



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월26일

(11) 등록번호 10-1572282

(24) 등록일자 2015년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C04B 41/00 (2006.01) C04B 35/42 (2006.01)

C04B 35/47 (2006.01) C04B 35/64 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7012537

(22) 출원일자(국제) 2008년11월14일

심사청구일자 2013년11월14일

(85) 번역문제출일자 2010년06월07일

(65) 공개번호 10-2010-0125221

(43) 공개일자 2010년11월30일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/083606

(87) 국제공개번호 WO 2009/102360

국제공개일자 2009년08월20일

(30) 우선권주장

61/003,272 2007년11월15일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP평성05117063 A

JP평성06256073 A

JP평성11228139 A

JP2006027971 A

(73) 특허권자

리트거즈, 더스테이트유니버시티오브뉴저지

미국 뉴저지 08909 뉴 브룬스위크 서머셋 스트리트 올드 퀸스

(72) 발명자

리만, 리차드, 이.

미국 뉴저지 08502, 벨 미드, 먼로 애버뉴 10

아타칸, 바히트

미국 뉴저지 08540, 웨스트 원저, 아파트먼트 11, 트리니티 코트 309

(74) 대리인

제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 21 항

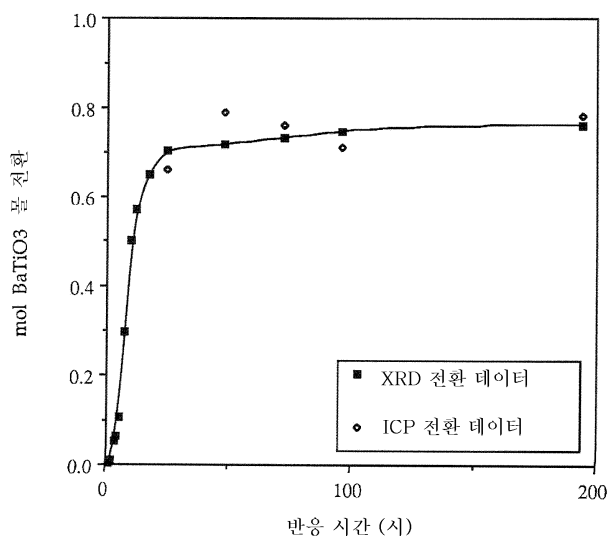
심사관 : 이상미

(54) 발명의 명칭 세라믹 물질의 열수 액상 소결 방법 및 이로부터 유도된 제품

(57) 요약

(i) 간극 공간(interstitial space)을 갖고 적어도 제1 반응물을 포함하는 다공성 매트릭스를 제공하고; (ii) 다공성 매트릭스를 적어도 제2 반응물을 포함하는 침윤 매질과 접촉시키며; (iii) 적어도 제1 반응물과 적어도 제2 반응물 간의 반응을 촉진하여 적어도 제1 생성물을 제공하는 조건하에서 침윤 매질을 다공성 매트릭스 간극 공간의 적어도 일부분에 침윤시키고; (iv) 적어도 제1 생성물을 형성시켜 다공성 매트릭스 간극 공간의 적어도 일부분을 충전하도록 하여 티탄산바륨을 포함하지 않는 단일체를 생성하는 단계를 포함하는, 다공성 매트릭스로부터 단일체(monolithic body)를 제조하는 방법이 제공된다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

(i) 간극 공간(interstitial space)을 갖고 적어도 제1 반응물을 포함하는 다공성 매트릭스를 제공하는 단계;
 (ii) 다공성 매트릭스를, 적어도 제2 반응물을 포함하는 침윤 매질(infiltrating medium)과 접촉시키는 단계;
 (iii) 250℃ 미만의 반응 온도를 포함하고 적어도 제1 반응물과 적어도 제2 반응물 간의 반응을 촉진하여 티탄 산바탕을 포함하지 않는 적어도 제1 생성물을 제공하는 조건하에서, 침윤 매질을 다공성 매트릭스의 간극 공간의 적어도 일부분에 침윤시키는 단계; 및
 (iv) 적어도 제1 생성물을 형성시켜 다공성 매트릭스의 간극 공간의 적어도 일부분을 충전하도록 함으로써 단일체(monolithic body)를 생성하는 단계

를 포함하며, 이때 상기 단계 (iv)가 상기 단일체를 숙성(aging)시키는 것을 추가로 포함하는, 다공성 매트릭스로부터 단일체를 제조하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

제1 반응물이 금속 산화물, 금속 수산화물, 금속 황산염, 금속 불화물, 금속 티탄산염 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

다공성 매트릭스가, 가열시 분해되는 불활성 충전 물질을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

제2 반응물이 옥살산염, 탄산염, 황산염, 인산염, 시트르산염, 금속 이온, 금속 염들의 혼합물 또는 이들의 조합을 포함하는, 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

침윤 매질이 비-수성 용액인, 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

제1 생성물이 이온 부가, 이온 치환, 불균일화(disproportionation), 침전 또는 이들의 조합에 의해 형성되는, 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

단계 (ii) 내지 (iv)를 적어도 1회 반복하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 8

(i) 간극 공간을 갖고 적어도 제1 반응물을 포함하는 다공성 매트릭스를 제공하는 단계;

- (ii) 다공성 매트릭스를, 적어도 제2 반응물을 포함하는 침윤 매질과 접촉시키는 단계;
 - (iii) 250℃ 미만의 반응 온도 및 70000 psi 미만의 반응 압력을 포함하고 적어도 제1 반응물과 적어도 제2 반응물 간의 반응을 촉진하여 적어도 제1 생성물을 제공하는 조건하에서, 침윤 매질을 다공성 매트릭스의 간극 공간의 적어도 상당한 부분에 침윤시키는 단계; 및
 - (iv) 적어도 제1 생성물을 형성시켜 다공성 매트릭스의 간극 공간의 적어도 상당한 부분을 충전시킴으로써 비-티탄산바륨 소결 세라믹을 생성하는 단계
- 를 포함하는, 비-티탄산바륨 소결 세라믹의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
다공성 매트릭스가 금속 산화물을 포함하는, 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,
제2 반응물이 적어도 한 유형의 금속의 염을 포함하는, 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서,
단계 (iv)에서의 반응물이 이온 부가, 이온 치환, 불균일화, 침전 또는 이들의 조합에 의해 형성되는, 방법.

청구항 12

- (i) 물부피를 갖는 다공성 매트릭스를 제공하는 단계;
 - (ii) 다공성 매트릭스의 적어도 일부분을, 반응물을 포함하는 침윤 매질에 침지시키는 단계; 및
 - (iii) 250℃ 미만의 반응 온도에서 반응물의 적어도 일부분을 매트릭스의 적어도 일부분과 반응시켜 상호접속된 마이크로구조를 갖는 조성물을 제공함으로써 물부피를 갖는 생성물을 형성하는 단계
- 를 포함하며, 이때 단계 (iii) 전의 매트릭스의 물부피가 단계 (iii) 후의 생성물의 물부피보다 적은, 조성물의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,
고체 매트릭스가 침윤 매질에 쉽게 용해되지 않는, 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,
매트릭스가 불활성 충전 물질을 포함하는, 방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,
생성물이 다공성 매트릭스와 동일한 네트(net) 형태를 갖는, 방법.

청구항 16

- (i) 간극 공간을 갖고 적어도 제1 반응물을 포함하는 다공성 매트릭스를 제공하는 단계;
- (ii) 다공성 매트릭스를, 적어도 제2 반응물을 포함하는 침윤 매질과 접촉시키는 단계;
- (iii) 250℃ 미만의 반응 온도를 포함하고 적어도 제1 반응물과 적어도 제2 반응물 간의 반응을 촉진하여 티탄

산바륨을 포함하지 않는 적어도 제1 생성물을 제공하는 조건하에서, 침윤 매질을 다공성 매트릭스의 간극 공간의 적어도 일부분에 침윤시키는 단계; 및

(iv) 적어도 제1 생성물을 형성시켜 다공성 매트릭스의 간극 공간의 적어도 일부분을 충전하도록 함으로써 단일체를 생성하되, 상기 단일체가 오스트발트 숙성(Ostwald ripening)에 의해 생성되는 단계

를 포함하는, 다공성 매트릭스로부터 단일체를 제조하는 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

단일체의 잔존 다공성이 15 부피% 이하인, 방법.

청구항 18

(i) 물부피를 갖는 다공성 매트릭스를 제공하는 단계;

(ii) 다공성 매트릭스의 적어도 일부분을, 반응물을 포함하는 침윤 매질에 침지시키는 단계; 및

(iii) 250℃ 미만의 반응 온도에서 반응물의 적어도 일부분을 상기 매트릭스의 적어도 일부분과 반응시켜 상호 접촉된 마이크로구조를 갖는 조성물을 제공함으로써 물부피를 갖는 생성물을 형성하는 단계

를 포함하며, 이때 단계 (iii) 전의 매트릭스의 물부피가 단계 (iii) 후의 생성물의 물부피보다 큰, 조성물의 제조 방법.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

고체 매트릭스가 침윤 매질에 쉽게 용해되지 않는, 방법.

청구항 20

제 18 항에 있어서,

매트릭스가 불활성 충전 물질을 포함하는, 방법.

청구항 21

제 18 항에 있어서,

생성물이 다공성 매트릭스와 동일한 네트워크 형태를 갖는, 방법.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

관련 출원

[0002]

본 출원은 그의 전체내용이 본 원에 참고로 포함되는, 2007년 11월 15일 출원된 미국 가특허출원 제61/003,272호를 우선권으로 주장한다.

배경 기술

[0003]

배경

[0004]

다성분 세라믹 또는 세라믹 복합물을 제조하는데 이전에 알려진 다수의 침윤 방법이 이용되고 있다. 이러한 방법에는 (1) 금속-매트릭스 침윤, (2) 용융 가공, (3) 화학증착 침윤(CVI), (4) 질화, (5) 화학적으로 결합된 세라믹 가공 및 (6) 세라믹 경화 침윤이 포함된다. 이들 여섯가지 방법 모두가 다공성 섬유 또는 사전 성형된 세라믹 미립자 매트릭스 또는 예비성형물을 침윤시키는데 이용될 수 있다. 그러나, 이들 방법에서는 소결된 생성물의 형태가 초기 예비성형물 형태와 실질적으로 달라지지 않도록 하기 위해, 각 공정 개시시에 초기 섬유 또는 예비성형물의 다공성을 최소화하는 것이 요구되는 경우가 종종 있다.

[0005]

또한, 기존의 방법들은 보통 세라믹 화합물의 충전제 또는 예비성형물, 예컨대 휘스커(whisker), 섬유 또는 미립자를 성형하고, 액체 또는 용융 침윤제 또는 가스로 상기 세라믹 충전제의 콤팩트 또는 베드를 침윤(CVI)시키는 단계를 포함하는 다단계 가공 방법을 필요로 한다. 세라믹 체(body) 또는 베드(bed)는 침윤제에 의해 충분히 습윤될 수 있어야 하고, 상호접속된 개방 다공성의 특정 부분에서 모세관 현상으로 침윤이 일어날 수 있어야 한다. 침윤제는 충전제의 콤팩트 또는 베드를 침윤시키기에 충분한 유동성을 가지도록 높은 온도 및/또는 압력에서 수회 가열되거나 용융될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006]

따라서, 비교적 온화한 온도 및 압력 조건에서 수행될 수 있는 소결 공정이 요망된다. 바람직하게, 이러한 공정은 비용이 저렴하고, 다용도이며, 다양한 물질, 시약, 목적으로 하는 최종 제품의 형태 및 크기를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0007]

발명의 개요

[0008]

본 발명의 일 구체예에 있어서, (i) 간극 공간(interstitial space)을 갖고 적어도 제1 반응물을 포함하는 다공성 매트릭스를 제공하고; (ii) 다공성 매트릭스를 적어도 제2 반응물을 포함하는 침윤 매질과 접촉시키며; (iii) 적어도 제1 반응물과 적어도 제2 반응물 간의 반응을 촉진하여 티탄산바륨(BaTiO_3)을 포함하지 않는 적어도 제1 생성물을 제공하는 조건하에서 침윤 매질을 다공성 매트릭스 간극 공간의 적어도 일부분에 침윤시키고; (iv) 적어도 제1 생성물을 형성시켜 다공성 매트릭스 간극 공간의 적어도 일부분을 충전하도록 함으로써 단일체를 생성하는 단계를 포함하는, 다공성 매트릭스로부터 단일체(monolithic body)를 제조하는 방법이 제공된다.

[0009]

또 다른 구체예는 (i) 간극 공간을 갖고 적어도 제1 반응물을 포함하는 다공성 매트릭스를 제공하고; (ii) 다공성 매트릭스를 적어도 제2 반응물을 포함하는 침윤 매질과 접촉시키며; (iii) 약 1000 °C 미만의 반응 온도 및 약 70000 psi 미만의 반응 압력을 포함하고 적어도 제1 반응물과 적어도 제2 반응물 간의 반응을 촉진하여 적어도 제1 생성물을 제공하는 조건하에서 침윤 매질을 다공성 매트릭스 간극 공간의 적어도 실질적인 부분에 침윤시키고; (iv) 적어도 제1 생성물을 형성시켜 다공성 매트릭스 간극 공간의 적어도 실질적인 부분을 충전하도록 하여 비-티탄산바륨 소결 세라믹을 제공하는 것을 포함하여, 비-티탄산바륨 소결 세라믹을 제조하는 방법을 제공한다.

[0010]

일 구체예로, 다공성 매트릭스의 적어도 한 성분을 액체에 의해 수반되는 적어도 제1 반응물과 반응시켜 적어도 제1 생성물을 제공하되, 반응동안 다공성 매트릭스의 나머지가 액체로부터 적어도 제1 생성물의 형성을 촉진하도록 하는 스캐폴드(scaffold)로 작용하여 열수 액상 소결 조성물을 생성하는 단계를 포함하는, 열수 액상 소결 공정으로 제조된 조성물이 제공된다.

[0011]

또 다른 구체예는 (i) 물부피를 갖는 다공성 매트릭스를 제공하고; (ii) 다공성 매트릭스의 적어도 일부분을 반응물을 포함하는 용매에 침지시키며; (iii) 반응물의 적어도 일부분을 매트릭스의 적어도 일부분과 반응시켜 생성물을 형성하는 단계를 포함하여, 조성물을 제조하는 방법을 제공하며, 여기에서, 생성물은 물부피를 가지며, 단계 (iii) 전의 매트릭스 물부피는 단계 (iii) 후의 매트릭스 물부피와 실질적으로 동일하다. 또 다른 구체예에 있어서, 매트릭스와 생성물 간의 물부피는 상이할 수 있으며, 증가 또는 감소될 수 있다.

[0012]

또 다른 구체예는 고체 매트릭스와 동일한 형태를 유지하는 소결된 다성분 세라믹 생성물을 형성하기 위해 고체 매트릭스 또는 침윤 매질의 성분을 조작하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다. 추가의 일구체예에 있어서, 전

체 크기 또는 부피가 또한 고체 매트릭스(또는 "그린 콤팩트(green compact)")에서 세라믹 생성물로 진행되는 동안 실질적으로 유지된다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 일 구체예로 이온 부가 반응에 있어서, 매트릭스가 생성물로 부분 물 전환되는 것을 침윤 시간의 함수로 도시한 전형적인 그래프를 나타낸다.

도 2는 일 구체예로 침윤 전, 및 반응이 90 °C의 반응 온도에서 1 내지 72 시간동안 진행된 후 콤팩트에 대해 측정된 벌크 밀도 및 겉보기 밀도의 전형적인 그래프를 나타낸다.

도 3은 일 구체예로 다양한 침윤 시간에서 조사된 각종 콤팩트에 존재하는 기공 크기 및 누적 기공 부피의 그래프를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 발명의 상세한 설명

[0015] 본 원에 인용된 모든 문헌들은 그의 전체가 참고로 포함된다.

[0016] 열수 액상 소결에 대한 일반적인 조건

[0017] 열수 액상 소결(HLPS)의 바람직한 구체예에 있어서, 인접 간극 기공을 갖는 "그린(green)" 또는 부분 소결된 다공성 고체 매트릭스는 액상 침윤 매질의 작용에 의해 소결 세라믹으로 변환될 수 있다. HLPS는 비교적 온화한 조건하에서 수행될 수 있으며, 보통 기능성 오토클레이브에서 겪게 되는 온도 및 압력을 초과하지 않는다. HLPS는 광범위 온도 및 압력에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 일부 구체예에 있어서, HLPS 조건은 약 2000 °C 미만, 예컨대 약 1000°C 미만, 예컨대 약 500 °C 미만, 예컨대 약 200°C 미만, 예컨대 약 100°C 미만, 예컨대 약 50°C 미만, 예컨대 실온의 온도를 포함한다. 반응 압력은 약 100000 psi 미만, 예컨대 70000 psi 미만, 예컨대 약 50000 psi 미만, 예컨대 약 10000 psi 미만, 예컨대 약 5000 psi 미만, 예컨대 약 1000 psi 미만, 예컨대 약 500 psi 미만, 예컨대 약 100 psi 미만, 예컨대 약 50 psi 미만, 예컨대 약 10 psi 미만일 수 있다. 일 구체예에 있어서, 열수 소결 공정은 약 80 °C 내지 약 180 °C 범위의 온도 및 약 1 내지 약 3 기압의 범위(1 기압은 약 15 psi임)에서 수행될 수 있다.

[0018] 이론상, 침윤 종과 열수 반응하여 상이한 물질을 제공할 수 있는 임의의 출발 물질이 열수적으로 소결된 생성물을 제조하는데 이용될 수 있다. 따라서, 의도하는 최종 용도에 따라 다양한 출발 물질이 선택되어, 소정 형태 및 크기를 가지는 다공성 고체 매트릭스로 성형된 후, 소결된 최종 제품으로 변환시키기 위한 본 발명의 방법의 단계에 적용될 수 있다.

[0019] 일 구체예에 있어서, 다공성 고체 매트릭스는 금속 산화물 분말로부터 유도된다. 분말은 무정형 또는 결정성, 바람직하게는 결정성일 수 있다. 또한, 금속 산화물 분말은 평균 입자 크기가 약 0.01 미크론 내지 약 100 미크론, 예를 들면 약 0.02 내지 약 50 미크론, 예컨대 약 0.04 내지 약 20 미크론, 예컨대 약 0.08 내지 약 10 미크론 범위인 광범위 미립자 크기를 가질 수 있다. 일 구체예에 있어서, 분말의 평균 입자 크기는 약 0.1 미크론 내지 약 5 미크론이다.

[0020] 금속 산화물의 금속은 IIa족 금속, IIb족 금속, IIIb족 금속, IVb족 금속, Vb족 금속, 전이 금속, 란타늄족 금속, 악티늄족 금속 또는 이들 혼합물의 산화물로부터 선택될 수 있다. 바람직하게, 선택된 금속 산화물 또는 소결된 최종 생성물은 화학, 세라믹, 자기적, 전자적, 초전도성, 기계적, 구조적 또는 심지어 생물학적 응용에 이용될 가능성이 있다. 소결된 최종 생성물은 산업 또는 가정 용품으로 이용될 수 있다. 최종 생성물은 반응물과 동일한 물질을 반드시 가질 필요는 없다. 예를 들어, 바륨 및/또는 티탄을 포함하는 반응물에 의해 티탄산바륨을 실질적으로 포함하지 않는 생성물이 생성될 수 있다. 예시적인 일 구체예에 있어서, 반응물(또는 반응물들)을 포함하는 바륨 및/또는 티탄은 주로 중간체 반응종으로 작용하고, 따라서 최종 생성물에 포함되지 않는다.

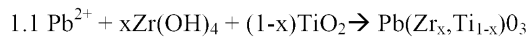
[0021] 본 원에 기술된 "열수 반응"은 수성 또는 비수성 액체 매질에서 일어나는 변환을 포함할 수 있다. 또한, 이러한 변환은 동일한 화학 종의 용해 및 재침전, 제1 화학 종의 용해 및 초기 화학 종이 상이한 상태로 존재하는 복합 물질을 형성하기 위한 제1 화학 종과 제2 화학 종의 조합, 또는 출발 종과 상이한 새로운 화학 부분을 생

성하기 위한 제1 화학 종과 제2 화학 종의 반응을 포함한다. 따라서, 열수 소결 공정에서는 침전(또는 재침전), 이온 부가, 이온 치환 또는 이들의 조합에 의해 다공성 고체 매트릭스내의 간극 공간 또는 보이드가 일 부분으로 채워질 수 있다. 상기 부분은 고체 매트릭스에서의 것과 동일한 화학 종, 두 상이한 화학 종의 공-재침전으로 형성된 복합물, 두 화학 종 간의 반응으로 형성된 새로운 생성물, 매질내에 함유된 침윤제 종으로부터 유도된 재침전 물질 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0022]

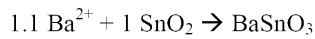
일 구체예에 있어서, HLPS는 그린 다공성 고체 매트릭스 매스의 적어도 일부분이 매질중에 존재하는 사전에 선택된 침윤제 종과 반응하여 새로운 생성물을 제공하는 조건하에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 다공성 고체 매트릭스 및 침윤제 종은 하기 대표적인 반응이 일어나 지정된 광범위 기능 및 구조의 세라믹 제품을 제공하도록 수행될 수 있다. 이들 비평형 반응에 대한 더욱 일반적인 형태는 이후 명세서에 정의된다:

(i) 강유전체 - $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$

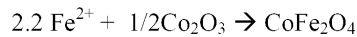


(ii) 강유전체 - BaSnO_3

[0023]



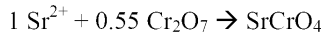
(iii) 자성체 - CoFe_2O_4



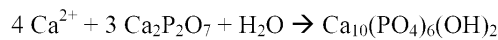
(iv) 촉매 - NiMoO_4



(v) 세라믹 - SrCrO_4



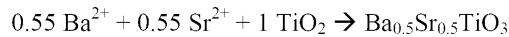
(vi) 생물제제 - $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$



(vii) 세라믹 - SrTiO_3



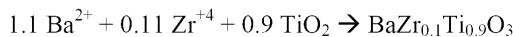
(viii) 세라믹 - $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$



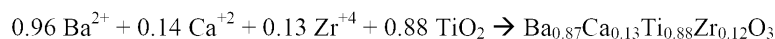
(ix) 세라믹 - BaTiO_3



(x) 세라믹 - $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$



(xi) 세라믹 - $\text{Ba}_{0.87}\text{Ca}_{0.13}\text{Ti}_{0.88}\text{Zr}_{0.12}\text{O}_3$



[0024]

[0025]

다공성 고체 매트릭스 제조

[0026]

고체 매트릭스는 용액에 쉽게 용해되지 않는 물질을 포함할 수 있다. 매트릭스가 수용해성인 경우에는, 온도를 변화시키거나, 알콜 또는 명세서의 침윤제 매질 제조 부분에 열거된 다른 용매와 같은 비수성 액체를 첨가하여 매트릭스 용해성을 감소시키는 조건이 선택될 수 있다. 일 구체예에 있어서, 다공성 고체 매트릭스는 분말로부터 유도된다. 분말은 임의의 종류일 수 있다. 예를 들어, 이는 금속 산화물 분말일 수 있다. 적합한 금속 산화물 분말의 예에는 베릴륨 산화물(예를 들면, BeO), 마그네슘 산화물(예를 들면, MgO), 칼슘 산화물(예를 들면, CaO , CaO_2), 스트론튬 산화물(예를 들면, SrO), 바륨 산화물(예를 들면, BaO), 스칸듐 산화물(예를 들면, Sc_2O_3), 티탄 산화물(예를 들면, TiO , TiO_2 , Ti_2O_3), 알루미늄 산화물(예를 들면, Al_2O_3), 바나듐 산화물(예를 들면, VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5), 크롬 산화물(예를 들면, CrO , Cr_2O_3 , CrO_3 , CrO_2), 망간 산화물(예를 들면, MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_2O_7), 철 산화물(예를 들면, FeO , Fe_2O_3), 코발트 산화물(예를 들면, CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4), 니켈 산화물(예를 들면, NiO , Ni_2O_3), 구리 산화물(예를 들면, CuO , Cu_2O), 아연 산화물(예를 들면, ZnO), 갈륨 산화물

(예를 들면, Ga_2O_3 , Ga_2O), 게르마늄 산화물(예를 들면, GeO , GeO_2), 주석 산화물(예를 들면, SnO , SnO_2), 안티몬 산화물(예를 들면, Sb_2O_3 , Sb_2O_5), 인듐 산화물(예를 들면, In_2O_3), 카드뮴 산화물(예를 들면, CdO), 은 산화물(예를 들면, Ag_2O), 비스무스 산화물(예를 들면, Bi_2O_3 , Bi_2O_5 , Bi_2O_4 , Bi_2O_3 , BiO), 금 산화물(예를 들면, Au_2O_3 , Au_2O), 아연 산화물(예를 들면, ZnO), 납 산화물(예를 들면, PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 , Pb_2O_3 , Pb_2O), 로듐 산화물(예를 들면, RhO_2 , Rh_2O_3), 이트륨 산화물(예를 들면, Y_2O_3), 루테튬 산화물(예를 들면, RuO_2 , RuO_4), 테크네튬 산화물(예를 들면, Ti_2O , Ti_2O_3), 몰리브덴 산화물(예를 들면, MoO_2 , Mo_2O_5 , Mo_2O_3 , MoO_3), 네오디뮴 산화물(예를 들면, Nd_2O_3), 지르코늄 산화물(예를 들면, ZrO_2), 란타넘 산화물(예를 들면, La_2O_3), 하프늄 산화물(예를 들면, HfO_2), 탄탈륨 산화물(예를 들면, TaO_2 , Ta_2O_5), 텅스텐 산화물(예를 들면, WO_2 , W_2O_5), 레늄 산화물(예를 들면, ReO_2 , Re_2O_3), 오스뮴 산화물(예를 들면, PdO , PdO_2), 이리듐 산화물(예를 들면, IrO_2 , Ir_2O_3), 백금 산화물(예를 들면, PtO , PtO_2 , PtO_3 , Pt_2O_3 , Pt_3O_4), 수은 산화물(예를 들면, HgO , Hg_2O), 탈륨 산화물(예를 들면, TiO_2 , Ti_2O_3), 팔라듐 산화물(예를 들면, PdO , PdO_2) 란탄 계열 산화물, 악티니드 계열 산화물 등이 포함될 수 있다. 일부 예가 표 1에 예시되었다. 또한, 관련 특정 응용에 따라, 금속 산화물의 혼합물이 또한 예비성형물 제조에 사용될 수 있다.

표 1

금속 산화물을 포함하는 고체 매트릭스를 함유하는 샘플의 물 부피 변화

매트릭스	매트릭스의 물 부피	생성물	생성물의 물 부피	물 부피 변화율(%)
BcO	8.31	BcSO ₄	42.03	405.82
BcO	8.31	BcSO ₄ ·4H ₂ O	103.59	1,146.65
산화망간	11.26	-	-	-
MgO	11.26	MgCO ₃	27.64	145.51
MgO	11.26	MgSO ₄	45.25	301.88
MgO	11.26	MgC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	60.56	437.79
3MgO	33.78	Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	187.55	455.21
MgO	11.26	MgAl ₂ O ₄	40.07	255.91
산화스칸듐	35.69	-	-	-
Sc ₂ O ₃	35.69	ScPO ₄	37.72	5.67
산화스트론튬	w/H ₂ O 와 반응	-	-	-
Y ₂ O ₃	44.89	Y ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	234.66	422.72
(1/2)Y ₂ O ₃	22.45	YPO ₄	38.71	72.46
(3/2)Y ₂ O ₃	67.34	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	131.92	95.90
(3/2)Y ₂ O ₃	67.34	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	142.73	111.96
산화티탄	19.15	-	-	-
TiO ₂	19.15	MgTiO ₃	31.21	62.96
TiO ₂	19.15	CaTiO ₃	34.16	78.33
TiO ₂	19.15	SrTiO ₃	35.98	87.84
TiO ₂	19.15	BaTiO ₃	38.74	102.24
TiO ₂	19.15	MgTiO ₃	33.14	73.04
TiO ₂	19.15	FeTiO ₃	32.14	67.81
TiO ₂	19.15	NiTiO ₃	30.91	61.39
산화지르콘(IV)	21.69	-	-	-
ZrO ₂	21.69	Zr(SO ₄) ₂	88.00	305.63
산화바나듐(III)	30.78	-	-	-
V ₂ O ₃	30.78	MgV ₂ O ₄	44.23	43.71
산화바나듐(V)	54.29	-	-	-
V ₂ O ₅	54.29	Mg ₂ V ₂ O ₇	84.67	55.96

[0027]

산화크롬(III)	29.12	-	-	-
Cr ₂ O ₃	29.12	Cr ₂ (SO ₄) ₃	52.68	80.93
Cr ₂ O ₃	14.56	CrC ₂ O ₄ ·H ₂ O	64.03	339.82
Cr ₂ O ₃	14.56	CrPO ₄	31.95	119.46
Cr ₂ O ₃	29.12	MgCr ₂ O ₄	43.70	50.10
Cr ₂ O ₃	29.12	FeCr ₂ O ₄	44.77	53.75
Cr ₂ O ₃	14.56	CoCrO ₄	44.15	203.25
Cr ₂ O ₃	14.56	CuCrO ₄	42.88	194.52
Cr ₂ O ₃	29.12	ZnCr ₂ O ₄	44.12	51.53
산화망간(II)	13.21	-	-	-
MnO	13.21	MnCO ₃	31.07	135.20
MnO	13.21	MnSO ₄	46.46	251.75
MnO	13.21	MnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	73.06	453.09
산화철(II)	11.97	-	-	-
FeO	11.97	FeCO ₃	29.37	145.33
FeO	11.97	FeSO ₄	41.62	247.59
FeO	11.97	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	78.90	558.97
FeO	35.92	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	194.42	441.25
산화철(III)	30.42	-	-	-
Fe ₂ O ₃	30.42	Fe ₂ (SO ₄) ₃	128.99	324.08
Fe ₂ O ₃	15.21	FePO ₄ ·2H ₂ O	65.10	328.08
Fe ₂ O ₃	30.42	MgFe ₂ O ₄	48.76	60.31
Fe ₂ O ₃	30.42	NiFe ₂ O ₄	45.37	49.17
Fe ₂ O ₃	30.42	CuFe ₂ O ₄	44.14	45.11
Fe ₂ O ₃	30.42	MnFe ₂ O ₄	48.45	59.27
Fe ₂ O ₃	30.42	ZnFe ₂ O ₄	46.02	51.30
산화코발트(II)	11.64	CoCO ₃	28.32	143.39
CoO	11.64	CoSO ₄	41.78	259.06
CoO	11.64	CoSO ₄ ·7H ₂ O	138.47	1,090.11
CoO	11.64	CoSO ₄ ·H ₂ O	56.17	382.77
CoO	11.64	CoC ₂ O ₄	48.66	318.20
CoO	34.91	Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	184.43	428.35
산화코발트(II,III)	39.41	CoCO ₃	28.32	-28.14
Co ₃ O ₄	13.14	CoSO ₄	41.78	218.02
Co ₃ O ₄	13.14	CoSO ₄ ·7H ₂ O	138.47	954.09
Co ₃ O ₄	13.14	CoSO ₄ ·H ₂ O	56.17	327.59
Co ₃ O ₄	13.14	CoC ₂ O ₄	48.66	270.41
Co ₃ O ₄	39.41	Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	184.43	367.97

[0028]

산화코발트(III)	16.01	CoCO ₃	28.32	76.89
Co ₂ O ₃	16.01	CoSO ₄	41.78	160.95
Co ₂ O ₃	16.01	CoSO ₄ ·7H ₂ O	138.47	764.92
Co ₂ O ₃	16.01	CoSO ₄ ·H ₂ O	56.17	250.86
Co ₂ O ₃	16.01	CoC ₂ O ₄	48.66	203.93
Co ₂ O ₃	48.03	Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	184.43	283.98
산화니켈(II)	11.11	-	-	-
NiO	11.11	NiCO ₃	27.05	143.33
NiO	11.11	NiSO ₄	38.59	247.22
산화구리(II)	12.61	-	-	-
CuO	12.61	CuCO ₃	31.68	151.34
CuO	12.61	CuSO ₄	44.34	251.72
CuO	37.82	Cu ₃ (PO ₄) ₂	84.52	123.49
산화아연	14.54	-	-	-
ZnO	14.54	ZnCO ₃	28.29	94.59
ZnO	14.54	ZnSO ₄	42.49	192.33
ZnO	43.61	Zn ₃ (PO ₄) ₂	96.54	121.39
산화바륨	26.80	-	-	-
BaO	26.80	BaCO ₃	46.04	71.77
BaO	26.80	BaSO ₄	51.98	93.95
BaO	26.80	BaC ₂ O ₄	84.78	216.34
산화알루미늄	25.55	-	-	-
Al ₂ O ₃	25.55	Al ₂ (SO ₄) ₃	128.05	401.10
Al ₂ O ₃	12.78	AlPO ₄	47.64	272.84
Al ₂ O ₃	25.55	MgAl ₂ O ₄	39.09	52.95
Al ₂ O ₃	25.55	MgAl ₂ O ₄ + CO ₂	39.09	52.95
Al ₂ O ₃	25.55	FeAl ₂ O ₄	44.00	72.20
Al ₂ O ₃	25.55	ZnAl ₂ O ₄	42.64	66.86
Al ₂ O ₃	25.55	BeAl ₂ O ₄	34.79	36.13
Al ₂ O ₃	25.55	CaAl ₂ O ₄	53.03	107.53
Al ₂ O ₃	25.55	CoAl ₂ O ₄	40.48	41.31

[0029]

[0030]

매트릭스는 또한 수산화물, 예컨대 금속 수산화물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 이는 수산화마그네슘(예를 들면, Mg(OH)₂), 수산화칼슘(예를 들면, Ca(OH)₂), 수산화스트론튬(예를 들면, Sr(OH)₂), 수산화바륨(예를 들면, Ba(OH)₂), 수산화크롬(예를 들면, Cr(OH)₂), 수산화티탄(예를 들면, Ti(OH)₂), 수산화지르코늄(예를 들면, Zr(OH)₄), 수산화망간(예를 들면, Mn(OH)₂), 수산화철(예를 들면, Fe(OH)₂), 수산화구리(예를 들면, Cu(OH)₂), 수산화아연(예를 들면, Zn(OH)₂), 수산화알루미늄(예를 들면, Al(OH)₃) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 예가 표 2에 제시되었다.

[0031]

매트릭스는 또한 불화물, 예컨대 금속 불화물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 이는 불화마그네슘(예를 들면, MgF₂), 불화칼슘(예를 들면, CaF₂), 불화스트론튬(예를 들면, SrF₂), 불화바륨(예를 들면, BaF₂), 불화크롬(예를 들면, CrF₂), 불화티탄(예를 들면, TiF₃), 불화지르코늄(예를 들면, ZrF₄), 불화망간(예를 들면, MnF₂), 불화철(예를 들면, FeF₂), 불화구리(예를 들면, CuF₂), 불화니켈(예를 들면, NiF₂), 불화아연(예를 들면, ZnF₂), 불화알루미늄(예를 들면, AlF₃) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 예가 표 3에 제시되었다.

[0032]

매트릭스는 또한 혼합 금속 산화물, 예컨대 금속 티탄산물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 이는 티탄산마그네슘(예를 들면, MgTiO₃), 티탄산칼슘(예를 들면, CaTiO₃), 티탄산스트론튬(예를 들면, SrTiO₃), 티탄산바륨(예를 들면, BaTiO₃) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 예가 표 4에 제시되었다.

[0033]

매트릭스는 또한 황산염, 예컨대 금속 황산염을 포함할 수 있다. 예를 들어, 이는 황산마그네슘(예를 들면, MgSO₄), 황산칼슘(예를 들면, CaSO₄), 황산스트론튬(예를 들면, SrSO₄), 황산바륨(예를 들면, BaSO₄), 황산크롬(예를 들면, Cr₂(SO₄)₃), 황산티탄(예를 들면, TiSO₄, Ti₂(SO₄)₃), 황산지르코늄(예를 들면, ZrSO₄), 황산망간(예를 들면, MnSO₄), 황산철(예를 들면, FeSO₄), 황산구리(예를 들면, CuSO₄), 황산아연(예를 들면, ZnSO₄), 황산알루미늄(예를 들면, Al₂(SO₄)₃) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 예가 표 5에 제시되었다.

를 들면, $MnSO_4$), 황산철(예를 들면, $FeSO_4$), 황산구리(예를 들면, $CuSO_4$), 황산니켈(예를 들면, $NiSO_4$), 황산아연(예를 들면, $ZnSO_4$), 황산알루미늄(예를 들면, $Al_2(SO_4)_3$) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 예가 표 5에 예시되었다.

표 2

금속 수산화물을 포함하는 고체 매트릭스를 함유하는 샘플의 물 부피 변화

매트릭스	매트릭스의 물 부피	생성물	생성물의 물 부피	물 부피 변화율(%)
수산화베릴륨	22.41	-	-	-
$Be(OH)_2$	22.41	$BeSO_4$	42.03	87.55
$Be(OH)_2$	22.41	$BeSO_4 \cdot 4H_2O$	103.59	362.24
수산화마그네슘	-	-	-	-
$Mg(OH)_2$	24.30	$MgCO_3$	27.64	13.73
$Mg(OH)_2$	24.30	$MgSO_4$	45.25	86.19
$Mg(OH)_2$	24.30	$MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$	60.56	149.16
$3Mg(OH)_2$	72.91	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	187.55	157.22
수산화칼슘	-	-	-	-
$Ca(OH)_2$	33.51	$CaCO_3$	36.93	10.21
$Ca(OH)_2$	33.51	$CaSO_4$	45.99	37.25
$Ca(OH)_2$	33.51	CaC_2O_4	58.22	73.74
$3Ca(OH)_2$	100.53	$Ca_3(PO_4)_2$	98.78	-1.74
수산화스트론튬	33.55	-	-	-
$Sr(OH)_2$	33.55	$SrCO_3$	42.18	25.72
$Sr(OH)_2$	33.55	$SrSO_4$	46.38	38.25
$3Sr(OH)_2$	100.65	$Sr_3(PO_4)_2$	129.37	28.53
수산화이트륨	22.41	-	-	-
$Y(OH)_3$	44.82	$Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	234.66	423.56
$Y(OH)_3$	22.41	YPO_4	38.71	72.74
수산화지르코늄	-	-	-	-
$Zr(OH)_4$	49.00	$Zr(SO_4)_2$	88.00	79.60
수산화망간	27.29	-	-	-
$Mn(OH)_2$	27.29	$MnCO_3$	31.07	13.86
$Mn(OH)_2$	27.29	$MnSO_4$	46.46	70.27
$Mn(OH)_2$	27.29	$MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$	73.06	167.74
수산화철(II)	26.43	-	-	-
$Fe(OH)_2$	26.43	$FeCO_3$	29.37	11.14
$2Fe(OH)_2$	52.86	$Fe_2(SO_4)_3$	128.99	144.03
$Fe(OH)_2$	26.43	$FePO_4 \cdot 2H_2O$	65.10	146.33
수산화코발트(II)	25.82	$CoCO_3$	28.32	9.69
$Co(OH)_2$	25.82	$CoSO_4$	41.78	61.81

[0034]

Co(OH)2	25.82	CoSO4·7H2O	138.47	436.33
Co(OH)2	25.82	CoSO4·H2O	56.17	117.56
Co(OH)2	25.82	CoC2O4	48.66	88.47
Co(OH)2	77.46	Co3(PO4)2·8H2O	184.43	138.10
수산화코발트(III)	27.49	CoCO3	28.32	3.02
Co(OH)3	27.49	CoSO4	41.78	51.98
Co(OH)3	27.49	CoSO4·7H2O	138.47	403.75
Co(OH)3	27.49	CoSO4·H2O	56.17	104.35
Co(OH)3	27.49	CoC2O4	48.66	77.02
Co(OH)3	82.47	Co3(PO4)2·8H2O	184.43	123.64
수산화니켈(II)	22.34	-	-	-
Ni(OH)2	22.34	NiCO3	27.05	21.06
Ni(OH)2	22.34	NiSO4	38.59	72.75
수산화구리(II)	28.95	-	-	-
Cu(OH)2	28.95	CuCO3	31.68	9.44
Cu(OH)2	28.95	CuSO4	44.34	53.15
3Cu(OH)2	86.85	Cu3(PO4)2	84.52	-2.69
수산화아연	32.55	-	-	-
Zn(OH)2	32.55	ZnCO3	28.29	-13.11
Zn(OH)2	32.55	ZnSO4	42.49	30.53
3Zn(OH)2	97.66	Zn3(PO4)2	96.54	-1.15
수산화바륨	78.60	-	-	-
Ba(OH)2	78.60	BaCO3	46.04	-41.43
Ba(OH)2	78.60	BaSO4	51.98	-33.86
Ba(OH)2	78.60	BaC2O4	84.78	7.87
수산화알루미늄	32.50	-	-	-
2Al(OH)3	65.00	Al2(SO4)3	128.05	97.00
Al(OH)3	32.50	AlPO4	47.64	46.58
보에마이트	19.54	-	-	-
2AlO(OH)	39.08	MgAl2O4	40.07	2.54
다이어스포어	17.75	-	-	-
2AlO(OH)	35.50	MgAl2O4	40.07	12.90

[0035]

표 3

금속 불화물을 포함하는 고체 매트릭스를 함유하는 샘플의 물 부피 변화

메트릭스	메트릭스의 물 부피	생성물	생성물의 물 부피	물 부피 변화율(%)
불화베릴륨	-	-	-	-
BeF ₂	22.38	BeSO ₄	42.03	87.79
BeF ₂	22.38	BeSO ₄ ·4H ₂ O	103.59	362.84
불화마그네슘	19.79	-	-	-
MgF ₂	19.79	MgCO ₃	27.64	39.69
MgF ₂	19.79	MgSO ₄	45.25	128.66
MgF ₂	19.79	MgC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	60.56	205.99
3MgF ₂	59.37	Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	187.55	215.90
불화칼슘	24.55	-	-	-
CaF ₂	24.55	CaCO ₃	36.93	50.43
CaF ₂	24.55	CaSO ₄	45.99	87.33
CaF ₂	24.55	CaC ₂ O ₄	58.22	137.14
3CaF ₂	73.66	Ca ₃ (PO ₄) ₂	98.78	34.11
불화스트론튬	29.63	-	-	-
SrF ₂	29.63	SrCO ₃	42.18	42.37
SrF ₂	29.63	SrSO ₄	46.38	56.56
3SrF ₂	88.88	Sr ₃ (PO ₄) ₂	129.37	45.55
불화이트륨	36.48	-	-	-
YF ₃	72.95	Y ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	234.66	221.67
불화지르코늄(IV)	37.75	-	-	-
ZrF ₄	37.75	Zr(SO ₄) ₂	88.00	133.12
불화크롬(II)	23.74	-	-	-
CrF ₂	47.49	Cr ₂ (SO ₄) ₃	52.68	10.93
CrF ₂	23.74	CrC ₂ O ₄ ·H ₂ O	64.03	169.67
CrF ₂	23.74	CrPO ₄	31.95	34.55
불화망간(II)	23.35	-	-	-
MnF ₂	23.35	MnCO ₃	31.07	33.05
MnF ₂	23.35	MnSO ₄	46.46	98.97
MnF ₂	23.35	MnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	73.06	212.87
불화철(II)	22.94	-	-	-
FeF ₂	22.94	FeCO ₃	29.37	28.03

[0036]

FeF2	22.94	FeSO4	41.62	81.39
FeF2	22.94	FePO4·2H2O	65.10	183.75
불화코발트(II)	21.73	-	-	-
CoF2	21.73	CoCO3	28.32	30.31
CoF2	21.73	CoSO4	41.78	92.23
CoF2	21.73	CoSO4·7H2O	138.47	537.15
CoF2	21.73	CoSO4·H2O	56.17	158.46
CoF2	21.73	CoC2O4	48.66	123.90
CoF2	7.24	Co3(PO4)2·8H2O	184.43	2,445.80
불화코발트(III)	29.88	-	-	-
CoF3	29.88	CoCO3	28.32	-5.22
CoF3	29.88	CoSO4	41.78	39.83
CoF3	29.88	CoSO4·7H2O	138.47	363.46
CoF3	29.88	CoSO4·H2O	56.17	88.00
CoF3	29.88	CoC2O4	48.66	62.86
CoF3	89.64	Co3(PO4)2·8H2O	184.43	105.75
불화니켈(II)	20.57	-	-	-
NiF2	20.57	NiCO3	27.05	31.46
NiF2	20.57	NiSO4	38.59	87.59
불화구리(II)	24.01	-	-	-
CuF2	24.01	CuCO3	31.68	31.97
CuF2	24.01	CuSO4	44.34	84.69
3CuF2	72.02	Cu3(PO4)2	84.52	17.36
불화아연	21.10	-	-	-
ZnF2	21.10	ZnCO3	28.29	34.03
ZnF2	21.10	ZnSO4	42.49	101.36
3ZnF2	63.31	Zn3(PO4)2	96.54	52.49
불화바륨	35.83	-	-	-
BaF2	35.83	BaCO3	46.04	28.48
BaF2	35.83	BaSO4	51.98	45.07
BaF2	35.83	BaC2O4	84.78	136.61
불화알루미늄	27.09	-	-	-
2AlF3	54.18	Al2(SO4)3	128.05	136.35
AlF3	27.09	AlPO4	47.64	75.85

[0037]

표 4

혼합 금속 산화물을 포함하는 고체 매트릭스를 함유하는 샘플의 물 부피 변화

매트릭스	매트릭스의 물 부피	생성물	생성물의 물 부피	물 부피 변화율(%)
메타티탄산마그네슘	31.21	-	-	-
MgTiO ₃	31.21	MgCO ₃	27.64	-11.43
MgTiO ₃	31.21	MgSO ₄	45.25	44.98
MgTiO ₃	31.21	MgC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	60.56	94.01
3MgTiO ₃	93.64	Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	187.55	100.29
티탄산칼슘	34.16	-	-	-
CaTiO ₃	34.16	CaCO ₃	36.93	8.13
CaTiO ₃	34.16	CaSO ₄	45.99	34.66
CaTiO ₃	34.16	CaC ₂ O ₄	58.22	70.46
3CaTiO ₃	102.47	Ca ₃ (PO ₄) ₂	98.78	-3.60
티탄산스트론튬	35.98	-	-	-
SrTiO ₃	35.98	SrCO ₃	42.18	17.24
SrTiO ₃	35.98	SrSO ₄	46.38	28.92
3SrTiO ₃	107.94	Sr ₃ (PO ₄) ₂	129.37	19.86
티탄산바륨	38.74	-	-	-
BaTiO ₃	38.74	BaCO ₃	46.04	18.85
BaTiO ₃	38.74	BaSO ₄	51.98	34.19
BaTiO ₃	38.74	BaC ₂ O ₄	84.78	118.87
티탄산망간(II)	33.14	-	-	-
MnTiO ₃	33.14	MnCO ₃	31.07	-6.27
MnTiO ₃	33.14	MnSO ₄	46.46	40.18
MnTiO ₃	33.14	MnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	73.06	120.42
티탄산철(II)	32.14	-	-	-
FeTiO ₃	32.14	FeCO ₃	29.37	-8.61
FeTiO ₃	32.14	FeSO ₄	41.62	29.48
FeTiO ₃	32.14	FePO ₄ ·2H ₂ O	65.10	102.55
티탄산니켈(II)	30.91	-	-	-
NiTiO ₃	30.91	NiCO ₃	27.05	-12.51
NiTiO ₃	30.91	NiSO ₄	38.59	24.85

[0038]

표 5

금속 황산염을 포함하는 고체 매트릭스를 함유하는 샘플의 물 부피 변화

메트릭스	메트릭스의 물 부피	생성물	생성물의 물 부피	물 부피 변화율(%)
황산마그네슘	45.25	-	-	-
MgSO ₄	45.25	MgCO ₃	27.64	-38.91
MgSO ₄	45.25	MgC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	60.56	33.82
3MgSO ₄	135.75	Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	187.55	38.15
황산칼슘	45.99	-	-	-
CaSO ₄	45.99	CaCO ₃	36.93	-19.70
CaSO ₄	45.99	CaC ₂ O ₄	58.22	26.59
3CaSO ₄	137.98	Ca ₃ (PO ₄) ₂	98.78	-28.41
황산스트론튬	46.38	-	-	-
SrSO ₄	46.38	SrCO ₃	42.18	-9.06
3SrSO ₄	139.15	Sr ₃ (PO ₄) ₂	129.37	-7.03
황산바륨	51.98	-	-	-
BaSO ₄	51.98	BaCO ₃	46.04	-11.43
BaSO ₄	51.98	BaC ₂ O ₄	84.78	63.10
황산크롬(II)	52.68	-	-	-
Cr ₂ (SO ₄) ₃	52.68	CrC ₂ O ₄ ·H ₂ O	64.03	21.55
Cr ₂ (SO ₄) ₃	52.68	CrPO ₄	31.95	-39.35
황산망간(II)	46.46	-	-	-
MnSO ₄	46.46	MnCO ₃	31.07	-33.13
MnSO ₄	46.46	MnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	73.06	57.24
황산철(II)	41.62	-	-	-
FeSO ₄	41.62	FeCO ₃	29.37	-29.42
FeSO ₄	41.62	FePO ₄ ·2H ₂ O	65.10	56.43
황산니켈(II)	38.59	-	-	-
NiSO ₄	38.59	NiCO ₃	27.05	-29.92
황산구리(II)	44.34	-	-	-
CuSO ₄	44.34	CuCO ₃	31.68	-28.55
3CuSO ₄	133.01	Cu ₃ (PO ₄) ₂	84.52	-36.46

[0039]

황산아연	42.49	-	-	-
ZnSO ₄	42.49	ZnCO ₃	28.29	-33.43
ZnSO ₄	127.48	Zn ₃ (PO ₄) ₂	96.54	-24.27
황산알루미늄	128.05	-	-	-
Al ₂ (SO ₄) ₃	64.03	AlPO ₄	47.64	-25.59
황산코발트(II)	41.78	-	-	-
CoSO ₄	41.78	CoCO ₃	28.32	-32.21
CoSO ₄	41.78	CoC ₂ O ₄	48.66	16.47
CoSO ₄	125.33	Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	184.43	47.15
(1/2)Y ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	117.33	YPO ₄	38.71	-67.01

[0040]

- [0041] 매트릭스는 또한 규산염, 예컨대 금속 규산염을 포함할 수 있다. 예를 들어, 이는 메타규산리튬, 오르토규산리튬, 메타규산나트륨, 규산베릴륨, 규산칼슘, 오르토규산스트론튬, 메타규산바륨, 규산지르코늄, 메타규산망간, 규산철, 오르토규산코발트, 오르토규산아연, 메타규산카드뮴, 홍주석, 실리마나이트, 히아나이트, 카올리나이트 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 예가 표 6에 예시되었다.
- [0042] 매트릭스는 또한 하이드록시아파타이트, 예컨대 금속 하이드록시아파타이트를 포함할 수 있다. 예를 들어, 이는 탄산칼슘, 질산칼슘 사수화물, 수산화칼슘 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일부 예가 표 7에 예시되었다.
- [0043] 매트릭스는 그밖에 상기 언급된 임의의 물질 외에, 불활성 충전 물질 등을 포함할 수 있다. 불활성 충전 물질은 기공을 채우기 위해 고체 매트릭스로 도입되며, 침윤제와 화학 결합할 정도로 상당히 반응하지 않는 임의의 물질일 수 있다. 예를 들어, 불활성 물질은 목재, 플라스틱, 유리, 금속, 세라믹, 회분 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0044] 분말은 약 0.005 μm 내지 500 μm , 예컨대 약 0.01 μm 내지 약 100 μm 범위일 수 있는 평균 입자 크기, 입자 크기 분포 및 비표면적을 특징으로 할 수 있다. 미세 평균 입자 크기 및 좁은 입자 크기 분포가 용해도 향상을 위해 바람직할 수 있다.
- [0045] 분말은 압출, 사출 성형, 다이 가공, 등압 압축성형 및 슬립 캐스팅을 비롯한 임의의 통상적인 기술을 이용하여 임의의 소정 형태 및 크기의 그린 바디(green body)로 성형될 수 있다. 세라믹 박막이 또한 성형될 수 있다. 콤팩트 성형에 사용된 유사 물질의 임의의 윤활제, 결합제가 사용될 수 있으나, 이들은 생성되는 물질에 유해 효과를 주어서는 안된다. 이러한 물질은 바람직하게는 비교적 저온, 바람직하게는 500 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 가열시 증발되거나 연소하여 상당량의 잔사를 남기지 않는 타입의 것이다.

표 6

규산염을 포함하는 고체 매트릭스를 함유하는 샘플의 물 부피 변화

매트릭스	매트릭스의 물 부피	생성물	생성물의 물 부피	물 부피 변화율(%)
메타규산리튬	35.70	-	-	-
2LiSiO ₄	71.40	Li ₂ CO ₃ + 2SiO ₂	89.74	25.69
2LiSiO ₄	71.40	Li ₂ SO ₄ + 2SiO ₂	104.47	46.31
2LiSiO ₄	71.40	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O + 2SiO ₂	116.84	63.64
2LiSiO ₄	71.40	Li ₂ C ₂ O ₄ + 2SiO ₂	102.77	43.93
3LiSiO ₄	107.10	Li ₃ PO ₄ + 3SiO ₂	129.15	20.59
오르토규산리튬		-	-	-
Li ₂ SiO ₃	41.43	Li ₂ CO ₃ + SiO ₂	62.38	50.56
Li ₂ SiO ₃	41.43	Li ₂ SO ₄ + SiO ₂	77.11	86.11
Li ₂ SiO ₃	41.43	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O + SiO ₂	89.48	115.96
Li ₂ SiO ₃	41.43	Li ₂ C ₂ O ₄ + SiO ₂	75.43	82.05
(3/2)Li ₂ SiO ₃	62.15	Li ₃ PO ₄ + (3/2)SiO ₂	88.11	41.77
메타규산나트륨	46.77	-	-	-
Na ₂ SiO ₃	46.77	Na ₂ CO ₃ + SiO ₂	69.09	47.73
Na ₂ SiO ₃	46.77	Na ₂ SO ₄ + SiO ₂	79.97	70.99
Na ₂ SiO ₃	46.77	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O + SiO ₂	248.04	430.37
Na ₂ SiO ₃	46.77	Na ₂ C ₂ O ₄ + SiO ₂	84.63	80.95
(3/2)Na ₂ SiO ₃	70.15	Na ₃ PO ₄ + (3/2)SiO ₂	105.58	50.51
(3/2)Na ₂ SiO ₃	70.15	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·5H ₂ O + (3/2)SiO ₂	228.22	225.32
규산베릴륨	36.95	-	-	-
(1/2)Be ₂ SiO ₄	18.47	BeSO ₄ + SiO ₂	55.71	201.58
(1/2)Be ₂ SiO ₄	18.47	BeSO ₄ ·4H ₂ O + SiO ₂	117.27	534.81
규산마그네슘	43.83	-	-	-
(1/2)Mg ₂ SiO ₄	21.91	MgCO ₃ + SiO ₂	41.32	88.57
(1/2)Mg ₂ SiO ₄	21.91	MgSO ₄ + SiO ₂	58.93	168.91
(1/2)Mg ₂ SiO ₄	21.91	MgC ₂ O ₄ ·2H ₂ O + SiO ₂	74.24	238.74
(3/2)Mg ₂ SiO ₄	65.74	Mg ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O + SiO ₂	228.59	247.69
규산칼슘	39.78	-	-	-
CaSiO ₃	39.78	CaCO ₃ + SiO ₂	64.29	61.62
CaSiO ₃	39.78	CaSO ₄ + SiO ₂	73.36	84.39
CaSiO ₃	39.78	CaC ₂ O ₄ + SiO ₂	85.58	115.13

[0046]

3CaSiO ₃	119.34	Ca ₃ (PO ₄) ₂ + SiO ₂	180.87	51.55
오르토규산스트론튬	59.40	-	-	-
(1/2)Sr ₂ SiO ₄	29.70	SrCO ₃ + SiO ₂	55.86	88.07
(1/2)Sr ₂ SiO ₄	29.70	SrSO ₄ + SiO ₂	60.06	102.22
(3/2)Sr ₂ SiO ₄	89.11	Sr ₃ (PO ₄) ₂ + SiO ₂	170.41	91.25
메타규산바륨	48.50	-	-	-
BaSiO ₃	48.50	BaCO ₃ + SiO ₂	73.40	51.33
BaSiO ₃	48.50	BaSO ₄ + SiO ₂	79.34	63.58
BaSiO ₃	48.50	BaC ₂ O ₄ + SiO ₂	112.14	131.21
규산지르코늄	39.42	-	-	-
ZrSiO ₄	39.42	Zr(SO ₄) ₂ + SiO ₂	115.36	192.63
메타규산망간(II)	37.65	-	-	-
MnSiO ₃	37.65	MnCO ₃ + SiO ₂	58.43	55.19
MnSiO ₃	37.65	MnSO ₄	73.82	96.08
MnSiO ₃	37.65	MnSO ₄ ·H ₂ O	84.65	124.85
MnSiO ₃	37.65	MnSO ₄ ·4H ₂ O	126.06	234.82
MnSiO ₃	37.65	MnC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	100.42	166.71
2MnSiO ₃	75.30	Mn ₂ P ₂ O ₇	131.22	74.27
규산철(II)	47.39	-	-	-
(1/2)Fe ₂ SiO ₄	94.78	FeCO ₃ + SiO ₂	84.10	-11.27
(1/2)Fe ₂ SiO ₄	94.78	FeSO ₄ + SiO ₂	96.34	1.65
(1/2)Fe ₂ SiO ₄	94.78	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O + SiO ₂	133.62	40.99
(3/2)Fe ₂ SiO ₄	31.59	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O + SiO ₂	212.66	573.12
오르토규산코발트(II)	45.35	-	-	-
(1/2)Co ₂ SiO ₄	22.67	CoCO ₃ + SiO ₂	42.00	85.24
(1/2)Co ₂ SiO ₄	22.67	CoSO ₄ + SiO ₂	55.46	144.60
(1/2)Co ₂ SiO ₄	22.67	CoSO ₄ ·7H ₂ O + SiO ₂	152.15	571.09
(1/2)Co ₂ SiO ₄	22.67	CoSO ₄ ·H ₂ O + SiO ₂	69.85	208.09
(1/2)Co ₂ SiO ₄	22.67	CoC ₂ O ₄ + SiO ₂	62.34	174.96
(3/2)Co ₂ SiO ₄	68.02	Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O + SiO ₂	225.47	231.48
오르토규산아연	54.37	-	-	-
(1/2)Zn ₂ SiO ₄	27.18	ZnCO ₃ + (1/2)SiO ₂	41.97	54.38
(1/2)Zn ₂ SiO ₄	27.18	ZnSO ₄ + (1/2)SiO ₂	56.17	106.65
(3/2)Zn ₂ SiO ₄	81.55	Zn ₃ (PO ₄) ₂ +	137.58	68.71

[0047]

		(3/2)SiO ₂		
메타규산카드뮴	36.96	-	-	-
CdSiO ₃	36.96	CdCO ₃ + SiO ₂	61.67	66.85
CdSiO ₃	36.96	CdSO ₄	71.81	94.30
CdSiO ₃	36.96	CdSO ₄ ·H ₂ O	87.12	135.72
CdSiO ₃	36.96	CdSO ₄ ·8H ₂ O	141.84	283.77
CdSiO ₃	36.96	CdC ₂ O ₄	87.73	137.37
홍주석	51.52	-	-	-
Al ₂ SiO ₅	51.52	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·16H ₂ O + SiO ₂	251.21	387.56
Al ₂ SiO ₅	51.52	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O + SiO ₂	421.70	718.43
(1/2)Al ₂ SiO ₅	25.76	AlPO ₄ + SiO ₂	61.32	138.01
실리마나이트	49.86	-	-	-
Al ₂ SiO ₅	49.86	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·16H ₂ O + SiO ₂	251.21	403.83
Al ₂ SiO ₅	49.86	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O + SiO ₂	421.70	745.75
(1/2)Al ₂ SiO ₅	24.93	AlPO ₄ + SiO ₂	61.32	145.96
키아나이트	51.52	-	-	-
Al ₂ SiO ₅	51.52	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·16H ₂ O + SiO ₂	251.21	387.56
Al ₂ SiO ₅	51.52	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O + SiO ₂	421.70	718.43
(1/2)Al ₂ SiO ₅	25.76	AlPO ₄ + SiO ₂	61.32	138.01
카울리나이트	99.68	-	-	-
Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	99.68	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·16H ₂ O + 2SiO ₂	237.53	138.31
Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	99.68	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O + 2SiO ₂	408.02	309.34
Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	49.84	AlPO ₄ + SiO ₂	75.00	50.49

[0048]

표 7

하이드록시아파타이트를 포함하는 고체 매트릭스를 함유하는 샘플의 물 부피 변화

매트릭스	매트릭스의 물 부피	생성물	생성물의 물 부피	물 부피 변화율(%)
탄산칼슘	36.93	-	-	-
5CaCO ₃	184.66	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	159.21	-13.78
질산칼슘 사수화물	129.75	-	-	-
5Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	648.76	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	159.21	-75.46
수산화칼슘	33.68	-	-	-
5Ca(OH) ₂	168.39	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	159.21	-5.45

[0049]

[0050]

출발 분말 콤팩트에서 기공은 예를 들어, 약 0.01 마이크로미터(μm) 내지 약 100 μm , 예컨대 약 0.1 μm 내지 약 1 μm 정도로 작을 수 있고, 콤팩트 전반에 균일하게 분포되어 있어서 침윤제 용액이 분말 콤팩트에 완전히 침투 되도록 할 수 있다. 폐쇄 및 개방 다공성의 기공 부피율, 및 기공 크기는 표준 방법으로 측정될 수 있다. 예를 들어, 수은 침투 기공도 측정기가 이들 세 파라미터를 평가하는데 이용될 수 있다.

[0051]

상기에서 얻은 예비성형물은 후술하는 바와 같은 단계에 적용될 수 있다.

- [0052] 침윤 매질 제조
- [0053] 상술한 바와 같이, 열수 소결은 수성 또는 비수성 매질을 이용할 수 있다. 액체 용매의 선택은 침윤 매질의 일 부일 수 있는 침윤제 중에 따라 달라질 수 있다. 침윤제 중은 열수 소결 공정의 조건하에서 액체 용매에 상당히 용해될 수 있다. 예를 들어, 침윤제 중이 이온성이면, 액체 용매는 물일 수 있다. 특정의 비이온성 침윤제 가 또한 수성 매질에 충분한 용해도를 가질 수 있다.
- [0054] 또한, 수용성 유기 용매, 예컨대 알콜(예를 들면, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 등), 폴리올(예를 들면, 에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올 등), 특정의 저분자량 에테르(예를 들면, 푸란, 테트라하이드로푸란), 아민(예를 들면, 메틸아민, 에틸아민, 피리딘 등), 저분자량 케톤(예를 들면, 아세톤), 실록사이드(예를 들면, 디메틸실록사이드), 아세토니트릴 등도 수성 혼합물에 존재할 수 있다. 특정의 경우, 계면활성제(예를 들면, 폴리실록산, 폴리에틸렌 글리콜 및 알킬디메틸아민 산화물 등)가 수성 혼합물에 첨가될 수 있다.
- [0055] 침윤 매질은 바람직하게는 수용성 금속 염(즉, 이온 형태의 금속)을 함유한다. 이러한 염의 양이온은, 예를 들어, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 스칸듐, 티탄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 알루미늄, 갈륨, 게르마늄, 주석, 안티몬, 인듐, 카드뮴, 은, 납, 로듐, 루테튬, 테크네튬, 몰리브덴, 네오디뮴, 지르코늄, 이테르븀, 란타늄, 하프늄, 탄탈륨, 텅스텐, 레늄, 오스뮴, 이리듐, 백금, 금, 수은, 팔라듐, 팔라듐의 금속, 란타넘 계열 금속 양이온, 악티나이드 계열 금속의 양이온 및/또는 이들의 혼합물로부터 유래될 수 있다. 일반적으로, 침윤 용액에 용해된 염의 음이온은 수산화물, 질산염, 염화물, 아세트산염, 포름산염, 프로피온산염, 페닐아세트산염, 벤조산염, 하이드록시벤조산염, 아미노벤조산염, 메톡시벤조산염, 니트로벤조산염, 황산염, 불화물, 브롬화물, 요오드화물, 탄산염, 옥살산염, 인산염, 시트르산염 및 규산염 또는 이들의 혼합물 그룹으로부터 유래될 수 있다. 침윤제에 함유된 금속 이온 대 산화물 분말의 금속 이온의 몰비는 소정 화학양론적 반응 생성물을 제공하도록 선택될 수 있다. 반응 완결을 돕기 위해 용액중에 과량의 금속 이온이 필요할 수 있다.
- [0056] 침윤 매질 및 매트릭스 물질에 따라, 생성된 소결 생성물은, 예를 들어, 티탄을 포함하는 물질이 관여하는 경우, 티탄산염일 수 있다. 예를 들어, 일메나이트 구조를 가지는 티탄산염은 수중 TiO_2 및 Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 염 또는 이들의 조합으로부터 얻을 수 있다. 페로브스카이트 구조를 가지는 티탄산염은 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 또는 이들 조합의 염 수용액으로부터 제조될 수 있다. 또한, Mg_2TiO_4 , Zn_2TiO_4 및 Co_2TiO_4 를 포함하는 스피넬 구조를 가지는 화합물이 제조될 수 있다. 또한, 일 구체예에 있어서, 예컨대 식 $\text{Ba}_x\text{Ti}_y\text{O}_{x+2y}$ (여기에서, x 및 y는 정수임)와 같은 상이한 티탄산바륨 상이 본 발명의 방법으로 제조될 수 있는데, 단 이때 x는 1이 아니고, y는 1이 아니며, x + 2y는 3이 아니다.
- [0057] 다른 한편으로, 생성된 소결 생성물은 탄산염, 황산염, 옥살산염 또는 이들의 조합일 수 있고; 사용될 수 있는 물질로는 통상적인 소결 방법이 이용되는 경우, 소결전에 분해될 수 있는 물질이 포함되며; 예를 들어 티탄산염은, 가열시 통상적인 소결 방법으로 소결될 수 있기 전에 그의 산화물로 분해될 것이다.
- [0058] 소결 세라믹을 생성하기 위한 일반적인 HLPS 방법
- [0059] HLPS 반응 장치
- [0060] 일 구체예에 있어서, "그린" 또는 부분 소결된 다공성 고체 매트릭스는 액상 침윤 매질의 작용에 따라 HLPS에 의해 소결 세라믹으로 변환될 수 있다. 침윤 단계를 수행하기 위해, 부분 소결된 다공성 고체 매트릭스가 침윤제 용액에 침지될 수 있다. 부분 소결된 다공성 고체 매트릭스는 모든 표면이 침윤 매질에 노출되도록 하기 위해 Teflon[®] 메쉬 지지체상에 유지될 수 있다. 침윤은 열수 반응 조건을 제어하기 위해 밀봉된 테프론 반응 챔버 내부에서 일어날 수 있다. 또한, 테프론 반응 챔버는 오토클레이브 내부에 위치할 수 있다. 침윤 매질의 초기 pH는 반응물에 의해 설정되는 반면, 반응 온도 및 압력은 오토클레이브에 의해 제공되는 온도 및 압력을 이용하여 목적하는 바 대로 조절될 수 있다. 일 구체예에 있어서, 열수 반응 공정동안 온도 및 압력은 각각 250 °C 미만 및 5 기압 미만이다.

[0061]

HLPS 반응

[0062]

HLPS 공정은 각종 화학 반응을 포함할 수 있다. 예를 들어, 열수 반응 공정은 용해-재침전 반응 메커니즘을 통해 일어날 수 있다. 다른 한편으로, 반응은 이온-치환 반응에 의해 일어날 수 있다. 전자의 경우, 콤팩트한 다공성 고체 매트릭스의 소수 부분이 침윤제 용액에서 이온과 반응할 수 있는 공급 용해 중을 용해시킬 수 있으며; 침윤제 용액내의 이온은 금속 이온일 수 있다. 일 구체예에 있어서, 첨가되는 침윤제의 양은 단일 단계로 반응을 완결시키는데 충분할 수 있다. 다른 한편으로, 다단계가 포함될 수 있다. 예를 들어, 다중 침윤이 포함될 수 있다. 일 구체예에 있어서, 티타니아 매트릭스로부터 티탄산스트론튬이 형성될 수 있으며, 이어서 이는 또 다른 침윤으로 스트론튬 아파타이트를 형성할 수 있다. 다른 한편으로, 다중 침윤을 통해 탄산염이 형성될 수 있으며, 이는 이어서 보호 옥살산염 층을 형성할 수 있다. 다른 구체예로, 콤팩트는 부분적으로 침윤 및 건조될 수 있으며, 침윤 단계는 최종 생성물이 생성될 때까지 반복될 수 있다.

[0063]

생성된 단일체의 형태는 고체 매트릭스의 것을 유지할 수 있다. 일 구체예에 있어서, 매트릭스의 다공성내에 형성된 반응 생성물의 물 부피가 산화물 분말의 것보다 크면(즉, 양의 물 부피 변화 - 즉 더 큰 물 부피로 변환), 핵화된 생성물이 콤팩트 보이드를 채워, 그의 밀도가 증가된다. 물 부피 변화가 양일 필요는 없다; 이는 또한 이온 중 및 반응 메커니즘에 따라 음일 수 있거나(즉 더 적은 물 부피로 변환), 또는 변화되지 않을 수 있다. 예를 들어, 반응중에 매트릭스의 일부가 용해되어 새로운 화학 결합 및 음의 물 부피 변화를 이루는 동안 다공성이 증가할 수 있다. 유사하게, 새로운 물질 형태의 물 부피가 소실된 매트릭스의 것과 동일하면, 물 부피 변화는 실질적으로 없다.

[0064]

HLPS 반응은, 예를 들어, 이온 부가 및/또는 이온 치환을 통해 일어날 수 있다. 부가 반응은 침윤 매질중에 이온(음이온 또는 양이온)이 매트릭스내 다른 이온의 치환없이 매트릭스 호스트에 첨가될 수 있는 반응이다. 이온 부가의 예로는 산화물이 수산화물로 변환되는 경우, 또는 산화물이 탄산염으로 변환되는 경우를 들 수 있다. 이온 치환의 예로는 수산화물이 탄산염으로 변환되는 경우, 또는 수산화물이 옥살산염으로 변환되는 경우를 들 수 있다. 또한, 반응은 불용성 무기 호스트/매트릭스 물질이 두가지 불용성 무기 생성물로 분할될 수 있는 불균일화를 통해 일어날 수 있다. 불균일화는, 예를 들어, 산화물, 불화물 및 황산염에 대해 수행될 수 있다. 일반적인 반응은 다음과 같이 설명될 수 있다:

[0065]

A, A', C는 모두 선택한 용매(물 또는 일부 다른 용매 혼합물)에 가용성임에 주목바란다. AOH, A(OH)₂ 및 COH는 강염기이다. C는 1가 유기(NR₄⁺) 또는 무기 양이온(NH₄⁺, K⁺, Na⁺ 및 Li⁺)일 수 있다. X는 질산염 또는 염화물과 같은 가용성 이온이다. A는 예컨대 Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ 또는 Ba²⁺와 같은 2가 알칼리 토류 이온 또는 1가 이온 Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺ 또는 NR₄⁺의 혼합물일 수 있다. A'는 납과 같이 알칼리 토류도 아니고 알칼리도 아닌 2가 양이온일 수 있다. B는 전이 금속, 희토류, 악티니드 또는 +2, +3, +4 또는 +5 가의 주족 금속 이온이다. B 금속은 침윤 매질에 난용성인 호스트를 포함하며, B는 특정 범위의 화학을 포함할 수 있다. 예를 들어, B는 산화물 또는 함수 산화물일 수 있으나, B는 또한 금속 황산염 또는 인산염과 같은 다른 화합물일 수도 있다. 달리 언급이 없으면, 모든 종은 가용성이며, 모든 불용성 화합물은 (s) 표기를 가진다.

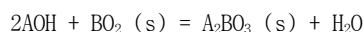
[0066]

부가 반응

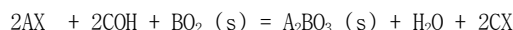
[0067]

산화물 생성물

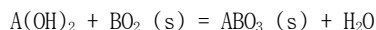
[0068]



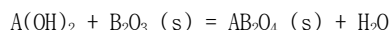
[0069]



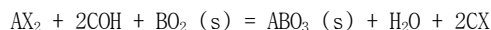
[0070]



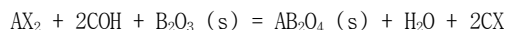
[0071]



[0072]

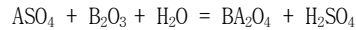


[0073]

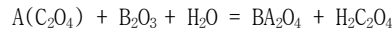


[0074]	$2\text{AOH} + \text{B}_2\text{O}_5 (\text{s}) = 2\text{ABO}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$
[0075]	$\text{A}(\text{OH})_2 + 3\text{B}'(\text{OH})_2 (\text{s}) + \text{B}_2\text{O}_5 (\text{s}) = 3[\text{B}'(\text{A}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3](\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}$ (매트릭스는 두개의 불용성 호스트를 포함함)
[0076]	$\text{AX}_2 + 3\text{B}'\text{X}_2 + 8\text{COH} + \text{B}_2\text{O}_5 (\text{s}) = 3[\text{B}'(\text{A}_{1/3}\text{B}_{2/3})\text{O}_3] (\text{s}) + 8 \text{CX} + 4\text{H}_2\text{O}$
[0077]	<u>치환 반응</u>
[0078]	<u>탄산염</u>
[0079]	$\text{A}_2\text{CO}_3 + \text{BSO}_4 (\text{s}) = \text{BCO}_3 (\text{s}) + \text{A}_2\text{SO}_4$
[0080]	$\text{A}_2\text{CO}_3 + \text{B}(\text{OH})_2 (\text{s}) = \text{BCO}_3 (\text{s}) + 2\text{AOH}$
[0081]	$\text{B}(\text{OH})_2 (\text{s}) + \text{CO}_2 = \text{BCO}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$
[0082]	<u>옥살산염</u>
[0083]	$\text{A}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{B}(\text{OH})_2 (\text{s}) = \text{BC}_2\text{O}_4 (\text{s}) + 2\text{AOH}$
[0084]	$\text{A}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{BSO}_4 (\text{s}) = \text{BC}_2\text{O}_4 (\text{s}) + \text{A}_2\text{SO}_4$
[0085]	$\text{A}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{BO}(\text{s}) = \text{BC}_2\text{O}_4 (\text{s}) + \text{A}_2\text{O}$
[0086]	$\text{A}_2\text{SO}_4 + \text{B}(\text{OH})_2 (\text{s}) = \text{BSO}_4 (\text{s}) + 2\text{AOH}$
[0087]	$\text{A}_2\text{SO}_4 + \text{BCO}_3 (\text{s}) = \text{BSO}_4 (\text{s}) + \text{A}_2\text{CO}_3$
[0088]	
[0089]	<u>불화물</u>
[0090]	$2\text{CF} + \text{H}_2\text{O} + \text{BO} (\text{s}) = \text{BF}_2 (\text{s}) + 2\text{COH}$
[0091]	$6\text{CF} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 (\text{s}) = 2\text{BF}_3 (\text{s}) + 6\text{COH}$
[0092]	$2\text{CF} + \text{B}(\text{OH})_2 (\text{s}) = \text{BF}_2 (\text{s}) + 2\text{COH}$
[0093]	$3\text{CF} + \text{B}(\text{OH})_3 (\text{s}) = \text{BF}_3 (\text{s}) + 3\text{COH}$
[0094]	<u>불균일화 반응</u>
[0095]	$\text{C}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{BB}'\text{O}_3 (\text{s}) = \text{BCO}_3 (\text{s}) + \text{B}'\text{O}_2 + 2\text{COH}$
[0096]	$\text{CO}_2 + \text{BB}'\text{O}_3 (\text{s}) = \text{BCO}_3 (\text{s}) + \text{B}'\text{O}_2 (\text{s})$
[0097]	<u>스피넬</u>
[0098]	$\text{A}(\text{OH})_2 + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{BA}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
[0099]	$\text{AO} + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{BA}_2\text{O}_4$
[0100]	$\text{ACO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{BA}_2\text{O}_4 + \text{CO}_2$

[0101]



[0102]



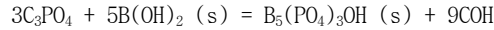
[0103]

하이브리드 반응 - 부가 및 치환

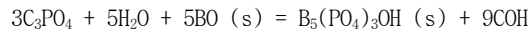
[0104]

인산염

[0105]



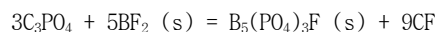
[0106]



[0107]

플루오로인산염

[0108]



[0109]

반응동안 불균일 핵형성이 또한 일어날 수 있다. 전술한 바와 같이, 밀도 변화는 매트릭스 물질 및/또는 형성된 생성물의 타입에 따라 달라질 수 있다. 열수 반응이 완결되면, 개방 기공은, 예를 들어, 숙성에 의해 추가로 제거될 수 있다.

[0110]

열수 공정에 대한 온도 설정은 간단하거나 복잡한 스케줄로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 가열 사이클은 등온적일 수 있으나, 상이한 온도 설정이 이용될 수 있다. 예를 들어, 우선, 약 250 °C와 같은 비교적 고온이 균일 핵형성을 증진시키기 위해 사용될 수 있고, 이어서 고밀화 물질이 더 낮은 온도, 예를 들면, 약 90 °C에서 숙성될 수 있다.

[0111]

상술한 바와 같은 반응 완결 후, 고밀화 매트릭스를 용액에서 세정하거나 세척하여 과량의 침윤 용액을 제거할 수 있다. 세정 용액은 pH 5의 아세트산암모늄일 수 있다. 일 구체예에 있어서, 다음 단계로 고밀화 매트릭스는 오븐에서 약 90 °C 내지 약 250 °C의 온도로 건조될 수 있다. 소결 세라믹에 존재할 수 있는 잔존 다공성은 더 높은 온도, 예컨대 약 600 °C 이하로 가열함으로써 추가로 제거될 수 있다.

[0112]

HLPS 공정으로 소결된 세라믹 생성물은 각종 응용에 이용될 수 있다. 예를 들어, 이는 구조 물질(예를 들면, 시멘트), 화학 물질(예를 들면, 촉매, 침윤), 전기 재료 또는 이들의 조합으로 이용될 수 있다.

[0113]

소결 물질의 특성화

[0114]

소결 물질의 다공성

[0115]

HLPS는 매우 균일하고 매우 미세한 마이크로구조의 소결 생성물을 제공할 수 있다. 소결된 물질의 다공성은, 예를 들어, 약 40% 미만, 예컨대 약 30% 미만, 예컨대 약 20% 미만, 예컨대 약 15% 미만, 예컨대 약 10% 미만, 예컨대 약 5% 미만일 수 있거나, 또는 심지어는 실질적으로 완전 조밀할 수 있다. 콤팩트의 총 다공성은 표준 기술, 예를 들면, 수은 기공도 측정기로 결정될 수 있다. 밀도는 아르키메데스법 또는 수은 침투 기공도 측정 분석기와 같은 통상적인 기술을 이용하여 추정될 수 있다.

[0116]

소결 물질의 크기 및 형태

[0117]

HLPS 공정이 수행된 소결된 물질의 한가지 특성은 형태 또는 심지어는 크기까지가 출발 그린 콤팩트와 동일할 수 있다는 것이다. 생성물이 실질적으로 물 부피 변화를 겪지 않는 일 구체예에 있어서, 많은 세라믹 제조 공정과 달리, 콤팩트 수축이 발생하지 않을 수 있으며, 따라서 소결된 물질을 기계적으로 가공할 필요가 없다.

[0118]

소결 물질의 조성

[0119]

실시예에 예시된 바와 같이, 소결 물질을 제조하는데 광범위한 화학 조성이 이용될 수 있다. 또한, 소결된 물

질의 형성시 포함되는 상이한 금속 산화물 및 염의 수를 어떤 특정 방식으로 제한할 필요는 없다. 또한, 최종 생성물의 화학량론은 그린 콤팩트 및 침윤 매질에 존재하는 반응물의 몰비로 제시될 수 있다. 소결된 물질의 조성은 정량적 X 선 회절(QXRD) 및 유도 결합 플라즈마(ICP)를 이용하여 평가할 수 있다.

[0120] 마이크로구조 및 관련된 기계적 성질

[0121] HLPS 공정의 소결 생성물은 네트형의 상호접속 네트워크와 실질적으로 유사한 마이크로구조를 가질 수 있다. HLPS 공정으로부터 수득한 일체형은 또한 코어-셸 구조와 같은 복합 구조를 가질 수도 있다. 또한, 생성물은 뛰어난 기계적 성질, 예컨대 고 인장강도, 압축 강도 및 소망하는 인장 탄성율을 가질 수 있다. 초기 강화는 공정동안에 이온 치환, 이온 부가, 오스트발트 숙성(Ostwald ripening)(즉, 새로운 네트워크를 형성할 수 있는 재결정화) 또는 이들의 조합에 의해 물리적으로 결합된(판데르발스 힘) 입자 간에 형성된 화학 결합에 기인할 수 있다. 일 구체예에 있어서, 오스트발트 숙성은 알칼리 매질에서 탄산염 물질의 숙성을 포함할 수 있다. 또한, 양의 몰 부피 변화가 있는 경우, 전술한 바와 같이 고밀화가 이뤄질 수 있다.

[0122] 비제한적인 실시예

[0123] 실시예 1. 소결된 티탄산바륨(BaTiO_3) 세라믹 물질의 형성

[0124] 그린 콤팩트 제조

[0125] 티타니아 예추석(TiO_2) 콤팩트(직경 1 인치, 폭 2 내지 3 mm)를 원형 다이 프레스에서 약 100 MPa의 압력으로 형성하였다; 이에 따라, 50% 고밀도의 티타니아 콤팩트를 수득하였다. 이어서, "그린" 콤팩트를 500 °C 이하의 P 온도에서 점화시켜 예비성형 단계에 사용된 결합제를 연소시켰다.

[0126] 연소 후 그린 콤팩트의 무게는 약 2.5 g 이었다.

[0127] 콤팩트의 열수 액상 소결

[0128] 그린 콤팩트를 수산화바륨 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 1 몰 용액 41.2 mL에 90 °C의 온도로 1 시간 내지 194 시간 범위의 다양한 반응 시간동안 침윤시켰다. 오토클레이브내 충전도는 약 75 내지 80%이었으며, 약 2 atm의 수증기압을 포함하였다. 공정을 바륨 대 티탄($\text{Ba}:\text{Ti}$)의 몰비가 약 1.2:1이 되도록 과량의 바륨 이온에서 수행하였다. 그 다음에, 소결된 콤팩트를 여과하여 세정하고, 건조시켰다.

[0129] 고밀화 세라믹의 특성화

[0130] 15% ZrSiO_4 표준과 유도 결합 플라즈마와 함께 매트릭스 플러싱(Flushing) 방법(Chung, F.H. *Appl. Cryst.*, 1974, 7, 579)을 이용하여 샘플에 대해 정량적 X-선 분석을 실시하였다. 결과를 도 1에 도식화하였다.

[0131] 도 2에 도시된 바와 같이, 수은 다공도 측정기를 이용하여 겉보기 및 벌크 밀도에 대한 밀도를 측정하였다. 72 시간의 반응 시간 후, 콤팩트는 이론적인 밀도의 85%였다. 도 3은 반응 시간에 따라 전개된 누적 기공 크기 분포를 나타낸다. 결과로부터 HLPS 공정 결과 그린 콤팩트의 고밀화가 일어났고, 소결 공정이 샘플을 통해 균일하게(즉, 잔존 다공성이 연속적으로 존재함) 일어났음을 알 수 있다.

[0132] 실시예 2. 소결된 티탄산스트론튬(SrTiO_3)의 형성

[0133] 이산화티탄 분말을 실시예 1과 유사한 절차에 의해 건조 압축하여 합해서 무게가 7.402 g인 두 개의 콤팩트를 얻었다. 이어서, 증류 탈이온(DI)수(53.01 g) 중의 $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (27.00 g) 수용액을 제조하였다. 그 다음에, 콤팩트를 Teflon[®] 네트에 놓고, 수산화스트론튬 용액을 함유하는 90 mL Teflon[®]조에 침지시켰다. 조를 밀봉하고, 예열시킨(105 °C) 오븐에 24 시간 놓아 두었다. 이어, 콤팩트를 50 mL의 수성 아세트산암모늄 완충액(pH 약 5.0)으로 10 분간 세정한 뒤, 진공하에 여과하였다. 소결된 콤팩트를 전기 오븐에서 100 °C로 밤새 건조시

켰다.

[0134] **실시예 3. 소결된 바륨 스트론튬 티타네이트($Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$)의 형성**

[0135] 합해서 무게가 7.565 g인 두 개의 이산화티탄 콤팩트를 Telfon[®] 네트에 놓고, DI 수(59.430 g)에 $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (13.975 g) 및 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (16.612 g)를 용해시켜 준비한 염기성 용액을 함유하는 90 mL Telfon[®] 조에 침지시켰다. 조를 밀봉하고, 예열시킨(105 ℃) 오븐에 26 시간 놓아 두었다. 이어, 콤팩트를 50 mL의 아세트산 암모늄 완충액(pH 약 5.0)으로 10 분간 세정한 뒤, 여과하였다. 소결된 콤팩트를 전기 오븐에서 100 ℃로 밤새 건조시켰다.

[0136] **실시예 4. 소결된 바륨 지르코늄 티타네이트($BaZr_{0.1}Ti_{0.9}O_3$)의 형성**

[0137] 두 티탄 산화물 콤팩트의 무게가 6.230 g이고, 염기성 침윤제 용액이 30.105 g의 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, 3.005 g의 $ZrO(NO_3)_2$ 및 48.75 g의 DI 수로부터 제조되는 것을 제외하고, 실시예 3과 유사한 절차로 바륨 지르코늄 티타네이트의 소결 콤팩트를 얻었다.

[0138] **실시예 5. 소결된 바륨 칼슘 티타네이트 지르코늄 삼산화물($Ba_{0.87}Ca_{0.13}Ti_{0.88}Zr_{0.12}O_3$)의 형성**

[0139] 합해서 무게가 7.910 g인 두 개의 티탄 산화물 콤팩트를 실시예 3에 기술된 바와 같이 수득하고, 33.985 g의 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, 1.200 g의 $Ca(OH)_2$, 4.694 g의 $ZrO(NO_3)_2$ 및 25.200 g의 DI 수로부터 제조된 염기성 용액에 침지시켰다. 콤팩트 및 침윤제 용액을 함유하는 조를 밀봉하고, 예열시킨(115 ℃) 오븐에 30 시간 놓아 두었다. 그 후, 콤팩트를 분리하여 50 mL의 아세트산암모늄 완충액(pH 약 5.0)으로 세정한 뒤, 진공하에 여과하였다. 소결된 콤팩트를 전기 오븐에서 100 ℃로 밤새 건조시켰다.

[0140] **실시예 6. 소결된 강유전성 세라믹 물질의 형성**

[0141] $Pb(Zr,Ti)O_3$ 제조

[0142] 2.5 g의 TiO_2 분말을 상술된 바와 같이 콤팩트로 압축하였다. 1M 염화납 수용액(68.9 mL, 수산화나트륨으로 pH 약 12로 조정됨)을 1M 옥시염화지르코늄 수용액(31.3 mL)과 합하였다. 합한 용액을 TiO_2 콤팩트(Pb:Zr:Ti 몰비는 약 1.1:0.5:0.5임)와 함께 60 mL Teflon[®] 조에 두었다.

[0143] 그 후, 소결된 콤팩트를 제거하여 아세트산암모늄 완충액으로 약 10 분간 세정한 뒤, 여과하고, 실온에서 진공하에 여과하였다.

[0144] $BaSnO_3$ 제조

[0145] 5.0 g의 SnO_2 분말을 전술한 바와 같이 무게가 거의 동일한 두 콤팩트로 압축하였다. 수산화바륨(36.5 mL) 1M 수용액을 SnO_2 콤팩트(Ba:Sn 몰비는 약 1.1:1.0임)와 함께 60 mL Teflon[®] 조에 두었다.

[0146] 그 후, 소결된 콤팩트를 제거하여 아세트산암모늄 완충액으로 약 10 분간 세정한 뒤, 여과하고, 실온에서 진공하에 여과하였다.

[0147] 소결된 스트론튬 주석 산화물($SrSnO_3$) 콤팩트가 또한 이와 같은 방식으로 제조될 수 있다.

[0148] 실시예 7. 자기성을 갖는 소결된 세라믹 물질(CoFe_2O_4)의 형성

[0149] 상술한 바와 같이, 5.0 g의 Co_2O_3 분말을 무게가 거의 동일한 두 콤팩트로 압축하였다. 황산철(II) 1M 수용액 (33.2 mL, 수산화나트륨으로 pH 약 12로 조정됨)을 Co_2O_3 콤팩트($\text{Fe}:\text{Co}$ 몰비는 약 2.2:1.0임)와 함께 60 mL Teflon[®] 조에 두었다.

[0150] 그 후, 소결된 콤팩트를 제거하여 아세트산암모늄 완충액으로 약 10 분간 세정한 뒤, 여과하고, 실온에서 진공 하에 여과하였다.

[0151] Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} 및 Mn^{2+} 를 예로 들 수 있으나 이들에 한정되지는 않는 다른 2가 이온으로 상기 절차가 유사하게 수행될 수 있다.

[0152] 실시예 8. 촉매적 성질을 가지는 소결 세라믹 물질의 형성

[0153] NiMoO_4 제조

[0154] 상술한 바와 같이, 5.0 g의 NiO 분말을 무게가 거의 동일한 두 콤팩트로 압축하였다. 폴리브덴산암모늄(VI), $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (73.6 mL, 용액의 pH는 약 6임)을 NiO 콤팩트($\text{Mo}:\text{Ni}$ 몰비는 약 1.1:1.0임)와 함께 60 mL Teflon[®] 조에 두었다.

[0155] 그 후, 소결된 콤팩트를 제거하여 아세트산암모늄 완충액으로 약 10 분간 세정한 뒤, 여과하고, 실온에서 진공 하에 여과하였다.

[0156] 본 절차는 스트론튬 및 칼슘의 것과 같은 다른 혼합 2가 금속 폴리브덴 산화물을 제공하도록 변형될 수 있다.

[0157] SrCrO_4 제조

[0158] 상술한 바와 같이, 5.0 g의 SrO 분말을 무게가 거의 동일한 두 콤팩트로 압축하였다. 7.8 g의 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 를 농황산에서 배합하여 제조한 디크롬산염 1M 수용액(26.5 mL)을 SrO 콤팩트($\text{Cr}:\text{Sr}$ 몰비는 약 1.1:1.0임)와 함께 60 mL Teflon[®] 조에 두었다.

[0159] 그 후, 소결된 콤팩트를 제거하여 아세트산암모늄 완충액으로 약 10 분간 세정한 뒤, 여과하고, 실온에서 진공 하에 여과하였다.

[0160] 스트론튬 대신 다른 2가 이온이 또한 사용될 수 있다. 예를 들어, 바륨, 칼슘, 마그네슘 또는 아연을 포함하는 화합물이 또한 제조될 수 있다.

[0161] 실시예 9. 생물학적 응용성을 갖는 소결 세라믹 물질의 형성

[0162] 생물학적 응용성을 갖는 소결 세라믹 물질이 또한 본 발명의 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들어, 금속 산화물 분말로부터 인공 기관 요소를 성형한 후, 소결하여 정형외과 수술에 적합한 뼈 대체품을 제공할 수 있다.

[0163] $\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$ 제조

[0164] 상술한 바와 같이, 5.0 g의 CaO 분말을 무게가 거의 동일한 두 콤팩트로 압축하였다. 피로인산이칼슘, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 1M 수용액(73.6 mL)을 CaO 콤팩트(총 $\text{Ca}:\text{P}$ 몰비는 약 1.6:1.0임)와 함께 60 mL Teflon[®] 조에 두었다.

[0165] 그 후, 소결된 콤팩트를 제거하여 아세트산암모늄 완충액으로 약 10 분간 세정한 뒤, 여과하고, 실온에서 진공 하에 여과하였다.

- [0166] 플루오로아파타이트 제조
- [0167] CaF_2 (0.4 g) 분말을 2.5 부피%의 PVA 결합제와 초음파처리 수단으로 혼합하였다. 그 후, 동결건조시킨 다음, 약 0.3 인치의 다이에서 약 300 MPa의 압력을 이용하여 펠렛으로 건조 압축하였다. 샘플을 박스로에서 3 시간 동안 주변 분위기하에 400 °C로 어닐링하였다. 테프론 병에 탈이온수 100 ml를 충전하고, 1 g의 K_3PO_4 및 50 g의 KOH를 첨가하였다. 병 뚜껑을 막고, 실온으로 냉각되도록 방치하였다. CaF_2 펠렛을 테프론 트레이상에 놓고, 테프론 병에 침지시켰다. 병 뚜껑을 막고, 95 °C로 예열한 오븐에 놓았다. 이를 7일간 유지하였다. 샘플을 탈이온수로 세정하였다.
- [0168] 140 ml의 탈이온수에 1% PVA를 첨가하고 스트론튬 아파타이트로 코팅된 티탄산스트론튬 TiO_2 분말(Fisher) 제제 12 g을 분산시켰다. 혼합물을 30 분간 음파처리하였다. 혼합물을 -40 °C에서 셀 냉동시킨 후, 동결건조시켰다. 이어서, 이를 20000 lbs 하중으로 수압 프레스를 이용하여 1 인치 펠렛으로 압축하였다. 그 린 바디를 로에서 550 °C로 밤새 하소시켜 결합제를 제거하였다.
- [0169] 14 g의 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 를 100 ml의 탈이온수에 용해시켜 수산화스트론튬 용액을 준비하였다. 펠렛을 용액에 넣고, 90 °C에서 5 일동안 반응시켰다. 펠렛을 제거하여 탈이온수로 세척하였다. 그 다음에, 이를 탈이온수 100 ml 및 10 g의 K_3PO_4 를 함유하는 다른 용액에 7일간 놓아 두었다.
- [0170] 상술된 개시내용에 비추어 볼 때, 당업자들에게 본 발명의 영역 및 취지를 벗어나지 않으면서 상기 실시예에 구체적으로 기술된 것과 상이할 수 있는 다른 절차들이 실시될 수 있다는 것은 자명할 수 있다. 상술된 실시예들은 단지 본 발명의 특정 구체예들을 설명할 목적으로만 제공된 것이며, 따라서 본 원에 포함되거나 그로부터 생략된 대상들이 본 발명을 어떤 방식으로든 제한하는 것으로 해석하여서는 안된다. 그밖에 다른 자명한 절차 및 그로부터 취득되는 소결 물질들도 본 발명의 영역에 속하는 것으로 간주되며, 본 발명은 이후 청구범위로만 한정된다.
- [0171] **실시예 10. HLPS 공정에 따른 부피 변화**
- [0172] 표 1 내지 7은 각각 산화물, 수산화물, 불화물, 혼합 금속 산화물, 황산염, 규산염 및 하이드록시아파타이트를 포함하는 고체 매트릭스를 함유하는 샘플의 물 부피 변화를 제공한다. 도면에 예시된 바와 같이, 물 부피 변화는 양이거나, 음일 필요는 없다.
- [0173] **추가바람직한 구체예**
- [0174] 본 발명의 바람직한 구체예로, (a) 인접 간극 기공을 가지는 고체 매트릭스를 사전 선택된 침윤 매질과 접촉시키고, (b) 매트릭스로부터 매스를 용해시키기에 효과적인 조건하에서 매질을 매트릭스의 간극 기공에 침윤시키며; (c) 매트릭스내 운반된 매스를 재침전시키기에 효과적인 조건하에서 매질이 용해된 매스를 운반하도록 하여 소결 세라믹을 수득하는 단계를 포함하여, 다공성 고체 매트릭스로부터 소결 세라믹을 제조하는 방법(및 형성된 생성물)이 제공된다. 특히, 사전 선택된 침윤 매질은 바람직하게는 적절한 액체와 혼합된 사전 선택된 침윤제 종으로 구성된다. 더욱 바람직하게, 방법은 매트릭스로부터 유도된 매스를 매질의 침윤제 종과 결합시켜 매트릭스내에 재침전물을 제공하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0175] 바람직한 구체예로, 본 발명의 방법에 따라 매트릭스로부터 유도된 매스와 침윤제 종 사이에 화학량론적 반응으로 얻어지는 화합물인 생성물이 제조된다: $[A_{\text{매트릭스}} + B_{\text{침윤제}} = AB]$.
- [0176] 바람직한 구체예로, 본 발명의 방법에 따라 매트릭스로부터 유도된 매스와 침윤제 종이 화학적으로 상이하게 존재하는 복합물인 생성물이 제조된다: $[A_{\text{매트릭스}} + B_{\text{침윤제}} = \text{복합물로서의 } A + B]$.
- [0177] 본 발명의 또 다른 구체예로, 소결 세라믹에 존재할 수 있는 임의의 잔존 다공성을 제거하도록 설계된 적어도 하나의 추가의 단계에 소결 세라믹을 적용시키는 단계를 추가로 포함하는 방법이 제공된다. 적어도 하나의 추가의 단계는 소결된 세라믹을 완전 조밀한 세라믹을 제공하기에 충분한 온도로 가열시키는 가열 단계일 수 있다. 바람직하게, 가열 단계의 온도는 약 600 °C를 초과하지 않는다.
- [0178] 본 발명의 또 다른 구체예로, (a) 인접 간극 기공을 가지는 고체 금속 산화물 매트릭스를 사전 선택된 침윤 액

체 매질과 접촉시키고, (b) 매트릭스로부터 매스를 용해시키기에 효과적인 조건하에서 액체 매질을 매트릭스의 간극 기공에 침윤시키며; (c) 매트릭스내 운반된 매스를 재침전시키기에 효과적인 조건하에서 액체 매질이 용해된 매스를 운반하도록 하여 소결 세라믹을 수득하는 단계를 포함하여, 다공성 고체 금속 산화물 매트릭스로부터 소결 세라믹을 제조하는 방법이 제공된다. 또한 사전 선택된 침윤 액체 매질은 적절한 액체와 혼합된 사전 선택된 침윤제 종을 포함할 수 있다. 더욱이, 소결된 세라믹은 혼합 금속 산화물을 포함할 수 있다. 바람직하게, 혼합 금속 산화물은 IIa족 금속, IIb족 금속, IIIb족 금속, IVb족 금속 및 Vb족 금속 산화물로부터 선택될 수 있다. 금속 산화물은 또한 전이 금속 산화물, 란탄족 금속 산화물 또는 악티니드 금속 산화물을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 있어서, 침윤제 종은 적어도 한 금속 유형의 염 또는 금속 염의 혼합물을 포함할 수 있다. 다른 한편으로, 침윤제 종은 IIa족, IIb족, IIIb족, IVb족, Vb족, 전이, 란탄계, 악티니드 금속 또는 이들 혼합물의 이온을 제공하는 화학 종으로부터 선택될 수 있다. 상기 언급된 이온의 반대이온이 또한 음으로 하전된 무기 또는 유기 부분들로부터 선택될 수 있다.

[0179]

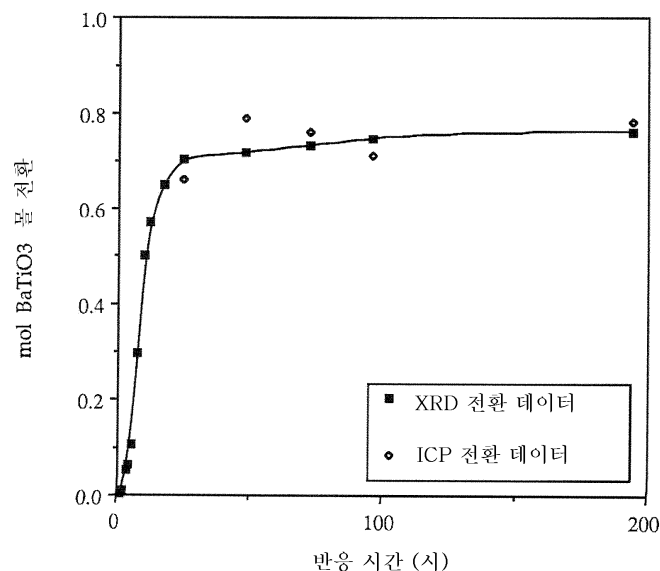
바람직한 구체예로, 본 발명의 방법으로 제조된 소결 세라믹은 실질적으로 고밀도, 더욱 바람직하게는 완전 조밀한 고체를 포함한다. 잔존 다공성이 약 15 이하 부피%인 것으로 특정될 수 있는 소결 세라믹이 또한 바람직하다. 바람직한 방법에 따라, 출발 다공성 매트릭스의 형태 및 크기는 소결 세라믹에서 실질적으로 유지된다. 그러나, 본 발명의 방법은 또한 출발 금속 산화물 매트릭스의 물 부피보다 큰 혼합 금속 산화물을 포함하는 소결 세라믹을 제공할 수 있다. 또 다른 구체예로, 본 발명은 출발 금속 산화물 매트릭스의 물 부피보다 적은 혼합 금속 산화물을 포함하는 소결 세라믹을 제공할 수 있다. 바람직하게, 상술된 방법에서 단계 (b), 단계 (c) 또는 양 단계의 조건은 기능성 오토클레이브에서 발생하는 것보다 덜 가혹한 조건을 포함한다. 달리 표현하면, 상술된 방법에서 단계 (b), 단계 (c) 또는 양 단계의 조건은 바람직하게는 약 250 °C의 온도를 초과하지 않고, 약 5 기압의 압력을 초과하지 않는다.

[0180]

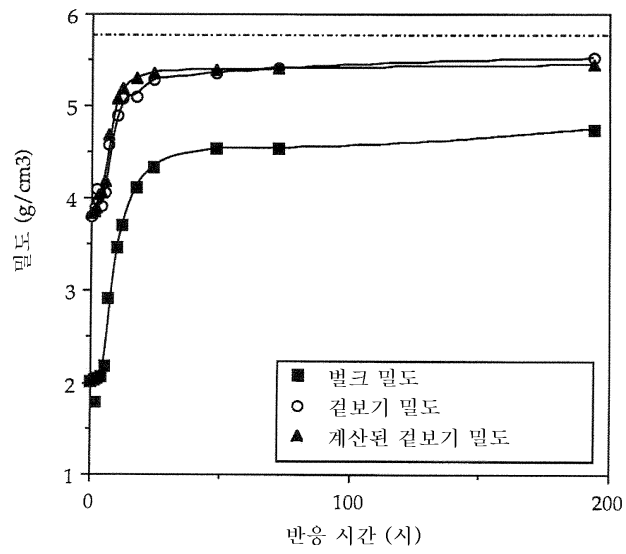
전술한 실시예 및 바람직한 구체예는 본 발명의 범위를 설명하기 위한 것이며, 본 발명을 어떤 방식으로든 제한하고자 하지 않는다. 본 개시내용에 제공된 상세한 설명을 고려해 볼 때 당업자들에게는 다른 구체예들도 자명할 것이다. 이와 같은 다른 구체예들은 본 발명의 영역 및 취지내에 포함되는 것으로 간주되며, 이후 청구범위에 의해서만 한정된다.

도면

도면1



도면2



도면3

