(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B32B 18/00
C04B 35/10

(45) 공고일자 1997년01월29일
(11) 공고번호 특1997-0001181

(21) 출원번호	특1988-0016428	(65) 공개번호	특1989-0014226
(22) 출원일자	1988년12월10일	(43) 공개일자	1989년10월23일

(30) 우선권주장 170,783 1988년03월21일 미국(US)
(73) 특허권자 코닝 글라스 웍스 알프레드 엘.마이클센
미합중국 뉴욕 14831 코닝 에프알-212 설리반파크
(72) 발명자 이르윈 모리스 라호만
미합중국, 뉴욕 14830, 코닝 이스트 5 스트리트 19
(74) 대리인 나영환, 윤동열, 안진석

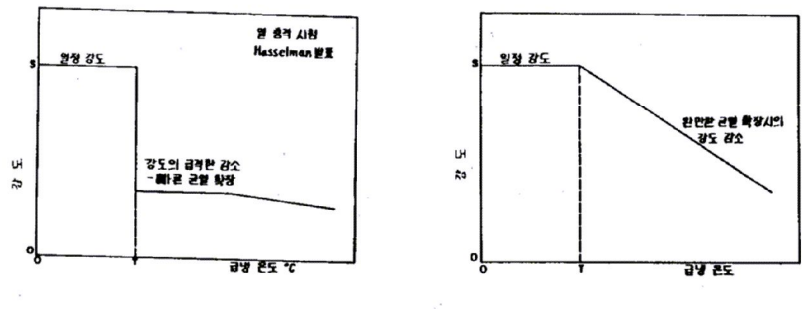
심사관 : 송재욱 (책자공보 제4800호)

(54) 내열충격성 층상형 압출 제품

요약

내용없음.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

내열충격성 층상형 압출 제품

[도면의 간단한 설명]

제1a도는 빠른 균열확장을 하는 재료에 나타나는 강도의 급격한 감소를 나타낸 그래프.

제1b도는 안정된 균열확장을 하는 재료에 나타나는 강도의 완만한 감소를 나타낸 그래프.

제2a도는 하중을 가한 후 압출시킨 소결가능한 첫 번째와 두 번째 재료의 결합체의 전형적 형태인 원통형 압출체의 단면도.

제2b도는 내부에 하중을 가한 후 한 번 압출한 결합체의 전형적 형태인 원통형 압출체의 단면도.

제2c도는 최종적으로 얻으려 하는 형상으로 압출된, 소결가능한 첫 번째와 두 번째 재료로 이루어진 층상화 결합체의 형상을 나타낸 개략도.

제2d도는 내부에 하중을 받은 막대, 원 또는 슬러그 형태의 원통형 압출체의 단면도.

제2e도는 원통이 배열된 방향에 수직으로 층상화한 띠형, 판형, 원판형으로 이루어진 원통형 압출체의 횡단면도.

제3도는 소결가능한 첫 번째와 두 번째 재료의 층들이 균일하게 배열되어 있는 벌집 구조벽의 부분 확대도.

제4도는 실시예 1과 2의 하셀만(Hasselman) 열충격 시험결과를 나타낸 그래프.

제5,6,7,도는 각각 실시예 3,4,5,의 하셀만 열충격 시험결과를 나타낸 그래프.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 소결가능한 첫 번째 재료의 형체　　2 : 소결가능한 두 번째 재료의 형체

3 : 원통형 압출체　　1b : 소결가능한 첫 번째 재료의 층

2b : 소결가능한 두 번째 재료의 층

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 소결가능 입자와 분말형 물질로 형성된 내열충격성 층상형 압출 제품과 이 제품을 만드는 방법에 관한 것이다.

고강도, 내열성, 화학적 안정성, 전기적, 열적, 절연성질로 인하여 세라믹은 공학재료로 널리 사용된다. 요리기기, 점화전 절연체, 내마모성 바퀴, 내화물 내층, 화학공정 공업시의 적응, 열교환기, 고온 기계의 기판 등의 많은 기기에 있어서, 세라믹 재료는 온도의 급격한 변화에 의한 열충격을 받게 된다. 유용하게 사용하기 위하여, 이 재료는 높은 내열충격성을 나타내야 한다. 즉, 열충격 후에 강도를 유지하여야 한다.

내열충격성은 대개 고온에서 온도를 급냉시킨후 강도 감소를 측정함에 의하여 판단한다(열충격 받지 않은 표본의 측정치와 비교한다).

하셀만(Hasselman)은 일반적으로 사용되는 내열충격 시험을 발표하였다. 하셀만의 열충격을 받은 다결정 알루미나의 강도 양태 미국 요업 학회 간행물, 53권, 9번, p 490-495, 1970년 9월, 와 급격한 가열과 냉각을 받은 고-알루미나 내화 물질의 비교 양태, 영국 요업 학회 회보와 간행물, 74권, 2번, p 59-65, 1975년 3/4월에 나　　와 있습니다.

연속적으로 더 높은 온도에서 강화시키면 모든 세라믹 재료는 균열이 생기고 강도는 감소할 것이다. 바람직한 것은, 연속적으로 더 높은 온도에서 급냉시킨 세라믹 물질이 안정된 균열 확장을 하여 완만하고 예측 가능한 강도의 감소를 나타내는 것이다. 본 발명의 목적 면에서 볼 때, 이러한 성질을 갖는 재료는 우수한 내열충격성을 나타낼 것으로 생각된다. 그러나, 어떤 온도로부터 급냉시키면 급속히 균열 확장하여 급격한(catastrophic) 강도의 감소를 나타내는 세라믹 재료도 있다. 제1a도와 1b도는 열충격 시험결과를 도식한 그래프로서, 첫 번째 그래프는 빠른 균열확장을 하는 재료의 급격한 강도 감소를 보여주며 두 번째 그래프는 안정된 균열확장을하여 우수한 내열충격성을 갖는 재료의 완만한 강도 감소를 나타낸다. 분명한 것은 빠른 균열확장을 하는 재료는 온도의 빠른 변화를 받게 되는 기기에는 적합하지 않다는 것이다.

일반적으로 세라믹 재료는 그들의 잘 깨지는 성질 때문에 특별히 우수한 내열충격성을 나타내지 않으며, 그래서 이 가치있는 재료의 내열충격성을 증진시킬 방법이 요구된다.

본 발명은 우수한 내열충격성을 나타내는 세라믹과 같은 고강도 소결가능 재료의 제품, 특히 본 발명 제품은 고강도의 소결 압출된 층상형 형체로 구성되며 이 형체가 적어도 소결된 첫 번째와 두 번째 재료의 불연속 층을 갖고 상기 소결된 첫 번째와 두 번째 재료는 서로 다르며 고강도의 소결된 무기입자 또는 분말 재료에서 선택되고, 상기 소결된 첫 번과 두 번째 재료의 각층이 형체 전체에 실제적으로 균일하게 분포되어 있는 것을 특징으로 하는 제품에 관한 것이다.

본 발명의 바람직한 실시 양태는 상기 소결된 첫 번째 또는 두 번째 재료의 층의 다른 하나에 대한 비율이 1.2 : 1을 넘지 않는 것이다. 그러나, 일반적으로 상기 소결된 첫 번째 또는 두 번째 재료의 층의 다른 하나에 대한 비율은 10 : 1에 이르고 있다.

본 발명은 또한 이러한 소결된 층상형 압출 제품의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 방법은

(a) 소결가능한 첫 번째 재료와 상기 재료에 적합한 가소성/결합제의 혼합물로 구성된 다수의 첫 번째 형체를 제조하는 단계 ;

(b) 소결가능한 두 번째 재료와 이 재료에 적합한 가소성/결합제의 혼합물로 구성된 다수의 두 번째 형체를 제조하는 단계 ;

(c) 상기 다수의 첫 번째와 두 번째 형체를 결합하여 그것의 결합체를 만들고 상기 다수의 첫 번째와 두 번째 형체를 결합체 전체에 실질적으로 균일하게 배열하는 단계 ;

(d) 결합된 형체를 다이에 통과시켜 원하는 형상의 층상형 압출 복합체 제품을 만드는 단계 및,

(e) 상기 층상형 압출 복합체 제품을 가열하여 내부의 입자형 또는 분말 재료를 소결하는 단계로 구성된다.

첨가하여, 본 발명은 소결되어 상기 언급한 층상형 압출 제품을 형성하는 예비(green) 제품과 이러한 예비 제품의 제조방법에 관한 것이다. 이 기술분야와 본 출원에 사용되는 '예비'라는 용어는 아직 소결상태로 가열되지 않은 소결가능 분말 또는 입자재료로 만들어진 형체 또는 단편을 말한다. 이 예비 제품은 가열하면 가소성 액체 또는 매개물이 증발 또는 휘발하여 건조되며, 또한 소결가능한 분말과 결합되어 있던 휘발성 유기용매 또는 분해되는 결합제가 없어져서, 적합한 가소성과 충분히 결합력이 생겨(예비 강도를 나타냄) 변형이나 다른 손상없이 조작할 수 있는 형체가 된다.

시험결과는 본 발명의 소결제품이 우수한 내열충격성을 나타냄을 보여준다. 내열충격성은 몇가지 요인의 결과인 것으로 믿어진다. 첫째로, 다수의 상이 존재함으로써 생기는 소결제품내 불연속의 존재가 균열 성장을 막고 하중을 완화시키는 것이다. 두 번째로, 미세 균열은 제품의 탄성계수를 낮춤으로서 세라믹 제품의 내열충격성을 증가시킨다. 본 발명 제품의 다른 상내의 재료들이 다른 열팽창률과 수축률을 가질

때 미세균열은 증가한다. 세 번째로, 층상형내에 복수의 상을 배열하면 각각의 상이 실제적으로 불연속이 된다.

본 발명의 층상형 압출 제품을 만드는 재료는 기계적 강도와 우수한 열적 성질을 나타낼 수 있는 잘 알려진 소결가능한 무기재료중의 하나가 될 것이다. 바람직한 실시양태로서의 재료는 세라믹이지만 또한 서멜, 금속, 유리와 유리-세라믹 재료에서 선택될 수 있다.

본 발명에 사용될 수 있는 적합한 소결가능 재료에 대한 참고 자료는 미국특허 제3,112,184호, 제3,444,925호, 제3,824,196호, 제3,885,977호, 제3,919,384, 제3,963,504, 제4,017,347호와 제4,582,677호등이다. 적합한 재료의 예는 보로-규화물, 소다-라임-규화물, 납-규화물, 알루미노-규화물, 알카린어스-규화물(alkaline earth silicates), 용융 실리카 등의 유리와, 알루미나, 알루미나-지르코니아, 토리아, 스피넬, 타이타니아, 우라니아, 희토산화물, 칼슘-알루미네이트, 실리마나이트, 뮬라이트, 마그네시아, 지르코니아 등의 세라믹 산화물과 코디어라이트, 스테타이트, 페타라이트, 스포듀민, 포스테라이트, 점토, 지르콘, 탈크, 포스레인을 포함하는 여러 가지 규화물과 실리콘 질화물, 실리콘 산화질화물, 알루미늄 질화물을 포함하는 여러 가지 질화물과 실리콘 탄화물, 보론 탄화물, 티타늄 탄화물, 지르코늄 탄화물 등을 포함하는 여러 가지 탄화물, 여러 붕화물, 여러 지르코네이트, 여러 타이타네이트, 여러 유리-세라믹과 이러한 재료를 결합한 혼합물이다.

소결가능한 재료는 또한 유리-세라믹이나 소결가능한 세라믹과 금속의 혼합물 즉 크롬과 알루미나의 혼합물에서 선택하여 서멜을 형성할 수 있다. 또한, 소결가능한 금속분말, 즉 Fe, Al, Cu, Ti, Zr, Ni, Cr, 스테인레스 스틸, 이것들의 여러 가지 다른 합금과 혼합물 또는 결합물도 적합하다. 소결되어 소결형체를 형성할 수 있는 금속분말의 다른 예의 참고자료는 미국특허 제4,649,003이다.

미국특허 제3,794,707호와 제4,673,658호에 나타난 바와 같이 소결가능 재료의 상 또는 층에 임의로 알루미나, 실리콘 질화물 또는 실리콘 탄화물 등의 강화 위스커, 탄소 화이버 등의 화이버를 포함시킬 수 있다.

본 발명에 사용된 소결가능 입자 또는 분말의 세라믹, 유리 또는 유리-세라믹 재료에도 결정내, 결정외, 미세균열을 일으키는 성분을 임의로 포함시킬 수 있다. 이러한 성분을 포함하고 그래서 본 발명에 사용될 세라믹 재료는 모두 I.M. Lachman에 의해 발표된 미국특허 제3,528,831호, 제3,549,400호와 제3,578,471호 등에 나타나 있다. 세라믹 재료에 대한 바람직한 미세균열제 또는 첨가제는 알루미늄 티타네이드이며, 이것은 보통 기본 세라믹 재료와 함께 고용체로서 세라믹 모체에 합체되어진다. 뮬라이트와 알루미늄 티타네이트 고용체는 미국특허 제4,483,944호에 Day 등에 의해 발표되었다. 상기 언급한 네 특허의 발표물은 여기에 참고 자료로 구체화되어 있다.

본 발명의 제품을 만드는 재료의 선택이 결정적인 것은 아니며, 상기 언급한 재료는 예증으로서 서술된 것이다. 상기 언급한 바와 같이, 층상형 상의 다른 재료들은 다른 열팽창률과 소결 수축 성질을 나타내어 미세균열을 증가시키는 것이 바람직하다. 당연히, 각층의 소결가능 재료가 제품내 불연속층의 본래 형태가 소멸한 정도로는 서로 반응하지 않는 것이 또한 바람직하다.

물론, 재료의 선택은 또한 본 제품의 의도하는 출원에 달려 있을 것이다. 예를 들면, 재료의 화학 저항성은 최종 제품이 어떤 화학 공정 출원시의 사용을 목적으로 할 때의 관계 사항이다. 즉, 실리콘 베이스 재료는 환원 가스를 사용하는 화학 공정에는 피해야 할 것이다.

본 제품내 각 층을 형성하는 소결가능 재료는 구성재료와 이 재료를 가소성 있는 덩어리로 결합시키는 첨가제를 혼합하여 주조가능한 형체로 각각 형성시킨다. 이 가소성/결합제는 이러한 목적을 위해 세라믹 기술 분야에서 통상 사용되는 잘 알려진 재료중의 어느 것이라도 가능하다. 적합한 가소성/결합제는 다음에 발표되어 있다.

소결전의 세라믹 공정, George Y. Onoda, Jr. L.L Hench John Wiley Sons의 뉴욕 출판물.

저압력 압출하의 몇가지 유기 결합제 그룹의 연구, 1946년 미국 세라믹학회 간행물(29), pp 129-132, C.C. Treischel E.W. Emrich 발표

세라믹 시스템에 사용하는 유기(일시적) 결합제, 1960년 1월, 세라믹 시대, (75) 1권, pp. 395, S. Levine 발표.

세라믹 시스템에 사용하는 일시적 유기 결합제, 1960년 2월, 세라믹 시대, (75) 2권, pp 25+, S. Levine 발표.

바람직한 결합제는 메틸 셀루로오즈, 폴리비닐 알콜 또는 실리콘 수지이다. 사용상 바람직한 실리콘 수지는 Weyer의 미국특허 제3,090,691호에 발표되어 있다. 가장 바람직한 결합제는 메틸 셀룰로오즈이며 도우 캐미컬 컴패티(Dow Chemical Company)의 Methocel K75로서 구입할 수 있다.

소결가능 입자 또는 분말 재료를 충분한 가소성/결합제와 각각 혼합되어 주형 가능한 덩어리를 형성시킨다. 일반적으로 소결가능한 입자 또는 분말 재료의 중량을 기초로 중량부 약 1-20%의 가소성/결합제가 사용된다. 전체 형체 중량을 기초로 중량부 약 1%까지의 스테라인산염 나트륨 등의 계면활성제 또는 광택제를 사용하여 혼합과 압출을 유리하게 할 수도 있다. 혼합단계는 습윤 또는 건조상태로 행할 수 있다. 리틀포드 혼합기에서 얻은 것과 같은 격렬한 혼합이 바람직하나 다른 종래의 혼합 기기도 또한 사용될 수 있다. 제조공정중의 어떤 지점, 대개는 건조 혼합후 액제, 바람직하게는 물을 첨가하는데 이는 가소제로서 작용한다. 가소성/결합제가 실리콘 수지일 때는 물과 함께 이소프로필 알콜 또는 등가의 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 가소제는 혼합 분쇄기 또는 다른 일반적 전단기기를 사용하여 얻는 것으로 한다.

소결가능 입자 또는 분말 재료의 가소성 덩어리는 막대형, 원판형, 구형, 원기둥형, 작은 알약형, 봉형,

띠형 또는 판형등 다수의 불연속 형태로 주조하거나 만들 수 있다. 이것은 일반적으로 압출 방법으로 행하지만 테이프 주조, 압축, 퍼그밀링, 슬립 캐스팅과 슬러리 여과 등도 또한 사용할 수 있다. 1963년 Thomson, J.J.가 발표한 요업 학회보, 42권, 9번, 480페이지의 얇은 세라믹의 형성과 참고자료인 미국특허 제2,966,719호, 제3,007,222호, 제3,444,925호의 발표물에 나와 있습니다. 소결가능한 첫 번째 재료의 형체(첫번째형체)를 소결이 가능한 두 번째 재료의 형체(두번째형체)와 결합한 다음 다이를 통하여 공압출에 적합한 결합제를 형성시켜 원하는 형상의 층상형 복합체 제품을 만들 수 있다. 소결가능한 첫 번째와 두 번째 재료의 형체는 결합제와 복합체 제품 전체를 통하여 실제적으로 균일하게 배열되어야 한다.

일반적으로 상기 형체중 하나 다른 것의 비율이 약 10 : 1, 3 : 1을 넘지 않는 것이 좋다. 상기 몸체중 하나와 다른 것의 비율이 1.2 : 1을 넘지 않는 것이 더욱 바람직하며, 상기 몸체중 하나와 다른 것의 비율이 약 1 : 1인 것이 더욱 바람직하다. 소결가능한 첫 번째와 두 번째 재료의 크기와 형상은 거의 같은 것이 바람직하다.

이렇게 형성된 복합체 제품은 소결가능한 첫 번째와 두 번째 재료가 전체에 실제적으로 균일하게 분포되고 내부에 서로 다른 상으로 존재하며, 그리고 희망함에 따라 복합체 제품이 다이를 통하여 압출되어 최종적으로 얻으려 하는 형상의 제품을 얻을 수 있다는 점에서 어떤 크기 또는 형상으로도 될 수 있다. 또한 복합체 제품의 제조방법은 이 기준이 실질적으로 적용되는 모든 수단으로도 가능하다. 예를들면, 소결가능한 첫 번째와 두 번째 형체는 결합하여 소세지형, 원형, 봉형, 원판형등 형태의 복합체 제품으로 주형할 수 있으며 이것은 그 다음 최종 단일형태로 압출된다.

제2c도는 소결가능한 봉형과 원판형 첫 번째와 두 번째 재료의 형체(1),(2)를 각각 나타낸다. 이 형체들을 곧바로 원통형 압출체 내부에서 혼합하여 제2a도에 나타난 바와 같이 즉시 압출할 수 있는 결합제를 생성시키는 것이 가능하며, 또 바람직하다.

제2d도와 제2e도는 얼마나 다른 형태로 원통형 압출체내에서 기하적 결합제를 만들 수 있는지를 나타낸다. 제2d도는 소결가능한 첫째와 둘째 재료(1),(2)의 막대형, 구형 또는 덩어리가 어떻게 결합하여 원통형 압출체(3)내에서, 축방향으로 인접한 원주에 적층하며 압출후 층상형 복합체 제품이 생기는가를 보여준다. 제2e도는 원판 또는 판(1),(2)가 원통형 압출체(3)내에 층을 이루는 방법과 그렇게하여 원판의 판이 압출체의 배열 방향에 수직이 되는 것을 보여준다. 배열된 방향의 적층방법에 의해 층상형 압출 형태로 제조되며, 특히 얇은 층이 사용되는 경우 그러하다.

본 발명의 바람직한 실시양태로서, 소결가능한 첫 번째와 두 번째 재료의 가소성 덩이라는 다이를 통하여 각각 압출되어 연속적 형태, 바람직하게는 단면이 직사각형, 육각형, 또는 원인 형태를 이루게 된다. 그 각 소결가능 재료에 있어 형태와 크기는 모두 같은 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 가소성 소결가능 재료가 거의 4㎜ 두께와 32㎜ 폭의 띠로서 압출되는 것이다.

압출된 복합체 형체는 주형 성분을 배열 방향 또는 세로방향으로 결합시켜 형성된다. 가장 바람직하게는 띠가 실제적으로 평행하도록 실행하는 것이다. 결합제 전체에 압출된 형체가 실제적으로 균일하게 분포되도록 설치한다. 예를들면, 제2a도는 원통형 압출체(3)내에 세로방향으로 조립시킨 그 상의 재료의 띠형 결합제 단면을 나타낸 것이다. 소결가능한 첫째와 두 번째 재료의 형체(1)과 (2) 각각은 결합제 전체에 균일하게 분포된다.

이렇게 결합된 복합체는 바람직하게는 그다음 막대 다이를 통하여 한 번 이상 압출시켜 단면적을 줄이고 내부 두상의 분포에 영향을 미치도록 한다. 재압출전 다이머리 또는 원통형 압출체(3)내의 복합체 형체의 전형적인 분포는 제2b도에 나타나 있다. 압출된 제품내의 상의 분포, 즉 각층의 상대적 두께는 형성된 압출체의 숫자에 의해서 뿐만아니라 복합체 형성에 사용된 첫 번째와 두 번째 형체의 초기 크기에 의해서도 조절할 수 있다. 압출체는 다이내에서 형성되어 본래의 성분 띠중의 하나와 유사하도록 복합체 자체 횡단면적의 크기를 감소시키는 형태로 하는 것이 유리하다.

궁극적으로, 이 복합체는 다이를 통해 압출되어 원하는 형상의 최종 제품을 형성한다. 본 발명의 실시양태중의 하나는 이렇게 압출된 제품이 실제적으로 평행한 또는 입구 끝면 사이에 연결되어 있는 통로를 갖는 벌집형 형체 또는 다수의 채널 단일체인 것이다. 예를들면, 전형적인 벌집형 단일체는 벽두께가 7㎜일 때, 제곱인치당 400제곱을 가지며, 다른 예로서 벽두께가 20㎜일 때 제곱인치당 200제곱의 단면을 갖는 것이다.

제3도는 상기 언급한 바와 같은 복합체의 압출에 의해 형성시킨 벌집 단일체의 부분 확대도이다. 소결가능한 첫 번째 재료의 (1b)층에 소결가능한 두 번째 재료의 (2b)층이 흩어져 있고 이러한 두층은 제품 전체에 실제적으로 균일하게 배치되며 둘다 실제적으로 불연속적이다. 이것은 압출에 의해 제조되고 미국특허 제4,631,268호에 발표된 압출된 단일체 촉매 지지대와 대조되는 점이다. 그곳에 발표된 제품은 상기 서술한 방법과 유사한 압출 방법으로 제조되지만 그 압출을 행함으로써 층상형 상을 형성하기 보다는 소결가능 재료의 하나인 촉매 지지상이 소결가능한 두 번째 재료내에 박혀있는 형태이며, 이렇게 형성된 세라믹은 실제적으로 연속적인 모체상이 된다.

비록 상기의 서술이 두 소결가능 재료의 분리된 상을 갖는 제품 제조에 한정되어 있지만 본 발명이 이것에 한정되어 있는 것은 아니다. 3 이상의 소결가능 재료도 상기 서술된 일반적 방법에 따라 결합되어 본 발명에 따라 층상형 압출 제품을 형성할 수 있다. 모든 경우에 다양한 소결가능 재료가 최종제품 전체에 실제적으로 균일하게 분포되는 것이 바람직하다.

압출된 형태는 그 다음 입자 또는 분말형 재료를 소결시키기에 충분한 시간동안 어떤 온도로 가열된다. 임의로, 이 가열/소결 과정은 약 100-120℃로 건조시키는 과정후에 행해진다. 그 다음 일시적 결합제를 250-500℃ 범위에서 제거시킨다. 가열/소결 과정은, 실리콘 수지가 세라믹 모체에 결합제로 사용될 경우는 500℃ 정도의 낮은 온도로서도 충분하지만 일반적으로 약 800℃에서 진행된다. 최대 소성 온도는 구성물내의 성분의 녹는점에 의해 제한된다.

후술하는 실시예에는 본 발명의 여러 측면이 실행되지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 이 실시예는, 다음의 것을 사용하여 얻은 시험결과들이다.

유연강도-ASTM 시험 제C-158-84번

열팽창율-ASTM 시험 제E831-81번

탄성계수-ASTM 시험 제C326-82번

체적밀도-봉의 물리적 규모를 측정한 부피와 건조질량을 측정하여 최종 계산된 체적밀도.

실시예

표 1에 나타난 바와 같은 재료를 사용하여 본 발명에 따라 5층상형 압출 제품을 만든다. 각 실시예에서는 같은 양의 A와 B성분을 사용하여 압출 제품을 제조한다.

[표 1]

실시예	성분 A	성분 B
1	62.9% 알루미나 37.1% 탄산칼슘	96.0% 알루미나 2.7% 망간 1.3% 티타니아
2	100% 알루미나*	77.0% 알루미나 19.0% 지르코니아 2.7% 탄산망간 1.3% 티타니아
3	50.0% 알루미나 40.0% 하소 점토 10.0% 카오린 점토	96.0% 알루미나 2.7% 탄산망간 1.8% 티타니아
4	50.0% 알루미나 40.0% 하소 점토 10.0% 카오린 점토	87.0% 알루미나 9.0% 지르코니아 2.7% 탄산망간 1.3% 티타니아
5	50.0% 알루미나 40.0% 하소 점토 10.0% 카오린 점토	77.0% 알루미나 19.0% 지르코니아 2.7% 탄산망간 1.3% 티타니아

* 알코아 T-61-325 메시 ; 그 외 모든 알루미나 Alcan C-701 RGE

베이커 시약 칼슘 카보네이트

피셔 망간 카보네이트

베이터 시약 티나니아

지르코니아 A-그레인 지르코니아

죠지아-카오린 Glomax-LL 하소 카오린 점토

죠지아-카오린 Hydrite-MP 카오린 점도

각 실시예에서, 건조 분말은 모델 M5G 리들 포드 건조 혼합기내에서 3분간 혼합시켰다. 모델 M5G는 입자크기를 변화시키거나 마찰에 의한 배치 온도를 높이지 않고 전체적으로 혼합시키는, 쟁기같은 기구가 배열된 혼합기이다. 메틸 셀루오즈(Dow K75, 실시예 1,2에 4%, 실시예 3,4와 5에 6%), 일시적 결합제와 실시여 1,2의 1% 스테아린산 나트륨 광택제를 다른 재료와 혼합하였다.

모든 성분은 랜캐스터(Lancaster) 역류 배치 혼합기 형태의 PC를 사용하여 분쇄한다. 이 과정중 물을 가하는데 모든 배치는 재료의 우수한 가소성과 균일성을 나타내도록 15 내지 20분간 분쇄하였다. 분쇄한 후, 연속형 배치는 다소 유연하고 가소성 있는 작은 조각 내지 작고 평평한 척(chunk) 등의 형태를 나타내었다.

표본의 압출은 원통 지름이 2.626'' 이고 최대 수압력이 2500psi인 20톤 왈코(Wahlco) 압출기로 행하였다. 이는 4mm 두께와 32mm 폭(0.157'' × 1.25'')을 갖는 띠형태의 압출형 두분리 성분을 포함하였다. 그다음 이 띠를 압출기 원통내에서 교대로 적층하였으며 5.2mm 봉(0.205'' 지름)의 중간 형태로서 압착하였다. 계속 압출하여 이 층상형을 희망 두께로 감소시켰다. 이 연구를 위해 압출시킨 형태는 소성수축, 굴곡강도, 축방향 열팽창, 수은 기공율과 하셀만 열충격 심험을 하기 위한 8mm 봉을 포함하였다. 탄성계수 측정을 위해 5mm×15mm 봉을 포함하며 ; 연구실 열충격 시험과 평가를 위해 1'' 지름, 400부분/인치의 벌집 모양을 포함한다.

모든 표본을 증기같은 대기중에 3일간 100C 로 건조시키고, 여러 지정온도로 빅클레이(Bickley) 가스-공기로에서 소성한다.

실시예 1과 2의 시험

실시예 1과 2의 층상형 제품의 각 성분과 층상형 제품 자체에 대한 수축률, 강도와 열팽창률등 물리적 성질 결과가 표 2에 나타나 있다.

[표 2]

소성온도. ℃ 6시간		% 수축률	굴곡강도 psi	열팽창률*
실시예 1	1500	−4.4	1770	62.4
	1600	−2.5	1810	64.5
	1650	−1.7	2600	64.6
성분 A	1500	4.5	5020	55.8
	1600			
	1650	16.1		22.6**
성분 B	1500			
	1600	17.1	19700	
	1650	17.2	15300	80
실시예 2	1400			
	1500	11.9	11300	80.5
	1600	12.3	6050	81.0
	1650	12.5	7000	80.5
성분 A	1400	1.6	3400	
	1500	4.2	8000	
	1600	6.4	10000	80
성분 B	1400	15.7	15200	81.4
	1500	17.1	6200	79.4
	1600	16.9	4300	80.0
	1650	16.7	3600	78.1

* in./in./C,(25℃-1000C)

** 표본 @1650C 녹기 시작.

표 2의 자료는, 실시예 1의 층상형 칼슘-알루미네이트의 경우, 소성 수축율은 실제적으로 팽창한 것이며(+2.3%, 1600C) 저강도를 나타낸다(180psi, 1600C). 실시예 2에서, 알루미나와 지르코니아를 혼합한 층상형 압출 복합체는 고강도를 가지나(6000psi, 1600C) 또한 배열 방향으로 높은 열팽창율을 나타낸다(81.0×10, 1600℃).

실시예 1과 2의 표본은 또한 하셀만 시험을하여 내열충격성을 시험하였다. 시험을 위해 미리 6시간동안 1600C로 소성한 표본들을 선택하였다. 시험 표본의 크기는 지름 1/4'' ×길이 4'' 이고 200C-1000C 급냉 온도범위에서 100C씩 증가하면서 시험하였다. 각각의 급냉 온도에서 4개의 막대를 사용하였으며 계속되는 각 온도에는 새로운 막대의 세트를 사용하였다. 표본들을 15분간 각 온도에 유지시킨후 찬물에서 급냉시킨다. 시험한 봉들은 그다음 건조시키고 실온 파열계수를 측정한다. 열충격시험 표본의 강도 결과가 제4도에 나타나 있다. 이 자료들이 나타내듯이 실시예 2의 재료는 그것의 안정한 균열확장으로 인해 우수한 내열충격성을 나타낸다. 실시예 1의 재료는 매우 약하고 덜 안정한 것을 보여준다.

실시예 3,4와 5의 시험

실시예 3,4,5의 층상 제품의 각 성분과 층상 제품 자체에 대한 수축율, 강도와 열팽창율 등의 물리적 성질이 표 3에 나타나 있다.

[표 3]

소성온도, ℃ 6시간		% 수축률	굴곡강도 psi	열팽창률*
실시예 3	1400	4.8	6970	73.4
	1500	9.6	8100	68.2
	1600	15.0	15000	63.9
	1650	15.4	16733	70.0
성분 A	1400	5.0	6890	59.5
	1500	3.7	5530	49.2
	1600	6.3	7670	46.3
	1650	10.2	11000	46.3
성분 B	1600	17.1	19700	
	1650	17.2	15300	80
실시예 4	1400	4.9	7210	69.6
	1500	10.8	12100	67.8
	1600	14.5	18600	64.5
	1650	14.5	17350	62.0
성분 A**				
성분 B	1600	17.4	4560	
	1650	16.7	2800	80
실시예 5	1400	4.7	8660	69.7
	1500	10.6	14800	60.7
	1600	13.7	27400	64.3
	1650	14.0	22900	65.5
성분 A**				
성분 B	1400	15.7	15200	81.4
	1500	17.1	6170	79.4
	1600	16.9	4250	80.0
	1650	16.4	3640	78.1

* in./in./C,(25C-1000C)

** 실시예 3의 A성분과 같음

배열 방향 열팽창률은 세 실시예 모두의 모든 성분에 대해 1000C 에서 60-70×10 범위에 있었다. 1500C 와 1650C 에서 소성된 실시예 3-5의 뮬라이트 압출 층상형의 층상형 층들은 제품의 현미경 사진에 나타나듯이 현저히 구별된다.

소성된 상태(1600C) 파열계수를 실시예 3-5의 제품에 대해 측정하였다. 이 결과가 표 4에 나타나 있으며 이는 지르코니아의 비율이 증가함에 따라 강도가 증가함을 보여준다.

[표 4]

실시예	실온. MOR, psi	% ZrO_2
3	1500	0
4	18600	9
5	27400	19

탄성계수 측정은 실시예 2-5의 조성에 대한 소성된 봉(두께 0.110'' × 폭 0.475'' ×길이 5.0'')에 하였고 실시예 1의 성분은 너무 약하여 시험하지 못하였다. 표 5의 결과는 다소 낮은 값을 나타내어 미세균열이 발생하였음을 보여준다 미세균열이 없다면 실시예 5의 표본들은 실온 탄성계수값이 40×10psi 이상의 값을 나타내었을 것이다. 이 결과는 또한 뮬라이트-알루미나 계열(실시예 3-5)에 있어 지르코니아 양이 증가함에 따라 탄성계수가 점차적으로 감소하며 알루미나 층상 표본에 있어서는 매우 낮다. 지르코니아 양의 증가는 미세균열을 증가시키며 그 결과로 탄성계수가 감소하는 것으로 인정되어진다.

[표 5]

실시예	탄성계수, psi	용적밀도, g/cm^3
2	11.81	3.661
3	26.26	3.018
4	23.62	3.112
5	22.95	3.103

하셀만 열충격 시험을 1500C 와 1650C 에서 각각 6시간 소성한 실시예 3-5의 층상형 압출 막대에 행하였다. 이 결과는 제5,6,7도에 도시되어 있고 1500C 와 1650C 소성간의 차이가 명백히 나타난다. 시험 급냉 온도의 낮은쪽(200C -400C)에서는 우수한 강도가 유지되고 그후 급냉 온도를 증가시키면 강도는 일반적으로 감소한다. 강도의 감소가 실제적으로 하셀만 열충격 시험의 범위를 넘는다 하더라도, 그 결과는 급격한 균열 확장시 보다 안정된 값을 나타낸다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

적어도 소결된 첫 번째와 두 번째 재료의 불연속 다수층으로 이루어진 소결되었거나 소결가능한 층상형 압출체를 포함하며, 상기 소결된 첫 번째와 두 번째 재료는 서로 상이하고 소결가능 또는 고강도 재료로 소결된 입자 또는 분말형 재료에서 선택되며, 상기 소결가능 또는 소결된 첫 번째와 두 번째 재료의 각층이 실제적으로 전체 압출체에 균일하게 배열되어 있는 것을 특징으로 하는 고강도 제품.

청구항 2

제1항에 있어서, 소결된 첫 번째 또는 두 번째 재료중의 하나에 대한 나머지 하나의 비율이 약 1.2:1을 넘지 않는 것을 특징으로 하는 고강도 제품.

청구항 3

제2항에 있어서, 소결된 첫 번째 또는 두 번째 재료중의 하나에 대한 나머지 하나의 비율이 약 1:1인 것을 특징으로 하는 고강도 제품.

청구항 4

제1항에 있어서, 소결된 첫 번째 또는 두 번째 재료가 세라믹, 유리-세라믹, 유리, 서멜, 금속과 이들의 혼합물 및 결합물로 구성된 그룹에서 독립적으로 선택되는 것을 특징으로 하는 고강도 제품.

청구항 5

제4항에 있어서, 소결된 첫 번째 및 두 번째 재료가 서로 상이한 소성 수축율을 갖는 것을 특징으로 한는 고강도 제품.

청구항 6

(a) 소결가능한 첫 번째 재료와 이 재료에 대한 가소성/결합제의 혼합물을 포함하는 다수의 첫 번째 형체를 제조하는 단계; (b) 소결가능한 두 번째 재료와 이 재료에 대한 가소성/결합체의 혼합물을 포함하는 다수의 두 번째 형체를 제조하는 단계; (c) 다수의 첫 번째와 두 번째 형체가 결합제 전체에 실제적으로 균일하게 분포되도록 다수의 첫 번째와 두 번째 형체를 제조하는 단계 및, (d) 결합된 형체를 다이에 통과시켜 원하는 형상의 소결가능한 층상형 압출 복합 제품을 만드는 단계;를 포함하여 제1-5항중 어느 한 항의 소결가능 또는 소결된 층상형 압출 제품을 제조하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 소결가능한 층상형 압출 제품 복수개를 결합시키고 다이를 통과시킴으로서 재압출하여 원하는 형상의 2차 소결가능한 층상형 압출 복합체 제품을 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

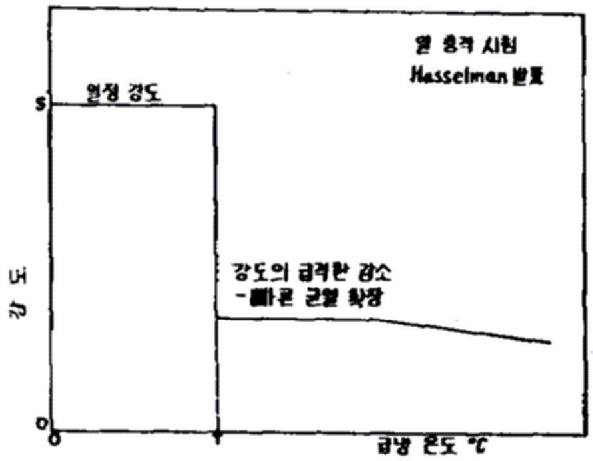
제7항에 있어서, 재압출 단계가 반복되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

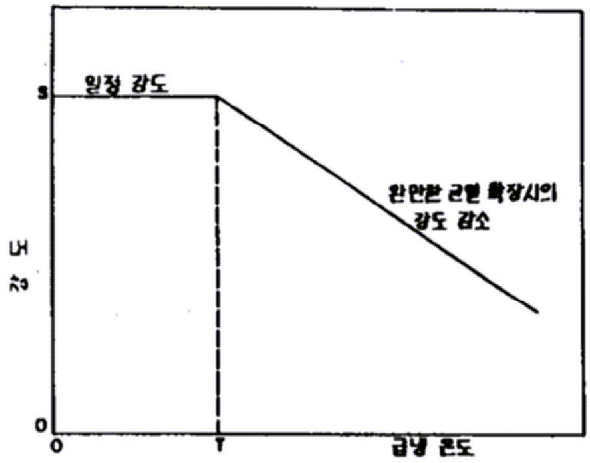
제8항에 있어서, 소결가능한 층상형 압출 제품을 소성하여 고강도 제품을 만드는 방법.

도면

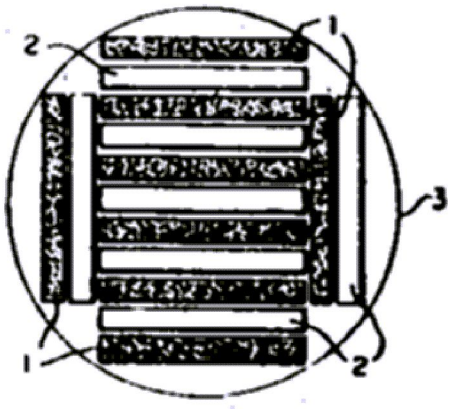
도면1a


열 충격 시험
Hasselman 방법
일정 강도
S
강도의 급격한 감소
-빠른 균열 확장
강 도
0
T
급냉 온도 °C

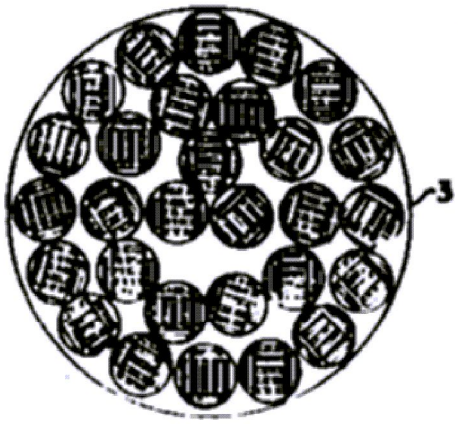
도면1b


S
일정 강도
완만한 균열 확장시의
강도 감소
강 도
0
T
급냉 온도

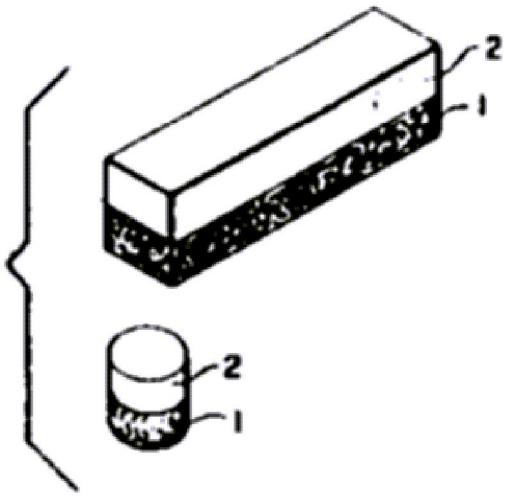
도면2a



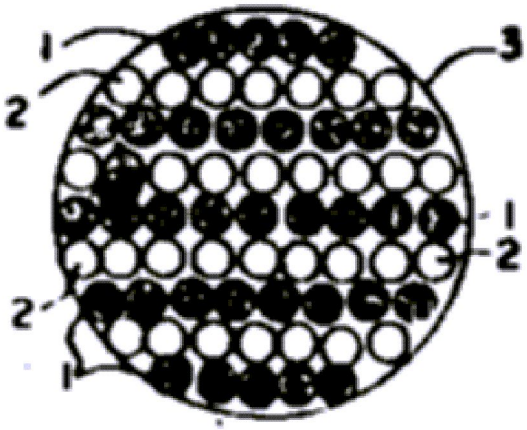
도면2b



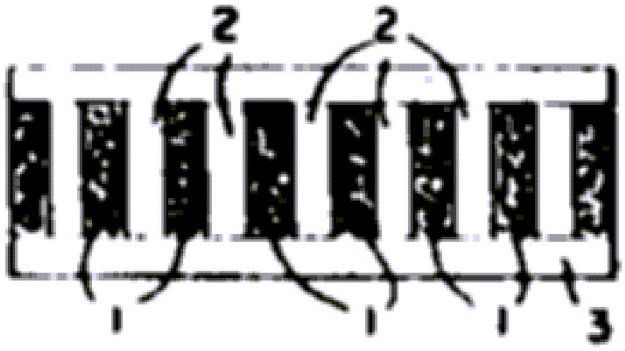
도면2c



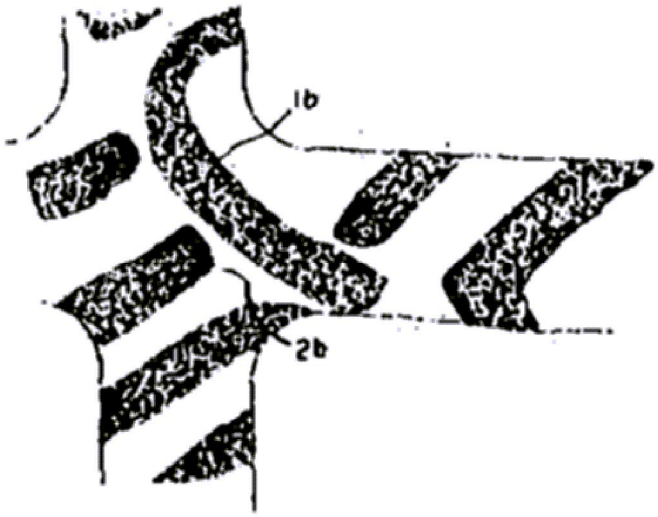
도면2d



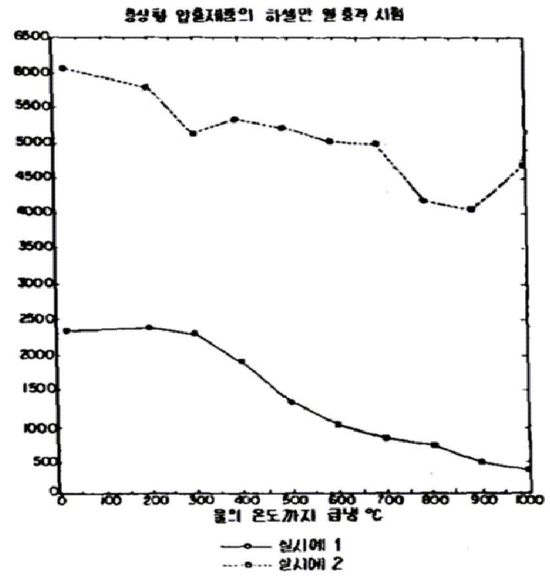
도면2e



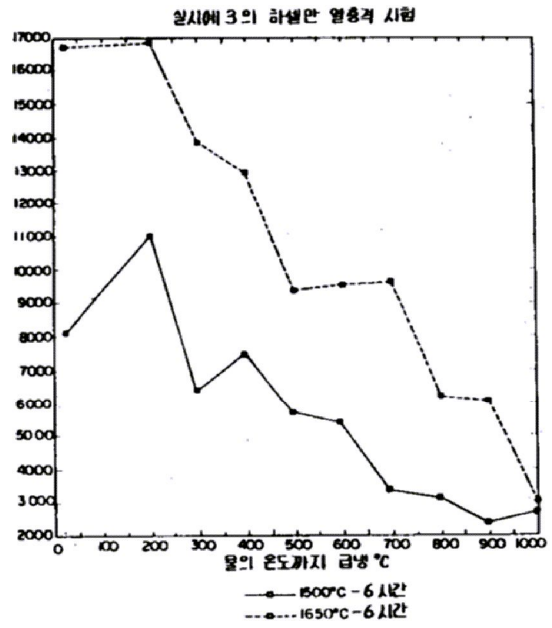
도면3



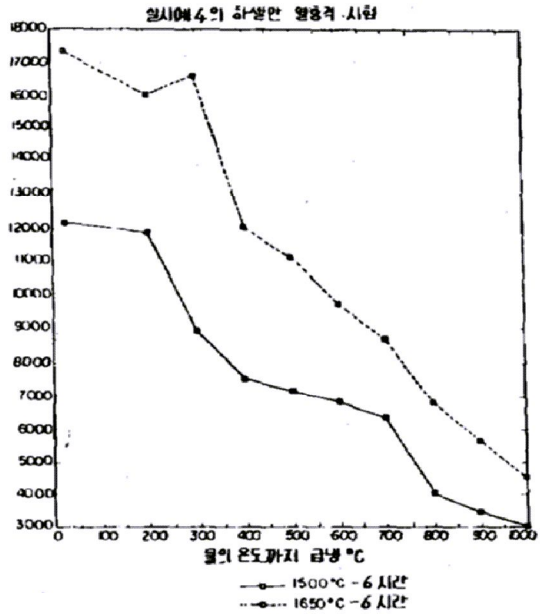
도면4


물의 온도까지 급냉 ℃
실시예 1
실시예 2

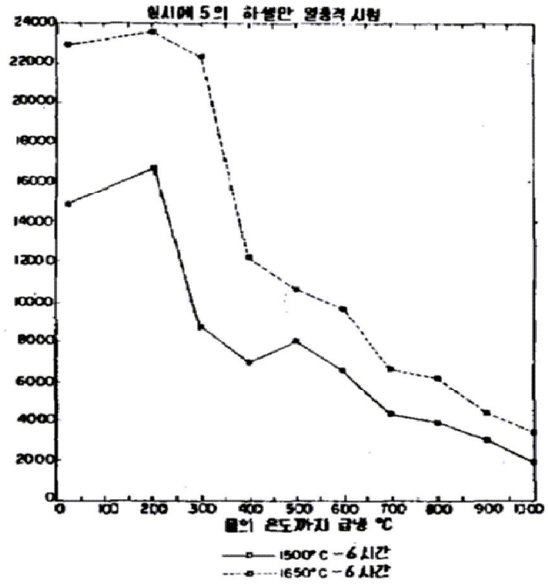
도면5


실시예 3의 하셀만 열충격 시험
물의 온도까지 급냉 ℃
1500℃ - 6 시간
1650℃ - 6 시간

도면6


실시예 4의 하셀만 열충격 시험
18000
17000
16000
15000
14000
13000
12000
11000
10000
9000
8000
7000
6000
5000
4000
3000
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
물의 온도까지 급냉 °C
1500°C - 6 시간
1650°C - 6 시간

도면7


실시예 5의 하셀만 열충격 시험
24000
22000
20000
18000
16000
14000
12000
10000
8000
6000
4000
2000
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
물의 온도까지 급냉 °C
1500°C - 6 시간
1650°C - 6 시간