

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵

C04B 35/10

C04B 35/64

(45) 공고일자 1990년01월 18일

(11) 공고번호 특 1990-0000036

(21) 출원번호	특 1985-0004787	(65) 공개번호	특 1986-0001028
(22) 출원일자	1985년07월04일	(43) 공개일자	1986년02월22일
(30) 우선권주장	59-148877 1984년07월 18일	일본 (JP)	
(71) 출원인	가와사끼 세이데쓰 가부시끼가이샤	야기 야수히로	
	일본국 효오고겐 고오베시 주오오구 기따혼마찌 1쵸메 1반 28고		

(72) 발명자	구마가이 마사토		
	일본국 지바켄 지바시 가와사끼쵸 1반지 가와사끼세이데쓰 가부시끼가이샤 지바세이데쓰쇼 나이		
	게어리 엘. 메싱		
	미합중국 펜실바니아 16802 스테이트 컬리지 웨스트 포스터 애브뉴 814		
(74) 대리인	김석중		

심사관 : 최익하 (특허공보 제1721호)

(54) 세라믹 소결체 및 세라믹체의 소결방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

세라믹 소결체 및 세라믹체의 소결방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 베마이트 - α -알루미나에 있어서 소결밀도와 소결온도와의 관계를 나타낸 그래프이다.

제2도는 소결밀도와 α -알루미나 첨가량의 관계를 나타낸 그래프이다.

제3도는 에너지비스-루틸에 있어서 소결밀도와 소결온도와의 관계를 나타낸 그래프이다.

제4도는 소결밀도와 루틸 첨가량의 관계를 나타낸 그래프이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 입자크기가 균일하고 작은 치밀한 세라믹 소결체 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 특히 본 발명은 엔지니어링 세라믹 및 일렉트로닉 세라믹과 같은 여러 형태의 고성능 세라믹 소결체 및 이러한 세라믹체의 소결방법에 관한 것이다.

최근에는 에너지보존, 정보처리 및 생명과학과 같은 여러분야에 있어서 급속한 기술혁신이 이루어지고 있는데, 이에 따라 기술의 근간을 이루는 특히 세라믹과 같은 물질이 우수하고 성능이 높은 물질이 요구되고 있다. 그리고 새롭고 탁월한 특성 및 기능을 지닌 물질의 개발요구가 또한 고조되고 있다. 이러한 요구들중에서도 비교적 낮은 온도에서 신뢰성이 높은 치밀하고 균일한 미세입자의 세라믹을 제조하는 것이 특히 중요하다.

위와 같은 요구를 기준으로 한 세라믹 분야에 있어서 수많은 기술적 및 과학적 진보를 달성하였는데, 이들 중 대표적인 예를 들어 보면 순도가 높은 비응결 미세분말을 저온에서 제조하고, 콜로이드알프로세스로 이들 분말을 응고시킨 다음, 이를 저온에서 소결시키는 방법이 많은 연구 기관에서 연구되었다.

이러한 방법은 불균일성, 입자조립화 및 낮은 신뢰성과 같은 통상의 방법에서 나타나는 문제점을 피할 수 있는 가능성이 있고, 또한 에너지 보존의 이유로 인하여 매우 흥미를 끌고 있다.

그렇지만 이러한 방법에 있어서 야기된 문제점으로는 세라믹 분말의 제온제법에 있어서 최종 소결체

의 상과는 판이한 준안정적상의 분말이 형성된다는 점이다.

예를 들면 산화 알루미늄과 알파 알루미나(대기압하에서 열역학적으로 안정한 산화 알루미늄의 상-저온 합성법은 보고된바 없음)를 저온에서 합성하면 무정형이나 결정형의 수산화 알루미늄이 보통 얻어진다. 일반적으로 TiO_2 와 ZrO_2 의 저온 합성은 무정형 또는 준안정한 결정상이 형성된다.

비록 준안정상의 분말을 적절한 열처리법으로써 안정상으로 전환시키는 것이 어렵지는 않지만, 열처리시 많은 에너지의 소모, 가공의 복잡성 및 분말특성의 저하(의외적인 입자성장, 응집 등)와 같은 문제점이 발생하게 된다.

반면에 열처리 없이 소결 세라믹용 출발물질로서 준안정상 분말 을 사용한다면 상변태(준안정상에서 안정상으로)시 소결체 내에서 해로운 미세구조의 변화가 일어나게 된다.

이러한 미세구조의 변화는 급속한 입자성장 그리고 입자 내부의 밀폐기공의 형성에 의해 수반된다.

결과적으로 이러한 상변태는 스며든 기공과 조입자를 지닌 불균일한 소결체가 형성되는 원인이 된다.

또한 치밀체를 얻기 위해서는 보다 높은 온도가 필요하다.

이러한 단점은 출발물질로서 저온에서 제조한 미세분말을 사용할시 치밀화 공정중 소결체내에서 밀폐기공을 남기는 가스 및 흡착수에 의해 더욱 과대해 진다.

위에 기술한 문제점으로 인하여, 저온에서 제조한 미세분말을 사용하는 방법으로는 성능이 우수하고 신뢰성이 높은 넓은 범위의 세라믹을 제공하는 잠재적인 능력을 달성하지 못했다.

본 발명의 목적은 특성이 우수한 세라믹 소결체를 제공하는데 있다.

이러한 본 발명에 따른 세라믹 소결체는 최종 소결체의 최소한 한 종류의 전구체 및 준안정상 물질인 제1물질 ; 및 제1물질에서 유도되며 제1물질에 입자수를 기준으로 하여 0.1 내지 100%의 첨가량으로서 가해질 첨가제의 역할을 하는 제2물질로 이루어져 있다.

제2물질은 최종체를 소결하기전에 제1물질에 가하며, 제2물질은 제1물질을 가열하여 얻는다.

제1물질은 베마이트이고 제2물질은 α -알루미나인데, α -알루미나는 베마이트에 입자수를 기준으로 하여 대략 3%정도 가한다.

한편 제1물질은 에너테이스이고 제2물질은 루틸일 수 있는데 루틸은 에너테이스에 입자수를 기준으로 하여 대략 3%정도 가한다.

본 발명의 또 다른 목적은 탁월한 성능과 높은 신뢰성을 주는 세라믹 소결체를 제조하기 위한 세라믹체의 소결법을 제공하는데 있다.

본 발명에 따른 세라믹체의 소결법은 최종 소결체의 최소한 한 종류의 전구체 및 준안정상 물질로 이루어진 제1물질을 제조하고 ; 여기에 제1물질에서 유도된 제2물질을 입자수를 기준으로 하여 0.1 내지 100%가하고 ; 제1 및 제2물질의 혼합물을 소결하는 단계로 이루어진다.

본 발명에 따른 소결법은 또한 제1물질을 가열하여 제2물질을 제조하는 단계가 추가로 포함된다.

여기서 제1물질은 베마이트이며, 제2물질은 α -알루미나 이다. 베마이트는 겔 상태로 제공된다.

또한 본 발명에 따른 소결법은 각 물질들의 pH를 3까지 조정함으로써 이들 각각의 콜로이드질 수성 분산액을 제조하는 단계가 추가로 포함된다.

α -알루미나는 베마이트에 입자수를 기준으로 하여 대략 3%정도 가한다.

한편 제1물질은 에너테이스이고 제2물질은 루틸일 수 있다.

이때 루틸은 에너테이스에 입자수를 기준으로 하여 대략 3%정도 가한다.

그리고 또한 본 발명에 따른 소결법은 각 물질들의 pH를 3까지 조정하여 이들 각각의 콜로이드질 수성 분산액을 제조하는 단계가 추가로 포함된다.

본 발명은 최종 소결체의 최소한 한종류의 전구체 및/또는 준안정상 물질(물질 A) 및 입자수를 기준으로 하여 0.1내지 100%정도 첨가량의 첨가제인 물질 B(위의 전구체 및/또는 준안정상 물질에서 유도)로부터 제조한 치밀한 세라믹 소결체에 관한 것이다.

본 발명의 이전에는 다상간의 상변태시 미세구조를 조절하는 것이 가장 심각한 문제점이었다.

이러한 상변태시 소결성을 저하시키고 불균일한 소결체를 제공하는 원인인 빠른 입자성장 및 밀폐기공의 형성은 세라믹 물질에 있어서 광범위하게 관찰되었다.

이러한 사실은 물질 B를 물질 A에 첨가하여 상변태시 미세구조를 현저하게 효과적으로 조절하는 본 발명에 의해 해결되었다. 또한 물질 B는 주로 이질상의 핵형성 부위로서의 역할을 하여 물질 A의 매트릭스 내에 더욱 안정한 상을 형성한다는 사실이 실험에 의해 확인되었다. 물질 B의 수많은 입자가 균일하게 분산하면 상변태시 더욱 안정한 상 태에서 미세입자가 동시에 형성되는 결과를 낳는다. 물질 B입자의 크기를 비록 좁은 범위로 한정할 필요는 없지만 상변태후 입자크기를 작게하고 소결성을 높게 유지하기 위해서는 보다 미세한 입자의 물질 B를 사용함이 바람직 하다. 물질 B의 입자는 물질 A의 매트릭스 내에 균일하게 분산시키는 것이 기본적인데, 물질 B의 양을 입자수를 기준으로 하여 0.1 내지 100%로 제한하는 이유는 다음과 같다 ; 첨가한 물질 B의 입자는 A매트릭스 내에서 이질상의 핵형성 부위의 역할을 하기 때문에 물질 A의 입자 약 1000개가 물질 B 0.1%정도의 물질 B의 첨가량과 함께 합체되어 더욱 안정한 상의 입자를 형성하는 것으로 판단된다.

이러한 판단은 수많은 실험에 의해 정확한 것으로 확인되었다. 즉 상변태후의 입자크기는 물질 B의 초기입자 크기 정도로 큰 10배로 된다. 입자 조립화시 수많은 기공이 입자내에 스며들어 치밀화 후에도 밀폐기공으로서 남게 된다. 그래서 미세구조의 엄밀한 조절은 0.1% 이하의 물질 B의 첨가량으로는 기대할 수 없다.

반면에 물질 B를 과량 가했을때, 소결체의 특성은 물질 B에 의해 강한 영향을 받지만 이러한 소결체는 본 발명과는 다르다.

본 발명의 주 목적은 출발물질로서 전구체 및/또는 준안정상 물질을 사용하여 균일한 미세구조를 지닌 소결체를 얻는데 있다. 여기서 첨가제의 양은 기술적 및 경제적인 면을 고려해 가능한한 적어야 한다. 그러므로 물질 B의 첨가량을 100% 이상으로 하는 것은 이질상의 핵형성 현상에 따라 미세구조를 조절하는 면에서 볼때 의미가 없다. 대부분의 경우 10% 이하의 첨가량이 미세구조를 조절하는데 충분함이 확인되었으며, 어떤 경우에는 많은 양의 첨가량으로는 소결성이 감소된다. 물질 B가 작용하는 메카니즘을 기준으로 하여 물질 B와 결정구조 및 격자상수가 유사한 물질을 물질 B에 대하여 효과적으로 사용할 수 있다.

[실시예 1]

본 실시예에서는 베마이트(A100H, 평균입경은 $0.05\mu\text{m}$) 및 α -알루미나($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 평균입경은 $0.1\mu\text{m}$)를 물질 A 및 B로 각각 사용한다.

본 실시예에서 제조한 8종류의 혼합물은 다음의 표 1에 나타나 있다. 응집물을 제거하기 위해서는 각 분말의 수성 콜로이드질 분산액을 pH를 3으로 조절한 다음 다음의 표 1에 나타난 바와 같은 여러 비율로 혼합한다.

소결밀도와 온도와의 관계는 3종류의 샘플에 대해 다음의 제1도에 나타나 있다. 1200°C 에서 100분간 소결한 후의 밀도는 알파-알루미나 첨가량에 대한 함수로서 나타나 있다. 소결성은 알파-알루미나의 첨가량에 따라 급격히 증가해 3%에서 최대점에 달한 다음, 점진적으로 하강한다. 알파-알루미나의 첨가 없이는 1600°C 이상에서 소결할시만 98%의 상대밀도를 얻었다. 그렇지만 수많은 밀폐기공이 입자내부에 형성되었으며, 평균 입자 크기는 $50\mu\text{m}$ 이상이였다. 0.05%의 첨가량으로서는 소결성이나 미세구조의 균일성도 현저히 증가하지 않았다. 반면에 0.1% 이상의 첨가량으로서는 소결성이 상당히 증가하였다.

한편 1200°C 에서 100분간 소결후 3%의 첨가로써 98%의 상대밀도를 달성 했다. 소결체의 평균 입자 크기는 $1\mu\text{m}$ 이하이었으며, 밀폐기공이 입자내부에 거의 없었다. 첨가량이 3% 이상인 샘플의 미세구조뿐 아니라 소결성이 첨가가 이루어지지 않은것 보다 우수할지라도 미세구조와 소결성에 관한 증가도는 첨가량이 늘어남에 따라 감소한다.

[표 1]

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
베마이트	100	100	100	100	100	100	100	0
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0	0.05	0.15	1.0	3.0	10	100	100

(입자수 %)

[실시예 2]

본 실시예에서는 물질 A로서 에너테이스(TiO_2 , 평균입경은 $0.05\mu\text{m}$)를 그리고 물질 B로서는 루틸(TiO_2 , 평균입경은 $0.1\mu\text{m}$)를 사용 한다.

여기서 제조한 8종류의 혼합물은 다음의 표 2에 나타나 있다.

각 분말의 콜로이드질 수성 분산액을 제조하고 실시예 1에서와 동일한 방법으로 혼합 한다. 소결밀도와 온도와의 관계는 3종류의 샘플에 대해 다음의 표 3에 나타나 있다. 900°C 에서 100분간 소결후의 밀도 또한 루틸 첨가량의 함수로서 제4도에 나타나 있다. 소결성은 루틸첨가량에 따라 급격히 증가해 3%에서 최대에 달하며 점진적으로 강해한다.

한편 소결성과 미세구조 모두는 0.1% 이상의 루틸 첨가량에서 현저히 증가한다.

이러한 경향은 위의 A100H-알파-알루미나의 것과 매우 유사하다.

[표 2]

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
에너테이스	100	100	100	100	100	100	100	0
루틸	0	0.1	0.3	2.0	5.0	10	100	100

(입자수 %)

(57) 청구의 범위

청구항 1

최종 소결체의 최소한 한 종류의 전구체 및 준안정상 물질인 제1물질 ; 및 상기의 제1물질에서 유도되고, 상기의 제1물질에 입자수를 기준으로 하여 0.1 내지 100%가할 첨가제 역할을 하는 제2물질로 이루어진 세라믹 소결체.

청구항 2

제1항에 있어서, 최종체를 소결하기 전에 제2물질을 제1물질에 가한 소결체.

청구항 3

제2항에 있어서, 제2물질을 제1물질의 가열해 의해 얻은 소결체.

청구항 4

제3항에 있어서, 제1물질이 베마이트이고, 제2물질이 α -알루미나인 소결체.

청구항 5

제4항에 있어서, α -알루미나를 베마이트에 입자수를 기준으로 하여 대략 3%가한 소결체.

청구항 6

제3항에 있어서, 제1물질이 에너테이스이고, 제2물질이 루틸인 소결체.

청구항 7

제6항에 있어서, 루틸을 에너테이스에 입자수를 기준해 대략 3%가한 소결체.

청구항 8

최종 소결체의 최소한 한 종류의 전구체 및 준안정상 물질인 제1물질을 준비하고 ; 제1물질에서 유도된 제2물질을 입자수를 기준해 0.1내지 100%정도 가하고 ; 제1물질과 제2물질의 혼합물을 소결하는 단계로 이루어진 세라믹체의 소결방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 제1물질의 가열에 의해 제2물질을 제조하는 단계가 추가로 포함되는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 제1물질이 베마이트이고, 제2물질이 α -알루미나인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 베마이트를 겔-상태로 제공하는 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 각 물질들의 pH를 3까지 조정하여 이들의 각각의 콜로이드 질 수성 분산액을 제조하는 단계가 추가로 포함되는 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, α -알루미나를 입자수를 기준해 대략 3%정도 베마이트에 가하는 방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 제1물질이 에너테이스이고, 제2물질이 루틸인 방법.

청구항 15

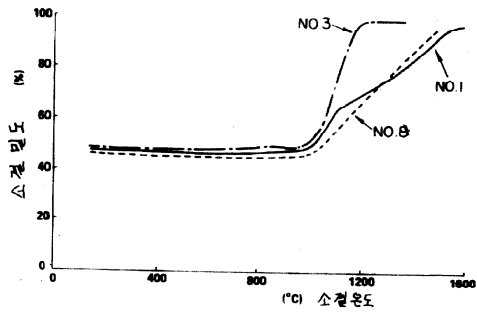
제14항에 있어서, 루틸을 입자수를 기준해 대략 3%정도 에너테이스에 가하는 방법.

청구항 16

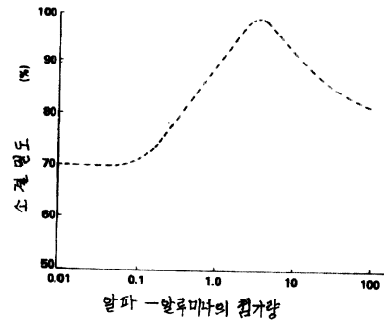
제14항에 있어서, 각 물질들의 pH를 3까지 조정하여 이들 각 물질들의 콜로이드질 수성 분산액을 제조하는 단계가 추가로 포함된 방법.

도면

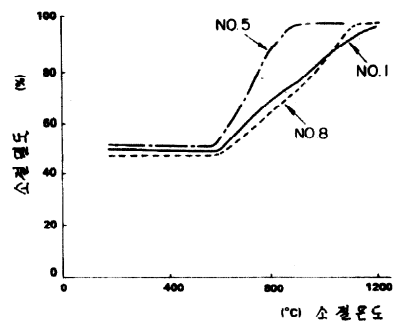
도면1



도면2



도면3



도면4

