



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월11일

(11) 등록번호 10-1543815

(24) 등록일자 2015년08월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/48 (2006.01) *C03B 17/06* (2006.01)
C04B 35/482 (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)
- (21) 출원번호 10-2010-7011408
- (22) 출원일자(국제) 2008년10월21일
 심사청구일자 2013년05월06일
- (85) 번역문제출일자 2010년05월25일
- (65) 공개번호 10-2010-0087338
- (43) 공개일자 2010년08월04일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2008/011989
- (87) 국제공개번호 WO 2009/054951
 국제공개일자 2009년04월30일
- (30) 우선권주장
 61/000,484 2007년10월26일 미국(US)
 61/190,376 2008년08월28일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2008535765 A
 US05407873 A
 US20050012231 A1
 WO2006108945 A1
- (73) 특허권자
 코닝 인코포레이티드
 미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자
- (72) 발명자
 루, 안샤
 미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 필드뷰 드라이브 124
- (74) 대리인
 청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이지민

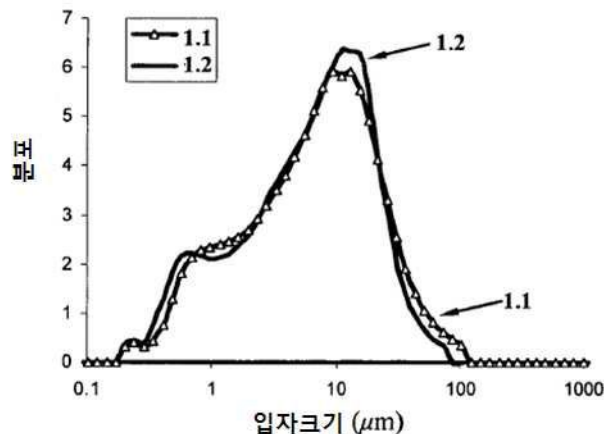
(54) 발명의 명칭 나노-첨가제를 갖는 저-크리프 지르콘 물질 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 지르콘($ZrSiO_4$) 및 하기 함량의 유형 I, 유형 II, 유형 III 소결 첨가제 및 이들의 조합으로부터 선택된

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



소결 첨가제로 필수적으로 이루어진 조성물 및 그 조성물의 제조방법에 관한 것이다:

| | | |
|---------|---------------|---|
| 유형 I: | 0.0 - 0.1 중량% | Fe ₂ O ₃ , SnO ₂ , 산화유리, 및 혼합물 및 이들의 조합으로부터 선택됨 |
| 유형 II: | 0.1 - 0.8 중량% | TiO ₂ , SiO ₂ , WO ₂ , CoO, NiO, NbO, 및 혼합물 및 이들의 조합으로부터 선택됨 |
| 유형 III: | 0.0 - 0.8 중량% | Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ , CaO, MgO, Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , 및 혼합물 및 이들의 조합으로부터 선택됨 |

여기서 상기 소결 첨가제의 함량은 상기 조성물의 총 중량을 기준으로 한 산화물의 중량퍼센트임.

본 발명은 특히 융합 드로우 유리 제조 공정의 이소파이프와 같이, 고온 작업 온도에서 크리프에 저항이 있는 대형 내화구조체를 제조하는데 유용하다.

명세서

청구범위

청구항 1

- (i) 1 내지 15 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 지르콘 분말을 제공하는 단계;
- (ii) 소결 첨가제 또는 소결 첨가제의 전구체를 액상 용액, 액상 분산물 또는 이의 혼합물 형태로 제공하는 단계로서, 상기 소결 첨가제 또는 소결 첨가제의 전구체는 하기 표에 기재된 함량으로 하기 표에 기재된 유형 및 이의 조합으로부터 선택됨;

| 첨가제 유형 | 함량 | 첨가제 대상 (candidates of additive) |
|--------|-------------|--|
| 유형 I | 0.0-0.1 중량% | Fe ₂ O ₃ , SnO ₂ , 유리 또는 이의 혼합물 |
| 유형 II | 0.1-0.4 중량% | TiO ₂ , SiO ₂ , VO ₂ , CoO, NiO, NbO 또는 이의 혼합물 |
| 유형 III | 0.0-0.5 중량% | Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ , CaO, MgO, Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , 또는 이의 혼합물 |

- (iii) 습식 혼합에 의하여 상기 지르콘 입자 상에 상기 소결 첨가제 또는 소결 첨가제의 전구체를 코팅하여 상기 소결 첨가제 또는 소결 첨가제의 전구체가 균일하게 분포된 혼합물을 얻는 단계;
 - (iv) 상기 혼합물을 프레스링(pressing)하여 프리폼(preform)을 얻는 단계; 및
 - (v) 상기 프리폼을 고온(elevated temperature)에서 소결하여 소결된 제품을 얻는 단계;
- 를 포함하는 지르콘 복합물 제품의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (i)에서 상기 지르콘 입자의 평균 입자 크기는 10 μm 이하인 것을 특징으로 하는 지르콘 복합물 제품의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (v)에서 상기 고온은 1400 내지 1800 $^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 지르콘 복합물 제품의 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (i)에서 상기 지르콘 입자의 평균 입자 크기는 적어도 3 μm 인 것을 특징으로 하는 지르콘 복합물 제품의 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (i)에서 상기 지르콘 입자의 평균 입자 크기는 적어도 5 μm 인 것을 특징으로 하는 지르콘 복합물 제품의 제조방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (i)에서 상기 지르콘 입자의 평균 입자 크기는 적어도 7 μm 인 것을 특징으로 하는 지르콘 복합물 제품의 제조방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (i)에서 상기 지르콘 입자의 평균 입자 크기는 적어도 8 μm 인 것을 특징으로 하는 지르콘 복합물 제품의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 지르콘 복합물은 15 체적% 미만의 입계(grain-boundary) 공극율을 갖는 것을 특징으로 하

는 지르콘 복합물 제품의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 지르콘 복합물은 $0.5 \times 10^{-6} \cdot \text{hour}^{-1}$ 미만의 크리프율(creep rate)을 갖는 것을 특징으로 하는 지르콘 복합물 제품의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 유형 II의 소결 첨가제는 TiO_2 인 것을 특징으로 하는 지르콘 복합물 제품의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 소결 첨가제는 Y_2O_3 를 0.2-0.5 중량%의 범위로 포함하는 것을 특징으로 하는 지르콘 복합물 제품의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 소결 첨가제는 단일(sole) 유형 II 첨가제로서 TiO_2 , 그리고 단일(sole) 유형 III 첨가제로 Y_2O_3 를 포함하는 것을 특징으로 하는 지르콘 복합물 제품의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 지르콘 복합물은 소결 첨가제에 의해 결합된 ZrSiO_4 입자(grain)를 포함하며,

여기서, 상기 ZrSiO_4 입자는 1 내지 $15\mu\text{m}$ 의 평균 입자(grain) 사이즈를 갖는 것을 특징으로 하는 지르콘 복합물 제품의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 지르콘 복합물은 유형 I 첨가제를 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 지르콘 복합물 제품의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 소결 첨가제는 나노 입자인 것을 특징으로 하는 지르콘 복합물 제품의 제조방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 출원은 2007년 10월 26일에 출원된 미국 가출원 일련번호 제61/000484호의 우선권 이익을 주장한다.
- [0002] 본 발명은 지르콘 물질, 이를 포함하는 제품 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 본 발명은 소결 첨가제를 포함하는, 낮은 크리프의 소결 지르콘 물질, 이를 포함하는 제품 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명은, 예를 들면 용융 드로우(fusion draw) 유리 제조 공정용 낮은 크리프 지르콘계 이소파이프(zircon-based isopipe)를 제조하는데 유용하다.

배경 기술

- [0003] 고온에서의 사용 기간에 걸쳐 변형이 낮은 고온 저항성 재료를 사용할 것이 요구되는 특수한 경우가 있다. 지르콘($ZrSiO_4$)은 이러한 후보 물질 중 하나이다. 그러나, 지르콘 물질의 변형 저항성은 제조 공정 및 이의 조성에 의존한다. 특정 지르콘 물질은 $1500^\circ C$ 이상의 높은 작업 온도에서 상대적으로 높은 크리프를 갖는 것으로 확인되었다.
- [0004] 예를 들면, 이소파이프(isopipe)는 정밀한 플랫폼 유리를 제조하는데 사용되는 용융 공정에서의 주요 부재이다. 종래의 지르콘 이소파이프는 티타니아, 철 산화물, 유리 성분 등의 몇몇 소결 첨가제를 갖는 지르콘 무기물(상업용 지르콘)로부터 제조된다. 이는 우수한 크리프 저항을 갖는다. 그러나, 대형의 유리 패널을 제조하는데 있어서, 크리프율(creep rate)과 관련된 새그(sag)는 이소파이프의 크기에 비례하며, 이소파이프의 수명은 이소파이프 크기가 증가할수록 상당히 감소하게 된다.
- [0005] 이에 크리프 및/또는 그 변형을 감소시킬 수 있도록, 종래에 다른 재료들이 제안되었다. 그러나, 대형 이소파이프의 경우, 크리프율은 여전히 매우 높다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 소결 과정 동안 재료의 치밀화(densification)를 최대화하고, 사용 과정 중 크리프율을 최소화하기 위하여 지르콘에 소결 첨가제를 사용하는 방법을 기재한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 제1 양태에 따르면, 본 발명은 지르콘($ZrSiO_4$) 및 하기 함량의 유형 I, 유형 II, 유형 III 소결 첨가제 및 이들의 조합으로부터 선택된 소결 첨가제로 필수적으로 이루어진 복합 재료를 제공한다:

| | | |
|---------|---------------|---|
| 유형 I: | 0.0 - 0.1 중량% | Fe_2O_3 , SnO_2 , 산화유리, 및 혼합물 및 이들의 조합으로부터 선택됨 |
| 유형 II: | 0.1 - 0.8 중량% | TiO_2 , SiO_2 , WO_3 , CoO , NiO , NbO , 및 혼합물 및 이들의 조합으로부터 선택됨 |
| 유형 III: | 0.0 - 0.8 중량% | Y_2O_3 , ZrO_2 , CaO , MgO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , 및 혼합물 및 이들의 조합으로부터 선택됨 |

- [0008] 여기서, 상기 소결 첨가제의 함량은 상기 복합 재료의 총 중량을 기준으로 한 산화물의 중량퍼센트이다.
- [0009] 본 발명의 제1 면의 특정 구체예에 따르면, 상기 복합 재료는 15 부피% 미만, 특정 구체예에서는 10 부피% 미만, 다른 특정 구체예에서는 8 부피% 미만의 공극률을 갖는다.
- [0010] 본 발명의 제1 면의 특정 구체예에 따르면, 상기 복합 재료는 $0.5 \times 10^{-6} \cdot \text{hour}^{-1}$ 미만, 특정 구체예에서는 $0.3 \times 10^{-6} \cdot \text{hour}^{-1}$ 미만, 특정 구체예에서는 $0.2 \times 10^{-6} \cdot \text{hour}^{-1}$ 미만의 크리프율을 갖는다.
- [0011] 본 발명의 제1 면의 특정 구체예에 따르면, 상기 복합 재료는 소결 첨가제로 TiO_2 를 포함한다.

- [0012] 본 발명의 제1 면의 특정 구체예에 따르면, 상기 복합 재료는 소결 첨가제로 0.0-0.8 중량% 범위의 Y_2O_3 를 포함한다.
- [0013] 본 발명의 제1 면의 특정 구체예에 따르면, 상기 복합 재료는 단일 유형 III 소결 첨가제로 Y_2O_3 를 포함한다.
- [0014] 본 발명의 제1 면의 특정 구체예에 따르면, 상기 복합 재료는 단일 유형 II 소결 첨가제로 TiO_2 , 그리고 단일 유형 III 소결 첨가제로 Y_2O_3 를 포함한다.
- [0015] 본 발명의 제1 면의 특정 구체예에 따르면, 상기 복합 재료는 소결 첨가제에 의하여 결합된(bonded) $ZrSiO_4$ 입자(grain)를 포함하며, 여기서 상기 $ZrSiO_4$ 입자는 평균 입자(grain) 사이즈가 적어도 $1\mu m$, 특정 구체예에서는 적어도 $3\mu m$, 특정 구체예에서는 적어도 $5\mu m$, 특정 구체예에서는 적어도 $7\mu m$, 특정 구체예에서는 적어도 $8\mu m$ 이다. 특정 구체예에 있어서, $ZrSiO_4$ 입자(grain)는 $10\mu m$ 이하의 평균 입자 사이즈를 가진다. 특정 구체예에서 $ZrSiO_4$ 입자(grain)는 $15\mu m$ 이하의 평균 입자 사이즈를 갖는다.
- [0016] 본 발명의 제1 면의 특정 구체예에 따르면, 상기 복합 재료는 실질적으로 유형 I 소결 첨가제를 함유하지 않는다.
- [0017] 본 발명의 제1 면의 특정 구체예에 따르면, 상기 복합 재료는 $1500^\circ C$ 이하의 용융점을 갖는 유형 I 소결 첨가제를 포함한다.
- [0018] 본 발명의 제1 면의 특정 구체예에 따르면, 상기 복합 재료는 지르콘의 용융점보다 적어도 $100^\circ C$ 낮은 용융점을 갖는 유형 I 소결 첨가제를 포함한다.
- [0019] 본 발명의 제1 면의 특정 구체예에 따르면, 상기 복합 재료는 $1800^\circ C$ 이상의 용융점을 갖는 유형 III 소결 첨가제를 포함한다.
- [0020] 본 발명의 제1 면의 특정 구체예에 따르면, 상기 복합 재료는 지르콘보다 높은 용융점을 갖는 유형 III 소결 첨가제를 포함한다.
- [0021] 본 발명의 제1 면의 특정 구체예에 따르면, 상기 복합 재료는 적어도 하나의 유형 II 소결 첨가제를 포함한다.
- [0022] 본 발명의 제1 면의 특정 구체예에 따르면, 상기 복합 재료는 유형 II 소결 첨가제 및 유형 III 소결 첨가제의 조합을 포함한다.
- [0023] 본 발명의 제2 면에 따르면, 하기의 단계를 포함하는 지르콘 복합물 제품의 제조방법이 제공된다:
- [0024] (i) 평균 입자크기가 적어도 $1\mu m$, 특정 구체예에서는 적어도 $3\mu m$, 특정 구체예에서는 적어도 $5\mu m$, 특정 구체예에서는 적어도 $7\mu m$, 특정 구체예에서는 적어도 $8\mu m$ 를 갖는 지르콘 분말을 제공하는 단계;
- [0025] (ii) 하기의 표에 나타난 유형으로부터 선택된 소결 첨가제 또는 소결 첨가제의 전구체, 및 이들의 조합을 하기의 표에 기재된 함량으로 제공하는 단계;
- [0026] (iii) 상기 지르콘 분말 및 상기 소결 첨가제 또는 상기 소결 첨가제의 전구체를 혼합하여 상기 소결 첨가제가 실질적으로 균일 분포된 혼합물을 얻는 단계;
- [0027] (iv) 상기 혼합물을 프레스싱(pressing)하여 프리폼(preform)을 얻는 단계; 및
- [0028] (v) 상기 프리폼을 고온(elevated temperature)에서 소결하여 소결된 제품을 얻는 단계.
- [0029] 본 발명의 제2 면의 특정 구체예에 따르면, 단계(ii)에서 상기 소결 첨가제 또는 상기 소결 첨가제의 전구체는 액체 용액, 액체 분산액, 또는 이들의 혼합물 형태로 제공된다.
- [0030] 본 발명의 제2 면의 특정 구체예에 따르면, 단계 (iv)에서 상기 프레스싱은 이소프레스싱(isopressing)을 포함한다.
- [0031] 본 발명의 제2 면의 특정 구체예에 따르면, 단계(i)에서 상기 지르콘 입자의 평균 입자 사이즈는 $15\mu m$ 이하이다.
- [0032] 본 발명의 제2 면의 특정 구체예에 따르면, 단계(v)에서 상기 고온은 약 1400 내지 $1800^\circ C$, 특정 구체예에서는 1500 내지 $1600^\circ C$ 이다.
- [0033] 본 발명의 제3 면에 따르면, 본 발명은 앞서 요약 기술되어 있고, 하기에서 상세히 기재되어 있는, 본 발명의

제1 면에 따른 복합 재료로 이루어진, 약 1000℃, 특정 구체예에서는 약 1100℃, 특정 다른 구체예에서는 1200℃, 특정 다른 구체예에서는 1300℃, 특정 다른 구체예에서는 1400℃, 특정 다른 구체예에서는 1500℃ 이상의 고온에서 작동될 수 있는 내화 바디(refractory body)가 제공된다. 본 발명의 제3 면의 특정 구체예에 있어서, 상기 내화 바디는 용융 드로우 공정에서 유리시트를 형성하는데 사용되는 이소파이프이다.

[0034] 본 발명의 1 이상의 구체예는 하기의 이점 중 하나 이상을 갖는다. 유형 II 및 유형 III의 소결 첨가제를 포함시킴에 따라 복합 재료는 고온에서 낮은 크리프율, 우수한 강도, 및 소성 과정에서 낮은 수축을 나타낸다. 따라서, 이와 같은 물질은 고온에서 작동하는 대형 내화 바디(refractory bodies), 예컨대 고-정밀 유리 시트를 제조하기 위한 용융 드로우 기술에서 유용한 이소파이프를 제조하는데 특히 유용하다.

[0035] 본 발명의 추가적인 특징 및 이점을 아래에서 상세히 설명하고자하며, 일부는 본 발명의 상세한 설명로부터 당업자에게 자명하거나, 또는 상세한 설명 및 그 청구항, 그리고 첨부된 도면에 따라 본 발명을 실행함으로써 용이하게 인식될 수 있을 것이다.

[0036] 앞서 기술한 일반적인 설명 및 아래의 상세한 설명은 단지 본 발명의 예시에 불과한 것으로, 청구항 바에 따라 본 발명의 본질 및 특징을 이해시킬 수 있도록 개괄적인 내용 또는 틀을 제공하고자 한 것이다.

[0037] 첨부된 도면은 본 발명의 추가적인 이해를 제공하고자 포함된 것으로, 본 명세서에 포함되어 일 부분을 구성한다.

도면의 간단한 설명

[0038] 첨부된 도면을 설명하면 하기와 같다:

도 1은 본 발명의 특정 구체예에 따른 복합 재료를 제조하는데 사용되는 지르콘 분말의 지르콘 입자 사이즈 분포를 보여주는 도면이고,

도 2a는 소결 첨가제로서 TiO₂를 포함하고, Fe₂O₃는 포함하지 않는, 본 발명의 일 구체예에 따른 복합 재료의 SEM 이미지이고,

도 2b는 소결 첨가제로서 TiO₂ 및 Fe₂O₃를 모두 포함하는, 본 발명의 특정 구체예에 따른 복합 재료의 SEM 이미지이고,

도 3a는 소결 첨가제로서 TiO₂를 포함하고, Y₂O₃는 포함하지 않는, 본 발명의 일 구체예에 따른 복합 재료의 SEM 이미지이고, 그리고

도 3b는 TiO₂ 및 Y₂O₃ 소결 첨가제 모두를 포함하는, 본 발명의 일 구체예에 따른 복합 재료의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 달리 명시하지 않는 한, 성분의 중량 퍼센트, 치수, 및 상세한 설명과 청구항에서 사용된 특정 물성 값을 나타내는 등의 모든 수치는 예컨대 용어 "약"으로 변형될 수 있음을 이해하여야 한다. 또한 상세한 설명 및 청구항에서 사용된 구체적인 수치는 본 발명의 추가적 구현예를 형성하고 있음을 이해하여야 한다. 실시예에 개시된 수치들의 정확성을 확보하고자 노력하였다. 그러나 측정 수치는 그 상대적 측정 기술에서 발견되는 편차에 기인한 특정 오차를 본질적으로 포함할 수 있다.

[0040] 본 발명을 기술하고 청구함에 있어서, 본 명세서에서 사용된 부정관사 "a" 또는 "an"은 "적어도 하나(at least one)"를 의미하는 것으로 달리 명시하지 않는 한, "오직 하나(only one)"로 제한되지 않아야 한다. 따라서, 예를들어 "a sintering additive"에는 내용이 명시하지 않는 한, 2개 이상의 소결 첨가제를 갖는 구현예를 포함한다.

[0041] 본 명세서에서 사용된 구성성분의 "중량%" 또는 "중량 퍼센트" 또는 "중량에 의한 퍼센트"는 달리 명시하지 않는 한, 상기 구성성분이 포함된 조성물 또는 제품의 총 중량을 기준으로 한다. 본 명세서에서 사용된 모든 퍼센트는 달리 나타내지 않는한 중량을 기준으로 한다. 본 발명은 지르콘계 소결 복합 재료 내 소결 첨가제의 기능을 기재하고 있으며, 크리프율을 3-5배까지 낮출 수 있는 최적의 소결 첨가제를 포함하는 조성물을 기재한다.

[0042] 지르콘계 소결 복합 재료 내 소결 첨가제는 2가지 주요 기능을 갖는다: 1) 소결과정에서 치밀화(densification)를 가능하게 하며, 2) 소결 후 고온에서의 크리프 저항을 제공한다. 제1 기능에 기여하는 구성 성분은 제2 기

능에 기여할 수도, 또는 기여하지 않을 수도 있다. 따라서, 본 발명자는 소결 첨가제를 하기의 표 I에서 3가지 유형(유형 I, 유형 II, 및 유형 III)으로 구분하였다:

[0043] [표 I] : 소결 첨가제의 분류

| 소결 첨가제 유형 | 치밀화에 미치는 영향 | 크리프 저항에 미치는 영향 | 크리프 저항에 미치는 영향의 기작 | 물질 |
|-----------|-------------|----------------|------------------------------------|-------------------|
| 유형 I | + | 0 또는 - | 입계 슬라이딩(sliding)을 증가시킴 | 유리; 저 용융점을 갖는 산화물 |
| 유형 II | + | + | 분산 크리프를 낮추거나, 입계 강도 또는 입계 피닝을 증가시킴 | 중 용융점을 갖는 산화물 |
| 유형 III | 0 또는 - | + | 입계 강도 또는 입계 피닝을 증가시킴 | 고 용융점을 갖는 산화물 |

[0044]

[0045]

소결 첨가제의 유형 각각은 최종 소결 재료에 대하여 그 자체의 영향을 갖는다. 유형 I 소결 첨가제를 사용하는 경우, 소결 과정에서 세라믹 입자의 치밀화에 기여할 수 있어 상대적으로 고 밀도를 갖는 소결 재료를 얻을 수 있다. 지르콘은 그 자체로 소결이 잘 이루어지지 않아, 소결 첨가제를 필요로 할 수 있다. 그러나, 유형 I 소결 첨가제는 크리프 저항에 도움을 줄 수 없거나, 심지어 소결체의 크리프 저항을 감소시킬 수 있으므로, 포함된 양이 치밀화 목적에 충분하기만 하다면, 상기 사용된 소결 첨가제의 양은 낮게 유지되어야 한다. 유형 II 소결 첨가제는 크리프 저항 및 치밀화 모두에 기여할 수 있다. 본 소결 첨가제가 원하는 밀도, 충분한 강도 및 원하는 수준의 낮은 크리프를 제공하는 경우, 지르콘에 대하여 단일 소결 첨가제로 사용될 수 있다. 유형 III 소결 첨가제는 일반적으로 치밀화에 긍정적으로 기여를 하지 않기 때문에, 보통은 유형 I 또는 유형 II 소결 첨가제와 조합하여 사용된다. 복수 유형의 다수 소결첨가제를 조합하면 치밀화, 강도 및 크리프 저항의 최적 조합에 도달할 수 있다.

[0046]

따라서 본 발명의 일 면은 지르콘($ZrSiO_4$) 및 하기 소결 첨가제를 필수적으로 구성하는 복합 재료이다. 여기서 하기 표 II에 열거된 소결 첨가제의 함량은 상기 복합재료의 총 중량을 기준으로 한 산화물의 중량 퍼센트로 표현된다:

[0047]

[표 II]

| 소결 첨가제의 유형 | 함량 | 소결 첨가제의 후보 |
|------------|---------------|--|
| 유형 I: | 0.0 - 0.1 중량% | Fe_2O_3 , SnO_2 , 산화유리, 및 혼합물 및 이들의 조합으로부터 선택됨 |
| 유형 II: | 0.1 - 0.8 중량% | TiO_2 , SiO_2 , VO_2 , CoO , NiO , NbO , 등, 및 혼합물 및 이들의 조합으로부터 선택됨 |
| 유형 III: | 0.0 - 0.8 중량% | Y_2O_3 , ZrO_2 , CaO , MgO , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , 등, 및 혼합물 및 이들의 조합으로부터 선택됨 |

[0048]

[0049]

상기 재료가 용융 유리 물질을 취급하는데 사용되는데 사용되는 이소파이프 및/또는 다른 내화 바디에 사용되는 경우, 이는 통상적으로 용융 유리와 직접적으로 접촉되기 때문에, 함유된 소결 첨가제는 용융 유리와 상용성이 있는 것이 바람직하다.

[0050]

소결 첨가제는 이후 소결화하기에 앞서서 지르콘 분말 입자와 혼합되어 혼합물을 얻는다. 소결 첨가제 모두는 바람직하게는 나노입자로서, 산화물 전구체를 용매에 용해시킨 액체 형태 또는 나노 분말(지르콘 분말과 접촉 및 혼합하는 경우)로부터 제조된다. 나노-사이즈의 소결 첨가제는 소결화 및 입계 피닝(grain-boundary pinning) 모두에 가장 효율적인 결과를 제공한다. 바람직한 공정은 나노 입자를 액체에 용해 또는 분산시킨 후, 그 혼합물을 습식 혼합(wet mixing)을 통해 지르콘 입자에 코팅하는 것을 포함한다. 코팅된 지르콘 입자를 분무

건조(spray dry)시켜 분산된 건조 분말을 형성한다. 그린 강도(green strength)을 향상시키기 위하여, 적은 양의 유리 바인더를 건조 지르콘 분말에 첨가할 수도, 첨가하지 않을 수도 있다. 특정 구체예에 있어서, 바인더 첨가는 분무 건조에 앞서, 소결 첨가제로 지르콘을 볼 밀링(ball milling)하는 마지막 단계에서 행하여진다. 특정 구체예에 있어서, 바인더는 미국, 미드랜드 미시간, 다투 케미칼(DOW Chemical) 회사의 메토셀룰로스(methocellulose), 또는 일본의 B1022와 같이 수용성이다. 특정 구체예에서 바인더 성분은 총 무기물 중량에 대하여 0.1-0.5 중량% 범위에 있다. 특정 구체예에서, 메토셀룰로스가 바인더로 사용되고, 다른 구성성분과 혼합되기에 앞서 물에 미리-용해된다. 바인더 Duramax는 약 50% 바인더 로드를 갖는 서스펜션이다. 일 구체예에 있어서, 18000 psi에서 0.5-5분 동안 이소-프레싱하여 그린 바디(green body)가 형성된다.

[0051] 본 발명의 특정 구체예의 특정 이점에는 그 중에서도 다음을 포함한다: (i) 지르콘 내에 적은 양의 소결 첨가제를 사용하여, 총 소결 첨가제는 1% 미만이다; (ii) 입경을 피닝(pinning)하기 위하여 고온 내화성 산화물을 사용함으로써, 상온 및 고온에서 최종 재료를 보다 강하게 하며, 고온 및 낮은 응력에서 입경이 이동할 수 없게 한다; (iii) 지르콘 조성 내 소결 첨가제의 네가티브 영향을 최소화한다; 그리고 (iv) 나노-첨가제는 낮은 농도에서 최대 영향을 제공한다.

[0052] **실시예**

[0053] 이-밀링된(E-milled) 지르콘 분말을 이용하여 본 발명의 조성물을 제조하였다.

[0054] 이-밀링된 지르콘 분말은 3-10 μm의 범위의 D50을 갖는 상업적으로 구입가능한 제품이었다. 도 1은 이-밀링된 7 μm 지르콘 분말의 입자 크기 분포를 보여주는 도면으로, 이 중 D50(즉 50%)는 6 내지 7 μm 사이에서 넓은 입자 크기 분포를 갖고 있다. 1.1 및 1.2에서 사용된 지르콘 분말의 추가적 입자 크기 분포에 대한 내용이 표 III에 제공되어 있다.

[0055] [표 III] 사용된 지르콘 분말의 입자 크기 분포

| 시료 번호 | 10% (μm) | 50% (μm) | 90% (μm) | 표 면 적 (m ² · g ⁻¹) |
|-------|----------|----------|----------|--|
| 1.1 | 0.832 | 6.62 | 24.97 | 2.19 |
| 1.2 | 0.714 | 6.35 | 20.96 | 2.10 |

[0056] 상기 지르콘 분말은 상대적으로 큰 평균 입자 크기(1 μm 이상)를 갖고, 보다 낮은 입계(grain-boundary) 농도를 제공하여, 지르콘 내 입계 크리프(코블 크리프(coble creep))를 감소시킬 수 있다. 코블 크리프는 벌크 지르콘계 소결 복합 재료의 크리프에서 주된 크리프 기작으로 판단된다. 큰 입자 크기 및 넓은 크기 분포 또한 분말 패킹 밀도(즉 탭 밀도(tap density))를 크게 하며, 그 결과 프레싱(pressing)부터 소성(firing) 과정 동안 전체 수축을 최소화한다. 그러나, 큰 입자는 소결 첨가제의 도움 없이는 그 자체로 소결하는데 어려움이 있어, 소결 첨가제가 필요하다.

[0058] 소결 첨가제 유형 I은 지르콘 분말 입자를 결합시키는데 기여한다. 용융점이 낮은 산화물은 이러한 목적을 위해 일반적으로 사용되어 왔다. 산화물은 Fe₂O₃, SnO₂, 유리 등, 그리고 이들의 전구체로부터 선택될 수 있다. 표 IV는 소결 첨가제로 철 산화물 및 TiO₂를 사용한 결과를 보여준다. Fe₂O₃의 전구체를 물에서 미리-용해시킨 후, 티타니아 졸과 혼합시켰다. 이후 상기 콜로이드 분산물을 함께 혼합시키고 볼 밀링 및 분무 건조를 통해 지르콘 분말 상에 코팅시켰다. 분무 건조 후, 분말을 이소-프레싱기를 이용하여 1800 psi에서 0.5-1 분간 프레싱하였다. 그 결과 형성된 그린 바디(green body)를 1580℃에서 48 시간 동안 소결시켜 최종 물질을 얻은 후, 강도, 공극률, 크리프율 등에 대하여 테스트하였다. 그 결과, 철 산화물의 경우 그 공극률이 13.3% 내지 4.5% 또는 이하로 감소되고, 강도는 대기 조건에서 보다 커 우수한 소결 첨가제임을 보여주었다. 그러나 크리프율은 고온에서 높았다. 소결 첨가제로 철 산화물을 사용하면, 크리프율이 이를 사용하지 않는 것과 비교할 때 거의 2배이었다. 따라서 Fe₂O₃은 전형적인 유형 I 소결 첨가제이다.

[0059] 본 발명에 따른 지르콘계 복합 재료에 있어서, 유형 II 소결 첨가제는 2가지 기능을 가지고 있다: 치밀화 및 크리프 저항 개선. 유형 II 소결 첨가제는 TiO₂, SiO₂, VO₂, CoO, NiO, NbO 등의 산화물(또는 그 전구체)로부터 선택될 수 있다. 단일 소결 첨가제로서 TiO₂를 함유하는 일련의 시료물질을 준비하였다. 시료 내 TiO₂ 양을 표 V

에 열거하였다. 시료 물질을 제조하는 공정은 표 IV 나타난 시료와 유사하였다. 나노 첨가제(콜로이드 또는 투명 용액)를 액상으로 지르콘과 미리-혼합시킨 후, 분무건조시켰다. 성형 조건은 18000 psi에서 0.5-1 분이다. 단일 소결 첨가제로 TiO₂를 사용한 결과를 표 V에 나타내었다.

[0060] 티타니아는 지르콘의 치밀화에 있어서 몇몇 이점을 보여주었으나, 철 산화물처럼 강하지는 않았다. 그러나, 타타니아는 표 V에서 나타난 바와 같이 크리프율을 상당히 낮추었다. 티타니아 소결 첨가제를 사용하지 않은 경우, 크리프율은 1.0×10^{-6} /h 이상이었다. 티타니아 소결 첨가제는 매우 낮은 농도(예를 들면, 0.2 중량%)에서조차도 크리프율을 1.0×10^{-6} /h 아래로 낮추었다. 이러한 결과는 티타니아가 지르콘계 소결 복합 재료에 있어서, 유형 II 소결 첨가제임을 의미한다.

[0061] 유형 III 소결 첨가제는 고온 내화성이다. 복합 물질을 형성하는 동안, 치밀화에 실질적으로 기여하지 않는 것으로 판단된다. 바람직하게는 상기 첨가제는 치밀화에 네가티브 영향을 갖지 않는다. 산화물은 Y₂O₃, ZrO₂, Y₂O₃, 안정화된 ZrO₂, CaO, MgO, Cr₂O₃, Al₂O₃, 또는 그 전구체로부터 선택될 수 있다. 소결 첨가제로서 Y₂O₃ 및 TiO₂ 모두를 함유하는 일련의 시료물질을 준비하였다. 시료 내 Y₂O₃ 및 TiO₂의 양을 표 VI에 열거하였다. 사용된 이트리아는 미세한 파우더(D100<10 μ m)이었으며, 티타니아 전구체는 티타늄 이소프로록사이드 및 타타니아 콜로이드 줄이었다. 시료 물질을 제조하는 방법은 표 IV에 나타난 시료와 유사하였다. 물질의 실험한 결과를 표 VI에 나타내었다.

[0062] 이트리아 소결 첨가제를 사용하면, 사용된 티타니아 전구체에 상관없이, 크리프율이 $0.4-0.6 \times 10^{-6}$ /h 범위에서 $0.1-0.3 \times 10^{-6}$ /h 범위로 추가로 감소하였다. 크리프의 감소는 공극률 또는 치밀화의 감소가 원인이 아닌데, 이는 일부 이트리아-함유 시료의 경우 공극률이 보다 높기 때문이다. 이트리아를 이용한 크리프 수치가 보다 낮다는 것은 이트리아와 같은 고온 내화성 산화물이 입계를 피닝(pinning)함으로써 입계를 강화시켜 크리프 저항을 개선시킴을 나타내는 것이다. 이트륨 산화물이 우수한 소결 첨가제가 아니라도, 입계에서의 그 강화는 고온 및 저 응력에서 낮은 크리프를 유지하는 역할을 한다. 이는 이트리아가 본 발명에 따른 지르콘계 소결 복합 재료에 있어서 유형 III 소결 첨가제의 우수한 예임을 증명하는 것이다.

[0063] 도 2a, 2b, 3a 및 3b는 유형 I, 유형 II 및 유형 III 소결 첨가제를 갖는 지르콘계 소결 복합 재료의 미세구조를 보여준다. 이는 소결 첨가제가 밀도(또는 공극률)에 어떻게 영향을 주는지를 보여주는 예들이다. 철 산화물의 경우, 입자 패킹은 철 산화물이 없는 것과 대비하면 더 컸다. 이트륨 산화물의 경우, 입자 패킹에는 변화가 없었고(도 3B), 공극률은 약 13%를 유지하였다. 그러나 이트륨 산화물은 강도 및 크리프에 상당한 영향을 주었다; 강도가 20% 이상 증가하는 동안 크리프율은 0.85×10^{-6} /h에서 0.25×10^{-6} /h로 감소하였다.

[0064] 전반적으로, 3가지 유형의 소결 첨가제는 지르콘계 소결 복합 재료에 각각 다른 방식으로 기여한다. 상기 나노-첨가제를 최적화하면 크리프율을 낮출 수 있고, 가장 낮은 크리프율로 작동하면서 유리 용융 제조시 사용기간을 연장할 수 있는 복합 재료를 제조할 수 있다.

[0065] 당업자에게 본 발명의 범위 및 사상을 이탈함 없이 다양한 변경 및 변형이 가능한 자명하다. 따라서 첨부된 청구항 및 그 등가물의 범위를 만족하는 한, 본 발명은 본 발명의 변형 및 다양성을 포함하는 것으로 의도된다.

[0066] [표 IV]: 철 금속 산화물이 소결화 및 크리프에 미치는 영향

| 실시예 번호 | TiO ₂ 소결 첨가제 | Fe ₂ O ₃ 소결 첨가제 | 크리프율 (x10 ⁻⁶ · hr ⁻¹) | G-밀도 (g · cm ⁻³) | G-공극 (%) | 강도 @ RT (psi) | 코멘트 |
|--------|-------------------------|---------------------------------------|--|--|----------|--|---------------------------------------|
| 1 | 0.4% | 0% | 0.42 | 3.987 | 13.3 | 18151 | 티타니아 소결 첨가제만 사용 |
| 2 | 0.4% | 0.11% | 0.85 | 4.405 | 4.2 | 24430 | 시트레이트 하이드레이드된 철 |
| 3 | 0.4% | 0.22% | 0.81 | 4.395 | 4.5 | 19136 | Fe ₂ O ₃ 퓨마레이트 |
| 4 | 0.4% | 0.19% | 1.31 | 4.472 | 2.8 | 20294 | Fe ₂ O ₃ 옥살레이트 |
| 5 | 0.4% | 0.20% | 0.76 | 4.443 | 3.4 | 21477 | Fe ₂ O ₃ 글루코네이트 |
| 코멘트 | 티타니아 졸 전구체 | 다른 철 산화물 전구체 | Fe ₂ O ₃ 소결 첨가제가 크리프율을 증가함 | Fe ₂ O ₃ 가 소결을 상당히 개선시킴; 낮은 공극 | | Fe ₂ O ₃ 강도를 증가함 | |

[0067]

[0068] [표 V] 티타니아의 소결 및 크리프에 미치는 영향

| 실시예 번호 | TiO ₂ (%) | 크리프율 (x10 ⁻⁶ · hr ⁻¹) | G-밀도 (g · cm ⁻³) | G-공극 (%) | 강도 @ RT (psi) | 소결 첨가제 원 |
|--------|----------------------|--|-----------------------------------|----------|-----------------------------------|------------|
| 6 | 0.0 | 1.260 | 3.924 | 14.7 | 17953 | 소결 첨가제 없음 |
| 7 | 0.2 | 0.527 | 4.052 | 11.9 | 16314 | Ti-이소프로폭시드 |
| 8 | 0.2 | 0.706 | 3.936 | 14.4 | 18452 | 티타니아 졸 |
| 9 | 0.3 | 0.748 | 4.047 | 12.0 | 20389 | 티타니아 졸 |
| 10 | 0.4 | 0.422 | 3.987 | 13.3 | 18151 | 티타니아 졸 |
| 11 | 0.4 | 0.505 | 4.096 | 11.0 | 18703 | Ti-이소프로폭시드 |
| 12 | 0.4 | 0.588 | 4.163 | 9.5 | 19029 | 티조르 |
| 코멘트 | | TiO ₂ 소결 첨가제가 크리프율을 낮춤 | TiO ₂ 가 소결화에 일부 영향을 미침 | | TiO ₂ 가 강도에 미치는 영향이 작음 | |

[0069]

[0070]

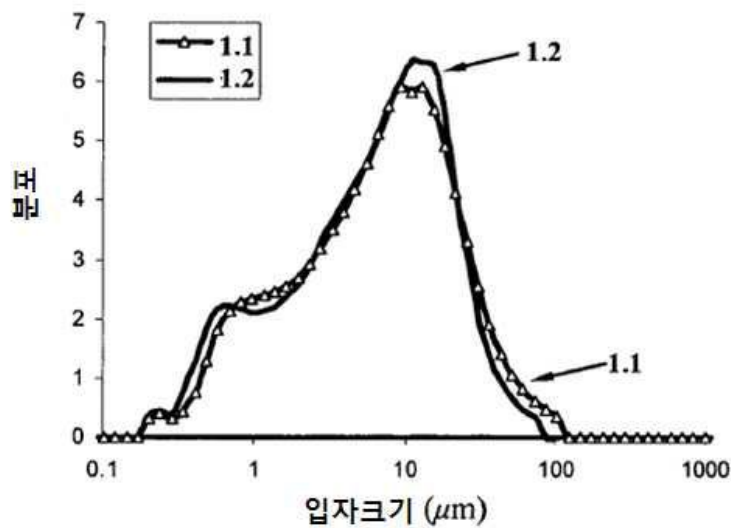
[표 VI] 이트리아의 소결 및 크리프에 미치는 영향

| 실시예 번호 | TiO ₂ 소결 첨 가제 (%) | Y ₂ O ₃ 소결 첨가제 (%) | 크리프율 (x10 ⁻⁶ · hr ⁻¹) | G-밀도 (g · cm ⁻³) | G-공극 (%) | 강도 @ RT (psi) | 티타니아 전구체 |
|-----------|---------------------------------|---|--|---|-------------|------------------|-------------|
| 13 | 0.2 | 0 | 0.527 | 4.052 | 11.9 | 16314 | Ti-이소프로록사이드 |
| 14 | 0.4 | 0 | 0.505 | 4.096 | 11.0 | 18703 | Ti-이소프로록사이드 |
| 15 | 0.2 | 0.2 | 0.333 | 3.931 | 14.6 | 21359 | Ti-이소프로록사이드 |
| 16 | 0.4 | 0.4 | 0.227 | 4.084 | 11.2 | 18745 | Ti-이소프로록사이드 |
| 17 | 0.8 | 0.8 | 0.192 | 3.939 | 14.4 | 17064 | Ti-이소프로록사이드 |
| 18 | 0.4 | 0 | 0.422 | 3.987 | 13.3 | 18151 | 티타니아 졸 |
| 19 | 0.2 | 0.2 | 0.253 | 3.988 | 13.3 | 21563 | 티타니아 졸 |
| 20 | 0.4 | 0.4 | 0.280 | 4.132 | 10.2 | 23199 | 티타니아 졸 |
| 21 | 0.8 | 0.8 | 0.308 | 4.123 | 10.4 | 19823 | 티타니아 졸 |
| 22 | 0.4 | 0.8 | 0.205 | 4.140 | 10.0 | 18418 | 티타니아 졸 |
| 코멘트 | 다른 티타니아 전구체 | 이트리아 분말 | Y ₂ O ₃ 소결 첨 가제가 크리 프율을 낮춤 | Y ₂ O ₃ 가 소결화에 미치 는 영향이 작음 | | | |

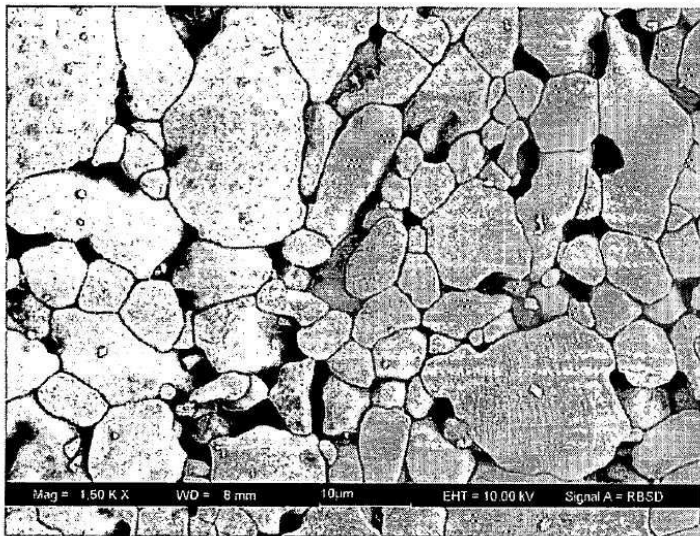
[0071]

도면

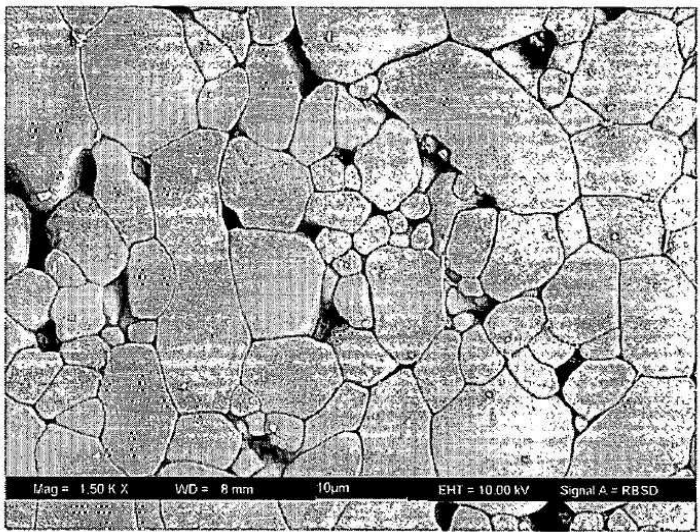
도면1



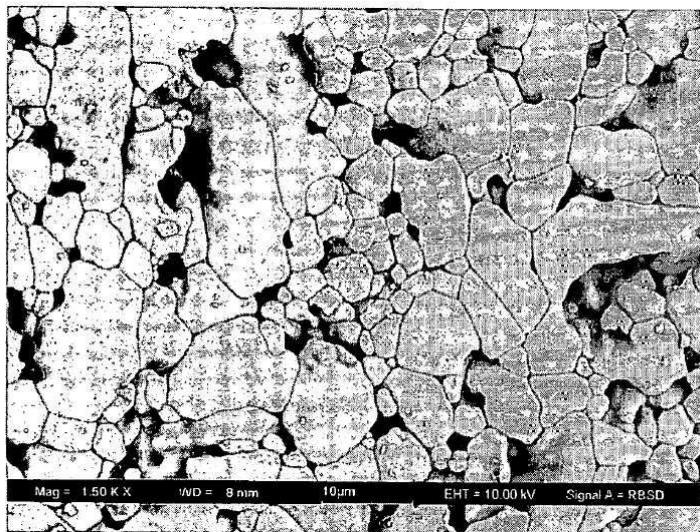
도면2a



도면2b



도면3a



도면3b

