

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C03C 3/062 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0093326

C03B 19/06 (2006.01)

(43) 공개일자 2006년08월24일

C03B 19/10 (2006.01)*C03B 32/02* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-7005513

(22) 출원일자 2006년03월20일

번역문 제출일자 2006년03월20일

(86) 국제출원번호 PCT/US2004/021689

(87) 국제공개번호 WO 2005/026069

국제출원일자 2004년07월06일

국제공개일자 2005년03월24일

(30) 우선권주장 10/655,729 2003년09월05일 미국(US)

(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터(72) 발명자 엔드레스, 베르칸, 케이.
미국 55133-3247 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427
엔더슨, 토마스, 제이.
미국 55133-3247 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 알루미나-실리카 유리 또는 유리-세라믹의 제조 방법

요약

Al_2O_3 및 SiO_2 를 포함하는 유리 및 유리-세라믹의 제조 방법. 본 발명에 따라 제조된 유리는 유리 비드, 제품 (예를 들어, 접시), 섬유, 입자, 및 얇은 코팅을 제조하거나, 이들로 형성되거나, 또는 이들로 전환될 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 유리-세라믹 입자의 특정 실시양태는 연마제 입자로서 특히 유용할 수 있다.

대표도

도 4

색인어

유리, 유리-세라믹, 연마제 입자

명세서

기술분야

수많은 유리 및 유리-세라믹 물질들이 알려져 있다. 대다수의 산화물 유리 시스템에서는 유리의 형성을 돋기 위한 SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , TeO_2 , As_2O_3 및 V_2O_5 와 같이 널리 알려진 유리-형성제가 사용된다. 이러한 유리-형성제로 형성된 일부 유리 조성물은 열처리되어 유리-세라믹을 형성할 수 있다. 유리-세라믹은 이를 형성하는 유리보다 내온도성이 높은 경향이 있다.

유리 및 유리-세라믹의 제조 기술은 여러가지가 있으나, 또 다른 신규 기술이 요망되고 있다.

요약

본 발명은 중합체성 SiO_2 공급원 또는 유기금속성 SiO_2 공급원 중 하나 이상이 사용되는, Al_2O_3 및 SiO_2 를 포함하는 유리 및 유리-세라믹의 제조 방법을 제공한다. 전형적으로, 본 발명에 따른 방법으로 제공되는 유리는 $T_x - T_g$ 가 20 °K 이상 (특정 실시양태에서는, 25 °K 이상)인 T_g 및 T_x 를 갖는다.

유리의 총 중량을 기준으로, 35 중량% 이상 (특정 실시양태에서는, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85 중량% 이상, 또는 심지어 90 중량% 이상)의 Al_2O_3 , 및 0.5 내지 10 중량% (특정 실시양태에서는, 0.5 내지 5 중량%, 또는 1 내지 3 중량%) 범위의 SiO_2 , 및 합계량이 10 중량% 이하 (특정 실시양태에서는, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.1 중량% 이하, 또는 심지어 0 중량%)인 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 및 V_2O_5 를 포함하는 유리를 제조하기 위한 본 발명에 따른 한 전형적인 방법에서, 이 방법은

적어도 Al_2O_3 공급원과, 중합체성 SiO_2 공급원 또는 유기금속성 SiO_2 공급원 중 하나 이상인 SiO_2 공급원을 화염 또는 플라즈마 중 하나에 공급하여 용융물을 제공하는 단계; 및

용융물을 냉각시켜 유리를 제공하는 단계를 포함한다. 임의로, 유리는 Al_2O_3 및 SiO_2 이외에 1종 이상의 금속 산화물 (예를 들어, Y_2O_3 , CeO_2 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , La_2O_3 , Lu_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Tb_2O_3 , Th_4O_7 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , MgO , TiO_2 , Cr_2O_3 , CuO , ZrO_2 , SrO , LiO_2 , NiO , Fe_2O_3 , 및 이들의 조합물)을 더 포함한다. 임의로, 상기 방법은 유리를 열처리하여, 유리의 적어도 일부를 결정질 세라믹으로 전환시켜 유리-세라믹을 제공하는 단계를 더 포함한다. 특정 실시양태에서, 유리는 유리 입자 형태이고, 상기 방법은 유리를 열처리하여, 유리의 적어도 일부를 결정질 세라믹으로 전환시켜 유리-세라믹 연마제 입자를 제공하는 단계를 더 포함한다. 특정 실시양태에서, 열처리될 유리 입자는 특정 공칭 등급 (specified nominal grade)을 갖는 다수의 입자로서 제공되고, 여기서 입자의 적어도 일부는 다수의 유리 입자이다. 특정 실시양태에서, 상기 방법은 유리를 열처리하여, 유리의 적어도 일부를 결정질 세라믹으로 전환시켜 유리-세라믹을 제공하는 단계 및 유리-세라믹을 분쇄하여 연마제 입자를 제공하는 단계를 더 포함한다. 특정 실시양태에서, 연마제 입자는 특정 공칭 등급을 갖는 다수의 연마제 입자를 제공하도록 분급된다.

제품을 제조하기 위한 본 발명에 따른 한 전형적인 방법에서, 이 방법은

적어도 Al_2O_3 공급원과, 중합체성 SiO_2 공급원 또는 유기금속성 SiO_2 공급원 중 하나 이상인 SiO_2 공급원을 화염 또는 플라즈마 중 하나에 공급하여 용융물을 제공하는 단계;

용융물을 냉각시켜, 유리의 총 중량을 기준으로, 35 중량% 이상 (특정 실시양태에서는, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85 중량% 이상, 또는 심지어 90 중량% 이상)의 Al_2O_3 , 및 0.5 내지 10 중량% (특정 실시양태에서는, 0.5 내지 5 중량%, 또는 1 내지 3 중량%) 범위의 SiO_2 , 및 합계량이 10 중량% 이하 (특정 실시양태에서는, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.1 중량% 이하, 또는 심지어 0 중량%)인 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 및 V_2O_5 를 포함하며 소정의 T_g 를 갖는 유리의 유리 비드를 제공하는 단계;

유리 비드가 유착되어 소정의 형상을 형성하도록, 유리 비드를 상기 T_g 초과로 가열하는 단계;

유착된 형상을 냉각시켜 유리 제품을 제공하는 단계를 포함한다. 임의로, 유리는 Al_2O_3 및 SiO_2 이외에 1종 이상의 금속 산화물 (예를 들어, Y_2O_3 , CeO_2 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , La_2O_3 , Lu_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Tb_2O_3 , Th_4O_7 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , MgO , TiO_2 , Cr_2O_3 , CuO , ZrO_2 , SrO , LiO_2 , NiO , Fe_2O_3 , 및 이들의 조합물)을 더 포함한다. 임의로, 상기 방법은 유리 제품을 열처리하여, 유리의 적어도 일부를 결정질 세라믹으로 전환시켜서 유리-세라믹 제품을 제공하는 단계를 더 포함한다.

제품을 제조하기 위한 본 발명에 따른 한 전형적인 방법에서, 이 방법은

적어도 Al_2O_3 공급원과, 중합체성 SiO_2 공급원 또는 유기금속성 SiO_2 공급원 중 하나 이상인 SiO_2 공급원을 화염 또는 플라즈마 중 하나에 공급하여 용융물을 제공하는 단계;

용융물을 냉각시켜, 유리의 총 중량을 기준으로, 35 중량% 이상 (특정 실시양태에서는, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85 중량% 이상, 또는 심지어 90 중량% 이상)의 Al_2O_3 , 및 0.5 내지 10 중량% (특정 실시양태에서는, 0.5 내지 5 중량%, 또는 1 내지 3 중량%) 범위의 SiO_2 , 및 합계량이 10 중량% 이하 (특정 실시양태에서는, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0.5, 0.1 중량% 이하, 또는 심지어 0 중량%)인 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 및 V_2O_5 를 포함하며 소정의 T_g 를 갖는 유리의 유리 비드를 제공하는 단계;

유리 비드를 분쇄하여 유리 분말을 제공하는 단계;

유리 분말이 유착되어 소정의 형상을 형성하도록, 유리 분말을 상기 T_g 초과로 가열하는 단계; 및

유착된 형상을 냉각시켜 유리 제품을 제공하는 단계를 포함한다. 임의로, 유리는 Al_2O_3 및 SiO_2 이외에 1종 이상의 금속 산화물 (예를 들어, Y_2O_3 , CeO_2 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , La_2O_3 , Lu_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Tb_2O_3 , Th_4O_7 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , MgO , TiO_2 , Cr_2O_3 , CuO , ZrO_2 , SrO , LiO_2 , NiO , Fe_2O_3 , 및 이들의 조합물)을 더 포함한다. 임의로, 상기 방법은 유리 제품을 열처리하여, 유리의 적어도 일부를 결정질 세라믹으로 전환시켜서 유리-세라믹 제품을 제공하는 단계를 더 포함한다.

본 발명에 따른 유리-세라믹의 특정 실시양태는 유리-세라믹의 총 부피를 기준으로, 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 양으로 유리를 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 유리-세라믹의 특정 실시양태는 유리-세라믹의 총 부피를 기준으로, 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 양으로 결정질 세라믹을 포함할 수 있다.

본 출원에서,

"비정질 물질"이란 X-선 회절법으로 측정시 장벽위의 결정 구조가 없고(없거나) 본원에서 "시차 열 분석법"이라는 제목으로 기재된 시험으로 측정시 DTA (시차 열 분석법)로 측정된 비정질 물질의 결정화에 상응하는 발열성 피크를 갖는 용융물 및(또는) 증기상으로부터 유래된 물질을 지칭한다.

"세라믹"으로는 유리, 결정질 세라믹, 유리-세라믹, 및 이들의 조합물이 포함된다.

"금속 산화물 복합체"란 2종 이상의 상이한 금속 원소 및 산소를 포함하는 금속 산화물 (예를 들어, $CeAl_{11}O_{18}$, $Dy_3Al_5O_{12}$, $MgAl_2O_4$, 및 $Y_3Al_5O_{12}$)을 지칭한다.

" Al_2O_3 · 금속 산화물 복합체"란 이론상의 산화물 기준으로, Al_2O_3 과, Al 이외에 1종 이상의 금속 원소를 포함하는 금속 산화물 복합체 (예를 들어, $CeAl_{11}O_{18}$, $Dy_3Al_5O_{12}$, $MgAl_2O_4$, 및 $Y_3Al_5O_{12}$)를 지칭한다.

" $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 복합체"란 이론상의 산화물 기준으로, Al_2O_3 및 Y_2O_3 를 포함하는 금속 산화물 복합체 (예를 들어, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)를 지칭한다.

" $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 복합체"란 이론상의 산화물 기준으로, Al_2O_3 및 희토류 산화물을 포함하는 금속 산화물 복합체 (예를 들어, $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 및 $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)를 지칭한다.

"유리"란 유리 전이 온도를 나타내는 비정질 물질을 지칭한다.

"유리-세라믹"이란 유리를 열처리함으로써 형성되는 결정을 포함하는 세라믹을 지칭한다.

" T_g "란 본원에서 "시차 열 분석법"이라는 제목으로 기재된 시험으로 측정한 유리 전이 온도를 지칭한다.

" T_x "란 본원에서 "시차 열 분석법"이라는 제목으로 기재된 시험으로 측정한 결정화 온도를 지칭한다.

"희토류 산화물"이란 세륨 산화물 (예를 들어, CeO_2), 디스프로슘 산화물 (예를 들어, Dy_2O_3), 에르븀 산화물 (예를 들어, Er_2O_3), 유로퓸 산화물 (예를 들어, Eu_2O_3), 가돌리늄 산화물 (예를 들어, Gd_2O_3), 홀뮴 산화물 (예를 들어, Ho_2O_3), 란탄 산화물 (예를 들어, La_2O_3), 루테튬 산화물 (예를 들어, Lu_2O_3), 네오디뮴 산화물 (예를 들어, Nd_2O_3), 프라세오디뮴 산화물 (예를 들어, Pr_6O_{11}), 사마륨 산화물 (예를 들어, Sm_2O_3), 테르븀 산화물 (예를 들어, Tb_2O_3), 토륨 산화물 (예를 들어, Th_4O_7), 틀륨 산화물 (예를 들어, Tm_2O_3), 및 이테르븀 산화물 (예를 들어, Yb_2O_3), 및 이들의 조합물을 지칭한다.

"REO"란 희토류 산화물(들)을 지칭한다.

또한, 본원에서 금속 산화물 (예를 들어, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ 금속 산화물 복합체 등)이, 예를 들어 유리-세라믹에서 결정질이라고 명시되지 않는 경우에는, 금속 산화물은 결정질이거나, 또는 그의 일부는 유리질이고 일부는 결정질일 수 있는 것으로 이해된다. 예를 들어, 유리-세라믹이 Al_2O_3 및 ZrO_2 를 포함하는 경우, Al_2O_3 및 ZrO_2 는 각각 유리 상태 또는 결정질 상태이거나, 또는 그의 일부는 유리 상태이고 일부는 결정질 상태이거나, 또는 심지어 다른 금속 산화물(들)과의 반응 생성물일 수도 있다 (예를 들어, Al_2O_3 가 결정질 Al_2O_3 또는 Al_2O_3 의 특정 결정질 상 (예를 들어, 알파 Al_2O_3)으로 존재한다고 명시되지 않는 경우, Al_2O_3 은 결정질 Al_2O_3 및(또는) 1종 이상의 결정질 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ 금속 산화물 복합체의 일부로서 존재할 수 있다).

본 발명에 따라 제조된 유리 및 유리-세라믹의 특정 실시양태는 비드 (예를 들어, 직경이 $1 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$, $25 \mu\text{m}$, $50 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$, $150 \mu\text{m}$, $250 \mu\text{m}$, $500 \mu\text{m}$, $750 \mu\text{m}$, 1 mm , 5 mm 이상, 또는 심지어 10 mm 이상인 비드), 제품 (예를 들어, 접시), 섬유, 입자, 및 코팅 (예를 들어, 얇은 코팅)을 제조하거나, 이들로서 형성되거나, 이들로 전환될 수 있다. 비드의 실시양태는 예를 들면, 역반사성 시트, 글자 (alphanumeric) 판, 및 도로 표시와 같은 반사 장치에 유용할 수 있다. 입자 및 섬유의 실시양태는 예를 들면, 복합체 (예를 들어, 세라믹, 금속, 또는 중합체성 매트릭스 복합체)에서의 열 절연체, 충전제 또는 강화재로서 유용하다. 얇은 코팅의 실시양태는 예를 들면, 마모 (wear)가 수반되는 용도 및 또한 열 취급 용도의 보호 코팅으로서 유용할 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 제품의 예로는 주방용품 (예를 들어, 접시), 치과용 브래킷, 강화재 (예를 들어, 입자 및 섬유), 절삭 공구 삽입물, 연마재 및 가스 엔진의 구조 부품 (예를 들어, 밸브 및 베어링)이 포함된다. 다른 제품의 전형적인 실시양태로는 본체 또는 다른 기판의 외표면에 유리-세라믹의 보호 코팅을 갖는 제품들이 포함된다. 본 발명에 따라 제조된 특정 유리-세라믹 입자는 연마제 입자로서 특히 유용할 수 있다. 연마제 입자는 연마용품에 도입될 수 있거나, 산개 (loose) 형태로 사용될 수 있다.

연마제 입자는 통상적으로, 사용 전에 소정의 입자 크기 분포로 분급된다. 이러한 분포는 전형적으로 조대한 입자 내지 미세한 입자 범위의 입자 크기를 갖는다. 연마제 분야에서는 이 범위를 때때로 "조대", "제어" 및 "미세" 분획이라고 지칭한다. 공업상 허용되는 분급 표준에 따라 분급된 연마제 입자는 한계 수치 내에서 입자 크기 분포를 각 공칭 등급으로 특정한다. 이러한 공업상 허용되는 분급 표준 (즉, 특정 공칭 등급)으로는 미국 표준 협회 (American National Standards Institute, Inc., ANSI) 표준, 유럽 연마재 연합 (Federation of European Producers of Abrasive Products, FEPA) 표준, 및 일본 산업 규격 (Japanese Industrial Standard, JIS) 표준으로 알려져 있는 것들이 포함된다. 한 측면에서, 본 발명은

적어도 일부가 본 발명에 따라 제조되며 특정 공칭 등급을 갖는 다수의 연마제 입자를 제공한다. 특정 실시양태에서, 다수의 연마제 입자의 총 중량을 기준으로, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 중량% 이상, 또는 심지어 100 중량%의 다수의 연마제 입자가 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자이다.

다른 측면에서, 본 발명은 본 발명에 따라 제조된 유리-세라믹을 포함하는 연마제 입자(유리-세라믹 연마제 입자 포함)를 제공한다. 또한, 본 발명은 적어도 일부가 본 발명에 따라 제조되며 특정 공칭 등급을 갖는 다수의 연마제 입자를 제공한다. 또 다른 측면에서, 본 발명은 적어도 일부가 본 발명에 따라 제조되며 결합제 및 다수의 연마제 입자를 포함하는 연마용품(예를 들어, 결합형 연마용품, 부직포형 연마용품, 또는 코팅형 연마용품)을 제공한다.

본 발명에 따른 연마용품은 연마제 입자의 적어도 일부가 본 발명에 따라 제조된 결합제 및 다수의 연마용품을 포함한다. 전형적인 연마용품으로는 코팅형 연마용품, 결합형 연마용품(예를 들어, 훨(wheel)), 부직포형 연마용품 및 연마용 브러쉬가 포함된다. 전형적으로, 코팅형 연마용품은 대향하는 제1 및 제2 주 표면을 갖는 백킹(backing)을 포함하고, 결합제 및 다수의 연마제 입자는 제1 주 표면의 적어도 일부에 연마제 층을 형성한다.

특정 실시양태에서, 연마용품 중의 연마제 입자의 총 중량을 기준으로, 연마용품 중의 연마제 입자 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 중량% 이상, 또는 심지어 100 중량%는 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자이다.

또한, 본 발명은

본 발명에 따라 제조된 연마제 입자를 작업편의 표면과 접촉시키는 단계; 및

본 발명에 따라 제조된 1종 이상의 연마제 입자 또는 상기 접촉된 표면을 이동시켜, 본 발명에 따라 제조된 1종 이상의 연마제 입자로 상기 표면의 적어도 일부를 연마하는 단계를 포함하는, 표면 연마 방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 연마제 입자를 포함하는 코팅형 연마용품의 부분 단면 개략도이다.

도 2는 본 발명에 따른 연마제 입자를 포함하는 결합형 연마용품의 투시도이다.

도 3은 본 발명에 따른 연마제 입자를 포함하는 부직포형 연마용품의 확대 개략도이다.

도 4는 본 발명의 실시양태를 실시하기 위한 전형적인 플라즈마 분무 장치의 개략도이다.

도 5는 실시예 1에서 제조된 물질의 DTA 자취이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 중합체성 SiO_2 공급원 또는 유기금속성 SiO_2 공급원 중 하나 이상이 사용되는, Al_2O_3 및 SiO_2 를 포함하는 유리 및 유리-세라믹의 제조 방법에 관한 것이다. 유리는 목적하는 조성물을 위한 원료 및 가공 기술(들)을 선택함으로써 제조된다.

본 발명에 따라 제조된 유리 및 유리-세라믹의 특정 실시양태는 각각 서로에 대해 수직인 x, y 및 z 치수를 가지며, 여기서 x, y 및 z 치수는 각각 1, 5, 10, 25 μm 이상(특정 실시양태에서는, 30 μm , 35 μm , 40 μm , 45 μm , 50 μm , 75 μm , 100 μm , 150 μm , 200 μm , 250 μm , 500 μm , 1000 μm , 2000 μm , 2500 μm , 5 mm 이상, 또는 심지어 10 mm 이상)이다.

시판되고 있는 공급원을 비롯한, Al_2O_3 의 공급원으로는 (이론상의 산화물 기준으로) 보크사이트(천연 보크사이트 및 합성 보크사이트 포함), 소성 보크사이트, 수화 알루미나(예를 들어, 보에마이트 및 갑사이트), 알루미늄, 바이엘(Bayer) 공정 알루미나, 알루미늄 광석, 감마 알루미나, 알파 알루미나, 알루미늄 염, 알루미늄 질산염, 및 이들의 조합물이 포함된다.

Al_2O_3 공급원은 Al_2O_3 를 함유하거나, 단지 Al_2O_3 만을 제공할 수 있다. 별법으로, Al_2O_3 공급원은 Al_2O_3 이 아닌 1종 이상의 금속 산화물과 Al_2O_3 를 함유하거나, 제공할 수 있다 (Al_2O_3 · 금속 산화물 복합체 (예를 들어, $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 등)이거나, Al_2O_3 · 금속 산화물 복합체를 함유하는 물질을 포함함).

"중합체성 SiO_2 공급원"이란, 직쇄 또는 분자쇄일 수 있는, 규소-함유 반복 구조 단위를 포함하는 (예를 들어, 실란 및 실리콘과 같이 분자마다 포함함) 화합물을 지칭한다. 중합체성 SiO_2 공급원으로는 콜-겔법으로부터 유도된 실리카 물질 (즉, 실리카 겔, 또는 알콕시드의 축합 생성물)이 포함된다. 전형적인 시판 중합체성 SiO_2 공급원으로는 실란, 실리카 콜 및 겔, 실리콘, 및 실리콘 오일이 포함된다.

"유기금속성 SiO_2 공급원"이란 Si 를 포함하고 하나 이상의 유기 관능기 (예를 들어, 알콕시, 또는 알킬, 알케닐, 아민, 아미드 또는 카르복실)가 결합되어 있는 화합물을 지칭하며, 할로겐을 포함하는 규소 화합물 (예를 들어, 사염화규소)를 포함한다. 전형적인 시판 유기금속성 SiO_2 공급원으로는 규소 알콕시드, 규소 아세테이트, 사염화규소 및 실리코팅스텐산이 포함된다.

전형적으로는, 생성되는 유리 중에 존재하는 SiO_2 의 50 중량% 이상 (특정 실시양태에서는, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 중량% 이상, 또는 심지어 100 중량%)은 중합체성 및(또는) 유기금속성 SiO_2 공급원에서 유래된다.

시판되고 있는 공급원을 비롯한, 미립자 SiO_2 공급원으로는 품드 실리카(fumed silica), 융합 실리카(fused silica), 모래, 실리카 콜, 실리카 겔, 실리케이트 광물 (예를 들어, 활석), 나트륨 실리케이트, 광석, 및 규소가 포함된다.

특정 실시양태에서, 중합체성 및(또는) 유기금속성 SiO_2 공급원은 고체 형태 (예를 들어, 미립자 또는 벌크)일 수 있다. 고체 중합체성 및(또는) 유기금속성 SiO_2 공급원은 액체 (예를 들어, 물, 또는 IPA, 아세톤 등과 같은 유기 용매) 중에 용해, 분산되고(거나), 상기 액체와 반응할 수 있다. 중합체성 및(또는) 유기금속성 SiO_2 공급원을 용해 또는 분산시키기 위한 액체는 특정 중합체성 및(또는) 유기금속성 SiO_2 공급원에 대해 상용성 용매인 액체이다. 고체 중합체성 및(또는) 유기금속성 SiO_2 공급원을 미립자 형태로 사용할 경우, 특정 실시양태에서, 미립자의 평균 입자 크기는 5 nm 내지 50 μm (특정 실시양태에서는, 10 nm 내지 20 μm , 또는 심지어 15 nm 내지 1 μm)의 범위이고, 그러한 미립자 공급원의 90 중량% 이상 (특정 실시양태에서는, 95 중량% 이상, 또는 심지어 100 중량%)은 5 nm 내지 50 μm (또는 각각 10 nm 내지 20 μm , 또는 15 nm 내지 1 μm)의 범위이다.

시판되고 있는 공급원을 비롯한, 희토류 산화물의 공급원으로는 희토류 산화물 분말, 희토류 금속, 희토류-함유 광석 (예를 들어, 바스트나사이트 및 모나사이트), 희토류 염, 희토류 질산염, 및 희토류 탄산염이 포함된다. 희토류 산화물(들) 공급원은 희토류 산화물(들)을 함유하거나, 단지 희토류 산화물(들)만을 제공할 수 있다. 별법으로, 희토류 산화물(들) 공급원은 희토류 산화물(들)을 제외한 1종 이상의 금속 산화물과 희토류 산화물(들)을 함유하거나, 제공할 수 있다 (희토류 산화물 · 타금속 산화물 복합체 (예를 들어, $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{CeAl}_{11}\text{O}_{18}$ 등)이거나 희토류 산화물 · 타금속 산화물 복합체를 함유하는 재료를 포함함).

시판되고 있는 공급원을 비롯한, Y_2O_3 의 공급원으로는 (이론상의 산화물 기준으로) 이트륨 산화물 분말, 이트륨, 이트륨-함유 광석, 및 이트륨 염 (예를 들어, 이트륨 탄산염, 질산염, 염화물, 수산화물, 및 이들의 조합물)이 포함된다. Y_2O_3 공급원은 Y_2O_3 를 함유하거나, 단지 Y_2O_3 만을 제공할 수 있다. 별법으로, Y_2O_3 공급원은 Y_2O_3 이 아닌 1종 이상의 금속 산화물과 Y_2O_3 를 함유하거나, 제공할 수 있다 (Y_2O_3 · 금속 산화물 복합체 (예를 들어, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)이거나, Y_2O_3 · 금속 산화물 복합체를 함유하는 물질을 포함함).

시판되고 있는 공급원을 비롯한, ZrO_2 의 공급원으로는 (이론상의 산화물 기준으로) 지르코늄 산화물 분말, 지르콘 샌드, 지르코늄, 지르코늄-함유 광석, 및 지르코늄 염 (예를 들어, 지르코늄 탄산염, 아세트산염, 질산염, 염화물, 수산화물, 및 이들의 조합물)이 포함된다. 이와 더불어, 또는 별법으로, ZrO_2 공급원은 하프니아와 같은 기타 금속 산화물과 ZrO_2 를 함유

하거나, 제공할 수 있다. 시판되고 있는 공급원을 비롯한, HfO_2 의 공급원으로는 (이론상의 산화물 기준으로) 하프늄 산화물 분말, 하프늄, 하프늄-함유 광석, 및 하프늄 염이 포함된다. 이와 더불어, 또는 별법으로, HfO_2 공급원은 ZrO_2 와 같은 기타 금속 산화물과 HfO_2 를 함유하거나, 제공할 수 있다.

ZrO_2 및 HfO_2 를 포함하는 실시양태에서, $\text{ZrO}_2 : \text{HfO}_2$ 의 중량비는 1:0 (즉, ZrO_2 가 전부이고, HfO_2 는 없음) 내지 0:1의 범위일 수 있고, 뿐만 아니라 예를 들면, 약 99, 98, 97, 96, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 및 5 부 (중량부) 이상의 ZrO_2 및 상응하는 양의 HfO_2 (예를 들어, 약 99 부 (중량부) 이상의 ZrO_2 및 약 1 부 이하의 HfO_2) 및 약 99, 98, 97, 96, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 및 5 부 (중량부) 이상의 HfO_2 및 상응하는 양의 ZrO_2 일 수 있다.

유리 또는 유리-세라믹에 도입될 수 있는 기타 금속 산화물 (예를 들어, BaO , CaO , Cr_2O_3 , CuO , CoO , Fe_2O_3 , GeO_2 , HfO_2 , Li_2O , MgO , MnO , NiO , Na_2O , Sc_2O_3 , SrO , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 및 이들의 조합물)의, 시판되고 있는 공급원을 비롯한, 공급원으로는 산화물 자체, 금속 분말, 산화물 복합체, 광석, 탄산염, 아세트산염, 질산염, 염화물, 수산화물 등이 포함된다.

특정 실시양태에서, 금속 산화물 공급원의 적어도 일부 (특정 실시양태에서는, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 또는 심지어 100 중량%)를, 음의 산화물 형성 엔탈피를 갖는 1종 이상의 금속 (예를 들어, Al , Ca , Cu , Cr , Fe , Li , Mg , Ni , Ag , Ti , Zr , 및 이들의 조합물) M 을 포함하는 미립자상의 금속성 물질 또는 그의 합금을 용융물에 첨가하거나 그렇지 않으면 그들을 기타 원료와 배합함으로써 얻는 것이 유리할 수 있다. 이론에 구애됨이 없이, 금속의 산화와 관련된 발열반응으로부터 발생하는 열이 균일한 용융물 및 생성되는 유리의 형성에 유익한 것으로 생각된다. 예를 들어, 원료 내의 산화 반응에 의해 발생된 추가의 열이 불충분한 열 전도를 없애거나 최소화하거나 또는 적어도 감소시키고, 따라서 x , y 및 z 치수가 $50 \mu\text{m}$ 를 초과 ($100 \mu\text{m}$ 초과, 심지어 $150 \mu\text{m}$ 초과)하는 유리 입자를 형성시킬 때 특히 용융물의 형성 및 균질성을 촉진하는 것으로 생각된다. 또한, 추가의 열의 이용가능성이 다양한 화학 반응 및 물리적 공정 (예를 들어, 치밀화 및 구형화)를 구동시켜 완결시키는데 도움을 주는 것으로 생각된다. 게다가, 특정 실시양태에 대해서는, 산화 반응에 의해 발생된 추가의 열이 존재할 때, 추가의 열 없이는 물질의 높은 용융점으로 인해 실시하기가 어렵거나 실시 불가능한 용융물의 형성이 실제로 가능해지는 것으로 생각된다. 게다가, 산화반응에 의해 발생하는 추가의 열이 존재할 때, 추가의 열 없이는 제조할 수 없거나 목적하는 크기 범위로 제조할 수 없는 유리의 형성이 실제로 가능해진다. 유리를 형성시키는데 있어서 본 발명의 또 다른 잇점은, 매우 빠른 켄칭 속도를 달성할 수 있도록 용융, 치밀화 및 구형화와 같은 여러 가지의 화학적 및 물리적 공정을 단시간에 완료할 수 있다는 것을 포함한다. 추가의 세부사항에 대해서는 2002년 8월 2일자로 출원된 동시 계류중인 일련 번호 제10/211,639호의 미국 출원을 참조하기 바란다.

일반적으로, 금속 산화물을 화염 내로 공급하여 용융물, 바람직하게는 균질한 용융물을 형성한 후, 신속하게 용융물을 냉각시켜 유리를 제공한다.

이러한 유형의 원료를 배합하여 바람직하게는 실질적으로 균질한 혼합물을 제공하기 위한 공지 기술을 사용할 수 있다. 별법으로, 또는 이와 더불어, 미립자 원료의 입자 크기를 공지 기술을 사용하여 감소시킬 수 있다. 원료를 함께 배합하고 미립자 물질의 입자 크기를 감소시키기 위한 이러한 기술의 예로는 볼 밀링, 혼합, 텁블링 등이 포함된다. 볼 밀에서의 밀링 매체는 금속 볼, 세라믹 볼 등일 수 있다. 세라믹 밀링 매체는, 예를 들어 알루미나, 지르코니아, 실리카, 마그네시아 등일 수 있다. 볼 밀링은 수성 환경 또는 용매계 (예를 들어, 이소프로필 알콜) 환경에서 건식으로 수행될 수 있다. 원료 뱃치가 금속 분말 및(또는) 유기금속성 공급원을 함유한다면, 일반적으로 밀링 동안 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 용매는 적절한 인화점 및 원료를 분산시키거나 용해시키는 능력을 갖는 임의의 적합한 물질일 수 있다. 밀링 시간은 수 분 내지 수 일, 일반적으로는 수 시간 내지 24시간일 수 있다. 유기금속성 (예를 들어, 규소 알록시드 또는 사염화규소) 금속 산화물 공급원을 사용한다면, 유기금속성 공급원을 부분적으로 가수분해하여 산화물 전구체로 만드는 것이 바람직할 수 있다. 그러한 가수분해는 예를 들어 밀링, 건조, 또는 심지어 화염 또는 플라즈마에 의한 용융물 형성 동안에 물 또는 습기로의 제어된 노출에 의해 이루어질 수 있다. 습식 또는 용매계 밀링 시스템에서는, 전형적으로 건조에 의해 액체 매질을 제거하므로, 생성된 혼합물은 전형적으로 균질이며, 실질적으로 물 및(또는) 용매를 함유하지 않는다. 건조하는 동안 용매계 밀링 시스템이 사용된다면, 용매 회수 시스템을 사용하여 용매를 재활용할 수 있다. 건조시킨 후, 생성된 혼합물은 "건조 케이크"의 형태일 수 있다. 그 후에, 상기 케이크 유사 혼합물을 목적하는 입자 크기로 봉괴시키거나 분쇄한 후 용융시킬 수 있다. 별법으로, 예를 들어 분무-건조 기술을 사용할 수 있다. 이 기술은 전형적으로 목적하는 산화물 혼합물의 구형 미립자를 제공한다. 또한, 전구 물질은 침전 및 졸-겔을 비롯한 습식 화학적 방법으로 제조할 수도 있다. 극히 높은 수준의 균질성이 바람직하다면 이러한 방법이 유익할 것이다.

본 발명에 따른 방법의 특정 실시양태에서, 유기금속성 및(또는) 중합체성 SiO_2 공급원은 공급 미립자를 위한 결합제로서 작용할 수 있다. 그러한 경우, 중합체성 또는 유기금속성 SiO_2 공급원은 공급 미립자의 기계적 통합성을 개선할 수 있다. 상기 SiO_2 공급원의 양은 예를 들어 입자 크기 및(또는) 표면적 뿐 아니라, 예를 들어 생성된 유리 또는 유리-세라믹에 요 망되는 강도 및(또는) 화학 조성에 따라 달라질 수 있다. 특정 실시양태에서, 상기 SiO_2 공급원은 0.5 내지 5, 0.5 내지 1.5, 또는 심지어 0.5 내지 1 중량%의 범위이다.

유기금속성 또는 중합체성 SiO_2 를 부분적으로 가수분해하거나, 또는 부분적으로 열분해하는 것도 본 발명의 범위에 포함된다.

미립자 원료는 전형적으로 균질한 용융물의 형성을 신속하게 달성할 수 있게 하는 입자 크기를 갖도록 선택된다. 전형적으로, 상기 목적을 위해 비교적 작은 평균 입자 크기 및 좁은 분포를 갖는 원료를 사용한다. 미립자 원료는 소정 범위의 입자 크기로 제공되는 것이 바람직할 수 있다. 이론에 구애됨이 없이, 이것이 공급물 입자의 패킹 밀도 및 강도를 최대화하는 것으로 생각된다. 원료 분말이 너무 굵으면, 공급물 및 생성된 용융물 입자는 목적하는 조성 또는 균질성을 가질 수 없다. 일반적으로 가장 굵은 원료 입자가 목적하는 용융물 또는 유리 입자 크기보다 작다. 게다가, 너무 굵은 원료 입자는, 예를 들어 화염 형성 또는 플라즈마 분무 단계 동안 공급물 입자에 열적 및 기계적 응력을 유발하는 경향이 있다. 이러한 경우에는 궁극적으로, 일반적으로 공급물 입자가 보다 작은 단편으로 파쇄되거나, 조성의 균질성이 손실되거나, 목적하는 유리 입자 크기의 수율이 손실되거나, 또는 심지어 단편들이 일반적으로 열원으로부터 여러가지 방향으로 그들의 궤도를 변화시키기 때문에 불완전하게 용융된다. 또한, 원료 분말이 너무 작으면, 취급하기가 어렵고 고가인 경향이 있다.

화염 또는 플라즈마 내로 공급되는 공급 미립자 (미립자 원료 물질로 구성됨)는 전형적으로 입자 크기가 250, 200, 150 μm 미만, 또는 심지어 100 μm 미만이다. 미립자 SiO_2 공급원(들)을 사용하는 실시양태에서 평균 입자 크기는 전형적으로 5 nm 내지 50 μm 의 범위 (특정 실시양태에서는, 10 nm 내지 20 μm , 또는 심지어 15 nm 내지 1 μm 의 범위)이며, 여기서 90 중량% 이상 (특정 실시양태에서는, 95 중량%, 심지어 100 중량%)의 미립자 SiO_2 공급원은 5 nm 내지 50 μm (또는 각각 10 nm 내지 20 μm , 또는 15 nm 내지 1 μm)의 범위이다.

유리는 전형적으로 용융된 물질 (즉, 용융물)을 비교적 신속하게 냉각시킴으로써 얻어진다. 유리를 얻기 위한 켄칭 속도 (즉, 냉각 시간)는 용융물의 화학적 조성, 성분들의 유리-형성능, 용융물 및 생성된 유리의 열 성질, 가공 기술, 생성된 유리의 치수 및 질량, 및 냉각 기술을 비롯한 다수의 요인에 좌우된다. 일반적으로, 보다 많은 양의 Al_2O_3 (즉, 75 중량% 초과의 Al_2O_3)를 포함하는 유리를 형성하기 위해서는, 특히, SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , TeO_2 , As_2O_3 , 및 V_2O_5 와 같은 공지 유리 형성제의 부재하에서는, 상대적으로 더 빠른 켄칭 속도가 요구된다. 마찬가지로, 충분히 신속하게 열을 제거하는 것이 더욱 어렵기 때문에, 용융물을 보다 큰 치수의 유리로 냉각시키는 것이 더욱 어렵다.

본 발명의 방법에 따른 유리 제조에서 수행되는 켄칭 속도는 10^3 , 10^4 , 10^5 , 또는 심지어 $10^6^\circ\text{C}/\text{초}$ 보다 빠른 것으로 생각된다 (즉, 각각 1초 미만, 1/10초 미만, 1/100초 미만, 또는 심지어 1/1000초 미만에 용융 상태로부터 1000°C 의 온도 강하). 용융물을 냉각하기 위한 기술로는 용융물을 냉각 매체 (예를 들어, 고속 에어 제트, 액체 (예를 들어, 냉수), 금속 플레이트 (냉각된 금속 플레이트를 포함), 금속 룰 (냉각된 금속 룰을 포함), 금속 볼 (냉각된 금속 볼을 포함) 등)로 방출시키는 것이 포함된다. 당분야에 공지 기타 냉각 기술로는 룰-냉각이 포함된다. 룰-냉각은, 예를 들어 용융점보다 전형적으로 20 내지 200°C 높은 온도에서 금속 산화물 공급원을 용융시키고, 고압하에서 고속 회전 룰(들) 상에 분무함으로써 (예를 들어, 공기, 아르곤, 질소 등과 같은 기체를 사용함) 용융물을 냉각/켄칭시켜 수행할 수 있다. 전형적으로, 룰은 금속으로 제조되고 물로 냉각된다. 금속제 부크형(metal book mold)도 용융물을 냉각/켄칭하는 데 유용할 수 있다.

냉각 속도는 켄칭된 유리의 성질에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 예를 들어, 유리 전이 온도, 유리의 밀도 및 기타 성질들은 전형적으로 냉각 속도에 따라 변화된다.

또한 환원성, 중성 또는 산화성 환경과 같은 제어된 대기 하에서 신속하게 냉각시켜 냉각 중에 목적하는 산화 상태 등을 유지하고(거나) 이에 영향을 미칠 수 있다. 상기 대기는 또한 과냉각된 액체로부터의 결정화 동력학에 영향을 미침으로써 유리 형성에 영향을 미칠 수도 있다. 예를 들면, 공기에 비해 아르곤 대기에서, 결정화 없이 Al_2O_3 용융물이 더욱 과냉각되는 것으로 보고되었다.

화염을 사용하여 용융물을 형성하는 한 기술에서, 금속 산화물 공급원을 버너 (예를 들어, 메탄-공기 버너, 아세틸렌-산소 버너, 수소-산소 버너 등)로 직접 공급한 후 (예를 들어, 입자의 형태로, 때로는 이를 "공급물 입자"라고 지칭함), 예를 들어 물, 냉각유, 공기 등에서 켄칭시킨다. 예를 들어, 금속 산화물 공급원을 연마, 응집 (예를 들어, 분무-건조), 용융 또는 소결 시킴으로써 공급물 입자를 형성할 수 있다. 화염에 의한 용융물 형성에 대한 추가의 세부사항은, 예를 들어 미국 특허 제 6,254,981호 (Castle)에서 찾아볼 수 있다.

당분야에 알려져 있는 다수의 것을 비롯하여 다양한 플라즈마 분무 기술 중 어느 것이든 적합할 수 있다. 전형적인 플라즈마 분무 장치가 도 4에 도해되어 있으며, 여기서 플라즈마 분무 장치 (400)는 플라즈마 분무 총 (401)을 포함하고, 일반적으로 제트 축 (417)에 대해 실질적으로 대칭인 플라즈마 기체 제트 (416)를 발생시키도록 조작된다. 플라즈마 기체 제트 (416)는 금속 산화물 소적 (407)을 함유한다.

플라즈마 분무 총 (401)은 하우징 (403)을 포함하고, 하우징에는 노즐 (402)이 위치해 있다. 노즐 (402)은 플라즈마 기체 제트 (416)를 전달 방향 (418)으로 보내고 집중시키도록 조작된 노즐 구경 (405)을 형성한다. 플라즈마 기체 제트 (416)를 생성하기 위하여, 플라즈마 분무 총 (401)은 다양한 전극을 포함한다. 예를 들면, 도 4의 예시된 실시양태에서, 제1 전극 (404)은 노즐 (402)로의 입구에 가까이 위치하고, 캐쏘드 (예를 들어, 전원의 음극에 연결됨 (도시하지 않음))으로서 구조화된다. 노즐 (402)은 그 자체가 애노드 (예를 들어, 전원의 양극에 연결됨)으로서 구조화된 제2 전극 (402')을 형성할 수 있다. 제1 전극 (404) 및 제2 전극 (402')을 형성하기 위해 사용되는 실제 물질은 달라질 수 있지만, 플라즈마 분무 총 (401)의 한 전형적인 실시양태는 텅스텐 또는 텅스텐 합금으로 제조된 제1 전극 (404) 및 구리 또는 구리 합금으로 제조된 제2 전극 (402') (노즐 (402))을 사용한다.

당업자는 상기 전극 구조는 단지 예시일 뿐 다른 전극 구조도 물론 가능하다는 것을 이해할 것이다. 예를 들어, 제1 및 제2 전극의 극성 및(또는) 물질은 상기 기재된 것과 상이할 수 있다. 별법으로, 예를 들어 제2 전극 (402')은 노즐 (402)과 독립적일 수 있다. 사실상, 본 발명의 범주로부터 벗어나지 않는 용인 가능한 플라즈마 분무를 야기하는 임의의 대부분의 전극 구조가 가능하다.

아크(arc) 기체 입구 (414)는 아크 기체 (410)를 하우징 (403)의 기체 챔버 (412)로 도입시키기 위해 제공될 수 있다. 아크 형성이 용이한 대부분의 임의의 기체가 잠재적으로 적합하지만, 바람직한 아크 기체로는 아르곤, 헬륨, 수소, 질소, 및 이들의 조합물이 포함된다.

하나 이상의 운반체 도관 (420)이 하우징 (403)에서 형성될 수 있다. 하기에서 추가로 기재하는 바와 같이, 운반체 도관 (420)은 입자 (430)를 플라즈마 기체 제트 (416)로 전달할 수 있다. 운반체 도관 (420)의 실제 기하학적 형태는 변화될 수 있지만, 이는 한 실시양태에서 노즐 구경 (405)와 교차하도록 뚫린 구멍에 의해 형성된다. 예시된 실시양태에서, 각 운반체 도관 (420)은 구경 (405)의 최소 직경에서 또는 그 근처에서 구경 (405)과 교차한다.

하나 이상의 운반체 도관 (420)은 각각 도관 축 (422)에 대해 대칭인 것이 바람직하다. 각 도관 축 (422)은 75° 이하의 각 (424)으로 제트 축 (417)과 교차할 수 있으며, 여기서 하나 이상의 운반체 도관 (420)은 제트 축 (417)으로부터 전달 방향 (418)으로 분기되거나 연장된다. 특정 실시양태에서, 각 (424)은 바람직하게는 45° 내지 75°이고, 보다 바람직하게는, 60° 내지 75°이다.

본 발명의 범주로부터 벗어나지 않는 운반체 도관 (420)의 다른 구조도 가능하다. 예를 들어, 도관 (420)은 다른 (예를 들어, 비직선) 형상을 가지거나, 또는 그의 중심선으로부터 점 오프셋으로 구경 (405)을 관통할 수 있다. 도관 (420) 내의 입자를 입자 전달 벡터 (426)를 따라 플라즈마 기체 제트 (416)로 보내는 것이 실시 가능하다면 (여기서, 입자 전달 벡터 (426)는 75 °이하의 각 (424)으로 제트 축 (417)과 교차하고, 입자 전달 벡터 (426)는 전달 방향 (418)에 실질적으로 반대인 방향을 갖는 벡터 성분 (426')을 포함함), 상기 및 다른 도관 구조가 물론 가능하다. 다시 한번, 특정 실시양태에서, 각 (424)은 바람직하게는 45 ° 내지 75 °이고, 보다 바람직하게는 60 ° 내지 75 °이다.

용어 "교차"를 본원에서 사용하지만, 당업자는 도관 축 (422)이 제트 축 (417)과 반드시 동일 평면상에 있어야 하는 것은 아닐 수 있음을 이해할 것이다 (예를 들어, 하나는 나머지 하나에 대해 비스듬할 수 있음). 상기 경우에, "교차"란 축이 교차의 접점으로 그들 자신에 대해 평행하게 이동할 때 두 축 사이의 각 (424)을 나타내는 것으로 이해되어야 한다.

플라즈마 기체 제트 (401)에 대해 상세하게 기재하였고, 이제 본 발명의 전형적인 실시양태에 따라 플라즈마 기체 제트 (401)를 작동하는 것에 대해 기재한다.

상기 기재한 바와 같이, 아크 기체 (410)는 챔버 (412)로 도입되어 노즐 (402)의 수령되는 구경 (405)을 통해 가속화될 수 있다. 제1 전극 (404) 및 제2 전극 (402')이 전원의 각 전극에 연결될 때, 제1 전극 (404)과 노즐 (402) 사이에 전계가 생성된다. 생성된 플라즈마 기체 제트 (416)는 제트 축 (417)을 따라 전달 방향 (418)으로 하우징 (403)에서 배출되며, 상기 제트 축 (417)은 노즐 (402)의 축 (406)과 실질적으로 평행하고 같은 축을 갖는다. 도 4에서 화살표 (408)로 표시된 냉각 시스템을 작동시켜 하우징 (403)의 온도를 원하는 수준으로 유지할 수 있다.

목적하는 소적 (407)의 분무를 발생시키기 위하여, 입자 (430)를 운반체 도관 (420)을 통해 플라즈마 기체 제트 (416)로 전달시킨다. 한 실시양태에서, 입자 (430)는 운반체 도관 (420)을 통해 노즐 구경 (405) 쪽으로 이동하는 운반체 기체에 도입된다. 질소가 바람직하지만, 다른 운반체 기체도 사용할 수 있다. 금속 산화물 입자 (430)가 플라즈마 기체 제트 (416)에 도달하면, 적어도 일부는 적어도 부분적으로 액화되어 목적하는 소적 (407)을 형성한다. 그 후에, 소적 (407)은 냉각되어 기판에 침착되거나 달리 수집될 수 있다.

운반체 도관 (420)을 본원에 도시되고 기재된 바와 같이 배향함으로써, 입자 (430)가 플라즈마 기체 제트 (416) 내에서 체류하는 시간이 연장된다. 이와 같은 체류 시간 연장으로 기존의 장치 및 방법으로 생성된 소적에 비해 보다 굵은 소적 (407)을 생성하게 된다.

플라즈마를 발생시키고, 원료 (전형적으로는, 공급물 입자의 형태임)를 용융시키는 것에 대하여, 추가로 다양한 DC, AC, RF 플라즈마 가공 시스템을 사용할 수 있다. 보다 작거나 보다 큰 시스템이, 예를 들어 생산 수요에 따라 유용할 수 있지만, 본 발명을 위해 유용한 적합한 플라즈마 시스템은 전형적으로 약 40 kW의 전력을 갖는다.

플라즈마를 발생시키기 위한 기체로는 아르곤, 헬륨, 질소, 수소, 및 이들의 혼합물과 같은 당분야에 알려져 있는 것들이 포함된다. 가장 통상적으로, 아르곤 기체가 플라즈마 기체로서 사용되나, 엔탈피 (즉, 플라즈마의 열 함량)를 증가시키기 위해 헬륨, 수소, 또는 질소 중 하나 이상이 추가될 수도 있다.

원료 (전형적으로 공급물 입자의 형태임)는 통상적으로 운반체 기체에 의해 플라즈마 내로 도입된다. 원료를 플라즈마 기체 제트로 전달하기 위한 기체로는 아르곤, 헬륨, 질소, 및 이들의 혼합물이 포함된다. 운반체 기체는 플라즈마 기체 (즉, 아르곤)와 동일할 수 있거나, 플라즈마의 에너지론을 변경시키기 위해 제2 또는 제3의 기체를 제공할 수도 있다. 보다 큰 크기의 플라즈마 제트는 플라즈마 제트에서의 원료의 체류 시간을 연장하고, 그 결과 원료로의 향상된, 종종 바람직한 열 전달을 유도하는 경향이 있고, 이는 이어서 더욱 완전하고 균질한 용융물을 형성시키고, 보다 밀도 높고 강한 플라즈마 분무된 물질을 유도하는 경향이 있기 때문에, 보다 큰 크기의 플라즈마 제트가 이롭다. 또한, 예를 들면, 공급물을 예를 들어 미립자 형태로 또는 공급물 스틱 (공급물을 막대기 형상으로 형성하고, 이것을 플라즈마로 느리게 공급하면서 막대기의 첨단을 용융시키며 파괴시킨 후 플라즈마 제트에 의해 분무함)으로서 플라즈마 제트의 축을 따라 플라즈마 내로 도입시키는 것도 가능하다.

특정 실시양태에서, 원료는 총의 바로 바깥에서 플라즈마 내로 도입될 수 있다. 이론에 구애됨이 없이, 플라즈마 총의 애노드에서 기계로 제작된 오리피스를 통해 플라즈마로 원료를 공급하는 것이 플라즈마 내 입자의 체류 시간 또는 상호작용을 바람직하게 증가시키는 것으로 생각된다. 또 다른 측면에서, 일부 경우에는, 이론에 구애됨이 없이, 플라즈마 내 원료의 체류 시간 또는 상호작용은, 오리피스를 총의 전방 또는 후방 쪽으로 소정 각도로 (예를 들어, 10, 20 또는 30° 이상 등) 배향시킴으로써 바람직하게 변화 (예를 들어, 증가)시킬 수 있는 것으로 생각된다.

본 발명의 또 다른 측면에서, 플라즈마 가공은 공기 중에서, 기체의 블랭킷에서, 고압 또는 저압에서, 심지어 진공하에서 수행할 수 있다.

플라즈마로부터의 용융물은 전형적으로는 기판 또는 액체 (예를 들어, 물) 내로 분무되지만, 액체가 기판 상에 있을 수도 있다. 기판 또는 액체는 용융물을 냉각시키는 것을 보조한다. 일부 경우에는, 기판상에 코팅을 제공하는 것이 바람직하다. 다른 경우에, 기판은 단지 물질을 냉각시키고 수집하는 역할만을 할 수 있는데, 그 후에 상기 물질을 기판으로부터 제거한다 (예를 들어, 별크 물질이 제공됨). 이 경우 기판은 플라즈마로부터 열을 견디어 내기에 충분한 강도를 갖도록 선택한다는 것을 알아야 한다. 통상적인 기판 물질은 금속 및 세라믹이다. 액체를 사용하여 플라즈마 분무된 용융물을 냉각시키는 경우, 전형적으로 미립자, 가장 통상적으로는 구 또는 비드 (예를 들어, 특정 실시양태에서는 직경이 약 1 내지 150 μm 이상의 범위임)의 형태가 초래된다.

플라즈마 분무에 대한 추가의 세부사항에 대해서는, 예를 들어 2002년 8월 2일자로 출원된 동시 계류중인 일련 번호 제 10/211,640호의 미국 출원을 참조하기 바란다.

전형적으로, 본 발명에 따라 제조된 유리 및 유리-세라믹은 서로에 각각 수직인 x, y 및 z 치수를 가지며, 여기서 x, y 및 z 치수는 각각 10 μm 이상이다. 특정 실시양태에서, x, y 및 z 치수는 30 μm , 35 μm , 40 μm , 45 μm , 50 μm , 75 μm , 100 μm , 150 μm , 200 μm , 250 μm , 500 μm , 1000 μm , 2000 μm , 2500 μm , 5 mm 이상, 또는 심지어 유착되는 경우에는 10 mm 이상이다. 물질의 x, y 및 z 치수는 치수의 크기에 따라 육안으로 또는 현미경을 사용하여 측정된다. 보고된 z 치수는, 예를 들어 구의 직경, 코팅의 두께, 또는 다면적(prismatic) 형상의 최단 치수이다.

특정 금속 산화물을 첨가하면, 세라믹 제조에서의 중간체 및 원료의 가공 뿐만 아니라, 본 발명에 따라 제조된 세라믹의 성질 및(또는) 결정 구조 또는 미세구조를 변화시킬 수 있다. 예를 들면, CaO, Li₂O, MgO 및 Na₂O와 같은 산화물을 첨가하면 유리의 T_g 및 T_x (여기서, T_x는 결정화 온도임)가 모두 변하는 것으로 관찰되었다. 이론에 구애됨이 없이, 이러한 첨가가 유리 형성에 영향을 주는 것으로 생각된다. 또한, 예를 들어 이러한 산화물을 첨가하는 것이 전체 시스템의 용융 온도를 감소시키고 (즉, 시스템이 보다 낮은 공용점으로 가져감), 유리-형성을 용이하게 할 수 있다. 다성분 시스템 (4성분계 등)에서의 복합적인 공용점은 우수한 유리-형성을 발생시킬 수 있다. 액체 용융물의 점도 및 작업 범위에서의 유리의 점도는 또한 특정 요구되는 산화물(들)을 제외한 금속 산화물을 첨가함으로써 영향을 받을 수 있다.

또한, 유리-세라믹을 형성하기 위한 유리의 결정화는 물질의 첨가에 의해 영향을 받을 수 있다. 예를 들어, 특정한 금속, 금속 산화물 (예를 들어, 티타네이트 및 지르코네이트), 및 불소화물은 결정의 유익한 불균질 핵형성(nucleation)을 일으키는 핵형성제로서 작용할 수 있다. 또한, 몇몇 산화물을 첨가함으로써 재가열시 유리로부터 탈유리화되는 준안정 상의 성질을 변화시킬 수 있다. 또 다른 측면에서, 결정질 ZrO₂를 포함하는 본 발명에 따라 제조된 세라믹에 있어서, ZrO₂의 정방정계/입방계 형태를 안정화시는 것으로 알려져 있는 금속 산화물 (예를 들어, Y₂O₃, TiO₂, CeO₂, CaO, 및 MgO)을 첨가하는 것이 바람직할 수 있다.

본원에 기재되어 있는 유리 및 유리-세라믹을 제조하기 위한 금속 산화물 공급원 및 기타 첨가제의 구체적인 선택을 위해서는 전형적으로, 예를 들어 목적하는 조성, 미세구조, 결정도, 물성 (예를 들어, 경도 또는 인성), 원치않는 불순물의 존재 및 세라믹을 제조하기 위해 사용할 특정 공정에 바람직하거나 요구되는 특성 (장치, 및 융합 및(또는) 고형화 단계 이전에 및(또는) 그 중에 임의의 원료 정제 단계 포함)을 고려한다.

일부 경우에, B₂O₃, Na₂O, P₂O₅, SiO₂, TeO₂, V₂O₃, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되는 금속 산화물의 제한량을 도입하는 것이 바람직할 수 있다. 시판되고 있는 공급원을 비롯한, 공급원으로는 산화물 자체, 산화물 복합체, 원소 (예를 들어, Si) 분말, 광석, 탄산염, 아세트산염, 질산염, 염화물, 수산화물 등이 포함된다. 이러한 금속 산화물을 첨가하여, 예를 들면 생성되는 유리-세라믹의 물리적 성질을 변형시키고(시키거나) 가공성을 개선할 수 있다. 이러한 금속 산화물들을 사용할 때는 전형적으로 예를 들면, 목적하는 성질에 따라, 그의 합계량이 유리-세라믹의 0 초과 내지 20 중량% (특정 실시양태에서는, 합계량이 0 초과 내지 10 중량% (특정 실시양태에서는, 0 초과 내지 5 중량%), 또는 심지어 그의 합계량이 0 초과 내지 2 중량%)이도록 첨가할 수 있다.

물질의 미세구조 또는 상 조성 (유리질/결정질)은 여러가지 방법으로 측정할 수 있다. 예를 들면 광학 현미경, 전자 현미경, 시차 열 분석법 (DTA) 및 x-선 회절법 (XRD)을 사용하여 다양한 정보를 얻을 수 있다.

광학 현미경을 사용하면, 비정질 물질은 전형적으로 결정 경계면과 같은 광 산란점이 없으므로 현저하게 투명하고, 반면 결정질 물질은 결정 구조를 나타내고 광산란 효과로 인해 불투명하다.

입자 (예를 들어, 비드)에 대해 비정질 (또는 유리) 수율%를 -100+120 폐쉬의 크기 분획 (즉, 150 μm 의 개구 크기와 125 μm 의 개구 크기 스크린 사이에서 수집된 분획)을 사용하여 계산할 수 있다. 하기의 방식으로 측정한다. 단일층의 입자, 비드 등을 유리 슬라이드 상에 펼친다. 입자, 비드 등을 광학 현미경을 사용하여 관찰한다. 광학 현미경 접안렌즈에서의 십자선을 가이드로 사용하여, 선을 따라 놓여있는 입자, 비드 등을 그들의 광학적 투명도에 따라 비정질 또는 결정질로 계수한다. 전형적으로 총 500개의 입자, 비드 등이 계수되지만, 보다 적은 입자, 비드 등이 사용될 수도 있고 비정질 수율%는 비정질 입자, 비드 등의 양을 계수한 총 입자, 비드 등으로 나눠서 결정한다. 본 발명에 따른 방법의 실시양태에서 비정질 (또는 유리)의 수율%는 50, 60, 70, 75, 80, 85, 90, 95 이상, 또는 심지어 100%이다.

모든 입자가 비정질 (또는 유리)인 것이 바람직하고, 최종 수율이 100% 미만이라면, 비정질 (또는 유리) 입자를 비-비정질 (또는 비-유리) 입자로부터 분리할 수 있다. 이러한 분리는, 예를 들면 밀도 또는 광학적 투명도를 기준으로 분리하는 것을 비롯하여 통상의 기술을 사용하여 수행할 수 있다.

DTA를 사용하여, 물질의 대응하는 DTA 결과가 발열성 결정화 사건 (T_x)을 포함한다면 그 물질은 비정질인 것으로 분류된다. 동일한 결과가 또한 T_x 미만의 온도에서 흡열성 사건 (T_g)을 포함한다면 그것은 유리상으로 이루어진 것으로 간주된다. 물질의 DTA 결과가 이러한 사건을 포함하지 않는다면, 그것은 결정질 상을 함유하는 것으로 간주된다.

시차 열 분석법 (DTA)은 하기의 방법을 사용하여 수행할 수 있다. -140~170 °C 베쉬의 크기 분획 (즉, 105 μm 의 개구 크기와 90 μm 의 개구 크기 스크린 사이에서 수집된 분획)을 사용하여 DTA 시험을 시행할 수 있다 (독일 셀브 소재의 네쓰쉬 인스트루먼츠(Netzsch Instruments)로부터 상표명 "NETZSCH STA 409 DTA/TGA"로 입수한 것과 같은 기기를 사용함). 스크리닝된 각 샘플의 소정량 (전형적으로 약 400 밀리그램(mg))을 100 μl 들이 Al_2O_3 샘플 홀더에 둔다. 각 샘플을 정적 인 공기 중에서 실온 (약 25°C)에서부터 1100°C로 10°C/분의 속도로 가열한다.

분말 x-선 회절법 (XRD)을 사용하여 (미국 뉴저지주 마와 소재의 필립스(Phillips)로부터 상표명 "PHILLIPS XRG 3100"으로 입수한 것과 같은 x-선 회절기를 1.54050 Å의 구리 K α 1을 조사하면서 사용함), 결정화된 물질의 XRD 결과에 나타난 피크를 인터내셔널 센터 포 디프랙션 데이타(International Center for Diffraction Data)에 의해 간행된 JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 데이타베이스에서 제공되는 결정질 상의 XRD 패턴과 비교함으로써 물질에 존재하는 상을 결정할 수 있다. 게다가, XRD를 정성적으로 사용하여 상의 유형을 결정할 수 있다. 넓게 펴진 세기의 피크가 존재하면 물질의 비정질 특성을 나타내는 것으로 간주된다. 넓은 피크와 경계가 분명한 피크가 모두 존재하면 유리 매트릭스 내에 결정질 물질이 존재한다는 것을 나타내는 것으로 간주된다.

초기에 형성된 유리는 크기에 있어서 목적하는 것보다 클 수 있다. 유리가 목적하는 기하학적 형상 및(또는) 크기를 갖는다면, 전형적으로 크기를 줄일 필요가 없다. 유리 또는 유리-세라믹은 률 분쇄, 조오 분쇄(jaw crushing), 해머 밀링(hammer milling), 볼 밀링(ball milling), 제트 밀링(jet milling), 충격 분쇄 등을 비롯한, 당분야에 알려져 있는 분쇄 및(또는) 세분 기술을 사용하여 보다 작은 조각으로 전환할 수 있다. 일부 경우에, 2 단계 이상의 분쇄 단계를 갖는 것이 바람직하다. 예를 들면, 세라믹은 형성된(고화된) 후에 목적하는 것보다 큰 형태일 수 있다. 제1 분쇄 단계는 이러한 비교적 큰 벌크를 분쇄하여 보다 작은 조각을 형성하는 것을 포함할 수 있다. 이와 같이 벌크를 분쇄하는 것은 해머 밀, 충격 분쇄기 또는 조오 분쇄기를 사용하여 수행할 수 있다. 그 후에 이러한 보다 작은 조각을 이어서 분쇄하여 목적하는 입자 크기의 분포를 얻을 수 있다. 목적하는 입자 크기 분포 (때로는 입도 또는 등급이라고 지칭함)를 얻기 위해, 다단계의 분쇄 단계를 수행하는 것이 필요할 수 있다. 일반적으로 분쇄 조건은 목적하는 입자 형상(들) 및 입자 크기 분포를 달성하도록 최적화된다. 목적하는 크기가 아닌 생성된 입자는, 이들이 너무 크다면 재분쇄하고, 너무 작다면 "재순환"시켜 재용융하기 위한 원료로 사용할 수 있다.

입자의 형상은, 예를 들면 세라믹의 조성 및(또는) 미세구조, 냉각될 때의 기하학적 형태, 및 세라믹이 분쇄되는 방식 (즉, 사용되는 분쇄 기술)에 좌우될 수 있다. 일반적으로, "뭉툭한" 형상이 바람직한 경우에는, 이 형상을 만들기 위해 보다 많은 에너지가 사용될 수 있다. 반대로, "날카로운" 형상이 바람직한 경우에는, 이 형상을 만들기 위해 보다 적은 에너지가 사용될 수 있다. 분쇄 기술은 또한 상이한 목적하는 형상을 만들기 위해 변경될 수 있다. 일부 입자의 경우 1:1 내지 5:1의 범위, 특정 실시양태에서는 1.25:1 내지 3:1, 심지어 1.5:1 내지 2.5:1의 평균 종횡비(aspect ratio)가 전형적으로 바람직하다.

또한 예를 들어 목적하는 형상으로 제품을 직접 형성하는 것도 본 발명의 범주 내에 포함된다. 예를 들면, 용융물을 주형으로 봇거나 형성함으로써 목적하는 제품을 형성(성형을 포함함)할 수 있다. 또한 이에 대해서는, 예를 들어 2003년 2월 5일자로 출원된 일련 번호 제10/358,772호의 미국 출원에 개시되어 있는 형성 기술을 참조하기 바란다.

본 발명에 따라 제조된 세라믹의 실시양태는 치수에 있어서 제한 없이 얻어질 수 있다. 이는 유리 전이 온도를 초과한 온도에서 수행하는 유착 단계를 통해 가능하다는 것이 밝혀졌다. 본질적으로 이 유착 단계는 2개 이상의 보다 작은 입자로부터 보다 큰 크기의 형태를 형성한다. 예를 들면, 도 5에서 알 수 있는 것처럼, 본 발명에 따라 제조된 유리는 발열성 사건 (T_x) 보다 낮은 온도에서 흡열성 사건 (T_g)이 나타나는 것으로 알 수 있는 것처럼 상당한 결정화 (T_x)가 일어나기 전에 유리 전이 (T_g)가 일어난다. 예를 들면, 세라믹 (결정화 전의 유리를 포함함)은 또한 입자 등이 유착되어 소정의 형상을 만들도록 예를 들어, 유리를 포함하는 입자 및(또는) 섬유 등을 T_g 초과로 가열하고 유착된 형상을 냉각시킴으로써 제공될 수 있다. 유착시키기 위해 사용되는 온도 및 압력은, 예를 들면 유리의 조성 및 생성되는 물질의 목적하는 밀도에 좌우될 수 있다. 온도는 유리 전이 온도보다 높아야 한다. 특정 실시양태에서, 약 850°C 내지 약 1100°C 범위 (특정 실시양태에서는, 900°C 내지 1000°C)의 적어도 한 온도에서 가열한다. 전형적으로, 유리는 유리의 유착을 보조하기 위해 유착 중에 압력 (예를 들어, 0 초과 내지 1 GPa 이상)하에 있다. 한 실시양태에서, 일정 충전량의 입자 등을 다이(die)에 넣고 유리 전이 온

도를 초과한 온도에서 고온 압축을 수행하여 유동 점성 유리가 비교적 큰 부속품으로 유착시킨다. 전형적인 유착 기술의 예로는 고온 압축, 고온 등압 압축, 고온 압출, 고온 단조 등 (예를 들어, 소결, 플라즈마 보조 소결)이 포함된다. 예를 들면, 유리를 포함하는 입자 (예를 들어, 분쇄하여 얻음)(비드 및 미소구체를 포함함), 섬유 등을 보다 큰 입자 크기로 만들 수 있다. 또한, 유착에 의해 목적하는 형태 (예를 들어, 기하학적 형상)로 형상화할 수 있다. 특정 실시양태에서, 성형체는 종횡 비가 1:1 초과, 또는 심지어 2:1 초과인 막대이다. 전형적으로, 생성된 유착물을 추가의 열 처리 전에 냉각시키는 것이 일반적으로 바람직하다. 필요하다면, 열처리 후에 유착물을 보다 작은 입자 크기 또는 목적하는 입자 크기 분포로 분쇄할 수 있다.

일반적으로, 열처리는 유리를 열처리하여 유리-세라믹을 제공하기 위한 당분야에서 알려져 있는 방법들을 비롯한 여려가지 방법으로 수행할 수 있다. 예를 들면, 열처리는 저항로, 유도로 또는 가스 가열로를 사용하여 회분식으로 수행할 수 있다. 별법으로, 예를 들면 열처리 (또는 그의 일부)를 회전 가마, 유동층로, 또는 진동 가마를 사용하여 연속적으로 수행할 수 있다. 회전 가마 또는 진동 가마일 경우에는, 물질을 전형적으로 승온에서 작동하는 가마로 직접 공급한다. 유동층로일 경우에는, 열처리할 유리를 전형적으로 기체 (예를 들어, 공기, 불활성 또는 환원성 기체) 중에 혼탁시킨다. 승온에서의 시간은 수 초 (특정 실시양태에서는 심지어 5초 미만) 내지 수 분 내지 수 시간일 수 있다. 온도는 전형적으로 유리의 T_x 내지 1600°C, 보다 전형적으로는 900°C 내지 1600°C, 특정 실시양태에서는 1200°C 내지 1500°C의 범위이다. 다단계 (예를 들어, 핵형성을 위한 단계, 결정 성장을 위한 단계, 결정 성장 단계에서는 전형적으로 치밀화도 일어남)로 열처리의 일부를 수행하는 것 또한 본 발명의 범주 내에 포함된다. 다단계 열처리를 수행할 때, 전형적으로 핵형성 및 결정 성장 속도 중 어느 하나를 또는 둘 모두를 조절하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 대부분의 세라믹 가공 작업 중에, 상당한 결정 성장 없이 치밀화를 최대로 달성하는 것이 바람직하다. 이론에 구애됨이 없이, 일반적으로, 세라믹 분야에서는 결정 크기가 클수록 기계적 성질이 퇴행하는 반면, 평균 결정 크기가 미세할수록 기계적 성질이 개선되는 것으로 생각된다 (예를 들어, 보다 높은 강도 및 보다 높은 경도). 특히, 평균 결정 크기가 0.15 μm 미만이거나, 또는 심지어 0.1 μm 미만이고, 밀도가 이론상 밀도의 90, 95, 97, 98, 99% 이상, 또는 심지어 100% 이상인 세라믹을 형성하는 것이 매우 바람직하다.

본 발명의 특정 실시양태에서, 유리 또는 유리를 포함하는 세라믹을 열처리하기 전에 어닐링할 수 있다. 이러한 경우에 어닐링은 전형적으로 유리의 T_x 보다 낮은 온도에서 수 초 내지 수 시간, 또는 심지어 수 일간 수행한다. 전형적으로, 어닐링은 3시간 미만, 또는 심지어 1시간 미만의 시간 동안 수행한다. 임의로, 어닐링을 또한 공기가 아닌 대기에서 수행할 수도 있다. 게다가, 열처리의 상이한 단계 (즉, 핵형성 단계 및 결정 성장 단계)를 상이한 대기하에서 수행할 수 있다. 본 발명에 따른 유리의 T_g 및 T_x , 뿐만 아니라 T_x-T_g 는 열 처리 중에 사용되는 대기에 따라 변할 수 있는 것으로 생각된다.

당업자는 당분야에서 공지 기술을 사용하여 유리의 시간-온도-변형 (TTT) 연구로부터 적절한 조건을 결정할 수 있다. 당업자라면, 본 발명의 개시내용을 읽은 후에, 본 발명에 따라 유리-세라믹을 제조하는 데 사용된 유리의 TTT 곡선을 제공하고, 적절한 핵형성 및(또는) 결정 성장 조건을 결정하여 본 발명에 따른 유리-세라믹을 제공할 수 있을 것이다.

예를 들면, 물질을 승온된 로에 직접 공급함으로써 열처리할 수 있다. 별법으로, 예를 들면 물질을 훨씬 낮은 온도 (예를 들어, 실온)의 로에 공급하고, 그 후에 예정된 가열 속도로 목적하는 온도까지 가열할 수 있다. 공기가 아닌 대기에서 열처리를 수행하는 것이 본 발명의 범주 내에 포함된다. 일부 경우에는 심지어 환원성 대기(들) 중에서 열처리하는 것이 바람직할 수도 있다. 또한, 예를 들면 고온 등압 압축기, 또는 기체 가압로에서와 같이 기체 압력 하에서 열처리하는 것이 바람직할 수도 있다. 이론에 구애됨이 없이, 대기가 유리 및 유리-세라믹 성분의 일부의 산화 상태에 영향을 미칠 수 있는 것으로 생각된다. 산화 상태가 이와 같이 달리지면 유리 및 유리-세라믹의 착색이 달라질 수 있다. 또한, 핵형성 및 결정화 단계도 대기에 의해 영향을 받을 수 있다 (예를 들어, 대기는 유리의 일부 종의 원자 이동성에 영향을 미칠 수 있음).

물질의 목적하는 성질을 보다 더 개선하기 위해 추가로 열처리를 수행하는 것 또한 본 발명의 범주 내에 포함된다. 예를 들면, 고온 등압 압축을 수행하여 (예를 들어, 약 900°C 내지 약 1400°C의 온도에서) 잔류하는 다공성을 제거하고, 그 결과 물질의 밀도를 증가시킬 수 있다.

생성된 제품 또는 열처리된 제품을 전환 (예를 들어, 분쇄)시켜 입자 (예를 들어, 본 발명에 따른 연마제 입자)를 제공하는 것이 본 발명의 범주 내에 포함된다.

전형적으로, 유리로부터 형성되는 유리-세라믹은 그 유리보다 강하다. 따라서, 물질의 강도는 예를 들면, 유리가 결정질 세라믹 상(들)으로 전환되는 정도에 따라 조절될 수 있다. 별법으로, 또는 이와 더불어, 물질의 강도는 또한 예를 들어 생성

되는 핵형성 부위의 갯수에도 영향을 받을 수 있고, 그 핵형성 부위의 갯수는 결정질 상(들)의 결정의 갯수, 및 그에 다른 결정의 크기에 영향을 미칠 수 있다. 유리-세라믹의 형성에 대한 추가의 세부사항들은 예를 들어, 문헌 [Glass-Ceramics, P. W. McMillan, Academic Press, Inc., 2nd edition, 1979]을 참조하기 바란다.

여러가지 유형의 기타 세라믹 가공(예를 들어, 하소된 물질의 치밀하고 소결된 세라믹 물질로의 소결)과 비교하여, 유리-세라믹을 형성하기 위한 유리의 결정화 동안에는 수축이 비교적 거의 일어나지 않는다(전형적으로, 30 부피% 미만, 특정 실시양태에서는, 20 부피%, 10 부피%, 5 부피% 미만, 또는 심지어 3 부피% 미만). 실제 수축량은 예를 들면, 유리의 조성, 열처리 시간, 열처리 온도, 열처리 압력, 결정화되는 유리의 밀도, 형성된 결정질 상의 상대량(들), 및 결정화도에 좌우된다. 수축량은 팽창계수 측정법, 아르카메데스법, 또는 열처리 전후에 물질의 치수를 측정하는 것을 비롯한 당분야에 알려져 있는 통상의 기술로 측정할 수 있다. 일부 경우에는, 열처리 중에 휘발성 종들이 약간 방출될 수 있다.

특정 실시양태에서, 비교적 낮은 수축의 특징이 특히 유리할 수 있다. 예를 들면, 제품을 목적하는 유리 상에서 형상 및 치수로 형성하고(즉, 근사 정형), 그 후에 열처리하여 유리를 적어도 부분적으로 결정화할 수 있다. 그 결과, 결정화된 물질의 제조 및 기계 가공과 관련하여 상당한 비용 절감이 실현될 수 있다.

특정 실시양태에서, 유리는 각각 길이가 1 cm 이상(특정 실시양태에서는, 5 cm 이상, 또는 심지어 10 cm 이상)인 x, y, z 방향을 갖고, 여기서 유리는 부피를 가지며, 생성된 유리-세라믹은 각각 길이가 1 cm 이상(특정 실시양태에서는, 5 cm 이상, 또는 심지어 10 cm 이상)인 x, y, z 방향을 갖고, 유리-세라믹은 부피가 유리 부피의 70% 이상(특정 실시양태에서는, 75, 80, 85, 90, 95, 96% 이상, 또는 심지어 97% 이상)이다.

예를 들면, 유리-세라믹을 제조하기 위해 전형적인 일부 유리를 열처리하는 중에, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 및(또는) 입방계/정방정계 ZrO_2 , 일부 경우에는 단사정계 ZrO_2 와 같은 상이 약 900°C를 초과한 온도에서 형성될 수 있다. 이론에 구애됨이 없이, 지르코니아-관련 상은 유리로부터 핵을 형성하는 첫번째 상인 것으로 생각된다. Al_2O_3 , ReAlO_3 (여기서, Re는 1종 이상의 희토류 양이온임), $\text{ReAl}_{11}\text{O}_{18}$, $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 등의 상이 일반적으로 약 925°C를 초과한 온도에서 형성되는 것으로 생각된다. 전형적으로, 이 핵형성 단계 중에 결정 크기는 nm 정도이다. 예를 들면, 10 내지 15 nm 만큼 작은 결정이 관찰되어다. 적어도 특정 실시양태에서, 약 1300°C에서 약 1시간 동안 열처리하는 것은 완전한 결정화를 제공한다. 일반적으로, 각 핵형성 및 결정 성장 단계의 열처리 시간은 수 초(특정 실시양태에서는 심지어 5초 미만) 내지 수 분 내지 수 시간 이상일 수 있다.

평균 결정 크기는 문헌 ["Standard Test Methods for Determining Average Grain Size"]의 ASTM 표준 E112-96에 따른 선 차단법(line intercept method)에 의해 측정할 수 있다. 샘플을 고정 수지에, 전형적으로는, 직경이 약 2.5 cm이고 높이가 약 1.9 cm인 수지 실린더(예를 들어, 미국 일리노이주 레이크 블러프 소재의 뷔흘러(Buehler)로부터 상표명 "TRANSOPTIC POWDER"로 입수한 것)에 고정시킨다. 고정된 절편을 연마기(예를 들어, 미국 일리노이주 레이크 블러프 소재의 뷔흘러로부터 상표명 "ECOMET 3"으로 입수한 것)를 사용하는 통상의 연마 기술을 사용하여 제조한다. 샘플을 약 3분간 125- μm 다이아몬드를 함유하는 다이아몬드 휠로 연마하고, 그 후에 45, 30, 15, 9, 3, 및 1 μm 의 슬러리로 각각 5분간 연마한다. 고정시키고 연마한 샘플을 금-팔라듐의 박막으로 스퍼터링하고 주사 전자 현미경(예를 들어, 미국 매사추세츠주 피바디 소재의 제올(JEOL)로부터의 모델 JSM 840A)을 사용하여 관찰한다. 샘플에서 확인되는 미세구조의 전형적인 후방-산란 전자(BSE) 현미경 사진이 하기와 같이 평균 결정 크기를 결정하는 데 사용된다. 현미경 사진을 가로질러 그린 임의 직선의 단위 길이당 교차하는 결정의 갯수(N_L)를 계수한다. 평균 결정 크기는 하기 방정식을 사용하여 이 갯수로부터 결정된다.

$$\text{평균 결정 크기} = 1.5/N_L M$$

상기 식에서, N_L 은 단위 길이당 교차하는 결정의 갯수이고 M은 현미경 사진의 확대비율이다.

또 다른 측면에서, 본 발명에 따라 제조된 유리-세라믹은, 평균 크기가 1 μm 미만, 0.5 μm 미만, 0.3 μm 미만, 또는 심지어 0.15 μm 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 결정을 포함할 수 있다.

본 발명에 따른 세라믹에 존재할 수 있는 결정질 상의 예로는, 알루미나(예를 들어, 알파 및 전이 알루미나), REO(예를 들어, La_2O_3), Y_2O_3 , MgO , 1종 이상의 기타 금속 산화물, 예컨대, BaO , CaO , Cr_2O_3 , CoO , Fe_2O_3 , GeO_2 , Li_2O , MnO , NiO ,

Na_2O , P_2O_5 , Sc_2O_3 , SiO_2 , SrO , TeO_2 , TiO_2 , V_2O_3 , ZnO , HfO_2 , ZrO_2 (예를 들어, 입방계 ZrO_2 및 정방정계 ZrO_2), 뿐만 아니라 "금속 산화물 복합체" ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ 금속 산화물 복합체 (예를 들어, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ (예를 들어, ReAlO_3 (예를 들어, GdAlO_3 , LaAlO_3), $\text{ReAl}_{11}\text{O}_{18}$ (예를 들어, $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$), 및 $\text{Re}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (예를 들어, $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 복합체 (예를 들어, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), 및 $\text{ZrO}_2 \cdot \text{REO}$ 복합체 (예를 들어, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) 포함), 및 이들의 조합물이 포함된다. 전형적으로, 본 발명에 따른 세라믹은 공용 미세구조 특성을 갖지 않는다.

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ 금속 산화물 복합체 (예를 들어, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 복합체 및(또는) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 복합체 (예를 들어, 석류석 결정 구조를 나타내는 이트륨 알루미네이트))에서의 알루미늄 양이온의 일부를 다른 양이온으로 치환하는 것 또한 본 발명의 범주 내에 포함된다. 예를 들면, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 복합체에서의 Al 양이온 일부를, Cr, Ti, Sc, Fe, Mg, Ca, Si, Co, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소의 양이온으로 치환할 수 있다. 예를 들면, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ 복합체에서의 Y 양이온 일부를, Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Th, Tm, Yb, Fe, Ti, Mn, V, Cr, Co, Ni, Cu, Mg, Ca, Sr, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소의 양이온으로 치환할 수 있다. 게다가, 예를 들면, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{REO}$ 복합체에서의 희토류 양이온의 일부를 Y, Fe, Ti, Mn, V, Cr, Co, Ni, Cu, Mg, Ca, Sr, 및 이들의 조합물로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소의 양이온으로 치환할 수 있다. 전술한 바와 같이 양이온을 치환하는 것은 세라믹의 성질 (예를 들어, 경도, 인성, 강도, 열 전도성 등)에 영향을 미칠 수 있다.

본 발명에 따라 제조된 유리-세라믹의 실시양태를 제공하기 위해 비정질 물질을 열처리함으로써 형성되는 결정은, 예를 들면 침상 등축결정, 주상 또는 편평한 널빤지-유사 형상을 가질 수 있다.

본 발명에 따라 제조된 전형적인 일부 유리 및 유리-세라믹은, 각각 유리 또는 유리-세라믹의 총 중량을 기준으로, 75 중량% 이상 (특정 실시양태에서는 80 중량% 이상, 또는 심지어 85 중량% 이상)의 Al_2O_3 , 0 내지 25 중량% (특정 실시양태에서는, 0 내지 10 중량%, 또는 심지어 0 내지 5 중량%) 범위의 La_2O_3 , 5 내지 25 중량% (특정 실시양태에서는, 5 내지 20 중량%, 또는 심지어 10 내지 20 중량%) 범위의 Y_2O_3 , 0 내지 8 중량% (특정 실시양태에서는, 0 내지 4 중량%, 또는 심지어 0 내지 2 중량%) 범위의 MgO 를 포함한다. 특정 실시양태에서, 유리 또는 유리-세라믹은 각각 유리 또는 유리-세라믹의 총 중량을 기준으로, 10 중량% 이하 (특정 실시양태에서는, 0.5 내지 5 중량%, 0.5 내지 2 중량%, 또는 0.5 내지 1 중량%의 범위)의 양으로 SiO_2 를 더 포함한다.

본 발명에 따라 제조된 전형적인 일부 유리 및 유리-세라믹은 각각 유리 또는 유리-세라믹의 총 중량을 기준으로, 75 중량% 이상 (특정 실시양태에서는, 80, 85 중량% 이상, 또는 심지어 90 중량% 이상)의 Al_2O_3 , 및 10 중량% 이하 (특정 실시양태에서는, 0.5 내지 5 중량%, 0.5 내지 2 중량%, 또는 0.5 내지 1 중량%의 범위)의 양으로 SiO_2 를 포함한다.

유리 또는 유리-세라믹이 벌크(bulk) 물질 형태일 수 있지만, 본 발명에 따른 유리, 유리-세라믹 등을 포함하는 복합체를 제공하는 것 또한 본 발명의 범주 내에 포함된다. 이러한 복합체는, 예를 들면 본 발명에 따른 유리, 유리-세라믹 등에 분산된 상 또는 섬유 (연속상 또는 불연속상) 또는 입자 (단결정(whisker) 포함) (예를 들어, 금속 산화물 입자, 봉소화물 입자, 카바이드 입자, 질화물 입자, 다이아몬드 입자, 금속성 입자, 유리 입자, 및 이들의 조합물) 또는 적층-복합체 구조체 (예를 들어, 유리-세라믹 및(또는) 상이한 조성의 유리-세라믹 층을 제조하는 데 사용되는 유리에 대한 유리-세라믹의 구배를 포함할 수 있다).

본 발명에 따라 제조된 특정 유리는 예를 들어 T_g 가 약 750°C 내지 약 950°C의 범위일 수 있다.

본 발명에 따라 제조된 유리-세라믹의 평균 경도는 하기와 같이 측정할 수 있다. 재료의 절편을 고정 수지에, 전형적으로는, 직경이 약 2.5 cm이고 높이가 약 1.9 cm인 수지의 실린더 (예를 들어, 미국 일리노이주 레이크 블러프 소재의 뷔홀러로부터 상표명 "TRANSOPTIC POWDER"로 입수한 것)에 고정시킨다. 고정된 절편은 연마기 (예를 들어, 미국 일리노이주 레이크 블러프 소재의 뷔홀러로부터 상표명 "ECOMET 3"로 입수한 것)를 사용하는 통상의 연마 기술을 사용하여 제조한다. 샘플을 약 3분간 125- μm 다이아몬드를 함유하는 다이아몬드 휠로 연마하고, 그 후에 45, 30, 15, 9, 3 및 1 μm 의 슬리리로 각각 5분간 연마한다. 미세경도는 500 g의 압흔 하중이 사용되는 비커스(Vickers) 압자가 장착된 통상의 미세경도시험기 (예를 들어, 일본 도쿄 소재의 미추도요 코포레이션 (Mitutoyo Corporation)으로부터 상표명 "MITUTOYO MVK-VL"으로 입수한 것)를 사용하여 측정한다. 미세경도는 ASTM 시험 방법 E384 (Test Methods for Microhardness of Materials (1991))에 제시되어 있는 지침에 따라 측정한다. 평균 경도는 10회 측정치의 평균이다.

본 발명에 따라 제조된 특정 유리는 평균 경도가, 예를 들면, 5 GPa 이상 (보다 바람직하게는, 6 GPa, 7 GPa, 8 GPa, 또는 9 GPa 이상, 전형적으로는 약 5 GPa 내지 약 10 GPa 범위)일 수 있고, 본 발명에 따라 제조된 유리-세라믹은 평균 경도가 5 GPa 이상 (보다 바람직하게는, 6 GPa, 7 GPa, 8 GPa, 9 GPa, 10 GPa, 11 GPa, 12 GPa, 13 GPa, 14 GPa, 15 GPa, 16 GPa, 17 GPa, 18 GPa, 19 GPa 또는 20 GPa 이상, 전형적으로는 약 5 GPa 내지 약 20 GPa 범위)일 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자는 평균 경도가 15 GPa 이상, 특정 실시양태에서는 16 GPa 이상, 17 GPa 이상, 18 GPa 이상, 19 GPa 이상, 또는 심지어 20 GPa 이상이다.

본 발명에 따라 제조된 특정 유리는 열팽창 계수가, 예를 들면 25°C 이상 내지 약 900°C의 온도에 걸쳐서 약 $5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 내지 약 $11 \times 10^{-6}/\text{K}$ 의 범위일 수 있다.

전형적으로, 그리고 바람직하게는, 본 발명에 따라 제조된 유리 및 유리-세라믹의 밀도 (진밀도) (때로는 비중이라고 함)는 전형적으로 이론상 밀도의 70% 이상이다. 보다 바람직하게는, 본 발명에 따라서 제조된 유리 및 유리-세라믹의 밀도 (진밀도)는 이론상 밀도의 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 99.5% 이상, 또는 심지어 100%이다. 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자는 밀도가 이론상 밀도의 85%, 90%, 92%, 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 99.5% 이상, 또는 심지어 100%이다.

본 발명에 따라 제조된 유리 및 유리-세라믹을, 예를 들어 충전제, 강화재, 및(또는) 매트릭스 물질로서 사용하여 제품을 제조할 수 있다. 예를 들면, 본 발명에 따라 제조된 유리 및 유리-세라믹은 복합체(예를 들어, 세라믹, 금속, 또는 중합체 (열경화성 또는 열가소성))에서 강화재로 사용하기에 적합한 입자 및(또는) 섬유의 형태일 수 있다. 입자 및(또는) 섬유는 예를 들어, 매트릭스 물질의 탄성계수, 내열성, 내마모성 및(또는) 강도를 증가시킬 수 있다. 복합체를 제조하는 데 사용되는 입자 및(또는) 섬유의 크기, 형상 및 양은, 예를 들면 특정 매트릭스 물질 및 복합체의 용도에 좌우될 수 있지만, 강화 입자의 크기는 전형적으로 약 0.1 내지 1500 μm , 보다 전형적으로는 1 내지 500 μm , 바람직하게는 2 내지 100 μm 의 범위이다. 중합체 응용을 위한 입자의 양은 전형적으로 약 0.5 중량% 내지 약 75 중량%, 보다 전형적으로는 약 1 중량% 내지 약 50 중량%이다. 열경화성 중합체의 예로는, 폐놀, 멜라민, 우레아 포름알데히드, 아크릴레이트, 에폭시, 우레탄 중합체 등이 포함된다. 열가소성 중합체의 예로는 나일론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리아미드 등이 포함된다.

강화된 중합체 물질 (즉, 중합체에 분산된 본 발명에 따라 제조된 강화 입자)의 사용예로는, 예를 들어 콘크리트, 가구, 바닥, 도로, 목재, 목재-유사 물질, 세라믹 등을 위한 보호 코팅, 뿐만 아니라 미끄럼방지 코팅 및 사출성형된 플라스틱 부속품 및 성분들이 포함된다.

게다가, 본 발명에 따라 제조된 유리 및 유리-세라믹을, 예를 들면 매트릭스 물질로서 사용할 수 있다. 예를 들면, 본 발명에 따라 제조된 유리 및 유리-세라믹을 다이아몬드, 입방계- BN , Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 및 SiC 와 같은 세라믹 물질 등을 위한 결합제로서 사용할 수 있다. 이러한 물질을 포함하는 유용한 제품의 예로는 복합체 기판 코팅, 절삭 공구 삽입물, 연마제 응집체, 및 유리화된 훈과 같은 결합형 연마용품이 포함된다. 본 발명에 따라 제조된 유리 및 유리-세라믹을 예를 들면, 복합체 제품의 탄성계수, 내열성, 내마모성, 및(또는) 강도를 증가시키기 위해 결합제로서 사용할 수 있다.

본 발명에 따라 제조된 연마제 입자는 일반적으로 결정질 세라믹 (예를 들어, 결정질 세라믹 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 99.5 부피% 이상, 또는 심지어 100 부피%)을 포함한다. 또 다른 측면에서, 본 발명은, 다수의 입자의 적어도 일부가 본 발명에 따른 연마제 입자인, 미세한 입자에서부터 조대한 입자까지의 입자 크기 분포를 갖는 다수의 입자를 제공한다. 또 다른 측면에서, 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자의 실시양태는 일반적으로 본 발명에 따라 제조된 유리-세라믹을 포함한다 (예를 들어, 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 99.5 부피% 이상, 또는 심지어 100 부피%).

본 발명에 따라 제조된 연마제 입자는 ANSI(미국 표준 협회), FEPA(유럽 연마재 연합), 및 JIS(일본 산업 규격)와 같은 해당 산업에서 공인한 분급 표준을 이용하는 것을 비롯하여, 당분야에 널리 공지 기술을 사용하여 스크리닝 및 분급될 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자는 넓은 범위의 입자 크기, 전형적으로는 약 0.1 내지 약 5000 μm , 약 1 내지 약 2000 μm , 바람직하게는 약 5 내지 약 1500 μm , 또는 심지어, 특정 실시양태에서, 약 100 내지 약 1500 μm 범위의 크기로 사용할 수 있다.

소정의 입자 크기 분포에서, 조대한 입자에서부터 미세한 입자까지의 입자 크기가 있을 것이다. 연마제 분야에서는 이 범위를 때때로 "조대", "제어" 및 "미세" 분획이라고 지칭한다. 공업상 허용되는 분급 표준에 따라 분급된 연마제 입자는 한계

수치 내에서 입자 크기 분포를 각 공칭 등급으로 특정한다. 이러한 공업상 허용되는 분급 표준에는 미국 표준 협회(ANSI) 표준, 유럽 연마제 연합(FEPA) 표준, 및 일본 산업 규격(JIS) 표준으로 알려져 있는 것들이 포함된다. ANSI 등급 표시(즉, 특정 공칭 등급)에는 ANSI 4, ANSI 6, ANSI 8, ANSI 16, ANSI 24, ANSI 36, ANSI 40, ANSI 50, ANSI 60, ANSI 80, ANSI 100, ANSI 120, ANSI 150, ANSI 180, ANSI 220, ANSI 240, ANSI 280, ANSI 320, ANSI 360, ANSI 400, 및 ANSI 600이 포함된다. FEPA 등급 표시에는 P8, P12, P16, P24, P36, P40, P50, P60, P80, P100, P120, P150, P180, P220, P320, P400, P500, P600, P800, P1000 및 P1200이 포함된다. JIS 등급 표시에는 JIS8, JIS12, JIS16, JIS24, JIS36, JIS46, JIS54, JIS60, JIS80, JIS100, JIS150, JIS180, JIS220, JIS240, JIS280, JIS320, JIS360, JIS400, JIS600, JIS800, JIS1000, JIS1500, JIS2500, JIS4000, JIS6000, JIS8000 및 JIS10,000이 포함된다.

분쇄 및 스크리닝 후에, 전형적으로 여러가지의 상이한 연마제 입자 크기 분포 또는 등급이 있을 것이다. 이러한 여러가지의 등급은 특정한 때에 제조업자 또는 공급업자의 요구에 부응하지 않을 수 있다. 재고를 최소화하기 위해, 수요가 없는 등급을 용융물로 재순환시켜 유리를 형성하는 것이 가능하다. 이러한 재순환은 분쇄 단계 후에 수행될 수 있고, 여기서 입자는 특정 분포로 스크리닝되지 않은 큰 벌크 또는 보다 작은 조각(때로는, "미세한 입자"라고 지칭함)이다.

또 다른 측면에서, 본 발명은 본원에 기술되어 있는 유리 입자 또는 유리를 포함하는 입자들을 열처리하여 본 발명에 따른 유리-세라믹을 포함하는 연마제 입자를 제공하는 단계를 포함하는, 연마제 입자의 제조 방법을 제공한다. 별법으로, 본 발명은 예를 들어, 본원에서 기술되어 있는 유리를 열처리하고, 생성된 열처리한 물질을 분쇄하여 본 발명에 따른 유리-세라믹을 포함하는 연마제 입자를 제공하는 단계를 포함하는, 연마제 입자의 제조 방법을 제공한다. 분쇄하였을 때, 유리는 상당히 결정화된 유리-세라믹 또는 결정질 물질을 분쇄하는 것보다 날카로운 입자를 제공하는 경향이 있다.

또 다른 측면에서, 본 발명은 각각 결합제를 통해 함께 결합되어 있는 본 발명에 따라 제조된 다수의 연마제 입자를 포함하는 연마제 그레인(grain) 응집체를 제공한다. 또 다른 측면에서, 본 발명은 연마제 입자의 적어도 일부가 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자(연마제 입자가 응집된 것 포함)인, 결합제 및 다수의 연마제 입자를 포함하는 연마용품(예를 들어, 코팅형 연마용품, 결합형 연마용품(유리화, 수지, 및 금속 결합형 분쇄 훨, 절단 훨, 마운트 포인트(mounted point) 및 속돌 포함), 부직포형 연마용품, 및 연마 브러쉬)를 제공한다. 이러한 연마용품의 제조 방법 및 연마용품의 사용 방법은 당업자에게 널리 알려져 있다. 게다가, 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자를 연마 화합물(예를 들어, 연마 화합물)의 슬러리, 밀링 매체, 도장전처리(shot blast) 매체, 진동 밀 매체 등과 같은 연마제 입자를 사용하는 연마제 응용에서 사용할 수 있다.

코팅형 연마용품은 일반적으로 백킹, 연마제 입자, 및 연마제 입자를 백킹 상에 고정시키기 위한 1종 이상의 결합제를 포함한다. 백킹은 직물, 중합체 필름, 섬유, 부직 웹, 종이, 이들의 조합물 및 이들을 처리한 형태를 비롯한 임의의 적합한 물질일 수 있다. 적합한 결합제로는 무기 또는 유기 결합제(열 경화성 수지 및 방사선 경화성 수지를 포함)가 포함된다. 연마제 입자는 코팅형 연마용품의 한 층 또는 두 층에 존재할 수 있다.

코팅형 연마용품의 예가 도 1에 도시되어 있다. 도 1을 참조하면, 코팅형 연마용품(1)은 백킹(기판)(2) 및 연마층(3)을 갖는다. 연마층(3)은 메이크 코트(5)(make coat) 및 사이즈 코트(6)(size coat)에 의해 백킹(2)의 주요 표면에 고정된, 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자(4)를 포함한다. 일부 경우에, 슈퍼사이즈 코트(도시되지 않음)(supersize coat)가 사용된다.

결합형 연마용품은 전형적으로 유기, 금속성 또는 유리화 결합제에 의해 함께 고정된 연마제 입자의 형상화된 벌크를 포함한다. 이러한 형상화된 벌크는 예를 들면, 연삭 훨 또는 절단 훨과 같은 훨의 형태일 수 있다. 연삭 훨의 직경은 전형적으로 약 1 cm 내지 1 m 초과이고, 절단 훨의 직경은 약 1 cm 내지 80 cm 초과(보다 전형적으로는 3 cm 내지 약 50 cm)이다. 절단 훨 두께는 전형적으로 약 0.5 mm 내지 약 5 cm, 보다 전형적으로는 약 0.5 mm 내지 약 2 cm이다. 형상화된 벌크 또한 예를 들면, 속돌, 단편, 마운트 포인트, 디스크(예를 들어, 이중 디스크 연삭기) 또는 다른 통상적인 결합형 연마제 형상일 수 있다. 결합형 연마용품은 결합형 연마용품의 총 부피를 기준으로, 전형적으로 약 3-50 부피%의 결합 물질, 약 30 내지 90 부피%의 연마제 입자(또는 연마제 입자 블렌드), 50 부피% 이하의 첨가제(연삭 보조제를 포함함), 및 70 부피% 이하의 공극을 포함한다.

예시용 연삭 훨이 도 2에 도시되어 있다. 도 2를 참조하면, 연삭 훨(10)이 도시되어 있고, 이는 훨로 성형되고 헤브(12) 상에 고정된 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자(11)를 포함한다.

부직포형 연마용품은 전형적으로 구조체 전체에 분포되고 유기 결합제에 의해 그 안에 접착 결합된 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자를 갖는 개방된 공극이 있는 로프티(lofty)한 중합체 필라멘트 구조체를 포함한다. 필라멘트의 예로는 폴리에

스테르 섬유, 폴리아미드 섬유 및 폴리아라미드 섬유가 포함된다. 예시용 부직포형 연마용품이 도 3에 도시되어 있다. 도 3을 참조하면, 전형적인 부직포형 연마용품의 약 100 배 확대한 개략도가 도시되어 있고, 이는 기판으로서 섬유상 매트(50)를 포함하고, 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자(52)가 결합제(54)에 의해 부착되어 있다.

유용한 연마용 브러쉬는 백킹과 함께 다수의 강모 단위를 갖는 것을 포함한다 (예를 들어, 미국 특허 제5,427,595호 (Pihl 등), 미국 특허 제5,443,906호 (Pihl 등), 미국 특허 제5,679,067호 (Johnson 등), 및 미국 특허 제5,903,951호 (Ionta 등)를 참조). 바람직하게는, 이러한 브러쉬는 중합체와 연마제 입자의 혼합물을 사출성형함으로써 제조된다.

연마용품을 제조하기에 적합한 유기 결합제에는 열경화성 유기 중합체가 포함된다. 적합한 열경화성 유기 중합체의 예로는 폐놀 수지, 우레아-포름알데히드 수지, 멜라민-포름알데히드 수지, 우레탄 수지, 아크릴레이트 수지, 폴리에스테르 수지, 펜던트 α,β -불포화 카르보닐기를 갖는 아미노플라스트 수지, 에폭시 수지, 아크릴화된 우레탄, 아크릴화된 에폭시 및 이들의 조합물이 포함된다. 결합제 및(또는) 연마용품은 또한 섬유, 윤활제, 습윤제, 요변성 물질, 계면활성제, 안료, 염료, 대전방지제(예를 들어, 카본 블랙, 바나듐 산화물, 흑연 등), 커플링제(예를 들어, 실란, 티타네이트, 지르코알루미네이트 등), 가소제, 혼탁제 등과 같은 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 임의의 첨가제의 양은 목적하는 성질을 제공하도록 선택된다. 커플링제는 연마제 입자 및(또는) 충전제에 대한 부착을 개선할 수 있다. 결합제 화합물은 열 경화, 방사선 경화될 수 있거나 이들이 조합될 수 있다. 결합제 화합물에 대한 추가 세부사항은 미국 특허 제4,588,419호 (Caul 등), 미국 특허 제4,751,138호 (Tumey 등) 및 미국 특허 제5,436,063호 (Follett 등)에서 찾아볼 수 있다.

유리화 결합형 연마제에 있어서 보다 구체적으로, 비정질 구조를 나타내고 전형적으로 경질인 유리질 결합 물질은 당분야에 널리 알려져 있다. 일부 경우에, 유리질 결합 물질은 결정질 상을 포함한다. 본 발명에 따른 결합형 유리질 연마용품은 훨(절단 훨을 포함함), 속돌, 마운트 포인트 또는 다른 통상적인 결합형 연마제 형상일 수 있다. 특정 실시양태에서, 본 발명에 따른 유리화 결합형 연마용품은 연삭 훨 형태이다.

유리질 결합 물질을 형성하는 데 사용되는 금속 산화물의 예로는 실리카, 실리케이트, 알루미나, 소다, 칼시아, 포타시아, 티타니아, 철 산화물, 아연 산화물, 리튬 산화물, 마그네시아, 보리아, 알루미늄 실리케이트, 보로실리케이트 유리, 리튬 알루미늄 실리케이트, 이들의 조합물 등이 포함된다. 전형적으로, 유리질 결합 물질은 10 내지 100%의 유리 프럿을 포함하는 조성물로부터 형성될 수 있으나, 보다 전형적으로는 상기 조성물은 20 내지 80%의 유리 프럿 또는 30 내지 70%의 유리 프럿을 포함한다. 유리질 결합 물질의 나머지 부분은 프럿이 아닌 물질일 수 있다. 별법으로, 유리질 결합은 프럿이 아닌 물질을 함유하는 조성물로부터 유도될 수 있다. 유리질 결합 물질은 전형적으로 약 700°C 내지 약 1500°C, 통상적으로는 약 800°C 내지 1300°C, 때로는 약 900°C 내지 약 1200°C, 또는 심지어 약 950°C 내지 약 1100°C 범위의 온도에서 성숙된다. 결합이 성숙되는 실제 온도는 예를 들면, 특정 결합 화학에 좌우된다.

특정 실시양태에서, 유리화 결합 물질은 실리카, 알루미나(바람직하게는, 10 중량% 이상의 알루미나) 및 보리아(바람직하게는, 10 중량% 이상의 보리아)를 포함하는 것들을 포함한다. 대부분의 경우에, 유리화 결합 물질은 알칼리 금속 산화물(들)(예를 들어, Na₂O 및 K₂O)(일부 경우에, 10 중량% 이상의 알칼리 금속 산화물(들))을 더 포함한다.

결합제 물질은 또한 전형적으로 미립자 물질 형태로 충전제 물질 또는 연삭 보조제를 함유할 수 있다. 전형적으로, 미립자 물질은 무기 물질이다. 본 발명에 유용한 충전제의 예로는, 금속 탄산염(예를 들어, 칼슘 탄산염(예를 들어, 백악, 방해석, 이회토, 트라버틴(travertine), 대리석 및 석회암), 칼슘 마그네슘 탄산염, 나트륨 탄산염, 마그네슘 탄산염), 실리카(예를 들어, 석영, 유리 비드, 유리 버블 및 유리 섬유), 실리케이트(예를 들어, 활석, 점토, (몬트모릴로나이트) 장석, 운모, 칼슘 실리케이트, 칼슘 메타실레케이트, 나트륨 알루미노실리케이트, 나트륨 실리케이트) 금속 술페이트(예를 들어, 칼슘 술페이트, 바륨 술페이트, 나트륨 술페이트, 알루미늄 나트륨 술페이트, 알루미늄 술페이트), 석고, 질석, 목재분, 알루미늄 삼수화물, 카본 블랙, 금속 산화물(예를 들어, 칼슘 산화물(석회), 알루미늄 산화물, 티탄 이산화물), 및 금속 술페이트(예를 들어, 칼슘 술페이트)가 포함된다.

일반적으로, 연삭 보조제를 첨가하면 연마용품의 유효한 수명이 연장된다. 연삭 보조제는 화학적 및 물리적 연마 공정에 상당한 영향을 미치고, 그 결과 성능을 개선하는 물질이다. 이론에 구애됨이 없이, 연삭 보조제(들)는 (a) 연마제 입자와 연마될 작업편 간의 마찰을 감소시키거나, (b) 연마제 입자가 "캐핑(capping)"되는 것을 방지(즉, 금속 입자가 연마제 입자의 상부에 단접되는 것을 방지)하거나, 적어도 연마제 입자가 캐핑되는 경향을 감소시키거나, (c) 연마제 입자와 작업편 간의 경계면 온도를 감소시키거나, (d) 연삭 힘을 감소시킬 것이라고 생각된다.

연삭 보조제는 많은 다양한 상이한 물질을 포함하고, 무기 또는 유기 기재일 수 있다. 연삭 보조제의 화학적 군의 예로는 왁스, 유기 할라이드 화합물, 할라이드 염 및 금속과 그의 합금이 포함된다. 유기 할라이드 화합물은 전형적으로 연마 도중

파괴되고 할로겐 산 또는 기체상 할라이드 화합물을 방출할 것이다. 이러한 물질의 예로는 테트라클로로나프탈렌, 펜타클로로나프탈렌 및 폴리비닐 염화물과 같은 염소화된 왁스가 포함된다. 할라이드 염의 예로는 나트륨 염화물, 칼륨 크리올라이트, 나트륨 크리올라이드, 암모늄 크리올라이트, 칼륨 테트라플루오로보에이트, 나트륨 테트라플루오로보레이트, 불소화규소, 칼륨 염화물 및 마그네슘 염화물이 포함된다. 금속의 예로는 주석, 납, 비스무트, 코발트, 안티몬, 카드뮴 및 철 티탄이 포함된다. 다른 기타 연삭 보조제로는 황, 유기 황 화합물, 흑연 및 금속 술파이드가 포함된다. 또한, 상이한 연삭 보조제의 조합물을 사용하는 것 또한 본 발명의 범주 내에 포함되고, 일부 경우에는 그 결과 상승적 효과를 초래할 수 있다.

연삭 보조제는 코팅형 연마용품 및 결합형 연마용품에 특히 유용할 수 있다. 코팅형 연마용품에서, 연삭 보조제는 전형적으로 수퍼사이즈 코트에 사용되고, 이는 연마제 입자의 표면 상에 도포된다. 그러나, 때로는 연삭 보조제는 사이즈 코트에 첨가된다. 전형적으로, 코팅형 연마용품에 도입되는 연삭 보조제의 양은 약 50 내지 300 g/m² (바람직하게는, 약 80 내지 160 g/m²)이다. 유리화 결합형 연마용품에서, 연삭 보조제는 전형적으로 제품의 공극 내로 함침된다.

연마용품은 본 발명에 따른 연마제 입자를 100%로 함유하거나, 이러한 연마제 입자의 기타 연마제 입자 및(또는) 희석제 입자와의 블렌드를 함유할 수 있다. 그러나, 연마용품 중의 연마제 입자의 약 2 중량% 이상, 바람직하게는 약 5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 30 내지 100 중량%는 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자이어야 한다. 일부 경우에, 본 발명에 따라서 제조된 연마제 입자는 또다른 연마제 입자 및(또는) 희석제 입자와 5 내지 75 중량%, 약 25 내지 75 중량%, 약 40 내지 60 중량%, 또는 약 50 내지 50 중량% (즉, 동일 중량)의 비율로 블렌딩될 수 있다. 적합한 통상적인 연마제 입자의 예로는 융합된 알루미늄 산화물 (백색 융합 알루미나, 열처리된 알루미늄 산화물 및 갈색 알루미늄 산화물을 포함함), 규소카바이드, 봉소 카바이드, 티탄 카바이드, 다이아몬드, 입방계 봉소 니트라이드, 석류석, 융합 알루미나-지르코니아, 및 졸-겔 유래 연마제 입자 등이 포함된다. 졸-겔 유래 연마제 입자는 시딩(seeding)된 것이거나 또는 그렇지 않은 것일 수 있다. 마찬가지로, 졸-겔 유래 연마제 입자는 무작위로 형상화되거나 막대기 또는 삼각형과 같은 이들과 연관된 형상일 수 있다. 졸-겔 연마제 입자의 예로는 미국 특허 제4,314,827호 (Leitheiser 등), 미국 특허 제4,518,397호 (Leitheiser 등), 미국 특허 제4,623,364호 (Cottringer 등), 미국 특허 제4,744,802호 (Schwabel), 미국 특허 제4,770,671호 (Monroe 등), 미국 특허 제4,881,951호 (Wood 등), 미국 특허 제5,011,508호 (Wald 등), 미국 특허 제5,090,968호 (Pellow), 미국 특허 제5,139,978호 (Wood), 미국 특허 제5,201,916호 (Berg 등), 미국 특허 제5,227,104호 (Bauer), 미국 특허 제5,366,523호 (Rowenhorst 등), 미국 특허 제5,429,647호 (Larmie), 미국 특허 제5,498,269호 (Larmie) 및 미국 특허 제5,551,963호 (Larmie)에 개시되어 있는 것들이 포함된다. 원료로서 알루미나 분말을 사용하여 제조되는 소결된 알루미나 연마제 입자에 대한 추가 세부사항은 또한 예를 들면, 미국 특허 제5,259,147호 (Falz), 미국 특허 제5,593,467호 (Monroe) 및 미국 특허 제5,665,127호 (Moltgen)에서 찾아볼 수 있다. 융합된 연마제 입자에 대한 추가 세부사항은 예를 들면, 미국 특허 제1,161,620호 (Coulter), 미국 특허 제1,192,709호 (Tone), 미국 특허 제1,247,337호 (Saunders 등), 미국 특허 제1,268,533호 (Allen) 및 미국 특허 제2,424,645호 (Baumann 등), 미국 특허 제3,891,408호 (Rowse 등), 미국 특허 제3,781,172호 (Pett 등), 미국 특허 제3,893,826호 (Quinan 등), 미국 특허 제4,126,429호 (Watson), 미국 특허 제4,457,767호 (Poon 등), 미국 특허 제5,023,212호 (Dubots 등), 미국 특허 제5,143,522호 (Gibson 등) 및 미국 특허 제5,336,280호 (Dubots 등)와, 일련 번호 제09/495,978호, 일련 번호 제09/496,422호, 일련 번호 제09/496,638호 및 일련 번호 제09/496,713호 (각각 2000년 2월 2일자로 출원) 및 일련 번호 제09/618,876호, 일련 번호 제09/618,879호, 일련 번호 제09/619,106호, 일련 번호 제09/619,191호, 일련 번호 제09/619,192호, 일련 번호 제09/619,215호, 일련 번호 제09/619,289호, 일련 번호 제09/619,563호, 일련 번호 제09/619,729호, 일련 번호 제09/619,744호 및 일련 번호 제09/620,262호 (각각 2000년 7월 19일자로 출원), 일련 번호 제09/704,843호 (2000년 11월 2일자로 출원) 및 일련 번호 제09/772,730호 (2001년 1월 30일자로 출원)의 미국 출원에서 찾아볼 수 있다. 세라믹 연마제 입자에 대한 추가 세부사항은 예를 들면, 일련 번호 제09/922,526호, 일련 번호 제09/922,527호, 일련 번호 제09/922,528호, 및 일련 번호 제09/922,530호 (2001년 8월 2일자로 출원하고 현재는 포기됨), 일련 번호 제10/211,597호, 일련 번호 제10/211,638호, 일련 번호 제10/211,629호, 일련 번호 제10/211,598호, 일련 번호 제10/211,630호, 일련 번호 제10/211,639호, 일련 번호 제10/211,034호, 일련 번호 제10/211,044호, 일련 번호 제10/211,628호, 일련 번호 제10/211,491호, 일련 번호 제10/211,640호, 및 일련 번호 제10/211,684호 (각각 2002년 8월 2일자로 출원), 및 일련 번호 제10/358,772호, 일련 번호 제10/358,765호, 일련 번호 제10/358,910호, 일련 번호 제10/358,855호 및 일련 번호 제10/358,807호 (2003년 2월 5일자로 출원)의 미국 출원에서 찾아볼 수 있다. 일부 경우에, 연마제 입자의 블렌드는 각 유형의 연마제 입자를 100%로 포함하는 연마용품과 비교하여 개선된 연삭 성능을 나타내는 연마용품이 될 수 있다.

연마제 입자의 블렌드일 경우, 블렌드를 형성하는 연마제 입자의 유형은 동일한 크기일 수 있다. 별법으로, 연마제 입자 유형은 상이한 입자 크기일 수 있다. 예를 들면, 보다 큰 크기의 연마제 입자가 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자이고, 보다 작은 크기의 입자는 또다른 연마제 입자 유형일 수 있다. 반대로, 예를 들면, 보다 작은 크기의 연마제 입자가 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자이고, 보다 큰 크기의 입자는 또다른 연마제 입자 유형일 수 있다.

적합한 희석제 입자의 예로는 대리석, 석고, 부싯돌, 실리카, 철 산화물, 알루미늄 실리케이트, 유리(유리 베블 및 유리 비드를 포함함), 알루미나 베블, 알루미나 비드 및 희석제 응집체가 포함된다. 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자는 또한 연마제 응집체 중에 또는 연마제 응집체와 배합될 수 있다. 연마제 응집체 입자는 전형적으로 다수의 연마제 입자, 결합제 및 임의의 첨가제를 포함한다. 결합제는 유기 및(또는) 무기물일 수 있다. 연마제 응집체는 무작위 형상이거나 이들과 연관된 예정된 형상을 가질 수 있다. 그 형상은 블록, 실린더, 피라미드, 코인, 사각형 등일 수 있다. 연마제 응집체 입자는 전형적으로 입자 크기가 약 100 내지 약 5000 μm , 전형적으로는 약 250 내지 약 2500 μm 의 범위이다. 연마제 응집체 입자에 대한 추가 세부사항은 예를 들면, 미국 특허 제4,311,489호(Kressner), 미국 특허 제4,652,275호(Bloecker 등), 미국 특허 제4,799,939호(Bloecker 등), 미국 특허 제5,549,962호(Holmes 등), 및 미국 특허 제5,975,988호(Christianson), 및 일련 번호 제09/688,444호 및 일련 번호 제09/688,484호, 일련 번호 제09/688,486호(2000년 10월 16일 출원), 및 일련 번호 제09/971,899호, 일련 번호 제09/972,315호, 일련 번호 제09/972,316호(2001년 10월 5일자로 출원)의 미국 출원에서 찾아볼 수 있다.

연마제 입자는 연마용품 중에 균일하게 분포하거나, 또는 연마용품의 선택된 영역 또는 부분에 집중될 수 있다. 예를 들면, 코팅된 연마제에서, 두 층의 연마제 입자가 존재할 수 있다. 제1 층은 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자를 제외한 연마제 입자를 포함하고, 제2(최외부) 층은 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자를 포함한다. 마찬가지로 결합형 연마제에서, 연삭 훈련에 2개의 구분되는 구역들이 존재할 수 있다. 최외부 구역은 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자를 포함하고, 반면 최심부 구역은 그렇지 않을 수 있다. 별법으로, 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자는 결합형 연마용품 전체에 균일하게 분포될 수 있다.

코팅형 연마용품에 대한 추가 세부사항은 예를 들면, 미국 특허 제4,734,104호(Broberg), 미국 특허 제4,737,163호(Larkey), 미국 특허 제5,203,884호(Buchanan 등), 미국 특허 제5,152,917호(Pieper 등), 미국 특허 제5,378,251호(Culler 등), 미국 특허 제5,417,726호(Stout 등), 미국 특허 제5,436,063호(Follett 등), 미국 특허 제5,496,386호(Broberg 등), 미국 특허 제5,609,706호(Benedict 등), 미국 특허 제5,520,711호(Helmin), 미국 특허 제5,954,844호(Law 등), 미국 특허 제5,961,674호(Gagliardi 등) 및 미국 특허 제5,975,988호(Christianson)에서 찾아볼 수 있다. 결합형 연마용품에 대한 추가 세부사항은 예를 들면, 미국 특허 제4,543,107호(Rue), 미국 특허 제4,741,743호(Narayanan 등), 미국 특허 제4,800,685호(Haynes 등), 미국 특허 제4,898,597호(Hay 등), 미국 특허 제4,997,461호(Markhoff-Matheny 등), 미국 특허 제5,037,453호(Narayanan 등), 미국 특허 제5,110,332호(Narayanan 등) 및 미국 특허 제5,863,308호(Qi 등)에서 찾아볼 수 있다. 유리질 결합형 연마제에 대한 추가 세부사항은 예를 들면, 미국 특허 제4,543,107호(Rue), 미국 특허 제4,898,597호(Hay 등), 미국 특허 제4,997,461호(Markhoff-Matheny 등), 미국 특허 제5,094,672호(Giles Jr. 등), 미국 특허 제5,118,326호(Sheldon 등), 미국 특허 제5,131,926호(Sheldon 등), 미국 특허 제5,203,886호(Sheldon 등), 미국 특허 제5,282,875호(Wood 등), 미국 특허 제5,738,696호(Wu 등) 및 미국 특허 제5,863,308호(Qi)에서 찾아볼 수 있다. 부직포형 연마용품에 대한 추가 세부사항은 예를 들면, 미국 특허 제2,958,593호(Hoover 등)에서 찾아볼 수 있다.

본 발명은 본 발명에 따라 제조된 1종 이상의 연마제 입자를 작업편의 표면과 접촉시키는 단계; 1종 이상의 연마제 입자 또는 상기 접촉된 표면을 이동시켜 상기 작업편의 표면의 적어도 일부를 연마제 입자로 연마시키는 단계를 포함하는, 표면의 연마 방법을 제공한다. 본 발명에 따라 제조된 연마제 입자로 연마시키는 방법은 중연삭(snagging)(즉, 고압 고제거율)에서부터 연마(polishing)(예를 들어, 의료용 이식물을 코팅된 연마제 벨트로 연마하는 것)의 범위에 걸치고, 여기서 후자의 것은 전형적으로 보다 미세한 등급(예를 들어, ANSI 220 및 보다 미세함)의 연마제 입자를 사용하여 수행한다. 연마제 입자를 또한 캠 축을 유리화 결합형 훈련에 연삭하는 것과 같은 정밀한 연마 응용에서 사용할 수도 있다. 특정 연마용으로 사용되는 연마제 입자의 크기는 당업자들에게 자명할 것이다.

본 발명에 따라 제조된 연마제 입자로 연마시키는 것은 건식 또는 습식으로 행해질 수 있다. 습식 연마에서, 액체는 옅은 안개부터 완전히 충만한 형태로 도입 또는 공급될 수 있다. 통상적으로 사용되는 액체의 예로는 물, 수용성 오일, 유기 윤활제 및 에멀젼이 포함된다. 액체는 연마와 관련한 열을 감소시키는 역할을 하고(하거나) 윤활제로 작용할 수 있다. 액체는 살균제, 소포제 등과 같은 소량의 첨가제를 함유할 수 있다.

본 발명에 따라 제조된 연마제 입자는 알루미늄 금속, 탄소강, 연강, 공구강, 스테인리스강, 경강, 티탄, 유리, 세라믹, 목재, 목재 유사 물질(예를 들어, 합판 및 파티클 보드), 도료, 도장된 표면, 유기 코팅된 표면 등과 같은 작업편을 연마시키는데 유용할 수 있다. 연마시에 가해지는 힘은 전형적으로 약 1 내지 약 100 킬로그램의 범위이다.

본 발명의 잇점 및 실시양태는 하기 실시예에 의해 보다 자세히 예시되나, 이들 실시예에 열거된 특정 물질 및 양, 뿐만 아니라 다른 조건 및 세부사항은 본 발명을 부당하게 한정하는 것으로 이해되어서는 안된다. 달리 언급하지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량을 기준으로 한다. 달리 언급하지 않는 한, 모든 실시예는 유의한 양의 SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , TeO_2 , As_2O_3 및 V_2O_5 를 함유하지 않는다.

실시예

실시예 1 내지 4

250 mL들이 폴리에틸렌 병 (직경 7.3 cm)에 다양한 분말 (표 1 (하기))에 명시함)과 표 2 (하기)에 일람한 원료원의 혼합물 50 g, 및 이소프로필 알콜 50 g을 충전하였다.

[표 1]

실시예	원료 양, g	성분들의 산화물 당량*, 중량%	실리카 공급원
1	Al_2O_3 : 11.3 Al : 19.3 Y_2O_3 : 11.2 TEOS: 8.1	Al_2O_3 : 78 Y_2O_3 : 18 SiO_2 : 4	테트라에틸 오르토실리케이트 (TEOS)
2	Al_2O_3 : 10.9 Al : 18.5 Y_2O_3 : 10.7 STA: 9.9	Al_2O_3 : 78 Y_2O_3 : 18 SiO_2 : 4	테트라아세트산규소 (STA)
3	Al_2O_3 : 12.6 Al : 21.4 Y_2O_3 : 12.4 DMS: 3.7	Al_2O_3 : 78 Y_2O_3 : 18 SiO_2 : 4	디메틸 실란, 테트라메틸 실록산 말단
4	Al_2O_3 : 12.6 Al : 21.5 Y_2O_3 : 12.5 DMS-H: 3.3	Al_2O_3 : 78 Y_2O_3 : 18 SiO_2 : 4	디메틸 실란, 히드록실 말단

* 즉, AI 금속이 Al_2O_3 로 전환시 산화물의 상대량

[표 2]

원료	공급원
알루미나 (Al_2O_3) 입자	미국 아칸주 보크사이트 소재의 알코아 인더스트리얼 캐미컬즈 (Alcoa Industrial Chemicals)로부터 입수 (상표명 "Al6SG")
알루미늄 (Al) 입자	미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 애사르(Alfa Aesar)로부터 입수
이트륨 산화물 (Y_2O_3) 입자	미국 매사추세츠주 소재의 하. 체. 스타르크 뉴튼(H. C. Stark Newton)으로부터 입수
테트라에틸 오르토실리케이트 (TEOS)	알파 애사르로부터 입수
테트라아세트산규소 (STA)	알파 애사르로부터 입수
디메틸 실란, 테트라메틸 실록산 말단	알파 애사르로부터 입수

디메틸 실란, 하드록실 말단

알파 애사르로부터 입수

생성된 슬러리를 자기 교반 플레이트 상에서 10 분 동안 연속적으로 교반하였다. 슬러리를 교반하면서, 물 5 mL를 적가하였다. 물을 첨가한 후, 슬러리를 30 분 동안 계속 교반하였다. 폴리에틸렌 병을 교반 플레이트로부터 제거하고, 알루미나 밀링 매체 약 200 g (실린더형, 높이 및 직경은 모두 0.635 cm임; 알루미나 99.9%; 미국 콜로라도주 골든 소재의 쿠어스 (Coors)로부터 입수)을 첨가하였다. 폴리에틸렌 병의 내용물을 16 시간 동안 분당 60 회전 (rpm)으로 밀링하였다. 밀링 후에, 밀링 매체를 제거하였으며, 슬러리를 가온 (약 75 °C) 유리 ("파이렉스(PYREX)") 팬에 충으로 붓고, 냉각 및 건조시켰다. 슬러리의 비교적 얇은 물질 층 (즉, 두께가 약 3 mm)과 가온의 팬으로 인해, 슬러리는 5 분 내에 케이크를 형성하였고, 이를 약 30 분간 건조시켰다. 건조된 혼합물을 페인트 브러쉬를 보조로 이용하여 70 메쉬의 스크린 (212 μm의 개구 크기)을 통하여 스크리닝함으로써 연삭하였다.

생성된 스크리닝 입자를 수소/산소 토치 화염에 서서히 (약 0.5 g/분) 공급하여 입자를 용융시켰고, 이들을 19 리터 (5 갤런)들이 실린더형 용기 (직경 30 cm 및 높이 34 cm)의 연속 순환하는 난류의 물 (20 °C)에 직접 옮겨 용융된 소적을 신속히 켄칭하였다. 토치는 미국 펜실베니아주 헬레르타운 소재의 베드레헴 어페러투스 캄파니(Bethlehem Apparatus Co.)로부터 입수한 베드레헴 벤치 버너 PM2D 모델 B였다. 토치를 위한 수소 및 산소 흐름 속도는 하기와 같았다. 내부 고리에 대하여, 수소 흐름 속도는 8 SLPM (standard liters per minute)이었고, 산소 흐름 속도는 3.5 SLPM이었다. 외부 고리에 대하여, 수소 흐름 속도는 23 SLPM이었고, 산소 흐름 속도는 12 SLPM이었다. 화염이 물과 만나는 각도는 약 45°였고, 버너 부터 수면까지의 화염 길이는 약 18 cm였다. 생성된 (켄칭된) 비드를 팬에 수집하고 건조될 때까지 (약 30 분) 전기로 가열하는 로에서 110 °C에서 가열하였다. 비드는 구형이었고 크기에 있어서 수 μm부터 약 250 μm 이하까지 다양하였고 샘플 내에서 다양하게 투명 (즉, 비정질) 및(또는) 불투명 (즉, 결정질)하였다. 비정질 물질 (유리질 물질 포함)은 결정 경계면과 같은 광산란점이 없기 때문에 투명하고, 반면 결정질 입자는 결정 경계면의 광 산란 효과로 인해 불투명하다고 일반적으로 생각된다. 시차 열 분석법 (DTA)에 의해 비정질 및 유리가 확인될 때까지, 투명한 화염-형성된 비드는 단지 비정질인 것으로 생각되었다.

비교예 A

250 mL들이 폴리에틸렌 병 (직경 7.3 cm)에 다양한 분말 (표 3 (하기))에 나타내었으며, 표 4 (하기)에 일람한 원료원을 사용함)의 혼합물 50 g, 이소프로필 알콜 75 g 및 알루미나 밀링 매체 200 g (실린더형, 높이 및 직경은 모두 0.635 cm임; 알루미나 99.9%; 미국 콜로라도주 골든 소재의 쿠어스로부터 입수)을 충전하였다.

[표 3]

실시예	원료 양, g	성분들의 산화물 당량*, 중량%	실리카 공급원
비교예 A	Al ₂ O ₃ : 13.5 Al: 21.4 Y ₂ O ₃ : 12.1 SiO ₂ : 2.8	Al ₂ O ₃ : 85 Y ₂ O ₃ : 18 SiO ₂ : 4	미립자

* 즉, Al 금속이 Al₂O₃로 전환될 때 산화물의 상대량

[표 4]

원료	공급원
알루미나 (Al ₂ O ₃) 입자	알코아 인더스트리얼 케미컬즈로부터 입수, 상표명 "Al6SG"
알루미늄 (Al) 입자	알파 애사르로부터 입수
이트륨 산화물 (Y ₂ O ₃) 입자	미국 매사추세츠주 소재의 하. 체. 스타르크 뉴톤으로부터 입수
실리카 (SiO ₂) 입자	알파 애사르로부터 입수, 입자 크기 -325 메쉬

폴리에틸렌 병의 내용물을 16 시간 동안 분당 60 회전 (rpm)으로 밀링하였다. 밀링 후에, 밀링 매체를 제거하였으며, 슬러리를 가온 (약 75 °C) 유리 ("파이렉스") 팬에 층으로 붓고, 냉각 및 건조시켰다. 슬러리의 비교적 얇은 물질 층 (즉, 두께가 약 3 mm)과 가온의 팬으로 인해, 슬러리는 5 분 내에 케이크를 형성하였고, 이를 약 30 분간 건조시켰다. 건조된 물질을 페인트 브러쉬를 보조로 이용하여 70 메쉬의 스크린 (212 μm 의 개구 크기)을 통하여 스크리닝함으로써 연삭하였다. 생성된 스크리닝 입자는 실시예 1 내지 4에 대해 기재한 바와 같이 화염-형성된 것이었다.

실시예 1 내지 4 및 비교예 A의 상 조성 (유리질/비정질/결정질)을 하기와 같이 시차 열 분석법 (DTA)을 통해 결정하였다. 물질의 대응하는 DTA 결과가 발열성 결정화 사건 (T_x)을 포함한다면 그 물질을 비정질이라고 분류하였다. 동일한 결과가 또한 T_x 보다 낮은 온도에서 흡열성 사건 (T_g)을 포함한다면 그것은 유리상으로 이루어진 것으로 생각되었다. 물질의 DTA 결과가 이러한 사건을 포함하지 않는다면, 결정질 상을 포함하는 것으로 생각되었다.

시차 열 분석법 (DTA)을 하기의 방법을 사용하여 수행하였다. -140+ 170 메쉬의 크기 분획 (즉, 105 μm 의 개구 크기와 90 μm 의 개구 크기 스크린 사이에서 수집된 분획)을 사용하여 (독일 셀브 소재의 네쓰쉬 인스트루먼츠로부터 상표명 "NETZSCH STA 409 DTA/TGA"로 입수한 기구를 사용함) 시차 열 분석법 (DTA)을 수행하였다. 100 μl 들이 Al_2O_3 샘플 홀더에 둔 각 스크리닝된 샘플의 양은 약 400 mg였다. 각 샘플을 정적인 공기 중에서 실온 (약 25 °C)에서부터 1100 °C로 10 °C/분의 속도로 가열하였다.

도 5를 참조하면, 라인 123은 실시예 1 물질에 대하여 플롯한 DTA 데이터이다. 도 4, 라인 123을 참조하면, 라인 123의 하향 곡선에 의해 입증되는 바와 같이, 물질이 약 905 °C의 온도에서 흡열성 사건을 나타냈다. 이 사건은 유리 물질의 유리 전이 (T_g) 때문인 것으로 생각된다. 약 933 °C에서, 라인 123에서의 날카로운 피크에 의해 입증되는 바와 같이 발열성 사건이 관찰되었다. 이 사건은 물질의 결정화 (T_x) 때문인 것으로 생각된다.

실시예 1 내지 4 및 비교예 A에 대한 T_g 및 T_x 값을 하기 표 5에 기록하였다.

[표 5]

실시예	유리 전이 온도, T_g , °C	유리 결정화 온도, T_x , °C	T_x-T_g , °C
1	905	933	28
2	907	937	30
3	909	935	26
4	908	933	25
비교예 A	915	940	25

실시예의 DTA 결과로부터 결정된 바와 같이, 유리 전이 온도와 유리 결정화 온도간의 온도 간격 (T_x-T_g)은 모두 비교예 A의 5 °C 내에 있었다. 이는 각각의 상이한 실리카 공급원의 산화물로의 완전한 전환을 시사하는 것으로 생각된다.

실시예 1 내지 4 및 비교예 A의 유리 비드를 전기로 가열하는 로 (미국 뉴저지주 블룸菲尔드 소재의 CM 퍼니시즈(CM Furnaces)로부터 상표명 "Rapid Temp Furnace"로 입수)에서 1 시간 동안 1350 °C에서 결정화하였다. 분말 X-선 회절법 (XRD)을 사용하여 (X-선 회절기 (미국 뉴저지주 마와 소재의 필립스(Phillips)로부터 상표명 "PHILLIPS XRG 3100"으로 입수)를 1.54050 Å의 구리 K α 1을 조사하면서 사용함), 결정화된 비드에 존재하는 상을 결정하였다.

상은, 결정화된 물질의 XRD 결과에 나타난 피크를 인터내셔널 센터 포 디프랙션 데이터(International Center for Diffraction Data)에 의해 간행된 JCPDS 데이터베이스에서 제공되는 결정질 상의 XRD 패턴과 비교함으로써 결정하였다. 실시예 1 내지 4에서 결정된 생성된 결정질 물질은 비교예 A에서 나타난 것과 유사하였고, $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, 알파 Al_2O_3 및 미량의 Y_2O_3 상으로 구성되었다.

실시예 1의 유리 비드 약 50 g을 직경 5 cm x 두께 1.4 cm의 스테인레스강 호일 용기에서 캡슐화하고 (즉, 용기에 넣고), 진공 하에 밀봉하였다. 이어서, 캡슐화된 비드를 열간 등방압 프레스 (HIP) (미국 오하이오주 콜럼버스 소재의 아메리칸 이소스태틱 프레시즈, 잉크. (American Isostatic Presses, Inc.)로부터 상표명 "IPS EAGLE-6"으로 입수)에 넣었다. HIP 성형은 970 °C의 피크 온도 및 아르곤 가스 약 3000 atm의 압력에서 수행하였다. 먼저 HIP로를 12.3 °C/분으로 970 °C까지 상승시켰다. 온도를 970 °C에서 20 분 동안 유지한 후, 이 온도에서 전원을 끄고, 로를 100 °C까지 냉각시켰다. 아르곤 기체 압력을 65 atm/분의 속도로 인가하였다. 로의 온도가 750 °C가 되었을 때 아르곤 기체 압력이 3000 atm에 도달하였다. 로의 온도가 약 750 °C까지 냉각될 때까지 이 압력을 유지하였다. 압력을 60 atm/분의 속도로 방출시켰다. 생성된, 직경 4 cm 및 두께 1 cm의 디스크를 햄머를 사용하여 약 -30+ 50 폐쉬의 크기 분획 (즉, 600 μm의 개구 크기와 300 μm의 개구 크기 스크린 사이에서 수집된 분획)으로 분쇄하였다. 스크리닝된 유리 입자 (-30+ 50 폐쉬의 크기 분획)의 밀도를 기체 비중계 (미국 조지아주 노크로스 소재의 마이크로메리티克斯(Micromeritics)로부터 상표명 "ACCUPLYC 1330"으로 입수)를 사용하여 측정하였다. 입자의 밀도는 3.97 g/cm³으로 결정되었다.

비교예 A에 기재된 방법을 이용하여 스크리닝된 유리 입자의 시차 열 분석법 (DTA)을 수행하였다. 물질은 약 974 °C의 온도에서 유리 전이 (T_g) (흡열성 사건에 의해 입증됨)를 나타냈다. 물질은 약 1120 °C의 온도에서 결정화 온도 (T_x) (발열성 사건에 의해 입증됨)를 나타냈다. 따라서, 물질은 유착 과정에 따라 비정질인 것으로 결정되었다.

분쇄 및 스크리닝된 유리 입자를 전기로 가열하는 로 (미국 뉴저지주 블룸菲尔드 소재의 CM 퍼니시즈로부터 상표명 "Rapid Temp Furnace"로 입수)에서 1300 °C에서 15 분 동안 결정화하였다. 결정화된 입자 (-30+ 50 폐쉬의 크기 분획)의 밀도를 기체 비중계 ("ACCUPLYC 1330")를 사용하여 측정하였다. 입자의 밀도는 4.11 g/cm³으로 결정되었다.

실시예 1의 상기 결정화된 입자의 평균 경도를 하기와 같이 측정하였다. 재료의 절편을 고정 수지 (미국 일리노이주 레이크 블러프 소재의 뷔홀러로부터 상표명 "TRANSOPTIC POWDER"로 입수)에 고정시킨다. 생성된 수지 실린더는 직경이 약 2.5 cm이고 높이가 약 1.9 cm였다. 고정된 절편은 연마기 (미국 일리노이주 레이크 블러프 소재의 뷔홀러로부터 상표명 "ECOMET 3"로 입수)를 사용하는 통상의 연마 기술을 사용하여 제조하였다. 샘플을 약 3 분간 125 μm 다이아몬드를 포함하는 다이아몬드 휠로 연마하고, 그 후에 45, 30, 15, 9, 3, 및 1 μm의 슬러리로 각각 5 분간 연마하였다. 미세경도는 500 g의 압흔 하중을 이용하는 비커스(Vickers) 압자가 장착된 통상의 미세경도 시험기 (일본 도쿄 소재의 미추도요 코포레이션(Mitutoyo Corporation)으로부터 상표명 "MITUTOYO MVK-VL"으로 입수)를 사용하여 측정하였다. 미세경도는 문헌 [Test Methods for Microhardness of Materials (1991)]의 ASTM 시험 방법 E384에 제시되어 있는 지침에 따라 측정하였다. 상기 결정화된 실시예 1 물질의 평균 미세경도 (20회 측정의 평균치)는 20 GPa였다.

상기 결정화된 실시예 1 물질의 평균 결정 크기는 문헌 ["Standard Test Methods for Determining Average Grain Size"]의 ASTM 표준 E112-96에 따른 선 차단법(line intercept method)에 의해 측정하였다. 경도 측정을 위해 미리 제조한, 고정시키고 연마한 샘플을 금-팔라듐의 박층으로 코팅하고, 제올 셈(JEOL SEM) (모델 JSM 840A)을 이용하여 관찰하였다. 샘플에서 확인되는 미세구조의 전형적인 후방-산란 전자 (BSE) 현미경 사진을 사용하여 하기와 같이 평균 결정 크기를 결정하였다. 현미경 사진을 가로질러 그린 임의 직선의 단위 길이당 교차하는 결정의 갯수 (N_L)를 계수하였다. 평균 결정 크기는 하기 수학식을 이용하여 상기 갯수로부터 결정하였다.

$$\text{평균 결정 크기} = \frac{1.5}{N_L M}$$

상기 식에서, N_L 은 단위 길이당 교차하는 결정의 갯수이고, M은 현미경 사진의 확대비율이다.

선 차단법으로 측정한, 상기 결정화된 실시예 1 물질의 평균 결정 크기는 145 nm였다.

본 발명의 다양한 변형 및 수정은 본 발명의 범주 및 취지로부터 벗어나지 않으면서 당업자들에게 자명할 것이고, 본 발명이 본원에 상술된 예시용 실시양태로 부당하게 제한되지 않는 것으로 이해되어야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

적어도 Al_2O_3 공급원과, 중합체성 SiO_2 공급원 또는 유기금속성 SiO_2 공급원 중 하나 이상인 SiO_2 공급원을 화염 또는 플라즈마 중 하나에 공급하여 용융물을 제공하는 단계; 및

용융물을 냉각시켜 유리를 제공하는 단계를 포함하는,

유리의 총 중량을 기준으로, 35 중량% 이상의 Al_2O_3 및 0.5 내지 10 중량% 범위의 SiO_2 , 및 합계량이 10 중량% 이하인 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 및 V_2O_5 를 포함하는 유리의 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, SiO_2 공급원의 적어도 일부가 중합체성 SiO_2 공급원인 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 중합체성 SiO_2 공급원이 실란, 실리카 줄, 실리카 겔, 실리콘 또는 실리콘 오일 중 1종 이상을 포함하는 것인 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, SiO_2 공급원의 적어도 일부가 유기금속성 SiO_2 공급원인 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 유기금속성 SiO_2 공급원이 알콕시화규소, 아세트산규소, 사염화규소 또는 실리코팅스텐산 중 1종 이상을 포함하는 것인 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 유리가 Y_2O_3 , CeO_2 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , La_2O_3 , Lu_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Tb_2O_3 , Th_4O_7 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , MgO , TiO_2 , Cr_2O_3 , CuO , ZrO_2 , SrO , LiO_2 , NiO , ZrO_2 및 Fe_2O_3 으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 산화물을 더 포함하는 것인 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 유리가 유리의 총 중량을 기준으로, 60 중량% 이상의 Al_2O_3 를 포함하는 것인 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 유리가 유리의 총 중량을 기준으로, 70 중량% 이상의 Al_2O_3 를 포함하는 것인 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 유리가 유리의 총 중량을 기준으로, 80 중량% 이상의 Al_2O_3 를 포함하는 것인 방법.

청구항 10.

제1항에 있어서, 유리를 열처리하여, 유리의 적어도 일부를 결정질 세라믹으로 전환시켜서 유리-세라믹을 제공하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 유리가 Y_2O_3 , CeO_2 , Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Ho_2O_3 , La_2O_3 , Lu_2O_3 , Nd_2O_3 , Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Tb_2O_3 , Th_4O_7 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , MgO , TiO_2 , Cr_2O_3 , CuO , ZrO_2 , SrO , LiO_2 , NiO , ZrO_2 및 Fe_2O_3 으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 산화물을 더 포함하는 것인 방법.

청구항 12.

제10항에 있어서, 유리가 유리의 총 중량을 기준으로, 60 중량% 이상의 Al_2O_3 를 포함하는 것인 방법.

청구항 13.

제10항에 있어서, 유리가 유리의 총 중량을 기준으로, 70 중량% 이상의 Al_2O_3 를 포함하는 것인 방법.

청구항 14.

제10항에 있어서, 유리가 유리의 총 중량을 기준으로, 80 중량% 이상의 Al_2O_3 를 포함하는 것인 방법.

청구항 15.

제1항에 있어서, 유리를 열처리하여, 유리의 적어도 일부를 결정질 세라믹으로 전환시켜서 유리-세라믹 연마제 입자를 제공하는 단계를 더 포함하며, 유리가 유리 입자 형태인 방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 결정 크기가 150 nm 미만인 방법.

청구항 17.

제15항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 밀도가 이론상 밀도의 95% 이상인 방법.

청구항 18.

제15항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 경도가 16 GPa 이상인 방법.

청구항 19.

제15항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 경도가 17 GPa 이상인 방법.

청구항 20.

제15항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 경도가 18 GPa 이상인 방법.

청구항 21.

제15항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 경도가 20 GPa 이상인 방법.

청구항 22.

제15항에 있어서, 연마제 입자를 분급하여 특정 공칭 등급 (specified nominal grade)을 갖는 다수의 연마제 입자를 제공하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 23.

제15항에 있어서, 열처리될 유리 입자가 특정 공칭 등급을 갖는 다수의 입자로서 제공되고, 입자의 적어도 일부가 다수의 유리 입자인 것인 방법.

청구항 24.

제15항에 있어서, 연마제 입자를 연마용품에 도입하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 25.

제1항에 있어서, 유리를 열처리하여, 유리의 적어도 일부를 결정질 세라믹으로 전환시켜서 유리-세라믹을 제공하는 단계, 및 유리-세라믹을 분쇄하여 연마제 입자를 제공하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 26.

제25항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 결정 크기가 150 nm 미만인 방법.

청구항 27.

제25항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 밀도가 이론상 밀도의 95% 이상인 방법.

청구항 28.

제25항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 경도가 16 GPa 이상인 방법.

청구항 29.

제25항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 경도가 17 GPa 이상인 방법.

청구항 30.

제25항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 경도가 18 GPa 이상인 방법.

청구항 31.

제19항에 있어서, 연마제 입자를 분급하여 특정 공칭 등급을 갖는 다수의 연마제 입자를 제공하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 32.

적어도 Al_2O_3 공급원과, 중합체성 SiO_2 공급원 또는 유기금속성 SiO_2 공급원 중 하나 이상인 SiO_2 공급원을 화염 또는 플라즈마 중 하나에 공급하여 용융물을 제공하는 단계;

용융물을 냉각시켜서, 유리의 총 중량을 기준으로, 35 중량% 이상의 Al_2O_3 및 0.5 내지 10 중량% 범위의 SiO_2 , 및 합계량이 10 중량% 이하인 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 및 V_2O_5 를 포함하며 소정의 T_g 를 갖는 유리의 유리 비드를 제공하는 단계;

유리 비드가 유착되어 소정의 형상을 형성하도록, 유리 비드를 상기 T_g 초과로 가열하는 단계; 및

유착된 형상을 냉각시켜 유리 제품을 제공하는 단계를 포함하는, 제품의 제조 방법.

청구항 33.

제32항에 있어서, 유리 제품을 열처리하여, 유리의 적어도 일부를 결정질 세라믹으로 전환시켜서 유리-세라믹 제품을 제공하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 34.

제33항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 결정 크기가 150 nm 미만인 방법.

청구항 35.

제33항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 밀도가 이론상 밀도의 95% 이상인 방법.

청구항 36.

제33항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 경도가 16 GPa 이상인 방법.

청구항 37.

제33항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 경도가 17 GPa 이상인 방법.

청구항 38.

제33항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 경도가 18 GPa 이상인 방법.

청구항 39.

적어도 Al_2O_3 공급원, 및 평균 입자 크기가 5 nm 내지 50 μm 범위이면서 90 중량% 이상이 5 nm 내지 50 μm 범위인 미립자 SiO_2 공급원을 화염 또는 플라즈마 중 하나에 공급하여 용융물을 제공하는 단계;

용융물을 냉각시켜서, 유리의 총 중량을 기준으로, 60 중량% 이상의 Al_2O_3 및 0.5 내지 10 중량% 범위의 SiO_2 , 및 합계량이 10 중량% 이하인 As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , SiO_2 , TeO_2 , 및 V_2O_5 를 포함하며 소정의 T_g 를 갖는 유리의 유리 비드를 제공하는 단계;

유리 비드를 분쇄하여 유리 분말을 제공하는 단계;

유리 분말이 유착되어 일정 형상을 형성하도록, 유리 분말을 상기 T_g 초과로 가열하는 단계; 및

유착된 형상을 냉각시켜 유리 제품을 제공하는 단계를 포함하는, 제품의 제조 방법.

청구항 40.

제39항에 있어서, 미립자 SiO_2 공급원의 95 중량% 이상이 5 nm 내지 50 μm 범위에 있는 것인 방법.

청구항 41.

제39항에 있어서, 미립자 SiO_2 공급원의 평균 입자 크기가 10 nm 내지 20 μm 범위이고, 미립자 SiO_2 공급원의 90 중량% 이상이 10 nm 내지 20 μm 범위에 있는 것인 방법.

청구항 42.

제39항에 있어서, 유리 제품을 열처리하여, 유리의 적어도 일부를 유리-세라믹으로 전환시켜서 유리-세라믹 제품을 제공하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 43.

제42항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 결정 크기가 150 nm 미만인 방법.

청구항 44.

제42항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 밀도가 이론상 밀도의 95% 이상인 방법.

청구항 45.

제42항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 경도가 16 GPa 이상인 방법.

청구항 46.

제42항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 경도가 17 GPa 이상인 방법.

청구항 47.

제42항에 있어서, 유리-세라믹의 평균 경도가 18 GPa 이상인 방법.

청구항 48.

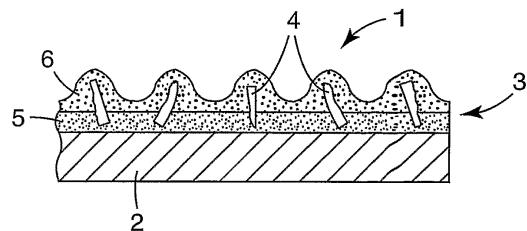
제42항에 있어서, 미립자 SiO_2 공급원의 95 중량% 이상이 5 nm 내지 50 μm 범위에 있는 것인 방법.

청구항 49.

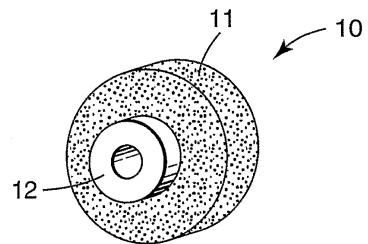
제42항에 있어서, 미립자 SiO_2 공급원의 평균 입자 크기가 10 nm 내지 20 μm 범위이고, 미립자 SiO_2 공급원의 90 중량% 이상이 10 nm 내지 20 μm 범위에 있는 것인 방법.

도면

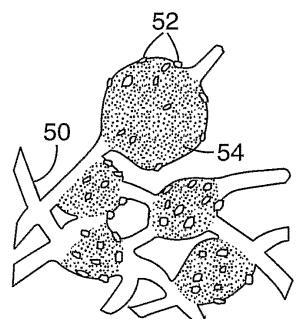
도면1



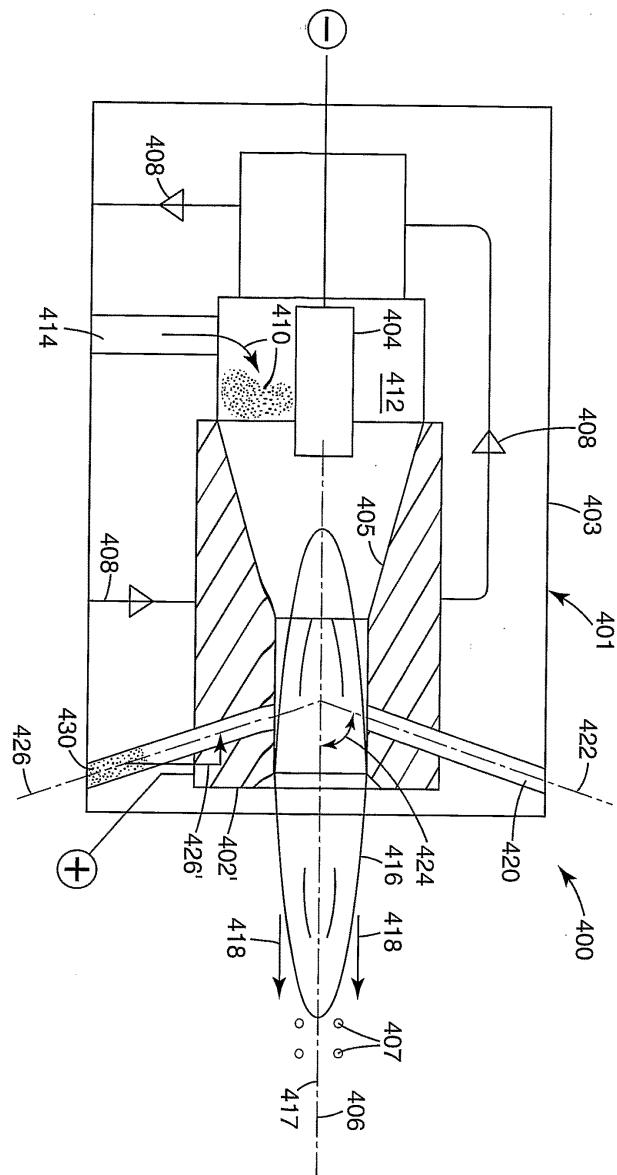
도면2



도면3



도면4



도면5

