



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0134664
(43) 공개일자 2014년11월24일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/12 (2006.01) C01B 33/157 (2006.01)
C01B 33/187 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-7025041</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2013년03월07일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2014년09월04일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2013/054573</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2013/131995
국제공개일자 2013년09월12일</p> <p>(30) 우선권주장
10 2012 004 564.6 2012년03월09일 독일(DE)</p> | <p>(71) 출원인
헤레우스 크바르츠글라스 게엠베하 & 컴파니 케이지
독일, 63450 하나우, 크바르츠슈트라세 8</p> <p>(72) 발명자
베버, 유르겐
독일, 클라인오스트하임 63801, 헬빌링 6
트레이거, 노베르트
독일, 마인탈 63477, 블라히스트라세 13
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인씨엔에스</p> |
|--|--|

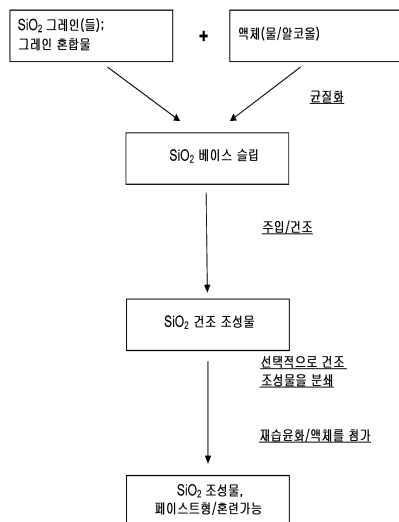
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **페이스트형 SiO₂ 조성물의 제조와 처리 방법, 및 그 용도**

(57) 요약

본 발명은 SiO₂ 슬립을 사용하여 페이스트형 SiO₂ 조성물을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 페이스트형 SiO₂ 조성물이 손상되지 하는 슬립의 가공성 없이 중간 저장 및 운송 조건을 단순하게 한다. 본 발명에 따르면, 이러한 목적을 위해, 균질의 SiO₂ 베이스 슬립에 건조 단계가 수행되어 건조 SiO₂ 조성물을 형성하고, 그 후 재습윤화(remoistening) 단계로 더 처리되어 페이스트형 SiO₂ 조성물을 생성하며, 상기 재습윤화 단계는 상기 건조 SiO₂ 조성물에 액체의 첨가를 포함하여, 85중량% 초과와 고체 함량을 갖는 페이스트형 혼련가능한(kneadable) SiO₂ 조성물을 형성하는 것이 제안된다. 본 발명은 또한 페이스트형 SiO₂ 조성물의 보수 조성물로서의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

샤이히, 게리트

독일, 오베르츠하우젠 63179, 임 니더펠트 22

베어데커, 발트라우트

독일, 하나우 63456, 손본스트라세 80비

슈엔크, 크리스티앙

독일, 잉겔하임 55218, 바케른하이머 스트라세 24

피크하우스, 요아힘

독일, 바트 오르프 63619, 하젤스트라세 10

마이어-머젯, 커스틴

독일, 알체나우 63755, 암 노옌 베르크 41

팡칼라, 세바스찬

독일, 제하임-유겐하임 64342, 베를리너 스트라세 4

특허청구의 범위

청구항 1

80중량% 내지 90중량% 범위의 SiO_2 입자의 고체 함량을 갖는 균질의 SiO_2 베이스 슬립(base slip)을 이용하여 페이스트형(paste-like) SiO_2 조성물을 제조하는 방법으로서,

상기 SiO_2 베이스 슬립에 건조 단계가 수행되어 건조 SiO_2 조성물을 형성하고, 그 후 재습윤화(remoistening) 단계로 더 처리되어 페이스트형 SiO_2 조성물을 생성하며,

상기 재습윤화 단계는 상기 건조 SiO_2 조성물에 액체의 첨가를 포함하여, 85중량% 초과와 고체 함량을 갖는 페이스트형 혼련가능한(kneadable) SiO_2 조성물을 형성하는 것을 특징으로 하는,

페이스트형 SiO_2 조성물의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 SiO_2 베이스 슬립은 수성 및/또는 알코올 현탁액(suspension)인 것을 특징으로 하는,

페이스트형 SiO_2 조성물의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 SiO_2 베이스 슬립은 85중량% 내지 88중량%의 고체 함량을 갖는 것을 특징으로 하는,

페이스트형 SiO_2 조성물의 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 SiO_2 베이스 슬립은 SiO_2 입자를 첨가함으로써 고체 함량이 80중량% 내지 90중량%의 범위로 조정되는 SiO_2 졸을 포함하는 것을 특징으로 하는,

페이스트형 SiO_2 조성물의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 SiO_2 베이스 슬립은 진공 혼련기(vacuum kneader)에서 균질화되는 것을 특징으로 하는,

페이스트형 SiO_2 조성물의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 건조 단계는 상기 SiO₂ 베이스 슬립을 주입(pouring)하는 단계를 포함하고,
상기 건조 SiO₂ 조성물에 대해 분당 3% 내지 10% 이하 중량 손실의 범위의 건조 속도가 얻어지는 것을 특징으로 하는,
페이스트형 SiO₂ 조성물의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 건조 단계는 20℃ 내지 120℃ 범위의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는,
페이스트형 SiO₂ 조성물의 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 건조 단계는 적어도 12 시간 동안 실온에서 수행되는 것을 특징으로 하는,
페이스트형 SiO₂ 조성물의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 건조 SiO₂ 조성물은 상기 재습윤화 단계 이전에 적어도 하나의 분쇄(comminuting) 단계에서 분쇄되는 것을 특징으로 하는,
페이스트형 SiO₂ 조성물의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 재습윤화 단계는 상기 건조 SiO₂ 조성물에 액체를, 물 또는 알코올 또는 물과 알코올의 혼합물의 형태로 첨가함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는,
페이스트형 SiO₂ 조성물의 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 재습윤화 단계는 상기 건조 SiO₂ 조성물에 액체를 적하(dripping) 또는 주입하는 단계 및 상기 액체를 완전한 수동 혼련(thorough manual kneading)에 의해 분배하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는,

페이스트형 SiO₂ 조성물의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 제조된 페이스트형 SiO₂ 조성물의 보수(repair) 조성물로서의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 80중량% 내지 90중량% 범위의 SiO₂ 입자의 고체 함량을 갖는 균질의 SiO₂ 베이스 슬립(base slip)을 이용하여 페이스트형(paste-like) SiO₂ 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 페이스트형 SiO₂ 조성물의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 소위 슬립 캐스팅 방법(slip casting method)은 세라믹 또는 유리질 구성요소를 제조하기 위해, 특히 석영 유리 구성요소를 제조하기 위해, 세라믹 공정 공학에서 일반적으로 사용된다. 높은 SiO₂ 함량을 갖는 복합 재료를 제조하는 슬립 캐스팅 방법은 DE 101 14 484 A1에 공지되어 있다. 비정질 실리카 분진(dust)을 갖는 수성 유체 현탁액 및 적어도 둘의 추가 SiO₂ 입자 분획(fraction)은 볼밀(ball mill)에서 혼합되어 균질 슬립으로 처리된다. 이 슬립은 일반적인 다이-캐스팅 방법(die-casting method)에서 SiO₂ 그린 바디(green body)로 처리되고 이 공정에서 성형된다. 선택적으로, DE 101 14 484 A1에 따른 슬립은 예를 들어 불화 암모늄과 같은 겔 형성 성분에 의해 압축형 조성물로 형성될 수 있다.

[0003] DE 10 2006 046 619 A1에는, 매칭되는 입자 크기 분포를 갖는 SiO₂ 원료 성분을 첨가함으로써 높은 충전도를 갖는 알코올 기반의 SiO₂ 슬립을 제조하며, 여기서 슬립은 닥터 블레이드에 의해 쉽게 펼쳐지거나 펼쳐질 수 있는 것이 공지되어 있다. 상기 슬립은 슬립 저장 용기와 연결된 닥터 블레이드 장치에 의해 처리된다.

[0004] WO 2009/127438 A1는 표면 개질된 SiO₂ 입자 및 상기 SiO₂ 입자를 함유하는 실리카 졸을 개시하고 있다. 상기 표면 개질된 SiO₂ 입자는 특정한 유기 용매, 특히 톨루엔에서 향상된 재분산성을 나타낸다. 표면 개질된 SiO₂ 입자의 제조를 위해, 50중량% 초과와 수분 함량을 갖는 수성 실리카 졸에 개질제가 첨가되어서, 상기 SiO₂ 입자는 그 표면이 유기작용기에 의해 점유된다. 이 공정을 효율적인 방식으로 수행하기 위해, 개질제와의 반응 전에 물이 제거되어, 실리카 졸 내에서 물의 총 함량은 최종적으로 15중량% 미만일 수 있다. 그 후, 선택적으로, 실리카 졸이 40-50°C에서 진공 건조되어 표면 개질된 SiO₂ 분말로서 얻어지기 전에 이소프로판올로 재생된 희석제 및 이온 교환제가 첨가된다. 이러한 방식으로 얻어진 SiO₂ 분말은 어떠한 응집이 발생하지 않고 톨루엔에 쉽게 재분산될 수 있다. 재분산시, 실리카 졸 내의 고체 함량은 10중량%이다.

[0005] 또한, EP 1 136 119 A1은 SiO₂ 과립의 재분산을 향상시키는 것에 관한 것이다. 동결 건조와 분무 동결의 조합이 제안되어 있다. 출발 현탁액으로서, 25중량%의 고체 함량을 갖는 수성 SiO₂ 현탁액이 액체 질소에 분사(atomize)되고, 그 후 승화 건조된다. 이러한 공정에서, 거의 구형의 SiO₂ 과립이 얻어진다. 상기 SiO₂ 과립은 교반 및 초음파 처리에 의해 물에 재분산된다. 재분산된 현탁액의 고체 함량은 약 0.4중량%이다. 입자 크

기 분포의 분석은 적용된 조건 하에서 과립 분획이 완전히 재분산된 것을 나타낸다.

[0006]

[0007]

또한, DE 692 27 448 T2는 수성 반응 용액에서 테트라에톡시실란의 가수분해에 의해 재분산가능한 나노스케일의 SiO₂ 분말을 제조하는 방법에 관한 것이다. 얻어진 폴리규산(polysilicic acid) 입자는 분리되고 건조되며, 초음파 기반으로 물 또는 극성 유기 용매에서 쉽게 재분산가능하다. 또한, 건조는 동결 건조와 120℃에서 진공 건조의 조합으로서 각각의 경우에 수행된다.

발명의 내용

[0008]

가장 최근에 설명된 방법은 높은 재분산성의 SiO₂ 입자 또는 과립을 제조하는 역할을 수행한다. 원하는 최종 생성물은 각각 SiO₂ 분말 및 SiO₂ 과립이다.

[0009]

그러나, 본 발명은 SiO₂ 슬립 및 이들의 추가 공정에 관한 것이다. 종래 기술에 따른 상기 SiO₂ 슬립은, 최적화된 입자 크기 분포 및 현탁액의 충전 정도 때문에, 일반적인 슬립 캐스팅 이외에 다른 처리 방법에도 적합하다. 그러나, 슬립은 최적의 슬립 특성으로부터의 혜택을 위해 균질화 이후 즉시 추가로 처리되어야 한다. 그 이유는 저장 또는 운송으로 인해 슬립 균일성이 변할 수 있어서, 액체 슬립의 저장을 포함하는 제조는 많은 노력 하에서만 가능하기 때문이다.

[0010]

따라서, 본 발명의 목적은 SiO₂ 슬립을 사용하여 페이스트형 SiO₂ 조성물을 제조하는 방법으로서, 페이스트형 SiO₂ 조성물이 손상되지 않는 슬립의 가공성 없이 중간 저장 및 운송 조건을 단순하게 하는 페이스트형 SiO₂ 조성물의 제조 방법을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은 상기 페이스트형 SiO₂ 조성물의 적합한 용도를 제공하는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0011]

도 1은 본 발명에 따른 방법의 흐름도를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012]

상기 목적은, SiO₂ 베이스 슬립에 건조 단계가 수행되어 건조 SiO₂ 조성물을 형성하고, 그 후 재습윤화(remoistening) 단계로 더 처리되어 페이스트형 SiO₂ 조성물을 생성하며, 여기서 상기 재습윤화 단계는 상기 건조 SiO₂ 조성물에 액체의 첨가를 포함하여, 85중량% 초과와 고체 함량을 갖는 페이스트형 혼련가능한(kneadable) SiO₂ 조성물을 형성하는 방법과 관련된 본 발명에 따라 달성된다.

[0013]

액체 매질에서 SiO₂ 입자의 현탁액으로 구성된 베이스 슬립은, 볼밀(ball mill)에서 교반 또는 분쇄와 같은 기계적 작용에 의해 균질한 SiO₂ 베이스 슬립으로 처리된다. 상기 베이스 슬립의 고체 함량은 80중량% 내지 90중량%의 범위이다.

[0014]

SiO₂ 입자의 입자 크기 분포 및 그 그레인(grain) 형상은 베이스 슬립의 흐름 특성 및 최종적으로 SiO₂ 슬립의 최종 마무리 후의 소결 거동(sintering behavior)에 영향을 미친다. 100nm 미만의 입자 크기를 갖는 SiO₂ 나노 입자의 소량의 부분은 슬립의 흐름 거동에 영향을 미치며, 이에 의해 일정한 교반 속도에서 슬립의 일정한 점도가 조정된다. 그 결과, 균질화 단계는 수일의 기간을 포함한다. 롤러 블록(roller block)에서 적어도 6-12일

또는 그 이상 동안 SiO₂ 베이스 슬립을 균질화하는 것이 일반적이다.

- [0015] 균질화 단계 직후, 슬립을 얇은 접시에 주입하고 실온 또는 상승된 온도에서 건조 캐비닛에 방치해 둠으로써, SiO₂ 베이스 슬립은 고체 조성물로 건조된다.
- [0016] 건조된 조성물은 쉽게 사이트에 저장될 수 있고, 또한 이 상태에서 침전이 전혀 없으므로 이 상태에서 쉽게 운송될 수 있다. 마찬가지로, 유동성 베이스 슬립에 매우 중요한 저장 및 운송 온도의 영향이 여기서는 덜 중요하다. 건조된 베이스 슬립의 저장 또는 운송 온도는 -40°C 내지 약 +50°C의 넓은 온도 범위에서 허용될 수 있어서, 또한 저비용 제조 공정에 기여한다.
- [0017] SiO₂ 조성물이 구성요소에 적용되거나 또는 다른 방식으로 성형가능하게 된 직후에, 건조 SiO₂ 조성물은 분쇄되고 액체의 첨가에 의해 재습윤화된다. 이에 의해 85중량% 초과的高체 함량을 갖는 혼련가능한 SiO₂ 조성물이 얻어진다. 고체 함량이 85중량% 미만이면, SiO₂ 조성물의 페이스티(pasty) 또는 혼련가능한 균일성과 관련하여 치수 안정성(dimensional stability)이 감소하여서, 해당 처리가 더 이상 최적의 방식으로 수행될 수 없고, 건조 도중에 크랙이 형성될 위험이 있다. 이러한 재습윤화에 의해, 매우 간단한 수단으로 성형가능하고 페이스트형 또는 혼련가능한 균일성을 갖는 SiO₂ 조성물이 얻어진다.
- [0018] 이 조성물은 손이나 간단한 스크레이퍼 또는 스페츨라(spetula)로 적용될 수 있다. 놀랍게도, 고체 함량을 본래의 SiO₂ 베이스 슬립의 함량으로 조정된 액체를 첨가해도 본래의 주조가능한 베이스 슬립의 레올로지 거동(rheological behavior)을 일으키지 않고, 플라스틱신형(plasticine-like) 조성물이 형성된다. 이 놀라운 특성은 균질화 및 건조 동안 이전에 발생한 SiO₂ 입자들 사이의 상호 작용, 및 재습윤화 동안 SiO₂ 입자와 액체 사이의 물리-화학적 조건 및 상호작용 때문이다. 특히, SiO₂ 입자에 부착되는 OH기의 도입이 중요하며, 재습윤화된 조성물에 특정한 흐름 특성을 제공하는 것으로 보인다.
- [0019] 바람직하게, SiO₂ 베이스 슬립은 수성 또는 알코올성 현탁액이다.
- [0020] 또한, 습윤 특성은 한편으로는 SiO₂ 입자에 대해 다른 한편으로는 SiO₂ 베이스 슬립의 건조 특성에 긍정적으로 영향을 미치므로, 알코올과 물의 혼합물, 예를 들어 에탄올-물 혼합물은 각각의 경우에 유리하다. 물에 비해 알코올의 증가된 증기압으로 인하여, 알코올성 현탁액 기반의 베이스 슬립은, 건조 시간 및 온도가 최소화되어야 하는 경우에 특히 적합하다. 건조 조성물이 재습윤화되는 경우, 알코올과 물 모두가 사용될 수 있다. 선택은, 알코올에 의해 재습윤화된 조성물은 매우 빠르게 건조되기 때문에 수 분 이내에 처리되어야 하는, 페이스트형 또는 혼련가능한 SiO₂ 조성물의 추가 처리가 얼마나 빠르게 수행되는지에 실질적으로 의존한다. 그러나, 이것은 확실히 생산적인 제조의 관점에서 유리할 수 있다.
- [0021] 85중량% 내지 88중량%의 고체 함량을 갖는 SiO₂ 베이스 슬립은, 혼련가능한 SiO₂ 조성물로의 처리에서 특히 바람직한 것으로 입증되었다.
- [0022] 또한, 고체 함량이 상이한 SiO₂ 입자 분획으로 구성되는 경우 유용한 것으로 입증되었다. 예를 들어, 나노스케일 비정질 SiO₂로 구성된 과립과 소량의 조립질(coarse-grained) SiO₂ 과립의 조합은 페이스트형 SiO₂ 조성물의 후속 소결 거동을 최적화하는데 적합하다.

- [0023] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태는 SiO₂ 베이스 슬립이 소위 SiO₂ 졸을 포함하는 것이며, 여기서 상기 SiO₂ 졸은 SiO₂ 입자의 첨가에 의해 고체 농도가 80중량% 내지 90중량%의 범위로 조정된다.
- [0024] 출발 물질은 100 nm 미만, 바람직하게 12 nm 내지 20 nm 범위의 입자 크기를 갖는 콜로이드성 SiO₂ 나노입자로 구성된 SiO₂ 졸이며, 이는 물 또는 이소프로판올(또는 다른 알코올)에서 분산된다. 이 SiO₂ 졸에 소량의 SiO₂ 과립이 혼합되고, 80중량% 내지 90중량% 범위의 고체 함량을 갖는 SiO₂ 베이스 슬립이 간단한 방식으로 얻어진다. 소량의 소결 보조제 또는 다른 첨가제의 추가가 더 유리할 수 있다.
- [0025] SiO₂ 베이스 슬립을 최적화하기 위해, 상기 슬립은 적어도 6일 동안, 일반적으로 롤러 블록의 볼밀에서, 교반 및/또는 분쇄에 의해 균질화된다.
- [0026] 그러나, 대안으로서, SiO₂ 졸을 함유하는 SiO₂ 베이스 슬립의 경우에, 진공 혼련기에서 균질화를 수행하는 것이 또한 유용한 것으로 입증되었다. 진공이 이용되는 경우, 가능한 기체 개재물(inclusion)을 슬립에서 제거하고, 그 결과 최적화된 슬립이 얻어진다.
- [0027] 건조 단계는 바람직하게, 슬립이 비교적 빠른 속도로 단단한 블록으로 건조되는 얇은 접시로, SiO₂ 베이스 슬립을 주입(pouring)하는 단계를 포함한다.
- [0028] 건조 속도는 분당 3% 내지 10% 이하 중량 손실의 범위로 설정되는 경우에 유용한 것으로 입증되었다. 슬립 함량이 작은 경우, 건조 SiO₂ 조성물에 대해 약 5분 내지 15분 이하 후에 이러한 건조 속도로 50% 이하의 잔류 수분이 달성된다.
- [0029] 건조 공정에 대하여, 약 20°C(실온) 내지 약 120°C 범위의 온도에서 SiO₂ 베이스 슬립의 건조를 수행하는 것이 더 유리하다.
- [0030] 알코올 기반 슬립에서, 높은 증기압 때문에 실온에서 또는 약간 상승된 온도에서 건조 작업이 수행될 수 있다. 그러나, 알코올 슬립이 건조될 때, 환경이 방폭(explosion-proof)인 것을 주의해야 한다.
- [0031] 잔류 수분을 제로(0)로 안전하게 감소하기 위해, 건조 단계는 적어도 12 시간 동안 실온에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0032] 건조 캐비닛 또는 다른 가열 유닛이 필요하지 않고 이러한 건조 매개 변수로 더 이상 상당한 잔류 수분이 존재하지 않으므로, 알코올 기반의 슬립에 대해 실온에서 24 시간의 건조 상(drying phase)이 되게 하는 것이 유리하다.
- [0033] 건조 조성물이 재습윤화되기 전에, 바람직하게 건조 조성물은 먼저 조립질로 분쇄되고, 그 다음 본래 베이스 슬립에 설정된 SiO₂ 입자 크기를 크게 변화시키지 않고 이동가능하게 지지된 플라스틱 병에서 석영 유리의 일부 연삭체(grinding body)를 이용하여 분말로 분쇄된다.

- [0034] 이러한 분쇄 단계에 의해, 예를 들어 부적당한 이물질의 투입 위험없이 약 4시간 내지 8시간 동안 소위 관형 혼합기(tubular mixer)에서, 건조 조성물의 최적 분쇄가 달성된다.
- [0035] 미리 분쇄된 건조 SiO₂ 조성물에, 물 또는 알코올 또는 물과 알코올의 혼합물의 형태로 액체가 첨가되는 경우, 재습윤화 단계에 유리하다는 것이 판명되었다.
- [0036] 오염물을 피하기 위해 상응하는 장갑(니트릴 장갑)을 착용하고, 손으로 액체를 분쇄된 건조 조성물과 혼합함으로써, 공구(tool)의 도움없이 액체를 적하(dripping) 또는 주입함으로써 재습윤화가 수행되는 경우가 유용한 것으로 판명되었다.
- [0037] 이러한 절차는 킬로그램 미만의 단지 작은 양이 재습윤화되는 경우에 특히 제안된다.
- [0038] 실시예
- [0039] 본 발명은 실시예를 참고하여 상세하게 설명된다.
- [0040] 실시예 1
- [0041] 균질의 베이스 슬립을 제조한다. 10kg의 SiO₂ 베이스 슬립의 배치에 대해, 250 μ m 내지 650 μ m 범위의 그레인(grain) 크기를 갖는 천연 원료의 비정질 석영 유리 과립 8.2kg을 20 리터의 공칭(nominal) 체적을 갖는 석영 유리-라인드 드럼 밀(quartz glass-lined drum mill)에서 3 μ s 미만의 전도도를 갖는 탈이온수 1.8kg과 혼합한다. 이 혼합물을, 80%의 고체 함량을 갖는 균질의 베이스 슬립이 형성될 때까지, 16시간의 기간 동안 23rpm으로 롤러 블록 상의 석영 유리의 연삭 볼(grinding ball)에 의해 연삭한다. 석영 유리 과립의 연삭 후 얻어진 SiO₂ 그레인 입자는 파편형(splintery type)이다. 또한, 85중량%의 고체 함량이 달성될 때까지, 약 5 μ m의 입자 크기를 갖는 비정질 SiO₂ 과립을 이 슬립에 첨가한다. 이 혼합물을 25rpm의 속도로 12시간 동안 드럼 밀에서 다시 균질화한다. 본 발명의 혼련 조성물의 안정성 및 균질성에 대한 특히 높은 요구가 있는 적용을 위해, 보다 긴 균질화 시간이 설정되거나, 또는 실시예 2를 참조하여 이하에서 보다 상세하게 설명되는 바와 같이, 이에 대한 보충물로서 SiO₂ 분말의 건조 예비혼합이 의도된다.
- [0042] 이에 의해 얻어진 슬립은 85%의 고체 함량 및 2.0g/cm³의 밀도를 갖는다. 이 SiO₂ 베이스 슬립을 얇은 특정 스틸(steel) 용기에 또는 플라스틱 접시에 주입하고, 여기서 약 3cm의 충전 수준이 얻어진다. 이러한 방식으로 충전된 용기를 건조 캐비닛에 넣는다. 조성물을 50 $^{\circ}$ C에서 20시간 동안 건조한다. 이러한 조건 하에서, 최초 30분 이내의 건조 속도는, 측정 기간의 시작에서 초기의 높은 수분 함량에 기초하여 분당 약 8%이다.
- [0043] 건조 조성물은 용기로부터 쉽게 떨어지고, 처음에는 손에 의해 조립질로 분쇄된다. 그 다음, 약 200g을 6개의 연삭 볼과 함께 2 리터 플라스틱 병으로 첨가하고, 관형 혼합기에서 6시간 동안 텀블링 동작(tumbling motion)을 유지한다. 이에 의해 얻어진 건조 조성물의 분말을 저장에 위해 기밀 밀봉 병에 채운다. 이러한 형태에서, 제조된 건조 조성물은 거의 무한 시간 동안 저장가능하고, 큰 크기의 용기에서도 문제 없이 운송될 수 있다.
- [0044] 보수(repair) 목적을 위한 SiO₂ 혼련가능한 조성물의 처리에서, 준비된 건조 조성물 중 단지 소량은 재습윤화되어야 한다. 여기서, 준비된 건조 조성물 중 10g을 칭량(weigh)하고 상기 양을 3 μ s 미만의 열전도도 값을 갖는

탈이온수 1.2g과 피펫에 의해 SiO₂ 건조 조성물로 적하하기에 충분하다. 물과 건조 조성물의 혼합은 수 분 이내에 수동 혼련에 의해 수행되며; 오염물, 특히 알칼리의 유입을 방지하기 위해, 니트릴 장갑을 착용한다. 이러한 방식으로 적용된 페이스트형 SiO₂ 조성물은 약 89중량%의 고체 함량을 갖는다. 이것은 매우 빠른 속도로 건조되고, 그 후 약 3시간 동안 1200℃에서 표준 소결 프로그램으로 소결된다.

[0045] 실시예 2

[0046] 실시예 1에 나타낸 SiO₂ 베이스 슬립에 대한 대안으로서, 5 μ m 내지 30 μ m의 평균 입자 크기를 갖는 합성 석영 유리 과립을 1.5kg으로 그리고 50nm의 평균 입자 크기를 갖는 SiO₂ 나노입자를 50g으로 칭량(weigh)하고 12일 동안 롤러 블록에서 290 ml 에탄올로 균질화함으로써, 에탄올 기반의 슬립을 제조한다.

[0047] 합성 석영 유리 과립은 구형 그레인 형상을 갖는다. 상기 SiO₂ 베이스 슬립의 고체 함량은 약 87%이다.

[0048] 수 일 동안, 바람직하게는 적어도 12일 동안 지속된, 슬립의 균질화 처리는 pH 값을 5 미만으로 감소시키는 효과를 나타내었다.

[0049] 대안적인 절차에서, 슬립에 첨가된 SiO₂ 분말을, 예를 들어 텀블러 혼합기에서 0.5시간 이상 동안 미리 건조 상태로 예비혼합한다. 이 경우, 롤러 블록에서 6일보다 더 짧은 균질화 시간은 슬립의 적절한 균질화 및 안정화에 충분하다.

[0050] 하나의 또는 대안적인 방식으로 균질화된 슬립은, 분리(demixing) 또는 증착(settlement)이 낮은 경향의 관점에서 높은 안정성 및 캐스팅 또는 응용 슬립으로서의 직접 사용을 유리하게 허용하는 흐름 특성에 의해 구별된다.

[0051] 본 발명에 따른 혼련가능한 조성물의 제조를 위해, 그 후 베이스 슬립을 얇은 그릇에 붓고 실온에서 24시간 방치하여 건조한다. 중량 손실 또는 건조 속도는, 이 경우 초기 30분 이내에, 측정의 시작에서의 초기 수분 함량에 기초하여 분당 약 4-5%이다. 이것은 약 12mm의 두께를 갖는 SiO₂ 건조 조성물의 블록을 형성하고, 실시예 1에 기재된 바와 같이, 처음에는 조립질로 분쇄되고, 그 다음 미립질로 분쇄되어, 결과의 미분탄(pulverized) 건조 SiO₂ 조성물은 밀폐된(airtight) 방식으로 병에 저장될 수 있다.

[0052] 실시예 1에 나타낸 것과 동일한 방식으로 재습윤화가 수행된다. 재습윤화된 페이스트형 SiO₂ 조성물은, 예를 들어 불투명한 SiO₂ 표면 층을 갖는 석영 유리 구성요소의 보수를 위해 사용된다. 이러한 목적을 위해, 보수될 표면 층의 영역에 박막(thin layer)을 적용하고, 건조하여, 소위 그린 바디 층(green body layer)을 얻고, 그 다음 균열이 없는 균질의 SiO₂ 층을 얻기 위해, 약 1200℃의 온도의 소결로(sintering furnace)에서 공지된 방법으로 소결한다.

[0053] 실시예 3

[0054] 85중량%의 고체 함량이 얻어질 때까지, 약 5 μ m의 입자 크기를 갖는 비정질 SiO₂ 과립을 SiO₂ 졸에 혼합하며, 상기 SiO₂ 졸은 상표명(designation) PL1-IPA이며 100nm 미만의 입자 크기를 갖는 12.5%의 SiO₂ 함량을 갖는 이소프로판올로 회사 Fuso Chemical Co., Ltd.로부터 상업적으로 입수가 가능하다. 이 혼합물을 균질화하고, 진공 혼련기에서 탈기(de-air)한다. 결과의 균질한 SiO₂ 베이스 슬립은 85%의 고체 함량 및 2.0g/cm³의 밀도를

갖는다. 이 알코올성 SiO₂ 베이스 슬립을 얇은 특정 스틸 용기 또는 플라스틱 접시에 붓고, 그 결과 층의 두께가 2cm 내지 3cm이다.

[0055]

이러한 방식으로 채워진 용기를 실온에서 12시간 동안 건조하거나, 또는 선택적으로 1시간 동안 40℃의 방폭 건조 캐비닛에서 건조한다. 그 다음, 건조 SiO₂ 조성물을 실시예 1에 나타난 것과 동일한 방법으로 분쇄하고 재습윤화한다. 이 재습윤화된 페이스트형 SiO₂ 조성물은 실시예 2에서 설명된 바와 같이, 보수 목적을 위해 사용될 수 있다.

도면

도면1

