



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월05일

(11) 등록번호 10-1815725

(24) 등록일자 2017년12월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 35/447 (2006.01) C03B 17/06 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7013693

(22) 출원일자(국제) 2011년10월25일

심사청구일자 2016년05월24일

(85) 번역문제출일자 2013년05월28일

(65) 공개번호 10-2014-0057470

(43) 공개일자 2014년05월13일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/057621

(87) 국제공개번호 WO 2012/058194

국제공개일자 2012년05월03일

(30) 우선권주장

61/408,071 2010년10월29일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

KR1020070112119 A*

US20090211299 A1*

KR1020100087338 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

코닝 인코포레이티드

미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트
플라자

(72) 발명자

란겐시에펜, 랄프 알프레드

미국, 뉴욕 14830, 코닝, 웰치 로드 10131

매킨토시, 조셉 제임스

미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 어렌 드라이
브 9609

티몬스, 트레이시 엘.

미국, 뉴욕 14814, 빅 플랫츠, 다우닝 스트리트
2897

(74) 대리인

청운특허법인

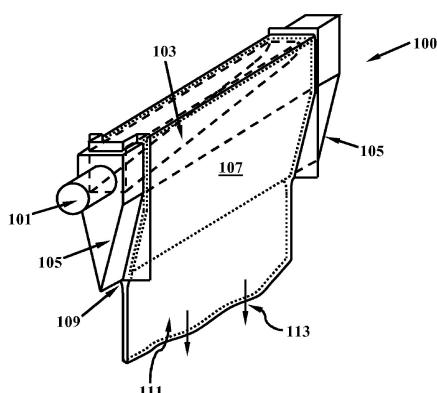
전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 문지희

(54) 발명의 명칭 큰 제노타임 세라믹 블럭 및 이의 건식 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 실질적으로 균질한 $(Y_2O_3)_x \cdot P_2O_5$ 로 필수적으로 이루어지며, 여기서 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 이고, 길이 LL, 너비 WW 및 높이 HH를 가지며, 부피 전체에 걸쳐 필수적으로 크랙이 없는 적어도 $8 \times 10^{-3} m^3$ 의 부피 VV, 표준 조건하에서 $Y_2O_3 \cdot P_2O_5$ 의 이론적 최대 밀도의 적어도 85%의 밀도, 및 6.89 MPa 및 1250°C에서 CR의 크리프 속도를 가지며, 여기서 $CR \leq 8.0 \times 10^{-6} \text{ hour}^{-1}$ 인 세라믹 블럭 및 이의 제조방법을 제공한다. 상기 방법은 출발 YPO₄-계 세라믹 물질이 무수 P_2O_5 와 건조한 Y_2O_3 분말을 반응시켜 합성되는 건식 공정을 활용한다.

대 표 도

명세서

청구범위

청구항 1

실질적으로 균질한 $(Y_2O_3)_x \cdot P_2O_5$ 로 필수적으로 이루어지며, 여기서 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 이고, 길이 LL, 너비 WW 및 높이 HH를 가지며, 부피 전체에 걸쳐 필수적으로 크랙이 없는 적어도 $8 \times 10^{-3} m^3$ 의 부피 VV, 표준 조건하에서 $Y_2O_3 \cdot P_2O_5$ 의 이론적 최대 밀도의 적어도 85%의 밀도, 및 6.89 MPa 및 1250°C에서 CR의 크리프 속도를 가지며, 여기서 $CR \leq 8.0 \times 10^{-6} \text{ hour}^{-1}$ 이고, [Zr]의 중량농도로 지르코늄을 포함하며, 여기서 $[Zr] \leq 50 \text{ ppm}$ 인 세라믹 블럭.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

$LL \geq 20 \text{ cm}$, $WW \geq 20 \text{ cm}$, 및 $HH \geq 20 \text{ cm}$ 인 것을 특징으로 하는 세라믹 블럭.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 세라믹 블럭은 [Ca]의 중량농도로 칼슘을 포함하고, 여기서 $[Ca] \leq 100 \text{ ppm}$ 인 것을 특징으로 하는 세라믹 블럭.

청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 세라믹 블럭은 [Al]의 중량농도로 알루미늄을 포함하고, 여기서 $[Al] \leq 60 \text{ ppm}$ 인 것을 특징으로 하는 세라믹 블럭.

청구항 6

청구항 1 또는 2에 있어서,

알칼리 금속이 필수적으로 없는 것을 특징으로 하는 세라믹 블럭.

청구항 7

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 세라믹 블럭은 [Ba]의 중량농도로 바륨을 포함하고, 여기서 $[Ba] \leq 100 \text{ ppm}$ 인 것을 특징으로 하는 세라믹 블럭.

청구항 8

청구항 1 또는 2에 있어서,
탄소가 필수적으로 없는 것을 특징으로 하는 세라믹 블럭.

청구항 9

세라믹 블럭의 제조방법으로서,

- (I) Y_2O_3 의 건조 분말 및 P_2O_5 의 건조 분말을 제공하는 단계;
- (II) 균일한 분말 혼합물을 얻기 위하여 Y_2O_3 의 분말 및 P_2O_5 의 분말을 혼합시키는 단계;
- (III) 단계 (II)에서 얻은 상기 분말 혼합물을 조성 $(\text{Y}_2\text{O}_3)_x \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 를 갖는 전구체 세라믹 물질을 얻기 위하여 제1로에서 소결시키는 단계;
- (IV) 단계 (III)에서 얻어진 상기 전구체 세라믹 물질을 다수의 입자를 얻기 위하여 분쇄시키는 단계;
- (V) 단계 (IV)에서 얻어진 다수의 입자와 유기 결합제를 균일하게 혼합시켜 상기 세라믹 블럭의 부피 VV보다 큰 부피를 갖는 제1 그린 몸체를 형성시키는 단계;
- (VI) 표준 조건하에서 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 의 이론적 최대 밀도의 적어도 60%의 표준 조건에서의 밀도를 갖는 제2 그린 몸체를 얻기 위하여, 단계 (V)에서 얻어진 제1 그린 몸체를 적어도 50 MPa의 압력에서 이소프레싱(isopressing) 단계; 및
- (VII) 적어도 1500°C의 온도로 제2로에서 제2 그린 몸체를 가열시키는 단계를 포함하며;

여기서 단계 (VII)는:

(VII.1) 50°C/시간을 초과하지 않는 평균 온도 상승 속도로 200°C로부터 1500°C까지 상기로의 온도를 증가시키는 단계; 및

(VII.2) 적어도 100 시간동안 1500°C 이상에서 상기로의 온도를 유지시키는 단계를 포함하며,

실질적으로 균질한 $(\text{Y}_2\text{O}_3)_x \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 로 필수적으로 이루어지며, 여기서 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 이고, 길이 LL, 너비 WW 및 높이 HH를 가지며, 부피 전체에 걸쳐 필수적으로 크랙이 없는 적어도 $8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 의 부피 VV, 표준 조건하에서 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 의 이론적 최대 밀도의 적어도 85%의 밀도, 및 6.89 MPa 및 1250°C에서 CR의 크리프 속도를 가지며, 여기서 $CR \leq 8.0 \times 10^{-6} \text{ hour}^{-1}$ 인 세라믹 블럭의 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

단계 (VI)에서, 상기 제2 그린 몸체는 표준 조건하에서 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 의 이론적 최대 밀도의 적어도 65%의 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 세라믹 블럭의 제조방법.

청구항 11

청구항 9 또는 10에 있어서,

상기 방법은 단계 (VII) 이후에:

(VIII) 상기 세라믹 블럭의 표면으로부터 1.0 cm 이내의 물질을 제거하는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 세라믹 블럭의 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

청구항 9에 있어서,

상기 제2 그린 몸체의 선형 수축 속도는 중력 벡터에 수직 방향으로 5%/시간 이하로 조절되는 것을 특징으로 하는 세라믹 블럭의 제조방법.

청구항 14

청구항 9 또는 10에 있어서,

단계 (III) 및 (VII)에서, 상기 제1 및 제2 로는 알칼리 금속이 필수적으로 없이 산화시키는 것을 특징으로 하는 세라믹 블럭의 제조방법.

청구항 15

청구항 9 또는 10에 있어서,

단계 (I), (II) 및 (V)에서, Al, Ba, Ca 및 Zr에 의한 오염은 회피되는 것을 특징으로 하는 세라믹 블럭의 제조방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2010년 10월 29일 출원된 미국 가 특허출원 제 61/408071호의 우선권을 주장하며, 상기 특허의 전체적인 내용은 참조로서 본 발명에 모두 포함된다.

[0002] 본 발명은 YPO₄-계 세라믹 물질 및 이러한 물질의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 상승된 온도에서 낮은 크리프 속도 (creep rate), 낮은 수준의 오염을 갖는 큰 YPO₄-계 세라믹 블럭 (ceramic blocks) 및 이러한 블럭의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은, 예를 들어, LCD 유리 기판용으로 적절한 유리 시트를 제조하는 오버플로우 다운-인발 공정 (overflow down-draw process)에 사용된 아이소파이프 (isopipes)를 만드는데 유용하다.

배경 기술

[0003] 융합 다운-인발 (Fusion down-draw)은 액정 디스플레이 (LCD) 유리 기판 및 다른 광전소자 (opto-electronic devices)로 사용하는데 적합한 얇은 유리 시트를 만들기 위해 U.S.A., New York, Corning, Corning Incorporated에 의해 개발된 최고의 정밀기술이다. 이러한 공정은 도 1에 개략적으로 도시되었다. 용융 유리의 스트림은 양 말단에 말단-캡 (end-caps) (105)을 가지며, 흄통에 결합된 유입관 (inlet pipe) (101)을 통해 루트 (root) (109)로 불리는 라인 (line)에서 통합되는 두 측면을 구비하는 아이소파이프로 불리는 형성 흄통 (trough) (103)으로 도입된다. 그 다음 상기 유리 용융물은 웨어 (weirs)로 불리는 상기 아이소파이프의 흄통의 양쪽 상부 표면을 넘치며, 두 개의 용융 유리 리본 (107)으로 상기 아이소파이프의 양면 표면을 따라 흘러내리고, 그 다음 단일 유리 리본 (111)을 형성하기 위해 상기 루트 (109)에서 합쳐지고 융합된 다음, 아래 방향 (113)으로 다운 인발되며, 원하는 치수를 갖는 유리 시트를 형성하기 위해 상기 루트 하부에서 냉각된다. 상기 루트 하부 영역에 있어서, 상기 유리 리본은 인발되는 동안 실질적으로 수직 하향으로 이동되고, 점성 상태 (viscous state)로부터, 점탄성 (visco-elastic) 및 결국에는 실질적으로 탄성 상태까지 냉각된다. 상기 탄성 유리 리본은 그 다음 개별적 유리 시트로 절단되고, 엣지 라운딩 (rounding) 및 연마 (polishing)와 같은 또 다른 마감 처리되며, 그 다음 포장되고, TFT 또는 칼라 필터 기판으로 사용하기 위하여 LCD 패널 (LCD panel) 판매자에게 전달된다. 상기 아이소파이프 하부에서 상기 유리 리본의 절단은 통상적으로 상기 스코어-라인 (score-line)을 따라 벤딩 (bending)을 수반하는, 상기 리본 표면의 스코어링 (scoring)을 포함하고, 이에 의해 별개의 유리 시트는 상기 리본으로부터 분리되고 그 다음 후속의 단계로 이동된다.

[0004] 유리 시트를 제조하기 위하여 융합 다운 인발 (fusion down-draw) 공정의 장점 중의 하나는 상기 유리의 표면 품질이 고급인 것인데, 이는 이의 품질 영역 (quality areas)이 대기에서 오직 형성되고, 결코 상기 형성 장비와 같은 고체 물질에 접촉되지 않기 때문이다. 이러한 공정은 3000 mm 만큼 큰 너비 및 약 0.6 mm의 두께를 갖는 유리 시트를 제조하기 위하여 연속적으로 사용되어 왔다.

[0005] 가전 제품 시장에서 LCD의 평균 크기는 고급 영상 품질에 대한 요구에 따라, 지난 10년 동안 점진적으로 증가해 왔다. 이것은 큰-너비 유리 기판의 수요를 가중시키고, 에지 변형 (edge warp) 및 굴곡 (waviness), 시트 변형, 표면 굴곡 및 거칠기, 두께 균일성, 뿐만 아니라 응력 (stress)과 같이, 유리 시트 품질에 대한 더욱 강화된 요구가 증가되는 것을 내포한다.

[0006] 상기 오버 플로우 다운 인발 (overflow down-draw) 공정의 중심에 상기 아이소파이프가 있다. 상기 아이소파이프의 치수 및 치수 안정성은 형성된 상기 유리 시트의 치수 및 치수 안정성에 상당한 영향을 미친다. 상기 아이소파이프는 통상적으로 지르콘 세라믹과 같은 물질의 내화성 블럭 (refractory block)으로 만들어진다. 상기 아이소파이프가 양 말단에서 지지된 경우, 이것은 통상적으로 중간은 지지되지 않는다. 높은 작동 온도, 및 상기 아이소파이프 및 상기 흄통 내부 및 상기 표면 위의 상기 유리 용융물의 중력의 무거운 하중하에서, 상기 아이소파이프는 크리핑 (creeping)으로 불리는 물리적 현상에 기인한 느린 변형 (deformation)이 일어난다. 상기 아이소파이프의 물질의 크리프 속도가 높으면 높을수록, 상기 아이소파이프는 주어진 시간동안 더 많이 크리프할 수 있다. 부가적으로, 상기 아이소파이프 물질은 처리하는 상기 유리 용융물에 대한 바람직한 안정성 및 내부식성 (corrosion-resistance)이 있다. 지르콘은 소형 세대의 유리 시트를 위한 LCD 유리 기판을 만드는 것을 수용할 수 있는 반면, 3000 mm 이상의 길이를 갖는 것과 같은, 대형 세대의 아이소파이프의 제조는 상대적으로 높은 크리프 속도를 갖는다. 부가적으로, 지르콘은 몇몇 유리 조성물에 대하여 내부식성에서 이상적이지 않다는 것이 확인되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] YPO_4 -계 세라믹 물질은 종래의 아이소파이프에 대해 제안되었다. 그러나, YPO_4 에 기초한 큰 크기의 세라믹 물질을 만드는 것은 용이하지 않았다. 따라서, 아이소파이프용으로 적합한 YPO_4 에 기초한 큰 세라믹 블럭 및 이의 제조방법에 대한 요구가 있다. 본 발명은 이러한 요구 및 다른 요구를 만족시킨다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 몇몇 관점이 본 명세서에 개시된다. 이러한 관점들은 서로 중첩되거나 또는 중첩되지 않을 수 있다. 따라서, 어떤 관점의 일부는 다른 관점의 범주에 포함될 수 있고, 반대의 경우도 있을 수 있다.

[0009] 각각의 관점은, 하나 이상의 특정 구체 예를 포함할 수 있는, 다수의 구체 예에 의해 설명된다. 상기 구체 예들은 서로 중첩되거나 또는 중첩되지 않는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 어떤 구체 예의 일부는 다른 구체 예, 또는 특정 구체 예의 영역에 포함될 수 있고, 반대의 경우도 있을 수 있다.

[0010] 따라서, 본 발명의 제1 관점은 실질적으로 균질한 $(\text{Y}_2\text{O}_3)_x \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 로 필수적으로 이루어지며, 여기서 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 이고, 길이 LL, 너비 WW 및 높이 HH를 가지며, 부피 전체에 걸쳐 필수적으로 크랙이 없는 적어도 $8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 의 부피 VV, 표준 조건하에서 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 의 이론적 최대 밀도의 적어도 85%의 밀도, 및 6.89 MPa (1000 psi) 및 1250°C에서 CR의 크리프 속도를 가지며, 여기서 $\text{CR} \leq 8.0 \times 10^{-6} \text{ hour}^{-1}$, 어떤 구체 예에 있어서 $\text{CR} \leq 7.0 \times 10^{-6} \text{ hour}^{-1}$, 어떤 구체 예에 있어서 $\text{CR} \leq 6.0 \times 10^{-6} \text{ hour}^{-1}$, 어떤 구체 예에 있어서 $\text{CR} \leq 5.0 \times 10^{-6} \text{ hour}^{-1}$, 어떤 구체 예에 있어서 $\text{CR} \leq 4.0 \times 10^{-6} \text{ hour}^{-1}$, 어떤 구체 예에 있어서 $\text{CR} \leq 3.0 \times 10^{-6} \text{ hour}^{-1}$, 어떤 구체 예에 있어서 $\text{CR} \leq 2.0 \times 10^{-6} \text{ hour}^{-1}$ 인 세라믹 블럭에 관한 것이다.

[0011] 본 발명의 제1 관점의 어떤 구체 예에 있어서, $1.00 \leq x \leq 1.05$, 어떤 구체 예에 있어서 $1.00 \leq x \leq 1.03$, 어떤 다른 구체 예에 있어서 $1.00 \leq x \leq 1.02$ 인 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명의 제1 관점의 어떤 구체 예에 있어서, $\text{LL} \geq 20 \text{ cm}$, $\text{WW} \geq 20 \text{ cm}$, 및 $\text{HH} \geq 20 \text{ cm}$ 인 것을 특징으로 한다.

[0013] 본 발명의 제1 관점의 어떤 구체 예에 있어서, $\text{LL} \geq 50 \text{ cm}$, $\text{WW} \geq 30 \text{ cm}$, 및 $\text{HH} \geq 50 \text{ cm}$ 인 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명의 제1 관점의 어떤 구체 예에 있어서, $\text{LL} \geq 100 \text{ cm}$, $\text{WW} \geq 30 \text{ cm}$, 및 $\text{HH} \geq 50 \text{ cm}$ 인 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명의 제1 관점의 어떤 구체 예에 있어서, $\text{LL} \geq 200 \text{ cm}$, $\text{WW} \geq 30 \text{ cm}$, 및 $\text{HH} \geq 50 \text{ cm}$ 인 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명의 제1 관점의 어떤 구체 예에 있어서, $\text{LL} \geq 300 \text{ cm}$, $\text{WW} \geq 30 \text{ cm}$, 및 $\text{HH} \geq 50 \text{ cm}$ 인 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명의 제1 관점의 어떤 구체 예에 있어서, 상기 세라믹 블럭은 $[\text{Ca}] \leq 100 \text{ ppm}$ 인 중량농도, 어떤 구체 예에 있어서, $[\text{Ca}] \leq 80 \text{ ppm}$, 어떤 구체 예에 있어서, $[\text{Ca}] \leq 50 \text{ ppm}$, 어떤 구체 예에 있어서, $[\text{Ca}] \leq 40 \text{ ppm}$ 으로 칼슘을 포함한다.

[0018] 본 발명의 제1 관점의 어떤 구체 예에 있어서, 상기 세라믹 블럭은 $[\text{Zr}] \leq 50 \text{ ppm}$ 인 중량 농도, 어떤 구체 예에 있어서, $[\text{Zr}] \leq 40 \text{ ppm}$, 어떤 구체 예에 있어서, $[\text{Zr}] \leq 30 \text{ ppm}$, 어떤 구체 예에 있어서, $[\text{Zr}] \leq 20 \text{ ppm}$, 어떤 구체 예에 있어서, $[\text{Zr}] \leq 10 \text{ ppm}$ 으로 지르코늄을 포함한다.

[0019] 본 발명의 제1 관점의 어떤 구체 예에 있어서, 상기 세라믹 블럭은 $[\text{Al}] \leq 60 \text{ ppm}$ 인 중량농도, 어떤 구체 예에 있어서, $[\text{Al}] \leq 50 \text{ ppm}$, 어떤 구체 예에 있어서, $[\text{Al}] \leq 40 \text{ ppm}$, 어떤 구체 예에 있어서, $[\text{Al}] \leq 30 \text{ ppm}$, 어떤 구체 예에 있어서, $[\text{Al}] \leq 20 \text{ ppm}$ 으로 알루미늄을 포함한다.

[0020] 본 발명의 제1 관점의 어떤 구체 예에 있어서, 상기 세라믹 블럭은 필수적으로 알칼리 금속이 없다.

- [0021] 본 발명의 제1 관점의 어떤 구체 예에 있어서, 상기 세라믹 블럭 [Ba] ≤ 100 ppm인 중량 농도, 어떤 구체 예에 있어서, [Ba] ≤ 80 ppm, 어떤 구체 예에 있어서, [Ba] ≤ 50 ppm, 어떤 구체 예에 있어서, [Ba] ≤ 40 ppm으로 바쁨은 포함한다.
- [0022] 본 발명의 제1 관점의 어떤 구체 예에 있어서, 상기 세라믹 블럭은 필수적으로 탄소가 없다.
- [0023] 본 발명의 제2 관점은:
- [0024] (I) Y_2O_3 의 건조 분말 및 P_2O_5 의 건조 분말을 제공하는 단계;
- [0025] (II) 균일한 분말 혼합물을 얻기 위하여 Y_2O_3 의 분말 및 P_2O_5 의 분말을 혼합시키는 단계;
- [0026] (III) 단계 (II)에서 얻은 상기 분말 혼합물을 조성 $(\text{Y}_2\text{O}_3)_x \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 를 갖는 전구체 세라믹 물질을 얻기 위하여 제1로에서 소결시키는 단계;
- [0027] (IV) 단계 (III)에서 얻어진 상기 전구체 세라믹 물질을 다수의 입자를 얻기 위하여 분쇄시키는 단계;
- [0028] (V) 단계 (IV)에서 얻어진 다수의 입자와 유기 결합제를 균일하게 혼합시켜 상기 세라믹 블럭의 VV보다 큰 부피를 갖는 제1 그린 몸체를 형성시키는 단계;
- [0029] (VI) 표준 조건 하에서 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 의 이론적 최대 밀도의 적어도 60%의 표준 조건에서의 밀도를 갖는 제2 그린 몸체를 얻기 위하여, 단계 (V)에서 얻어진 제1 그린 몸체를 적어도 500 MPa의 압력에서 이소프레싱(isopressing) 단계; 및
- [0030] (VII) 적어도 1500°C의 온도로 제2로에서 제2 그린 몸체를 가열시키는 단계를 포함하며;
- [0031] 실질적으로 균질한 $(\text{Y}_2\text{O}_3)_x \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 로 필수적으로 이루어지며, 여기서 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 이고, 길이 LL, 너비 WW 및 높이 HH를 가지며, 부피 전체에 걸쳐 필수적으로 크랙이 없는 적어도 $8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 의 부피 VV, 표준 조건하에서 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 의 이론적 최대 밀도의 적어도 95%의 밀도, 및 6.89 MPa 및 1250°C에서 CR의 크리프 속도를 가지며, 여기서 $\text{CR} \leq 8.0 \times 10^{-6} \text{ hour}^{-1}$ 인 세라믹 블럭의 제조방법에 관한 것이다.
- [0032] 본 발명의 제2 관점의 어떤 구체 예에 있어서, 본 방법은 단계 (VII) 이후에 단계 (VIII)를 더욱 포함한다:
- [0033] (VIII) 상기 세라믹 블럭의 표면으로부터 1.0 cm 이내의 물질을 제거하는 단계.
- [0034] 본 발명의 제2 관점의 어떤 구체 예에 있어서, 단계 (VII)는:
- [0035] (VII.1) 50°C/시간을 초과하지 않는 평균 온도 상승 속도로 200°C로부터 1500°C까지 상기로의 온도를 증가시키는 단계; 및
- [0036] (VII.2) 적어도 100 시간동안 1500°C 이상에서 상기로의 온도를 유지시키는 단계를 포함한다.
- [0037] 본 발명의 제2 관점의 어떤 구체 예에 있어서, (VII)에서, 상기로 환경은 알칼리 금속이 필수적으로 없이 산화시킨다.
- [0038] 본 발명의 제2 관점의 어떤 구체 예에 있어서, 단계 (I), (II) 및 (V)에서, Al, Ba, Ca 및 Zr에 의한 오염은 회피된다.
- [0039] 본 발명의 제2 관점의 어떤 구체 예에 있어서, 단계 (V)에서, 상기 유기 결합제는 상기 제2 그린 몸체의 최대 5중량%의 양으로 사용된다.
- [0040] 본 발명의 제2 관점의 어떤 구체 예에 있어서, 단계 (V)는:
- [0041] (V-1) 하기의 각각의 양으로 하기 개별 성분의 다수의 입자를 제공하는 단계;
- [0042] (p1) 45 μm 를 초과하지 않는 입자 크기 및 평균 입자 크기 약 2 μm 를 갖는 입자의 15% - 35%;
- [0043] (p2) 45 μm 를 초과하지 않는 입자 크기 및 평균 입자 크기 약 5 μm 를 갖는 입자의 15% 내지 35%; 및
- [0044] (p3) 45 μm 내지 100 μm 의 입자 크기를 갖는 입자의 45% 내지 65%;
- [0045] (V-2) 혼합물을 균일하게 얻기 위하여 상기 세 성분 (p1), (p2) 및 (p3)와 결합제를 혼합시키는 단계; 및

- [0046] (V-3) 단계 (V-2)에서 얻은 상기 혼합물로부터 제1 그린 몸체를 형성시키는 단계를 포함한다.
- [0047] 본 발명의 제2 관점의 어떤 구체 예에 있어서, 단계 (VI)은:
- [0048] (VI-1) 단계 (III)에서 얻은 상기 전구체 세라믹을 큰 입자로 프레싱하는 단계;
- [0049] (VI-2) 단계 (VI-1)으로부터 얻은 상기 큰 입자의 적어도 일부를 미세 입자로 그라인딩시키는 단계; 및
- [0050] (VI-3) 금속 입자를 제거하기 위하여 자력 선별기를 통하여 단계 (VI-2)에서 얻은 상기 미세 입자를 통과시키는 단계를 포함한다.
- [0051] 본 발명의 제2 관점의 어떤 구체 예에 있어서, 단계 (I), (II), (VI), (V) 및 (VII)에서, CaO-함유, BaO-함유 또는 ZrO₂-함유 물질로 처리될 물질의 직접 접촉은 회피된다.

발명의 효과

- [0052] 본 발명의 하나 이상의 구체 예 및/또는 관점들은 하나 이상의 다음의 장점을 갖는다. 첫째로, 상기 큰-크기의 YPO₄-계 세라믹 블럭은 금속 오염이 필수적으로 없이 만들어질 수 있다. 둘째로, 저농도의 트레이스 (trace) 금속 오염에 기인하여, 상기 세라믹 블럭은, 적어도 2000 mm, 어떤 구체 예에 있어서, 적어도 3000 mm의 길이를 갖는 것과 같은 큰-크기의 아이소파이프를 만드는데 특히 바람직할 수 있는, 높은 작동 온도에서 극도로 낮은 수준의 크리프 속도를 나타낸다. 셋째로, 전식 합성법의 사용 때문에, 상기 세라믹 블럭은, 고온에서 우수한 크리프 속도를 결과하는, 물이 필수적으로 없이 만들어질 수 있다.
- [0053] 본 발명의 부가적인 특징 및 장점은 이하 상세한 설명 및 첨부된 도면을 참조하면 당 업자들이 좀더 구체적이고 쉽게 이해할 수 있을 것이다.
- [0054] 상술한 설명과 이하 상세한 설명은 단지 본 발명의 대표적인 예일 뿐이고, 청구된 바와 같은 본 발명의 본질 및 특성을 이해하기 위한 개요 또는 틀거리를 제공하려는 의도로 이해되어야 한다.
- [0055] 첨부된 도면들은 본 발명을 부가적인 이해를 위해 포함된 것이며, 본 명세서에 포함되며, 일부를 구성한다.

도면의 간단한 설명

- [0056] 첨부된 도면에 있어서:
- 도 1은 유리 시트를 만들기 위한 오버플로우 다운-인발 공정에 사용된 아이소파이프의 작동을 설명하는 개략도이다.
- 도 2는 도 1에 도시된 상기 아이소파이프의 단면을 설명하는 개략도이다.
- 도 3은 일련의 세라믹 물질의 6.89 MPa 및 1180°C에서 크리프 속도 및 금속 오염 농도의 총 합 사이의 관계를 보여주는 그래프이다.
- 도 4는 일련의 세라믹 물질의 6.89 MPa 및 1180°C에서 크리프 속도 및 이의 [Ca] 및 [Zr] 사이의 관계를 보여주는 그래프이다.
- 도 5는 최종 소결 단계에서 본 발명에 따른 두 실시 예의 온도 프로파일 및 상기 소결 단계동안 제2 그린 몸체의 측정된 동적 수축률을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0057] 별도의 언급이 없다면, 본 명세서 및 청구항에 사용된 성분, 치수 및 어떤 물리적 특성에 대한 값의 중량 퍼센트 및 몰 퍼센트를 표시하는 것과 같은 모든 수치는 모든 경우에 있어서 용어 "약"에 의해 조절되어야 하는 것으로 이해될 수 있다. 또한 본 명세서 및 청구항에 사용된 정확한 수치 값은 본 발명의 구체 예를 형성하는 것으로 이해되어야 한다. 실시 예들에서 개시된 수치 값의 정확도를 보장하기 위해 노력하였다. 그러나, 측정된 수치 값은 각각의 측정 기술에 발견되는 표준편차를 초래하는 에러를 근본적으로 함유할 수 있다.
- [0058] 본 발명에 사용된 바와 같이, 본 발명을 청구하고 기술하는데 있어서, 단수 및 복수의 사용은 구분하지 않으며,

별도의 언급이 없는 한, 비록 단수를 사용할지라도 "적어도 하나"를 의미하는 것이지, "오직 하나"를 의미하는 것은 아니다. 따라서, 예를 들어, "금속 산화물"에 대한 기준은, 특별한 언급이 없는 한, 하나, 둘 또는 그 이상의 이러한 금속 산화물을 갖는 구체 예를 포함한다.

[0059] 본 발명에 있어서, 용어 제노타임 (xenotime), YPO_4 및 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 은 이트륨 포스페이트 (yttrium phosphate) 물질을 의미하는 것으로 서로 교환가능하게 사용된다. YPO_4 -계 물질은 YPO_4 에 대해 요구된 화학양론 이상의 Y_2O_3 또는 P_2O_5 을 과량으로 가지거나 가지지 않는 주로 YPO_4 을 포함하는 물질이고, 미량 성분들 (minor components)이 발견될 수 있다.

[0060] 본 발명에 사용된 바와 같이, 상기 용어 $(\text{Y}_2\text{O}_3)_x \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 는 Y_2O_3 및 P_2O_5 을 포함하는 이트륨 포스페이트 물질을 의미하고, 여기서 Y_2O_3 대 P_2O_5 의 몰비가 x 이다.

[0061] 본 발명에 있어서, 상기 제1로 (furnace) 및 제2로는 같거나 다를 수 있다.

[0062] 본 발명에서 사용된 바와 같이, 제공된 원소 X, [X], 이러한 [Na]의 농도는, 중량에 의한 총 조성에 대한 원소 금속의 농도이다. 본 발명에 사용된 모든 퍼센트 및 ppm은 특별한 언급이 없는 한 중량에 의한 것이다.

[0063] 유리 시트를 제조하기 위한 오버플로우 다운-인발 공정은 WO 03/014032호, WO 05/081888호, 등에서 기술되었고, 이의 관련된 내용은 본 발명에 참고로서 전체적으로 포함된다.

[0064] 도 1 및 2는 정상 작동 동안의 아이소파이프 어셈블리 (100)를 개략적으로 도시하였다. 상기 아이소파이프는 일체형 몸체 (unitary forming body) (100)를 조합하여 형성하는, 상부 홈통-형상부 (102) 및 하부 쇄기-형상 (wedge-shaped)부 (104)을 포함한다. 상기 홈통-형상부는 상기 유리 용융물이 통상적으로 홈통의 개구 말단을 통해 도입되는, 개구 채널 (open channel) (또한 소위 "홈통") (103)을 함께 한정하는, 제1 내부 홈통 측면 (121), 제2 내부 홈통 측면 (123) 및 홈통 바닥면 (122)을 포함한다. 상기 유리 용융물은 제1 홈통 벽의 제1 홈통 상부 표면 (125) 및 제2 홈통 벽의 제2 홈통 상부 표면 (127)을 넘치는 것이 허용되며, 제1 외부 홈통 측면 (129) 및 제2 외부 홈통 측면 (131)을 따라 흐르고, 상기 제1 외부 홈통 측면 (129)과 연결된 경사진 제1 쇄기 측면 (133), 및 상기 제2 외부 홈통 측면 (131)과 연결된 경사진 제2 쇄기 측면 (135)를 따라 더욱 흐른다. 상기 두 개의 쇄기 측면 (133 및 135) 접합된 상기 루트 (109)에서, 상기 두 개의 유리 리본은 일체형 유리 리본 (111)을 형성하기 위해 융합되고, 원하는 두께로 하부 방향 (113)으로 다운 인발되고, 탄성 상태로 냉각되며, 그 다음 원하는 크기의 개별적인 유리 시트 조각으로 절단된다. 설명의 편의를 위하여, (I) 상기 제1 홈통 벽의 제1 내부 홈통 측면 (121) 및 (II) 상기 제2 홈통 벽의 제2 내부 홈통 측면 (123)까지의 거리에서 가장 작은 누적 차이 (cumulative difference)를 갖는 가상의 평면 (virtual plane) (199)은 상기 개구 채널 (홈통)의 중앙 평면으로서 정의된다. 따라서, 만약 상기 개구 채널이 상기 홈통의 중심선을 통과하는 평면에 대하여 대칭이라면, 상기 중앙 평면은 상기 개구 채널의 두 측면이 대칭인 평면일 것이다. 바람직하게는, 상기 홈통-형상부 및 상기 쇄기-형상부 모두는 상기 개구 채널의 중앙 평면에 대해 대칭이다. 이러한 각본에 있어서, 상기 중앙 평면 (199)은 또한 상기 아이소파이프의 루트선 (root line) (109)을 통과하여야 할 할 것이다.

[0065] WO 06/073841호 및 WO 09/108298호는 아이소파이프에 대한 이러한 물질의 사용뿐만 아니라 이들의 제조를 위한 공정 및 YPO_4 -계 물질을 개시하며, 이를 특허의 모든 내용은 참고로서 본 발명에 전체적으로 포함된다. 상기 아이소파이프는 유리 시트를 제조하기 위한 오버플로우 다운-인발 공정의 중심이다. 따라서, 이의 기하학적 안정성 (geometric stability)은 오랜 생산 활동에 걸쳐 지속적인 두께 및 두께 변형을 갖는 유리 시트를 제조하는데 매우 중요하다. 상기 아이소파이프가 통상적으로 오직 말단에서만 지지되는 동안 시간의 연장된 기간 동안 상승된 온도, 예를 들어, 약 1200°C에서 작동하는 긴 물체이기 때문에, 상기 아이소파이프는 상기 아이소파이프 및 이것이 함유하는 상기 유리 용융물의 중량에 기인한 크리핑 (creeping), 즉, 기하학적 변형 (geometric deformation)에 놓이게 된다. 엄격한 요구조건은 상기 아이소파이프를 제조하기 위한 상기 내화성 물질에 부과된다. 이러한 요구조건은 상기 언급한 WO 06/073841호 및 WO 09/108298호와 같이 종래의 기술 문헌에 잘 기록되어 있다.

[0066] 세라믹 물질의 부피 전체에 걸쳐 실질적으로 균질한 조성 및 물리적 특성을 갖는 크고, 연속적이며, 일체형 블럭의 세라믹 물질은 단일 아이소파이프 형성 몸체를 제작하기 위해 바람직하다. 지금까지 아이소파이프를 위한 적절한 조성 및 특성으로 $5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 이상의 부피를 갖는 YPO_4 -계 세라믹 블럭은 없는 것으로 보고되었다. 이

것은 이러한 엄격한 특성 요구조건, 특히 1250°C와 같은 상승된 온도에서 낮은 크리프 속도로 큰 세라믹 블력을 제작하는 데 주로 어려움이 있기 때문이다. YPO₄의 내화도를 제공하기 위해, 이러한 블력의 제조는 고-온도 처리의 상대적으로 긴 단계를 필수적으로 요구할 것이다. 또한, 다수의 요인 (factors)이 최종 조성, 조성 균일성 (homogeneity), 오염 수준 (contamination level), 미세구조 (microstructure), 응력 분포 (stress distribution) 등, 그러므로 상기 세라믹 블력을 최종 조성 및 특성에 각각 영향을 줄 수 있는 동안에 복수의 단계는 요구된다.

[0067] 광범위한 연구 및 개발 노력을 통해, 본 발명자는 큰-크기의 유리 시트를 제조하기 위한 아이소파이프의 요구를 충족시키는 적어도 8×10^{-3} m³의 부피, 낮은 수준의 오염, 및 특성, 특히, 1250°C에서 크리프 속도를 갖는 큰 YPO₄-계 세라믹 블력을 성공적으로 제조하였다. 다른 것들 가운데, 큰 세라믹 블력 및 이러한 세라믹 블력을 제조하기 위한 공정 모두는 본 발명의 다양한 관점을 구성한다. 상기 세라믹 블력은 CR의 6.89 MPa 및 1250°C에서 크리프 속도를 특징으로 하고, 여기서 $CR \leq 8.0 \times 10^{-6} \text{ hour}^{-1}$, 어떤 구체 예에 있어서, $CR \leq 7.0 \times 10^{-6} \text{ hour}^{-1}$, 어떤 구체 예에 있어서, $CR \leq 6.0 \times 10^{-6} \text{ hour}^{-1}$, 어떤 구체 예에 있어서, $CR \leq 5.0 \times 10^{-6} \text{ hour}^{-1}$, 어떤 구체 예에 있어서, $CR \leq 4.0 \times 10^{-6} \text{ hour}^{-1}$, 어떤 구체 예에 있어서, $CR \leq 3.0 \times 10^{-6} \text{ hour}^{-1}$, 어떤 구체 예에 있어서, $CR \leq 2.0 \times 10^{-6} \text{ hour}^{-1}$ 이다.

[0068] 상기 세라믹 블력의 화학적 조성은 실질적으로 균일한데, 즉, 상기 주성분 Y₂O₃ 및 P₂O₅은 상기 벌크 (bulk)의 전체 부피를 통해 실질적으로 균일하게 분포된다. 따라서, 상기 세라믹 블력을 구성하는 물질은 어떤 구체 예에서 상기 벌크를 통해, 상기 YPO₄ 상 (phase)과 같은, 필수적으로 단일 상을 포함할 수 있다. 그러나, 상기 물질이 상기 벌크 내부에 모두 실질적으로 균일하게 분포된 다중 상을 포함할 수 있는 것이 가능하다. 예를 들어, 상기 세라믹 블력을 구성하는 물질은 주요 YPO₄ 상에 부가하여, 상기 YPO₄ 상에 실질적으로 균일하게 분포된 약간의 Y₂O₃ 상을 포함할 수 있다. 하기에 언급된 바와 같이, Al₂O₃, BaO, B₂O₃, CaO, MgO, MnO, ZrO₂ 등과 같은, 불순물의 미량 (Trace amounts)은 다양한 양으로 상기 벌크에 존재할 수 있다. 상술한 바와 같이, 이들이 통상적으로 매우 낮은 농도로 존재하기 때문에, 이의 분포는 불규칙한 패턴을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 나트륨인, [Na]의 농도는, 상기 표면으로부터 중심으로 로에서 나트륨의 고-온 화산 때문에 상기 세라믹 블력의 표면의 주변에서 더 높을 수 있고, 상기 블력의 표면으로부터 면 영역에서 낮을 수 있다.

[0069] 상기 세라믹 블력의 화학적 조성은 화학식 $(Y_2O_3)_x \cdot P_2O_5$ 에 의해 나타낼 수 있고, 여기서 x는 Y₂O₃ 및 P₂O₅ 사이의 몰비이고, $0.95 \leq x \leq 1.05$ 이다. 따라서 상기 물질은 화학양론적 YPO₄ 물질일 수 있고, 또는 초파랑의 Y₂O₃ 또는 P₂O₅을 포함할 수 있다. 그럼에도 불구하고, 상기 Y₂O₃ 몰의 양은 P₂O₅보다 낮지 않은 것이 장점이 있고, 따라서 바람직하게는 $1.00 \leq x \leq 1.05$ 이고, 어떤 구체 예에 있어서, $1.00 \leq x \leq 1.03$, 어떤 다른 구체 예에 있어서, $1.00 \leq x \leq 1.02$ 이다. 이것은 과량의 P₂O₅이 Y₂O₃의 동일한 양보다 더 빠르게 YPO₄의 용융 온도를 더 낮출 수 있기 때문이다.

[0070] 상기 세라믹 블력의 치수는 길이 LL, 너비 WW 및 높이 HH의 관점에서 기술될 수 있다. 어떤 구체 예에 있어서, 상기 블력은 바람직하게 $LL \geq 20 \text{ cm}$, $WW \geq 20 \text{ cm}$, 및 $HH \geq 20 \text{ cm}$ 인 큰 크기를 갖는다. 상기 블력은 입방 (cubic), 입방형 (cuboidal), 구형의 (spherical), 타원형의 (spheroidal), 또는 다른 기하학구조 (other geometry)를 갖는 완전한 고체 블력일 수 있다. 상기 블력은 아이소파이프의 형상, 즉, 서로 연결된 홈통-형상 상부 및 쇄기-형상 바닥부를 포함하는 형상을 이룰 수 있다. 상기 블력은 $LL \geq 50 \text{ cm}$, $WW \geq 30 \text{ cm}$, 및 $HH \geq 50 \text{ cm}$ 인 형상을 바람직하게 가질 수 있다. 더 큰 크기의 아이소파이프를 위하여, 상기 블력은 길이 $LL \geq 100 \text{ cm}$ 을 가질 수 있고, 어떤 구체 예에 있어서, $LL \geq 200 \text{ cm}$, 어떤 다른 구체 예에 있어서, $LL \geq 300 \text{ cm}$ 일 수 있다.

[0071] 본 발명자들에 의한 광범위한 연구 및 개발 노력에서 흥미로운 발견 중 하나는, 본 발명의 세라믹 몸체에서, 낮은 오염 농도, 특히 [Ca], [Zr] 및 [Al]의 낮은 농도이다. 다른 요인들 중에서, 이러한 낮은 수준의 오염은 6.89 MPa 및 1250°C에서 낮은 크리프 속도를 일으킨다. 어떤 구체 예에 있어서, 본 발명의 상기 세라믹 블력은 바람직하게 $[Ca] \leq 100 \text{ ppm}$ 의 중량농도, 어떤 구체 예에 있어서, $[Ca] \leq 80 \text{ ppm}$, 어떤 구체 예에 있어서, $[Ca] \leq 50 \text{ ppm}$, 어떤 구체 예에 있어서, $[Ca] \leq 40 \text{ ppm}$ 으로 칼슘을 포함한다. 어떤 구체 예에 있어서, 본 발명의 상기 세라믹 블력은 바람직하게 $[Zr] \leq 50 \text{ ppm}$ 의 중량농도, 어떤 구체 예에 있어서, $[Zr] \leq 40 \text{ ppm}$, 어

면 구체 예에 있어서, $[Zr] \leq 30 \text{ ppm}$, 어떤 구체 예에 있어서, $[Zr] \leq 20 \text{ ppm}$, 어떤 구체 예에 있어서, $[Zr] \leq 10 \text{ ppm}$ 으로 지르코늄을 포함한다. 어떤 구체 예에 있어서, 본 발명의 상기 세라믹 블럭은 바람직하게 $[Al] \leq 60 \text{ ppm}$ 의 중량농도, 어떤 구체 예에 있어서, $[Al] \leq 50 \text{ ppm}$, 어떤 구체 예에 있어서, $[Al] \leq 40 \text{ ppm}$, 어떤 구체 예에 있어서, $[Al] \leq 30 \text{ ppm}$, 어떤 구체 예에 있어서, $[Al] \leq 20 \text{ ppm}$ 으로 알루미늄을 포함한다. 어떤 구체 예에 있어서, 본 발명의 상기 세라믹 블럭은 바람직하게 $[Ba] \leq 100 \text{ ppm}$ 의 중량농도, 어떤 구체 예에 있어서, $[Ba] \leq 80 \text{ ppm}$, 어떤 구체 예에 있어서, $[Ba] \leq 50 \text{ ppm}$, 어떤 구체 예에 있어서, $[Ba] \leq 40 \text{ ppm}$ 으로 바륨을 포함한다. 어떤 구체 예에 있어서, 본 발명의 상기 세라믹 블럭은 최대 500 중량ppm이 될 $[Al]$, $[B]$, $[Ba]$, $[Ca]$, $[Fe]$, $[Hf]$, $[K]$, $[Li]$, $[Mg]$, $[Mn]$, $[Na]$ 및 $[Zr]$ 의 총 합, 어떤 구체 예에 있어서, 최대 400 중량ppm, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 최대 300 중량ppm, 또 다른 구체 예에 있어서, 최대 200 중량ppm, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 최대 100 중량ppm을 특징으로 한다. 이러한 낮은 수준의 오염을 갖는 큰 YPO_4 -계 세라믹 몸체의 제조는 요구된 상기 다중-단계 공정, 취급해야 할 물질의 큰 부피, 및 필요한 고온 단계 때문에 쉽게 수행하는 수단이 없다. 반면, 이러한 낮은 수준의 오염 농도를 갖는 세라믹 블럭의 성공적인 합성은 이의 우수한 특성, 특히 6.89 MPa에서 1250°C와 같은 고온에서 낮은 크리프 속도를 결과한다.

[0072]

금속 오염의 결핍에 부가하여, 본 발명의 내화성 블럭은 바람직하게 어떤 구체 예에서 낮은 수준의 탄소를 특징으로 한다. 탄소는 의도적이 아닌 물질 취급 문제 또는 의도적으로 유기 결합제가 이들을 제조하기 위한 공정에 광범위하게 사용되기 때문에, 유기 물질이 소성 전에 상기 물질에 도입될 수 있어 소결에 의해 만들어진 어떤 고밀도 물질 (dense material)에 포획될 수 있다. 상기 탄소의 존재는 본 발명의 상기 세라믹 블럭의 기계적 특성에 영향을 미칠 수 있고, 이의 정상적 사용동안 원하지 않는 가스 배출이 유발할 수 있다.

[0073]

본 발명의 세라믹 블럭은 LCD 디스플레이용 유리 기판과 같이 시각-전자 제품 (opto-electronic device)에서 적용을 위한 목적으로 알칼리-없는 유리 물질을 처리하기 위해 바람직하게 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 세라믹 블럭은 알루미노실리케이트 유리-계 LCD 유리 기판을 제조하기 위한 오버플로우 다운-인발 공정에 사용된 큰-크기의 아이소파이프로 형성될 수 있다. 이러한 적용을 위하여, 상기 세라믹 블럭은 알칼리 금속 이온이 상기 유리 기판에 전도될 반도체 제작 공정에 특히 불리하기 때문에, 필수적으로 알칼리 금속 이온이 없는 것이 매우 바람직하다. 본 발명에 사용된 바와 같은 "필수적으로 없는"은 상기 세라믹 블럭이, 중량으로, 어떤 알칼리 금속의 최대 5 ppm을 포함하는 것을 의미한다. 어떤 구체 예에 있어서, 본 발명의 상기 세라믹 블럭은 어떤 알칼리 금속의 바람직하게는 최대 3 ppm, 더욱 바람직하게는 최대 1 ppm을 포함한다.

[0074]

본 발명의 상기 세라믹 블럭은 표준 조건하 (1 대기압, 0°C)에서 YPO_4 의 이론적 밀도의 바람직하게는 적어도 85%의 명목상 밀도, 어떤 구체 예에 있어서, 적어도 87%, 어떤 구체 예에 있어서, 적어도 89%, 어떤 구체 예에 있어서, 적어도 90%, 어떤 구체 예에 있어서, 적어도 93%, 어떤 구체 예에 있어서, 적어도 95%, 어떤 구체 예에 있어서, 적어도 97%를 나타낸다. 표준 조건하에서 YPO_4 의 이론적 밀도는 통상적으로 $4.27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 로 고려된다.

상기 세라믹 블럭의 밀도가 높아질수록 이의 다공성 (porosity)는 낮아진다. 상기 세라믹 블럭이 다중 입자 (multiple grains)을 포함하는 것으로 제공될 때, 특정 수준의 다공성이 상기 입계 (grain boundary)에 존재하는 것으로 예상된다. 상기 입계에서 다공성은, 예를 들어, 상승된 온도에서 크리프 속도 및 실온 및 상승된 작동온도에서의 파열 계수 (modulus of rupture) (MOR)와 같이 상기 세라믹 블럭의 기계적 특성에 상당한 영향을 미칠 수 있다.

[0075]

본 발명의 상기 세라믹 블럭은 상기 벌크 내부의 결정화 입자에서 낮은 수준의 크랙 (crack)을 더욱 나타낸다. 상기 세라믹 블럭의 미세-구조에서 높은 수준의 미세-크랙의 존재는 작동 조건하에서 상기 물질의 MOR 및 크리프 속도를 감소시킬 수 있는 것으로 믿어진다. 이러한 미세-크랙은 물질 파괴 (material failure)를 유도하는, 임계 치수 (critical dimension)까지 부하 및 응력 하에서 커질 수 있다.

[0076]

본 발명의 상기 세라믹 블럭은 낮은 물 함량을 더욱 특징으로 한다. 본 발명의 세라믹 블럭에서 물은 다양한 형태, 예를 들어, 입계에서 포획된 H_2O 형태로 존재하는 자유수 (free water), 또는 상기 물질 및/또는 상기 결정 입자의 벌크 또는 상기 표면에 결합된 OH의 형태로 수용될 수 있다. 특별한 이론에 한정되는 것을 원하는 것은 아니지만, 상기 물질의 벌크 내부에 물의 존재는 높은 작동 온도하에서 미세-크랙의 형성 및 이의 전파를 유발할 수 있는 것으로 믿어진다. 따라서, 상기 세라믹 블럭에서 상기 총 H_2O 함량은, 어떤 구체 예에 있어서, 최대 300 중량ppm, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 최대 200 중량ppm, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 최대 100 중량ppm, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 최대 50 중량ppm인 것이 바람직하다.

[0077]

상기에서 열거된 바람직한 조성 및 특성을 갖는 본 발명의 세라믹 블럭은 본 발명의 신중하게 조절된 합성 방법

에 의해 제조될 수 있다. 이러한 크고, 고-순도, 고-성능 세라믹 물질은 천연에서 발견할 수 없고, 따라서 합성되어야 하는 것으로 믿어진다. YPO_4 의 높은 용융점 때문에, 상술한 바와 같이, 고-온 단계는 본 발명의 상기 세라믹 블럭을 만들기 위하여 불가피한 것이다. 반면, YPO_4 의 높은 용융점 때문에, 유리 물질 및 몇몇 결정화 물질을 형성하는데 통상적으로 사용된 것과 같이 상기 전구 물질을 유체로 용융시키고, 냉각에 의해 이러한 큰 블럭을 직접 형성하는 것은 비실용적인 것이다. 따라서, 본 발명은 소결 방법, 즉, 다중 결정 입자를 함유하는 고밀도 세라믹 몸체 (densified ceramic body)로 의도된 최종 조성을 갖는 복수의 밀집된 전구체 입자를 가열하는 단계를 활용한다.

[0078] 전술한 바와 같이, 본 발명의 세라믹 블럭에서 많은 양의 H_2O 의 존재는 손상된 기계적 특성을 유도할 수 있다. 따라서, 상기 큰-크기의 블럭을 제조하기 위한 본 발명의 합성 방법은 "건식" 합성 접근법, 즉, 상기 원하는 최종 조성으로 전구 물질을 형성하기 위해 원하는 양으로 건조 Y_2O_3 와 무수 (anhydrous) P_2O_5 을 반응시켜 전구 세라믹 물질을 형성하는 제1 단계를 포함한다. 상기 제1 단계의 반응 동안, 상기 반응을 촉진하기 위하여, 상기 반응물이 적어도 300°C , 어떤 구체 예에 있어서, 적어도 400°C , 어떤 다른 구체 예에 있어서, 적어도 500°C , 어떤 다른 구체 예에 있어서, 적어도 600°C 와 같이 상승된 온도로 가열되는 것이 바람직한 것으로 이해된다. P_2O_5 의 휘발성 손실을 감소시키기 위하여, 두 개의 분말이 상승된 온도로 가열되기 전에 실질적으로 균일한 혼합물을 형성하기 위해 친밀하게 혼합되는 것이 바람직하고, 상기 반응은 P_2O_5 가스의 누출을 방지하기 위하여 실질적으로 밀폐된 용기에서 수행된다. 더구나, P_2O_5 의 높은 흡습성 성질 (hygroscopic nature) 때문에, P_2O_5 이 실질적인 건식 분위기에서 취급되고, 대기에 이의 노출이 단지 요구된 짧은 시간만큼 제한되는 것이 바람직하다. 낮은 수준의 금속 오염을 달성하기 위하여, Y_2O_3 및 P_2O_5 의 원료는 가능한 한 순수하고, 두 원료 물질의 취급은 원하지 않는 금속을 도입하지 않는 것이 바람직하다. 이것은 상기 상승된 반응 온도에서 조차도 Y_2O_3 및 P_2O_5 에 실질적으로 불활성인 물질로 만들어진 매우 청결한 용기의 사용을 요구한다.

[0079] 본 발명자들은 전구 세라믹 물질을 얻기 위하여 "습식" 합성 접근법, 즉, 액체 H_3PO_4 또는 이의 용액과 Y_2O_3 또는 ($\text{Y}(\text{OH})_3$ 과 같은) 이의 전구 물질을 반응시켜, 제조된 전구 (Y_2O_3)_x · P_2O_5 입자를 사용하는 단계를 포함하는 다양한 방법을 사용하여 큰-크기의 YPO_4 -계 세라믹 블럭의 합성을 수행했다. 만약 매우 순수한 원료 물질이 사용되고, 이의 취급이 오염물의 도입을 피하기 위하여 조심스럽게 조절되며, 다른 모든 조건이 같다면, 가지적인 크랙이 필수적으로 없는 1250°C 에서 낮은 수준의 크리프 속도를 갖는 큰-크기의 YPO_4 -계 세라믹 블럭은 상기 습식 합성 방법을 사용하여 성공적으로 만들어질 수 없다. 특정 이론에 한정되는 것을 원하는 것은 아니지만, 본 발명자들은 상기 소결된 세라믹 블럭의 최종 특성에 해로운, "습식" 합성 접근법의 이러한 실패가 전구체 세라믹 물질 입자로 도입된 많은 양의 물에 부분적으로 기인한다고 믿어진다.

[0080] 단계 (III)에서 소결을 완성함에 따라, 상기 Y_2O_3 및 P_2O_5 원료 물질은 두 성분이 상기 전구 물질을 통하여 실질적으로 고르게 분포된 네트워크 물질을 형성하기 위해 실질적으로 완전히 반응된다. 그러나, 이러한 전구 물질은 통상적으로 아이소파이프에서 사용하기 위한 요구된 다공성 및 기계적 특성을 갖지 않는다. 따라서 후속의 단계 (VI), (V), (VI) 및 (VII)가 필요하다.

[0081] 낮은 수준의 금속 오염을 나타내는 본 발명의 최종 세라믹 블럭을 얻기 위하여, 단계 (I), (II), (VI), (V) 및 (VII)에서, Al_2O_3 -함유, CaO -함유, BaO -함유 또는 ZrO_2 -함유 물질로 취급될 상기 물질의 직접 접촉은 피하는 것이 바람직하다.

[0082] 따라서, 예를 들어, 단계 (VI)에서, 상기 전구 세라믹 물질이 상기 입자를 만들기 위해 분쇄된 경우, Al_2O_3 , CaO , 및 BaO 가 없는 분쇄 매체 (grinding medium)를 사용하는 것이 바람직하다.

[0083] 단계 (VI)에서 제조된 분쇄 입자 (crushed particles)는 다른 평균 입자 크기를 갖는 다중 분획으로 통상적으로 분리되고, 이는 또 다른, 개별적인, 분쇄 (grinding)를 하거나 또는 하지 않고, 원하는 입자 팩킹 (packing), 입자 밀도 및 그런 몸체 강도를 갖는 제1 그런 몸체를 얻기 위하여 단계 (V)에서 다른 양으로 혼합될 것이다.

[0084] 후속의 취급에 견딜 수 있는 상기 제1 그런 몸체의 강도를 얻기 위하여, 유기 결합제는 통상적으로 사용된다. 이러한 유기 결합제는, 예를 들어, 폴리(메타)아크릴레이트, 메토셀 (METHOCEL) 등을 포함할 수 있다. 상술한 바와 같이, 상기 그런 몸체에서 유기 결합제의 사용은 상기 세라믹 블럭의 상기 최종 소결 단계 (VII) 및 상기 최종 기계적 특성에 유해할 수 있는, 최종 세라믹 블럭에서 잔여 수준의 탄소를 초래할 수 있다. 따라서, 단

계 (V)에서 사용된 결합제의 총 양은 상기 제1 그린 몸체의 최대 5중량%, 어떤 구체 예에 있어서, 최대 3%, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 최대 2%, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 최대 1%인 것이 바람직하다.

[0085] 단계 (VI)에서 형성된 상기 제2 그린 몸체의 명목상 밀도가 단계 (VII)의 완성에 따라 상기 세라믹 블럭의 최종 명목상 밀도, 및 이의 기계적 특성에 영향을 미친다는 것을 확인했다. 상기 제2 그린 몸체의 밀도는 표준 조건 하에서 YPO_4 결정의 이론적 밀도의 적어도 60%, 어떤 구체 예에 있어서, 적어도 63%, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 적어도 65%, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 최대 67%, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 적어도 69%, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 적어도 70%인 것이 바람직하다.

[0086] 단계 (V) 및 (VI)에서 입자의 고밀도 패킹 (Dense packing)은 제1 및 제2 그린 몸체의 높은 명목상 밀도를 달성하기 위해 필요하다. 고밀도 패킹을 달성하기 위하여, 상기 입자는 이의 패킹을 촉진하는 입자 분포를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 목적을 위해, 단계 (V)에서, 상기 입자는 하기 성분을 포함한다:

(p1) $45\mu\text{m}$ 를 초과하지 않는 입자 크기 및 평균 입자 크기 약 $2\mu\text{m}$ 를 갖는 입자의 15% - 35%;

(p2) $45\mu\text{m}$ 를 초과하지 않는 입자 크기 및 평균 입자 크기 약 $5\mu\text{m}$ 를 갖는 입자의 15% 내지 35%; 및

(p3) $45\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 의 입자 크기를 갖는 입자의 45% 내지 65%.

[0089] 대표적인 공정에 있어서, 상기 전구 세라믹 물질의 큰 입자로 금속 플레이트를 사용하여 분쇄되고, 그 다음 $100\mu\text{m}$ 보다 작지 않은 입자 크기를 갖는 제1 부분, $100\mu\text{m}$ 보다 크지 않고 $45\mu\text{m}$ 보다 작지 않은 입자 크기를 갖는 제2 부분, 및 $45\mu\text{m}$ 보다 크지 않은 입자 크기를 갖는 제3 부분의 세 가지 부분으로 체로 걸러진다. 상기 제2 부분은 p3 이상으로 사용된다. 그 다음 상기 제3 부분은 두 개의 서브파트 (subpart)인 서브파트 I 및 서브파트 II로 구분된다. 서브파트 I은 또한 $2\mu\text{m}$ 의 평균 입자 크기를 갖기 위해 더 분쇄되고, p1으로 사용되며; 서브파트 II 또한 $5\mu\text{m}$ 의 균형 입자 크기를 갖기 위해 분쇄되고, p2로 사용된다. 미세 성분 (fine component) p1, 중간 성분 (medium component) p2 및 굵은 성분 (coarse component) p3의 존재 및 양은, 단계 (VI)에서 입자의 실질적인 고밀도 패킹을 보장할 수 있다. 더구나, 이러한 분포는 아이소파이프의 의도된 MOR 및 크리프 속도 및 다른 기계적 특성을 위해 바람직한, 최종 세라믹 블럭에서 바람직한 결정 입자 크기 분포를 결과할 것이다.

[0091] 상기 원하는 입자 크기 분포 및 양을 갖는 입자 및 상기 결합제 물질은 그 다음 서로 완전히 균일하게 혼합되고, 진공 가능한, 가요성 백 (flexible bag)에 넣고, 압축 (compaction)되도록 흔들어주고, 그 다음 단계 (VI)에서 이소프레싱 (isopressing)을 위하여 밀봉된다.

[0092] 단계 (VI)에 있어서, 상기 제1 그린 몸체는 고압 이소프레싱 (isopressing) 공정에 적용된다. 이 단계의 목적은 특히, 높은 명목상 밀도를 갖는 제2 그린 몸체를 얻기 위하여, 및 제2 그린 몸체를 통하여 등방성 밀도 프로파일 (isotropic density profile)을 달성하기 위하여 상기 제1 그린 몸체에 고밀도화하는 단계를 포함한다. 상기 제2 그린 몸체의 이방성 밀도 프로파일 (anisotropic density profile)은 상기 최종 세라믹 블럭의 등방성 밀도 프로파일이 상기 최종 세라믹 블럭에 대해 크게 바람직함으로, 상기 최종 세라믹 블럭의 최종 특성에 유해 할 것이다. 상기 이소프레싱은 통상적으로 124 MPa (18000 psi) 만큼 높게 가압될 수 있는 용기 및 유체를 포함하는 이소프레스라고 불리는 기계에서 수행된다. 그 다음, 밀봉된 백에서 상기 제1 그린 몸체는 상기 유체로 위치되고, 적어도 50 MPa의 압력, 어떤 구체 예에 있어서, 적어도 80 MPa, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 적어도 100 MPa, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 적어도 120 MPa의 압력으로 모든 방향으로부터 가압된다.

[0093] 상기 최종 소결 단계 (VII)의 온도 프로파일은 상기 세라믹 블럭의 최종 특성 및 조성에 상당한 영향을 준다. 만약 온도가 너무 빠르게 증가한다면, 높은 열 구배는 단계 (VII)의 말단 전에 상기 제2 그린 몸체에 크랙을 형성할 수 있는 실질적인 열 응력을 초래하는, 상기 제2 그린 몸체의 상기 표면으로부터 코어 (core)까지 일어날 것이다. 부가적으로, 너무 가파른 온도 증가 곡선은 상기 세라믹 몸체 내부에 물, 탄소, 일산화탄소 및 이산화탄소의 혼입 (entrainment)을 결과하여, 이러한 가스 종으로부터 만들어진 압력 때문에 원하지 않는 특성 및/ 또는 후-단계 크랙을 유발하는, 상기 표면의 근처에서의 기공의 원하지 않는 초기-단계 폐쇄를 유발할 수 있다. 따라서, 단계 (VII)는 하기 단계를 바람직하게 포함한다:

[0094] (VII.1) $50^\circ\text{C}/\text{hour}$ 를 초과하지 않는, 어떤 구체 예에 있어서, $40^\circ\text{C}/\text{hour}$ 를 초과하지 않는, 어떤 구체 예에 있어서, $30^\circ\text{C}/\text{hour}$ 를 초과하지 않는, 어떤 구체 예에 있어서, $20^\circ\text{C}/\text{hour}$ 를 초과하지 않는, 어떤 구체 예에 있어서, $10^\circ\text{C}/\text{hour}$ 를 초과하지 않는 평균 온도 상승 속도로 200°C 로부터 1500°C 까지 상기 로의 온도를 증가시키는 단계; 및

- [0095] (VII.2) 적어도 100 시간 동안, 어떤 구체 예에 있어서, 적어도 200 시간 동안, 어떤 구체 예에 있어서, 적어도 300 시간 동안, 어떤 구체 예에 있어서, 적어도 400 시간 동안, 어떤 구체 예에 있어서, 적어도 500 시간 동안 1500°C 이상에서 상기 로의 온도를 유지시키는 단계.
- [0096] 따라서, 단계 (VII.1)에 있어서, 상기 느린 온도 증가율 때문에, 상기 제2 그린 몸체는 상기 표면으로부터 상기 코어까지 낮은 온도 구배에 놓이고, 이에 의해 열 구배에 기인한 크랙의 기회뿐만 아니라 물 및 탄소-계 오염의 혼입을 감소시켜, 천천히 폐쇄되는 개구 기공을 통해 가스를 제거하는 것을 가능하다. 실질적으로 완전하게 상기 유기 물질을 제거하기 위하여, 적어도 단계 (VII)의 초기 단계에서, 상기 소결은 공기와 같은, 산화 환경에서 수행되어, 상기 유기 물질이 이의 완전한 압밀 (consolidation)전에 상기 그린 몸체의 벌크로부터 실질적으로 완전히 산화 및 제거될 수 있다.
- [0097] 소결의 최종 단계 동안, 상기 제2 그린 몸체는 상기 다공성을 제거하여 고밀도화된다. 이러한 고밀도화는 부피의 감소, 즉, 수축 (shrinkage)에 의해 명시된다. 상기 제 2 그린 몸체의 명목상 밀도가 높아질수록, 상기 소결 단계의 말단에서의 상기 제2 그린 몸체의 총 수축은 더 낮아지고, 상기 세라믹 블력의 제공된 최종 밀도를 달성한다. 상기 수축의 시작 속도는 상기 그린 몸체의 온도에 의해 주로 결정된다. 상기 개시 온도가 높으면 높을수록, 상기 제2 그린 몸체의 수축 속도가 더 빨라지는 것을 알 수 있다. 그러나, 상기 개시로 온도가 높으면 높을수록, 상기 제2 그린 몸체의 표면으로부터 코어까지의 더 큰 온도 구배를 결과할 것이다. 전술된 바와 같이, 느린 온도 증가율, 특히 상기 소결 단계의 초기 단계에서의 증가율은, 불리한 열 구배를 감소시키고, 상기 제2 그린 몸체의 초기 수축 속도를 감소시키는데 유용하다. 따라서, 수축 속도뿐만 아니라 수축량 모두는 상기 세라믹 블력의 최종 다공성, 밀도 및 특성에 영향을 미칠 수 있다.
- [0098] 큰 제2 그린 몸체를 위해 매우 중요할 수 있는, 소결동안 상기 제2 그린 몸체의 수축을 수용하기 위해, 상기 제2 그린 몸체는 고정된 회전축을 갖거나 갖지 않는 분리된 롤러 (roller) 위에 위치되는 것이 바람직하다. 따라서, 상기 제2 그린 몸체의 표면이 상기 벌크 수축의 결과로서 이동한 경우, 상기 롤러는 상기 표면의 이동을 수용하기 위해 회전할 것이고, 이에 의해 원하지 않는 외부 간섭없는 완전한 치밀화 (densification)를 허용하는, 상기 그린 몸체에 영향을 미치는 드레그 (drag) 및 마찰력 (frictional force)를 감소시킨다. 상술된 바와 같이, 상기 소결 단계 동안, 상기 제2 그린 몸체가 오염-함유 물질과 직접 접촉하지 않는 것이 바람직하다. 그러기 위하여, 상기 롤러는 이의 상기 표면에 오염의 이주에 대한 차단막으로서, 예를 들어, 백금층에 의해 피복될 수 있다. 일반적으로, 크랙의 형성을 피하고, 원하는 크리프 속도 및 다른 기계적 특성을 얻기 위하여, 상기 중력 벡터 (gravity vector)에 실질적인 수직 방향에서 상기 제2 그린 몸체의 상기 초기 선형 수축 속도 (linear shrinkage speed)는 200°C 내지 1500°C의 온도를 상승시키기 위해 상기 제2 그린 몸체의 가열 공정의 처음 100 시간동안, 10 mm/hour 미만, 어떤 구체 예에 있어서, 8 mm/hour 미만, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 5 mm/hour 미만, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 3 mm/hour 미만까지 바람직하게 조절된다. 또한, 상기 중력 벡터에 실질적인 수직 방향에서 상기 제2 그린 몸체의 상기 초기 선형 수축 속도는 200°C 내지 1500°C까지 온도를 상승시키기 위해 상기 제2 그린 몸체의 가열 공정의 처음 100시간 동안, 5%/시간 미만, 어떤 구체 예에 있어서, 4%/시간 미만, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 3%/시간 미만, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 2%/시간 미만까지 바람직하게 조절된다.
- [0099] 본 발명의 세라믹 블력에 대해 사용된 세라믹 물질의 내화도 때문에, 단계 (VII)에서, 상기 제2 그린 몸체는 완전한 치밀화 및 상기 원하는 최종 밀도를 위하여 적어도 24 시간, 어떤 구체 예에 있어서, 적어도 72 시간, 어떤 구체 예에 있어서, 적어도 144 시간, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 적어도 240 시간, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 적어도 360 시간, 및 또 다른 어떤 다른 구체 예에 있어서, 적어도 480 시간 동안 1600°C 이상의 온도에서 유지되는 것이 바람직하다.
- [0100] 상기 소결 단계 (VII)의 말단에서, 상기 제2 그린 몸체가 실질적으로 완전하게 고밀도화된 후에, 이것은 냉각 단계가 크랙을 유발할 수 있는 상기 세라믹 블력의 벌크 내부에 실질적인 열 구배를 초래하지 않도록, 1600°C에서 200°C까지 낮은 냉각율, 예를 들어, 200°C/시간를 넘지 않게, 어떤 구체 예에 있어서, 바람직하게 100°C/시간을 넘지 않게, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 바람직하게 50°C/시간을 넘지 않게, 어떤 다른 구체 예에 있어서, 바람직하게 10°C/시간을 넘지 않게, 냉각시킨다. 이것은 또한 실온까지 냉각된 후에, 세라믹 블력의 피부 층이 나트륨, 칼륨 등과 같은 알칼리 금속을 불균형적으로 높은 수준으로 포함할 수 있음에 따라, 1 cm, 또는 2 cm, 또는 심지어 3 cm의 깊이를 갖는 상기 피부층은 제거되는 것이 바람직하다.
- [0101] 본 발명은 하기 제한 없는 실시 예 및 비교 예에 의해 더욱 설명될 것이다.

[0102]

실시 예

[0103]

다수의 YPO_4 -계 세라믹 로드들 (ceramic rods)은 특성을 위하여 만들어지고 특징화된다. 화학양론적 배치 물질로부터 만들어진, 모든 실시 예들은 화학양론적 YPO_4 와 같거나 근접한 화학 조성을 갖는 것으로 믿어진다. 실시 예 7 및 8은 상기 전구 세라믹 물질을 합성하기 위하여 원료 물질로서 무수 P_2O_5 및 Y_2O_3 을 사용하여 상기 건식 공정에 의해 제조된다. 실시 예 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9 및 10은 상기 전구 세라믹 물질을 합성하기 위한 원료로서 즉, Y_2O_3 및 H_3PO_4 을 사용한 습식 공정을 이용하여 제조된다.

[0104]

상기 로드는 그 다음 각각 1180°C 및 6.89 MPa 에서 크리프 속도 (CR), 및 1250°C 및 6.89 MPa 에서 CR에 대해 측정된다. 상기 크리프 속도의 데이터는 하기 표 1에 기재되었다.

표 1

실시 예 No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1180 $^\circ\text{C}$ 에서 CR ($\text{x } 10^{-7} \text{ hour}^{-1}$)	시리즈1	2.82	2.62	2.99	1.82	2.41	3.13	0.918	1.03	4.13
	시리즈2	3.07	4.67	4.32	3.76	3.65	3.96	0.899	0.853	4.27
	평균	2.94	3.64	3.66	2.79	3.03	3.54	0.908	0.942	4.20
1250 $^\circ\text{C}$ 에서 CR ($\text{x } 10^{-7} \text{ hour}^{-1}$)		11.1	14.1	12.3	9.38	7.39	10.8	1.69	1.21	37.4
										38.0

[0106]

상기 로드는 오염 금속의 농도를 더욱 측정하였다. 상기 결과는 하기 표 2에 기재하였다.

표 2

실시 예	[Al]	[B]	[Ba]	[Ca]	[Fe]	[Hf]	[K]	[Li]	[Mg]	[Mn]	[Na]	[Zr]
1	75	5	3	130	67	0.6	<5	2	12	<1	11	30
2	60	2	3	120	71	2	<5	2	13	<1	4	80
3	53	2	3	100	64	1	<5	2	19	<1	6	42
4	54	2	4	110	66	3.5	<5	2	14	<1	4	130
5	66	<1	2	130	77	0.6	<5	3	13	<1	14	29
6	79	<1	4	140	31	1.9	<5	3	15	<1	29	95
7	19	<1	<1	10	18	0.5	<5	3	3	<1	4	29
8	20	<1	<1	11	<1	0.1	<5	2	3	<1	7	9
9	87	<1	6	140	95	7.5	<5	2	28	<1	26	350
10	200	<1	2	120	32	9.9	<5	1	35	<1	21	450

[0108]

명확한 바와 같이, 본 발명의 실시 예 7 및 8 모두는 1180°C 및 1250°C 모두에서 가장 낮은 수준의 크리프 속도 및 가장 낮은 수준의 [Al], [Ba], [Ca], [Mg] 및 [Zr]을 나타낸다. 1180°C 및 6.89 MPa 에서 크리프 속도 및 $[\text{Al}] + [\text{B}] + [\text{Ba}] + [\text{Ca}] + [\text{Fe}] + [\text{Hf}] + [\text{K}] + [\text{Li}] + [\text{Mg}] + [\text{Mn}] + [\text{Na}] + [\text{Zr}]$ 의 오염 농도의 총 합 사이의 관계를 보여주는 그 래프를 도 3에 나타내었다. 수직 축은 이들 금속의 농도의 총 합이고, 수평축은 1180°C 에서 크리프 속도를 나타낸다. 이러한 도면은 상기 크리프 속도가 이들 오염의 농도의 총합에 강한 양의 상관관계를 갖는 것을 명백하게 나타낸다. 도 4에 있어서, 이들 실시 예에 대하여 [Ca] 및 [Zr] 및 1180°C 에서 상기 크리프 속도 사이의 관계가 곡선 (401)로 보여지고, 상기 왼쪽 수직 축은 [Ca]의 영향을 보여주며, 및 곡선 (403) 및 오른쪽 수직 축은 [Zr]의 영향을 보여준다. 도 3 및 4 모두에서 가장 낮은 크리프 속도를 갖는 데이터 포인트는 상술한 바와 같이 실시 예 7 및 8이다.

[0109]

상술한 내용에 기초하여, 즉, 상기 전구 세라믹 물질을 합성하기 위해 "건식" 접근법을 사용하지만, 상기 입자의 다소 다른 입자 분포를 갖는 본 발명에 따른 다수의 부가적인 실시 예들이 상기 제1 및 제2 그린 몸체를 제조하기 위해 사용된다. 이들 실시 예의 입자 분포의 상세항목은 하기 표 3에 제공된다:

표 3

실시 예 No.	배치 혼합물의 조성			상기 제2의 그린 몸체의 상태 적 그린 밀도 (%)
	성분 1 (%)	성분 2 (%)	성분 3 (%)	
11	45	25	30	68.8

12	45	30	25	69.2
13	50	35	15	69.8
14	50	30	20	69.8
15	50	25	25	69.5
16	55	25	20	69.7
17	55	20	25	70.7

[0111] 상기 표 3에 있어서, 성분 1은 45 - 100 μm 의 입자 크기를 갖고, 성분 2는 약 5 μm 의 평균 입자 크기를 가지며, 성분 3은 약 2 μm 의 평균 입자 크기를 가지며, 성분 2 및 3의 모든 입자는 45 μm 보다 작다. 실험은 실시 예 14 및 17이 1180°C에서 크리프 속도의 관점에서 가장 높은 성능을 갖는다는 것을 보여준다. 상기 물질은 그 다음 약 50cm x 50cm x 20cm의 크기를 갖는 큰-크기의 세라믹 블럭의 그린 몸체를 제조하기 위해 사용된다.

[0112] 도 5는 실시 예 14 및 17의 소결 온도 프로파일을 나타낸다.

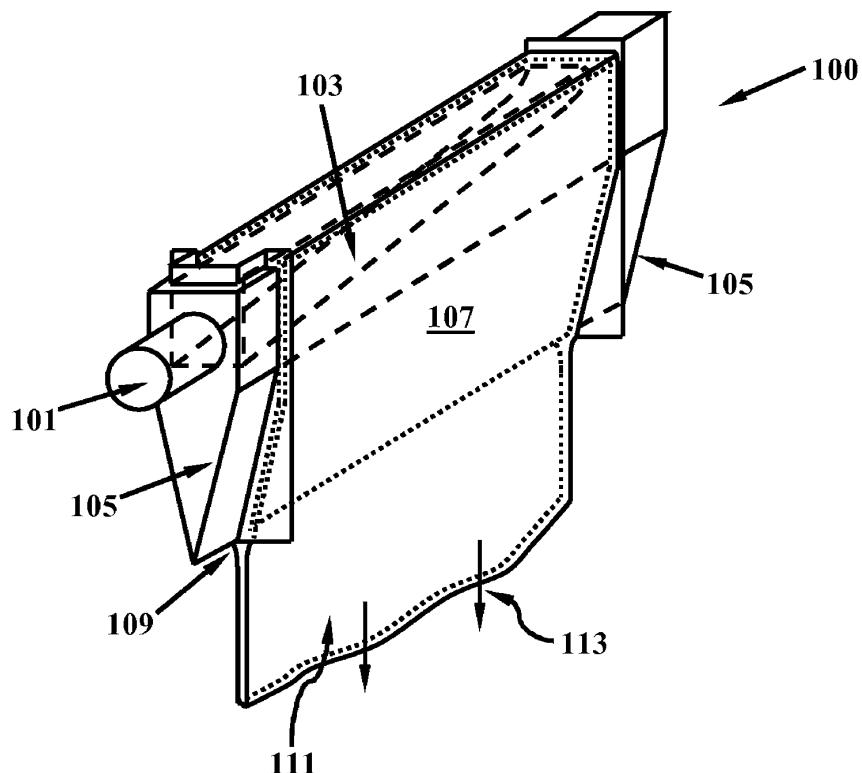
[0113] 본 발명의 범주 및 정신을 벗어나지 않고 다양한 변형 및 변경이 본 발명에서 만들어지는 것은 당 업자에게 분명할 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 청구항 및 이의 균등물의 범주에 속하는 것으로 제공된 본 발명의 변경 및 변형을 보호하는 것으로 의도된다.

부호의 설명

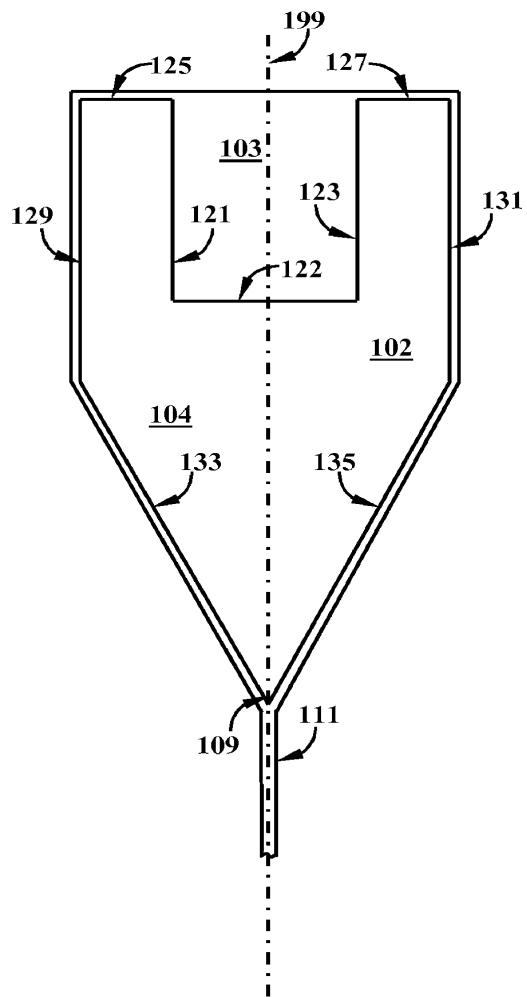
100: 아이소파이프 어셈블리	101: 유입관
102: 홈통-형상부	103: 형성 홈통
104: 쇄기-형상부	105: 말단-캡
107: 용융 유리 리본	109: 루트
111: 단일 유리 리본	113: 방향
121: 제1 내부 홈통 측면	122: 홈통 바닥면
123: 제2 내부 홈통 측면	125: 제1 홈통 상부 표면
127: 제2 홈통 상부 표면	129: 제1 외부 홈통 측면
131: 제2 외부 홈통 측면	133: 경사진 제1 쇄기 측면
135: 경사진 제2 쇄기 측면	199: 중앙 평면

도면

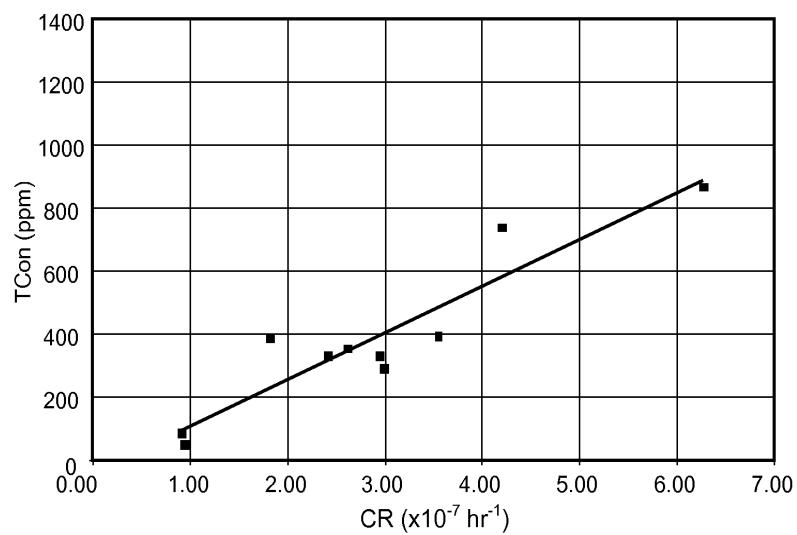
도면1



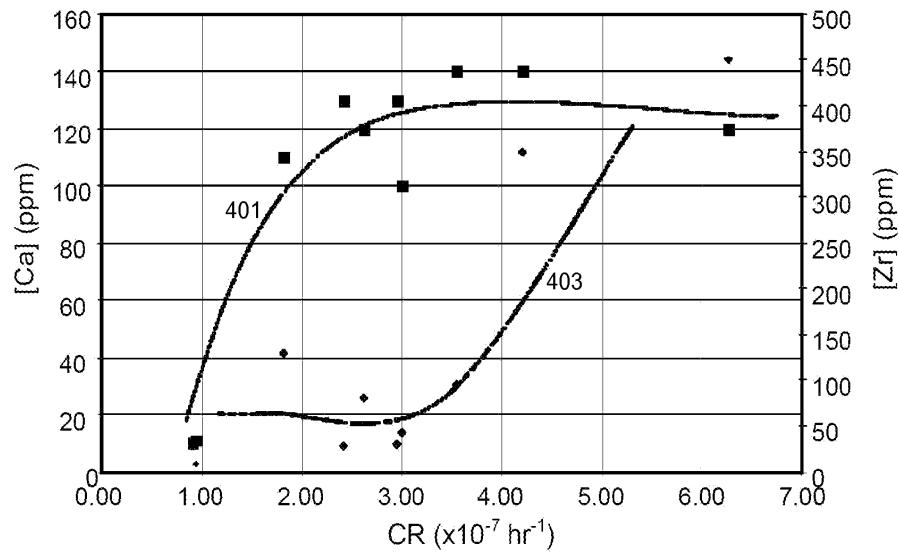
도면2



도면3



도면4



도면5

