



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0086542  
(43) 공개일자 2008년09월25일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) Int. Cl.<br/>C03C 3/062 (2006.01) C03C 3/064 (2006.01)<br/>C03B 19/10 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7020170(분할)</p> <p>(22) 출원일자 2008년08월18일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2004-7001552<br/>원출원일자 2004년01월31일<br/>심사청구일자 2007년08월01일<br/>번역문제출일자 2008년08월18일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2002/024523<br/>국제출원일자 2002년08월02일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2003/011776<br/>국제공개일자 2003년02월13일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>09/922,526 2001년08월02일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인<br/>쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니<br/>미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 피.오. 박스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>(72) 발명자<br/>로첸플랜즈 아나톨리 제트<br/>미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427</p> <p>(74) 대리인<br/>김성기, 김진희</p> |
|--|---|

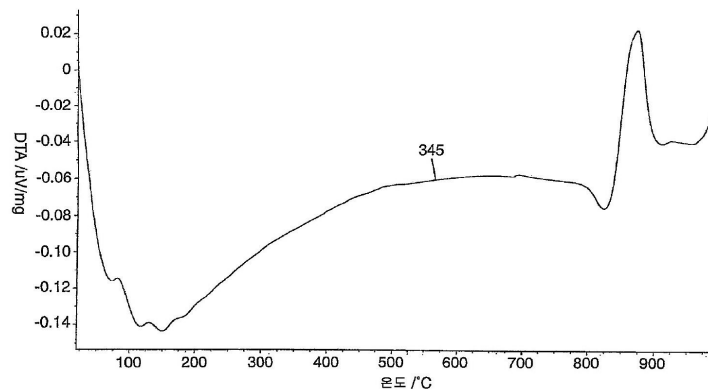
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 유리로부터 물품을 제조하는 방법 및 이렇게 제조한 유리 세라믹 물품

(57) 요약

본 발명은 복수개의 유리 입자들을 유합시키는 것을 포함하는 물품 제조 방법에 관한 것이다. 물품은 유리, 유리-세라믹 및/또는 정질 세라믹을 포함할 수 있을 것이다. 물품의 예에는 부속 용품(예를 들어, 접시), 치과용 브래킷 및 보강 섬유, 절단 용구 인서트, 연마제 및 가스 엔진의 구조적 부품(예를 들어, 밸브 및 베어링)이 포함된다.

대표도



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

TiO<sub>2</sub>와 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 또는 TiO<sub>2</sub>와 BaO를 포함하는 2 이상의 상이한 금속 산화물로서, 여기서 2 이상의 상이한 금속 산화물은 합하여 유리의 80 중량% 이상으로 포함되는 것인 금속 산화물;

20 중량% 미만의 SiO<sub>2</sub>;

5 중량% 미만의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 및

20 중량% 미만의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

를 포함하고, 유리 전이 온도 T<sub>g</sub>와 결정화 개시 온도 T<sub>x</sub>를 가지고, 상기 T<sub>g</sub>와 T<sub>x</sub>의 차가 35K 이상인 유리.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 2 이상의 상이한 금속 산화물은 합하여 유리의 85 중량% 이상으로 포함되는 것인 유리.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 10 중량% 미만의 SiO<sub>2</sub>를 포함하는 유리.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 5 중량% 미만의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 포함하는 유리.

**청구항 5**

제1항에 있어서, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 합하여 15 중량% 미만으로 포함하는 유리.

**청구항 6**

제1항에 있어서, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, CaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O, MgO, MnO, NiO, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Th<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SrO, TeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub> 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 추가 금속 산화물을 더 포함하는 유리.

**청구항 7**

제1항에 있어서, ZrO<sub>2</sub>를 더 포함하는 유리.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 입자, 비드, 소립자 또는 섬유를 포함하는 형태의 유리.

**청구항 9**

제1항에 있어서, x, y 및 z의 치수가 150 마이크로미터를 넘는 무정질 입자를 포함하는 형태의 유리.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 유리 전이 온도 T<sub>g</sub>와 결정화 개시 온도 T<sub>x</sub>의 차가 55K 이상인 유리.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 유리 전이 온도 T<sub>g</sub>와 결정화 개시 온도 T<sub>x</sub>의 차가 76K 이상인 유리.

**청구항 12**

제1항의 유리를 포함하는 세라믹.

**청구항 13**

입자, 비드, 소립자 또는 섬유를 포함하는 형태의 유리를 제공하는 단계로서, 상기 유리는

TiO<sub>2</sub>와 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 또는 TiO<sub>2</sub>와 BaO를 포함하는 2 이상의 상이한 금속 산화물로서, 여기서 2 이상의 상이한 금속 산화물은 합하여 유리의 80 중량% 이상으로 포함되는 것인 금속 산화물;

20 중량% 미만의 SiO<sub>2</sub>;

5 중량% 미만의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 및

20 중량% 미만의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

를 포함하고, 유리 전이 온도 T<sub>g</sub>와 결정화 개시 온도 T<sub>x</sub>를 가지고, 상기 T<sub>g</sub>와 T<sub>x</sub>의 차가 35K 이상인 것인 단계;

입자, 비드, 소립자 또는 섬유가 유합되어 유합된 성형품을 형성하도록 상기 유리를 T<sub>g</sub> 이상으로 가열시키는 단계; 및

유합된 성형품을 냉각시켜 물품을 형성하는 단계

를 포함하는 물품의 제조방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 2 이상의 상이한 금속 산화물은 합하여 유리의 85 중량% 이상으로 포함되는 것인 제조방법.

**청구항 15**

제13항에 있어서, 유리가 10 중량% 미만의 SiO<sub>2</sub>를 포함하는 것인 제조방법.

**청구항 16**

제13항에 있어서, 유리가 5 중량% 미만의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 포함하는 것인 제조방법.

**청구항 17**

제13항에 있어서, 유리가 SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 합하여 15 중량% 미만으로 포함하는 것인 제조방법.

**청구항 18**

제13항에 있어서, 유리가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, CaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O, MgO, MnO, NiO, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CeO<sub>2</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Th<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SrO, TeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub> 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 추가 금속 산화물을 더 포함하는 것인 제조방법.

**청구항 19**

제13항에 있어서, 유리가 ZrO<sub>2</sub>를 더 포함하는 것인 제조방법.

**청구항 20**

제13항에 있어서, 입자가 x, y 및 z의 치수가 150 마이크로미터를 넘는 무정질 입자를 포함하는 것인 제조방법.

**청구항 21**

제13항에 있어서, 유리 전이 온도  $T_g$ 와 결정화 개시 온도  $T_x$ 의 차가 55K 이상인 것인 제조방법.

**청구항 22**

제13항에 있어서, 유리 전이 온도  $T_g$ 와 결정화 개시 온도  $T_x$ 의 차가 76K 이상인 것인 제조방법.

**청구항 23**

제13항에 있어서, 유리는 제2 유리 전이온도  $T_{g2}$  및 제2 결정화 개시 온도  $T_{x2}$ 를 갖는 제2 유리를 더 포함하고,  $T_{g2}$ 와  $T_{x2}$ 의 차가 5K 이상인 것인 제조방법.

**청구항 24**

제13항의 방법에 따라 제조된 물품으로서, 상기 물품이 유리, 유리-세라믹, 또는 세라믹을 포함하는 것인 물품.

**청구항 25**

입자, 비드, 소립자 또는 섬유를 포함하는 형태의 유리를 제공하는 단계로서, 상기 유리는

$TiO_2$ 와  $La_2O_3$ , 또는  $TiO_2$ 와  $BaO$ 를 포함하는 2 이상의 상이한 금속 산화물로서, 여기서 2 이상의 상이한 금속 산화물은 합하여 유리의 80 중량% 이상으로 포함되는 것인 금속 산화물;

20 중량% 미만의  $SiO_2$ ;

5 중량% 미만의  $B_2O_3$ ; 및

20 중량% 미만의  $P_2O_5$

를 포함하고, 유리 전이 온도  $T_g$ 와 결정화 개시 온도  $T_x$ 를 가지고, 상기  $T_g$ 와  $T_x$ 의 차가 35K 이상인 것인 단계;

상기 유리를  $T_g$  이상으로 가열시키는 단계

를 포함하는 유리-세라믹의 제조방법.

**청구항 26**

제25항의 방법에 따라 제조된 유리-세라믹.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

<1> 본 발명은 복수개의 유리 입자들을 유합시켜 물품을 제조하는 방법에 관한 것이다. 물품의 예에는 부엌 용품(예를 들어, 접시), 치과용 브래킷 및 보강 섬유, 절단 용구 인서트, 연마제 및 가스 엔진의 구조적 부품(예를 들어, 밸브 및 베어링)이 포함된다.

**배경 기술**

<2> 다수의 유리 및 유리-세라믹 조성물은 공지되어 있다. 대다수의 산화물 유리 시스템은 유리 형성을 돕는  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $GeO_2$ ,  $TeO_2$ ,  $As_2O_3$  및  $V_2O_5$ 와 같이 잘 알려진 유리-형성 재료를 이용한다. 이들 유리-형성 재료로 제조된 몇몇 유리 조성물은 열-처리되어 유리-세라믹을 형성시킬 수 있다. 이러한 유리 형성 재료로부터 제조된 유리 및 유리-세라믹의 상위 사용 온도는 일반적으로 1200°C 미만, 통상적으로는 약 700~800°C이다. 유리-세라믹은 이들의 원료인 유리보다 온도 내성이 더 커지는 경향이 있다.

<3> 다수의 금속 산화물은 용융 및 급속 담금질에 의하여 무정질 상태로 얻을 수 있으나, 결정질 재료보다는 무정질 재료를 제공하기 위하여는 담금 속도가 매우 높을 필요가 있으므로 대부분 벌크 또는 복합 형태로 제조될 수 없

다. 일반적으로, 이러한 시스템은 차후의 재가열시 결정화에 대하여 매우 불안정하므로 점성 흐름과 같은 통상적인 유리의 특성을 보이지 않는다. 다른 한편, 산화물을 형성하는 공지된 네트워크에 기초한 유리(예를 들어, SiO<sub>2</sub> 및 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)는 일반적으로 재가열시 결정화에 대하여 비교적 안정하여 점성 흐름이 발생하는 "가동" 범위에 용이하게 이를 수 있다. 유리 전이 온도 이상의 온도에서 점성 소결시킴으로써 공지된 유리(예를 들어, SiO<sub>2</sub> 및 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 분말로부터 대형 물품을 형성하는 것은 잘 알려져 있다. 예를 들어, 연마 공업에서, 연마휠은 연마 입자들이 함께 존재하도록 유리화 결합을 사용하여 제조한다.

<4> 비전통적인 유리 및 유리-세라믹 조성물을 포함하는 대형 물품 및/또는 복합 성형품을 제공하는 것이 바람직하다.

### 발명의 내용

#### 해결 하고자하는 과제

<5> 발명의 개요

<6> 본 발명은 유리로부터 물품을 제조하는 방법을 제공한다. 임의로, 물품은 2 이상의 상이한 유리 조성물 또는 조제물의 복합물일 수 있을 것이다. 일부 구체예에서는, 유리를 임의로 열-처리하여 적어도 부분적으로 유리를 결정화한다.

#### 과제 해결수단

<7> 본 발명의 한 구체예는

<8> 외면을 포함하는 기관(예를 들어, 세라믹, 금속, 금속산화물 및 이들의 조성물)을 제공하는 단계;

<9> 적어도 제1 유리를 제공하는 단계[상기 제1 유리는 2 이상의 상이한 금속 산화물을 포함하고(즉, 금속 산화물은 동일한 양이온(들)을 가지지 않음), 5K 이상(또는 심지어 10K 이상, 15K 이상, 20K 이상, 25K 이상, 30K 이상 또는 35K 이상) 차이가 나는 T<sub>g</sub> 및 T<sub>x</sub>를 갖고, 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의 SiO<sub>2</sub>, 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 10 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 40 중량% 미만(또는 심지어 35 중량% 미만, 30 중량% 미만, 25 중량% 미만, 20 중량% 미만, 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 함유함];

<10> 적어도 일부의 유리가 적어도 일부의 기관 외면을 적실 수 있도록 제1 유리를 T<sub>g</sub> 이상으로 가열시키는 단계;

<11> 유리를 냉각시켜, 기관 외면의 적어도 일부에 유리가 부착되어 있는 세라믹을 포함하는 물품을 제공하는 단계

<12> 를 포함하는, 유리로부터 물품을 제조하는 방법을 제공한다.

<13> 일부 구체예에서, 세라믹은 유리이다. 임의로, 본 방법은 각각 5K 이상(또는 심지어 10K 이상, 15K 이상, 20K 이상, 25K 이상, 30K 이상 또는 35K 이상) 차이가 나는 T<sub>g</sub> 및 T<sub>x</sub>를 갖는 유리들을 비롯한 제2, 제3 이상의 상이한 유리로 실시할 수 있는데, 이들 1 이상의 추가 유리는 임의로 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의 SiO<sub>2</sub>, 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 40 중량% 미만(또는 심지어 35 중량% 미만, 30 중량% 미만, 25 중량% 미만, 20 중량% 미만, 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 함유한다. 유리 또는 1 이상의 유리를 사용할 경우 1 이상의 유리들은 유리 총 중량을 기준으로 하여 SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 합해서 40 중량% 미만(바람직하게는, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5 중량% 미만 또는 심지어 0 중량%)으로 포함하는 것이 바람직하다.

<14> 본 발명의 또다른 구체예는

<15> 외면을 포함하는 기관을 제공하는 단계;

<16> 적어도, 유리(유리 입자 포함)를 포함하는 제1의 복수개의 입자들을 제공하는 단계[상기 유리는 2 이상의 상이한 금속 산화물을 포함하고, 5K 이상(또는 심지어 10K 이상, 15K 이상, 20K 이상, 25K 이상, 30K 이상 또는 35K

이상) 차이가 나는  $T_g$  및  $T_x$ 를 가지며, 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $SiO_2$ , 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $B_2O_3$  및 40 중량% 미만(또는 심지어 35 중량% 미만, 30 중량% 미만, 25 중량% 미만, 20 중량% 미만, 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $P_2O_5$ 를 함유함];

- <17> 적어도 제1의 복수개 입자들의 유리의 일부가 기관 외면의 적어도 일부를 적실 수 있도록 유리를  $T_g$  이상으로 가열시키는 단계;
- <18> 유리를 냉각시켜, 기관 외면의 적어도 일부에 유리가 부착되어 있는 세라믹을 포함하는 물품을 제공하는 단계
- <19> 를 포함하는, 유리로부터 물품을 제조하는 방법을 제공한다.
- <20> 임의로, 본 방법은 각각 5K 이상(또는 심지어 10K 이상, 15K 이상, 20K 이상, 25K 이상, 30K 이상 또는 35K 이상) 차이가 나는  $T_g$  및  $T_x$ 를 갖는 유리들을 비롯한 (상이한) 유리를 포함하는 제2, 제3 이상의 상이한 복수개의 입자들로 실시할 수 있는데, 이들 1 이상의 추가 유리는 임의로 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $SiO_2$ , 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $B_2O_3$  및 40 중량% 미만(또는 심지어 35 중량% 미만, 30 중량% 미만, 25 중량% 미만, 20 중량% 미만, 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $P_2O_5$ 를 함유한다. 유리 또는 1 이상의 유리를 사용할 경우 1 이상의 유리들은 유리 총 중량을 기준으로 하여  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$  및  $P_2O_5$ 를 합해서 40 중량% 미만(바람직하게는, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5 중량% 미만 또는 심지어 0 중량%)으로 포함하는 것이 바람직하다.
- <21> 본 발명의 또다른 구체에는
- <22> 적어도 제1 유리 및 제2 유리(예를 들어, 시트, 소립자를 비롯한 입자들 및 섬유)를 제공하는 단계[상기 제1 유리는 2 이상의 상이한 금속 산화물을 포함하고 5K 이상(또는 심지어 10K 이상, 15K 이상, 20K 이상, 25K 이상, 30K 이상 또는 35K 이상) 차이가 나는  $T_{g1}$  및  $T_{x1}$ 를 갖고, 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $SiO_2$ , 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $B_2O_3$  및 40 중량% 미만(또는 심지어 35 중량% 미만, 30 중량% 미만, 25 중량% 미만, 20 중량% 미만, 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $P_2O_5$ 를 함유함];
- <23> 제1 유리 및 제2 유리를 최소한  $T_{g1}$  이상으로 가열시켜, 적어도 제1 유리를 제2 유리와의 유합시켜 물품을 제공하는 단계
- <24> 를 포함하는, 물품 제조 방법을 제공한다.
- <25> 임의로, 제2 유리는 5K 이상(또는 심지어 10K 이상, 15K 이상, 20K 이상, 25K 이상, 30K 이상 또는 35K 이상) 차이가 나는  $T_{g2}$  및  $T_{x2}$ 를 가진다. 임의로, 제2 유리는 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $SiO_2$ , 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $B_2O_3$  및 40 중량% 미만(또는 심지어 35 중량% 미만, 30 중량% 미만, 25 중량% 미만, 20 중량% 미만, 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $P_2O_5$ 를 함유한다. 임의로, 본 방법은 각각 5K 이상(또는 심지어 10K 이상, 15K 이상, 20K 이상, 25K 이상, 30K 이상 또는 35K 이상) 차이가 나는  $T_g$  및  $T_x$ 를 갖는 유리들을 비롯한 제3, 제4 유리 등으로 실시할 수 있는데, 이들 1 이상의 추가 유리는 임의로 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $SiO_2$ , 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $B_2O_3$  및 40 중량% 미만(또는 심지어 35 중량% 미만, 30 중량% 미만, 25 중량% 미만, 20 중량% 미만, 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $P_2O_5$ 를 함유한다. 유리들은 동일한 조성, 상이한 조성 또는 이들의 조합 조성을 가질 수 있을 것이다. 1 이상의 유리들은 유리 총 중량을 기준으로 하여  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$  및  $P_2O_5$ 를 합해서 40 중량% 미만(바람직하게는, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5 중량% 미만 또는 심지어

0 중량%)으로 포함하는 것이 바람직하다.

- <26> 본 발명의 또다른 구체예는
- <27> 제1 유리 및 제2 유리(예를 들어, 시트, 소립자를 비롯한 입자들 및 섬유)를 제공하는 단계[상기 제1 유리는 2 이상의 상이한 금속 산화물을 포함하고 5K 이상(또는 심지어 10K 이상, 15K 이상, 20K 이상, 25K 이상, 30K 이상 또는 35K 이상) 차이가 나는  $T_{g1}$  및  $T_{x1}$ 을 갖고, 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $SiO_2$ , 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $B_2O_3$  및 40 중량% 미만(또는 심지어 35 중량% 미만, 30 중량% 미만, 25 중량% 미만, 20 중량% 미만, 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $P_2O_5$ 를 함유하고, 상기 제2 유리는 2 이상의 상이한 금속 산화물을 포함하고 5K 이상(또는 심지어 10K 이상, 15K 이상, 20K 이상, 25K 이상, 30K 이상 또는 35K 이상) 차이가 나는  $T_{g2}$  및  $T_{x2}$ 를 가지며, 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $SiO_2$ , 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $B_2O_3$  및 40 중량% 미만(또는 심지어 35 중량% 미만, 30 중량% 미만, 25 중량% 미만, 20 중량% 미만, 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $P_2O_5$ 를 함유함];
- <28> 상기 유리들을  $T_{g1}$  또는  $T_{g2}$  이상으로 가열하고 제1 유리 및 제2 유리를 융합시켜 물품을 제공하는 단계
- <29> 를 포함하는, 물품 제조 방법을 제공한다.
- <30> 임의로, 본 방법은 각각 5K 이상(또는 심지어 10K 이상, 15K 이상, 20K 이상, 25K 이상, 30K 이상 또는 35K 이상) 차이가 나는  $T_g$  및  $T_x$ 를 갖는 유리들을 비롯한 제3, 제4 유리 등으로 실시할 수 있는데, 이들 1 이상의 추가 유리는 임의로 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $SiO_2$ , 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $B_2O_3$  및 40 중량% 미만(또는 심지어 35 중량% 미만, 30 중량% 미만, 25 중량% 미만, 20 중량% 미만, 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $P_2O_5$ 를 함유한다. 유리들은 동일한 조성, 상이한 조성 또는 이들의 조합 조성을 가질 수 있을 것이다. 1 이상의 유리들은 유리 총 중량을 기준으로 하여  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$  및  $P_2O_5$ 를 합해서 40 중량% 미만(바람직하게는, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5 중량% 미만 또는 심지어 0 중량%)으로 포함하는 것이 바람직하다.
- <31> 본 발명의 또다른 구체예는
- <32> 적어도, 유리(유리 입자 포함)를 포함하는 제1의 복수개의 입자들을 제공하는 단계[상기 유리는 2 이상의 상이한 금속 산화물을 포함하고, 5K 이상(또는 심지어 10K 이상, 15K 이상, 20K 이상, 25K 이상, 30K 이상 또는 35K 이상) 차이가 나는  $T_g$  및  $T_x$ 를 가지며, 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $SiO_2$ , 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $B_2O_3$  및 40 중량% 미만(또는 심지어 35 중량% 미만, 30 중량% 미만, 25 중량% 미만, 20 중량% 미만, 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $P_2O_5$ 를 함유함];
- <33> 상기 유리를  $T_g$  이상으로 가열시키고 복수개의 제1 입자들의 적어도 일부를 융합시켜 물품을 제공하는 단계
- <34> 를 포함하는, 물품 제조 방법을 제공한다.
- <35> 일부 구체예에서, 세라믹은 유리이다. 임의로, 본 방법은 각각 5K 이상(또는 심지어 10K 이상, 15K 이상, 20K 이상, 25K 이상, 30K 이상 또는 35K 이상) 차이가 나는  $T_g$  및  $T_x$ 를 갖는 유리들을 비롯한 (상이한) 유리들을 포함하는 제2, 제3 이상의 상이한 복수개의 입자들로 실시할 수 있는데, 이들 1 이상의 추가 유리는 임의로 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $SiO_2$ , 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $B_2O_3$  및 40 중량% 미만(또는 심지어 35 중량% 미만, 30 중량% 미만, 25 중량% 미만, 20 중량% 미만, 15 중량% 미만, 10 중량% 미만,

5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $P_2O_5$ 를 함유한다. 유리 또는 1 이상의 유리를 사용할 경우 1 이상의 유리들은 유리 총 중량을 기준으로 하여  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$  및  $P_2O_5$ 를 합해서 40 중량% 미만(바람직하게는, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5 중량% 미만 또는 심지어 0 중량%)으로 포함하는 것이 바람직하다.

- <36> 바람직하게는,  $T_1$ 에 대한  $T_g$ 의 비는 0.5 이상이다. 유용한 유리 입자들의 예에는  $REO-Al_2O_3-ZrO_2$  및  $REO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$  유리를 포함하는 것들이 포함된다. 다른 유용한 유리들로는  $CaO-Al_2O_3$ ,  $CaO-Al_2O_3-ZrO_2$ ,  $BaO-TiO_2$ ,  $La_2O_3-TiO_2$ ,  $REO$ (즉, 희토류 산화물(들))- $Al_2O_3$  유리들이 포함될 수 있을 것이다.
- <37> 본 발명 방법의 구체예로, 혹종의 세라믹 조성물을 비롯하여 종래 방법으로 얻을 수 없었던 물품 형태 및 크기를 얻을 수 있다. 가열시 유리에 압력을 가할 경우 유리의 유합은 일반적으로 증대된다. 한 구체예에서는, 유리 충전물(예를 들어, 입자들(비드 포함), 섬유등)을 다이내에 두고 유리 전이 이상의 온도에서 고온-압축하여 유리의 점성 흐름이 물품으로의 유합을 이끌게 한다.
- <38> "무정질 재료"이란 X-선 회절로 측정할 때 임의의 장범위 결정 구조가 부족한 용융상 및/또는 증기상에서 유도되는 재료를 말하는 것으로, 본원에 "시차열분석"이란 표제로 기재한 테스트에 의하여 측정되는 바와 같은 DTA(시차열분석)에 의해 측정할 때 무정질 재료의 결정화에 해당하는 발열 피크를 가진다.
- <39> "세라믹"은 무정질 재료, 유리, 결정질 세라믹, 유리-세라믹 및 이들의 조합물을 포함한다.
- <40> "유리"란 유리 전이 온도를 보이는 무정질 재료를 말한다.
- <41> "유리-세라믹"은 무정질 재료를 열-처리하여 얻어지는 결정들을 포함하는 세라믹을 말한다.
- <42> "희토류 산화물"이란 산화 세륨(예를 들어,  $CeO_2$ ), 산화 디스프로슘(예를 들어,  $Dy_2O_3$ ), 산화 에르븀(예를 들어,  $Er_2O_3$ ), 산화 유로퓸(예를 들어,  $Eu_2O_3$ ), 산화 갈로디늄(예를 들어,  $Gd_2O_3$ ), 산화 홀뮴(예를 들어,  $Ho_2O_3$ ), 산화 란타넘(예를 들어,  $La_2O_3$ ), 산화 루테튬(예를 들어,  $Lu_2O_3$ ), 산화 네오디뮴(예를 들어,  $Nd_2O_3$ ), 산화 프라세오디뮴(예를 들어,  $Pr_6O_{11}$ ), 산화 사마륨(예를 들어,  $Sm_2O_3$ ), 산화 테르븀(예를 들어,  $Tb_2O_3$ ), 산화 토륨(예를 들어,  $Th_4O_3$ ), 산화 툴륨(예를 들어,  $Tm_2O_3$ ) 및 산화 이터븀(예를 들어,  $Yb_2O_3$ ) 및 이들의 조합물을 말한다.
- <43> "REO"는 희토류 산화물(들)을 말한다.
- <44> " $T_g$ "는 실시예 1에서 측정된 바와 같은 유리 전이 온도를 말한다.
- <45> " $T_1$ "은 유리 용점을 말한다.
- <46> " $T_x$ "는 실시예 1에서 측정된 바와 같은 결정화 개시 온도를 말한다.
- <47> 또, 본원에서는 금속 산화물(예를 들어,  $Al_2O_3$ , 착물  $Al_2O_3 \cdot$  금속 산화물 등)이 결정질, 예를 들어, 유리-세라믹 임이 언급되지 않는 한, 이것은 무정질, 결정질 또는 일부 무정질 일부 결정질일 수 있을 것이다. 예를 들어, 유리-세라믹이  $Al_2O_3$  및  $ZrO_2$ 를 포함할 경우,  $Al_2O_3$  및  $ZrO_2$ 는 각각 무정질 상태, 결정질 상태 또는 일부 무정질 일부 결정질 상태이거나 또다른 금속 산화물(들)과의 반응 생성물로서 존재할 수 있을 것이다(예를 들어,  $Al_2O_3$ 는 결정질  $Al_2O_3$  또는  $Al_2O_3$ 의 특정 결정질 상(예를 들어, 알파  $Al_2O_3$ )이라고 언급되어 있지 않다면, 이것은 결정질  $Al_2O_3$  및/또는 1 이상의 결정질 착물  $Al_2O_3 \cdot$  금속 산화물로 존재할 수 있을 것이다). 또,  $T_g$ 를 나타내지 않는 무정질 재료를 가열시켜 제조한 유리-세라믹은 실질적으로 유리를 포함하기 보다는  $T_g$ 를 나타내지 않는 결정질 및 무정질 재료를 포함할 수 있을 것이다.
- <48> 임의로 본 발명에 따라 제조한 어떤 유리 물품들은 열-처리되면 유리를 적어도 부분적으로 결정화하여 유리-세라믹을 제공할 수 있다.
- <49> 일반적으로, 본 발명 세라믹은 적절한 금속 산화물 공급원을 가열시켜(불꽃내 가열 포함) 용융물, 바람직하게는 균질 용융물을 얻은 다음 상기 용융물을 급속히 냉각시켜 무정질 재료 또는 무정질 재료를 포함하는 세라믹을 제공함으로써 제조할 수 있다. 본 발명 무정질 재료 및 무정질 재료를 포함하는 세라믹은 적절한 금속 산화물 공급원을 가열시켜(불꽃내 가열 포함) 용융물, 바람직하게는 균질 용융물을 얻은 다음 상기 용융물을 급속히 냉각시켜 무정질 재료 또는 무정질 재료를 포함하는 세라믹을 제공함으로써 제조할 수 있다. 무정질 재료의 구체

예는 금속 산화물을 임의의 적당한 용광로(예를 들어, 유도 가열 용광로, 기체-점화 용광로 또는 전기 용광로)에서 또는 예를 들어, 플라즈마내에서 가열시켜 제조할 수 있다. 얻어지는 용융물은 (예를 들어, 냉각 매질(고점도 에어 제트, 액체, 금속판(냉각시킨 금속판 포함), 금속 롤(냉각시킨 금속 롤 포함), 금속 볼(냉각시킨 금속 볼 포함) 등에 용융물을 배출시켜서) 냉각시킨다.

<50> 무정질 재료의 구체예는 또 자유 낙하 냉각의 레이저 스핀 용융, Tayler 와이어법, 플라즈마트론법, 해머 및 모루법, 원심 담금법, 에어건 회전판 충돌 냉각법, 싱글 롤러 및 트윈 롤러 담금법, 롤러-플레이트 담금질 및 현수 방울 용융 추출법(예를 들어, Brockway 등의 Rapid Solidification of Ceramics, 미국 오하이오주 콜럼버스에 소재하는 방위 정보 분석 센터, 금속 및 세라믹 정보 센터, 1984를 참조하십시오)과 같은 기타 기술로 얻을 수도 있다. 무정질 재료의 구체예는 적당한 전구체의 열분해(불꽃 또는 레이저 또는 플라즈마-보조 포함), 금속 전구체의 물리적 증기 합성(PVS) 및 기계화학적 방법과 같은 기타 기술로 얻을 수도 있을 것이다.

<51> 한 구체예에서, 본 발명에 유용한 유리는 예를 들어, 미국 특허 제6,254,981호(Castle)에 기술된 바와 같은 불꽃 용합을 이용하여 제조할 수 있다. 이 방법에서, 금속 산화물 원재료는 (예를 들어, 때때로 "공급 입자"로 언급되는 입자의 형태로) 버너(예를 들어, 메탄-공기 버너, 아세틸렌-산소 버너, 수소-산소 버너등)에 직접 공급한 다음 예를 들어, 물, 냉각유, 공기등에 담근다. 공급 입자들은 예를 들어, 금속 산화물 공급원을 분쇄, 응고(예를 들어, 분무-건조), 용융 또는 소결함으로써 제조할 수 있다. 일반적으로 불꽃에 공급되는 공급 입자들의 크기는 얻어지는 유리 입자들/비드들의 크기를 결정한다.

<52> 본 발명을 수행하는 데 유용한 유리의 예에는  $CaO-Al_2O_3$ ,  $CaO-Al_2O_3-ZrO_2$ ,  $BaO-TiO_2$ ,  $La_2O_3-TiO_2$ ,  $REO-Al_2O_3$ ,  $REO-Al_2O_3-ZrO_2$ ,  $REO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$  및  $SrO-Al_2O_3-ZrO_2$  유리를 포함하는 것들이 포함된다. 유용한 유리 조제물은 공융 조성의 또는 공융 조성에 가까운 것들을 포함한다. 본원에 기술된  $CaO-Al_2O_3$ ,  $CaO-Al_2O_3-ZrO_2$ ,  $BaO-TiO_2$ ,  $La_2O_3-TiO_2$ ,  $REO-Al_2O_3$ ,  $REO-Al_2O_3-ZrO_2$ ,  $REO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$  및  $SrO-Al_2O_3-ZrO_2$  조성물 외에, 공융 조성물을 비롯한 기타 조성물에 대하여는 본원 기술을 검토하고 나면 당업자에 명백할 것이다. 예를 들어, 공융 조성을 비롯하여 여러가지 조성을 나타내는 상 다이어그램이 업계에 공지되어 있다.

<53> 놀랍게도, 본 발명의 세라믹은 치수 제한 없이 얻을 수 있음이 밝혀졌다. 이것은 유리 전이 온도 이상의 온도에서 행해지는 유합 단계를 통해 가능하다는 것이 발견되었다. 예를 들어, 도 1에서 명백한 바와 같이 본 발명을 수행하는 데 유용한 유리는 발열( $T_x$ )보다는 저온에서 흡열( $T_g$ )이 일어나는 것으로 증명되는 바와 같이 눈에 띄는 결정화( $T_x$ )가 일어나기 전에 유리 전이( $T_g$ )를 거친다. 이로써 비교적 작은 조각의 유리로부터 임의의 치수의 입자들을 다량으로 제조할 수 있다. 더 구체적으로는, 예를 들어, 본 발명 물품은, 유리 입자들 등이 유합하여 성형품을 형성할 수 있도록 본 발명 수행에 유용한 예를 들어, 유리 입자들(비드 및 소립자 포함), 섬유 등을  $T_g$  이상으로 가열시키고 이 유합된 성형품을 냉각시켜 물품을 제공하는 것에 의하여 제공할 수 있다. 혹종의 구체예에서, 약 725 ~ 약 1100°C 범위내의 1 이상의 온도에서 가열한다.

<54> 놀랍게도, 본 발명의 어떤 구체예는 결정화 온도( $T_x$ ) 보다 현저히 높은 온도에서 유합을 행할 수 있을 것이다. 이론에 집착하려는 의도는 아니나, 결정화 카이네틱스가 비교적 낮은 것이 점성 흐름에 대해 고온 접근을 가능하게 하는 것으로 사료된다. 통상적으로는, 유리의 유합을 돕기 위하여 유합시 유리를 압력하에 둔다. 한 구체예에서는 유리 입자들 등의 충전물을 다이에 두고, 유리 전이 이상의 온도에서 고온-압착을 행하는데, 여기서 유리의 점성 흐름으로 인하여 비교적 큰 부품으로 유합이 이루어진다. 통상적으로, 무정질 재료는 무정질 재료의 유합을 돕기 위하여 유합시 압력(예를 들어, 0 초과 내지 1 GPa 이상)하에 둔다. 물품의 바람직한 특성을 더욱 개선시키기 위하여 추가적으로 유합시키는 것도 또한 본 발명의 범위내이다. 예를 들어, 고온-등압 압축성형(예를 들어, 온도는 약 900 ~ 약 1400°C)을 하여 잔여 공극을 제거함으로써 재료의 밀도를 증가시킬 수 있을 것이다. 또, 고온- 등압 압축성형, 고온 압출성형 또는 기타 압력 보조 기술을 통하여 유리를 유합시키는 것도 또한 본 발명의 범위내이다.

<55> 유리-세라믹을 얻기 위한 열-처리에 대하여 업계에 공지된 방법을 비롯한 임의의 여러 방법으로 열-처리를 수행할 수 있다. 예를 들어, 차단 용광로, 유도 용광로 또는 가스 가열 용광로를 사용하여 배취에서 열-처리를 할 수 있을 것이다. 이와는 다르게, 예를 들어, 회전 소성 가마를 사용하여 연속적으로 열-처리 할 수 있다. 회전 소성 가마의 경우에는, 재료를 고온에서 조작하는 소성 가마 안으로 직접 공급한다. 고온에서의 시간은 몇 초(일부 구체예들에서는 심지어 5 초 미만) 내지 몇 분 내지 몇 시간 범위일 수 있을 것이다. 온도는 900~1600°C, 통상적으로는 1200~1500°C일 수 있을 것이다. (예를 들어, 핵형성 단계를 위해) 배취에서 열-처

리의 일부를 행하고 (예를 들어, 결정 성장 단계 및 의도하는 밀도를 얻기 위하여) 연속적으로 또다시 열-처리하는 것도 또한 본 발명의 범위내이다. 핵형성 단계에서, 온도는 통상적으로 약 900 ~ 약 1100℃, 일부 구체예에서는 바람직하게는 약 925 ~ 약 1050℃이다. 밀도 단계에 대해서도 마찬가지로, 온도는 통상적으로 약 1100 ~ 약 1600℃, 일부 구체예에서는 바람직하게는 약 1200 ~ 약 1500℃이다. 이러한 열 처리는 예를 들어, 승온에서 용광로내로 재료를 직접 공급함으로써 발생시킬 수 있을 것이다. 이와는 다르게, 예를 들어, 훨씬 저온(예를 들어, 실온)에서 용광로에 재료를 공급한 다음 이것을 소정의 가열 속도로 의도하는 온도까지 가열시킬 수 있을 것이다. 공기를 제외한 대기에서 열-처리시키는 것은 본 발명의 범위내이다. 몇몇 경우, 대기(들)을 감소시키면서 열-처리시키는 것이 훨씬 바람직할 수 있을 것이다. 또, 예를 들어, 고온-등압 압축성형 또는 기압 용광로에서와 같이 기압하에 열-처리하는 것이 바람직할 수 있을 것이다.

<56> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, CaO, 희토류 산화물(예를 들어, CeO<sub>2</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Th<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 이들의 조합물), TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>와 같은 금속 산화물의 공급원(시판 물품 포함)은 업계에 공지되어 있다. 예를 들어, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 공급원(이론 산화물 기준)은 보크사이트(천연 보크사이트 및 합성 생산한 보크사이트 모두 포함), 하소시킨 보크사이트, 수화 알루미늄(예를 들어, 보에마이트 및 깁사이트), 알루미늄, Bayer 방법 알루미늄, 알루미늄 광석, 감마 알루미늄, 알파 알루미늄, 알루미늄염, 질산알루미늄 및 이들의 조합물을 포함한다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 공급원은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 함유하거나 제공하기만 할 수 있을 것이다. 이와는 다르게, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 공급원은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 뿐만 아니라 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제외한 1 이상의 금속 산화물(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·금속 산화물 착물(예를 들어, Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, CeAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub> 등)을 함유하는 재료 포함)을 함유하거나 제공할 수 있을 것이다.

<57> 희토류 산화물의 공급원은 시판 물품을 비롯하여 희토류 산화물 분말, 희토류 금속, 희토류-함유 광석(예를 들어, 바스트나사이트 및 모나사이트), 희토류 염, 희토류 질산염 및 희토류 탄산염을 포함한다. 희토류 산화물(들) 공급원은 희토류 산화물(들) 뿐만 아니라 희토류 산화물 외에 1 이상의 금속 산화물(희토류 산화물·기타 금속 산화물 착물(예를 들어, Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, CeAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub> 등)을 함유하는 재료 포함)을 함유하거나 제공할 수 있을 것이다.

<58> ZrO<sub>2</sub>의 공급원(이론 산화물 기준)은 시판 물품을 비롯하여 산화 지르코늄 분말, 지르콘 샌드, 지르코늄, 지르코늄-함유 광석 및 지르코늄 염(예를 들어, 지르코늄 탄산염, 아세트산염, 질산염, 염산염, 수산화물 및 이들의 조합물)을 포함한다. 이에 더하여 또는 이와는 다르게, ZrO<sub>2</sub> 공급원은 ZrO<sub>2</sub> 뿐만 아니라 하프니아와 같은 기타의 금속 산화물을 함유하거나 제공할 수 있을 것이다. HfO<sub>2</sub>의 공급원(이론 산화물 기준)은 시판 물품을 비롯하여 산화 하프늄 분말, 하프늄, 하프늄-함유 광석 및 하프늄 염을 포함한다. 이에 더하여 또는 이와는 다르게, HfO<sub>2</sub> 공급원은 HfO<sub>2</sub> 뿐만 아니라 ZrO<sub>2</sub>와 같은 기타 금속 산화물을 함유하거나 제공할 수 있을 것이다.

<59> BaO의 공급원은 시판 물품을 비롯하여 바륨 산화물 분말, 바륨-함유 광석, 바륨염, 질산바륨 및 탄산 바륨을 포함한다. 바륨 산화물 공급원은 바륨 산화물을 함유하거나 제공하기만 할 수 있을 것이다. 이와는 다르게, 바륨 산화물 공급원은 바륨 산화물 뿐만 아니라 바륨 산화물을 제외한 1 이상의 금속 산화물(바륨 산화물·기타 금속 산화물 착물을 함유하는 재료 포함)을 함유하거나 제공할 수 있을 것이다.

<60> CaO의 공급원은 시판 물품을 비롯하여 산화칼슘 분말 및 칼슘-함유 광석을 포함한다. 산화칼슘(들) 공급원은 산화칼슘을 함유하거나 제공하기만 할 수 있을 것이다. 이와는 다르게, 산화칼슘 공급원은 산화칼슘 뿐만 아니라 산화칼슘을 제외한 1 이상의 금속 산화물(산화칼슘·기타 금속 산화물의 착물을 함유하는 재료 포함)을 함유하거나 제공할 수 있을 것이다.

<61> 희토류 산화물의 공급원은 시판 물품을 비롯하여 희토류 산화물 분말, 희토류 금속, 희토류-함유 광석(예를 들어, 바스트나사이트 및 모나사이트), 희토류염, 희토류 질산염 및 희토류 탄산염을 포함한다. 희토류 산화물(들)은 희토류 산화물(들)을 함유하거나 제공할 수 있을 것이다. 이와는 다르게, 희토류 산화물(들) 공급원은 희토류 산화물(들) 뿐만 아니라 희토류 산화물(들)을 제외한 1 이상의 금속 산화물(희토류 산화물·기타 금속 산화물 착물(예를 들어, Dy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, CeAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub> 등)을 함유하는 재료 포함)을 함유하거나 제공할 수 있을 것이다.

<62> SiO<sub>2</sub>의 공급원은 시판 물품을 비롯하여 규산 분말, 규소 금속, 규소-함유 광석을 포함한다. 산화규소 공급원은 산화규소를 함유하거나 제공할 수 있을 것이다. 이와는 다르게, 산화규소 공급원은 산화규소 뿐만 아니라 산화

규소를 제외한 1 이상의 금속 산화물(산화규소·기타 금속 산화물 착물을 함유하는 재료 포함)을 함유하거나 제공할 수 있을 것이다.

- <63> SrO의 공급원은 시판 물품을 비롯하여 산화 스트론튬 분말, 탄산 스트론튬 및 스트론튬-함유 광석을 포함한다. 산화 스트론튬 공급원은 산화 스트론튬을 함유하거나 제공할 수 있을 것이다. 이와는 다르게, 산화 스트론튬 공급원은 산화 스트론튬 뿐만 아니라 산화 스트론튬을 제외한 1 이상의 금속 산화물(산화 스트론튬·기타 금속 산화물의 착물을 함유하는 재료 포함)을 함유하거나 제공할 수 있을 것이다.
- <64> TiO<sub>2</sub>의 공급원은 시판 물품을 비롯하여 산화 티탄 분말, 티탄 금속 및 티탄-함유 광석을 포함한다. 산화 티탄 공급원은 산화 티탄을 함유하거나 제공할 수 있을 것이다. 이와는 다르게, 산화 티탄 공급원은 산화 티탄 뿐만 아니라 산화 티탄을 제외한 1 이상의 금속 산화물(산화 티탄·기타 금속 산화물의 착물을 함유하는 재료 포함)을 함유하거나 제공할 수 있을 것이다.
- <65> ZrO<sub>2</sub>의 공급원(이론 산화물 기준)은 시판 물품을 비롯하여 산화 지르코늄 분말, 지르콘 샌드, 지르코늄, 지르코늄-함유 광석 및 지르코늄 염(예를 들어, 지르코늄 탄산염, 아세트산염, 질산염, 염산염, 수산화물 및 이들의 조합물)을 포함한다. 이에 더하여 또는 이와는 다르게, ZrO<sub>2</sub> 공급원은 ZrO<sub>2</sub> 뿐만 아니라 하프니아와 같은 기타의 금속 산화물을 함유하거나 제공할 수 있을 것이다. HfO<sub>2</sub>의 공급원(이론 산화물 기준)은 시판 물품을 비롯하여 산화 하프늄 분말, 하프늄, 하프늄-함유 광석 및 하프늄 염을 포함한다. 이에 더하여 또는 이와는 다르게, HfO<sub>2</sub> 공급원은 HfO<sub>2</sub> 뿐만 아니라 ZrO<sub>2</sub>와 같은 기타 금속 산화물을 함유하거나 제공할 수 있을 것이다.
- <66> 임의로, 본 발명 세라믹은 일반 조성물에 필요한 것 이상의 추가 금속 산화물을 더 포함한다. 어떤 금속 산화물을 부가하면 본 발명에 따라 제조되는 세라믹의 결정질 구조 또는 미세구조 및/또는 특성 뿐만 아니라 세라믹 제조에서의 원료 및 중간물의 처리를 변화시킬 수 있을 것이다. 예를 들어, MgO, CaO, Li<sub>2</sub>O 및 Na<sub>2</sub>O와 같은 산화물의 부가로 유리의 T<sub>g</sub> 및 T<sub>x</sub> 모두가 변화되는 것이 관찰되었다. 이론에 집착하려는 의도는 아니나, 이러한 부가는 유리 형성에 영향을 주는 것으로 사료되어진다. 또, 예를 들어, 이러한 산화물의 부가는 전체 시스템의 용융 온도를 감소시켜(즉, 시스템이 더욱 저온에서 공융되도록 유도하여) 유리-형성을 쉽게 할 수 있을 것이다. 다성분 시스템(4차 등)에서의 복합 공융으로 더 양호한 유리-형성력을 얻을 수 있을 것이다. "가동" 범위내의 액체 용융물의 점도 및 유리의 점도는 일반 조성물에 필요한 것 이상의 금속 산화물을 부가함에 의해서도 영향을 받을 수 있을 것이다.
- <67> 몇몇 경우, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 이들의 조합물로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 산화물을 제한된 양으로 포함시키는 것이 바람직할 수 있을 것이다. 공급원은 시판 물품을 비롯하여 산화물 자신, 산화물의 착물, 광석, 탄산염, 아세트산염, 질산염, 염소화물, 수산화물 등을 포함한다. 예를 들어, 얻어지는 연마 입자들의 물리적 특성을 개질하거나 및/또는 처리를 개선하기 위하여 이들 금속 산화물을 가할 수 있을 것이다. 사용될 경우 이들 금속 산화물은 예를 들어, 의도하는 특성에 따라 통상적으로 유리-세라믹의 0 초과 내지 20 중량%, 바람직하게는 유리-세라믹의 0 초과 내지 5 중량%, 더 바람직하게는 유리-세라믹의 0 초과 내지 2 중량%로 가해진다.
- <68> 본 발명을 수행하는데 필요한 유리(들)과 함께 사용할 수 있는 또다른 유리 조성물은 업계에 널리 공지된 종래의 유리들 및 이들의 공급원을 포함한다.
- <69> 유리-세라믹을 형성하기 위한 불투명화 유리에 대하여, 일반 조성물에 필요한 것 이상으로 재료를 부가하는 것은 결정화에도 영향을 줄 수 있을 것이다. 예를 들어, 어떤 금속, 금속 산화물(예를 들어, 티타네이트 및 지르코네이트) 및 불소화물은 예를 들어, 유리한 결정의 균질 핵형성을 이끄는 핵형성제로 작용할 수 있을 것이다. 또, 몇몇 산화물의 부가로 재가열시 유리로부터 불투명하게 하는 준안정평형 상태 상의 성질을 변화시킬 수 있을 것이다. 결정질 ZrO<sub>2</sub>를 포함하는 본 발명 세라믹에 대한 또다른 양상에서, 4각형/입방형의 ZrO<sub>2</sub>를 안정화시키는 것으로 공지된 금속 산화물(예를 들어, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO 및 MgO)을 부가하는 것이 바람직할 수 있을 것이다.
- <70> 임의의 금속 산화물(즉, 일반 조성물에 필요한 것 이상의 금속 산화물)의 예에는 이론 산화물 기준으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, CaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O, MgO, MnO, NiO, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 희토류 산화물, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SrO, TeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub> 및 이들의 조합물이 포함된다. 공급원에는 시판 물품을 비롯하여 산화물 자신, 착물의 산화물, 광석, 탄산염, 아세트산염, 질산염, 염소화물, 수산화물 등이 포함된다. 또, 예를 들어,

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대하여, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 공급원(이론 산화물 기준)은 시판 물품을 비롯하여 이트륨 산화물 분말, 이트륨, 이트륨-함유 광석 및 이트륨염(예를 들어, 탄산 이트륨, 질산 이트륨, 염화 이트륨, 수산화 이트륨 및 이들의 조합물)을 포함한다. 이와는 다르게, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 공급원은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 뿐만 아니라 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 외의 1 이상의 금속 산화물(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 금속 착물의 산화물(예를 들어, Y<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)을 함유하는 재료 포함)을 함유하거나 제공할 수 있을 것이다.

<71> 일부 구체예에서는, 산화물 형성의 엔탈피가 음수인 1 이상의 금속(예를 들어, Al, Ca, Cu, Cr, Fe, Li, Mg, Ni, Ag, Ti, Zr 및 이들의 조합물) 또는 이의 합금을 함유하는 미립 금속 재료(M)를 용융물에 가함으로써 금속 산화물 공급원의 적어도 일부(일부 구체예에서는, 바람직하게는 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 중량% 또는 심지어 95 중량% 이상)를 얻는 것이 유리할 수 있을 것이다. 이론에 집착하려는 의도는 아니나, 금속의 산화에 관계된 발열 반응으로부터 나오는 열은 균질한 용융물의 형성 및 얻어지는 무정질 재료에 유리한 것으로 사료되어진다. 예를 들어, 산화 반응에 의하여 원료내에 생성된 추가 열은 불충분한 열 전달을 불식하거나 최소화하므로 특히 x, t 및 z의 치수가 150 마이크로미터를 넘는 무정질 미립재료를 형성할 경우 용융물의 형성 및 균질성을 용이하게 하는 것으로 사료된다. 또, 추가 열을 이용할 수 있는 것은 여러가지 화학 반응 및 물리적 공정(예를 들어, 고밀도화 및 구상화)이 완결되도록 유도하는 데 도움이 되는 것으로 사료된다. 더 나아가, 일부 구체예에서는, 산화 반응에 의하여 발생한 추가 열의 존재로써, 재료의 용점이 높아서 다른 방법으로는 실제적이지 않거나 용이하지 않은 용융물의 형성이 실제로 가능해지는 것으로 사료되어진다. 또, 산화 반응에 의하여 발생한 추가 열의 존재는 다른 방법으로는 제조할 수 없거나 원하는 입도로 제조할 수 없는 무정질 재료의 형성을 실제로 가능하게 한다. 무정질 재료를 형성하는 데 있어 본 발명의 또다른 이점은 용융, 고밀도화 및 구상화와 같은 다수의 화학적 및 물리적 공정을 단시간에 행할 수 있어 매우 높은 담금질 속도를 얻을 수 있다는 것이다. 보다 자세한 사항에 대하여는 본 특허와 동일한 일자에 출원된 계류중인 미국 특허 제10/211639호(대리인 참조 번호 제56931US007호)를 참조하시오.

<72> 본 발명 세라믹을 제조하기 위한 금속 산화물 공급원 및 기타 첨가제의 구체적인 선택은 예를 들어, 얻어지는 세라믹의 의도하는 조성 및 미세구조, 의도하는 결정화도, 존재할 경우 원하지 않는 불순물의 존재를 최소화하거나 없앨 수 있는 의도하는 물리적 특성(예를 들어, 경도 또는 황도), 얻어지는 세라믹의 의도하는 특성 및/또는 세라믹을 제조하는데 사용되는 구체적인 처리(융합 및/또는 고형화시 및/또는 그 전에 행해지는 임의의 원료 정제 및 장치를 포함)를 고려한다.

<73> 금속 산화물 공급원 및 기타 첨가제는 본 발명에 이용되는 장치 및 방법에 적당한 임의의 형태일 수 있다. 업계에 공지된 산화 유리 및 무정질 재료를 제조하는 장치 및 기술을 사용하여 원료를 용융시키고 담금질할 수 있다. 바람직한 냉각 속도는 50 K/s 이상인 것이 포함된다. 업계에 공지된 냉각법에는 물-냉각이 포함된다. 물-냉각은 통상적으로 용점보다 20~200℃ 더 높은 온도에서 금속 산화물 공급원을 용융시키고 이것을 (예를 들어, 공기, 아르곤, 질소 등과 같은 기체를 사용하여) 고압하에 고속 회전롤(들) 상에 분무하여 냉각/담금을 하여 행할 수 있다. 통상적으로, 물은 금속으로 만들어지고 물로 냉각된다. 용융물을 냉각/담금시키는 데 금속 북물드도 유용할 수 있을 것이다.

<74> 용융물 제조, 용융물 냉각/담금 및/또는 그렇지 않으면 유리 제조를 위한 기타 기술에는 증기상 담금, 플라즈마 분무, 용융-추출 및 가스 원자화가 포함된다. 증기상 담금질은 예를 들어, 스퍼터링으로 행할 수 있는데, 여기서 금속 합금 또는 금속 산화물 공급원은 사용되는 스퍼터링 표적(들)내로 형성된다. 스퍼터링 장치내에 미리 정한 위치에 표적을 고정하고 표적(들)에 대항하는 위치에 피복시킬 기관(들)을 위치시킨다. 배출되는 산소 가스 및 아르곤 가스의 통상적인 압력 10<sup>-3</sup> torr는 표적(들) 및 기관(들) 사이에서 생성되고 아르곤 또는 산소 이온은 표적에 충돌하여 반응 스퍼터링을 개시함으로써 조성물 막이 기관에 증착된다. 플라즈마 분무에 대한 보다 상세한 사항은 예를 들어, 본 출원과 동일한 일자에 출원된 계류중인 미국 특허 제10/211640호(대리인 참조 번호 제57980US002호)를 참조하시오.

<75> 가스 원자화는 공급 입자들을 용융시켜 이들을 용융물로 전환시키는 단계를 포함한다. 이러한 용융물의 얇은 스트림은 와해 에어 켓과 접촉하여 원자화된다(즉, 스트림이 미세한 소적들로 분해된다). 이렇게 얻어진 실질적으로 구별되는 일반적으로 타원인 유리 입자들이 이후 회복된다. 예를 들어, 미국 특허 제5,605,870호(Strom-Olsen 등)에 기재된 바와 같이 용융-추출시킬 수 있다. 예를 들어, 2001년 4월 4일 공개된 공개번호 제W001/27046 A1의 PCT 출원에 기재된 바와 같이 레이저 빔 가열을 이용하고 용기 없이 유리를 형성하는 기술도 본 발명 유리 제조에 유용할 수 있을 것이다.

<76> 냉각 속도는 담금질된 무정질 재료의 특성에 영향을 주는 것으로 사료된다. 예를 들어, 유리 전이 온도, 밀도

및 기타 유리 특성은 일반적으로 냉각 속도로 변화한다.

- <77> 냉각시 의도하는 산화 상태를 유지하고 및/또는 이에 영향을 주기 위하여 환원, 중성 또는 산화 환경과 같이 대기를 조절하면서 급속 냉각을 행할 수도 있을 것이다. 대기는 또 결정화 반응 과정에 영향을 줌으로써 과냉 액체로부터의 유리 형성에 영향을 줄 수 있다. 예를 들어, 결정화 없는  $Al_2O_3$ 의 과냉은 공기에 비하여 아르곤 대기 내에서 더 커지는 것으로 보고되었다.
- <78> 입자 제조에 있어서, 예를 들어, 얻어지는 세라믹(예를 들어, 유리 또는 유리 함유 세라믹)은 의도하는 것보다 크기가 더 클 수 있을 것이다. 세라믹은 풀 파쇄, 카나리아 밀링, 조파쇄, 해머 밀링, 볼 밀링, 제트 밀링, 충격 파쇄 등을 비롯한 업계에 공지된 파쇄 및/또는 분쇄 기술을 사용하여 더 작은 조각으로 전환시킬 수 있고 이렇게 전환되는 것이 통상적이다. 일부 예에서는, 2단계 파쇄 또는 다단계 파쇄가 바람직하다. 예를 들어, 세라믹은 제조(고형화)된 후 의도하는 것보다 더 큰 형태일 수 있을 것이다. 제1 파쇄 단계는 이들 비교적 큰 덩어리를 파쇄하여 더 작은 조각을 형성하는 단계를 포함할 수 있을 것이다. 이들 덩어리는 해머 밀, 충격 파쇄기 또는 조파쇄기로 파쇄시킬 수 있을 것이다. 이후 이들 작은 조각들을 분쇄하여 의도하는 입도 분포를 얻을 수 있을 것이다. (종종 그리트 크기 또는 등급으로 표현되는) 의도하는 입도 분포를 얻기 위하여 다단계 파쇄를 하는 것이 필요할 수 있을 것이다. 일반적으로 파쇄 조건을 최적화하여 의도하는 입자 형태(들) 및 입도 분포를 얻는다.
- <79> 입자의 형태는 예를 들어, 유리의 조성, 유리가 냉각된 기하학적 형태 및 입자를 파쇄하여 생성시킨 경우 유리를 분쇄한 방식(즉, 사용되는 파쇄 기법)에 따라 달라질 수 있다.
- <80> 유리를 포함하는 본 발명에 따른 어떤 물품들은 열-처리되어 유리를 적어도 부분적으로 결정화하여(유리 결정화 포함) 유리-세라믹을 제공할 수 있다. 어떤 유리를 열-처리하여 유리-세라믹을 제조하는 것은 업계에 잘 알려져 있다. 여러가지 유리에 대하여 핵을 형성하고 유리-세라믹을 성장시키기 위한 가열 조건은 공지되어 있다. 이와는 다르게, 당업자는 업계에 공지된 기법을 사용하여 유리의 시간-온도-변형(TTT) 연구로부터 적절한 조건을 결정할 수 있다. 당업자라면 본 발명 기재를 읽은 후 본 발명 유리에 대한 TTT 곡선을 제공하고, 본 발명 결정질 세라믹, 유리-세라믹 및 유리 함유 세라믹을 제공하는 적절한 핵형성 및/또는 결정 성장 조건을 결정할 수 있어야 한다.
- <81> 통상적으로, 유리-세라믹은 이들의 원료인 유리보다 강하다. 따라서, 재료의 강도는 예를 들어, 유리가 결정질 세라믹 상(들)로 전환되는 정도에 의하여 조절할 수 있을 것이다. 이와는 다르게 또는 이에 더하여, 재료의 강도는 예를 들어, 생성되는 핵형성 자리수에 의하여 영향을 받을 수도 있고, 역으로, 생성되는 핵형성 자리수 및 결정질 상(들)의 결정 크기에 영향을 주기 위하여 사용될 수 있을 것이다. 유리-세라믹의 제조에 관한 보다 상세한 사항에 대하여는 예를 들어, P.W.McMillan의 Glass-Ceramics, Academic Press, Inc., 2판, 1979를 참조하십시오.
- <82> 예를 들어,  $Al_2O_3$ ,  $La_2O_3$  및  $ZrO_2$ 를 포함하는 유리와 같은 유리의 열-처리시, 약  $900^\circ C$  이상의 온도에서  $La_2ZrO_2$  및  $ZrO_2$ 가 존재할 경우 입방체/4각형  $ZrO_2$ , 일부 예에서는 단사정계  $ZrO_2$ 와 같은 상 형성이 관찰되었다. 이론에 집착하려는 의도는 아니나, 지르코니아-관련 상은 유리로부터 핵형성을 하기 위한 제1 상인 것으로 사료되어진다.  $Al_2O_3$ ,  $ReAlO_3$ (Re는 1 이상의 희토류 양이온),  $ReAl_{11}O_{18}$ ,  $Re_3Al_5O_{12}$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$  등에 대하여 상은 약  $925^\circ C$  이상의 온도에서 발생하는 것으로 사료되어진다. 이러한 핵형성 단계시 미소결정 크기는 나노미터 차원일 수 있을 것이다. 예를 들어, 10~15 나노미터 정도로 작은 결정들이 관찰되었다. 더 길어진 열-처리 온도는 통상적으로 미소결정 성장 및 결정화 진행을 이끈다. 적어도 일부의 구체예에서, 약 1 시간동안 약  $1300^\circ C$ 에서 열-처리한 것으로 완전히 결정화된다.
- <83> 본 발명에 따라 제조한 혹종의 세라믹 물품들은 세라믹 금속 산화물 총 중량을 기준으로 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $SiO_2$ , 20 중량% 미만(또는 심지어 15 중량% 미만, 10 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $B_2O_3$  및 40 중량% 미만(또는 심지어 35 중량% 미만, 30 중량% 미만, 25 중량% 미만, 20 중량% 미만, 15 중량% 미만, 1 중량% 미만, 5 중량% 미만, 또는 심지어 0 중량%)의  $P_2O_5$ 를 함유한다.
- <84> 재료의 미세구조 또는 상 조성(유리질/무정질/결정질)은 다수의 방법으로 측정할 수 있다. 예를 들어, 광학 현미경, 전자 현미경, 시차열 분석(DTA) 및 x-선 회절(XRD)을 사용하여 여러가지 정보를 얻을 수 있다.

- <85> 광학 현미경에 의하면, 무정질 재료는 일반적으로 결정 경계와 같은 빛 산란 중심이 없어 대체로 투명한 반면 결정질 재료는 결정질 구조를 보이고 빛 산란 효과로 인해 불투명하다.
- <86> DTA를 사용하여, 재료의 해당 DTA 흔적이 발열 결정화 단계( $T_x$ )를 포함할 경우 재료는 무정질로 분류된다. 동일한 흔적이  $T_x$ 보다 낮은 온도에서 흡열 단계( $T_g$ )도 포함할 경우 유리 상으로 이루어졌다고 고려된다. 재료의 DTA 흔적이 이러한 단계를 포함하지 않을 경우, 결정질 상을 함유하는 것으로 고려된다.
- <87> 시차열 분석(DTA)은 다음 방법을 사용하여 행할 수 있다. -140+170 체눈급 분율(즉, 105-마이크로미터 구멍 크기 및 90-마이크로미터 구멍 크기 스크린 간에서 얻은 분율)을 사용하여 DTA 런을 만들 수 있다(등록상표명 "NETZSCH STA 409 DTA/TGA"의, 독일 젤프 소재의 Netzsch Instruments사로부터 입수한 바와 같은 장치를 사용함). 각각의 스크린된 시료(통상적으로 약 400 밀리그램(mg)) 한 분량을 100-마이크로리터  $Al_2O_3$  시료 홀더에 둔다. 실온(약 25°C) 내지 1100°C에서 10°C/분의 속도로 정적 공기내에서 각 시료를 가열한다.
- <88> 분말 x-선 회절(XRD)을 사용하여, (미국 뉴저지주 마와 소재의 Phillips에서 입수되는 코퍼 K  $\alpha_1$  복사율이 1.54050 옹스트롬인 등록상표명 "PHILLIPS XRG 3100"과 같은 x-선 회절 측정기를 사용하여) 결정화된 재료의 XRD 흔적에 존재하는 피크를 JCPDS(합동 분말 회절 표준 위원회) 데이터베이스에 제공되고 국제 회절 데이터 센터가 발행한 결정질 상의 XRD 패턴과 비교함으로써 재료내 존재하는 상을 측정할 수 있다. 또, XRD를 사용하여 상의 유형을 정성적으로 측정할 수 있다. 광역에 걸쳐 산란되어 있는 집중 피크의 존재는 재료의 무정질성을 지시하는 것으로 간주된다. 광역 피크 및 선명한 피크 둘다의 존재는 무정질 매트릭스내에 결정질 매트릭스가 존재함을 지시하는 것으로 간주된다. 처음 형성된 무정질 재료 또는 세라믹(결정화 이전의 유리 포함)은 원하는 크기 보다 클 수 있을 것이다. 무정질 재료 또는 세라믹은 롤 파쇄, 카나리아 밀링, 조파쇄, 해머 밀링, 볼 밀링, 제트 밀링, 충격 파쇄 등을 비롯한 업계에 공지된 파쇄 및/또는 분쇄 기술을 사용하여 더 작은 조각으로 전환시킬 수 있다. 일부 예에서는, 2단계 파쇄 또는 다단계 파쇄가 바람직하다. 예를 들어, 세라믹은 제조(고형화)된 후 의도하는 것보다 더 큰 형태일 수 있을 것이다. 제1 파쇄 단계는 이들 비교적 큰 재료 또는 "덩어리"를 파쇄하여 더 작은 조각을 형성하는 단계를 포함할 수 있을 것이다. 이들 덩어리는 해머 밀, 충격 파쇄기 또는 조파쇄기로 파쇄시킬 수 있을 것이다. 이후 이들 작은 조각들을 분쇄하여 의도하는 입도 분포를 얻을 수 있을 것이다. (중종 그리트 크기 또는 등급으로 표현되는) 의도하는 입도 분포를 얻기 위하여 다단계 파쇄를 하는 것이 필요할 수 있을 것이다. 일반적으로 파쇄 조건을 최적화하여 의도하는 입자 형태(들) 및 입도 분포를 얻는다. 의도하는 크기를 갖는 결과 입자들이 너무 크다면 재파쇄하거나 "재순환"시키고 너무 작다면 재용융을 위한 원료로 사용할 수 있을 것이다.
- <89> 입자의 형태는 예를 들어, 유리의 조성, 유리가 냉각된 기하학적 형태 및 입자를 파쇄하여 생성시킨 경우 유리를 분쇄한 방식(즉, 사용되는 파쇄 기법)에 따라 달라질 수 있다. 일반적으로, "블록" 형태가 바람직하다면 더 많은 에너지를 사용하여 이러한 형태를 얻을 수 있을 것이다. 역으로, "명확한" 형태가 바람직하다면 에너지를 덜 사용하여 이러한 형태를 얻을 수 있을 것이다. 또, 파쇄 기법을 바꾸어 의도하는 상이한 형태들을 얻을 수 있을 것이다. 몇몇 입자들에 대하여 평균 중형비는 1:1~5:1인 것이 바람직하고 일부 구체체들에서는 1.25:1~3:1 또는 심지어 1.5:1~2.5:1이 바람직하다.
- <90> 본 발명 방법으로 제조된 세라믹 물품(유리-세라믹 포함)은 평균 입도가 1 마이크로미터 미만인 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 미소결정을 포함할 수 있을 것이다. 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 세라믹 물품(유리-세라믹 포함)은 평균 입도가 0.5 마이크로미터 미만인 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 미소결정을 포함할 수 있을 것이다. 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 세라믹(유리-세라믹 포함)은 평균 입도가 0.3 마이크로미터 미만인 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 미소결정을 포함할 수 있을 것이다. 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 세라믹 물품(유리-세라믹 포함)은 평균 입도가 0.15 마이크로미터 미만인 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 미소결정을 포함할 수 있을 것이다. 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조한 세라믹 물품(유리-세라믹 포함)은 1 이상의 공용 미세구조 특징이 없거나(즉 콜로니 및 라멜라 구조가 없거나) 또는 비셀형 미세구조일 수 있을 것이다.
- <91> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 세라믹 물품은 예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35,

40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 유리를 포함할 수 있을 것이다. 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 세라믹 물품은 예를 들어, 100 부피% 또는 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 결정질 세라믹을 포함할 수 있을 것이다.

<92> 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 유리 총 중량을 기준으로 하여 CaO 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 CaO 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함유 유리를 포함한다.

<93> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 유리 총 중량을 기준으로 하여 CaO 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 유리를 포함하는 세라믹(예를 들어, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 유리 포함)을 제공한다.

<94> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 유리-세라믹 총 중량을 기준으로 하여 CaO 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 CaO 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함유 유리-세라믹을 제공한다. 유리-세라믹은 예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 또는 95 부피% 이상의 유리를 포함할 수 있을 것이다. 유리-세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 또는 5 부피%의 결정질 세라믹을 포함할 수 있을 것이다.

<95> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 결정질 세라믹 총 중량을 기준으로 하여 CaO 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 결정질 세라믹을 포함하는 세라믹(예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 결정질 세라믹 포함)을 제공한다. 세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 또는 1 부피%의 유리를 포함할 수 있을 것이다.

<96> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 세라믹 총 중량을 기준으로 하여 CaO 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 세라믹으로서, 예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 결정질 세라믹을 포함하는 세라믹을 제공한다. 세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 또는 1 부피%의 유리를 포함할 수 있을 것이다.

<97> 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 유리 총 중량을 기준으로 하여 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrO<sub>2</sub> 함유 유리를 포함한다.

<98> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 유리 총 중량을 기준으로 하여 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 유리를 포함하는 세라믹(예를 들어, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 유리 포함)을 제공한다.

<99> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 유리-세라믹 총 중량을 기준으로 하여 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrO<sub>2</sub> 함유 유리-세라믹을 제공한다. 유리-세라믹은 예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 또는 95 부피% 이상의 유리를 포함할 수 있을 것이다. 유리-세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 또는 5 부피%의 결정질 세라믹을 포함할 수 있을 것이다.

<100> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 결정질 세라믹 총 중량을 기준으로 하여 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 결정질

세라믹을 포함하는 세라믹(예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 결정질 세라믹 포함)을 제공한다. 세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 또는 1 부피%의 유리를 포함할 수 있을 것이다.

- <101> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 세라믹 총 중량을 기준으로 하여 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 세라믹으로서, 예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 결정질 세라믹을 포함하는 세라믹을 제공한다. 세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 또는 1 부피%의 유리를 포함할 수 있을 것이다.
- <102> 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 유리 총 중량을 기준으로 하여 BaO 및 TiO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 BaO 및 TiO<sub>2</sub> 함유 유리를 포함한다.
- <103> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 유리 총 중량을 기준으로 하여 BaO 및 TiO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 유리를 포함하는 세라믹(예를 들어, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 유리 포함)을 제공한다.
- <104> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 유리-세라믹 총 중량을 기준으로 하여 BaO 및 TiO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 BaO 및 TiO<sub>2</sub> 함유 유리-세라믹을 제공한다. 유리-세라믹은 예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 또는 95 부피% 이상의 유리를 포함할 수 있을 것이다. 유리-세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 또는 5 부피%의 결정질 세라믹을 포함할 수 있을 것이다.
- <105> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 결정질 세라믹 총 중량을 기준으로 하여 BaO 및 TiO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 결정질 세라믹을 포함하는 세라믹(예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 결정질 세라믹 포함)을 제공한다. 세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 또는 1 부피%의 유리를 포함할 수 있을 것이다.
- <106> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 세라믹 총 중량을 기준으로 하여 BaO 및 TiO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 세라믹으로서, 예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 결정질 세라믹을 포함하는 세라믹을 제공한다. 세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 또는 1 부피%의 유리를 포함할 수 있을 것이다.
- <107> 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 유리 총 중량을 기준으로 하여 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub> 함유 유리를 포함한다.
- <108> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 유리 총 중량을 기준으로 하여 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 유리를 포함하는 세라믹(예를 들어, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 유리 포함)을 제공한다.
- <109> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 유리-세라믹 총 중량을 기준으로 하여 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TiO<sub>2</sub> 함유 유리-세라믹을 제공한다. 유리-세라믹은 예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50,

55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 또는 95 부피% 이상의 유리를 포함할 수 있을 것이다. 유리-세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 또는 5 부피%의 결정질 세라믹을 포함할 수 있을 것이다.

<110> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 결정질 세라믹 총 중량을 기준으로 하여  $\text{La}_2\text{O}_3$  및  $\text{TiO}_2$  를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 결정질 세라믹을 포함하는 세라믹(예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 결정질 세라믹 포함)을 제공한다. 세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 또는 1 부피%의 유리를 포함할 수 있을 것이다.

<111> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 세라믹 총 중량을 기준으로 하여  $\text{La}_2\text{O}_3$  및  $\text{TiO}_2$ 를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 세라믹으로서, 예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 결정질 세라믹을 포함하는 세라믹을 제공한다. 세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 또는 1 부피%의 유리를 포함할 수 있을 것이다.

<112> 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 유리 총 중량을 기준으로 하여 REO 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 REO 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함유 유리를 포함한다.

<113> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 유리 총 중량을 기준으로 하여 REO 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 유리를 포함하는 세라믹(예를 들어, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 유리 포함)을 제공한다.

<114> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 유리-세라믹 총 중량을 기준으로 하여 REO 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 REO 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함유 유리-세라믹을 제공한다. 유리-세라믹은 예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 또는 95 부피% 이상의 유리를 포함할 수 있을 것이다. 유리-세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 또는 5 부피%의 결정질 세라믹을 포함할 수 있을 것이다.

<115> 또다른 양상에서, 본 발명은 REO 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 포함하고, 예를 들어, 평균 크기가 1 마이크로미터 미만(통상적으로, 500 나노미터 미만, 심지어 300, 200 또는 150 나노미터 미만; 일부 구체예에서는 100, 75, 50, 25 또는 20 나노미터 미만)인 미소결정을 포함하는 미세구조를 보이며, 1 이상의 공용 미세구조 특징이 없거나 비셀형 미세구조인 유리-세라믹을 제공한다. 유리-세라믹은 예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 또는 95 부피% 이상의 유리를 포함할 수 있을 것이다. 유리-세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 또는 5 부피%의 결정질 세라믹을 포함할 수 있을 것이다.

<116> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 결정질 세라믹 총 중량을 기준으로 하여 REO 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 결정질 세라믹을 포함하는 세라믹(예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 결정질 세라믹 포함)을 제공한다. 세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 또는 1 부피%의 유리를 포함할 수 있을 것이다.

<117> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 세라믹 총 중량을 기준으로 하여 REO 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 세라믹으로서, 예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 결정질 세라믹을 포함하는 세라믹을 제공한다. 세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 또는 1 부피%의

유리를 포함할 수 있을 것이다.

- <118> 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 유리 총 중량을 기준으로 하여 REO 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 REO 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함유 유리를 포함한다.
- <119> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 유리 총 중량을 기준으로 하여 REO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 유리를 포함하는 세라믹(예를 들어, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 유리 포함)을 제공한다.
- <120> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 유리-세라믹 총 중량을 기준으로 하여 REO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 REO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrO<sub>2</sub> 함유 유리-세라믹을 제공한다. 유리-세라믹은 예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 또는 95 부피% 이상의 유리를 포함할 수 있을 것이다. 유리-세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 또는 5 부피%의 결정질 세라믹을 포함할 수 있을 것이다.
- <121> 또다른 양상에서, 본 발명은 REO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>를 포함하는 유리-세라믹으로서, (a) 평균 크기가 1 마이크로미터 미만(통상적으로, 500 나노미터 미만, 심지어 300, 200 또는 150 나노미터 미만; 일부 구체예에서는 100, 75, 50, 25 또는 20 나노미터 미만)인 미소결정을 포함하는 미세구조를 보이며, (b) 1 이상의 공용 미세구조 특징이 없거나 비셀형 미세구조인 유리-세라믹을 제공한다. 유리-세라믹은 예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 또는 95 부피% 이상의 유리를 포함할 수 있을 것이다. 유리-세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 또는 5 부피%의 결정질 세라믹을 포함할 수 있을 것이다.
- <122> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 결정질 세라믹 총 중량을 기준으로 하여 REO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 결정질 세라믹을 포함하는 세라믹(예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 결정질 세라믹 포함)을 제공한다. 세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 또는 1 부피%의 유리를 포함할 수 있을 것이다.
- <123> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 세라믹 총 중량을 기준으로 하여 REO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 세라믹으로서, 예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 결정질 세라믹을 포함하는 세라믹을 제공한다. 세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 또는 1 부피%의 유리를 포함할 수 있을 것이다.
- <124> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 유리 총 중량을 기준으로 하여 REO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 REO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> 및 SiO<sub>2</sub> 함유 유리를 포함하는 세라믹(예를 들어, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 유리 포함)을 제공한다.
- <125> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 유리-세라믹 총 중량을 기준으로 하여 REO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 REO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> 및 SiO<sub>2</sub> 함유 유리-세라믹을 제공한다. 유리-세라믹은 예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 또는 95 부피% 이상의 유리를 포함할 수 있을 것이다. 유리-세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 또는 5 부피%의 결정질 세라믹을 포함할 수 있을 것이다.

- <126> 또다른 양상에서, 본 발명은 REO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> 및 SiO<sub>2</sub>를 포함하는 유리-세라믹으로서, (a) 평균 크기가 1 마이크로미터 미만(통상적으로, 500 나노미터 미만, 심지어 300, 200 또는 150 나노미터 미만; 일부 구체예에서는 100, 75, 50, 25 또는 20 나노미터 미만)인 미소결정을 포함하는 미세구조를 보이며, (b) 1 이상의 공용 미세구조 특징이 없거나 비셀형 미세구조인 유리-세라믹을 제공한다. 유리-세라믹은 예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 또는 95 부피% 이상의 유리를 포함할 수 있을 것이다. 유리-세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 또는 5 부피%의 결정질 세라믹을 포함할 수 있을 것이다.
- <127> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 결정질 세라믹 총 중량을 기준으로 하여 REO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> 및 SiO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 결정질 세라믹을 포함하는 세라믹(예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 결정질 세라믹 포함)을 제공한다. 세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 또는 1 부피%의 유리를 포함할 수 있을 것이다.
- <128> 또다른 양상에서, 본 발명 방법으로 제조된 어떤 물품은 세라믹 총 중량을 기준으로 하여 REO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> 및 SiO<sub>2</sub>를 합해서 80 중량% 이상(85, 90, 95, 97, 98, 99 중량% 이상 또는 심지어 100 중량%)으로 함유하는 REO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 ZrO<sub>2</sub> 함유 세라믹으로서, 예를 들어, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99 부피% 이상 또는 심지어 100 부피%의 결정질 세라믹을 포함하는 세라믹을 제공한다. 세라믹은 예를 들어, 99, 98, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, 2 또는 1 부피%의 유리를 포함할 수 있을 것이다.
- <129> 본 발명 세라믹에 존재할 수 있는 결정질 상은 알루미늄(예를 들어, 알파 및 전이 알루미늄), BaO, CaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O, MgO, MnO, NiO, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, REO, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, SrO, TeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, "착물 금속 산화물"(착물 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·금속 산화물(예를 들어, 착물 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·REO)) 및 이들의 조합물을 포함한다.
- <130> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1 이상의 REO 또는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 1 이상의 ZrO<sub>2</sub> 또는 HfO<sub>2</sub>를 포함하는 세라믹에 대한 보다 상세한 사항은 2001년 8월 2일자 출원된 미국 특허 제09/922,527호, 제09/922,528호 및 제09/922,530호와 본 출원과 동일한 일자에 출원된 미국 특허 제10/211598호, 제10/211630호, 제10/211639호, 제10/211034호, 제10/211044호, 제10/211628호, 제10/211640호 및 제10/211684호(대리인 참조 번호 56931US005, 56931US006, 56931US007, 56931US008, 56931US009, 56931US010, 57980US002 및 57981US002)의 출원들에서 찾아볼 수 있다.
- <131> 통상적으로 및 바람직하게는, 때때로 비중으로 표현되는 본 발명 세라믹의 (실제) 밀도는 통상적으로는 이론 밀도의 70% 이상이다. 더 바람직하게는, 본 발명 세라믹의 (실제) 밀도는 이론 밀도의 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 99.5% 이상 또는 100%이다.
- <132> 본 발명 물품의 예에는 부속용품(예를 들어, 접시), 치과용 브래킷 및 보강 섬유, 절단 용구 인서트, 연마 재료 및 가스 엔진의 구조적 부품(예를 들어, 밸브 및 베어링)이 포함된다. 다른 물품들에는 다른 기관 또는 본체의 외면 상에 세라믹의 보호 피막을 갖는 것들을 포함된다. 또, 예를 들어, 본 발명 세라믹은 다이아몬드, 큐빅-BN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 및 SiC와 같은 세라믹 재료용 결합제로서 사용될 수 있다. 이러한 재료를 포함하는 유용한 물품의 예는 복합 기관 피복물, 절단 용구 인서트 연마제 응고제 및 유리회과 같이 마모제가 결합되어 있는 물품을 포함한다. 결합제로서 사용할 수 있는 본 발명 세라믹을 사용하면 예를 들어, 복합 물품의 모듈러스, 내열성, 내마모성 및/또는 강도를 증가시킬 수 있을 것이다.
- 발명의 실시를 위한 구체적인 내용**
- <133> 본 발명의 이점 및 구체예는 하기하는 실시예로 추가 기술하기로 하나 이들 실시예에 인용된 특정 재료 및 이들의 양뿐만 아니라 기타 조건 및 세부 사항은 본 발명을 부당하게 제한하려는 의도로 해석되어서는 안 된다. 부 및 백분율은 모두 다른 지시가 없는 한 중량에 의한다. 다른 지시가 없는 한 실시예는 모두 유의적인 양의 SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 함유하지 않는다.

<134> 실시예 1

<135> 폴리에틸렌 병에 27.5 g의 알루미늄 입자들(미국 아리조나주 투슨 소재의 Condea Vista에서 입수, "APA-0.5"), 22.5 g의 산화칼슘 입자들(미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 Alfa Aesar에서 입수) 및 90 g의 이소프로필 알콜을 채웠다. 이 병에 약 200 g의 지르코니아 밀링 매질(미국 뉴저지주 디비전 오브 바운드 브룩 소재의 Tosoh Ceramics에서 입수, 등록상표명 "YTZ")을 가하고 혼합물을 24 시간동안 분당 120 회전 속도로(rpm)밀링하였다. 밀링후, 밀링 매질을 제거하고 이 슬러리를 가열층을 사용하여 건조시킨 유리 팬("PYREX")에 부었다. 건조시킨 혼합물을 막자 및 막자 사발로 분쇄하고 70-메시 스크린(구멍 크기 212-마이크로미터)으로 스크린하였다.

<136> 분쇄 및 스크린 후, 입자 일부를 수소/산소 토오치 불꽃에 넣었다. 입자를 용융시킴으로써 용융 유리 비드를 생성시키는데 사용한 토오치는 미국 펜실베이니아주 헬러타운 소재의 Bethlehem Apparatus Co.에서 입수한 Bethlehem 벤치 버너 PM2D 모델 B였는데 이 장치는 하기하는 속도로 수소 및 산소를 전달한다. 내부 링에서 수소 유속은 분당 8 표준 리터(SLPM)이고 산소 유속은 3 SLPM이었다. 외부 링에서 수소 유속은 23(SLPM)이고 산소 유속은 9.8 SLPM이었다. 건조 및 사이징한 입자들을 토치 불꽃에 직접 공급하였는데, 이들은 용융되고, 표면에 냉수가 흐르게 한(약 8 l/min) 기울어진 스테인레스 스틸 표면[경사각이 45도, 너비 약 51 센티미터(cm)(20 인치)]으로 운반되어 비드를 형성하였다.

<137> 실시예 2~9

<138> 실시예 2~9의 유리 비드는, 사용된 원료 및 이의 양을 하기 표 1에 목록화하고, 200 g의 지르코니아 매질(미국 뉴저지주 디비전 오브 바운드 브룩 소재의 Tosoh Ceramics에서 입수, 등록상표명 "YTZ")과 90 (밀리리터)ml의 이소프로필 알콜에서 24 시간 동안 120 rpm으로 원료를 밀링한 것을 제외하고 실시예 1에 기술한 바와 같이 제조하였다. 사용된 원료의 공급원은 하기 표 2에 열거되어 있다.

**표 1**

<139>

실시예	성분의 중량%	배취량(g)
2	CaO: 36 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 44 ZrO <sub>2</sub> : 20	CaO: 18 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 22 ZrO <sub>2</sub> : 10
3	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 45 TiO <sub>2</sub> : 55	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 22.5 TiO <sub>2</sub> : 27.5
4	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 36 TiO <sub>2</sub> : 44 ZrO <sub>2</sub> : 20	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 18 TiO <sub>2</sub> : 22 ZrO <sub>2</sub> : 10
5	BaO: 47.5 TiO <sub>2</sub> : 52.5	BaO: 23.75 TiO <sub>2</sub> : 26.25
6	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 48 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 52	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 24 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 26
7	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 40.9 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 40.98 ZrO <sub>2</sub> : 18.12	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 20.45 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 20.49 ZrO <sub>2</sub> : 9.06
8	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 43 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 32 ZrO <sub>2</sub> : 12 SiO <sub>2</sub> : 13	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 21.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 16 ZrO <sub>2</sub> : 6 SiO <sub>2</sub> : 6.5
9	SrO: 22.95 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 62.05 ZrO <sub>2</sub> : 15	SrO: 11.47 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 31.25 ZrO <sub>2</sub> : 7.5

표 2

<140>

원료	공급원
알루미나 입자들( $Al_2O_3$ )	미국 아리조나주 투슨 소재의 Condea Vista사에서 입수 상표명 "APA-0.5"
산화칼슘 입자들( $CaO$ )	미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 Alfa Aesar사에서 입수
산화란타넘 입자들( $La_2O_3$ )	미국 캘리포니아주 마운틴 패스 소재의 Molycorp사에서 입수
실리카 입자들( $SiO_2$ )	Alfa Aesar사에서 입수
산화바륨 입자들( $BaO$ )	Aldrich Chemical Co.사에서 입수
이산화티탄 입자들( $TiO_2$ )	미국 조지아주 사반나 소재의 Kemira Inc.에서 입수
산화스트론튬 입자들( $SrO$ )	Alfa Aesar사에서 입수
이트리아-안정화된 산화지르코늄 입자들(Y-PSZ)	미국 조지아주 마리아타 소재의 Zirconia Sales, Inc.사에서 입수 상표명 "HSY-3"

<141>

실시에 1~9 재료 중 일부의 여러 성질/특성은 다음과 같이 측정하였다. 분말 X-선 회절 측정기를 사용하여 (미국 뉴저지주 마와 소재의 Phillips에서 입수되는 코퍼 K  $\alpha 1$  복사율이 1.54050 옹스트롬인 등록상표명 "PHILLIPS XRG 3100"과 같은 x-선 회절 측정기를 사용하여) 실시에 재료내 존재하는 상을 정성적으로 측정하였다. 광역으로 산란되어 있는 집중 피크의 존재는 재료의 무정질성을 지시하는 것으로 간주하였다. 광역 피크 및 뚜렷한 피크의 존재는 무정질 매트릭스내에 결정질 재료 존재를 지시하는 것으로 간주하였다. 여러 실시에에서 검출된 상은 아래 표 3에 기록되어 있다.

표 3

<142>

실시에	X-선 회절을 통해 검출된 상	색	$T_g$ ( $^{\circ}C$ )	$T_x$ ( $^{\circ}C$ )	고온-압착 온도( $^{\circ}C$ )
1	무정질*	맑음	850	987	985
2	무정질*	맑음	851	977	975
3	무정질*	맑음	799	875	880
4	무정질*	맑음	821	876	880
5	무정질*	맑음	724	760	815
6	무정질*	맑음	855	920	970
7	무정질*	맑음	839	932	965
8	무정질*	맑음	836	1002	970
9	무정질*	맑음	875	934	975

<143>

\* $T_g$ 를 갖는 실시에로서 유리

<144>

시차열 분석(DTA)에서, 재료를 스크린하여 크기가 90~125 마이크로미터 범위내인 유리 비드를 유지하였다. (등록상표명 "NETZSCH STA 409 DTA/TGA"의, 독일 켈프 소재의 Netzsch Instruments사로부터 입수한 바와 같은 장치를 사용하여) DTA를 가동시켰다. 100-마이크로리터  $Al_2O_3$  시료 홀더에 둔 각각의 스크린된 시료의 양은 400 밀리그램이었다. 실온(약 25 $^{\circ}C$ ) 내지 1200 $^{\circ}C$ 에서 10 $^{\circ}C$ /분의 속도로 정적 공기내에서 각 시료를 가열한다.

<145>

도 1에서, 라인 345는 실시에 1 재료에 대한 DTA 데이터를 플롯한 것이다. 도 1의 라인 345에서, 재료는 라인 345의 하향 곡선이 증명하는 바와 같이 약 799 $^{\circ}C$ 에서 흡열을 보였다. 이것은 재료의 유리 전이 온도( $T_g$ )로 인한 것으로 생각되었다. 라인 345에서의 날카로운 피크가 증명하는 바와 같이 약 875 $^{\circ}C$ 에서 발열이 관찰되었다. 이것은 재료의 결정화( $T_x$ )로 인한 것으로 생각되었다. 다른 실시에에 대한 이들  $T_g$  및  $T_x$  값은 상기 표 3에 기록되어 있다.

<146>

도 2~6은 각각 실시에 2, 5, 6, 7 및 9에 대하여 플롯한 DTA 데이터이다.

<147>

실시에 1~9 각각에 대하여 약 25 g의 유리 비드를 흑연 다이에 두고 1축 압착 장치(미국 캘리포니아주 브레아

소재의 Thermal Technology Inc.에서 입수, 상표명 "HP-50")를 사용하여 고온-압착하였다. 아르곤 대기내에서 13.8 메가파스칼(MPa) 압력(2000 lb/in<sup>2</sup>(2 ksi))으로 고온-압착하였다. 상기한 고온 압착 장치의 전위 제어 유닛이 나타내는 바와 같이 적절한 유리 흐름이 발생하는 고온-압착 온도는 상기 표 3의 실시예 1~9에 기록되어 있다.

<148> 본 발명 범위를 벗어나지 않는 한 본 발명의 여러 개질 및 변형은 당업자에 명백할 것이고, 본 발명은 본원에 상기한 예시적 구체예들에 의하여 부당하게 제한되어서는 안 됨을 이해할 것이다.

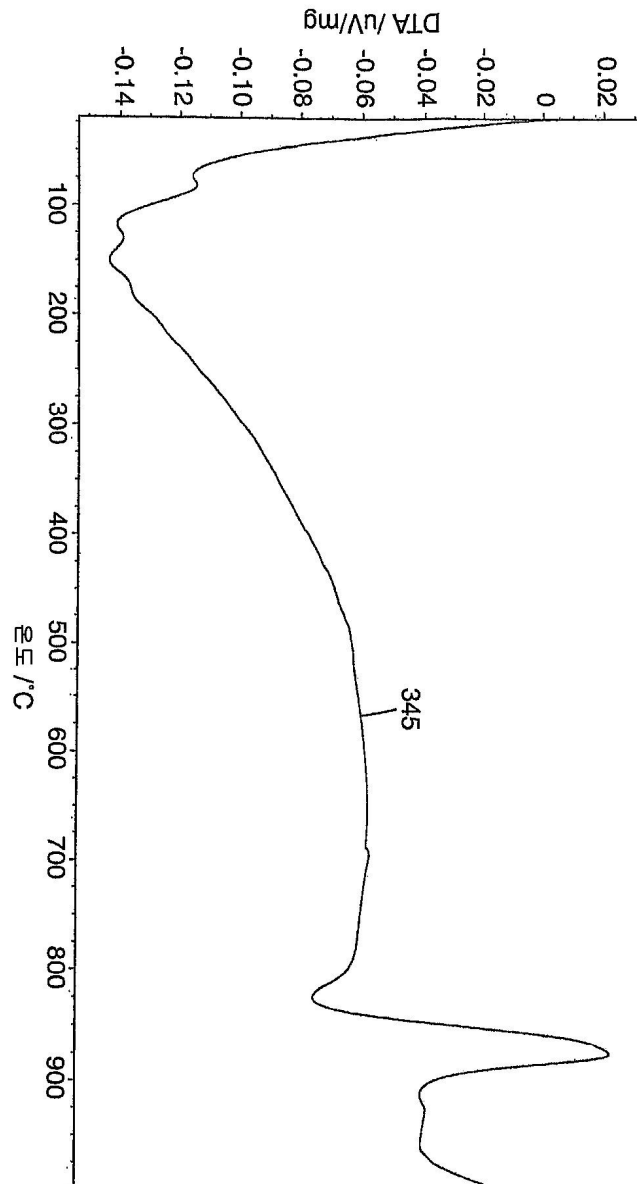
**도면의 간단한 설명**

<149> 도 1은 실시예 1 재료의 DTA 곡선이고;

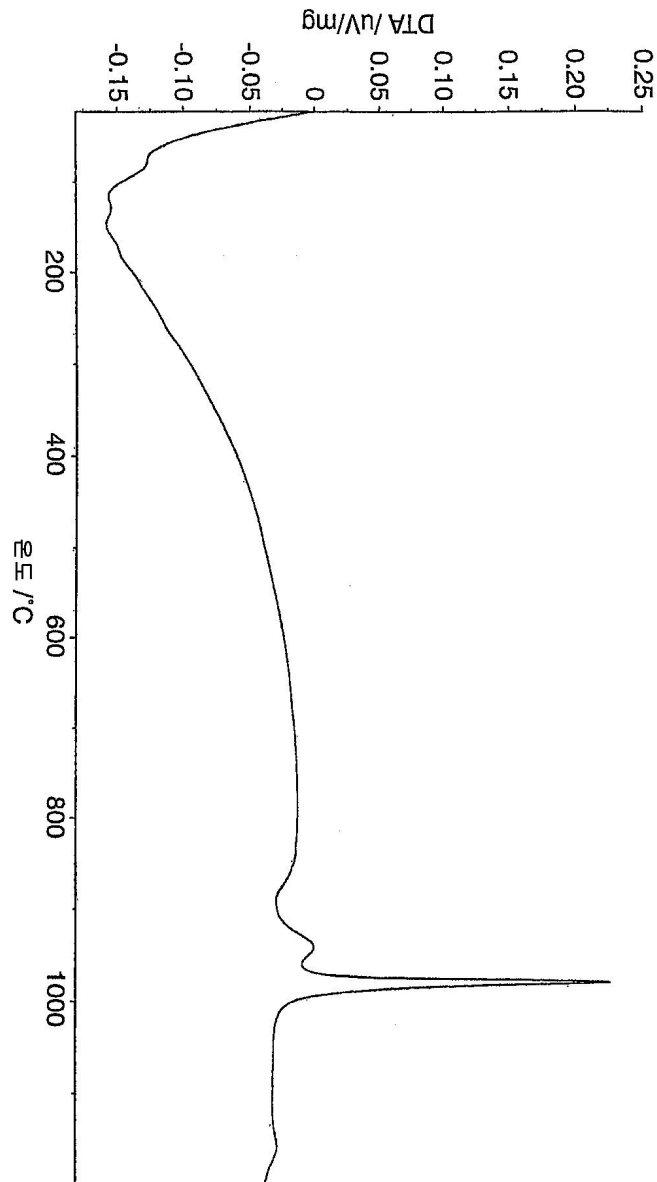
<150> 도 2~6은 각각 실시예 2, 5, 6, 7 및 9 재료의 DTA 곡선이다.

**도면**

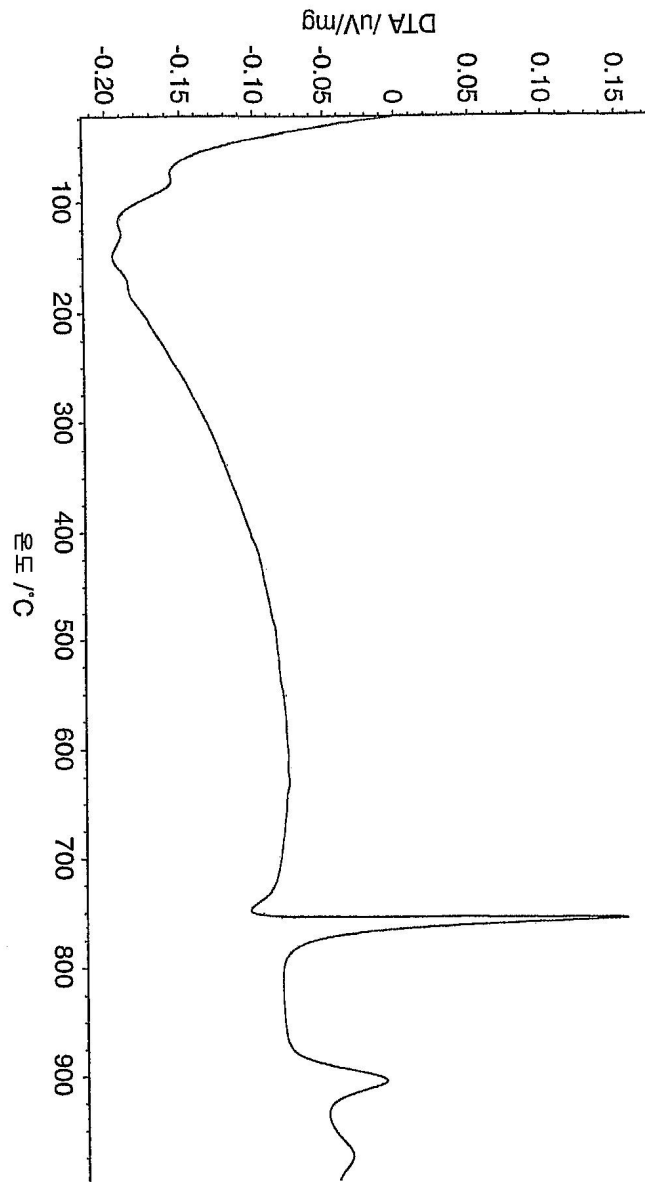
**도면1**



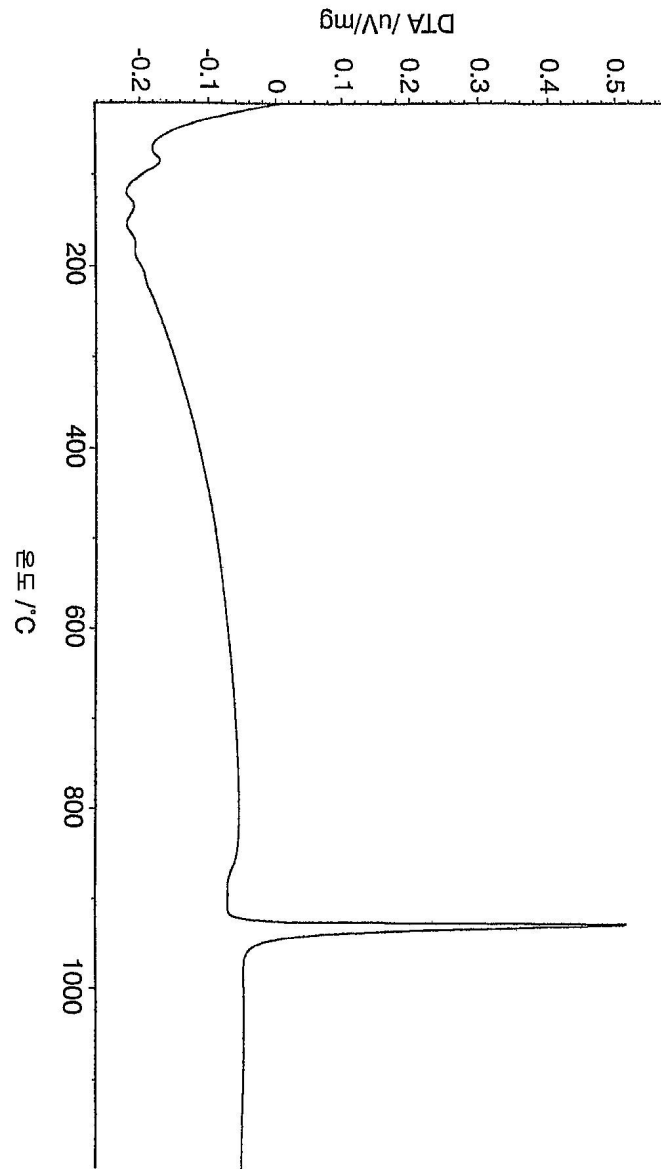
도면2



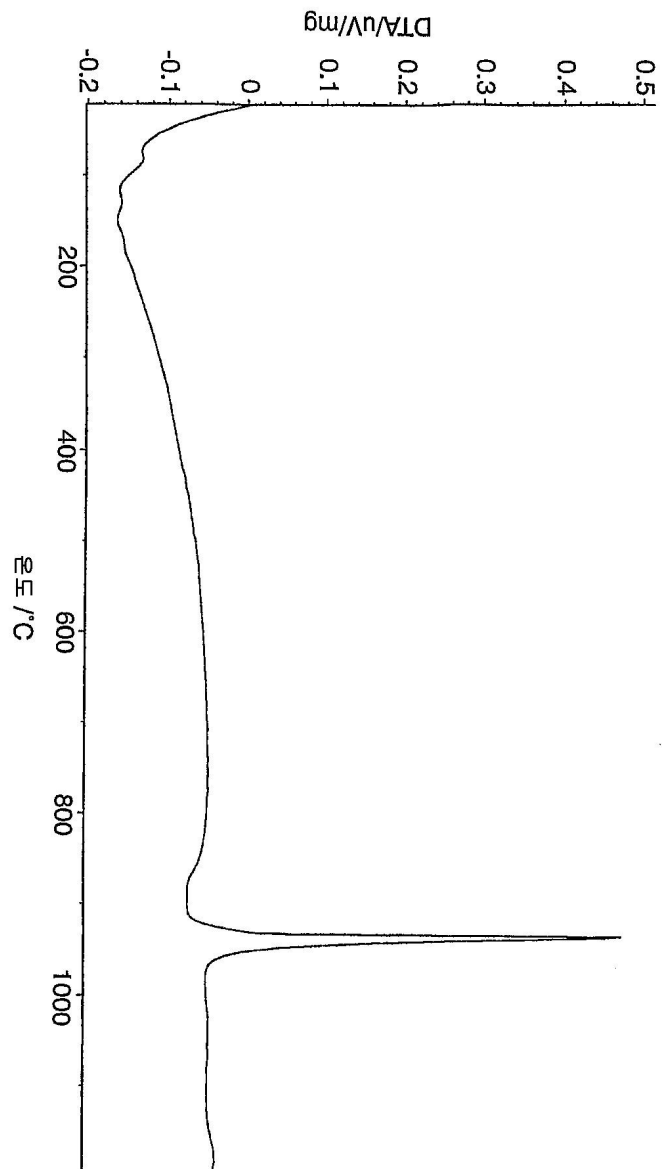
도면3



도면4



도면5



도면6

