상 멀라이트 그레인 경계 사이에서 형성되어 가능하게는 개별적인 침상 멀라이트 가시형 결정의 교차점에 집중될 수 있는 것으로 보인다. 본 발명은 어떠한 이론으로도 제한되지 않지만, 그레인 경계 사이에서 형성되는 티알라이트는 침상 멀라이트 가시형 결정 구조체의 연속성을 방해함으로써 CTE의 감소에 기여하는 것으로 생각된다. 이는 출발 침상 멀라이트 구조체의 CTE에 비해 복합체 물질의 CTE의 감소를 설명할 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 이점은 침상 멀라이트 중간체의 가시형 결정 같은 다공성 구조중 다량이 보유된다는 것이다. 따라서, 생성되는 세라믹 물체는 다공성이고, 대부분의 경우 고도로 다공성이며, 공극률은 수은 기공 측정법에 의해 결정될 때 가능하게는 30 내지 85부피%, 더욱 전형적으로는 45 내지 75%, 또는 48 내지 65%, 또는 심지어 48 내지 60%이다. 침상 특성이 티알라이트 함량 증가에 따라 감소하는 경향이 있음에도 불구하고, 침상 멀라이트의 가시형 결정 같은 형태는 물체에서 보유되는 경향이 있다. 복합체는 이들의 높은 공극률 때문에 여과 및 촉매 지지체 용도에 유용하다.

[0023] 복합체는 또한 동등한 공극률에서 다공성 티알라이트 단독의 경우보다 통상 더 높은 기계적 강도를 갖는다.

[0024] 본 발명의 또 다른 이점은 물체의 표면이 더 매끈해지는 경향이 있다는 것이다. 즉, 상당한 수준의 티알라이트를 함유하지 않는 종래의 침상 멀라이트 물체의 경우보다 더 적은 침상 멀라이트 가시형 결정이 물체의 표면으로부터 연장되거나 또는 물체의 표면으로부터 평균적으로 덜 멀리 연장된다. 이러한 효과는 흔히 상당한 공극률에서도 보여져서, 표면의 매끈함이 공극률을 희생하여 얻어지지 않도록 한다. 이는 필터 용도에서 매우 중요할 수 있는데, 가시형 결정의 돌출이 공기 흐름을 감소시킬 수 있고 반대로 필터의 압력 강하를 증가시킬 수 있기 때문이다.

[0025] 본 발명은 또한 티탄 원자의 공급원의 존재하에 1450 내지 1750℃에서 침상 멀라이트 물체를 소성시켜 침상 멀라이트-티알라이트 복합체 물체를 생성시킴을 포함하는, 침상 멀라이트-티알라이트 복합체 물체를 제조하는 방법이다.

[0026] 침상 멀라이트 물체를 먼저 제조한 다음 알루미늄 원자와 티탄 원자의 공급원 또는 공급원들과 합치고 소성시켜 물체를 생성시킬 수 있다. 그러나, 일반적으로는 티알라이트 전구체(즉, 티탄 원자의 공급원 및 침상 멀라이트를 생성시키는데 필요한 양에 비해 과량의 알루미늄 원자 공급원)의 존재하에서 침상 멀라이트 물체를 생성시키는 것이 바람직하다. 그러므로, 특정 실시양태에서, 본 발명은 (a) 알루미늄 원자, 규소 원자 및 티탄 원자의 공급원 또는 공급원들을 함유하는 미가공(green) 물체를 제조하는 단계; (b) 미가공 물체의 일부를 플루오로토파즈로 전환시키기에 충분한 온도에서 기상 플루오르 공급원의 존재하에 미가공 물체를 가열하는 단계; (c) 플루오로토파즈가 분해되어 침상 멀라이트 이외에 하나 이상의 티탄 화합물 및 하나 이상의 알루미늄 화합물을 함유하는 다공성 침상 멀라이트 물체를 형성시키도록 하는 조건 하에 850℃ 내지 1250℃에서 미가공 물체를 추가로 가열하는 단계; 및 (d) 1450℃ 내지 1750℃에서 다공성 침상 물체를 소성시켜, 티탄 화합물(들)의 적어도 일부와 알루미늄 화합물(들)의 적어도 일부를 반응시킴으로써, 티알라이트를 형성시키고 침상 멀라이트-티알라이트 복합체 물체를 생성시키는 단계를 포함하는, 복합체 침상 멀라이트-티알라이트 물체를 제조하는 방법이다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 실시예 4에 기재되어 있는 본 발명의 세라믹 물체의 실시양태의 현미경 사진이다.

도 2는 실시예 4에 기재되어 있는 본 발명의 세라믹 물체의 표면중 일부의 현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명의 바람직한 실시양태에서는, 알루미늄, 규소 및 티탄의 하나 이상의 공급원으로 적어도 부분적으로 구성되는 미가공 물체로부터 복합체를 생성시킨다. 티알라이트가 티탄산알루미늄 철 또는 티탄산알루미늄 희토류 금속인 경우에는, 철 및/또는 희토류금속의 공급원도 존재한다. 이어, 미가공 물체를 반응시켜 침상 멀라이트를 생성시키고, 추가로 반응시켜 침상 복합체 멀라이트-티알라이트 물체를 생성시킨다.

[0029] 알루미늄 공급원은 예를 들어 알콕시화알루미늄, 할로겐화알루미늄, 질산알루미늄, 염소산알루미늄, 탄산알루미늄, 규산알루미늄, 아세트산알루미늄 같은 카복실산알루미늄, 또는 바람직하게는 산화알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물일 수 있다. 알루미늄의 산화물은 α-, δ-, η-, Θ-, κ-, γ- 또는 χ-형태를 비롯한 알루미나(실험식은 대략 Al_2O_3)의 임의의 다양한 결정질 형태, 및 강옥 같은 천연-발생 알루미나 광물을 포함한다.

[0030] 규소의 공급원은 예를 들어 실록세인 화합물 또는 산화규소일 수 있다. 규소의 산화물은 결정질 실리카(예컨대, 분말화된 석영), 건식 실리카(fumed silica) 및 대략 SiO_2의 실험식을 갖는 다른 이산화규소 물질을 포함한다.

[0031] 티탄 공급원은 예를 들어 질산티탄, 염소산티탄, 탄산티탄 또는 규산티탄, 아세트산티탄 같은 카복실산티탄, 알콕시화티탄, 할로겐화티탄 또는 산화티탄일 수 있다. 티탄의 산화물은 루타일, 아나타제, 브루카이트, 고압 단사정계 바델라이트-형 형태 및 고압 사방정계 α-PbO_2-형 형태를 비롯한 실험식 TiO_2를 갖는 이산화티탄의 임의의 모든 형태, 및 단사정계, 정방정계 및 사방정계 형태 같은 이산화티탄의 합성 형태를 포함한다. 티탄의 하급 산화물(suboxide)도 유용한데, "하급 산화물"은 산소 원자 대 티탄 원자의 비가 2:1 미만이 티탄-산소 화합물을 가리킨다. 이러한 하급 산화물의 예는 Ti_3O_5, Ti_4O_7 등을 포함한다.

[0032] 적합한 철 공급원은 할로겐화철, 플루오르화철, 질산철, 염소산철, 탄산철, 규산철, 아세트산철 같은 카복실산철, 알콕시화철, 및 산화철(II)(FeO, 일산화철), 산화철(II,III)(Fe_3O_4, 자철광), 산화철(III)[α-Fe_2O_3(적철광), β-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3(자적철광) 및 ε-Fe_2O_3를 비롯한 Fe_2O_3], 및 다른 천연-발생 또는 합성 산화철 같은 산화철을 포함한다.

[0033] 희토류금속 산화물의 적합한 공급원은 희토류 원소의 다양한 할로겐화물, 질산염, 염소산염, 탄산염, 규산염, 카복실산염, 알콕시화물 및 산화물을 포함한다. 희토류금속은 예를 들어 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Y 및 Sc, 및 이들 둘 이상의 혼합물일 수 있다.

[0034] 하나 이상의 혼합된 화합물(즉, 알루미늄, 규소, 티탄, 철 및 희토류금속으로부터 선택되는 둘 이상의 상이한 원자를 함유하는 화합물)이 존재할 수 있으며, 존재하는 경우 각각의 상응하는 원소의 공급원중 일부 또는 전부를 형성할 수 있다. 그러므로, 예를 들어, 수화된 규산알루미늄 같은 단일 물질은 알루미늄 산화물의 요구량중 일부 또는 전부, 및 규소 산화물의 요구량중 일부 또는 전부를 충족시킬 수 있다. 이러한 수화된 규산알루미늄의 예는 다양한 점토, 멀라이트 및 다양한 제올라이트를 포함한다. 티탄산알루미늄은 알루미늄 산화물의 요구량중 일부 또는 전부, 및 티탄 산화물의 요구량중 일부 또는 전부를 충족시킬 수 있다. 티탄산알루미늄 철 또는 티탄산알루미늄 희토류금속은 알루미늄 산화물의 요구량중 일부 또는 전부, 티탄 산화물의 요구량중 일부 또는 전부, 및 철 또는 희토류금속 산화물의 요구량중 일부 또는 전부를 충족시킬 수 있다. 티탄철광($FeTiO_3$)을 철 및 티탄 둘 다의 공급원으로서 사용할 수 있다.

[0035] 하나의 유용한 미가공 물체는 알루미나, 실리카, 및 이산화티탄과 티탄산알루미늄중 하나 이상을 함유한다. 다른 유용한 미가공 물체는 멀라이트, 및 이산화티탄과 티탄산알루미늄중 하나 이상을 함유한다. 어느 경우에나, 미가공 물체는 철의 산화물 및/또는 하나 이상의 희토류금속 산화물을 추가로 함유할 수 있다.

[0036] 또 다른 미가공 물체는 적어도 부분적으로 하소될 수 있는 하나 이상의 알루미노실리케이트 점토[예컨대, 볼 점토(ball clay)], 알루미나, 활석, 이산화티탄 및 임의적으로는 산화철 및/또는 하나 이상의 희토류금속 산화물을 포함한다. 특히 바람직한 실시양태에서, 미가공 물체는 새로운(fresh) 볼 점토, 하소된 점토, 알루미나, 활석, 이산화티탄 및 임의적으로는 산화철 및/또는 하나 이상의 희토류금속 산화물을 함유한다.

[0037] 미가공 물체중 출발 물질의 비는 생성물에서 요구되는 침상 멀라이트와 티알라이트의 상대적인 양에 따라 달라진다. 이들 양은 주로 (1) 출발 물체중 규소 원자의 몰수 대 티탄 원자의 몰수의 비 및 (2) 미가공 물체가 최종 복합체 물체로 가공될 때 티알라이트-형성 반응이 완결되는 한도에 의해 결정된다.

[0038] 이론적으로는, 약 0.28:1의 몰비로 규소 원자와 티탄 원자(둘 다 산화물의 형태)를 함유하는 미가공 물체는 25:75의 중량비로 침상 멀라이트와 티알라이트를 함유하는 복합체 물체를 생성시킨다. 이러한 어림값은 충분한 알루미늄 공급원(들)(및 철 또는 희토류금속의 공급원, 티탄산알루미늄 철 또는 티탄산알루미늄 희토류금속이 형성되는 경우)이 존재하고 모든 출발 물질이 침상 멀라이트 및 티알라이트로 전환된다고 가정한다. 이론적으로 약 16.5:1의 몰비로 규소 원자와 티탄 원자를 함유하는 미가공 물체는 동일한 가정하에 95:5의 중량비로 침상 멀라이트 및 티알라이트를 함유하는 복합체 물체를 생성시킨다. 0.56:1, 0.85:1 및 3.4:1의 규소:티탄 몰비는 이론적으로 각각 40:60, 50:50 및 80:20의 중량비의 침상 멀라이트 및 티알라이트를 생성시킨다.

[0039] 그러나, 반응이 종종 출발 물질의 조성에 기초하여 예상되는 것보다 더 적은 티알라이트를 생성시키는 것으로 밝혀졌다. 이는 하나 이상의 티탄-함유 유리질 상의 형성 때문일 수 있다. 또한, 일부 티탄이 공정 동안 반응하여 물체로부터 빠져나가는 기상 물질을 형성할 수도 있다. 예를 들어, 산화티탄은 SiF_4와 반응하여 TiF_4를 생성시킬 수 있는데, 이는 반응 조건 하에서 기체이며, 따라서 티탄의 상실, 및 물체에서 형성되는 티알라이트의 양의 상응하는 감소를 야기할 수 있다. 그러나, 기상 물질의 형성을 통한 티탄의 상실은 작은 것으로 생각된다.

[0040] 따라서, 일반적으로 소정 표적 티알라이트 함량을 수득하는데 이론적으로 필요한 것보다 더 많은 티탄 공급원(들)을 미가공 물체 중에 포함하는 것이 바람직하다. 미가공 물체중 규소 원자 대 티탄 원자의 적합한 몰비는 약 0.25:1 내지 약 15:1이다. 더욱 바람직한 몰비는 0.5:1 내지 3:1이다. 이전과 같이, 규소 및 티탄은 바람직하게는 산화물의 형태로 제공된다.

[0041] 알루미늄 공급원(들)은 바람직하게는 규소 원자 및 티탄 원자의 양에 기초하여 적어도 화학량론적 양으로 미가공 물체에 존재한다. 화학량론적 양은, 티알라이트가 티탄산알루미늄 철 또는 티탄산알루미늄 희토류금속인 경우 규소 원자 1몰당 1.5몰 이상의 알루미늄 원자 및 티탄 원자 1몰당 1.5몰 이상의 알루미늄 원자, 또는 티알라이트가 티탄산알루미늄인 경우 티탄 원자 1몰당 2.0몰 이상의 알루미늄 원자를 제공하기에 충분한 양이다. 모든 경우에 미가공 물체가 규소 원자 1몰당 1.5몰 이상의 알루미늄 및 티탄 원자 1몰당 2몰 이상의 알루미늄 원자를 함유하는(바람직하게는 산화물의 형태로) 것이 바람직하다. 과량의 알루미늄 원자가 미가공 물체에 존재하는 것이 더욱 바람직하다.

[0042] 존재하는 경우 철 공급원(들)은 통상적으로 티탄 원자 1몰당 철 원자 0.33몰 이하, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 0.25몰, 더더욱 바람직하게는 0.025 내지 0.1몰의 양으로 미가공 물체에 존재한다.

[0043] 존재하는 경우 희토류금속 공급원(들)은 티탄 원자 1몰당 0.33몰 이하, 더욱 바람직하게는 0.025 내지 0.1몰의 희토류 원자를 제공하는 양으로 미가공 물체에 존재한다.

[0044] 다양한 알루미늄, 규소 및 티탄 산화물 공급원은 존재할 수 있는 임의의 액체, 유기 물질 및 기공 유도물질을 제외한 미가공 물체의 55 내지 약 100중량%, 바람직하게는 80 내지 99중량%를 구성한다.

[0045] 미가공 물체는 소결 보조제, 천연 점토 출발 물질에 흔히 존재하는 것과 같은 다양한 불순물, 또는 Ca, Na, K, B 또는 Y중 하나 이상의 산화물, 또는 공기 중에서 가열될 때 산화물을 형성하는 상기중 하나 이상의 화합물 등의 다양한 다른 물질을 함유할 수 있다. 산화물이 아닌 경우, 화합물은 예를 들어 염화물, 플루오르화물, 질산염, 염소산염, 탄산염 또는 규산염, 또는 아세트산염 같은 카복실산염일 수 있다. 화합물이 규소를 함유하는 경우(예컨대, 규산염), 미가공 물체중 알루미늄-규소 비 및 티탄-규소 비를 계산할 때 화합물에 의해 제공되는 규소의 양을 고려해야 한다. 사용되는 경우, 화합물은 적합하게는 존재할 수 있는 임의의 액체, 유기 물질 및 기공 유도물질을 배제한 미가공 물체의 0.01중량% 이상, 바람직하게는 0.1중량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5중량% 이상, 더더욱 바람직하게는 1중량% 이상을 구성한다. 이는 12중량% 정도로 많이 미가공 물체를 구성할 수 있으나, 바람직하게는 존재할 수 있는 임의의 액체, 유기 물질 및 기공 유도물질을 제외한 미가공 물체의 10중량% 이하, 더욱 바람직하게는 약 5중량% 이하, 더욱더 바람직하게는 2중량% 이하를 구성할 수 있다.

[0046] 결합제는 다른 물질과 혼합되어, 미가공 물체가 소성될 때까지 출발 물질의 입자를 함께 결합시키는데 도움을 줄 수 있고, 바람직하게는 도움이 된다. 결합제는 적합하게는 물 또는 몇몇 다른 용매에 가용성일 수 있는 유기 중합체이다. 바람직한 유형의 결합제는 수용성 유기 중합체, 특히 메틸 셀룰로즈 같은 셀룰로즈 에터이다. 일반적으로, 결합제는 미가공 물체의 약 1 내지 약 10중량%를 구성할 수 있다. 더욱 바람직한 양은 약 2 내지 8중량%이다.

[0047] 미가공 물체는 또한 하나 이상의 기공 유도물질(porogen)도 함유할 수 있다. 기공 유도물질은 가열 단계의 조건하에서 연소 또는 열에 의해 열화되어(바람직하게는 1100℃ 이하) 기상 연소 또는 열화 생성물을 생성시키는

미립자 물질이다. 바람직한 기공 유도물질은 탄소 또는 흑연 입자를 포함한다. 상기 기재된 입자 크기를 갖는 탄소 및 흑연 입자는 다수의 공급업체로부터 시판되고 있다. 탄소 및 흑연 입자의 하나의 적합한 공급원은 뉴저지주 애스베리 소재의 애스베리 카본즈, 인코포레이티드(Asbury Carbons, Inc.)이다. 탄소 또는 흑연 입자는 바람직하게는 80중량% 이상, 더욱 바람직하게는 90중량% 이상, 더욱더 바람직하게는 95중량% 이상, 더더욱 바람직하게는 98중량% 이상의 탄소 함량을 갖는다.

[0048] 미가공 물체는 실질적으로 최종 부품에 요구되는 형상 및 치수로 형성된다.

[0049] 출발 물질의 혼합물을 제조하고 이를 성형함으로써 미가공 물체를 제조한다. 임의의 적합한 방법을 이용하여 미가공 물체를 제조할 수 있다. 습식 또는 건식 방법을 이용할 수 있다. 습식 방법이 바람직하다. 습식 방법에서는, 물 또는 유기 액체 같은 담체 액체를 출발 물질과 블렌딩하여 압출 또는 성형 기법에 의해 가공될 수 있는 점성 퍼티 또는 페이스트를 형성시킨다. 알콜, 글라이콜, 케톤, 에터, 알데하이드, 에스터, 카복실산, 카복실산 클로라이드, 아마이드, 아민, 나이트릴, 나이트로 화합물, 설파이드, 설폭사이드, 설폰 등이 적합한 담체 액체이나, 물이 가장 바람직하다. 더욱 다량의 담체 유체가 미가공 물체의 더 많은 부피를 점유하기 때문에, 담체 유체의 양은 복합체의 공극률에 영향을 줄 수 있다. 담체 유체가 제거될 때, 앞서 담체 유체에 의해 점유된 공간에 공극이 형성되어 복합체의 공극률을 증가시킬 수 있다. 담체 유체의 양을 증가시키면 또한 미가공 물체에서 완성된 복합체로 변형될 때 부품에서 발생하는 수축량을 증가시킬 수 있다. 그러므로, 담체 유체의 양은 최종 생성물의 특정 특성에 어느 한도까지 영향을 주도록 제어될 수 있는 가공 변수일 수 있다.

[0050] 볼 밀링, 리본 블렌딩, 수직 스크류 혼합, V-블렌딩, 마멸 밀링 또는 임의의 다른 적합한 기법을 이용하여 출발 물질을 함께 혼합할 수 있다. 이어, 예컨대 사출 성형, 압출, 정적 가압, 슬립 캐스팅, 롤 압축, 테이프 캐스팅 등과 같은 공정을 이용하여, 혼합된 물질을 목적하는 형상으로 형성시킨다. 적합한 공정은 문헌[*Introduction to the Principle of Ceramic Processing*, 리드(J. Reed), 제 20 장 및 제 21 장, Wiley Interscience, 1988]에 기재되어 있다. 미가공 물체가 플루오로토파즈, 이어 침상 멀라이트 및 티알라이트로 전환되기 전에 결합제를 연소시켜 버릴 수 있다.

[0051] 결합제 또는 다른 유기 물질 또는 기공 유도물질이 존재하는 경우, 또는 습식 방법을 이용하여 미가공 물체를 생성시키는 경우, 미가공 물체를 건조시키고 유기 물질 및/또는 기공 유도물질을 연소시켜 버려야 한다. 멀라이트화 반응을 수행하기 전에 미가공 물체를 하소시킬 수 있다. 건식 방법으로 제조된 미가공 물체에서도 하소를 수행할 수 있다. 진공하에서 또는 질소 또는 희가스 같은 불활성 대기 중에서 미가공 물체를 가열함으로써 이들 단계를 수행한다. 300 내지 900℃에서 결합제 및 기공 유도물질 제거를 수행할 수 있다. 1000℃ 이상 1400℃ 이하에서 하소가 이루어진다. 미가공 물체의 파쇄 강도를 증가시키기에 충분한 시간동안 하소 단계를 수행한다. 요구되는 시간의 양은 부품 크기 및 공극률에 따라 다소 달라진다. 전형적으로, 15분 내지 5시간이면 충분하다.

[0052] 공정의 특정 실시양태에서는, 유기 물질 및 기공 유도물질을 제거한 다음, 3단계 공정에서, 미가공 물체를 부분적으로 침상 멀라이트로 전환시킨 다음 부분적으로 티알라이트로 전환시킨다. 제 1 단계에서는, 플루오르-함유 화합물을 포함하는 공정 기체의 존재하에서 미가공 물체를 가열한다. 이 단계는 출발 물질중 일부로부터 플루오로토파즈를 형성시킨다. 제 2 단계에서는, 플루오로토파즈를 분해시켜 침상 멀라이트를 생성시킨다. 제 3 단계에서는, 물체를 산화성 대기 중에서 추가로 가열하여 티탄의 산화물, 알루미늄-함유 화합물중 일부 및 존재하는 경우 철 및/또는 희토류 화합물로부터 티알라이트를 생성시킨다. 결과는 침상 멀라이트와 티알라이트의 복합체이다. 이 복합체는 25중량% 이상의 비결정질 물질을 함유할 수 있다. 결정질 상은 침상 멀라이트 및 티알라이트 외의 무기 결정질 물질을 5중량% 이하로 함유할 수 있다.

[0053] 플루오르-함유 화합물을 함유하는 공정 기체의 존재하에서 미가공 물체를 가열함으로써, 제 1 플루오로토파즈-형성 단계를 수행한다. 플루오르-함유 화합물은 적합하게는 SiF_4, AlF_3, HF, Na_2SiF_6, NaF, NH_4F, 탄화플루오르-함유 기체, 또는 이들중 임의의 둘 이상의 몇몇 혼합물이다. SiF_4가 바람직하다. 이 단계 동안의 온도는 700℃ 내지 1200℃일 수 있다. 그러나, 이 단계 동안에는 900℃ 이하, 특히 800℃ 이하의 온도가 바람직한데, 더 높은 온도에서는 플루오로토파즈 분해 반응이 우세할 수 있기 때문이다. 더 낮은 온도는 플루오로토파즈를 멀라이트로 전환시키는 분해 반응과 별도로 플루오로토파즈 형성이 이루어지도록 한다. 전형적으로는 진공 하에서 또는 질소 또는 희가스 같은 불활성 대기 중에서 500℃ 이상의 온도를 획득할 때까지 미가공 물체를 가열하는 것이 바람직하다. 그 후, 플루오르-함유 화합물을 로(furnace) 내로 도입하고, 플루오로토파즈-형성 단계의 목적하는 온도가 달성될 때까지 계속 가열한다.

[0054] 플루오로토파즈-형성 반응 동안 가공 기체는 플루오르-함유 화합물을 100%까지 함유할 수 있으나, 플루오르-함유 화합물 80 내지 99중량%, 특히 85 내지 95중량%를 나머지량의 출발 물질에 함유되는 불순물로부터 또는 플루오로토파즈-형성 또는 침상 멀라이트-형성 반응으로부터 생성되는 다양한 기상 부산물과 함께 함유하는 혼합물을 사용할 수도 있다.

[0055] 플루오로토파즈-형성 단계 동안 로에서 가공 기체의 유동을 확립할 수 있다. 이는, 플루오르-함유 화합물이 고갈되었을 수 있는 오븐 영역에 플루오르-함유 화합물을 새로 보충함으로써, 함께 가공되는 개별적인 물체 사이에서, 또한 몇몇 경우에는 심지어 단일 물체 내에서 더욱 균일한 반응 속도를 촉진할 수 있다.

[0056] 제 1 반응 단계 전반에 걸쳐, 로에서의 플루오르-함유 화합물의 분압은 목적하는 수준으로 조정 또는 유지될 수 있고/있거나 반응 과정 동안 변할 수 있다. 플루오르-함유 화합물의 분압을 제어하면 반응 속도를 일부 제어할 수 있으며, 이는 다시 플루오로토파즈-형성 단계 동안 미가공 물체 또는 물체들의 온도를 일부 제어할 수 있다. 플루오르-함유 화합물의 분압은, 플루오르-함유 화합물이 반응에 공급되는 것과 거의 같은 속도로 소비될 수 있는 경우 반응의 초기 단계에서 0토르로 낮을 수 있다. 대신 적어도 플루오로토파즈-형성 반응의 나중 단계 동안 반응 용기를 플루오르-함유 화합물의 소정 분압에서 유지할 수 있다.

[0057] 플루오로토파즈가 형성된 후에는, 플루오로토파즈가 분해되어 침상 멀라이트를 형성하도록 하는 조건하에서 물체를 가열한다. 반응 온도를 더 증가시킴으로써, 플루오르-함유 화합물의 분압을 감소시킴으로써, 또는 이 둘의 몇몇 조합에 의해서, 플루오로토파즈를 분해한다. 플루오로토파즈는 분해될 때 사플루오르화규소 기체를 방출시킨다. 이 공정은 흡열성이다. 플루오로토파즈-분해 단계 동안 도달되는 온도는 바람직하게는 900℃ 이상이고, 1200℃로 높을 수 있다. 더욱 바람직한 온도는 1050℃ 이상, 또는 1100℃ 이상이다. 플루오로토파즈 분해가 완결될 때까지 물체를 이 온도에서 유지시켜야 한다. 물체가 더 이상 사플루오르화규소를 방출하지 않을 때 분해 반응이 완결된 것이다. 플루오로토파즈-형성 단계 직후 물체를 냉각시키지 않고서 분해 가열 단계를 수행할 수 있다. 다르게는, 플루오로토파즈-함유 물체를 냉각시킨 다음 재가열하여 플루오로토파즈-분해 단계를 수행할 수 있다.

[0058] 비-산화성 대기 중에서 플루오로토파즈 분해 반응을 통상적으로 수행한다. 플루오르-함유 화합물은 이 단계 동안 가공 기체 중에 존재할 수 있으나, 그의 분압은 유리하게는 755토르(100kPa) 이하이고 0토르를 비롯한 임의의 더 낮은 값일 수 있다. 플루오르-함유 화합물의 분압을, 이 단계 동안 형성되는 멀라이트 가시형 결정의 크기를 제어하기 위한 공정 변수로서 사용할 수 있다. 플루오르-함유 화합물을 함유하지 않는 대기 중에서 또는 250토르(33.2kPa) 이하, 바람직하게는 50 내지 250토르(6.7 내지 33.2kPa), 또는 50 내지 150토르(6.7 내지 20kPa)의 플루오르-함유 화합물의 분압에서 이 제 2 단계를 수행하는 것이 바람직하다.

[0059] 플루오로토파즈가 분해됨에 따라, 침상 멀라이트 결정이 물체 내에서 형성된다. 침상 멀라이트 결정은 접촉 지점에서 함께 결합되어 미가공 물체와 동일한 전체적인 기하학적 형태 및 치수를 본질적으로 갖는 다공성 덩어리를 형성한다. 침상 멀라이트 결정의 종횡비는 전형적으로 5 이상, 바람직하게는 10 이상, 더욱 바람직하게는 20 이상이다. 결정은 3 내지 40㎛의 평균 입경을 가질 수 있다.

[0060] 플루오로토파즈 분해 반응이 끝난 후, 물체는 주로 침상 멀라이트를 함유하는 결정질 상을 함유한다. 결정질 상은 산화티탄, 및 산화철 및/또는 희토류금속 산화물이 출발 미가공 물체에 존재하는 경우 다양한 산화티탄철 및/또는 산화티탄희토류금속을 포함할 수 있다. 이들 다양한 티탄 산화물은 일부 TiO_2가 존재할 수 있기는 하지만 Ti_3O_5, Ti_4O_7, Fe_2TiO_5, $Fe_3Ti_3O_{10}$ 등과 같은 저급 산화물을 포함하는 경향이 있다. 이 시점에서 물체는 또한 알루미늄 및/또는 티탄의 다양한 화합물을 포함할 수 있는 비정질 상을 함유할 수 있다. 플루오로토파즈 분해 반응이 끝난 후 수득되는 물체는 통상, 심지어 티알라이트가 미가공 물체중의 출발 물질로서 존재하는 경우에도 티알라이트를 거의 함유하지 않거나(전형적으로는 모든 결정질 물질의 5중량% 미만, 더욱 바람직하게는 3중량% 미만) 전혀 함유하지 않는다. 공정의 이 단계에서 물체는 침상 멀라이트에 전형적인 다공성 구조를 갖는다. 구조체중의 침상 멀라이트는 이들이 교차하는 지점에서 함께 연결된 긴 가시형 결정의 형태를 취한다.

[0061] 이 침상 멀라이트 물체를 추가로 가열하여 티알라이트를 생성시킨다. 플루오로토파즈 분해 단계가 완결된 직후 물체를 냉각시키지 않고서 이를 수행할 수 있다. 다르게는, 플루오로토파즈 분해 단계 후에 물체를 냉각시킨 다음 재가열할 수 있다. 전형적으로는 단계가 대기의 차이로 인해 상이한 장치에서 및/또는 상이한 시간에서 수행되기 때문에, 후자의 방법이 바람직하다.

[0062] 티알라이트-형성 단계의 온도는 적합하게는 1450 내지 1750℃이다. 온도가 1475℃ 이상, 또는 더욱 바람직하게는 1500℃ 이상일 때 티알라이트로의 더 높은 전환이 보여진다. 티알라이트가 1400℃(아마도 더 낮은 온도)의

낮은 온도에서 형성되는 것으로 보일지라도, 온도가 1450℃ 이상일 때 더 낮은 CTE 복합체가 수득되는 경향이 있는 것으로 밝혀졌다. 이 단계 동안의 바람직한 상한 온도는 1600℃이다.

[0063] 티알라이트-형성 단계 동안 물체의 온도가 상승되는 속도는 생성되는 복합체의 치수 안정성에 영향을 주는 것으로 밝혀졌다. 물체의 온도를 급속하게 가공 온도로 만들 때, 특히 물체가 약 1100℃로부터 가공 온도까지 가열될 때, 때때로 뒤틀림이 보여진다. 이 물체를 적어도 1100℃에서 가공 온도까지에 걸쳐 다소 느린 속도로 가열하면, 이 뒤틀림이 상당히 감소될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 그러므로, 바람직한 실시양태에서는, 물체를 임의의 편리한 가열 속도로 약 1100℃까지 가열한 다음, 물체를 다소 느린 속도, 예컨대 5 내지 100℃/시간, 더욱 바람직하게는 5 내지 75℃/시간, 더욱더 바람직하게는 25 내지 60℃/시간으로 1110℃부터 가공 온도까지 추가로 가열함으로써, 티알라이트-형성 단계를 수행한다. 요구되는 경우, 유사하게 낮은 속도로 물체를 더 낮은 온도(예컨대, 50℃ 미만)로부터 1100℃까지 가열할 수 있다.

[0064] 산화성 대기 하에서 티알라이트-형성 단계를 바람직하게 수행한다. 산화성 대기는 예를 들어 공기, 산소가 풍부한 공기, 순수한 산소 또는 15중량% 이상의 분자 산소를 바람직하게 함유하는 다른 대기일 수 있다. 대기는 약간의 수분을 함유하여 이 단계 동안 잔류 플루오르의 제거를 용이하게 할 수 있다. 이 가열 단계 동안, 가공의 이 단계에 존재하는 티탄-함유 화합물은 존재하는 알루미늄-함유 화합물(침상 멀라이트를 포함할 수 있음)과 반응하여 티알라이트를 형성시킨다. 철 또는 희토류 화합물이 존재하는 경우, 이들도 이 단계에서 티탄 화합물 및 알루미늄 화합물과 반응하여 철 또는 희토류 함유 티알라이트를 형성시킬 수 있다. 티알라이트가 물체중 결정질 물질의 5중량% 이상, 더욱 바람직하게는 15중량% 이상을 구성할 때까지 가열 단계를 지속시키는 것이 바람직하다. 몇몇 실시양태에서는, 티알라이트가 결정질 물질의 35중량% 이상을 구성할 때까지 가열 단계를 지속시킨다. 티알라이트가 물체중 결정질 물질의 60중량% 또는 일부 실시양태에서는 50중량%를 구성할 때까지 가열 단계를 지속할 수 있다. 물체가 물체 중의 결정질 물질을 75중량% 이상, 더욱 바람직하게는 90중량% 이상, 더더욱 바람직하게는 95중량% 이상으로 함유할 때까지 가열 단계를 지속시킬 수 있다.

[0065] 분말 X-선 회절에 의해 생성된 복합체에서 발견되는 티알라이트의 양은 종종 미가공 물체의 조성으로부터 예측되는 것보다 다소 적다. 앞서 언급한 바와 같이, 이는 불완전한 반응 또는 플루오로토파즈-형성 단계 또는 플루오로토파즈-분해 단계 동안 기상 반응 생성물의 형성을 통한 티탄 화합물의 상실 때문일 수 있다.

[0066] 복합체로부터 잔류 플루오르를 제거하는 것이 필요하거나 바람직할 수 있다. 복합체를 소정 기간동안 1200℃ 이상, 예컨대 1200 내지 1460℃의 온도로 가열함으로써, 이를 편리하게 달성한다. 약간의 물을 함유하는 대기(예컨대, 다습한 공기) 또는 소량의 수분을 함유하는 다른 불활성 대기의 존재하에서 이 가열 단계를 바람직하게 수행한다. 대기에 필요한 물의 양은 통상 많지 않으며, 주위 습도가 통상적으로 충분하다. 앞서 기재된 티알라이트-형성 단계와 동시에 이 가열 단계를 수행할 수 있는데, 이렇게 하는 것이 별도의 가공 단계 및 수반되는 비용을 없애기 때문에 바람직하다.

[0067] 변화된 방법에서는, 티탄 원자의 공급원의 실질적인 부재하에서 임의의 편리한 방식으로 다공성 침상 멀라이트 물체를 형성시킨다. 전형적으로는, 알루미늄 원자 및 규소 원자의 공급원을 함유하는 미가공 물체를 형성하고, 이를 SiF_4의 존재하에서 가열하여 플루오로토파즈를 생성시킨 다음, 플루오로토파즈를 분해시켜 침상 멀라이트 물체를 형성시킴으로써, 이를 수행한다. 이어, 침상 멀라이트 물체에 티탄 공급원을 가하고, 물체를 불활성 대기 중에서 1450 내지 1750℃로 가열한다. 물체를 이 온도에서 1 내지 20시간 이상, 바람직하게는 12시간 이하, 더욱 바람직하게는 5 내지 10시간동안 유지시킬 수 있다. 몇몇 실시양태에서는, 이 가열 단계를 수행하기 전에, 하나 이상의 알루미늄 공급원, 하나 이상의 철 공급원 및 하나 이상의 희토류 원소(들) 공급원을 또한 침상 멀라이트 물체에 가할 수 있다. 이 단계 동안, 티탄 공급원의 적어도 일부를 반응시켜 티알라이트를 형성시키는데, 이 티알라이트는 철 및/또는 희토류금속을 함유할 수 있고; 필요한 알루미늄은 침상 멀라이트 또는 첨가되는 알루미늄 공급원에 의해 제공된다. 다양한 반응물을 침상 멀라이트 물체에 가하는 편리한 방법은 입자의 슬러리 또는 산화물(들)의 용액에 물체를 침지시킨 다음 필요한 경우 승온에서 건조시키는 것이다. 목적하는 양의 반응물을 제공하는데 필요한 만큼 이 단계를 다수회 수행할 수 있다.

[0068] 변화된 공정의 생성물은 침상 멀라이트 물체의 공극률을 다량 보유한다. 티알라이트 함량이 증가됨에 따라 멀라이트 가시형 결정의 구조가 덜 한정되는 경향이 있기는 하지만, 티알라이트-형성 후의 물체는 침상 멀라이트의 가시형 결정 같은 구조를 보유한다. 그러나, 복합체는 티알라이트 함량이 상당히 높을 때에도 그의 공극률 중 다량을 보유한다.

[0069] 복합체의 유효 공극률(open porosity)은 물 침투 방법에 의해 측정할 때 30 내지 85부피%, 더욱 전형적으로는 45 내지 75부피%, 또는 48 내지 65부피%, 또는 48 내지 60부피%일 수 있다. 침상 멀라이트를 제조하기 위한 출

발 물질, 특히 규소 공급원 및 담체 유체의 양의 선택은 복합체의 공극률에 영향을 미칠 수 있다. 건식 실리카를 규소 공급원으로서 사용하는 경우, 공극률은 동량의 분말화된 석영이 사용되는 경우보다 50%까지 더 클 수 있다. 이는, 미가공 물체를 제조할 때 건식 실리카를 다른 물질 중으로 분산시키는데 필요한 다량의 담체 유체 때문인 것으로 생각된다. 규소의 공급원으로서 분말화된 석영을 사용하는 경우에는, 특히 건식 실리카 외의 실리카 공급원을 합성에 사용할 때, 약 50%보다 더 큰 공극률은 전형적으로 미가공 물체중 기공 유도물질의 존재를 필요로 한다. 공극률은 또한 티알라이트 함량 증가에 따라 다소 감소하는 경향이 있다.

[0070] 부피 평균 공극 직경은 전형적으로 50㎛ 미만이고, 종종 1 내지 30㎛이며, 바람직하게는 10 내지 25㎛이다. 수은 기공 측정 방법을 이용하여 공극 직경을 측정한다.

[0071] 생성물은 일반적으로 상응하는 공극률의 침상 멀라이트 물체보다 더 낮은 CTE를 갖는다. 생성물은 흔히 20 내지 800℃에 걸쳐 측정할 때 5ppm/℃ 이하의 CTE를 갖는다. CTE는 티알라이트 함량이 증가함에 따라 감소되는 경향이 있다. 본 발명에 따른 복합체는 이전에 기재된 팽창계 방법에 의해 측정될 때 20 내지 800℃에 걸쳐 1.0 내지 5.0ppm/℃, 2.0 내지 5.0ppm/℃, 또는 3.0 내지 5.0ppm/℃의 CTE를 가질 수 있다.

[0072] 복합체 물체는 또한 침상 멀라이트 및 티알라이트의 중간인 기계적 특성을 갖는 경향이 있다.

[0073] 본 발명에 따라 제조된 복합체 침상 멀라이트-티알라이트 물체는 다양한 여과 용도에 및/또는 다양한 유형의 기능성 물질(특히 흥미있는 것은 촉매임)용 담체로서 유용하다. 복합체 물체의 열 안정성은 이들을 이동식 또는 고정식 발전 장치로부터의 배기 가스를 처리하는 것과 같은 고온 용도에 매우 적합하게 만든다.

[0074] 복합체 물체는 특히 발전 장치(이동식 또는 고정식) 배기 가스로부터 미립자 물질을 제거하기 위한 미립자 필터로서 사용될 수 있다. 이 유형의 특정 용도는 내부 연소 엔진, 특히 디젤 엔진용 검댕 필터이다.

[0075] 다양한 방법을 이용하여 기능성 물질을 복합체 물체에 가할 수 있다. 기능성 물질은 유기 또는 무기일 수 있다. 금속 및 금속 산화물 같은 무기 작용성 물질은 이들중 다수가 바람직한 촉매 특성을 갖거나, 흡수제로서 작용하거나, 또는 몇몇 다른 필요한 기능을 수행하기 때문에 특히 흥미롭다. 금속 또는 금속 산화물을 복합체 물체에 도입하는 한 가지 방법은 금속의 염 또는 산의 용액으로 물체를 함침시킨 다음 가열하거나 또는 달리 용매를 제거하고, 필요한 경우 염 또는 산을 하소시키거나 다른 방법을 분해시켜 목적하는 금속 또는 금속 산화물을 형성시키는 것이다.

[0076] 그러므로, 예를 들어 촉매 또는 흡수제 물질이 침착될 수 있는 더 큰 표면적을 제공하기 위하여 흔히 알루미나 코팅 또는 다른 금속 산화물의 코팅을 가한다. 콜로이드성 알루미나로 복합체 물체를 함침시킨 다음, 전형적으로는 함침된 물체를 통해 기체를 통과시켜 건조시킴으로써 알루미나를 침착시킬 수 있다. 목적하는 양의 알루미나를 침착시키는데 필요한 만큼 이 절차를 반복할 수 있다. 티타니아 같은 다른 세라믹 코팅을 유사한 방식으로 가할 수 있다.

[0077] 금속의 가용성 염, 예를 들어 질산백금, 염화금, 질산로듐, 질산팔라듐테트라아민, 폼산바륨으로 물체(이는 바람직하게는 알루미나 또는 다른 금속 산화물로 코팅됨)를 함침시킨 다음, 건조시키고 바람직하게는 하소시킴으로써, 바륨, 백금, 팔라듐, 은, 금 등과 같은 금속을 복합체 물체 상에 침착시킬 수 있다. 특히 차량용의 발전 장치 배기 스트림용 촉매적 컨버터를 이러한 방식으로 복합체 물체로부터 제조할 수 있다.

[0078] 다공성 멀라이트 물체 상으로 다양한 무기 물질을 침착시키는데 적합한 방법은 예를 들어 US 2005/0113249 호 및 WO 01/045828 호에 기재되어 있다. 이들 방법은 본 발명의 복합체 물체와 관련하여 통상적으로 유용하다.

[0079] 특히 바람직한 실시양태에서는, 하나 이상의 단계에서 알루미나와 백금, 알루미나와 바륨, 또는 알루미나, 바륨 및 백금을 복합체 물체 상으로 침착시켜, 차량 엔진으로부터와 같은 발전 장치 배기 가스로부터 검댕, NO_x 화합물, 일산화탄소 및 탄화수소 같은 미립자를 동시에 제거할 수 있는 필터를 제조할 수 있다.

[0080] 본 발명을 예시하기 위하여 하기 실시예를 제공하지만, 이들 실시예는 본 발명의 영역을 한정하고자 하지 않는다. 모든 부 및 백분율은 달리 표시되지 않는 한 중량 기준이다.

[0081] **실시예 1 내지 4**

[0082] 표 1에 나열된 출발 물질의 혼합물을 균질화시킨 다음 생성된 혼합물을 약 3000파운드(1364kg)의 압력에서 직경 25mm, 두께 4mm의 둥근 펠렛으로 압축시킴으로써, 복합체를 제조한다. 펠렛을 두 개씩 제조한다. 펠렛을 진공하에 700℃에서 가열한다. 이어, SiF_4 기체를 약 200분에 걸쳐 150토르(20kPa)의 분압까지 도입하는데, 이러는

동안 플루오로토파즈가 형성된다. 이어, 약 150토르(20kPa)의 SiF_4 분압을 유지하면서, 온도가 1060℃에 도달할 때까지 온도를 2℃/분의 속도로, 또한 온도가 1150℃에 도달할 때까지 1℃/분의 속도로 온도를 증가시킨다. 온도가 약 1000℃에 도달할 때 SiF_4가 방출되기 시작하여, 플루오로토파즈 분해 및 침상 멀라이트 형성의 개시를 나타낸다. 반응기를 1150℃에서 3시간동안 유지시킨다. 이어, SiF_4 기체를 반응기로부터 배기시키고, 생성되는 물체의 온도를 실온으로 감소시킨다.

[0083] 생성된 중간체 소량(약 1g)을 분말로 분쇄한 다음, 분말 X-선 회절에 의해 분석하여 이들의 개별적인 결정질 상의 조성을 확인한다. 결과는 아래 표 2에 표시된다. 각각의 중간체에 대해 주사 전자 현미경법(SEM)에 의해 수득되는 현미경 사진을 수득한다. 각각의 경우, 중간체는 침상 멀라이트에 전형적인 상호 연결된 가시형 결정 구조를 갖는 것으로 보인다.

[0084] 실시예 1 내지 4를 생성시키기 위하여, 각 중간체중 하나를 7시간동안 공기 중에서 1500℃로 가열하고, 공기 중에서 이 온도에서 약 8시간동안 유지시킨 다음, 6시간에 걸쳐 공기 중에서 실온으로 냉각시킨다. 생성된 복합체의 분말화된 부분의 X-선 회절 분석을 수행하여, 이들의 결정질 성분의 조성을 결정한다. 결과는 표 3에 표시된다. 각각의 경우에 복합체의 물이 들어갈 수 있는 공극률 및 CTE를 결정하고, 결과를 표 3에 표시한다.

표 1

[0085] 미가공 물체 조성(무기물만)

	중량부						
	κ-Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Al_2TiO_5	MgO	Fe_2O_3	표적 티알라이트 함량, 중량 기준
실시예 1	31.97	7.05	10.98	0	0.50	0.50	~50%
실시예 2	30.57	7.05	10.98	0	0.50	2.19	~50%
실시예 3	17.95	7.05	0	25.00	0.50	0.50	~50%
실시예 4	17.95	7.05	0	25.00	0.50	2.19	~50%

표 2

[0086] 중간체의 조성

실시예 1	96% 멀라이트, 1.3% Fe_2TiO_5, 1.2% Ti_3O_5, 0.9% 아나타제 TiO_2, 0.5% SiO_2
실시예 2	95% 멀라이트, 1.6% Ti_3O_5, 0.3% 아나타제 TiO_2, 2.9% SiO_2
실시예 3	83% 멀라이트, 7.2% Al_2O_3, 4.4% Ti_4O_7, 2.4% $Fe_3Ti_3O_{10}$, 1.2% 아나타제 TiO_2
실시예 4	94% 멀라이트, 2.6% Ti_4O_7, 1.7% $Fe_3Ti_3O_{10}$, 1.3% 아나타제 TiO_2

[0087] 표 2의 데이터는 중간체에 존재할 수 있는 임의의 비정질 물질을 포함하지 않는다. 이 데이터는 침상 멀라이트를 생성시키는 반응이 산화티탄의 존재하에서 잘 진행됨을 나타낸다. 침상 멀라이트-형성 반응의 조건하에 있는 동안 티알라이트가 형성되지 않았을 뿐만 아니라, 실시예 2 및 3의 데이터로부터 출발 미가공 물체에 존재하는 티탄산알루미늄이 침상 멀라이트-형성 반응 동안 소비됨을 알게 된다. 이는 침상 멀라이트를 형성시키기 위하여 실리카와 완전히 반응하기에 충분한 알루미나가 출발 미가공 물체에 존재함에도 그러하여, 이론적으로는 티탄산알루미늄을 기생시켜 모든 출발 실리카를 침상 멀라이트로 완전히 전환시킬 필요가 없다. 또한, 출발 티탄 화합물중 다량이 침상 멀라이트-형성 반응의 조건하에서 하나 이상의 저급 산화물 형태(Ti_3O_5, Ti_4O_7, $Fe_3Ti_3O_7$)로 전환되는 것으로 보인다.

표 3

[0088] 복합체 침상 멀라이트-티알라이트 물체의 조성 및 특성

실시예 번호	결정질 상 조성	공극률, %	CTE(ppm/℃)
1	69% 멀라이트, 28% 티알라이트, 2% 루타일 TiO_2	56.9	4.98
2	69% 멀라이트, 29% 티알라이트, 2% 루타일 TiO_2	56.8	4.07

3	66% 멀라이트, 34% 티알라이트	49.3	3.80
4	70% 멀라이트, 30% 티알라이트	45.7	3.21

[0089] 표 3의 데이터로부터 볼 수 있는 바와 같이, 모든 경우에 최종 가열 단계 동안 티알라이트가 생성된다. 형성되는 티알라이트의 양은 모든 경우에 표적보다 상당히 더 낮은데, 이는 티탄-함유 유리질 상의 존재, 또는 하나 이상의 다양한 가열 단계 동안 티탄의 상실(또는 둘의 몇몇 조합)을 나타낸다. 공극률은 중간체로부터 본질적으로 변하지 않은 채로 유지된다.

[0090] 티탄 공급원으로서 이산화티탄보다는 티탄산알루미늄을 사용하여 제조된 복합체(실시예 3 및 4)가 더 높은 티알라이트 함량을 발생시킨다. 출발 물질로서 존재하는 티탄산알루미늄이 침상 멀라이트-형성 단계 동안 소비되고 중간체에서 발견되지 않는다는 사실에도 불구하고 그러하다. 더 높은 티알라이트 함량은 티탄산알루미늄을 출발 물질로서 사용할 때 수득되는 알루미늄 원자와 티탄 원자가 더 가깝기 때문인 것으로 생각된다. 티탄과 알루미늄의 별도의 공급원을 대신 사용하는 경우에는, 알루미늄 원자와 티탄 원자가 이렇게 가깝게 있을 수 없으며, 티알라이트-형성 반응이 이러한 조건하에서의 고상 반응이라는 사실 때문에 반응하여 티알라이트를 생성시키도록 접촉할 가능성이 더 적을 수 있다.

[0091] 본 발명의 모든 복합체는 침상 멀라이트보다 더 낮은 CTE 값을 갖는다. 일반적으로, CTE의 감소는 증가하는 티알라이트 함량을 따라가는 경향이 있다.

[0092] 샘플 두 개씩을 티알라이트-형성 단계에서 1400℃까지만 가열하면, 대부분의 경우 티알라이트가 형성되는 것으로 보이나, 형성되는 티알라이트의 양은 더 낮은 경향이 있고, CTE는 침상 멀라이트 자체의 CTE에 매우 근접하는 경향이 있다.

[0093] 도 1은 실시예 4의 SEM 현미경 사진이다. 이 도면은 본 발명의 복합체의 고도로 다공성인 구조, 및 상당량의 티알라이트의 존재에도 불구하고 침상 멀라이트 물체의 상호 연결된 침상 구조 특징이 보유됨을 도시한다. 그러나, 상호 연결된 가시형 결정 구조가 유지됨에도 불구하고, 이 물체의 CTE는 침상 멀라이트 자체의 CTE보다 상당히 더 낮다. 이는 티알라이트 또는 일부 다른 상이 멀라이트 결정의 그레인 경계(예컨대, 가시형 결정 사이의 교차 지점)에 삽입되어 상호 연결된 가시형 결정 구조를 여전히 유지하면서 CTE의 감소를 나타낼 수 있음을 나타낸다.

[0094] 도 2는 실시예 4의 일부의 표면 특징을 보여주는 현미경 사진이다. 이 현미경 사진은 소수의 가시형 결정만이 표면으로부터 돌출됨을 도시되는데, 이는 더욱 균일한 표면이 횡단 기체와의 마찰을 덜 일으키고, 이는 다시 물체를 통한 압력 강하가 더 낮아지도록 하기 때문에 바람직하다.

[0095] **실시예 5 및 6, 및 대조용 샘플 A**

[0096] 하기 물질을 블렌딩함으로써 프리믹스를 제조한다:

[0097]

프리믹스 성분	중량부
새로운 볼 점토	26
하소된 점토	25
카파 알루미나	46
활석	2.7
산화철	0.3

[0098] 이 프리믹스 95부를 알루미나 53.3부, 이산화티탄 41.7부, 산화철 8.2부, 흑연 입자 29.5부, 메틸셀룰로즈 13.77부 및 물 92부와 블렌딩하여, 리본으로 압출되는 페이스트를 형성한다. 리본으로부터 결합제를 제거하고(debinder) 산소가 감소된 공기(6% O_2) 중에서 1시간 내에 실온으로부터 120℃까지, 8시간 내에 120℃에서 350℃까지, 2시간 내에 350℃에서 550℃까지, 15시간 내에 550℃에서 930℃까지 하소시키고, 930℃에서 3시간동안 유지시킨 다음, 20시간 내에 실온으로 냉각시킨다. 리본을 150토르의 분압에서 SiF_4와 반응시켜 플루오로토파즈를 형성시킨 다음, 1150℃까지 추가로 가열하여 플루오로토파즈를 분해시키고 침상 멀라이트를 형성시킨 후 냉각시킨다. 생성된 중간체의 분말화된 샘플의 X-선 회절은 이들의 결정질 부분이 멀라이트 83중량%, 티타니아 7중량%, Fe_2TiO_5 7% 및 철 3%를 함유함을 나타낸다.

[0099] 이어, 중간체를 공기 하에서 200℃/시간의 속도로 1500℃까지 가열하고, 이 온도에서 3시간동안 유지시킨 다음, 15시간에 걸쳐 실온으로 냉각시킨다. 생성된 리본(실시예 5)으로부터의 분말화된 샘플의 X-선 회절은 그의 결

정질 부분이 멀라이트 63% 및 티알라이트 37%를 함유함을 보여준다. SEM에 의해 뚜렷한 침상 구조가 관찰된다.

[0100] 실시예 5는 9.1MPa의 파열 모듈러스, 8.1GPa의 탄성 모듈러스, 3.1ppm/℃의 CTE, 53%의 공극률 및 9.6㎛의 평균 공극 크기를 나타낸다.

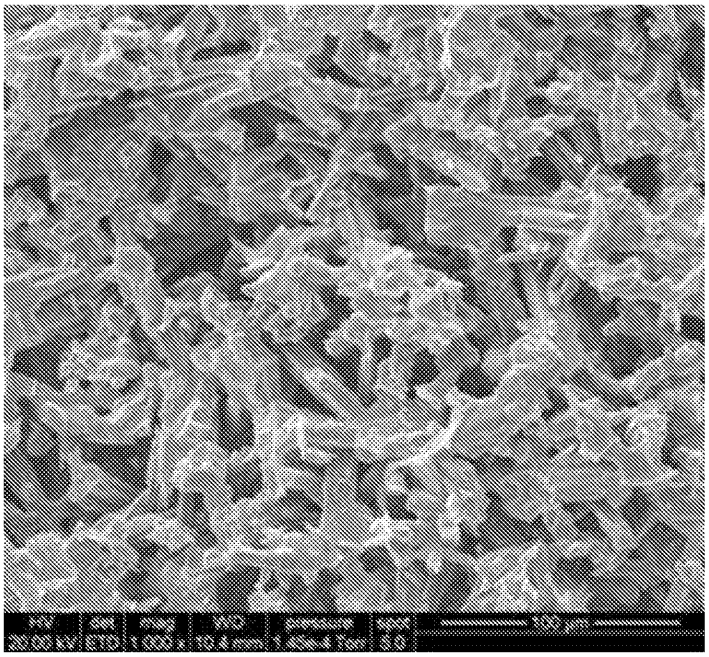
[0101] 실시예 5의 생성물은 최종 티알라이트-형성 단계 동안 상당히 뒤틀린다.

[0102] 티알라이트-형성 단계 동안 리본을 200℃/시간으로 1100℃까지 가열한 다음 50℃/시간으로 1500℃까지 가열하는 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방식으로 실시예 6을 생성시킨다. 이는 실시예 5에서 보이는 것보다 훨씬 더 적은 뒤틀림을 야기한다. 실시예 6 생성물의 결정질 부분은 멀라이트 64% 및 티알라이트 36%를 함유한다. SEM에 의해 뚜렷한 침상 구조가 관찰된다. 실시예 6은 8.2MPa의 파열 모듈러스, 7.5GPa의 탄성 모듈러스, 2.9ppm/℃의 CTE, 53%의 공극률 및 10.8㎛의 평균 공극 크기를 나타낸다.

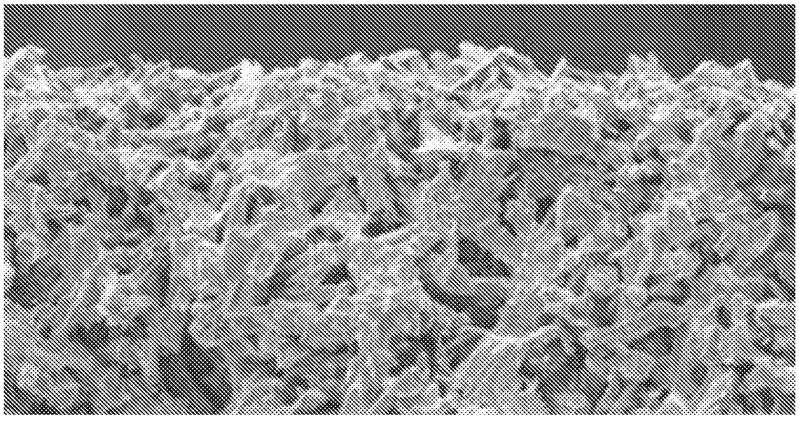
[0103] 티알라이트-형성 단계의 최대 온도가 겨우 1400℃인 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방식으로 대조용 샘플 A를 생성시킨다. 생성되는 물질은 침상 구조를 갖지 않고, 상당량의 알루미나 및 이산화티탄을 함유하지만 티알라이트를 거의 함유하지 않으며, 침상 멀라이트 자체의 CTE와 동일한 CTE를 갖는다.

도면

도면1



도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 10

【변경전】

1500℃ 이상의 온도에서

【변경후】

1500℃ 이상 1750℃ 이하의 온도에서