



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년02월12일
(11) 등록번호 10-1232591
(24) 등록일자 2013년02월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/50 (2006.01) C04B 35/505 (2006.01)
C04B 35/01 (2006.01) C04B 35/48 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7017611
(22) 출원일자(국제) 2005년12월21일
심사청구일자 2010년09월06일
(85) 번역문제출일자 2007년07월30일
(65) 공개번호 10-2007-0112119
(43) 공개일자 2007년11월22일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/046453
(87) 국제공개번호 WO 2006/073841
국제공개일자 2006년07월13일
(30) 우선권주장
60/640,686 2004년12월30일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20030121287 A1
US04033790 A
KR1020100120222 A
US05350460 A

(73) 특허권자
코닝 인코포레이티드
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트
플라자
(72) 발명자
탄너, 카메론, 더블유
미국, 뉴욕 14845, 호오즈헤드, 파인 포레스트 드
라이브 37
고다드, 힐러리, 티
미국, 뉴욕 14858, 린들리, 처치 크릭 로드 10459
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

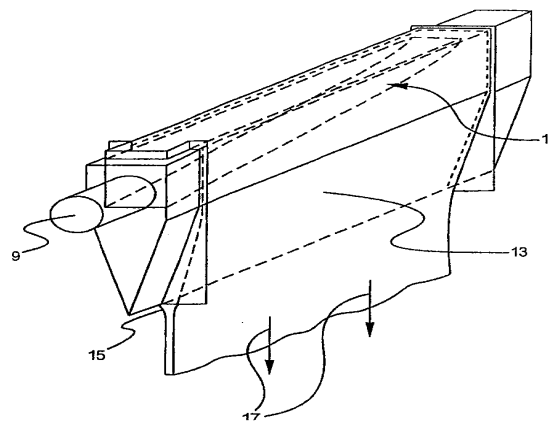
심사관 : 이준석

(54) 발명의 명칭 내화성 물질

(57) 요약

본 발명은 P_2O_5/R_2O_3 성분, 및/또는 V_2O_5/R'_2O_3 성분을 함유하는 내화성 물질을 제공하며, 여기서 R은 Y, Sc, Er, Lu, Yb, Tm, Ho, Dy, Tb, Gd, 또는 이들의 혼합물이고, R'은 Y, Sc, 하나 이상의 희토류 원소, 또는 이들의 혼합물이다. 어떤 실시 예에 있어서, 상기 내화성 물질은 제노타임-타입 물질 및/또는 제노타임-안정화 지르콘-타입 물질이다. 상기 내화성 물질은 유리 및 유리-세라믹을 제조하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 내화성 물질, 특히 P_2O_5/R_2O_3 성분을 함유하는 물질은 평평한 패널 디스플레이의 제조에 기판으로 사용된 유리 시트와 같은 유리의 평평한 시트를 제조하기 위한 용해 공정에서 제조 구조물 ("이소파이프")로 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

월렌, 미첼, 엠

미국, 뉴욕 14840, 함몬드스포츠, 테퓨 로드 9553

휠러, 엘리자베스, 엠

미국, 뉴욕 14858, 린들리, 월터 로드 9570

특허청구의 범위

청구항 1

하기 상(phase) I 및 상 II 중 적어도 하나를 포함하는 내화성 바디(refractory body)로서,

상 I은, 산화물 기준으로 다음을 포함하며:

(i) 적어도 30 몰%의 P_2O_5 ; 및

(ii) 적어도 30 몰%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물이며,

상 II는, 산화물 기준으로 다음으로 구성되며:

(iii) 2.5~13.0 몰%의 P_2O_5 ;

(iv) 2.5~13.0 몰%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물; 및

(v) 상기 상의 나머지는 $ZrSiO_4$, $HfSiO_4$, $ThSiO_4$, 또는 이들의 혼합물;

여기서, (iii) 및 (iv)는 (v)에 용해된 상태이며;

여기서,

(a) 상기 내화성 바디는 적어도 200 큐빅 센티미터의 부피를 가지고, 또한

(b) 상 I은 상기 바디의 적어도 90 부피%를 포함, 또는 상 II는 상기 바디의 적어도 90 부피%를 포함, 또는 상 I 및 상 II가 함께 상기 바디의 적어도 90 부피%를 포함하는 것을 특징으로 하는 내화성 바디.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 내화성 바디는 하기 (a) 내지 (c) 중 적어도 하나이며,

(a) 상기 바디는 용융(molten) 유리 또는 용융 유리-세라믹 접촉하는 표면을 가지며,

(b) 상기 바디는 용융 유리 또는 용융 유리-세라믹의 흐름(flow)을 유도(direct)하는 표면을 가지며,

(c) 상기 바디는 용해 인발(fusion downdraw) 공정에서 성형 구조체에 사용되는 형상을 가지는 것을 특징으로 하는 내화성 바디.

청구항 3

청구항 1항의 내화성 바디를 제조하는 방법으로서,

(a) 그린 바디(green body)를 형성하는 단계; 및

(b) 상기 그린 바디를 1590℃ 이상의 온도에서 소성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 청구항 1의 내화성 바디를 제조하는 방법.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 그린 바디를 제조하는데 사용된 최대 압력은 10,000 psi이고, 상기 소성된 그린 바디는 그린 바디의 최대 이론 밀도의 적어도 85%의 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 내화성 바디를 제조하는 방법.

청구항 5

청구항 3에 있어서, 상기 단계 (b)의 소성은 백금 또는 지르코니아 상에서 수행되는 것을 특징으로 하는 내화성 바디를 제조하는 방법.

청구항 6

용해 인발 공정에서 유리 성형 구조체로서 사용되는 형상을 가진 바디를 포함하는 유리 또는 유리 세라믹을 제조하는데 사용하는 장치로서, 상기 바디는 하기 상 I 및 상 II 중 적어도 하나를 포함하며:

상 I은, 산화물 기준으로 다음을 포함하며:

(i) 적어도 30 몰%의 P_2O_5 ; 및

(ii) 적어도 30 몰%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물이며;

상 II는, 산화물 기준으로 다음으로 구성되며:

(iii) 2.5~13.0 몰%의 P_2O_5 ;

(iv) 2.5~13.0 몰%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물; 및

(v) 상기 상의 나머지는 $ZrSiO_4$, $HfSiO_4$, $ThSiO_4$, 또는 이들의 혼합물;

여기서, (iii) 및 (iv)는 (v)에 용해된 상태인 것을 특징으로 하는 유리 또는 유리 세라믹을 제조하는데 사용하는 장치.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 상 I은 상기 바디의 적어도 90 부피%를 포함하는 것을 특징으로 하는 유리 또는 유리 세라믹을 제조하는데 사용하는 장치.

청구항 8

청구항 6항의 장치를 제조하는 방법으로서,

(a) 그린 바디를 형성하는 단계; 및

(b) 상기 그린 바디를 1590℃ 이상의 온도에서 소성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 청구항 6항의 장치를 제조하는 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 그린 바디를 제조하는데 사용된 최대 압력은 10,000 psi이고, 상기 소성된 그린 바디는 그린 바디의 최대 이론 밀도의 적어도 85%의 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 청구항 6항의 장치를 제조하는 방법.

청구항 10

미리-선택된 모양으로 제조되고, 상기 모양은 적어도 200 큐빅 센티미터의 부피를 가지며, 산화물 기준으로 하기 성분을 포함하는 무기성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 비-소성된 바디:

(i) 적어도 1.0 wt.%의 SiO_2 ;

(ii) 적어도 2.0 wt.%의 ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 , 또는 이들의 혼합물;

(iii) 적어도 1.0 wt.%의 P_2O_5 ; 및

(iv) 적어도 2.0 wt.%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물;

(v) 적어도 5.0 wt.%의 P_2O_5 ; 및

(vi) 적어도 10.0 wt.%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물.

청구항 11

(I) 유리 또는 유리-세라믹을 제조하는 장치를 제공하는 단계,

여기서:

(A) 상기 유리 또는 유리-세라믹이 용융 상태일 때, 상기 유리 또는 유리-세라믹에 접촉하는 표면을 포함하는 상기 장치; 및

(B) 상기 장치의 적어도 일부가 산화물 기준으로 하기 성분의 포함하는 내화성 물질로 구성되고:

(i) 1~50 몰%의 P_2O_5 (제1 성분); 및

(ii) 1~50 몰%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물 (제2 성분); 및

(II) 적어도 상기 표면의 일부와 용융 상태의 상기 유리 또는 유리-세라믹을 접촉시키는 단계를 포함하는 유리 또는 유리-세라믹을 제조하는 방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서, 상기 내화성 물질로 구성된 상기 장치의 일부는 전체 장치인 것을 특징으로 하는 유리 또는 유리-세라믹을 제조하는 방법.

청구항 13

청구항 11에 있어서,

여기서:

(i) 상기 장치는 코어 및 상기 코어 상에 코팅을 포함하는데 상기 코어 및 코팅은 다른 조성물을 가지고;

(ii) 상기 용융 유리 또는 상기 용융 유리-세라믹에 접촉하는 상기 표면은 표면, 또는 표면의, 상기 코팅의 부분이며; 및

(iii) 상기 내화성 물질로 구성되는 상기 장치의 부분은 코팅의 적어도 한 부분을 포함하거나, 또는 상기 내화성 물질을 포함하는 상기 장치의 상기 부분이 상기 코어의 적어도 한 부분을 포함하거나, 또는 상기 내화성 물질로 구성되는 상기 장치의 상기 부분은 상기 코팅의 적어도 한 부분 및 상기 코어의 적어도 한 부분을 포함하는 것을 특징으로 하는 유리 또는 유리-세라믹을 제조하는 방법.

청구항 14

청구항 11에 있어서, 상기 장치는 용해 공정의 성형 홈통(forming trough)인 것을 특징으로 하는 유리 또는 유리-세라믹을 제조하는 방법.

청구항 15

청구항 11에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 성분은 조성식 YPO_4 를 만족시키며, 여기에서 조성식 YPO_4 를 만족시킨다는 의미는 몰비가 산화물 기준으로 제 1 성분 대 제 2 성분 비율이 0.9 - 1.1 사이인 것을 특징으로 하는 유리 또는 유리-세라믹을 제조하는 방법.

청구항 16

청구항 11에 있어서, 상기 내화성 물질은 산화물 기준으로 하기 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 유리 또는 유리-세라믹을 제조하는 방법:

(i) 1~49 몰%의 SiO_2 (제 3 성분); 및

(ii) 1~49 몰%의 ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 , 또는 이들의 혼합물 (제 4 성분).

청구항 17

청구항 16에 있어서, 상기 유리 또는 유리-세라믹을 제조하는 방법은 하기 (a) 및 (b) 중 적어도 하나이며,

(a) 상기 제 3 및 제 4 성분은 조성식 $ZrSiO_4$ 를 만족시키며, 여기에서 조성식 $ZrSiO_4$ 를 만족시킨다는 것은 제 3 성분 및 제 4 성분이 6.0 wt% 이하의 $HfSiO_4$ 를 함유하며, 몰비가 산화물 기준으로 제 3 성분 대 제 4 성분 비율이 0.9 - 1.1 사이이며,

(b) 상기 제 1 및 제 2 성분은 조성식 YPO_4 를 만족시키고, 여기에서 조성식 YPO_4 를 만족시킨다는 것은 몰비가 산화물 기준으로 제 1 성분 대 제 2 성분 비율이 0.9 - 1.1 사이인 것을 특징으로 하는 유리 또는 유리-세라믹을 제조하는 방법.

청구항 18

적어도 200 큐빅 센티미터의 부피를 가지며, 산화물 기준으로 하기 성분으로 이루어진 상의 적어도 90 부피%를 포함하고:

(i) 1.0~20.0 몰%의 V_2O_5 ;

(ii) 1.0~20.0 몰%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , RE_2O_3 , 여기서 RE는 희토류 원소, 또는 이들의 혼합물; 및

(iii) 상기 상의 나머지는 $ZrSiO_4$, $HfSiO_4$, $ThSiO_4$, 또는 이들의 혼합물이며;

여기서, (i) 및 (ii)는 (iii)에 용해된 상태인 것을 특징으로 하는 내화성 바디.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

청구항 91

삭제

청구항 92

삭제

청구항 93

삭제

청구항 94

삭제

청구항 95

삭제

청구항 96

삭제

청구항 97

삭제

청구항 98

삭제

청구항 99

삭제

청구항 100

삭제

청구항 101

삭제

청구항 102

삭제

청구항 103

삭제

청구항 104

삭제

청구항 105

삭제

청구항 106

삭제

청구항 107

삭제

청구항 108

삭제

청구항 109

삭제

청구항 110

삭제

청구항 111

삭제

청구항 112

삭제

청구항 113

삭제

청구항 114

삭제

청구항 115

삭제

청구항 116

삭제

청구항 117

삭제

청구항 118

삭제

청구항 119

삭제

청구항 120

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 내화성 물질에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 P_2O_5/R_2O_3 성분, 여기서 R은 Y, Sc, Er, Lu, Yb, Tm, Ho, Dy, Tb, Gd, 또는 이들의 혼합물, 및/또는 V_2O_5/R'_2O_3 성분, 여기서 R'은 Y, Sc, 하나 이상의 희토류 원소, 또는 이들의 혼합물을 함유하는 내화성 물질에 관한 것이다.

[0002] 본 발명의 내화성 물질은 다양한 응용 제품들, 특히 유리 및 유리-세라믹의 제조에 요구되는 응용 제품에 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 내화성 물질, 특히 P_2O_5/R_2O_3 성분을 함유하는 물질은 평평한 패널 디스플레이의 제조에 기관으로 사용된 유리 시트와 같은 유리의 평평한 시트를 제조하기 위한 융해(fusion) 공정에서 제조 구조물 ("이소파이프(isopipe)")로 사용될 수 있다.

[0003] 정의

- [0004] 본 명세서에 사용된 용어는 다음과 같은 의미로 사용된다.
- [0005] (1) "제1 성분"은 P_2O_5 를 의미한다;
- [0006] (2) "제2 성분"은 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물 (약어로 " R_2O_3 ")을 의미한다;
- [0007] (3) "제3 성분"은 SiO_2 를 의미한다;
- [0008] (4) "제4 성분"은 ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 , 또는 이들의 혼합물 (약어로 " AO_2 ")을 의미한다;
- [0009] (5) "제노타입-타입 물질(xenotime-type material)"은 YPO_4 , $ScPO_4$, $ErPO_4$, $LuPO_4$, $YbPO_4$, $TmPO_4$, $HoPO_4$, $DyPO_4$, $TbPO_4$, $GdPO_4$, 또는 이들의 혼합물 (약어로 " RPO_4 ")을 의미한다;
- [0010] (6) "지르콘(zircon)-타입 물질"은 $ZrSiO_4$, $HfSiO_4$, $ThSiO_4$, 또는 이들의 혼합물 (약어로 " $ASiO_4$ ")을 의미한다;
- [0011] (7) "제노타입-안정화 지르콘-타입 물질"은 제1, 제2, 제3, 및 제4 성분을 포함하고, 제1 및 제2 성분이 없는 동일 물질보다 높은 분해온도를 나타내는 물질을 의미한다;
- [0012] (8) "RP 내화물"은 적어도 제1 및 제2 성분을 포함하고, 제3 및 제4 성분을 포함할 수 있는 내화성 물질을 의미한다;
- [0013] (9) "바나듐산염(vanadate)-타입 물질"은 YVO_4 , $ScVO_4$, $ErVO_4$, $LuVO_4$, $YbVO_4$, $TmVO_4$, $HoVO_4$, $DyVO_4$, $TbVO_4$, $GdVO_4$, $LaVO_4$, $CeVO_4$, $PrVO_4$, $NdVO_4$, $SmVO_4$, $EuVO_4$, 또는 이들의 혼합물(약어로 " $R'VO_4$ ")을 의미한다;
- [0014] (10) "바나듐산염-안정화 지르콘-타입 물질" (또한 "R'V 내화물"이라 한다)은 하기 성분을 포함하는 물질을 의미한다:
- [0015] (i) V_2O_5 ("바나듐산염 제1 성분");
- [0016] (ii) Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , La_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , 또는 이들의 혼합물 ("바나듐산염 제2 성분");
- [0017] (iii) 제3 성분; 및
- [0018] (iv) 제4 성분,
- [0019] 여기서, 상기 물질은 상기 바나듐산염 제1 성분 및 바나듐산염 제2 성분이 없는 동일 물질보다 높은 분해 온도를 갖는다;
- [0020] (11) "안정화 지르콘-타입 물질"은 제노타입-안정화 지르콘-타입 물질, 바나듐산염-안정화 지르콘-타입 물질, 또는 이들의 혼합물이다.
- [0021] (12) 지르콘-타입 물질 또는 안정화 지르콘 타입 물질의 "분해 온도"는 가열시 액상 실리케이트(silicate)를 형성하는 온도보다 높은 온도이다;
- [0022] (13) 특정 온도 및 특정 압력에서 "휨 크리프 속도(flexural creep rate)"는 3-점 시험(three-point test)을 이용하여 측정된 크리프 속도이다;
- [0023] (14) 내화물에 대한 "장기간 사용 온도(long-term use temperature)"는 한 주보다 긴 시간 동안 특정 온도에서 내화물의 사용을 의미한다.
- [0024] 알려진 바와 같이, 지르콘 ($ZrSiO_4$)은 통상적으로 약간, 예를 들어, 약 6.0 wt.% 이하의 $HfSiO_4$ 를 포함한다. 따라서, 본 명세서에 사용된 바와 같이, RP 또는 R'V 내화물의 제3 및 제4 성분은 그들이 6.0 wt.% 이하의 $HfSiO_4$ 를 함유하고, 내화물에서 제3 성분과 제4 성분의 몰비가, 산화물 기준으로, 0.9에서 1.1 사이일 때 조성식 $ZrSiO_4$ 을 실질적으로 만족시킨다.
- [0025] RP 내화물의 제1 및 제2 성분은 내화물에서 P_2O_5 와 Y_2O_3 의 몰비가, 산화물 기준으로, 0.9에서 1.1 사이일 때 조

성식 YPO_4 을 실질적으로 만족시킨다.

- [0026] 본 명세서에 사용된 용어 "이소파이프"는 일반적으로 바디의 특정 모양에 상관없이 또는 바디의 제조공정이 이소프레싱(isopressing)을 포함하거나 또는 포함하지 않거나 용해 인발 공정(downdraw process)에서 유리 제조 구조물로 사용하기 위한 적절한 형상을 갖는 바디에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0027] A. 평평한 패널 디스플레이용 유리 기판

- [0028] 액정 디스플레이와 같은 평평한 패널 디스플레이의 제조업자는 동시에 멀티플 디스플레이, 예를 들어, 한번에 6개 이상의 디스플레이를 동시에 제조하는데 유리 기판을 사용한다. 기판의 폭은 단일 기판상에서 제조될 수 있는 디스플레이의 수를 제한하므로 더 큰 폭의 기판은 경제성을 높일 수 있다. 또한, 디스플레이 제조업자는 더 큰 크기의 디스플레이에 대한 요구를 만족시키기 위해 더 큰 폭의 기판이 필요하다.

- [0029] 부가적으로, 제조업자들은 고온에서 가공된 다결정 실리콘 장치(이하 "폴리-실리콘 제품(poly-silicon applications)"이라 한다)로 사용될 수 있는 유리 기판을 원한다. 특히, 디스플레이 제조 동안에 고형화(compaction)가 되지 않는 높은 변형점(strain point) 유리 조성물에 대한 수요가 존재한다. 이러한 유리는 일반적으로 높은 제조 온도가 요구되고, 따라서 용해 공정과 같은 시트 제조공정의 임계점에서 사용될 수 있는 개선된 내화물에 대한 수요를 유도한다.

[0030] B. 용해 공정

- [0031] 상기 용해 공정은 시트 유리를 제조하기 위한 유리 제조분야에서 사용되는 기본적인 기술중 하나이다. 예를 들어, Varshneya, Arun K., "Flat Glass," Fundamentals of Inorganic Glasses, Academic Press, Inc., Boston, 1994, Chapter 20, Section 4.2., 534-540 참조. 당 업계에 알려진 다른 공정, 예를 들어, 플로트 및 슬롯 인발 공정(float and slot draw processes)과 비교하면, 상기 용해 공정은 표면이 매우 평평하고 부드러운 유리 시트를 제조한다. 결과적으로, 상기 용해 공정은 평평한 패널 디스플레이 장치, 예를 들어, 액정 디스플레이(LCDs)의 제조에 사용된 유리 기판의 제조에 특히 중요하다.

- [0032] 상기 용해 공정, 특히, 오버플로우(overflow) 인발 용해 공정은 Stuart M. Dockerty에 의해 양도된 미국특허 제 3,338,696호 및 제3,682,609호에 개시되어 있고, 그 내용은 참조문헌으로 본 발명에 포함된다. 상기 특허들의 공정의 개략도를 도 1에 나타내었다. 여기에 기술된 바와 같이, 상기 시스템은 "이소파이프"로 알려진 내화성 바디(13)에 형성된 수집 홈통(11)으로 용융 유리를 제공하는 공급파이프(9)를 포함한다.

- [0033] 일단 안정된 상태의 작업이 달성되면, 용융 유리는 공급 파이프로부터 홈통으로 통과한 다음, 댐(weirs) (예를 들어, 홈통의 양 측부의 상부)을 넘치고, 그 다음 상기 이소파이프의 외부 표면을 따라 하부 및 내부로 흐르는 두 유리 시트를 형성한다. 상기 두 시트는 이소파이프의 하부 또는 루트(root, 15)에서 만나고, 여기서 그들은 단일 시트로 함께 융합된다. 상기 단일 시트는 그 다음 상기 시트가 상기 루트로부터 인발되는 속도에 의해 상기 시트의 두께를 조절하는 인발 장치(화살표(17)로 개략적으로 표시)에 공급된다.

- [0034] 상기 이소파이프에 부여된 수직 온도 구배는 상기 유리의 점도를 관리하기 위해 사용된다. 상기 이소파이프의 루트에서, 상기 유리 점도는 통상적으로 약 100 내지 300 kP의 범위이다.

- [0035] 도 1에 도시된 바와 같이, 최종 유리 시트의 외부 표면은 상기 공정 중에 상기 이소파이프의 외부 표면의 어떤 부분과 접촉하지 않는다. 오히려, 이들 표면은 오직 대기와 접촉한다. 상기 두 개의 반쪽 시트의 내부 표면은 상기 이소파이프와 접촉하는 최종 시트를 형성하지만, 이들 내부 표면은 상기 이소파이프의 루트에서 함께 융합되고, 따라서 최종 시트의 바디에 매립된다. 이 방법에서, 상기 최종 시트의 외부 표면의 우수한 특성은 달성된다.

- [0036] 전술한 바와 같이, 이소파이프(13)는 제조 공정 동안에 유리와 직접 접촉함에 따라 상기 용해 공정의 성공에 매우 중요하다. 따라서, 상기 이소파이프는 너무 짧지 않은 사용기간과 양질의 시트 유리 제품을 보장하도록 엄격한 화학적 및 기계적 요구조건을 만족시켜야 한다. 예를 들어, 상기 이소파이프는 유리 내의 결함원에 의해 쉽게 공격받지 않아야 한다. 또한, 그것은, 사용 동안에, 예를 들어, 100℃의 수직적 온도 구배(temperature gradient) 및 가열시보다 큰 일시적 구배를 견딜 수 있어야 한다. 부가적으로, 사용 온도에서 크리프에 기인한 편차율(rate of deflection)은 낮아야 한다.

- [0037] 특히, 이소파이프의 기하학적 변화가 용해 공정의 전반적인 성공에 영향을 미치기 때문에 상기 이소파이프의 치

수적 안정성은 매우 중요하다. 예를 들어, Overman의 미국특허 제3,437,470호, 및 일본특허공개 제11-246230호 참조.

[0038] 의미 있게는, 이소파이프가 사용되는 조건 하에서 그것은 치수적인 변화에 민감하게 제조된다. 따라서, 상기 이소파이프는 1000℃ 이상의 상승된 온도에서 작업된다. 더군다나, 상기 이소파이프는 자체의 무게뿐만 아니라 그 측부 및 홈통(11)에서 오버플로우하는 용융 유리의 무게를 지지하는 동안에 상승된 온도에서 작동되고, 적어도 어떤 인장력이 용해된 유리가 인발됨에 따라 상기 유리를 통하여 이소파이프에 전가된다. 제조될 상기 유리 시트의 폭에 따라, 상기 이소파이프는 2 미터 이상의 지지받지 않는 길이를 가질 수 있다.

[0039] C. 상업적으로 이용가능한 지르콘으로 구성된 이소파이프

[0040] 상기 요구 조건을 만족시키기 위하여, 이소파이프(13)는 내화성 물질 (즉 "이소-파이프(iso-pipe)")의 평형으로 압축된 블럭으로부터 제조된다. 특히, St. Gobain-SEFPRO of Louisville, Kentucky에 의해 판매된 평형으로-압축된 지르콘 내화성 물질(이하 "SG 지르콘 기준물질" 또는 단순히 "SG 물질"이라 한다)은 용해 공정에서 이소파이프를 제조하기 위해 사용된다.

[0041] 지르콘 이소파이프의 사용은 용해 공정을 두 가지 방법으로 제한한다. 첫 번째, 지르콘은 이소파이프의 댐 근처의 고온 영역에서 유리로 용해되고, 그 다음, 루트 근처의 냉각 영역에서 침전되어 2차 지르콘 결정층을 형성한다. 2003년 7월 3일 공개된 미국 공개특허 제2003/0121287호를 참조하고, 상기 특허의 내용은 참조문헌으로 본 발명에 포함된다. 이들 결정은 유리 흐름에 의해 제거될 수 있고, 시트에 혼합될 수 있다. 상기 인발 유리로 혼합된 2차 결정은 시각적인 결함이다. 상기 결함을 갖는 패널은 불량이다. 2차 지르콘 침전물은 약 100℃ 이하로 댐-루트 온도차를 한정하여 조절되고, 이에 의해 디스플레이 제조업자에 의해 요구된 고품질의 유리로 용해 형성될 수 있는 유리의 타입을 제한하는데, 이는 상기 온도 범위에 걸쳐 요구된 점도 특성을 갖는 유리 만이 오직 사용될 수 있기 때문이다.

[0042] 두 번째, 지르콘은 또한 수명 및 이소파이프의 작업 온도범위를 제한하는데, 이는 이의 고온 크리프 특성 때문이다. 후술하는 바와 같이, 지르콘은 고온에서 액상 실리카(silica liquid) 및 지르코니아로 분해된다. 그레인(grain) 경계선에서 액상 실리코는 크리프 속도를 증가시킨다. 이것은 내화물을 소성 시 미세구조 특성(microstructural quality) 및 크리프 거동(creep behavior)을 고려해야 한다. 과도한 크리프 변형을 갖는 이소파이프에서 디스플레이 유리 인발은 종래의 작업 도구의 보상력 이상으로 이소파이프를 가로지르는 질량 분포를 변화시키는 댐의 변형에 때문에 균일한 두께에 대한 요구조건을 만족시킬 수 없다. 따라서, 지르콘이 고성능 내화성 물질로 되도록 고려될지라도, 실제로, 상업적으로 이용가능한 지르콘으로 구성된 이소파이프는 그들의 치수 변형에 의해 사용기간을 제한한다.

[0043] D. 고유 크리프 속도(Intrinsic Rate of Creep)

[0044] 진술한 바와 같이, 이소파이프로 사용된 어떤 물질에 대한 고유 크리프 속도를 감소시키는 것이 하기의 이유로 바람직하다: 1) 광폭의 파이프의 사용이 가능하고, 2) 용해 인발 공정을 고온 유리(예를 들어, 폴리-실리콘 디스플레이 제조공정에 좀 더 적합한 고 변형점 유리)로 확장하며, 및/또는 3) 이소파이프의 사용기간을 연장하여 공정 정지시간 및 대체 비용을 최소화시킨다.

[0045] 이소파이프 처짐(sag)의 속도는 제4의 힘에 의해 상승된 그것의 길이에 비례하고, 그 높이의 제곱에 반비례한다고 분석되었다. 상기 이소파이프(동일한 사용기간 및 온도 용량을 갖는)의 길이에서의 더블링(doubling)은 고유 크리프 속도에서 16배의 감소 또는 높이에서 4배의 증가를 요구한다. 현재의 지르콘 이소파이프의 제조공정(소결에 따른 이소스택팅 냉프레싱(cold isostatic pressing))은 이소파이프 높이에서 4배의 증가를 수행할 수 없다. 이상적인 사용기간을 갖는 지르콘 이소파이프의 최대 길이는 아직은 아니지만 당 업계에서 본질적으로 도달하거나 현행 이소파이프 제조기술로 곧 도달할 수 있다. 따라서, 큰 기관으로 사용하기 위한 평평한 패널 디스플레이 제조업자의 요구조건을 만족시키기 위한 능력은 현행 기술과 실질적으로 협력해야 한다.

[0046] 후술하는 바와 같이, 본 발명은, 바람직한 일 실시 예에 있어서, 상업적으로 이용가능한 지르콘과 비교하여 상당히 개선된 크리프 속도, 예를 들어, 이소파이프의 길이에서 더블링 동안에 보상에 필요한 16-배 감소보다 훨씬 이하의 크리프 속도를 갖는 내화성 물질을 제공한다. 또한 후술하는 바와 같이, 상기 바람직한 물질은 평평한 패널 디스플레이용 기관을 만드는데 사용된 유리 조성의 타입으로 적합하다. 따라서, 이들 내화물은 용해 공정에 의해 평평한 유리를 제조하기 위한 이소파이프의 전체 또는 일부로서 사용하기 위해 연구되며, 그들이 내화성 물질, 특히, 상업적으로 이용가능한 지르콘에 존재하는 몇몇 또는 모든 길이, 공정 온도 및/또는 처짐 문제를 설명할 수 있다. 비록 이소파이프와 관련된 용도가 본 발명의 내화물에 대해 바람직한 응용물일지라도,

본 발명은 이에만 한정되는 것은 아니다.

발명의 요약

제1 관점에 따르면, 본 발명은 유리 제조 장비에 사용하기 위한 제노타임-타입 물질을 제공한다. 좀 더 구체적으로는, 상기 관점에 따르면, 본 발명은 유리 또는 유리-세라믹을 제조하기 위한 장치(예를 들어, 용융, 조건, 및/또는 제조장치)를 제공하고, 상기 장치는 유리 또는 유리-세라믹이 용융 상태일 때 상기 유리 또는 유리-세라믹과 접촉하는데 적합한 표면(예를 들어, 상기 용융 유리 또는 용융 유리-세라믹의 흐름을 향하게 하는 표면)을 포함하고, 적어도 상기 장치의 일부(예를 들어, 50~100 부피%)가 산화물 기준으로 하기 성분을 포함하는 내화성 물질로 구성된다:

(i) 1~50 몰%의 P_2O_5 (제1 성분); 및

(ii) 1~50 몰%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물 (제2 성분).

상기 관점에 따르면, 상기 제1 및 제2 성분의 적어도 일부가 I41/amd 스페이스 그룹(I41/amd space group)을 갖는 결정구조를 함께 가질 수 있다.

일 실시 예에 따르면, 상기 장치는 용해 공정의 성형 홈통(forming trough)일 수 있고, 이 경우에 있어서, 상기 성형 홈통은 1280℃ 이상의 작업 온도, 적어도 2.5 미터의 폭을 갖는 유리 또는 유리-세라믹 시트를 제조하는데 충분한 길이, 및/또는 1280℃ 이하의 온도에서 작업할 때 적어도 3.5년의 사용기간을 갖는 것이 바람직하다.

바람직하게는, 상기 내화성 물질은 1250℃ 및 1000psi에서 45×10^{-6} /hour 미만의 휨 크리프 속도(flexural creep rate)를 갖는다.

어떤 일 실시 예에 있어서, 상기 내화성 물질은 산화물 기준으로 25~50 몰%의 제1 성분 및 25~50 몰%의 제2 성분을 포함하고, 이 경우에 있어서, 상기 내화성 물질은 1250℃ 및 1000psi에서 15×10^{-6} /hour 이하의 휨 크리프 속도, 바람직하게는 10×10^{-6} /hour 이하, 및 좀 더 바람직하게는 1×10^{-6} /hour 이하이다.

다른 실시 예에 있어서, 상기 내화성 물질은 하기 성분을 포함할 수 있다:

(i) 1~49 몰%의 SiO_2 (제3 성분); 및

(ii) 1~49 몰%의 ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 , 또는 이들의 혼합물 (제4 성분).

이들 실시 예에 따르면, 상기 내화성 물질은 산화물 기준으로 적어도 25 몰%의 제3 성분 및 적어도 25 몰%의 제4 성분을 포함할 수 있고, 이 경우에 있어서, 상기 내화성 물질은 1180℃ 및 1000 psi에서 1.5×10^{-6} /hour 이하의 휨 크리프 속도, 바람직하게는 1.0×10^{-6} /hour 이하, 및 좀 더 바람직하게는 0.5×10^{-6} /hour 이하이다.

또한 이들 실시 예에 따르면, 상기 내화성 물질은 산화물 기준으로 적어도 5 몰%의 제1 성분 및 적어도 5 몰%의 제2 성분을 포함할 수 있고, 예를 들어, 상기 내화성 물질은 산화물 기준으로 약 13 몰%의 제1 성분 및 약 13 몰%의 제2 성분을 포함할 수 있다.

다른 실시 예에 있어서, 상기 내화성 물질은 산화물 기준으로 적어도 25 몰%의 제1 성분 및 적어도 25 몰%의 제2 성분을 포함할 수 있고, 이 경우에 있어서, 상기 내화성 물질은 1250℃ 및 1000psi에서 15×10^{-6} /hour 이하의 휨 크리프 속도, 바람직하게는 10×10^{-6} /hour 이하, 및 좀 더 바람직하게는 1×10^{-6} /hour 이하이다. 또한 이들 실시 예에 따르면, 상기 내화성 물질은 산화물 기준으로 최대 20 몰%의 제3 성분 및 최대 20 몰%의 제4 성분을 포함할 수 있다.

제2 관점에 따르면, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 유리 또는 유리-세라믹을 제조하는 방법을 제공한다: (1) 본 발명의 제1 관점에 따른 장치를 제공하는 단계, 및 (2) 상기 유리 또는 유리-세라믹이 용융 상태일 때, 제조될 상기 유리 또는 유리-세라믹과 적어도 상기 장치의 표면의 일부를 접촉시키는 단계. 본 발명의 이 관점의 어떤 일 실시 예에 있어서, 상기 용융 상태의 유리 또는 유리-세라믹의 온도는 1280℃ 이상일 수 있다.

제3 관점에 따르면, 본 발명은 제노타임-타입 물질로 구성된 수공/합성 내화성 바디를 제공한다. 좀 더 구체적으로는, 상기 관점에 따르면, 본 발명은 적어도 200 큐빅 센티미터(cubic centimeters)의 부피를 갖는 내화성

바디(예를 들어, 벽돌, 블럭, 홈형강(channel), 또는 튜브)를 제공하며, 상기 바디는 산화물 기준으로 하기 성분을 포함하는 적어도 90 부피%의 상을 포함한다:

(i) 적어도 30 몰%의 P_2O_5 ; 및

(ii) 적어도 30 몰%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물.

상기 내화성 바디는, 예를 들어, 1650°C 이상의 온도에서 장시간 사용할 수 있다.

제4 관점에 따르면, 본 발명은 제노타임-안정화 지르콘-타입 물질로 구성된 수공/합성 내화성 바디를 제공한다. 좀 더 구체적으로는, 상기 관점에 따르면, 본 발명은 적어도 200 큐빅 센티미터의 부피를 갖는 내화성 바디(예를 들어, 벽돌, 블럭, 홈형강(channel), 또는 튜브)를 제공하며, 상기 바디는 산화물 기준으로 하기 성분을 포함하는 적어도 90 부피%의 상을 포함한다:

(i) 2.5~13.0 몰%의 P_2O_5 ;

(ii) 2.5~13.0 몰%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물; 및

(iii) 상기 상의 나머지는 $ZrSiO_4$, $HfSiO_4$, $ThSiO_4$, 또는 이들의 혼합물이며;

여기서 (i) 및 (ii)는 (iii)에 용해된 상태이다.

상기 내화성 바디는, 예를 들어, 1650°C 이상의 분해 온도를 가질 수 있다.

제5 관점에 따르면, 본 발명은 제노타임-안정화 지르콘-타입 물질과 제노타임-타입 물질로 구성된 수공/합성 내화성 바디를 제공한다. 좀 더 구체적으로는, 상기 관점에 따르면, 본 발명은 적어도 200 큐빅 센티미터의 부피를 갖는 내화성 바디(예를 들어, 벽돌, 블럭, 홈형강, 또는 튜브)를 제공하며, 상기 바디는 하기 성분을 포함한다:

(A) 산화물 기준으로 하기 성분으로 이루어진 제1 상(phase):

(i) 2.5~13.0 몰%의 P_2O_5 ;

(ii) 2.5~13.0 몰%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물; 및

(iii) 상기 상의 나머지는 $ZrSiO_4$, $HfSiO_4$, $ThSiO_4$, 또는 이들의 혼합물이며;

여기서 (i) 및 (ii)는 (iii)에 용해된 상태이고;

(B) 산화물 기준으로 하기 성분을 포함하는 제2 상(phase):

(i) 적어도 30 몰%의 P_2O_5 ; 및

(ii) 적어도 30 몰%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물;

여기서, 제1 및 제2 상은 상기 바디의 적어도 90 부피%를 함께 포함한다.

상기 내화성 바디는, 예를 들어, 1650°C 이상의 분해 온도를 가질 수 있다.

제6 관점에 따르면, 본 발명은 용해 인발 공정에서 유리 제조 구조물로 사용하기에 적합한 형상을 갖는 바디를 포함하는 유리 또는 유리-세라믹의 제조용 장치를 제공하고, 상기 바디는 산화물 기준으로 하기 성분을 포함한다:

(i) 적어도 30 몰%의 P_2O_5 ; 및

(ii) 적어도 30 몰%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물.

상기 상은, 예를 들어, 상기 바디의 적어도 90 부피%를 포함한다.

어떤 일 실시 예에 있어서, 상기 바디는 산화물 기준으로 하기 성분으로 이루어진 제2 상(phase)을 포함하고,

- [0087] (a) 2.5~13.0 몰%의 P_2O_5 ;
- [0088] (b) 2.5~13.0 몰%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물; 및
- [0089] (c) 상기 상의 나머지는 $ZrSiO_4$, $HfSiO_4$, $ThSiO_4$, 또는 이들의 혼합물이며;
- [0090] 여기서 (a) 및 (b)는 (c)에 용해된 상태이다.
- [0091] 제7 관점에 따르면, 본 발명은 용해 인발 공정에서 유리 제조 구조물로 사용하기에 적합한 형상을 갖는 바디를 포함하는 유리 또는 유리-세라믹의 제조용 장치를 제공하고, 상기 바디는 산화물 기준으로 하기 성분으로 이루어진 상을 포함한다:
- [0092] (i) 2.5~13.0 몰%의 P_2O_5 ;
- [0093] (ii) 2.5~13.0 몰%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물; 및
- [0094] (iii) 상기 상의 나머지는 $ZrSiO_4$, $HfSiO_4$, $ThSiO_4$, 또는 이들의 혼합물이며;
- [0095] 여기서 (i) 및 (ii)는 (iii)에 용해된 상태이다.
- [0096] 어떤 일 실시 예에 있어서, 상기 바디는 산화물 기준으로 하기 성분을 포함하는 제2 상(phase)을 포함할 수 있다:
- [0097] (i) 적어도 30 몰%의 P_2O_5 ; 및
- [0098] (ii) 적어도 30 몰%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물.
- [0099] 제8 관점에 따르면, 본 발명은 용해 인발 공정에서 유리 제조 구조물로 사용하기에 적합한 형상을 갖는 바디를 포함하는 유리 또는 유리-세라믹의 제조용 장치를 제공하고, 상기 바디는 하기 성분을 포함한다:
- [0100] (A) 산화물 기준으로 하기 성분으로 이루어진 제1 상(phase): 및
- [0101] (i) 2.5~13.0 몰%의 P_2O_5 ;
- [0102] (ii) 2.5~13.0 몰%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물; 및
- [0103] (iii) 상기 상의 나머지는 $ZrSiO_4$, $HfSiO_4$, $ThSiO_4$, 또는 이들의 혼합물이며;
- [0104] 여기서 (i) 및 (ii)는 (iii)에 용해된 상태이고;
- [0105] (B) 산화물 기준으로 하기 성분을 포함하는 제2 상(phase):
- [0106] (i) 적어도 30 몰%의 P_2O_5 ; 및
- [0107] (ii) 적어도 30 몰%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물.
- [0108] 제1 및 제2 상은, 예를 들어, 상기 바디의 적어도 90 부피%를 함께 포함한다.
- [0109] 제6, 제7 및 제8 관점에 따르면, 본 발명은, 어떤 일 실시 예에 있어서, 상기 바디는, 예를 들어, 1280℃ 이상의 온도에서 작업될 수 있다. 또한, 본 발명의 제3 관점에 따르면, 상기 바디는 적어도 2.5 미터의 폭을 갖는 유리 또는 유리-세라믹 시트를 제조하는데 충분한 길이, 및/또는 1280℃ 이하의 온도에서 작업할 때 적어도 3.5 년의 사용기간을 갖는 것이 바람직하다.
- [0110] 제9 관점에 따르면, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 적어도 200 큐빅 센티미터의 부피를 갖는 내화성 부품의 제조방법을 제공하고:
- [0111] (a) 상기 부품의 그린 바디를 제조하는 단계(예를 들어, 단축 프레싱(uniaxial pressing), 이소스택틱 프레싱(isostatic pressing), 압출(extrusion), 슬립 캐스트 몰딩(slip cast molding), 겔 캐스팅(gel casting), 또

는 이들의 조합을 포함하는 공정에 의해); 및

- [0112] (b) 상기 그린 바디를 1590℃ 이상의 온도에서 소성시키는 단계(예를 들어, 대기압 소성(atmospheric pressure firing), 단축 열프레싱(hot uniaxial pressing), 이소스택틱 열프레싱(hot isostatic pressing), 또는 이들의 조합을 포함하는 공정에 의해);
- [0113] 여기서 상기 소성된 그린 바디는 하기 성분을 포함하며:
- [0114] (A) 산화물 기준으로 하기 성분으로 이루어진 상(phase): 및
- [0115] (i) 2.5~13.0 몰%의 P_2O_5 ;
- [0116] (ii) 2.5~13.0 몰%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물; 및
- [0117] (iii) 상기 상의 나머지는 $ZrSiO_4$, $HfSiO_4$, $ThSiO_4$, 또는 이들의 혼합물이며;
- [0118] 여기서, (i) 및 (ii)는 (iii)에 용해된 상태; 및/또는
- [0119] (B) 산화물 기준으로 하기 성분을 포함하는 상(phase):
- [0120] (i) 적어도 30 몰%의 P_2O_5 ; 및
- [0121] (ii) 적어도 30 몰%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물.
- [0122] 본 발명의 이러한 관점의 어떤 일 실시 예에 있어서, 상기 그린 바디를 제조하는데 사용된 최대 압력은 10,000 psi 이 바람직하고, 상기 소성된 그린 바디는 이의 최대 이론적 밀도의 적어도 85%의 밀도를 갖는다.
- [0123] 다른 실시 예에 있어서, 상기 부품은 상기 소성된 그린 바디로부터 가공될 수 있다.
- [0124] 또 다른 실시 예에 있어서, 상기 단계 (b)의 소성은 백금 또는 지르코니아 상에서 수행된다.
- [0125] 또 다른 실시 예에 있어서, 상기 소성된 바디는 주로(primarily) 상 (B)을 포함하고, 단계 (b)는 1650℃ 이상에서 수행된다.
- [0126] 제10 관점에 따르면, 본 발명은 미리-선택된 모양으로 제조(예를 들어, 단축 프레싱(uniaxial pressing), 이소스택틱 프레싱(isostatic pressing), 압출(extrusion), 슬립 캐스트 몰딩(slip cast molding), 겔 캐스팅(gel casting), 또는 이들의 조합을 포함하는 공정에 의해)된 비-소성된 바디를 제공하고, 상기 모양은 적어도 200 큐빅 센티미터의 부피를 가지며, 상기 바디는 산화물 기준으로 하기 성분을 포함하는 무기성분을 포함한다:
- [0127] (i) 적어도 1.0 wt.%의 SiO_2 ;
- [0128] (ii) 적어도 2.0 wt.%의 ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 , 또는 이들의 혼합물;
- [0129] (iii) 적어도 1.0 wt.%의 P_2O_5 ; 및
- [0130] (iv) 적어도 2.0 wt.%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물.
- [0131] 제11 관점에 따르면, 본 발명은 미리-선택된 모양으로 제조(예를 들어, 단축 프레싱(uniaxial pressing), 이소스택틱 프레싱(isostatic pressing), 압출(extrusion), 슬립 캐스트 몰딩(slip cast molding), 겔 캐스팅(gel casting), 또는 이들의 조합을 포함하는 공정에 의해)된 비-소성된 바디를 제공하고, 상기 모양은 적어도 200 큐빅 센티미터의 부피를 가지며, 상기 바디는 산화물 기준으로 하기 성분을 포함하는 무기성분을 포함한다:
- [0132] (i) 적어도 5.0 wt.%의 P_2O_5 ; 및
- [0133] (ii) 적어도 10.0 wt.%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물.
- [0134] 본 발명의 제10 및 제11 관점의 어떤 실시 예에 있어서, 상기 비-소성된 바디는 바인더를 더욱 포함할 수 있다.
- [0135] 이러한 관점의 다른 실시 예에 있어서, 미리-선택된 모양으로 비-소성된 바디를 제조하는데 사용된 최대 압력은

10,000 psi일 수 있고, 소성 후에, 상기 바디의 최대 이론적 밀도의 적어도 85%의 밀도를 가질 수 있다.

[0136] 제12 관점에 따르면, 본 발명은 $ZrSiO_4$, $HfSiO_4$, $ThSiO_4$, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 내화성 물질의 분해온도를 상승시키기 충분한 양의 제1 및 제2 성분을 상기 물질에 함유하는 단계를 포함하며, 여기서 제1 성분은 P_2O_5 을 포함하고, 및 제2 성분은 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물을 포함하는 내화성 물질의 분해온도를 증가시키는 방법을 제공한다.

[0137] 본 발명의 이러한 관점의 어떤 실시 예에 있어서, 상기 물질 내에 제1 및 제2 성분의 농도는 산화물 기준으로 각각 적어도 5 몰%이고, 예를 들어, 상기 물질 내에 제1 및 제2 성분의 농도는 산화물 기준으로 각각 약 13 몰%일 수 있다.

[0138] 제13 관점에 따르면, 본 발명은 $ZrSiO_4$, $HfSiO_4$, $ThSiO_4$, 또는 이들의 혼합물을 포함하며, 하기의 단계를 포함하는 바디를 소결시키는 방법을 제공한다:

[0139] (a) 바디 내에 제1 및 제2 성분을 함유시키는 단계, 여기서 제1 성분은 P_2O_5 를 포함하고, 제2 성분은 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Er_2O_3 , Lu_2O_3 , Yb_2O_3 , Tm_2O_3 , Ho_2O_3 , Dy_2O_3 , Tb_2O_3 , Gd_2O_3 , 또는 이들의 혼합물을 포함하며; 그리고

[0140] (b) 적어도 10분 동안 $1590^\circ C$ 이상의 온도에 상기 바디를 노출시켜 소결시키는 단계.

[0141] 본 발명의 이러한 관점의 어떤 실시 예에 있어서, 상기 물질 내에 제1 및 제2 성분의 농도는 산화물 기준으로 각각 적어도 5 몰%이고, 예를 들어, 상기 물질 내에 제1 및 제2 성분의 농도는 산화물 기준으로 각각 약 13 몰%일 수 있다.

[0142] 제14 관점에 따르면, 본 발명은 적어도 200 큐빅 센티미터의 부피를 갖는 내화성 바디(예를 들어, 벽돌, 블럭, 홈형강, 또는 튜브)를 제공하고, 산화물 기준으로 하기 성분으로 이루어진 상(phase)의 적어도 90 부피%를 포함한다:

[0143] (i) 1.0~20.0 몰%의 V_2O_5 ;

[0144] (ii) 1.0~20.0 몰%의 Y_2O_3 , Sc_2O_3 , RE_2O_3 , where RE is a rare earth element, 또는 이들의 혼합물; 및

[0145] (iii) 상기 상의 나머지는 $ZrSiO_4$, $HfSiO_4$, $ThSiO_4$, 또는 이들의 혼합물이며;

[0146] 여기서 (i) 및 (ii)는 (iii)에 용해된 상태이다.

[0147] 본 발명의 이러한 관점의 어떤 실시 예에 있어서, 상기 바디는 $1650^\circ C$ 이상의 분해 온도를 가질 수 있다.

발명의 상세한 설명

[0148] 이하 본 발명을 첨부된 도면을 참조하여 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

[0149] 전술한 바와 같이, 어떤 관점에 따르면, 본 발명은 제1 성분 (P_2O_5) 및 제2 성분 (R_2O_3)을 포함하는 RP 내화성 물질에 관한 것이다. 어떤 바람직한 실시 예에 있어서, 제1 및 제2 성분은 내화성이 큰 성분이다. 다른 바람직한 실시 예에 있어서, 제1 및 제2 성분은 제3 성분 (SiO_2) 및 제4 성분 (Al_2O_3)과 함께 사용되어 제노타임-안정화 지르콘-타입 물질을 제조한다. 다른 관점에 따르면, 제공된 내화물은 바나듐산염-안정화 지르콘-타입 물질을 포함한다.

[0150] RP 내화물의 제1 및 제2 성분(즉, P_2O_5 및 R_2O_3)은 산화물 기준으로 1 내지 50 mol%의 내화물을 각각 구성할 수 있다. 제1 및 제2 성분 각각에 대한 25 mol% 이상의 양은 일반적으로 제노타임-타입 물질로 주로 특징 지워질 수 있는 내화물에 상응한다. 적은 양(예를 들어, 제1 및 제2 성분 각각에 대한 13 mol% 이하의 양)은 일반적으로 지르콘-타입 물질을 안정화시키는데 사용된 제노타임-타입 물질인 내화물에 상응한다. RP 내화물은 지르콘-타입 물질을 안정화시키기 위해 제공된 제노타임-타입 물질인 RP 내화물과 비교하여 일반적으로 향상된 내화성 특성을 갖는 제노타임-타입 물질로 주로 특징 지워질 수 있다. 예를 들어, 주로 제노타임-타입 물질인 내화물은 통상적으로 동일한 온도 및 압력에서 제노타임-안정화 지르콘-타입 물질의 10 배의 크리프 속도와 비슷한 크리프 속도를 나타낸다.

[0151] 또한, 주로 제노타임-타입 물질의 용융 온도는 일반적으로 $1900^\circ C$ 이상인 반면, 제노타임-안정화 지르콘-타입

물질의 분해 온도는 통상적으로 1800℃ 근처이다. 더군다나, 유리 호환 기간에 있어서, 주로 제노타임-타입 물질은 일반적으로 지르콘-타입 물질보다 내화물/유리 경계면에서 결정을 생성하는 성향이 낮다. 이러한 향상된 특성은 통상적으로 제노타임-안정화 지르콘-타입 물질과 비교하여 주로 제노타임-타입 물질에 대한 높은 장시간 사용온도를 결과한다.

[0152] 제3 및 제4 성분 (즉, SiO_2 및 Al_2O_3)은 사용되었을 때, 산화물 기준으로 1 내지 49 mol%의 내화물을 각각 구성할 수 있다. 제노타임-안정화 지르콘-타입 물질의 경우에 있어서, 제3 및 제4 성분은 내화물의 25~49 mol%를 바람직하게 구성하며, 예를 들어, 상기 내화물은 약 37 mol%의 제3 및 제4 성분을 각각 포함할 수 있다. 유사하게, 바나듐산염-안정화 지르콘-타입 물질에 있어서, 제3 및 제4 성분은 산화물 기준으로 내화물의 25~49 mol%, 예를 들어, 각 성분의 약 42 mol%를 바람직하게 구성한다.

[0153] 본 발명의 내화물은 적어도 하나의 상 및 통상적으로, 하나 이상의 상을 포함한다. 예를 들어, 상기 RP 내화물은 하기 상의 하나 또는 둘을 포함할 수 있다:

[0154] (A) 산화물 기준으로 하기 성분으로 이루어지는 RPO_4 상:

[0155] (i) 적어도 30 몰%의 P_2O_5 ; 및

[0156] (ii) 적어도 30 몰%의 R_2O_3 ; 및/또는

[0157] (B) 산화물 기준으로 하기 성분으로 이루어지는 $\text{RPO}_4/\text{AsiO}_4$ 상:

[0158] (i) 2.5~13.0 몰%의 P_2O_5 ;

[0159] (ii) 2.5~13.0 몰%의 R_2O_3 ; 및

[0160] (iii) 나머지는 AsiO_4 ;

[0161] 여기서 (i) 및 (ii)는 (iii)에 용해된 상태이다.

[0162] 상기 상들은 상기 RP 내화물에 바람직한 상이지만, 다른 상들은, 예를 들어, 상기 내화물의 제조 및/또는 출발 물질의 분해 (예를 들어, 안정화 공정에서 지르콘-타입 물질의 분해)에 사용된 출발 물질의 부분 반응의 결과로서 제공될 수 있다. 예를 들어, 그들은 하나 이상의 인이 풍부한 상, 하나 이상의 R_2O_3 -함유 상, 및/또는, 제노타임-안정화 지르콘-타입 물질에 있어서, AsiO_4 상, 하나 이상의 다른 실리카-함유 상, 및/또는 하나 이상의 다른 Al_2O_3 -함유 상일 수 있다.

[0163] 일반적으로, P_2O_5 상 및 R_2O_3 상 중에서, R_2O_3 상이 소결 기간 동안 및 최종 물질의 크리프 속도에서 바람직하다. 비록 어떤 특정 작업 이론에 의해 한정되는 것을 원하지 않을지라도, R_2O_3 상은 소결 동안에 그레이너 경계선 불순한 게터(getter)로서 제공된다. 특히, 약 0.5 wt.%의 R_2O_3 가 풍부한 RP 내화물에서 소결 후에 낮은 다공성을 가지는 경향이 있다.

[0164] R'V 내화물은 산화물 기준으로 하기 성분으로 이루어진 $\text{R}'\text{VO}_4/\text{AsiO}_4$ 상을 포함할 수 있다:

[0165] (i) 1.0~20.0 몰%의 V_2O_5 ;

[0166] (ii) 1.0~20.0 몰%의 $\text{R}'_2\text{O}_3$; 및

[0167] (iii) 나머지는 AsiO_4 ,

[0168] 여기서 (i) 및 (ii)는 (iii)에 용해된 상태이다.

[0169] 다른 상은 하나 이상의 V_2O_5 -풍부 상, 하나 이상의 $\text{R}'_2\text{O}_3$ -함유 상, AsiO_4 상, 하나 이상의 다른 실리카-함유 상, 및/또는 하나 이상의 다른 Al_2O_3 -함유 상을 포함하는 R'V 내화물에 제공될 수 있다.

[0170] AsiO_4 상 및/또는 Al_2O_3 상의 경우에 있어서, RP 또는 R'V 내화물이든지, ThO_2 가 ZrO_2 에서 한정된 용해도를 가진다고 알려져 있어 ThO_2 및 ZrO_2 의 조합은 허용 가능한 용해도로 제한된다. 유사하게도, ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2 의 다른

조합도 용해도를 고려하여 조합된다. 다양한 상의 존재는 제1, 제2, 제3, 및/또는 제4 성분(또는 R'V 내화물의 경우에 있어서, 제1 바나듐산염, 제2 바나듐산염, 제3 및 제4 성분)의 일반적으로 화학양론적이 아닌 전체 함량을 결정한다. 따라서, RP 내화물은 제1 및 제2 성분에 대해 조성식 RPO_4 를 정확히 만족시키는 전반적인 조성물을 일반적으로 가질 수 없으며, 유사하게도, R'V 내화물은 제1 바나듐산염 및 제2 바나듐산염에 대한 조성식 $R'VO_4$ 를 정확히 만족시키는 전반적인 조성물을 일반적으로 가질 수 없다. 비슷하게, R'V 내화물 및 이들 RP 내화물은 제3 및 제4 성분에 대한 조성식 $ASiO_4$ 를 정확히 만족시키는 전반적인 조성물을 일반적으로 가질 수 없는 제3 및 제4 성분을 포함한다. 청구항 및 상기에서 인용된 mol% 범위는 반응된 성분이라기 보다는 비-화학양론적 가능성을 무시할 수 없다.

[0171] 본 발명의 상기 내화물은 다양한 방법으로 만들 수 있다. 예를 들어, 하나의 방법은 산화물 성분의 분말의 혼합부터 출발할 수 있고, 그 다음 상기 혼합물을 가열하여 상기 성분을 반응시켜 내화물을 형성시킨다. 본 발명의 내화물을 제조하는 다른 방법은 졸(sol)-겔(gel) 또는 화염 열분해(flame pyrolysis) 기술을 포함한다. 상기 내화물의 큰 배치를 만들 때, 출발 물질 사이에서 원하는 반응이 달성되도록 충분한 반응 시간 및 온도를 확보하는 것이 매우 중요하다.

[0172] 인산 산화물이 휘발성이기 때문에, 상기 인산 산화물이 반응 온도, 예를 들어, 약 1200°C 내지 약 1500°C의 바람직한 범위에서의 온도에서 가열에 따라 다른 성분에 의해 고립될 수 있으므로 중간 온도에서 상기 성분을 초기에 가열하는 것이 바람직하다. 상기 가열은 인산 산화물 성분의 손실을 피하기 위해 피복된 도가니에서 수행되는 것이 바람직하다. 반응이 완성된 후에, 상기 반응물질은 냉각되고, 그 다음 분쇄 (예를 들어, 볼밀) 및 원하는 입자크기, 예를 들어, -325 mesh로 걸러진다.

[0173] 상기 최종 분말은 그 다음 종래의 세라믹 공정 기술을 이용하여 내화성 부품을 제조하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, Reed, James S., Principles of Ceramics Processing, 2nd Edition, Wiley Interscience, New York, 1995 참조. 예를 들어, 그린 바디(green body)는, 예를 들어, 단축 프레스(uniaxial pressing), 이소스택틱 프레스(isostatic pressing), 압출(extrusion), 슬립 캐스트 몰딩(slip cast molding), 겔 캐스팅(gel casting), 또는 이들의 조합을 포함하는 공정에 의해 제조되는 분말을 이용하여 제조될 수 있다. 특히, 상기 그린 바디는 이소스택틱 프레스, 저압 이소스택틱 프레스 또는 이소스택틱 프레스가 아닌 방법으로 제조될 수 있다. 상기 그린 바디는, 제조시, 대기압 소성(atmospheric pressure firing), 단축 열프레스(hot uniaxial pressing), 이소스택틱 열프레스(hot isostatic pressing), 또는 이들의 조합을 포함하는 공정에 의해 소성될 수 있다. 주로 제노타임-타입 물질인 내화물의 경우에 있어서, 상기 소성은 적어도 1650°C의 온도에서 바람직하게 수행된다. 소성 동안에 사용된 세터(setter)에서 본 발명의 내화물의 점착(sticking)을 최소화하기 위하여, 백금 또는 지르코니아로 구성된 세터가 바람직하다.

[0174] 안정화 지르콘-타입 물질의 경우에 있어서, 제4 성분으로 출발하는 것보다, 지르콘-타입 물질의 분말로 출발할 수 있고, 제노타임-안정화 지르콘-타입 물질의 경우에 있어서, 제1 및 제2 성분과, 바나듐산염-안정화 지르콘-타입 물질의 경우에 있어서, 제1 바나듐산염 및 제2 바나듐산염 성분과 반응시킨다. 더욱 선택적으로는 지르콘-타입 물질의 분말과 제노타임-타입 물질 또는 바나듐산염-타입 물질의 분말을 조합하는 것이다. 이 경우에 있어서, 상기 혼합 분말은 그린 바디로 직접 제조될 수 있고, 소성 동안에 안정하게 소성된다.

[0175] 상기 안정화 지르콘-타입 물질의 미세구조(microstructure)는 포스트(post) 소성 열처리에 의해 변형될 수 있다. 상기 열처리는 상기 물질의 두 개의 상 영역의 온도에서 서냉 또는 소킹(soaking)으로 이루어질 수 있다. 예를 들어, Ruoff, Arthur, Materials Science, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1973, pages 129-130 참조.

[0176] 상기 기초 성분에 부가하여, 본 발명의 내화물은 또한 다양하고 부가적인 성분들을 포함할 수 있다. 예를 들어, 미국 공개특허 제2004/0055338호에 개시된 바와 같이, 안정화 지르콘-타입 물질의 경우에 있어서, 상기 내화물은 TiO_2 를 0.2 wt.% 이상 0.4 wt.% 이하의 양으로 포함할 수 있다. 다른 선택적 성분들이 다양한 소결 목적으로 포함된다. 유사하게도, 본 발명의 내화물은 원료물질로부터의 불순물 및 상기 내화물을 제조하는데 사용된 공정 장치를 포함할 수 있다.

[0177] 본 발명의 내화물은, 예를 들어, 비-안정화 지르콘-타입 물질에 사용될 수 있는 온도보다 높은 온도에서 소성(소결)될 수 있다. 결과적으로, 고 밀도, 예를 들어, 최대 이론적 밀도의 약 85%의 밀도는 고압 이소프레싱(예를 들어, 10,000 psi 이상의 압력에서의 이소프레싱) 없이도 달성될 수 있다. 이것은 용해 유리 제조 공정에

사용하기 위한 이소파이프의 제조와 같은 많은 응용제품에서 본 발명의 중요한 장점일 수 있다. 당업자에게 잘 알려진 다양한 다른 출발 물질 및 반응 계획은 본 발명에 적용될 수 있고, 상술한 내용은 단지 대표적인 실시 예일 뿐이다. 예를 들어, 안정화 지르콘의 경우에 있어서, 하기에 제공된 실시 예에 사용된 반응계획에 부가하여, 안정화 물질은 지르코늄 인산염과 이트륨 산화물 및 실리카의 반응에 의해 얻을 수 있다. 좀 더 일반적으로, 산화물로 출발하기보다는, 당업계에 알려진 다른 반응물, 예를 들어, 규산염, 질산염, 등으로 출발할 수 있다. 같은 개념으로, 고상 반응을 수행하는 것보다 액상 반응이 사용될 수 있다.

[0178] 본 발명의 RP 및 R'V 내화물은 다양한 응용제품에 사용될 수 있다. 특히 중용한 응용제품은 유리 및 유리-세라믹의 제조에 사용된다. 후술하는 바와 같이, 상기 RP 내화물은 액정 디스플레이와 같은 평평한 패널 디스플레이를 제조하는데 사용된 유리로 적합하다. 따라서, 이들 내화물은 용융 유리가 상기 내화물과 접촉하는 유리 제조 공정의 일 부분으로 사용될 수 있다. 특히, 상기 RP 내화물은 용해 인발 공정에 사용하기 위한 이소파이프의 전부 또는 일부로 사용될 수 있다. 그렇게 사용되었을 때, 상기 내화물은 최종 가공된 디스플레이 유리 또는 최종 가공된 디스플레이 유리-세라믹에서 파운드 당 0.1 결함 이하의 결함수준을 달성할 수 있다.

[0179] 일반적으로, 본 발명의 RP 내화물은 유리 또는 유리-세라믹 제조 시스템에 사용된 장치의 전체 부품 또는 장치의 일개 부품을 제조하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 장치, 예를 들어, 이소파이프는 코어 및 코팅을 가질 수 있고, 여기서 상기 코팅은 본 발명의 RP 내화물이 상기 코어의 전부 또는 일부 및/또는 상기 코팅의 전부 또는 일부를 형성하는 경우에 있어서, 용융 유리와 접촉되고, 상기 코어의 전부 또는 일부에 피복된다. 상기 RP 내화물이 코팅으로 사용된 경우에 있어서, 상기 코어는 제2 내화성 물질일 수 있다. 이러한 코어에 대한 적합한 물질의 예는 알루미늄, 마그네슘 산화물, 스피넬(spinel), 티타늄 산화물, 이트륨 산화물, 또는 이들의 혼합물에 제한없이 포함한다. 상기 코어로 사용될 수 있는 다른 내화성 물질은 지르콘, 실리콘 탄화물, 및 지르코늄 산화물을 포함한다. 상기 코팅은 불꽃 용사(flame spraying) 또는 플라즈마 용사와 같은 세라믹 코팅 기술을 적용하는 표준 방법에 의해 적용될 수 있다.

[0180] 상기 RP 내화물이 코어로 사용된 경우에 있어서, 상기 코팅은 내화성 금속, 스피넬, 지르콘, 알루미늄, 또는 이들의 혼합물과 같은 제2 내화성 물질을 포함할 수 있다. 적절한 내화성 금속의 예로는 백금, 몰리브덴, 로듐, 레늄, 이리듐, 오스뮴, 탄탈, 텅스텐, 및 이들의 합금을 포함한다.

[0181] 이소파이프에 사용된 것에 부가하여, RP 내화물은 통상적인 제품에 있어서, 용융 유리 또는 용융 유리-세라믹과 접촉하는 유리 또는 유리-세라믹 제조 장치의 하기 구성품의 전부 또는 일부를 제조하는데 사용될 수 있다: 파이프, 용기, 채널(channels), 댐(weirs), 벨(bells), 교반기, 벽돌(bricks), 블록(blocks), 문, 벽, 사발, 쇠물 바가지(ladles), 바늘(needles), 슬리브(sleeves), 플러그(plugs), 주형(molds), 링(rings), 플런저(plungers), 트웰(tweels), 및 이와 같은 것.

[0182] RP 물질이 실질적인 양의 지르콘-타입 물질을 함유할 때, 디스플레이 타입 유리의 경우에 약 1280°C 이하로 내화물의 사용온도를 유지하는 것이 바람직한데, 이는 크리프 조건 때문이 아니라, 지르콘이 최종 유리시트에서 결함의 형성을 유도할 수 있는 약 1280°C 이상의 온도에서 이들 타입의 유리로 용해되기 때문이다(미국 공개특허 제2003/0121287호 참조).

[0183] 용융 유리 또는 용융 유리-세라믹과 접촉하는 상기 RP 내화물이 응용제품으로 사용되는 동안에, R'V 내화물은, 적어도 디스플레이 유리에 있어서, 유리 색상의 변화를 유발할 수 있다. 따라서, 색상 변화를 원하지 않는 경우에 있어서, 이들 내화물은 상기 내화물, 예를 들어, 크라운 내화성 벽돌과 같은 용융 유리 또는 용융 유리-세라믹과 접촉되지 않는 위치에 놓여 사용되는 것이 바람직하다.

[0184] 상기 내화물이 용융유리와 접촉하는 응용 제품에 부가하여, 상기 RP 및 상기 R'V 내화물 모두는 상기 내화물이 크라운(furnace crowns), 흉벽(breastwalls), 가로벽(cross walls), 및 이와 같은 것을 포함하는 용융 유리 또는 용융 유리-세라믹과 접촉하지 않는 응용 제품에 사용될 수 있다. 상기 유리 제조 산업에서의 응용 제품에 부가하여, 본 발명의 내화물은 고온에 저항 및/또는 높은 화학적 내구성을 갖는 물질이 요구되는 다른 산업에 또한 사용될 수 있다. 특히, 본 발명의 내화물은 비록 크리프 저항이 치명적이지 않는 다른 응용 제품에 사용될지라도 높은 수준의 크리프 저항이 요구되는 응용 제품에 사용될 수 있다.

[0185] 지르콘-타입 물질 해프논(hafnon) 및 토라이트(thorite)에 관련하여, 이들 물질은 핵 폐기물에 대한 유리 캡슐화 성분으로 사용되어 왔다. 따라서, 상기 물질의 제조 외에 제노타임-타입 물질로 안정화된 상기 유리를 제조하기 위해 사용된 내화물 제조에 유용할 수 있다.

[0186] 바람직한 물질의 관점에서, 상기 바람직한 지르콘-타입 물질은 지르콘(예를 들어, 약 6.0 wt.%까지의 HfSiO₄을

갖는 $ZrSiO_4$)이고, 상기 바람직한 제노타임-타입 물질은 제노타임(예를 들어, 이트륨 인산염 또는 YPO_4)이며, 상기 바람직한 제노타임-안정화 지르콘-타입 물질은 제노타임으로 안정화된 지르콘(제노타임-안정화 지르콘)이고, 상기 바람직한 바나듐산염-안정화 지르콘-타입 물질은 이트륨 바나듐산염(예를 들어, YVO_4)으로 안정화된 지르콘이다. 제노타임-안정화 지르콘 타입 물질 및 바나듐산염-안정화 지르콘 타입 물질 중에서, 상기 제노타임-안정화 물질이 바람직하다. 하기 실시 예에서는 바람직한 물질, 예를 들어, 지르콘, 제노타임, 및 제노타임-안정화 지르콘의 관점에서 기술하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 바나듐산염-안정화 물질 및/또는 상기 정의에서 기술된 다양한 물질 군들은 본 발명의 실시예 바람직한 물질로 조합 또는 대체될 수 있다.

[0187] **A. 지르콘**

[0188] 천연물질인 지르콘($ZrSiO_4$)은 그의 우수한 화학적 내구성 때문에 유리 제조공정에서 내화물로서 광범위하게 사용된다. 물질로서, 지르콘은 흥미로운 조합의 특성을 가지며, 광범위하게 연구되어 왔다. 예를 들어, J.A. Speer, "Zircon", in Reviews in Mineralogy, ortho-Silicates, published by Mineralogical Society of America, 5, Chapter 3, 67-112, 1980; 및 U. Schaltegger 및 P. Hoskin, Reviews in Mineralogy, 지르콘, published by Mineralogical Society of America, 53, 2003, 참조.

[0189] 상기 지르콘의 결정 구조는 정방정계형(tetragonal)이고, 스페이스 그룹(space group) $I4_1/amd$ 에 속한다. 그것은 결정 c-방향(direction)에 평행한 ZrO_8 양추(bipyramids) 및 엣지-셰어링(edge-sharing) SiO_4 사면체의 교차 단위로부터 형성된 체인으로 이루어진다. 상기 체인은 엣지-셰어링 양추에 의해 서로 링크된다. 지르콘은 큰 복굴절(birefringence)을 나타내지만, 팽창 이방성(expansion anisotropy)은 작고, 평균 열팽창계수는 단지 $\sim 42 \times 10^{-7} K^{-1}$ 이다. J.A. Speer, Reviews in Mineralogy, ortho-Silicates, *supra.*, 참조.

[0190] 종종, 지르콘은 화학적 내구성 및 저 팽창의 특성이 두 가지 이유로 중요하기 때문에 사용될 수 없다. 첫째로, 지르콘은 $1650^\circ C$ 이상의 온도에서 분해된다. 이것은 도 2에 도시된 지르코니아-실리카 시스템에 대한 상 다이어그램에서 설명된다. R. G. J. Ball et al., *J. Nucl. Mater.*, *supra.*, 참조. 지르콘의 분해는 광범위하게 연구되어 왔고, 천연 지르콘에 제공될 수 있는 불순물의 존재에 의해 촉진된다. 예를 들어, R.S. Pavlik, Jr. 및 H.J. Holland, "Thermal Decomposition of Zircon Refractories," *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [12] 2930-36, 2001; 및 J.M. Ayala, L.F. Verdeja, M.P. Garcia, M.A. Llavona, 및 J.P. Sanchez, "Production of Zirconia Powders from the Basic Disintegration of Zircon, 및 their Characterization," *J. Mat. Sci.*, 27 [2] 458-463, 1992., 참조. 분해는 지르콘을 재형성하는 지르코니아와 실리카의 반응의 동력학이 느리기 때문에 필수적이고; 아울러, 실리카는 지르코니아로부터 분리되는 경향이 있다. 지르콘은 가공되지 않을 수 있고, 상기 분해 온도 이상에서 사용된다. 예를 들어, 용융 공정에 의한 광학 제품에 대한 지르콘의 복굴절 단일 결정의 성장은 가능하지 않다.

[0191] 두번째로, 지질학자에 의해 인지된 바와 같이, 반응 및 확산 동력학은 믿을 수 없을 만큼 느리다. 예를 들어, E.B. Watson 및 D.J. Cherniak, "Oxygen Diffusion in Zircon," *Earth and Planetary Letters*, 148 527-544, 1997; 및 D.J. Cherniak, J.M. Hanchar, 및 E.B. Watson, "Rare-Earth Diffusion in Zircon," *Chemical Geology*, 134 289-301, 1997., 참조. 졸(sol)-겔(gel) 루트에 의한 평범한 지르콘의 형성은 $950^\circ C$ 이하의 온도에서는 쉽게 유발하지 않는다. 형성시, 지르콘은 그린 밀도를 증가시키기 위한 이소스택팅 냉프레싱의 도움을 받아도 고밀도로의 소결이 어렵다. 합성 지르콘 공정은 어렵고 비경제적이다.

[0192] 이러한 결점에도 불구하고, 전술한 바와 같이, 지르콘은 디스플레이 유리의 시트를 제조하기 위한 용해 인발 공정의 주요 구성품인 이소파이프를 제조하기 위해 사용되어 왔다. 대부분, 이러한 선택은 상기 이소파이프와 용융 유리가 실질적인 시간 동안 상승된 온도에서 서로 직접 접촉함으로써 매우 중요한 기준인 유리와 지르콘의 친화성에 의해 유도되어 왔다. 기포, 결정 등과 같은 산란광(scatter light) 일 수 있는 결함은 반드시 최소화되어야 한다.

[0193] 고온에서 지르콘의 크리프 저항은 디스플레이 산업에 현재까지 사용된 기판 크기 및 유리 타입에 적절한 선택을 또한 제공한다. 그러나, 전술한 바와 같이, 디스플레이 제조업자들의 요구는 보다 큰 기판 및 고성능 특성을 갖는 유리, 특히, 디스플레이 제조 공정 동안에 가열의 결과로서 치수 변화(예를 들어, 고형화(compaction))에 낮은 민감성을 갖는 유리에 대해 항상 증가하고 있다. 고 변형점 유리는 원하는 치수 안정성을 제공할 수 있다. 그러나, 상기 용해 인발 공정은 탬에서 $\sim 10,000$ P 내지 루트에서 $\sim 300,000$ P의 좁은 점도 범위에 걸쳐

작업되기 때문에, 고 변형점 유리에 대한 변화는 고 변형점 유리가 상기 댐 및 루트에서 이들 점도 값을 나타내도록 하기 위해서는 상기 이소파이프의 작업 온도의 증가를 요구한다.

[0194] 상업적으로 이용가능한 지르콘으로 제조된 이소파이프는 높은 온도를 견딜 수는 없지만, 실질적 형태 (실질적 높이) 및 사용기간을 갖는다. 예를 들어, 상업적으로 이용가능한 지르콘에 대한 고유 크리프 속도는 1180℃로부터 1250℃까지 진행할 때 28의 팩터(factor)까지 증가하는 것이 관찰된다. 따라서, 동일한 폭에서 현재의 유리보다 ~70℃ 높은 변형점을 갖는 유리 기관의 용해 제조는 최소의 실제 수명을 유지하기 위해 이소파이프의 높이에서 5.3 배 증가가 요구될 수 있다. 지르콘의 크리프 속도의 증가에 부가하여, 상기 유리로 지르콘의 용해로부터 초래하는 결합의 수 및 크기는 온도에 따라 증가할 것이다. 이러한 이유 때문에, 고 변형점 유리를 용해 제조하기 위한 지르콘 이소파이프의 사용은 실질적이지 않다. 유사하게, 현재 디스플레이 유리에 사용된 온도에서도, 상업적으로 이용가능한 지르콘은 실질적인 사용기간의 감소 및/또는 실질적인 높이의 증가없이 광폭의 기관을 제조할 수 없다. 따라서, 상업적으로 이용가능한 지르콘의 결합은 고 변형점 유리로 제조된 큰 기관의 경우에서 좀 더 명백하게 나타난다.

[0195] B. 제노타임

[0196] 제노타임은 특정 바닷가 모래에 종종 발견되는 천연 광물이고, 비록 그것이 중희토(heavy rare earths)의 혼합물을 함유할지라도 화학식 YPO_4 를 갖는다. 그것은 대부분의 지질학적 환경에서 화학적으로 안정하고, 지질학적 사건에 대한 표시일로 사용된다. 제노타임은 2150℃의 보고된 용융 온도를 갖는다. W. Szuszkiewicz 및 T. Znamierowska, Pol. J. Chem., 63 [4-12] 381-391, 1989., 참조.

[0197] 상기 광물 지르콘과 같이, 제노타임은 그것이 소량의 Th 및 Ra를 함유하기 때문에 NorM (천연적인 방사선 물질)로 명명되었다. 그것은 지르코늄 및 실리콘 사이트에 위치한 이트륨 및 인산 원자(atoms)를 갖는 지르콘($ZrSiO_4$)과 같은 구조이다. 제노타임 및 지르콘은 정방정계(tetragonal)의 I41/amd 스페이스 그룹(space group)에 속하고, 각각 격자상수(lattice parameters) $a=6.885$ 및 $c=5.982$, 및 $a=6.604$ 및 $c=5.979\text{\AA}$ 를 갖는다. 격자부피(lattice volumes)에서 3% 차이 이하 및 유사한 격자상수에도 불구하고, 제노타임 및 지르콘의 상호 용해도는 1500℃에서 ~12 m/o (몰% 산화물 기준으로)로 제한된다. 이온 원자가(ion valences)의 차이는 혼화성 갭(miscibility gap)을 초래한다. C. Tanner, K. Geisinger, 및 R. Wusirika, "Temperature 및 Wavelength Dependence of Refractive Indices of Zircon 및 Hafnon," *Optical Materials*, 26 305-311, 2004, 참조.

[0198] 이트륨 산화물-인산 산화물 시스템에 대한 상 다이어그램은 도 3에 나타내었다. 이러한 상 다이어그램과 상기 지르코니아-실리카 시스템의 상 다이어그램 (도 2)의 비교는 제노타임이 합성, 가공 및 사용될 수 있는 방법에 대한 영향을 가지는 두 시스템 사이에서 그들이 몇몇 중요한 차이점이 있음을 보여준다. 제노타임은 ~2100℃에서 합동으로 용융되는 반면, 지르콘은 1650℃에서 지르코니아 및 실리카로 분해된다. 그들은 다수의 이트륨 산화물-인산 산화물 성분인 반면, 지르콘은 오직 지르코니아와 실리카 사이를 형성하는 화합물이다. 공용(Eutectics) 제노타임 조성물의 산화이트륨-풍부 (2000℃) 및 산화이트륨-부족 (1450℃) 양측 모두에 존재한다. 지르콘은 그것이 액상으로 함께 존재하기 전에 분해된다. 지르콘의 분해는 필수적인 공정인데, 이는, 전술한 바와 같이, 지르코니아와 실리카의 반응이 근본적으로 늦고, 분리에 의해 더욱 고립되기 때문이다. 대부분의 불순물은 지르콘 분해 온도를 감소시킨다.

[0199] 비록 제노타임이 이론적으로 연구되어 왔을지라도, 상업적인 제품에 내화성 물질로 사용되지 않았고, 특히, 유리 또는 유리-세라믹의 제조에 사용되지 않았다. 제노타임에 대한 약간의 참조문헌으로 특허들이 있다. 미국 공개특허 제2002/0189496호, 제2003/0035907호, 및 제2004/0020568호 참조. 그러나, 상기 문헌들에는 벌크(bulk) 내화물로 사용될 수 있는 제노타임 또는 제노타임-함유 물질 (또는 어떤 다른 RPO_4 또는 RPO_4 -함유 물질)이 개시 또는 제안된 바 없다. 제노타임의 개시 내용과 본 발명의 관점 사이에 차이점을 강조하기 위하여, 적어도 200 큐빅 센티미터의 부피 요구조건은 사용된다. 이러한 부피는 벌크 내화물의 부피에 대해 실질적인 제한(practical lower limit)을 제공하고, 예를 들어, 그것은 내화성 부품을 제조하기 위한 그린 바디 또는 내화성 부품의 부피에 대한 실질적인 제한을 제공한다. 실제로, 본 발명의 내화성 물질로 구성되는 내화성 부품은 통상적으로 매우 큰 부피를 갖는다. 따라서, 적어도 500 큐빅 센티미터의 부피가 바람직하고, 적어도 1000 큐빅 센티미터의 부피가 좀 더 바람직하다. 더 큰 부피 또한 포함된다. 단지 일 실시 예로서, 2 미터의 길이를 갖는 통상적인 이소파이프는 적어도 400,000 큐빅 센티미터 이상의 부피를 가질 것이다. 상기 200 큐빅 센티미터보다 적은 것을 제한하는 것은 당 업계에서 개시, 인지 또는 제안되지 않은 벌크 내화물로서 본 발명의

RP 내화성 물질 (및 R'V 물질)의 사용을 구체화하는 적합한 기준은 제공한다.

실시예

실시예 1

고체상 반응 루트(Solid State Reaction Route)에 의한 제노타임(Xenotime)의 제조

제노타임은 P_2O_5 의 부식성, 휘발성 및 흡습성을 완화시키기 위해 기획된 공정에 의해 제조된다. Y_2O_3 및 P_2O_5 의 순수한 분말(pure powder)을 60분 동안 터블러 믹싱(TURBULA mixing)시키고, 백금 도가니에서 24시간 동안 $190^\circ C$ 에서 하소시킨 후, 즉시 $1,200^\circ C$ 에서 24시간 동안 다량으로 반응시켜 3kg의 소성된 산화물을 얻었다.

이 얻어진 분말을 알루미나 밀링 미디어(alumina milling media)를 이용하여 분쇄하였고, -325 메쉬로 걸러서 제노타임이 되었는지 x-선 회절(x-ray diffraction(XRD))로 확인하였다. (또한, 다른 실시 예에서 분말을 분쇄할 때에도 알루미나 밀링 미디어를 사용하였다.) 이 제노타임 분말은 리본으로의 직접 압출을 위해 요구되는 6% 메토셀(METHOCEL) 및 물과 혼합하였다. 상기 압출된 그린 리본(green ribbon)으로부터 원반(pucks)을 천공하여 48시간 동안 습도 조절된 오븐(95% 상대 습도)에서 건조하였다. 이 건조된 원반을 4시간 동안 $1600^\circ C$ 에서 소성하였다. 소결 후의 원하는 상의 형성 또는 보유를 입증하기 위해 XRD를 이용하여 각 원반으로부터 작은 조각들을 제거하였다.

후술한 바와 같이, 다양한 유리 용화성(glass compatibility) 및 크리프 시험(creep test)의 대조를 위해 대조구로서 합성 지르콘($ZrSiO_4$) 및/또는 SG 지르콘 기준물질을 사용하였다.

실시예 2

수성 루트(Aqueous Route)에 의한 제노타임의 제조

수성 루트를 통한 제노타임의 제조는 염기성 YPO_4 조성물에 따른 화학양론의 결과를 연구하기 위해 시작되었다. 고체상 루트와 비교하기 위해, 우세한 믹싱과 성분 조절이 제공될 때 수성 루트가 선택되었다. 2원 산화물 조성물의 화학양론은 공정 및 최종 물질의 특성에 상당한 영향을 미칠 수 있다. 예를 들어, P_2O_5 -풍부한 조성물은 소결시키기 위해 상승된 온도에서 액체의 형성을 일으킬 수 있거나 특정 환경에서 화학적 안정성을 잃게 할 수 있다.

선택된 수성 루트는 이트륨 질산염 헥사하이드레이트(yttrium nitrate hexahydrate) 용액과 인산의 반응에 의해 비교할 수 있을 만큼 낮은 온도에서 제노타임을 제조하였다. 4개 타입의 배치가 준비되었고, $50\% Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 및 $88\% H_3PO_4$ 의 별도 용액을 시작으로 10g의 산화물 분말을 제조하였다. 하기 표 1에 나타난 바와 같이 상기 배치들은 믹싱(혼합)과 목적으로 하는 최종 조성물/화학양론 때문에 구분되었다.

각 배치에 있어서 용액들을 혼합하는 거의 즉시 침전물이 형성되었다. 상기 침전물의 형성은 제1 배치에 있어서 현저히 빠르게 진행되었다. 이 배치들을 $100^\circ C$ 에서 건조시켰고, 분말의 샘플을 XRD로 분석하였다. 이 분말은 결정을 가지며 4개의 배치 사이에 식별할 수 있는 차이를 보이지 않았다. JCPDS 데이터베이스에서 구조가 일치하는 것을 발견할 수 없었다. 그러나, 상기 건조된 침전물은 구조적으로 석고(gypsum)($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)와 유사하다고 가정하였다.

상기 침전물은 각 케이스마다 4시간동안 600 내지 $1000^\circ C$ 에서 하소되었고, XRD로 다시 분석하였다. 제노타임이 제2 상으로서 존재하는 소량의 $YPO_4 \cdot 0.8H_2O$ 로 $600^\circ C$ 에서 형성되었다. 제노타임의 형성은 $1000^\circ C$ 에서 완료되었다. 이것은 지르콘의 형성이 지르코니아에 의해서 일어나는 수성 또는 졸-겔 루트를 이용한 지르콘의 제조에 있어서의 상황과 확실히 대조되는 것이다. 최적의 조건하에서, 지르콘을 형성하기 위한 반응은 $1000^\circ C$ 이상의 온도에서만 시작될 것이다.

2번 배치에 있어서, 도 4에 도시된 바와 같이, $1000^\circ C$ 의 하소와 비교할 때 $600^\circ C$ 의 하소에 있어서 XRD 피크의 상당한 대역이 존재한다. 평균 입자 크기는 B.D. 퀄리티(Cullity)에 의해 설명되는 방법을 이용하여 측정하였고, $600^\circ C$ 에서 하소 후 160 \AA 이며, $1000^\circ C$ 에서 하소 후 320 \AA 이었다. B.D. 퀄리티 참조(Elements of X-Ray Diffraction, Second Edition, published by Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, MA, 1978, 100 및 284 페이지).

- [0241] 100℃에서 건조되고 1750℃에서 소성된 분말로부터 비축대칭적으로 압축하여 환(pill)을 제조하였다. 소성된 건본의 SEM 사진을 도 5에 나타내었다. XRD에 의해 बैच 3번의 샘플에서 제2 상이 검출되었다. 또한 SEM 사진에서도 제2 상을 볼 수 있다(도 5C 참조). 이 상은 XRD에 의해 Y_2O_3 임이 입증되었다($Y_6P_4O_{19}$ 의 형성을 예언하였던 도 3의 상 다이어그램(phase diagram)과 일치하지는 않았다). 제노타임은 다른 3개의 बैच들에서 유일한 상으로 존재하였다. 점 결함(point defects)의 생성을 지적하는 격자 변수(lattice parameters)의 전이는 없었다. 과잉 인(excess phosphorous)이었던 बैच 4번은 소성 동안 뒤에 YPO_4 만 남기며 휘발됨이 입증되었다. बैच 1번과 2번으로부터의 결과를 비교해 보면 이트륨 질산염과 인산 용액의 믹싱 순서는 결과에 영향을 미치지 않았다.
- [0242] **실시 예 3**
- [0243] **제노타임의 유리 용화성 시험(Glass Compatibility Testing) -- 기포 시험(Blister Test)**
- [0244] 상기 실시예 1에 따라 제조된 제노타임은 내화도 및 기포성(블리스터링)을 평가하기 위해 유리 아래 4일 동안 1600℃에서 침수시켜서 시험하였고, 그 후 내화물 구배 시험(refractory gradient testing)하였다(실시예 4 참조). 여기서 유리는 제노타임의 스트립 상에서 미리-용융되었고 두 번째 결정 형성을 평가하기 위해 24시간 동안 온도 구배를 유지하였다. 모든 시험은 코닝 인코포레이티드의 EAGLE 2000 유리를 이용하여 실시하였다(미국 특허 제6,319,867호의 실시예 14 참조). 계속될 이러한 시험들은 교반 실투화 시험(a stirred devitrification test)를 수행하였다(실시예 6 참조).
- [0245] 기포 시험(blister test)에서, 대략 2~3인치의 직경을 갖고 1/2 인치의 두께를 갖는 원반형태의 제노타임은 백금 도가니의 바닥에 놓고 자리를 잡는다. 상기 도가니의 나머지 부분은 유리 부스러기로 채웠다. 그런 후, 로(furnace)에 적재시킨 후 96 시간동안 1600℃로 유지하였고, 어닐링하고 실온으로 냉각시켰다.
- [0246] 기포 시험으로부터 샘플은 기포 또는 결정과 같은 유리의 결함에 있어서, 그리고 형태 및 표면 거칠기의 변화에 의해 먼저 입증되는 내화물의 공격(attack)에 있어서 선택적으로 검사된다. 상기 유리 및 내화물은 코어 드릴아웃되고 용기 내에서 기포가 계산된다. 이 제노타임의 내화물은 시험 후에 손상되지 않았음이 확인되었다. 동일한 조건하에서 실험된 SG 지르콘 기준물질에서 나타났던 것보다 나쁜 기포발생을 나타낸 것이다.
- [0247] 도 5은 유리를 통해 본 사진을 나타낸 것으로, (1) YPO_4 의 건본(오른쪽 사진) 및 (2) 동일한 기포 시험 하에 놓인 SG 지르콘 기준물질의 건본(왼쪽 사진). 기포 수(blister count)의 차이는 명백하다. 그러나, 후술하는 바와 같이, 기포는 실제 용융 인발시에 존재하는 더욱 대표적인 형태의 조건들인 교반 조건하에서는 더 이상 보이지 않는다.
- [0248] YPO_4 -EAGLE 2000 계면은 전자 마이크로프로브 분석(electron microprobe analysis)에 의해 실험되었다. 이 검사는 계면 영역이 기포가 깨끗하도록 하며 내화물이 정말 유리의 노출에 견디어내는가를 나타내었다. 이트륨과 인산의 농도는 계면으로부터의 이탈 및 수직 방향으로의 위치 이동의 작용으로서 측정되었다. 농도 프로파일을 도 7에 나타내었다. 이 계면에서 두 개의 건본의 확산 상수(Diffusion constants) 및 포화 농도(saturation concentrations)가 세미-인피니트 모델(semi-infinite diffusion model)을 이용하여 회귀 분석하여 얻어졌다. 이 확산 상수는 0.0124 내지 및 $1.17 \times 10^{-3} \mu m^2/s$ 이도록 결정되었고, 계면 농도(interfacial concentrations)는 Y_2O_3 및 P_2O_5 에 있어서 각각 1.2 내지 1.45 w/o(산화물 기준으로 중량%)이었다.
- [0249] 비교를 위해, 코닝 인코포레이티드의 Code 1737 디스플레이 유리의 지르콘으로부터 지르코니아로의 포화 용해도(saturation solubility) 및 확산 계수(diffusion coefficients)는 1100-1350℃의 온도 범위에서 측정되었다. 1350℃에서, 지르코니아의 용해도 및 확산 계수는 0.32 w/o 및 $1.6 \mu m^2/s$ 이었다. 전술한 바와 같이, 이트륨 인산염 값을 갖는 이들 값들의 직접적인 대조는 두 가지 이유에서 불가능하다. 첫째, 상기 확산 데이터는 다른 유리들에서 측정되었다. 둘째, 상기 데이터는 다르고 겹쳐지지 않는 온도 범위에서 조절되었다. 그럼에도 불구하고, EAGLE 2000 및 1737 유리의 조성은 붕소 산화물 및 알루미늄의 일반적으로 대조가능한 양을 갖는 딱딱한 알칼리 토류 실리케이트와 유사하다.
- [0250] 대조시에, 제노타임으로부터 EAGLE 2000 유리로의 Y_2O_3 및 P_2O_5 의 확산 계수 및 용해도는 1350℃에서 지르코니아에서 1737 유리로의 것보다 1600℃에서 더 느리고 더 낮음을 알 수 있다. 이러한 결과는 이소파이프 적용시에, 제노타임은 더욱 서서히 부식되어야 하며, 유리로의 어떠한 확산도 지르콘보다 더 짧은 거리에 걸쳐 일어나야 함을 나타내는 것이다. Y_2O_3 및 P_2O_5 의 감소된 용해도 및 더욱 느린 확산 속도는 용해된 지르코니아로부터 지르

콘의 성장에 대하여 이들 성분들 중 하나로부터 제1 또는 제2의 결정 중 하나의 성장이 감소됨을 나타낸다. 특히, 제노타임/EAGLE 2000 시스템에서의 제2 결정의 성장은 지르콘/EAGLE 2000 시스템에서보다 훨씬 더 어렵다는 것이 발견되었다.

[0251] 실시 예 4

[0252] 제노타임의 유리 용화성 시험 -- 스트립 구배 시험(Strip Gradient Test)

[0253] EAGLE 2000 유리와 제노타임의 용화성은 스트립 구배 시험을 이용하여 고정된 조건하에서 온도의 영향으로 평가되었다. 서로 접하는 유리 및 제노타임의 샘플들은 하나의 온도구배로 유지되었다. 이 건본의 위치는 온도의 구배 지도의 도움으로 온도에 관계가 있었다. 이 구배의 목적은 어떤 온도에서 유리에 결합이 일어나는지, 어디서 내화물이 공격받는지를 빠르게 결정하기 위함이다.

[0254] 이 시험을 위한 샘플은 바-형태(bar-shape)이고, 실시 예 3의 기포 시험에서 사용된 리본을 제조하기 위해 사용된 동일한 공정 및 조건을 이용하여 동일한 시간동안 압출되었다. 이 다이(die)의 단면 크기는 $\sim 0.25 \times 0.5$ 인치이고 일부는 ~ 10 인치 길이의 단편들로 절단되었다. 이 바들을 4시간 동안 1650°C 에서 소성하였다.

[0255] 이 내화물 스트립 구배는 제2의 지르콘 및 석석(cassiterite)의 형성을 가속시키기 위해 0.4 w/o ZrO_2 및 0.1 w/o SnO_2 로 도핑된 EAGLE 2000 유리에 대하여 실시되었다. 유리의 고체 스트립은 1시간 동안 1400°C 에서 미리 용융된 백금 보트에서 내화물 스트립 상에 일체화되었고, 24시간 동안 구배를 유지하였다. 그런 후, 상기 보트는 실온까지 물로 식히고 대기하에서 내화물 및 유리를 통한 얇은 부분들이 제조되어 암석 기술학적으로 (petrographically) 실험되었다. 표 2는 이 구배를 따라 각 열전대의 위치에서 온도를 나타낸다.

[0256] 암석 기술학적인 분석 동안 모든 구배 범위를 통해 계면에서 결정이 발견되지 않았다. 도 8은 1328°C 의 온도에 대응하는 위치에서 계면의 최적의 이미지이다. $\sim 1270^\circ\text{C}$ 에서 1469°C 최대 온도까지 오팔 효과(opal effect)가 있었다. 이 효과는 하나의 결정화보다, 두 액체의 진짜 오팔 유리임이 나타났다. 상기 오팔 계면은 1600°C 에서의 기포 시험에서 보이지 않았고, 그래서 액체 미혼화성 영역(liquid immiscibility field)이 상기 온도까지 확장되지 않았다. 기포 결합의 수는 표 3에 나타내었다. 몇몇 기포가 존재할지라도, 1600°C 에서 실시된 기포 시험과 비교하여 상당히 감소된 수이다. 기포발생은 인을 함유하는 계면층과 벌크 유리 사이의 반응으로 인해서라고 생각되었다. 만약 그렇다면, 그것은 고정적인 시험 조건의 인공 산물이고, 이소파이프의 흐르는 유리 환경에서 문제되지 않을 것이다.

[0257] SG 지르콘 기준물질의 샘플은 유사한 결과들이 얻어지는 동일한 조건하에서 실시된다: 제2 결정이 없고, 최소의 기포발생. 상기 지르콘 시험은 공지의 액상 EAGLE 2000 유리 아래에서 유리내에 크리스토팔석(cristoballite) 결정을 보여주었다.

[0258] 실시 예 5

[0259] 제노타임의 유리 용화성 시험 -- 디스플레이 유리에 사용되는 통상의, 개별 산화물과의 용화성

[0260] 디스플레이 유리와 제노타임의 용화성을 평가하기 위해 사용된 제3의 전략은 개별 유리 성분들이 갖는 상호작용을 시험하는 것이었다. 하기 표 4는 다양한 산화물의 목록과 제노타임과의 가능한 반응을 목록화하였다. 각각의 이들 산화물은 직접 산화물로서 혼합되거나, 모르타르(mortar) 및 페슬(pestle)을 이용한 제노타임을 갖는 나트륨 및 칼슘의 경우에 탄산염으로서 혼합되었다. 이 연구에서 제노타임은 0.5 w/o Y_2O_3 가 풍부하였지만, Y_2O_3 의 약간의 과잉이 이 연구결과라고 추정되지는 않는다.

[0261] 중간 재연마(intermediate regrind)를 갖는 알루미늄 도가니에서 고온에서 상기 혼합물이 이중으로 하소되고/반응되었다. XRD 후속 반응에 의해 샘플을 분석하였고, 표 4는 결과의 요약이다. 제노타임은 Na_2O 및 CaO 를 제외하고 모든 산화물과 접촉하여 안정함을 발견하였다. 연구되지 않은 K_2O 또는 BaO 와 같은 다른 알칼리 및 알칼리토류 산화물은 Na_2O 및 CaO 와 같이 동일한 방식으로 제노타임과 반응할 것 같다. 특정이론에 의해 한정되는 것을 원하지 않을지라도, 제노타임이 디스플레이 유리와 작용하는 범위, 알칼리토류 산화물이 상기 상호작용의 범위에 적용된다는 것이 생각된다.

[0262] 실시 예 6

[0263] 제노타임의 유리 용화성 시험 -- 교반 실투화(stirred Devitrification)

- [0264] 전술한 시험들을 통과한, 제노타임은 더욱 민감한 교반되는 실투화 시험하에 두었다.
- [0265] 이 교반되는 실투화 시험은 이소파이프의 바닥위를 흐르는 유리를 모의실험하였다. 고정시킨 12mm 직경의 내화물 핑거(finger)(대략 길이는 6인치)는 구배 로(gradient furnace)에서 72시간 동안 0.143rpm으로 회전하는 EAGLE 2000 유리의 도가니에 담겼다. 내화물 핑거의 온도는 유리 표면에서 ~1158℃로부터 핑거의 저단부에서 ~1130℃의 범위였다. 핑거는 유리로부터 제거되었고, 빠르게 냉각되었고, 길이방향으로 단면을 내고, 결정 성장을 위해 경계면을 실험하였다.
- [0266] 이 시험에서 사용된 제노타임의 샘플은 20kpsi로 2인치 직경과 8인치 길이의 실린더형 몰드에서 제노타임 분말(샘플 D; 하기 예 8 참조)을 이소스택틱 냉프레싱(cold isostatic pressing)하여 제조되었다.
- [0267] 빌렛(billet)은 1750℃에서 4시간 동안 소성되었다. 소성된 크기 및 중량으로부터 측정된 다공율은 대략적으로 5~8% 되었다. 이 시험용 핑거는 상기 빌렛으로부터 코어 드릴되었다(core drilled).
- [0268] 도 9에 도시된 바와 같이, YPO_4 의 경계면은 내화물 입자들의 적은 분리이탈을 갖는 SG 지르콘 기준물질로서 제2의 결정 성장이 나타나지 않았다.
- [0269] 제노타임 분말을 제조하기 위해 사용된 그라인딩 공정 동안 발생한 YPO_4 에서 알루미늄 불순물로부터 약간의 물라이트 성장(mullite growth)이 있었다. 제노타임 및 SG 물질 모두 ~1135℃ 이하에서 유리내에 크리스토팔석 결정을 가졌고, 이것은 정상액의 액상 온도에서 EAGLE 2000에 있어서 일반적인 실투화 상이다. 이러한 유동의 유리 시험 조건에 있어서 유리내에 보이는 기포는 없었다. 이것은 EAGLE 2000 디스플레이 유리와의 용화성을 증명한다.
- [0270] 요약하면, 이들 4가지 시험(실시 예 3~6)의 결과는 제노타임이 흐르는 유리와 접촉하는 이소파이프에 있어서 용화성의 요구들을 달성할 수 있다는 특징이 있음을 나타낸다. 제노타임 이소파이프를 이용하여 제조된 유리제품의 질은 SG 지르콘 기준물질을 이용하여 제조된 제품과 비교하여 적어도 동등해야 한다. 스트립-구배 또는 교반-실투화 시험 중 하나에서 제노타임을 형성하는데 제2의 결정 결함들이 관찰되지 않았다. 고정 조건하에서 실시된 시험에 있어서 기포의 수가 높을지라도, 실제 생산 조건에 더욱 유사한 교반 시험의 동적 조건하에서도 기포는 관찰되지 않았다.
- [0271] **실시 예 7**
- [0272] **인 휘발(Phosphorous Volatilization)**
- [0273] 고온의 경우 산화물 화합물들로부터 인 성분이 휘발된다는 사실이 일부 물질들에서 그럴 수 있음이 여러 문헌에서 밝혀졌다. 인의 휘발성은 환원성을 갖는 주위 대기 및 온도에 따라 증가한다.
- [0274] 제노타임으로부터 인 성분의 휘발성은 환원 대기인 1750℃ 정도로 높은 소성 온도에서조차 관찰되지 않았다. 앞으로의 시험에서와 같이, 제노타임은 4시간 동안 1700℃에서 형성가스에 노출되고 분말화하여 XRD로 분석하여 새롭거나 추가적인 이트륨 산화물 상이 형성되지 않음이 입증될 것이다. 다음의 조건들의 모든 가능한 조합들로 실험되었다: 분말화되고 소결된 제노타임(0.5 w/o Y_2O_3 풍부한 YPO_4 ; 샘플 D; 실시 예 8 이하), 백금 및 알루미늄 도가니, 밀폐되고 개방된 도가니. 다양한 조건들하에서 모든 샘플들에 있어서 Y_2O_3 -풍부한 제2 상이 증가되지 않는 결과를 보여주었다.
- [0275] **실시 예 8**
- [0276] **휩 크리프 시험(Flexural Creep Testing)에 있어서 제노타임 샘플들의 제조**
- [0277] 기포 및 스트립 구배 용화성 시험에서 샘플을 제조하기 위해 압출이 사용되었지만, 이들 시험들은 제품의 형성 동안 사용된 미가공 산화물 물질들의 그레인(grain) 또는 집적된 크기보다 더 상당히 큰 공극인, 거대공극(macropores)과 같은 일부 내부 결함들을 수용할 수 있었다. 거대공극의 소스는 큰 조각의 바인더, 예를 들어, 메토셀(METHOCEL), 부적절한 가스제거(inadequate degassing), 건조 유출물(drying issues) 등에 용해되지 않는다. 크리프 샘플들에서 이들 형태의 결함들의 존재는 크리프의 좋지 않은 속도를 제공하며, 즉 실제 속도보다 더 크다.
- [0278] 따라서 크리프 측정에 있어서 견본으로의 기계가공에 있어서 빌렛(billet)이 8인치 길이와 2인치 직경을 갖는 고무 몰드에서 이미 형성된 YPO_4 분말을 차가운 이소스택틱 프레싱하여 형성하였다. 바인더는 사용되지 않았다.

- [0279] 이트륨 인산염(yttrium phosphate)의 4개의 बै치는 2kg의 목표 बै치 크기를 이용하여 제조되었다. 하기 표 5에 4개의 बै치(샘플)들을 나타내었고, 화학양론 및 하소 온도가 서로 다르다. 샘플 A 및 C는 정확한 1 대 1로 이트륨 대 인의 비를 조정하였고, 반면 샘플 B 및 D는 0.5 w/o P_2O_5 불완전이다. 그리고, 두 개의 다른 반응 온도, 1200℃ 및 1475℃로 화학양론은 교차된다. 도 3에 도시된 Y_2O_3 - P_2O_5 시스템에 있어서 상 다이어그램(phase diagram)에 따라서, Y_2O_3 -풍부한 조성물에 있어서 1475℃ 이상으로 액체는 유지되지 않아야 한다.
- [0280] 각 बै치는 60분 동안 터블러(TURBULA) 믹싱되고, 24시간 동안 190℃에서 하소된 후, (1) 특정 온도에서 24시간 동안 반응시키고, (2) 분쇄하고(grinding), (3) ~325메쉬 스크린을 통해 걸러낸다. 제품들은 상기 고무 몰드에서 20kpsi에서 차가운 이소스택팅 프레스하고 1650℃에서 소성시킨다. 이 4가지 경우에서 액체 형성된 모든 증거는 없다. 더욱이, 상기 실시 예 2에 설명된 산화이트륨과 인산의 반응에 의해 합성된 인 풍부한 조성물은 XRD 또는 SEM에서 상기 상의 존재가 나타나지 않았다.
- [0281] 개방 공극(Open pores)이 1650℃에서 소결된 제품에서 존재하였다. 크리프 및 다른 특성들의 측정에 사용된 샘플에 있어서 소결 온도는 1750℃로 상승되었고 반대로 다공성의 영향은 감소되었다. 샘플 C 및 D의 빌렛에 있어서 소결 시간은 4시간이었다. 샘플 A 및 B의 빌렛은 4시간 동안 1650℃에서 소성되었고 4시간 동안 1750℃에서 재소성되었다.
- [0282] **실시 예 9**
- [0283] **제노타임 샘플의 휨 크리프 시험**
- [0284] 2×4×100mm 크기로 기계 가공된 샘플 C 및 D의 바(bar) 상에 휨 크리프 측정이 수행되었다. 대조하기 위해 사용된 지르콘 참조 샘플은 SG 물질로 제조된 지르콘 이소파이프의 내부로부터 기계가공되었다. 표준 3점 배열(standard three point arrangement)을 이용하여 크리프 측정이 수행되었다. 중심점에 적용된 1000psi를 갖는 전폭의 길이는 3인치이었다. 크리프 시험 실시는 샘플 C, 샘플 D, 및 지르콘 이소파이프 물질의 각각에서 하나의 견본으로 구성되며, 두 가지의 실시가 결과의 정확성을 확인하기 위해 수행되었다. 이 시험의 결과는 하기 표 6에 요약하였다.
- [0285] 샘플 D의 크리프 속도는 지르콘 이소파이프 물질보다 15 팩터 더 향상되어 있다. 샘플 C의 크리프 속도는 지르콘 보다 대략적으로 2 팩터 더 작다. 크리프 시험에 있어서 실제 휨 곡선들은 도 10에는 샘플 D, 도 11에는 지르콘 이소파이프 물질이 도시되어 있다. 도 12는 시험 후의 견본의 사진이며, 여기서 맨 위의 바는 지르콘 물질이고, 중간 바는 샘플 C이고, 맨 아래 바는 샘플 D이다. 샘플 D 및 지르콘 이소파이프 물질 사이의 최종 휨의 차이는 도 12의 실험에서 즉시 명백해진다.
- [0286] 샘플 C, 샘플 D 및 지르콘 이소파이프 물질의 마이크로구조의 SEM 사진들은 도 13, 14, 및 15에 각각 나타나 있다. 이 3개의 모든 물질에 있어서 평균 그레인 크기는 ~10 μ m와 비슷하다. 마이크로구조에서 명백한 제1의 차이는 샘플 C 견본의 더 극적으로 높으며, 샘플 D 견본에서 Y_2O_3 -기저의 제2의 상이 미량 존재하였다. 이 3견본들의 다공성(공극율)들은 이미지 분석에 의해 측정하였고, 25(샘플 C), 8(샘플 D), 및 13%(지르콘)이었다. 샘플 D에서 Y_2O_3 풍부한 입자들의 전자 마이크로프로브 분석은 양이온%로 다음의 조성을 나타내었다: 68.7% Y, 20.2% P, 0.4% Zr, 9.8% Si, 및 0.8% Al. 특정 이론에 의해 뒷받침되는 것을 원하지 않더라도, 제2 상의 입자들이 다른 관점에서 크리프를 가속시키는 그레인 경계로부터 실리카 및 알루미늄 불순물을 모으도록 활동함을 믿을 수 있다. 그러나, 샘플 C에 있어서 더욱 빠른 크리프 속도는 샘플 D와 비교하여 높은 정도의 다공성으로 인해 유사하였고, 후술하는 크리프 시험에 의해 이 가설은 입증되었다.
- [0287] 크리프 측정은 3점 구조에서 샘플 B 빌렛으로부터 견본 상에 온도의 작용으로 실시되었고 250 및 1000 psi 로드(load)의 사용에 의해 가속되었다. 이 경우에, 견본은 150×5×3mm의 더 큰 구조로 기계가공되었다. 길이가 길어지면 휨이 증가되어 따라서 크리프 측정의 정확성이 향상되었다. 샘플 B의 밀도는 견본들의 중량 및 크기로부터 직접 계산되어 이론적으로 95%(5% 공극율)이었다. 많은 SG 지르콘 기준물질은 특히 낮은 속도의 크리프를 나타내는데, 기준물질로서 사용되며 여기서 이후에 "낮은 크리프 지르콘(low creep zircon)"이라 칭한다. 하기 표 7에 이 결과를 요약하였고, 도 16에는 온도에 대한 점들을 도시하였다.
- [0288] 도 16에서 알 수 있는 바와 같이, 1180℃ 및 1000 psi하에서 샘플 B의 크리프 속도는 낮은 크리프 지르콘 샘플보다 ×40 팩터 더 낮다. 따라서 이 제노타임 조성물은 희생된 수명없이 두 배(2×) 더 이소파이프를 길게 하는데 필요한 본래의 크리프에서 16-폴드(fold) 감소를 초과할 수 있다. 하기 표 7의 데이터 및 도 16은 샘플 B의 크리프가 1180℃에서 낮은 크리프 지르콘보다 1320℃에서 여전히 낮음을 더욱 나타낸다. 따라서, 제노타임 이소

파이프는 더 높은 온도에서 작업할 수 있어, 고 변형점 유리의 용융 인발을 가능하게 하고, 폴리-실리콘 디스플레이 생산공정에서 사용하기 적합하고, 수명의 희생없이 원하는 이소파이프 길이를 얻을 수 있다.

[0289] 샘플 B와 낮은 크리프의 지르콘 사이에, 특히 1250℃에서 힘의 극적인 차이를 나타내는 전본의 사진을 도 17에 도시하였다.

[0290] 실시 예 10

[0291] 제노타임 샘플의 열기계학적 특성(Thermomechanical Properties)

[0292] 이소파이프 물질의 열기계학적 특성들은 디자인, 개시 공정 및 이소파이프의 사용 조건에 있어서도 중요한 역할을 한다. 따라서, 휨 강도(flexural strength), 강성(stiffness), 탄성율(elastic modulus) 및 열적 쇼크 허용 오차(thermal shock tolerance)의 특성들은 지르콘의 값과 측정되고 대조되었다. 이 변수 값들은 지르콘과 매우 유사함을 알 수 있다.

[0293] 샘플 B의 과잉 크리프 전본 및 낮은 크리프 지르콘 물질은 4-점 배열에서 과열율의 측정에 있어서 샘플로서 사용되었다. 150×5×3mm로 측정된 크리프 바들은 평편하고 평행인 면들을 측정하기 위해 절반으로 절단되고 재마 감되었다. 모든 면들은 미세 그라인드로 마감되었고 인장되는 인장력이 부여되는 모서리는 측면의 모서리를 깎아내었다. 이 샘플들의 미세한 크기들은 73×4.75×2.75mm 이었다.

[0294] 실온 및 1200℃에서 과열율이 측정되었다. 온도 함수로서 샘플 A (4시간 동안 1650℃에서 소성된 후 4시간 동안 1750℃에서 별도의 소성) 및 지르콘 물질에 있어서 탄성율을 측정하는데 음파 공명(Sonic resonance)이 사용되었다. 푸아송비(Poisson's ratio)는 공명 초음파 기술을 이용하여 실온에서 얻어졌다. 최종적으로, 많은 지르콘 구조의 물질의 열팽창계수가 E.C. Subarao, et al(*J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [5] 1246-52, 1990)에 보고되어 있고, 참고자료로 이용되었다. 열적 쇼크 저항, $\sigma_f/(\alpha E)$ 은 과열율(σ_f), 탄성율(E) 및 열팽창계수(α)로 계산되었다. 이러한 정보는 하기 표 8에서 제노타임과 지르콘에 대해 수집하고 비교된다. 이 표에서 보여진 바와 같이, 제노타임과 지르콘은 그들의 유사한 결정 구조와 일치하는 유사한 특성을 갖는다. 제노타임의 예정된 열적 쇼크 저항은 지르콘에 대조되는 제노타임에 있어서 더욱 서서히 히트-업(heat-up)되는 스케줄이 적절한 지르콘보다 다소 낮다.

[0295] 상기 실시 예들에서 설명한 바와 같이, 제노타임은 디스플레이 유리를 제조하기 위한 적당한 내화성 물질이며, 특히 상기 제조단계에서 사용되는 이소파이프를 제조하기 위한 적합한 물질이다. 제노타임은 현저한 크리프 특성들을 가지며, 이 특성은 이소파이프의 작동 범위에서 자주 사용되는 지르콘에 대한 2 정도의 등급의 향상을 가능하게 한다. 기포발생과 제2의 결정 성장에 있어서 알카리토류 보로실리케이트와 디스플레이 유리는 용화성을 갖는다. 지르콘은 제노타임-유리의 경계면에서 제2의 결정이 침전되기 훨씬 어려워지게 하여 우수하다. 유리로의 내화성 분해의 결과로서, 디스플레이 유리의 액상온도(예를 들어, 크리스토팔렉 액상온도)에서 명백한 변화가 없다. 이러한 특징들의 조합은 제노타임 이소파이프가 지르콘 이소파이프보다 상당히 높은 온도에서 사용될 수 있어서 폴리-실리콘 응용분야에 있어서 고 변형점 유리의 용융 형성을 가능하게 함을 나타낸다.

[0296] 더욱 상세하게는, 전술한 실시 예들은 멀티-레벨의 프로토콜(multi-level protocol)에 의해, 디스플레이 유리, 특히 EAGLE 2000과 제노타임의 화학적 내구성 및 용화성을 가짐을 설명하였다. 스트립 구배 또는 교반 실투화 시험에서 어떠한 결정 결함이 관찰되지 않았다(고정된 기포 시험에서의 지르콘에서보다 더 높을지라도). 극적인 교반 실투화 시험하에서 기포의 수도 지르콘 이소파이프 물질과 유사하다. 더욱 중요하게는, 1180℃ / 1000psi에서 크리프의 속도는 $0.038 \times 10^{-6} \text{ hr}^{-1}$ 로 측정되었고, 특히 낮은 크리프를 갖는 지르콘 이소파이프 물질보다 40 팩터나 더 낮았다. 1250℃, 지르콘에 대한 최대 실제 시험 온도에서, 제노타임의 크리프 속도는 100 팩터나 더 느렸다. 1320℃에서 제노타임의 크리프 속도는 1180℃에서의 지르콘의 속도와 거의 동등하였다. 크리프 만의 기준으로 해서, 제노타임은 수명의 희생없이 고 변형점을 갖는 유리보다 더 넓은 폭의 시트를 모두 만들 수 있도록 요구되는 이소파이프 물질을 능가하였다. 현재 공정에서, 제노타임으로 제조된 이소파이프는 연장된 수명을 가질 것이며; 앞으로의 공정에서, 더 길고 더 낮은 중형비의 이소파이프를 가능하게 할 것이다.

[0297] 또한, 제노타임의 특성들은 이소파이프를 제조하는데 있어서 의미를 갖는다. 지르콘 이소파이프는 수월하게 차가운 이소스택팅 프레싱된 후 소결된다. 차가운 이소스택팅 프레싱은 소성 온도가 과잉 지르콘의 해리를 피하기 위해 낮게 유지되도록 하기 위해 그린(비소성된) 밀도를 최대화할 수 있다. 이소스택팅 압력은 큰 실린더형 프레스 용기이다. 이 프레스 용기의 크기는 제조될 수 있는 이소파이프 블랭크(isopipe blank)의 길이 및 높이를 결정하며, 이 직경은 길이보다 확장되는 것은 더욱 어렵다. 따라서, 크리프 변형을 약화시키기 위해 이소파이프

길이를 증가시키는 한정된 선택사항이 있다.

[0298] 전술한 바와 같이, 지르콘과 달리, 제노타임은 합동으로 용해되는 화합물이며 해리는 소성 온도를 한정하지 않는다. 제노타임 샘플은 (데이터가 도시되지 않았지만) 1800℃까지 소성가능하고, 20,000psi에서 이소소택틱 프레스되는 부분들 상에서 95%의 밀도를 기계적으로 달성하여 몇 시간 동안 1750℃에서 소성된다. 이소소택틱 프레스 없이 높은 밀도로 제노타임을 소성하여, 이소파이프를 제조하는데 있어서 다양한 세라믹 형성 기술들이 이소파이프의 길이를 한정하지 않도록 할 수 있다. 또한, 이들의 향상된 크리프 거동으로 인해, 동일한 작업 온도에서 동등한 수명을 갖는 제노타임 이소파이프는 더 낮은 중횡비(주어진 길이에 있어서 감소된 높이)로 설계될 수 있다. 이것은 더 길고, 그렇지만 더 작은 직경을 갖는 이소프레스를 이용하는 가능성을 인정하는 것이다. 따라서, 제노타임의 사용은 교대로 크기를 변경하고 공정 능력을 증가시키는 제조 선택사항을 증가시킨다.

[0299] 본 발명의 바람직한 전술한 실시 예에서, 특히 바람직한 구체 예는 제노타임이 내화성 물질이라는 것이다. 그러나, 제노타임에 있어서 보여진 잇점은 이 물질에 한정되지 않고, 명시되었거나 청구된 다른 제노타임-형태의 내화성 물질일 수도 있다.

[0300] 실시 예 11

[0301] 지르콘의 제노타임 안정화의 컴퓨터 모델링

[0302] 전술한 바와 같이, 제노타임은 지르콘의 유사구조(isostructural)이다. 이 구조에서, 이트륨 원자는 지르코늄 부분과 인 대체 실리콘을 차지한다. 지르콘과 달리, 제노타임은 도 3에 도시된 이트륨 산화물-인 산화물 바이너리 시스템에 있어서 상 다이어그램으로 나타낸 바와 같이 합동 용융(melts congruently)된다. 제노타임(YPO_4)은 ~2150℃에서 합동 용융된다. 지르콘-제노타임 슈도바이너리 시스템(pseudobinary system)에서의 용해도는 몇몇 저자들에 의해 보고되었다. 스피어(Speer)는 25 m/o 제노타임 만큼 많이 함유하는 지르콘이 천연적으로 존재함을 설명하는 참고문헌들을 인용하였다. J.A. Speer, "지르콘"(Reviews in Mineralogy, Ortho-Silicates, Mineralogical Society of America에 발표, 5, Chapter 3, 67-112, 1980). 브라소브(Vlasov)는, 제노타임이 몇 몰%의 지르콘을 함유하고 고온에서만 제한된 용해도를 갖는 것을 제안하였다(K.M.A. Vlasov, in: Mineralogy of Rare Earth Elements, Israel Program for Scientific Translations, 예루살렘(Jerusalem), II 945, 1966). Hanchar et al.은 용해도의 한계를 시험하지 않았지만, 유동방법(flux methods)에 의해 소량의 회토류 인산염을 도핑된 단결정의 지르콘을 성장시켰다(J.M. Hanchar, R.J. Finch, P.W.O Hoskin, E.B. Watson, D.J. Cherniak, 및 A.N. Mariano, *Am. Mineral*, 86 667, 2001; 및 J.M. Hanchar, R.J. Finch, P.W.O Hoskin, E.B. Watson, D.J. Cherniak, 및 A.N. Mariano, *Am. Mineral*, 86 681, 2001., 참조. Tanner et al.은 실험적으로 슈도바이너리 시스템에서 용해도를 연구하고 슈도포텐셜(pseudopotentials)을 갖는 컴퓨터 모델링을 제시하였다. C. Tanner, K. Geisinger, 및 R. Wusirika는 "지르콘 및 hafnon(Hafnon)의 굴절률의 온도 및 파장 의존도," *Optical Materials*, 26 305-311, 2004를 발표하였다. 넓은 혼화성 차이가 있는 격자 변수들에 유사성이 있음을 설명하였다. 지르콘에 대한 제노타임의 용해도 및 이의 반대는 각각 1500℃에서 12 및 14 m/o로 결정되었다. 또한, 상기 바이너리 시스템은 0.485 eV/양이온의 상호작용 변수를 갖는 정규 용액 모델(a regular solution model)에 의해 정성적으로 설명될 수 있음을 그들은 제시하였다. 혼화성의 차이는 각 부분에서 이온의 원자의 차이를 유발한다는 결론에 도달하였다. 용해된 제노타임이 지르콘의 분해 온도를 상승시킬 수 있다는 가능성은 상기 문헌에는 언급된 바 없다.

[0303] 지르콘의 분해 온도에서 용해된 제노타임의 영향은 GTT-Technologies, Herzogenrath, Germany에 의해 개발되고 판매된 FACTSAGE 5.1 열역학 모델링 소프트웨어(thermodynamic modeling software)를 이용하여 조사되었다. 상기 FACTSAGE 5.1 소프트웨어 패키지는 모든 적절한 열역학 데이터가 이미 존재한다는 조건하에서 상기 상황들의 모델링을 만든다. 불행히도, 제노타임에 대한 데이터는 찾을 수 없다. 따라서, 이 시스템을 모델링하기 위해, 알루미늄 인산염(AlPO_4)이 제노타임(YPO_4)의 대리자로서 작용할 수 있다고 가정한다. 알루미늄 인산염은 제노타임과 같이 합동 용융하고, 이 화합물에 대한 데이터가 FACTSAGE 데이터베이스에 존재한다. 용액에 FACTSAGE 바이너리 익세스 포텐셜 모델을 수동적으로 주입함으로써 혼화성 차이가 알루미늄 인산염과 지르콘 사이에 생성된다. FACTSAGE에 사용된 바이너리 익세스 포텐셜 방정식은 하기 수학식 1과 같다:

수학식 1

$$x_m^i x_n^j (A + BT + CT \ln T) + DT^2 + ET^3 + F/T$$

[0304]

- [0305] 여기서, 첨자 m , n 은 용해된 종들, T 는 온도 및 i , j , A , B , C , D , E , 및 F 는 사용자가 한정된 모델 변수이다. Tanner et al., supra, 등에 의한 상기 정규 용액 모델 상호작용 변수 및 용해도 한계들은 변수들의 선택에 있어서 개시점으로서 사용되었다. 그러나, 모든 상들에서 동시에 용해도를 좌우할 수 있는 단일 포텐셜 방정식을 가지고 정규 용액 모델($i=j=I$) 대신에 용해된 성분($i=0$, $j=I$)에 대한 제공된 포텐셜 모델을 이용하여 각 1차 상을 처리하기 위해 이 결정이 만들어졌다. 이러한 시도는 하나의 상의 용해도 한계들을 서로 독립적으로 조절할 수 있음이 바람직하다. 하기 표 9는 사용된 모델 변수들을 목록화한 것이다.
- [0306] 지르코늄 산화물에 대한 이트륨 산화물의 용해도는 제노타입과 접촉할 때 지르콘의 분해 온도를 감소시킨다. 이 시스템의 이러한 특징은 이트륨 산화물의 대리로서 알루미늄 산화물 및 지르코니아 사이에서 용해도를 생성하기 위해 FACTSAGE에 변수들을 추가하여 계산된 것이다. 이 경우, 용해도 모델은 이트륨 산화물-지르코늄 산화물 상 다이어그램으로는 정확하다고 생각할 수 없지만, 일어난 지르코니아에 대한 산화이트륨의 용해도의 상당한 수준을 계산할 수 있다. 또한 이들 변수도 하기 표 9에 나타내었다. 마지막으로, 액체는 FACTSAGE 슬래그 데이터(slag data)로 모델링되었다. 지르콘-제노타입 슈도바이너리에 있어서 이 모델이 양적으로 멀 수 있지만, 예정된 목적에 있어서 올바른 원소들을 함유한다. 실제로, 하기 자료에 있는 실험 데이터와 같이, 상기 모델은 고체상에서 실질적으로 양적으로 계산되며, 이것은 본 발명에 있어서 가장 적절하다.
- [0307] 도 18은 FACTSAGE 소프트웨어를 이용하여 계산된 상 다이어그램이다. 알루미늄 인산염은 명확성을 위해 후에 제노타입으로 전환될 것이다. 지르콘의 분해 온도가 제노타입의 용해에 의해 상승될 것임을 상기 상 다이어그램은 예상하였다. 이것은 다이어그램의 우측부상에 삼각형 형태의 웨지부(wedge section)에서 알 수 있다. 분해 온도는 용해된 제노타입의 양에 비례하여 상승한다. 상기 모델에 따라 지르코니아에 용해된 이트륨 산화물의 양이 중요하지 않고, 지르콘의 분해온도와는 아무 관계가 없다. 그러나, 도 18을 준비하는데 사용된 FACTSAGE로부터 알루미늄 함유 슬래그 모델보다 오히려 실제 물질, 즉 이트륨 산화물에 있어서의 열역학적 데이터가 사용된다면 이 결과는 변화할 것이다.
- [0308] 순수한 지르콘의 분해 온도 이상으로 놓이는 안정화의 단일 상 영역은 두 개의 상 영역에 의해 둘러싸인다. 낮은 제노타입 농도에서, 안정화된 지르콘은 지르코니아 및 실리카와 공존한다. 제2 영역은 안정화된 지르콘이 일부 용해된 지르콘을 함유하는 제노타입 상과 평행인 혼화성 차이 내에 놓인다. 각각의 3가지 영역들은 소결 및 그레인 성장 동역학이 더욱 빨라지는 더 높은 온도에서 지르콘을 단순히 소성시키는 능력을 넘어서 물질의 기회들을 제공한다. 3가지 기회는 다음을 포함한다:
- [0309] (1) 제노타입 상의 조절된 침전에 의해 용해와 처리가 바로 연결되는 열처리 가능한 지르콘: 열 처리가능성(Heat treatability)은 미세구조에 있어서 추가적인 조절을 부여하고, 크리프 저항의 그 이상의 향상을 이끌어낼 수 있다.
- [0310] (2) 소결 및 치밀화(densification)를 돕기 위한 액체상을 생성하는 조절된 분해:
- [0311] (3) 순수한 지르콘이 건널 수 있는 그 이상의 공격적인 화학 환경들 하에서의 작업 또는 상승된 온도에서 작업이 요구되는 특징의 내화물 적용분야에 사용하기 위한 가능한 가장 높은 분해 저항을 갖는 제노타입-지르콘 조성물:
- [0312] **실시 예 12**
- [0313] **순수 산화물로부터 제노타입-안정화 지르콘의 제조**
- [0314] 용해된 제노타입에 비례하여 지르콘의 분해 온도가 증가하는 것은 실험적으로 증명된 실시예 11의 컴퓨터 모델링에 의해 예견되었다. 샘플들은 다음의 총괄적인 조성물들을 갖도록 배치되었다: 지르콘 내에 15 m/o 제노타입(샘플 E) 및 지르콘 내에 50 m/o 제노타입(샘플 F). 각 조성물들은 지르코니아, 실리카, 산화이트륨 및 인산화물과 60분 동안 터블러 믹싱(TURBULA mixing)하고, 190℃에서 하소하고, 24시간동안 1200℃에서 반응시킨 후, 건조분쇄 및 -325메쉬로 걸러낸 후, 1/4 인치의 직경을 갖는 로드(rod)의 형태로 6% METHOCCEL 압출시키며, 직경 1650 및 1760℃ 사이에서 10℃ 증가의 온도에서 소성시킨다.
- [0315] 각 조성물의 샘플들은 분쇄후에 수집하여 분말 XRD로 분석하여 기준선(baseline)을 설정하고 1200℃에서 발생된 모든 반응들을 관찰한다. 하나의 SG 물질은 분해의 비교를 위한 기준물질로서 각 소성단계동안 포함된다. 소성된 샘플들은 분말 XRD를 이용하여 분석되었다. XRD 결과에서 나타난 각 결정성 상들로부터의 하나의 피크는 상기 상들의 부피 분율(volume fractions)을 추정하는데 사용되었다. 각 상들로부터 선택된 피크에서 부피 스케터링 강도(Volumetric scattering intensities)가 B.D. Cullity에 의해 설명된 방법을 이용하여 계산되었고 하기

표 10에 나타내었다. (B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, MA, 1978, 81-143쪽.)

- [0316] SG 지르콘 기준물질과 비교하여, 샘플 E에서 관찰된 결정성 상의 부피 분율은 도 19에 온도의 함수로서 표시되어 있다. 분쇄 후 및 압출 전, 그리고 1760℃에서 소결된 샘플의 -325 메쉬 분말의 XRD 결과가 도 20에 도시되어 있다.
- [0317] 도 19에서 볼 수 있는 바와 같이, 낮은 온도에서, 지르코니아 및 실리카로부터 지르콘을 형성하기 위한 반응은 불완전하고 더욱 높은 온도로 이동하여 진행된다. 지르코니아, 실리카, 및 제노타임의 부피%는 지르콘이 더욱 형성됨에 따라 감소된다. 대조적으로, 지르콘 기준물질은 분해 및 열 불안정성의 영향으로 지르코니아의 증가량을 보인다. 1650 및 1760℃에서 4시간 동안 소성 후에 지르콘에 대한 분말 XRD 결과는 도 21에 도시되었다. 1760℃까지, 1650℃의 지르콘 분해 온도 이상으로 대략 온도가 110℃인 사실에도 불구하고, 샘플 E는 86% 지르콘 상이다.
- [0318] 모든 상들의 양이 동일해야 한다는 사실에도 불구하고 지르코니아의 총 부피 분율은 실리카의 부피 분율과 일치하지 않다는 것을 알아야 한다. 그러나, 유리질 형태의 실리카는 XRD로 검출되지 않는다. 이것은 지르코니아가 총 실리카용 대리물인 것과 같이 심각한 문제가 아니다.
- [0319] 도 22에 1760℃에서 소성되는 샘플 E와 SG 지르콘 기준 물질의 현미경 사진을 나타내었다. 상기 기준물질의 사진에서, 지르코니아 및 실리카의 상들은 서로 다르게 그리고 지르콘 상 자체와 접촉하여 나뉜다. 순수한 지르콘의 분해는 그레인 표면에서 일어나기 시작하고 그레인의 내부에서 일어나지 않는다. 이를 위한 하나의 가능한 설명은 지르콘의 분해에 있어서 ~20%의 부피 팽창이 있다는 것이다. 그레인의 내부에서 활성 에너지의 경계가 표면상에서보다 높을 것이다.
- [0320] 도 22에 도시된 샘플 E의 미세구조는 지르콘 기준물질과 현저히 다르다. 실리카 물질의 작은 영역들은 지르콘 상에 의해 완전히 둘러싸였고 지르코니아 그레인으로부터 단절되었다. XRD 결과로부터 보았을 때 기준물질의 미세구조는 분해와 일치한다. 반면에, 지르콘 상에 의한 지르코니아 및 실리카 상의 물리적 분리는 형성 후에 지르콘의 분해에 대조적으로, 고체상 시스템에서 통상적인 반응 공정 동안 물리적 단절로 인해 불완전한 반응을 나타내는 것이다. 이러한 결과는 제노타임이 이미 형성된 지르콘을 안정화시키는 것이 아니라, 지르콘이 형성된 후에 오히려 분해되어야 하는 온도에서 지르콘이 형성됨을 나타내는 것이다.
- [0321] 도 23은 샘플 F에서 관찰된 결정성 상들의 부피 분율을 도시한 것이다. 반응 및 분해 역학은 느리고, 이것은 데이터의 설명을 더욱 어렵게 한다. 그러나, 이 점들로부터, 지르콘 기준물질이 분해되는 동안 온도가 증가하는 것 같이, 점점더 큰 양의 지르콘-기저의 상(zircon-based phase)도 형성됨을 볼 수 있다. 이들 결과에 기초하여, 15 m/o의 제노타임이 110℃까지 지르콘의 분해온도를 증가시키는데 적절하며, 또한, 50 m/o의 제노타임은 지르콘을 안정화시키고, 혼화성 차의 결과와 같이, 분해된 지르콘을 갖는 제노타임을 생성하는 결론을 내릴 수 있다. 그 추가적인 상은 상승 온도에서 그 자체로 안정하다.
- [0322] 3번째 조성물에 있어서 결과, 샘플 G (제노타임에서 15 m/o 지르콘)는 예상했던 대로 주요 상(major phase)과 같이 제노타임을 나타내며, 소량의 지르콘, 지르코니아, 및 실리카를 나타낸다. 지르콘 및 지르코니아 및 실리카의 제노타임으로의 분해는 1760℃에서 거의 안정하였다.
- [0323] -325메쉬로 분쇄 및 걸러진 후 샘플 E, F, 및 G에서 얻어진 분말 XRD 결과는 산화물들의 반응 순서를 결정하는데 사용된다. 각 조성물에서 생기는 제1 반응은 이트륨 산화물과 인 산화물 사이에서 제노타임을 형성하는 것이다. XRD 결과에서 이트륨 산화물 배치 물질로 인한 피크가 없었기 때문에, 제노타임의 형성은 1200℃까지 안정하였다. 1200℃에서 반응 후에 어떤 세 가지 조성물의 형성에서 지르콘은 관찰되지 않았다.
- [0324] 샘플 E 및 F에서 지르코니아 및 실리카에서 지르콘을 형성하는 반응은 1200 및 1650℃사이에서 시작되었다. XRD 결과는 두 반응들이 1650 및 1760℃ 사이에서 일어났음을 나타낸다. 도 19 및 23에 도시된 총 지르코니아는 배치로부터 단사정계의 지르코니아 및 분해된 이트륨 산화물을 함유하는 큐빅 안정화 지르코니아를 포함한다. 단사정계 지르코니아(badeleyite)의 존재는 1760℃에서조차 실리카와 지르코니아의 반응이 불안정함을 나타내는 것이다. 나머지 단사정계 지르코니아 및 실리카는 반응이 어렵게 되도록 서로 물리적으로 단절되어 있음을 설명할 수 있을 것이다. 지르코니아의 단절된 입자들의 일부가 제노타임과 접촉하고 제노타임과 반응하여 큐빅의 안정화 지르코니아를 형성한다.

실시 예 13

[0326] 지르콘 및 제노타임으로부터 제노타임-안정화 지르콘의 제조

[0327] 안정화 지르콘의 고체상 합성을 위한 제2의 루트가 연구되었다. 이 루트에서, 지르코니아 및 실리카는 천연 원료로부터 선별된 지르콘에 의해 대체되었다. 이 बै치 공정은 지르콘, 이트륨 산화물 및 인산화물을 60분 동안 터블러 믹싱하는 단계, 24시간 동안 190℃에서 하소시키는 단계, 24시간동안 1475℃에서 반응시키는 단계, -325 메쉬로 건조 분쇄시키는 단계, 및 1750℃에서 소성시키기 위해 제품을 단축적 프레스(a uniaxially press)에서 프레스하거나 18,000psi에서 고무 몰드내에서 차가운 이소스택틱 프레스(cold-isostatically pressing)하는 단계로 이루어졌다. 하기 표 11에 총 조성물들이 기재되어 있다.

[0328] 도 24는 1475℃에서 반응 후에 분쇄된 샘플 I 조성물(as-ground sample I composition)의 XRD 회절 결과이다. 두 결정상으로부터의 피크인 지르콘 및 제노타임만 존재하였다. 도 25는 1750℃에서 12시간 동안 소결한 후 동일한 물질로부터 분말 XRD 결과를 보았다. 세 결정상으로부터의 피크는 제노타임, 지르콘, 및 ~0.7v/o 산화이트륨-안정화 지르코니아였다. XRD에 의해 검출될 수 없는 일부 유리질 실리카가 지르코니아를 설명하기 위해 존재함이 틀림없다.

[0329] 지르콘 피크의 조심스러운 조사는 샘플내에 두 종류의 지르콘이 있음을 나타내는 것이다. 하나의 작은 등성(A small shoulder) 또는 측면-피크(side-peak)는 같은 피크 인덱스의 지르콘 피크와 제노타임 피크 사이에 놓인다. 상기 등성은 (011) 지르콘 피크상에서 매우 분명하다. 이 등성 피크는 더 높은 농도의 용해된 제노타임을 갖는 지르콘을 반영한다. 이 두 종류의 지르콘은 용해된 제노타임을 갖는 지르콘 및 용해되지 않았거나 약간의 용해된 제노타임을 갖는 지르콘, 아마 반응하지 않은 지르콘이다.

[0330] 도 26은 같은 견본에 있어서 원자수 대조(atomic number contrast)의 EPMA 이미지이다. 이 견본의 그레인은 레이스 구조에 의해 둘러싸여 있다. 도 27은 Zr, Si, Y, 및 P에 있어서 도 26의 지시 영역들에 대한 조성물 지도(compositional maps)를 나타낸다.

[0331] 제노타임의 몇 가지 그레인은 Y 및 P의 지도에서 쉽게 알 수 있다. Y 및 P의 지도는 제노타임이 그레인 경계 주변의 영역에서만 지르콘에 용해되었음을 보여준다. 지르콘 그레인의 내부에서는 Y 또는 P가 거의 없었다. 즉, 각각의 그레인은 그레인 경계로부터 코어쪽으로 농도 구배를 나타낸다. 즉, 그레인(상)들은 불균일하다. 이러한 관찰은 XRD 결과와 같다. 동일한 결과가 Zr 및 Si의 지도에서도 볼 수 있다. Zr 및 Si의 지도 또한 지르코니아 및 실리카로의 그레인의 내부에서 지르콘의 가능한 분해를 나타내는 위치를 갖는 강도의 미세한 변동을 나타낸다. 유사한 결과들이 표 11의 다른 बै치들에서도 얻어졌다.

[0332] 순수한 산화물로부터 합성된 것보다 더 적은 외부 상들(extraneous phases)이 존재할지라도, 안정화를 위한 제노타임의 지르콘으로의 확산은 1750℃에서조차 매우 느리고, 분해에 맞선다.

[0333] 확산에 의해 형성된 안정화 지르콘(샘플 I) 및 지르코니아, 실리카 및 제노타임의 반응에 의해 형성된 안정화 지르콘(샘플 E)의 미세구조는 매우 달라보인다. 안정화 지르콘 견본 샘플 E에서의 미반응 개시물질(비평형성(disequilibria))이 존재하지만, 지르콘 그레인은 조성적으로 샘플 I와 같은 영역이 아니다.

[0334] 실시 예 14

[0335] 1800℃에서 제노타임-안정화 지르콘의 제조

[0336] 제노타임에 의한 지르콘의 안정화는 전술한 실시 예들에 의해 ~1750℃에서 결정적으로 설명되었다. 불활성 백금 포일 상에서 샘플을 소성하고 ~1750℃의 최대 온도를 갖는 로를 사용하는 것이 가능할 때, 이것은 실험을 위해 편리한 온도이었다. 샘플 C 및 D (100 m/o 제노타임)의 바(bar) 뿐만 아니라, 표 11에 제시된 조성물들의 바는 하기 두 목적을 위해 1800℃에서 24시간 동안 소성되었다: 1) 용해된 제노타임이 안정화하는 지르콘에 여전히 유효한지 결정, 및, 2)용해도의 한계결정을 빠르게 하여 확산을 가속화. 상업적인 용해 지르코니아 내화물을 세터 물질(setter material)로서 사용하였다. 샘플은 화학 조성을 위해 분말 XRD, EPMA(electron probe microanalysis), 및 ICP (ion-coupled plasma analysis)로 분석하였다.

[0337] 1800℃에서 얻어진 결과는 다음과 같다: 첫째, 지르코니아는 순수한 제노타임 견본에서조차 XRD로 검출되었다. 지르코니아는 샘플 C 및 D 모두의 견본들을 통해 고르게 분포되므로 EPMA에 의해 관찰되었고 그 양은 대략적으로 10~15 v/o(부피%)가 될 것으로 추정한다. 지르코니아는 1750℃에서 소성된 유사 제품들 또는 बै치 물질들 중 하나에서 불순물로서 존재하지 않았다. 따라서, 지르코니아는 세터로부터 샘플들로 이동되었다고 생각된다.

[0338] 둘째, 모든 견본들의 표면의 가시적인 출현은 2~3mm의 깊이의 내부보다 현저히 달랐다. 표면의 외피(skin)는 세터를 갖는 견본들의 일련의 반응 또는 대기압으로의 인산화물과 같은, 일부 성분들의 휘발 손실로서 설명될

수 있다. 샘플들의 화학적 반응은 이트륨 대 인산의 원자비의 증가를 나타낸다.

[0339] 인산의 손실은 두 가지 이유로 인해 발생한다. 1) 제노타임은 휘발성 인산화물 가스들을 생성하기 위해 분해될 것이다. 2) 세터로부터의 지르코니아 또는 지르콘의 분해 산물로서의 지르코니아 중 하나는 제노타임 또는 안정화 지르콘과 반응하여 일부 이트륨 산화물로 용해되고 그 때문에 대기로 일부 인산화물이 유리된다.

[0340] 3가지 증거는 휘발된 인산이 세터를 갖는 샘플의 반응에 기인하였다는 결론을 뒷받침한다. 1) 6% 수소의 1700℃에서 소성된 제노타임에서, 또는 공기 중에 1760℃에서 소성된 순수한 제노타임 또는 안정화 지르콘에서 인의 휘발에 대한 증거가 발견되지 않았다. 2) 샘플들과 직접 접하는 세터의 면적이 변색되었다. 3) 샘플들이 기계적으로 세터와 결합되고 열팽창 부정합으로 인해 로의 냉각동안 균열이 발생하였다.

[0341] 세터와의 상호작용에도 불구하고, 제노타임에 의한 지르콘의 안정화는 심지어 1800℃에서도 확인되었고, 이것은 지르콘-형태의 물질의 최대 안정화 온도에 가까울 것이다. 지르콘은 모든 제노타임-함유하는 지르콘 조성물에서 XRD에 의해 검출되었다. 소결 온도의 상승은 실질적으로 내부확산(interdiffusion)을 촉진시키지 않는다. 지르콘 피크는, 도 25에 도시된 바와 같이, 1750℃에서 관찰된 것과 유사한 등성(shoulder)들을 갖는다. 지르콘 및 제노타임 그레인 주변의 확산 영역은 폭으로 성장하고, EPMA에 있어서 크기도 충분히 크다. 지르콘에서의 50 m/o 제노타임을 갖는 샘플 K는 용해도 한계를 추정하기 위해 EPMA로 분석되었다. 지르콘에서 측정된 가장 높은 농도의 제노타임은 ~27m/o이었다. 제노타임에서의 지르콘의 용해도는 ~39 m/o에서 더 높다.

[0342] **실시 예 15**

[0343] **감소된 지르콘 분해를 통한 제노타임-안정화 지르콘의 제조**

[0344] 출발점으로서 상기 결과들을 이용하여, 내부확산에 맞서는 분해가 1600℃ 및 1750℃의 임계 온도 범위내에서 100℃/hr에서 10℃/hr로 가열속도를 감소시켜 지체시키거나 방지될 수 있다고 확인되었다. 이들 조건하에서 소성된 물질에서는 지르코니아 또는 실리카 상들이 XRD에 의해 관찰되지 않았다.

[0345] 더 작은 평균입자크기의 분포를 갖는 배치 물질들의 선택은 확산 거리를 짧게 하고 이질성(inhomogeneity)을 감소시키도록 사용될 수 있다. 일반적으로, 제2상들의 존재 또는 지르콘 자체 그레인들의 조성의 이질성은 유해하다고 여겨지지 않거나 내화성 물질로서 안정화 지르콘의 사용을 방해할 것 같다. 따라서, 이질성의 감소가 일반적으로 바람직하더라도, 본 발명의 특징에 필요로 된다고 여겨지지 않는다.

[0346] **실시 예 16**

[0347] **제노타임 안정화 지르콘의 유리 용화성**

[0348] EAGLE 2000 디스플레이 유리와 제노타임-안정화 지르콘의 용화성은 기포, 구배-스트립 및 교반 실투화 시험들을 이용하여 평가되었고 지르콘에 대한 통상적인 결과와 비교되었다. 상기 실시 예 3, 4 및 6에서 설명한 바와 같은 동일한 방법이 사용되었다.

[0349] 샘플 I 조성물이 시험을 위해 선택되었다. 기포 시험 견본은 내화성 분말을 ~2.5인치의 직경 및 0.25인치의 두께를 갖는 원반으로 단축적으로 프레스하여 제조하였고, 이 원반은 4시간동안 1750℃에서 소성하였다. 96시간 동안 1600℃에서의 샘플 I의 기포 시험은 순수한 지르콘과 비교하여 다소 높은 기포수를 나타내었다. 도 28A에 시험 샘플 상에서 유리를 통해 본 사진을 나타내었다. 이 결과는 순수한 지르콘 및 제노타임 견본에 대한 시험 동안 관찰된 것과 일치한다(실시 예 3 참조). 제노타임 단독에 있어서도 더 높은 기포수가 얻어졌다. 안정화 지르콘에서 제노타임의 존재는 이 시험에서 추가의 기포의 원인이 될 것이라고 생각된다.

[0350] 스트립 구배 시험용 샘플들은 0.25 제곱 인치의 단면을 갖고 ~3.5인치의 길이를 갖는 단축적으로 프레스된 바(bar)이다. 이 바는 10인치의 총 길이를 맞추기 위해 말단 대 말단을 이었다. 기포 샘플들과 같이, 이 바들도 4시간 동안 1750℃에서 소성시켰다. 이 구배-스트립 시험은 결정들이 유리 용융물에서 먼저 검출된 온도가 1090℃이었음을 보여준다. 이 결정들은 플라이트 또는 이트륨 인화물 중 하나인 것으로 생각된다. 이것은 크리스토팔석의 결정이 1150℃ 이하에서 형성되고 플라이트의 결정이 1130℃ 이하에서 형성되는 SG 지르콘 기준 물질에 대해 향상된 것이다.

[0351] 1/2 인치 직경과 6인치의 길이를 갖는 로드(rod)는 18,000psi의 고무 몰드에서 차가운 이소소택틱 프레스하고 다시 4시간 동안 1750℃에서 소성시켜서 형성된 샘플 I의 빌렛으로부터 천공되었다. 전술한 바와 같이, 교반-실투화 시험은 실제 흐르는 유리 상황을 모의실험하기 위해 설계되고, EAGLE 2000과의 용화성의 순수한 지르콘과 비교가능하도록 안정화 지르콘을 나타낸다. 교반-실투화 시험에서 안정화 지르콘 물질의 거동은 순수한 제노타

임의 거동과 비교되었다(실시예 6 참조).

실시 예 17

제노타입 지르콘의 크리프 시험

두 안정화 지르콘인 샘플 I 및 샘플 K의 크리프 속도가 측정되었다. $3 \times 5 \times 150\text{mm}$ 크기의 크리프 견본들로 기계 가공하기 위한 빌렛들은 18,000psi의 고무 몰드에서 -325메쉬 분말을 차가운 이소스택틱 프레스하고 4시간 동안 1750°C 에서 소성시켜서 형성된다. 크리프는 1000psi의 적용하중 및 $1180 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 3지점 휨(three-point flexion)에서 측정되었다. 몇 개의 구획들로부터 이소프레스트(Isopressed) SG 지르콘 기준물질은 비교를 위한 참조물질로 사용되었다.

안정화 지르콘에 있어서 크리프의 고유 속도는 15 및 50m/o 제노타입에 대해 각각 5.2×10^{-6} 및 1.1×10^{-6} 이도록 결정되었다. 크리프 속도는 하기 표 12에 요약되었다. 15 m/o 제노타입 안정화 지르콘의 크리프 속도는 지르콘 구획들 대부분보다 약간 더 높게 비교되었다. 샘플 K (지르콘 내의 50 m/o 제노타입)의 크리프 속도는 가장 높은 지르콘 구획보다 심지어 더 낮았다. 샘플 I 및 샘플 K의 모든 안정화 지르콘은 지르콘 및 제노타입의 반응에 의해 형성되었다. 1750°C 에서 지르콘의 경쟁적인 분해를 초래하는 원치 않는 반응 산물들의 존재 및 불완전한 내부확산이 변화량으로 존재한다. 이 상황에서도 불구하고, 안정화 지르콘 조성물의 크리프 속도는 SG 지르콘 기준물질과 대등하거나 더 우수하다.

그 이상의 제노타입-안정화 지르콘-형태의 물질은 지르콘, Y_2O_3 , 및 P_2O_5 배치 물질로 제조된다. 개시 물질의 양은 32 m/o 제노타입을 포함하는 최종 내화성 조성물을 얻기 위해 선택된다. 그러나, Y_2O_3 의 양은 전체 조성물이 Y_2O_3 에서 2중량% 부족하도록 감소시킨다. 이 물질의 분말은 전술한 샘플 I에 있어서 분말을 얻기 위한 동일한 방법으로 준비되었다. 그러나, 크리프 시험 샘플들로 기계가공하기 위한 빌렛은 18,000 psi 보다, 6,000 및 12,000 psi에서 차가운 이소스택틱 프레스하여 형성되었다. 빌렛은 1750°C 에서 4시간 동안 소성시켰다. 이들 견본들이 더 고온(특히, 지르콘의 소결온도 이상의 온도)에서 소성되었고 샘플 I 견본보다 더 낮은 압력에서 프레스되었음을 알아야 한다. 더 높은 소성 온도는 더 낮은 이소스택틱 압력을 보상하기 위해 선택되었다.

크리프 시험은 전술한 바와 같이 동일한 조건 및 시험 구조(3지점 시험)하에서 $3 \times 5 \times 150\text{mm}$ 크기의 크리프 견본을 이용하여 실시하였다. 크리프 속도는 6,000 및 12,000psi 압력에 있어서 각각 $4.26 \times 10^{-7} / \text{hr}$ 및 $4.01 \times 10^{-7} / \text{hr}$ 이었다. 이들 크리프 값은 하기 표 12에 기재된 SG 지르콘 기준물질의 최상의 지점과 비교하여 4 팩터 향상된 값이다. 이 견본들은 약 15%의 공극율을 갖는다. 입자 크기 분포의 조절에 의해 입자 팩킹, 더 낮은 공극율을 최적화하여 더 낮은 속도의 크리프가 달성될 수 있음이 기대된다.

상기 실시 예에서, 지르콘에 제노타입의 용해가 적어도 150°C 까지 지르콘의 분해온도를 상승시킬 수 있음을 설명하였다. 최대분해 온도는 지르콘에의 제노타입의 용해성 한계에 의해 억제된다. 또한, 실시 예에서는, 1650 내지 1760°C 의 일반적으로 인용된 분해 온도일 때 제노타입의 존재하에서 지르코니아 및 실리카의 반응이 일어나고 진행됨을 보여주었다. 엑스레이 회절(XRD) 및 전자 마이크로프로브 분석(EPMA)은 특히 제노타입이 안정될 때 지르콘이 1800°C 에서 적어도 안정적임을 보여준다.

하기 표에서,

표 1은 이트륨 질산염 헥사하이드레이트 및 인산용액의 반응에 의해 제조된 다양한 YPO_4 샘플에 대한 조성 및 혼합 정보, 및 1750°C 에서 4 시간 동안 소성한 후 XRD에 의해 검출된 상(phases);

표 2는 정전기 실투화 시험(static devitrification test)에 대한 열적 구배(Thermal gradient);

표 3은 정전기 실투화 시험에 대한 각 온도에서 기포(Blister) 수 및 크기, 및 유리-이트륨 인산염 경계면의 본질에 관한 코멘트;

표 4는 제노타입과 일반 산화물과의 가능한 반응 및 XRD에 의해 측정된 주어진 온도에서 반응 후의 생성물;

표 5는 크리프 속도, 탄성율(Elastic Modulus), 열팽창 및 파단계수(Modulus of Rupture)의 측정에 사용된 이트륨 인산염 조성에 대한 샘플 조성 및 반응온도;

표 6은 이트륨 인산염 조성과 지르콘 이소파이프 물질의 측정된 크리프 속도의 요약;

- [0366] 표 7은 제노타임(샘플 B)의 경우에서 두 개의 응력 부하(stress loads)에 대한 온도 함수에 따른 샘플 B의 크리프 속도 및 낮은 크리프 지르콘의 비교;
- [0367] 표 8은 제노타임 및 지르콘의 열기계적(thermomechanical) 특성. 열팽창 값(Thermal expansion values)은 E.C. Subarao et al., J. Am. Ceram. Soc., 73 [5] 1246-52, 1990으로부터 얻음;
- [0368] 표 9는 지르콘-제노타임 슈도바이너리 시스템(pseudobinary system)의 모델링에 대한 수학적 1에 정의된 바와 같은 FACTSAGE에 사용된 바이너리(binary) 초과 잠재 모델 파라미터. 수학적 1에서 A를 제외한 모든 계수는 0으로 설정됨;
- [0369] 표 10은 안정화 지르콘의 샘플에 제공되도록 결정된 상(phases) 유래의 피크에 대한 부피 스케터링 계수. 참고로, 바델레이트(badeleyite)는 단사정계 지르코니아에 대한 광물명임;
- [0370] 표 11은 내부확산(interdiffusion)에 의해 제조된 안정화 지르콘의 조성; 및
- [0371] 표 12는 SG 기준물질의 6 로트(lots)와 비교한 두 개의 안정화 지르콘의 고유 크리프 속도이다.

표 1

배치(Batch)	혼합	목표 조성	1750℃ 이후의 상(Phases)
1	H ₃ PO ₄ 와 Y(NO ₃) ₃	YPO ₄	제노타임
2	Y(NO ₃) ₃ 와 H ₃ PO ₄	YPO ₄	제노타임
3	Y(NO ₃) ₃ 와 H ₃ PO ₄	Y _{1.05} PO _{4.075}	제노타임 및 Y ₂ O ₃
4	Y(NO ₃) ₃ 와 H ₃ PO ₄	YP _{1.05} O _{4.125}	제노타임

표 2

Ch 5	Ch 4.5	Ch 4	Ch 3.5	Ch 3	Ch 2.5	Ch 2	Ch 1.5	Ch 1
1469	1457.5	1446	1387	1328	1231	1134	1025.5	917

이소파이프 범위

[0373]

표 3

채널	온도	기포수	크기	확대	코멘트
5	1469	3	107um	125X	산발 패턴
4.75	1463.25	6	40-615um	125X	산발 패턴
4.5	1457.5	12	50-125um	125X	산발 패턴
4.25	1451.75	13	20um	125X	산발 패턴
4	1446				샘플에서 흐름
3.75	1416.5	40	40um	125X	유리에서 밴드 ~ 경계면으로부터 30um
3.5	1387	30	30um	125X	유리에서 밴드 ~ 경계면으로부터 30um
3.25	1357.5	7	110um	125X	유리에서 40um크기 기포 밴드 ~ 경계면으로부터 70um
3	1328	15	40um	125X	산발 패턴
2.75	1279.5	11	50um	125X	산발 패턴
2.5	1231	5	20-90um	125X	산발 패턴
2.25	1182.5	22	20-100um	125X	산발 패턴
2	1134	37	60um	125X	산발 패턴
1.75	1079.75	38	10-115um	125X	산발 패턴
1.5	1025.5	50	10-115um	125X	산발 패턴

[0374]

표 4

산화물	가능한 반응	온도(℃)	주요 상(Phases)	최소 상(Phases)
Na ₂ O	$3/2\text{Na}_2\text{O} + \text{YPO}_4 \rightarrow \text{Na}_3\text{PO}_4 + 1/2\text{Y}_2\text{O}_3$	1400	Y ₂ O ₃ , Na ₃ PO ₄	-
CaO	$3\text{CaO} + 2\text{YPO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{Y}_2\text{O}_3$	1400	Y ₂ O ₃ , Ca ₁₀ P ₆ O ₂₅	Ca ₃ P ₂ O ₈
MgO	$3\text{MgO} + 2\text{YPO}_4 \rightarrow \text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{Y}_2\text{O}_3$	1500	YPO ₄ , MgO	-
B ₂ O ₃	$\text{B}_2\text{O}_3 + 2\text{YPO}_4 \rightarrow 2\text{BPO}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3$	1400	YPO ₄	YBO ₃ (3%)
Al ₂ O ₃	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{YPO}_4 \rightarrow \text{YAlO}_3 + \text{AlPO}_4$	1500	YPO ₄ , Al ₂ O ₃	YAlO ₃
SiO ₂	$\text{SiO}_2 + 2\text{YPO}_4 \rightarrow \text{Y}_2\text{SiO}_5 + \text{P}_2\text{O}_5$	1500	YPO ₄ , SiO ₂ -	-
TiO ₂	$2\text{TiO}_2 + 2\text{YPO}_4 \rightarrow \text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 + \text{P}_2\text{O}_5$	1500	YPO ₄ , TiO ₂	Y ₂ Ti ₂ O ₇
ZrO ₂	$\text{ZrO}_2 + \text{YPO}_4 \rightarrow \text{ZrP}_2\text{O}_7 + \text{Y}_2\text{O}_3$	1500	YPO ₄ , mZrO ₂	YSZ
Nb ₂ O ₅	$\text{Nb}_2\text{O}_5 + 2\text{YPO}_4 \rightarrow \text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{NbPO}_5$	1400	YPO ₄ , Nb ₂ O ₅	YNbO ₄

[0375]

표 5

샘플	반응물 중량(g)		반응온도(℃)	용도
	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅		
A	1228.17	779.8	1200	탄성 계수
B	1228.17	772.0	1200	크리프, MOR
C	1228.17	779.8	1475	크리프
D	1228.17	772.0	1475	크리프, CTE

[0376]

표 6

Run #	샘플	온도(℃)	크리프 속도 (x10 ⁶ in/hr)	지르콘으로 표준화된 개량점
1	D	1183	21.2	14.7
1	C	1186	130	2.39
1	지르콘	1181	311	1.00
2	D	1184	16.0	16.0
2	C	1186	144	1.78
2	지르콘	1187	256	1.00

[0377]

표 7

	온도(℃)	마이크로스트레인(h/r)
샘플 B 1000psi	1187	0.038
	1250	0.46
	1320	0.94
	1390	7.03
저 크리프 지르콘 1000psi	1183	1.57
	1250	45.2
샘플 B 250psi	1320	0.45
	1390	3.27
저 크리프 지르콘 250psi	1182	0.42

[0378]

표 8

특성		제노타임	지르콘
격자상수,	a (nm)	6.904	6.605
	c (nm)	6.035	5.979
밀도	ρ (g/cm ³)	4.246	4.669
열팽창,	α_a (ppm/K)	5.4	3.2
	α_c (ppm/K)	6.0	5.4
	평균	5.6	4.1
탄성율,	E (Mpsi)		
	25°C	23.7	28.8
	1200°C	20.5	25.7
푸아송 비,	ν	0.248	0.266
파단계수,	σ_f (kpsi)		
	25°C	15.1	21.5
	1200°C	17.9	15.0
열충격 저항	(°C)	130	160
용융/분해,	T_m (°C)	2150	1650

[0379]

표 9

주요 상(Phase)	용해된 성분(n)	A	i	j
지르콘	제노타임	18000	0	1
제노타임	지르콘	18000	0	1
지르코니아	산화이트륨	10000	0	1
산화이트륨	지르코니아	40000	0	1

[0380]

표 10

상(Phase)	구조	피크(hkl)	d-스페이싱	부피강도
크리스토팔석	P41212	101	4.039	58.20
바델레이트	P21/c	-111	3.162	89.10
큐빅 지르코니아	Fm3m	111	2.930	114.79
지르콘	I41/amd	200	3.302	57.52
제노타임	I41/amd	200	3.443	54.46

[0381]

표 11

샘플	지르콘 내에 제노타임 몰 %
H	10
I	15
J	25
K	50
L	75

[0382]

표 12

물질	마이크로스트레인(/hr)
지르콘	4.26
지르콘	4.28
지르콘	4.83
지르콘	1.70
지르콘	2.19
지르콘	2.11
샘플 I (15 m/o 제노타임)	5.12
샘플 K (50 m/o 제노타임)	1.11

[0383]

산업상 이용 가능성

[0384]

본 발명의 내화성 물질은 다양한 응용 제품들, 특히 유리 및 유리-세라믹의 제조에 요구되는 응용 제품에 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 내화성 물질, 특히 P_2O_5/R_2O_3 성분을 함유하는 물질은 평평한 패널 디스플레이의 제조에 기관으로 사용된 유리 시트와 같은 유리의 평평한 시트를 제조하기 위한 용해 공정에서 이소파이프를 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0200]

도 1은 평평한 유리 시트를 제조하기 위한 오버플로우(overflow) 인발 용해 공정에 사용하기 위한 이소파이프에 대한 대표적인 구조를 나타낸 개략도이다. 이 도면에 도시된 부품의 크기 또는 상대적인 비율은 고려되지 않는다.

[0201]

도 2는 $\sim 1650^\circ\text{C}$ 에서 지르콘 ($ZrSiO_4$)의 분해를 설명하는 지르코늄 산화물-실리콘 산화물 바이너리 시스템(binary system)에 대한 상(phase) 다이어그램(디아그램)이다. 지르콘 제조의 동력학은 극도로 느려서, 분해는 변경할 수 없는 모든 실질적인 목적에 대해 발생한다(R. G. J. Ball, M. A. Mignanelli, T. I. Barry, and J. A. Gisby, "The Calculation of Phase Equilibria of 산화물 Core-Concrete Systems," *J. Nucl. Mater.*, 201 238-249 (1993) 참조).

[0202]

도 3은 2150°C 에서 제노타임 (YPO_4)의 합동(congruent) 용융을 나타내는 이트륨 산화물-인산 산화물 시스템에 대한 바이너리 상 다이어그램이다(W. Szuszkiewicz and T. Znamierowska, "Phase Equilibria in the System $Y_2O_3-P_2O_5$," *Pol. J. Chem.*, 63 [4-12] 381-391, 1989 참조).

[0203]

도 4A 및 4B는 600°C (도 4A) 및 1000°C (도 4B)에서 이트륨 질산염 헥사하이드레이트와 인산의 반응(표 1에서 배치(batch) #2)에 따른 침전물의 하소(calcination) 후 얻은 YPO_4 에 대한 XRD 배치도(traces)이다.

[0204]

도 5A, 5B, 5C, 및 5D는 1750°C 에서 4시간 동안 소성 후에 수성의 루트(route)를 통하여 합성된 이트륨 인산염 조성물의 SEM 사진이다. 도 5A, 5B, 5C, 및 5D는 표 1의 배치 성분 #1~#4에 각각 대응한다. 제2 상(phase) 산화이트트륨은 도 5C에 나타내었다.

[0205]

도 6 YPO_4 (오른쪽 사진) 및 SG 지르콘 기준물질(왼쪽 사진)과 1600°C 에서 4일 동안 접촉 후, Corning Incorporated의 EAGLE 2000 유리의 기포(blistering)를 비교한 두 개의 사진이다.

[0206]

도 7은 유리- YPO_4 경계면(interface)으로부터 수직으로 이동하는 기포 시험 건본에서 위치 함수에 따른 디스플레이 유리(EAGLE 2000 유리)에서 Y_2O_3 및 P_2O_5 의 농도 프로파일을 나타낸 그래프이다. 상기 기포 시험은 1600°C 에서 96시간 동안 수행된다.

[0207]

도 8은 스트립 구배 테스트(strip gradient test)에서 $\sim 1328^\circ\text{C}$ 의 온도에 대응하는 위치에서 이트륨 인산염 및 유리 사이의 경계면의 확대 사진($125\times$)이다.

[0208]

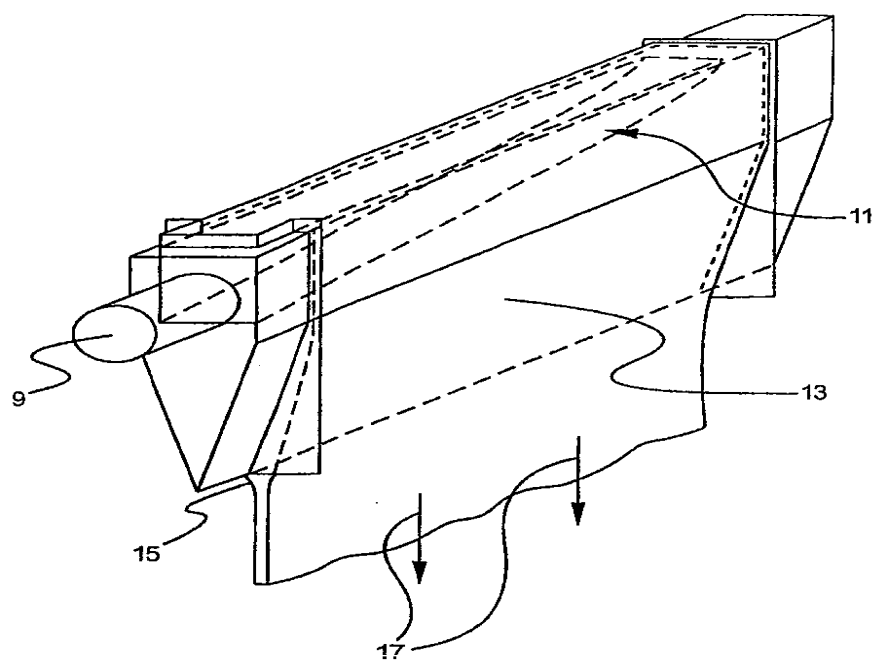
도 9A 및 9B는 교반 실투화(stirred devitrification) (이동 유리) 시험(실시 예 6 참조)에 따른 건본에 대한 유리-내화물 경계면의 광학 현미경 사진이다. 도 9A는 유리-제노타임 경계면(제노타임 샘플 D)이고, 도 9B는 유리-지르콘 경계면(SG 물질)이다. 지르콘 경계면은 지르콘 표면으로부터 분리된 주요 그레인(primary grain

s)을 갖는다. 이러한 그래인 분리는 제노타임 경계면에서 나타나지 않는다.

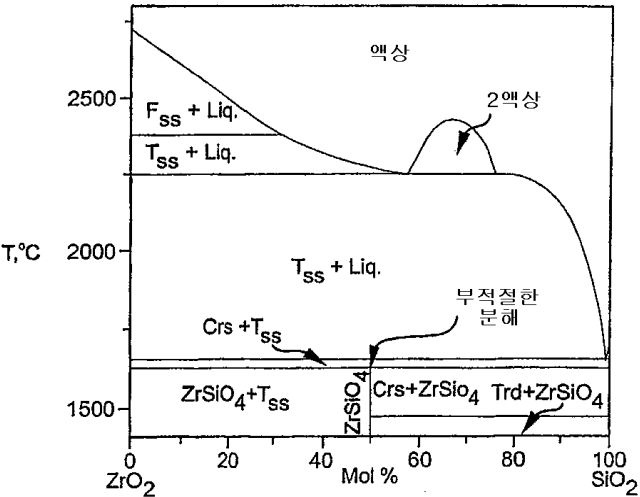
- [0209] 도 10은 1750℃ (run #1)에서 소성된 제노타임 샘플 D의 크리프 시험에 대한 편차 대 시간의 그래프이다.
- [0210] 도 11은 지르콘 기준물질 (run #1)의 크리프 시험에 대한 편차 대 시간의 그래프이다.
- [0211] 도 12는 크리프 측정 후의 샘플 사진이다: 상부--SG 지르콘 기준물질, 중간--제노타임 샘플 C, 및 하부--제노타임 샘플 D. 사진에 나타난 자의 주요 단위는 인치(inches)이다.
- [0212] 도 13은 제노타임 샘플 C로 구성된 크리프 샘플의 완성된 단면의 전자 현미경 사진이다.
- [0213] 도 14는 제노타임 샘플 D로 구성된 크리프 견본의 완성된 단면의 전자 현미경 사진이다.. 화이트 상(White phase)이 Y_2O_3 -리치 상이다.
- [0214] 도 15는 SG 지르콘 기준물질로 구성된 크리프 견본의 완성된 단면의 전자 현미경 사진이다.
- [0215] 도 16은 특히 낮은 수준의 크리프를 나타내는 SG 기준물질의 로트(lot)와 비교하여 온도 함수에 따른 제노타임의 고유 크리프 속도를 나타낸 그래프이다.
- [0216] 도 17은 다양한 부하점 (압력 및 온도)에서 크리프 시험 후, 샘플 B (YPO_4) 및 SG 지르콘 기준물질 (특히 낮은 수준의 크리프를 나타내는 로트; $ZrSiO_4$)의 크리프 견본 사진이다.
- [0217] 도 18은 FACTSAGE에 의해 계산된 지르콘-제노타임 슈도바이너리 시스템(pseudobinary system)에 대한 상 다이어그램이다. 도 18에서 세로축이 K도 이다.
- [0218] 도 19는 SG 지르콘 기준물질과 비교한 안정화-지르콘 샘플 E (지르콘에서 15 m/o의 제노타임)에 대한 소결 온도 함수에 따른 결정상의 부피 분획을 나타낸 그래프이다.
- [0219] 도 20A 및 20 B는 분쇄 후 압출 전(도 20A) 및 1760℃에서 4시간 동안 소성한 후(도 20B)의 안정화-지르콘 샘플 E의 분말 XRD 배치도이다.
- [0220] 도 21A 및 21B는 1650℃ (도 21A) 및 1760℃ (도 21B)에서 4시간 동안 각 케이스에서 소성한 후의 SG 지르콘 기준물질의 분말 XRD 배치도이다.
- [0221] 도 22는 1760℃에서 4시간 동안 소성된 안정화-지르콘 샘플 E 및 SG 지르콘 기준물질의 전자 마이크로프로브(microprobe) 사진이다.
- [0222] 도 23은 SG 지르콘 기준물질과 비교한 안정화-지르콘 샘플 E (지르콘에서 50 m/o의 제노타임)에 대한 소결 온도 함수에 따른 결정상의 부피 분획을 나타낸 그래프이다.
- [0223] 도 24는 1475℃에서 소결한 후의 안정화-지르콘 샘플 I (지르콘에서 15 m/o의 제노타임)에 대한 분말 XRD 배치도이다.
- [0224] 도 25는 1750℃에서 소결한 후의 안정화-지르콘 샘플 I (지르콘에서 15 m/o의 제노타임)에 대한 분말 XRD 배치도이다.
- [0225] 도 26은 1750℃에서 12시간 동안 소결한 후에 단축 압축된 안정화-지르콘 샘플 I의 EPMA 이미지(image)이다.
- [0226] 도 27A, 27B, 27C, 및 27D는 1750℃에서 12시간 동안 소결한 후에 단축 압축된 안정화-지르콘 샘플 I의 EPMA에 의해 얻은 Zr, Si, Y, 및 P에 대한 각각의 조성 지도이다.
- [0227] 도 28A 및 28 B는 안정화-지르콘 샘플 I (도 28A)을 이용한 기포시험 견본의 유리 영역과 SG 지르콘 기준물질 (도 28B)을 이용한 기포시험 견본의 유리 영역과 비교한 광학 사진이다. 두 견본은 1600℃에서 시험했다.
- [0228] 본 발명을 하기 실시 예들을 통해 더욱 구체적으로 살펴보지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

도면

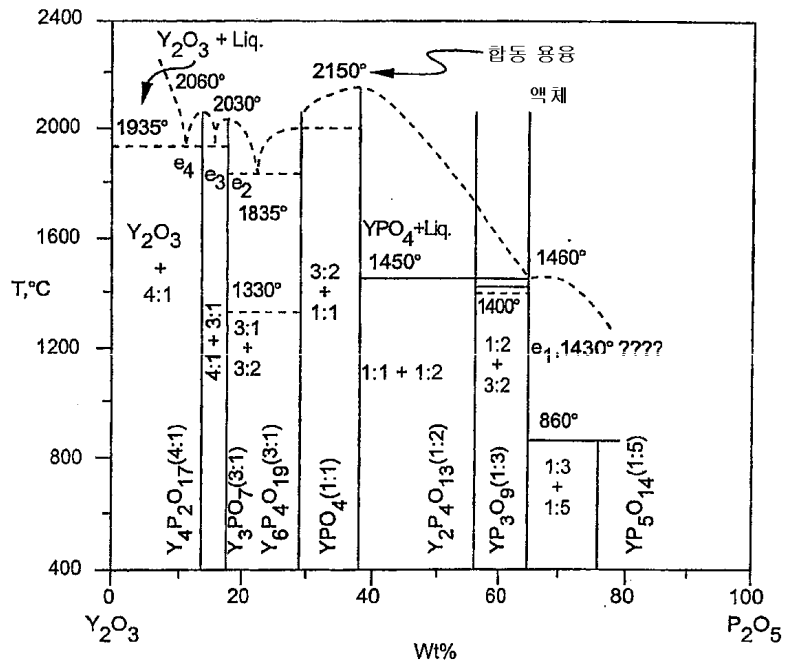
도면1



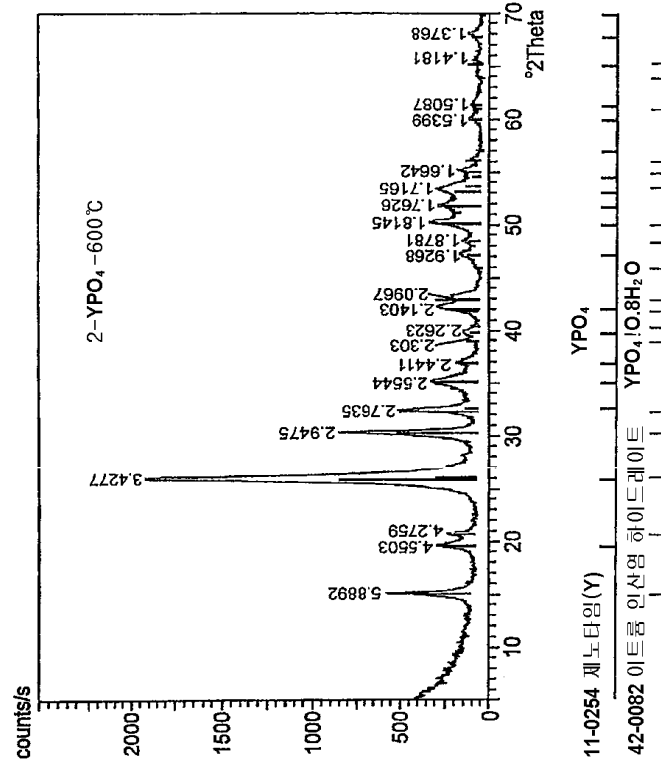
도면2



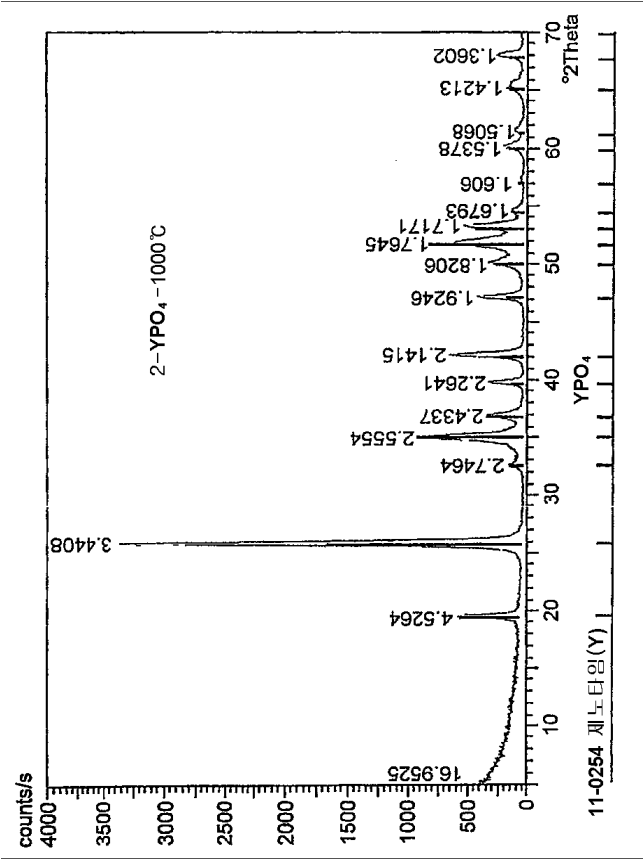
도면3



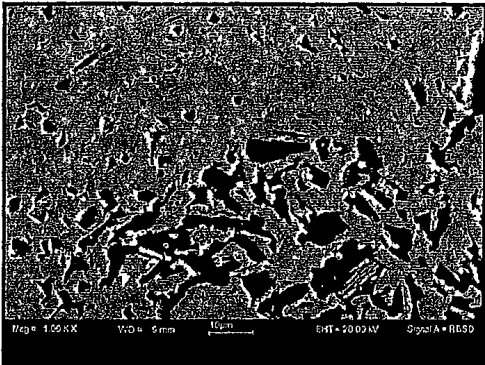
도면4A



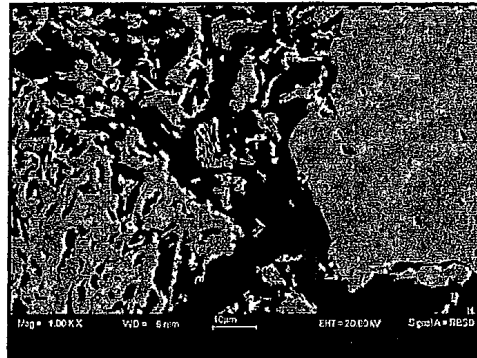
도면4B



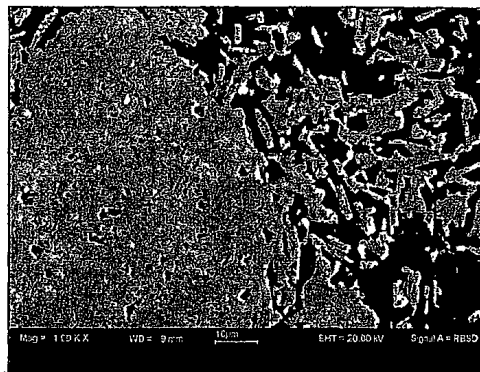
도면5A



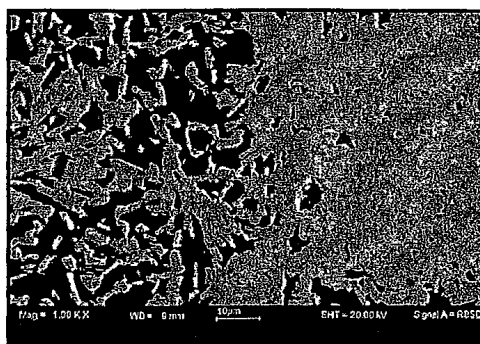
도면5B



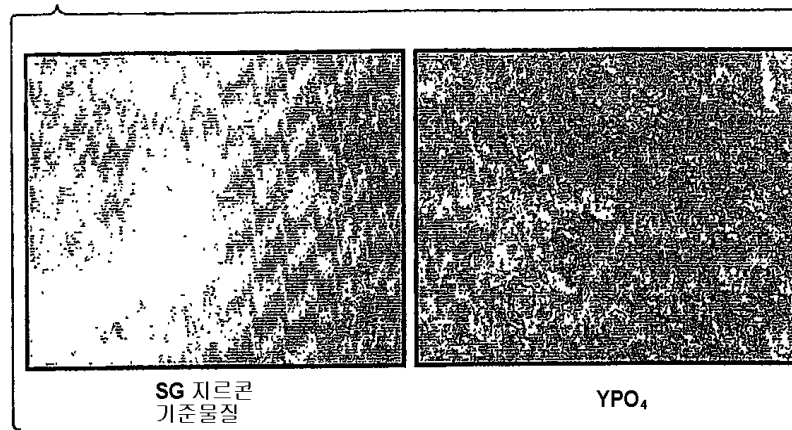
도면5C



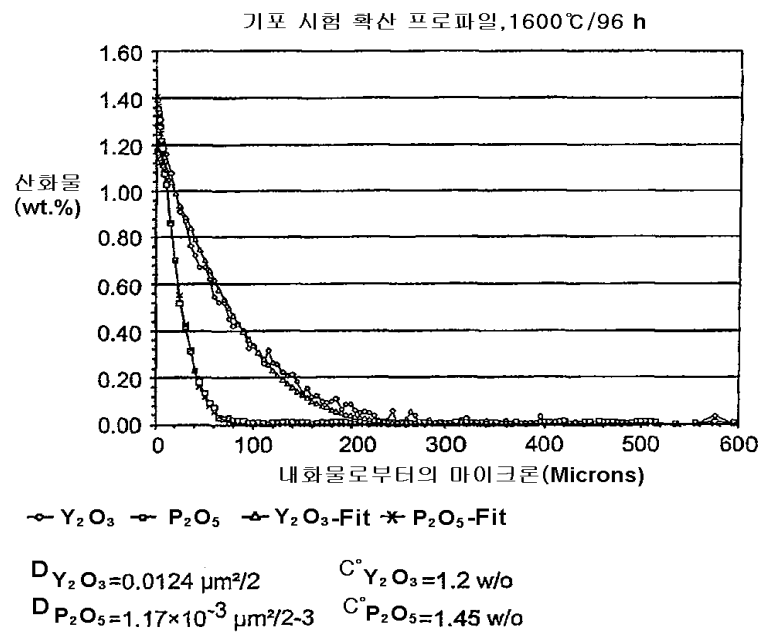
도면5D



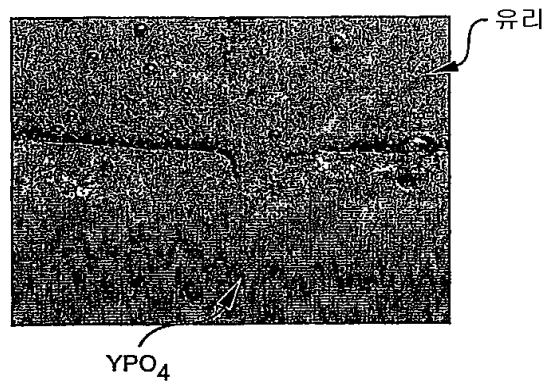
도면6



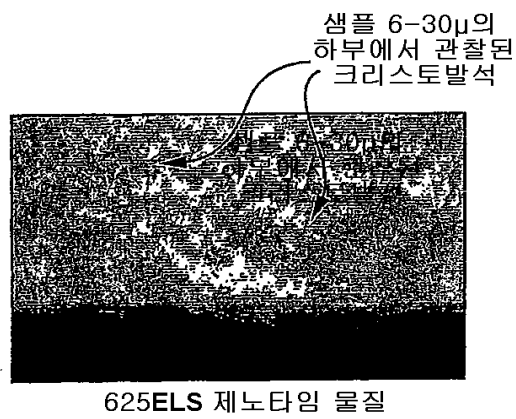
도면7



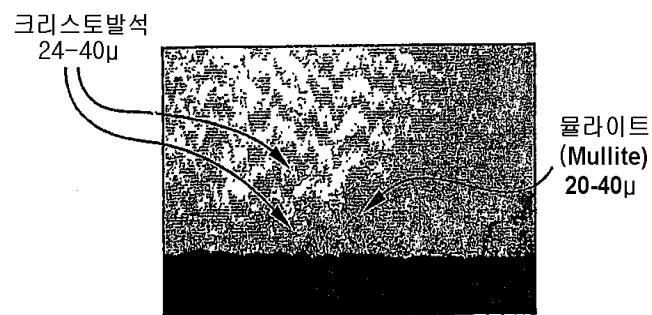
도면8



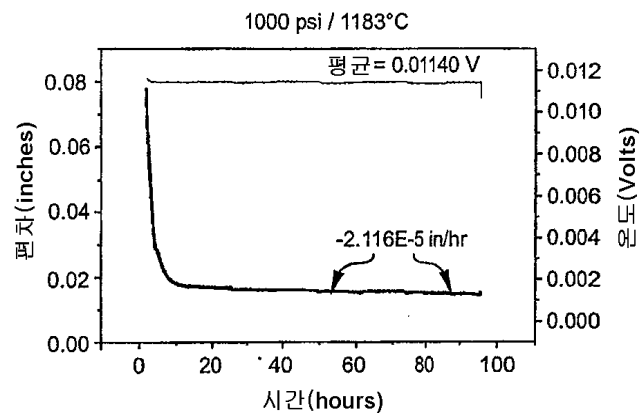
도면9A



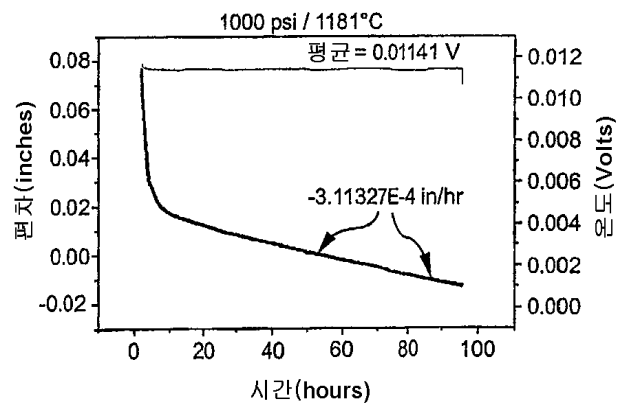
도면9B



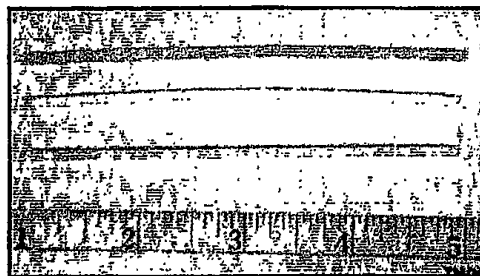
도면10



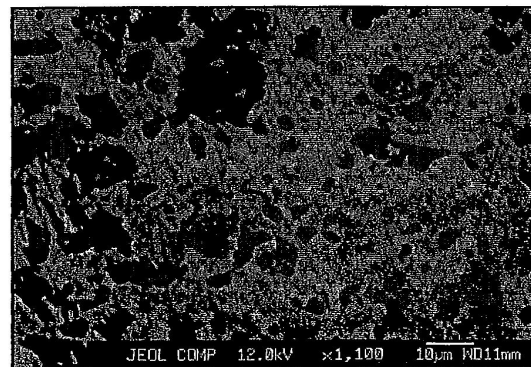
도면11



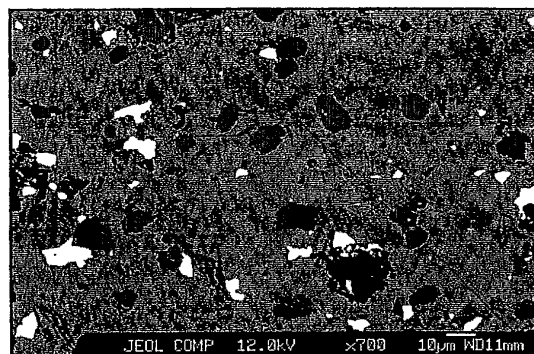
도면12



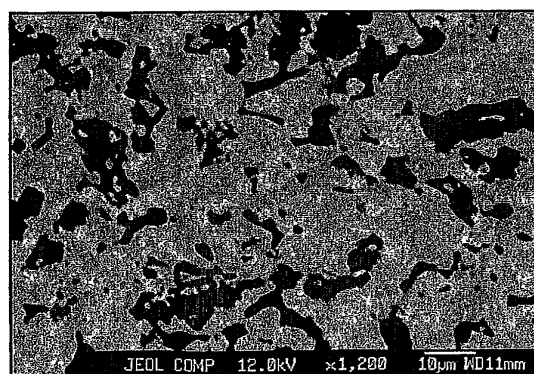
도면13



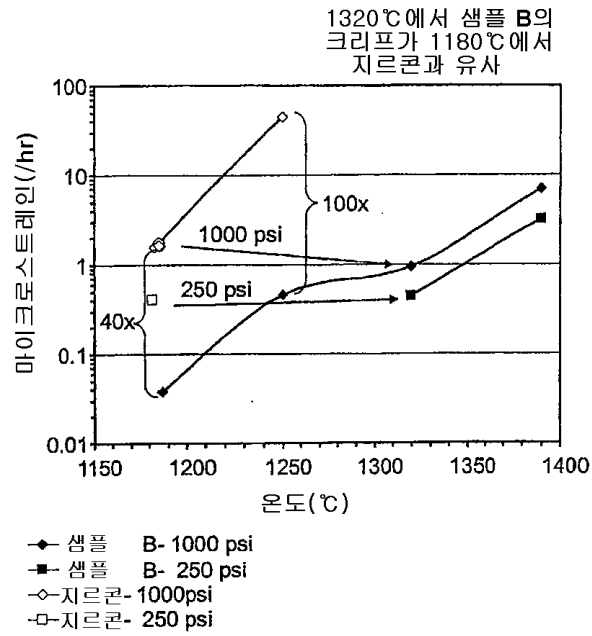
도면14



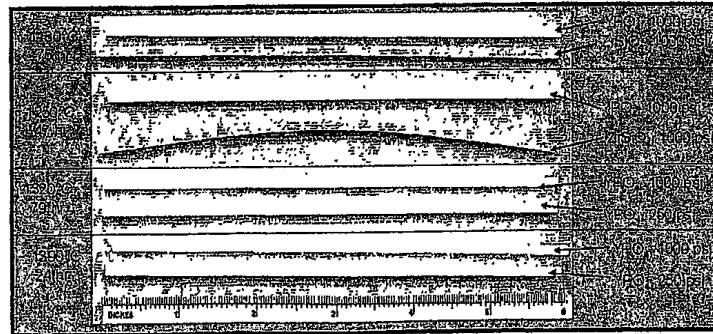
도면15



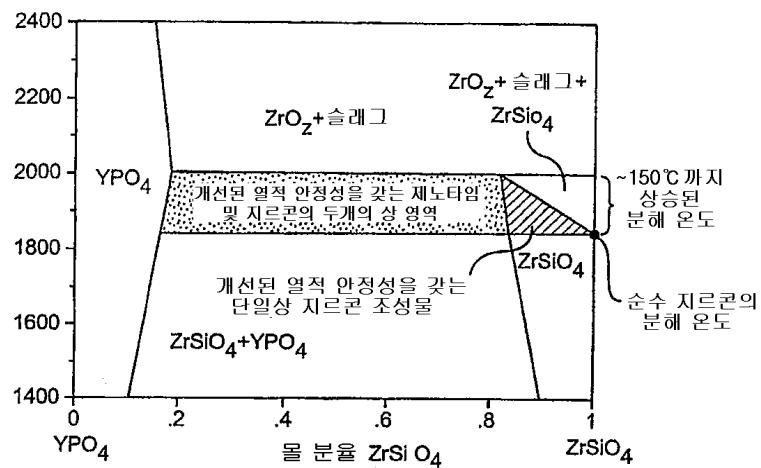
도면16



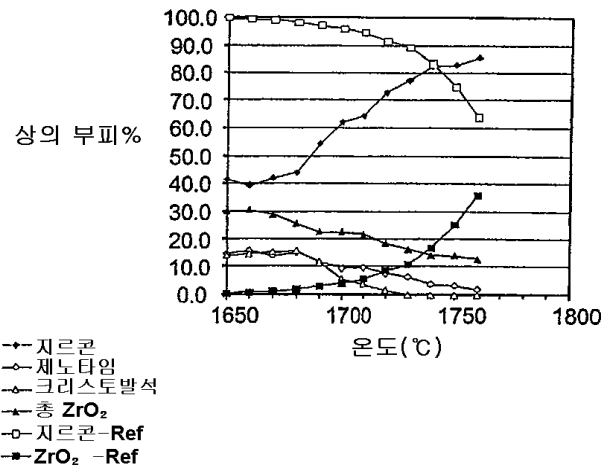
도면17



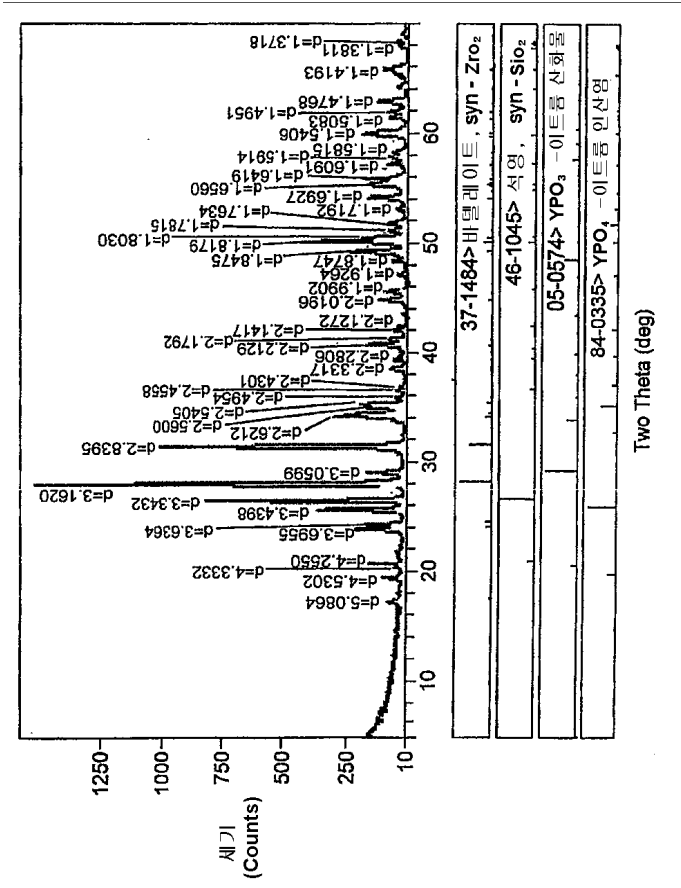
도면18



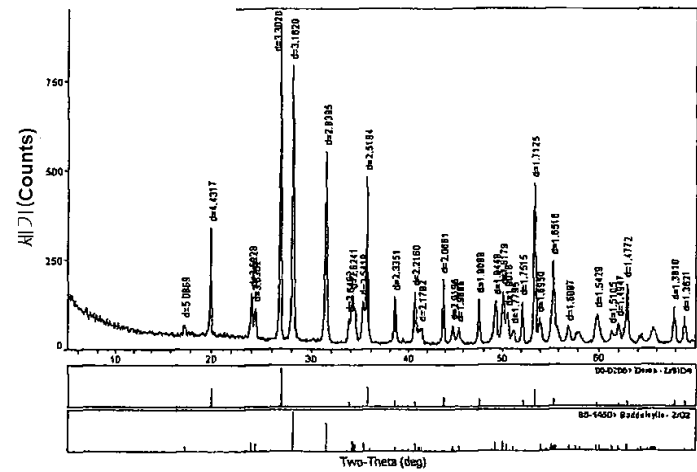
도면19



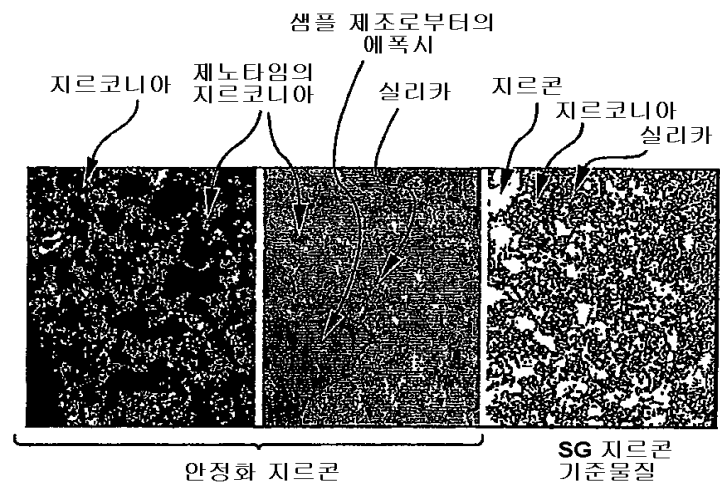
도면20A



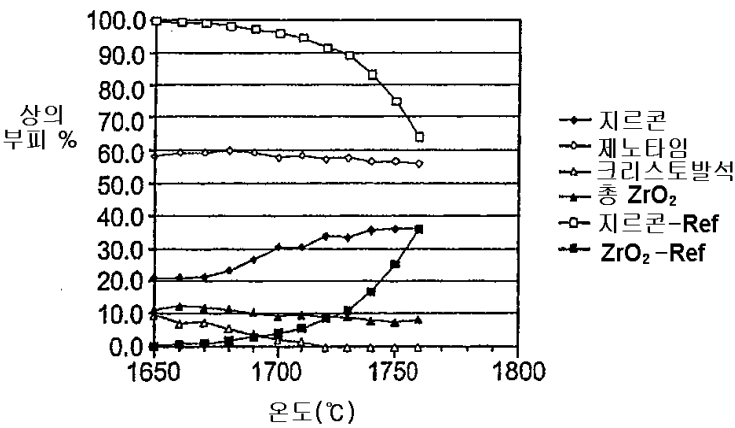
도면21B



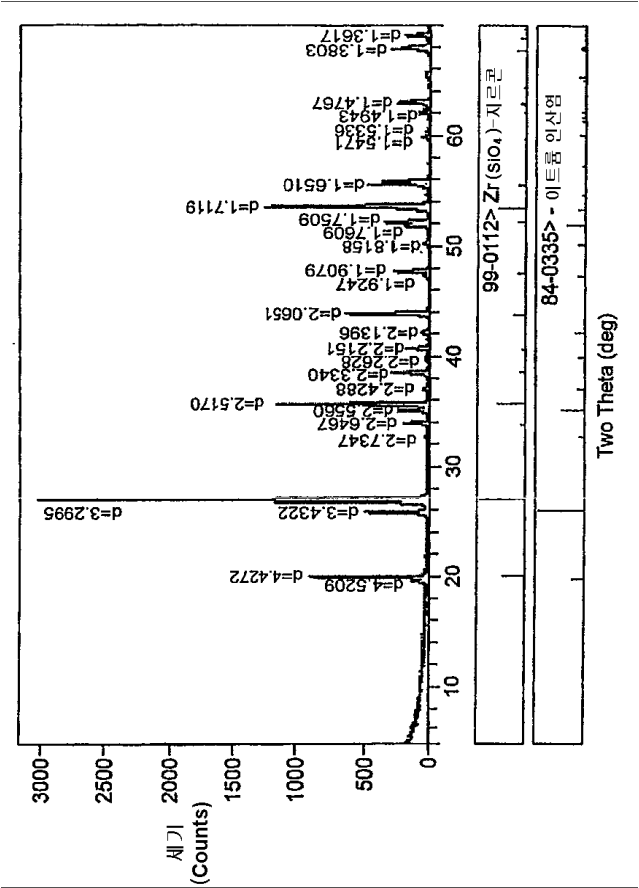
도면22



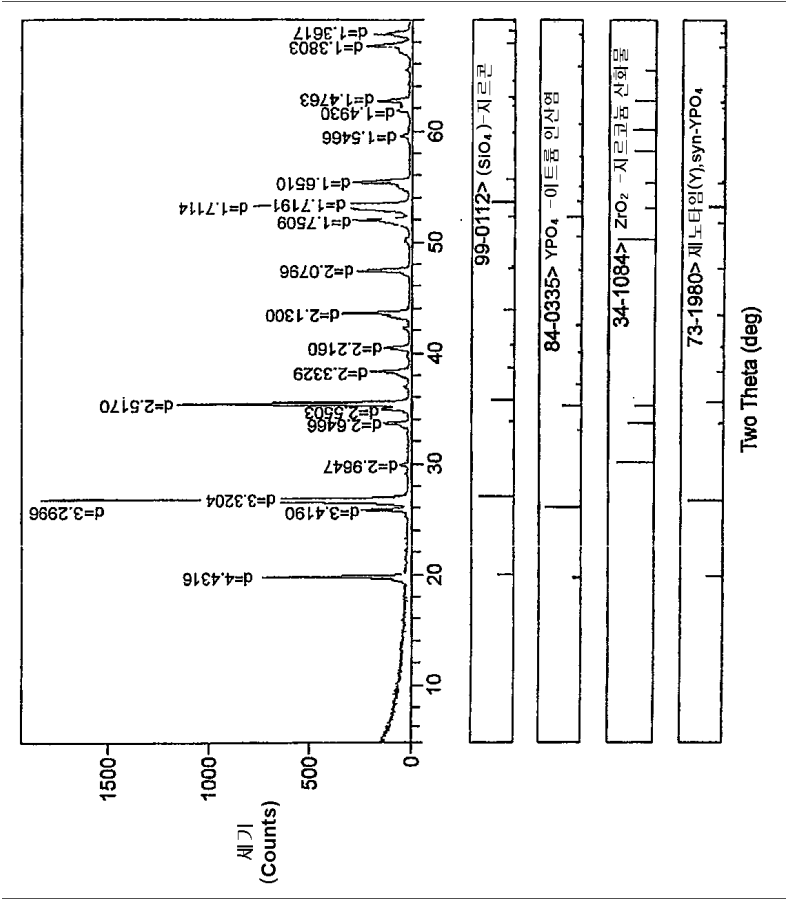
도면23



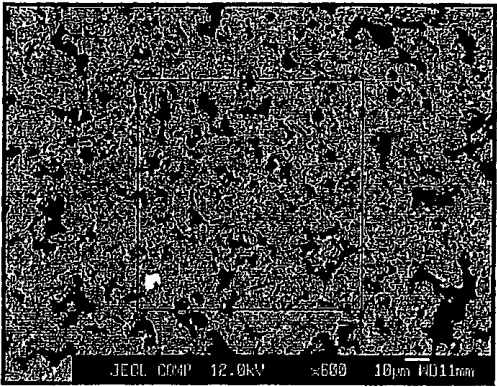
도면24



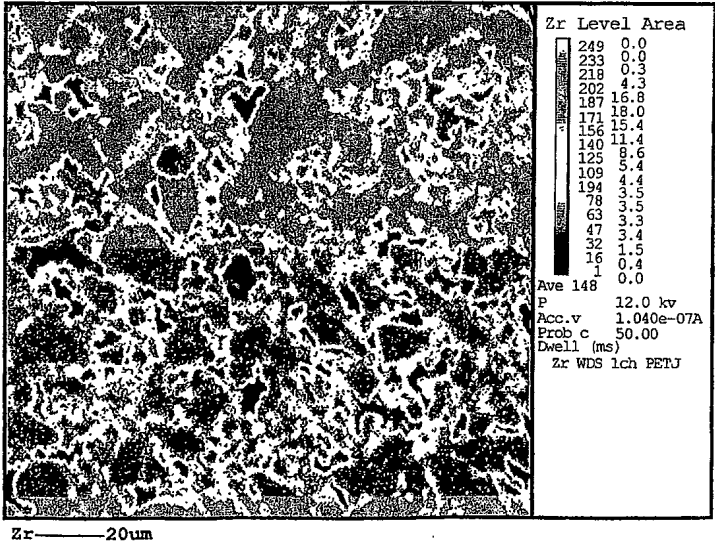
도면25



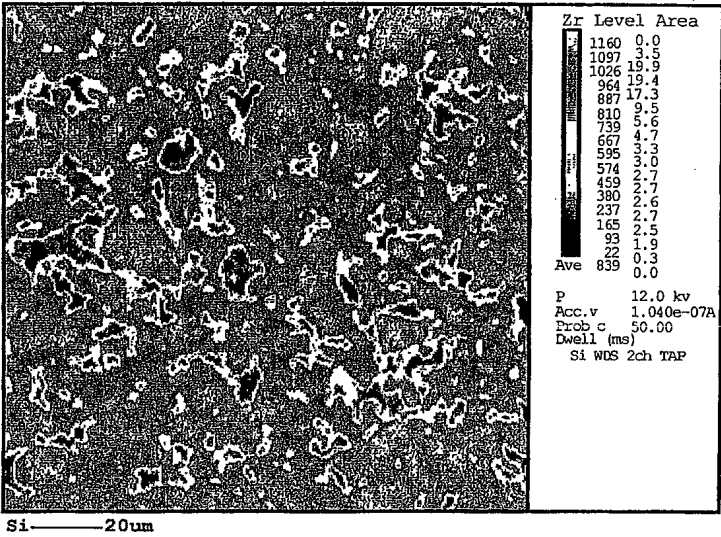
도면26



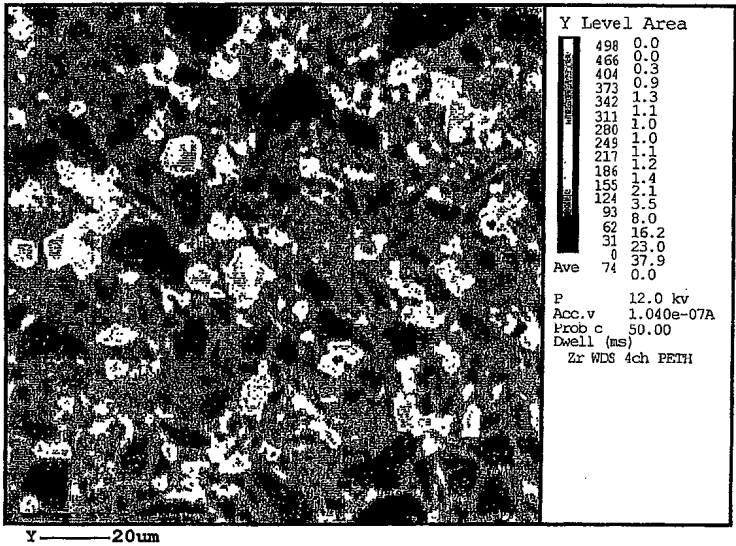
도면27A



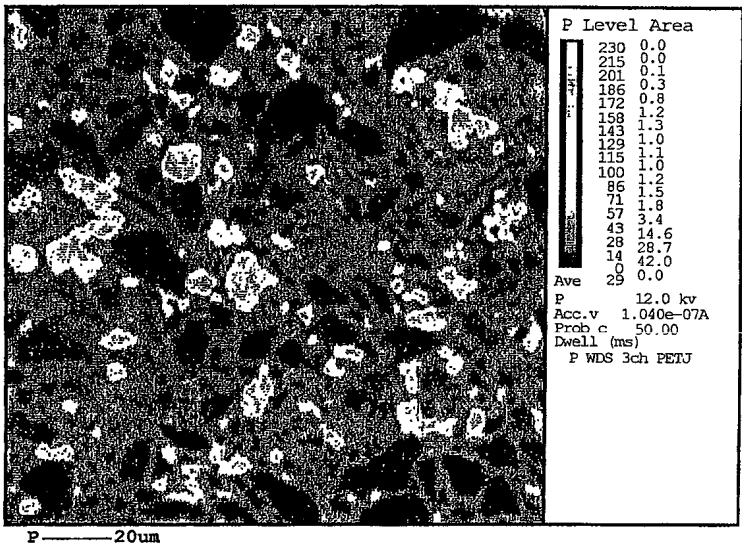
도면27B



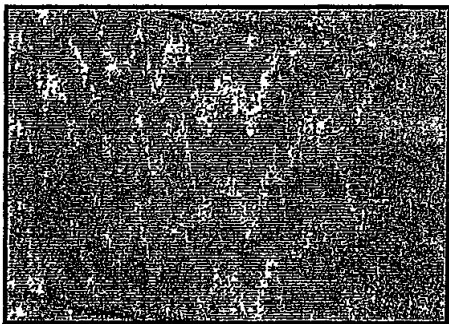
도면27C



도면27D



도면28A



도면28B

