(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0103938
(43) 공개일자 2014년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/115 (2006.01) *C04B 35/44* (2006.01)
C04B 35/443 (2006.01) *C04B 35/581* (2006.01)
C04B 35/645 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7015766
(22) 출원일자(국제) 2012년11월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년06월10일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/072344
(87) 국제공개번호 WO 2013/068576
국제공개일자 2013년05월16일
(30) 우선권주장
10 2011 086 100.9 2011년11월10일 독일(DE)

(71) 출원인
세람텍-에텍 게엠베하
독일 로마르 안 데르 부르크 슐츠 17 (우: 53797)
(72) 발명자
슈네터, 라르스
독일 53518 빔바흐 하웁트슈트라쎄 29
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **유동층 과립화에 의해 투명 세라믹 물품을 제조하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 2 ㎜의 벽 두께 및 300 ㎚ 내지 4000 ㎚의 파장 범위에서 10% 초과의 RIT를 갖는 투명 세라믹 물품을 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 세라믹 분말을 분산시킴으로써 슬립을 제조하는 단계로서, 이의 입자 크기가 d50 < 5㎛, 바람직하게 5 ㎚ 내지 500 ㎚인 단계; 과립 물질을 제조하는 단계로서, 이의 입자 크기가 d50 < 5 ㎛, 바람직하게 5 ㎚ 내지 500 ㎚인 단계; 과립 재료를 유동층 과립화를 이용하여 슬립으로부터 제조하는 단계로서, 이의 입자 크기가 d50 < 1 ㎜, 바람직하게 50 ㎛ 내지 500 ㎛, 더욱 바람직하게 80 ㎛ 내지 300 ㎛인 단계; 과립 재료를 단순한 비-사이클 방식으로 압착시켜 성형체를 형성시키는 단계; 및 소결체를 다시 치밀화시키는 단계로 이루어진다.

특허청구의 범위

청구항 1

세라믹 물품(ceramic object)의 벽 두께가 2 ㎜인 경우에, 300 ㎚ 내지 4000 ㎚의 파장 범위에서 10% 초과의 RIT를 갖는 투명 세라믹 물품을 제조하는 방법으로서,

5 ㎛ 미만, 바람직하게 5 ㎚ 내지 500 ㎚의 입자 크기 d50을 갖는 세라믹 분말을 분산시킴으로써 슬립(slip)을 제조하는 단계,

유동층 과립화(fluidized bed granulation)에 의해, 슬립으로부터 1 ㎜ 미만, 바람직하게 50 ㎛ 내지 500 ㎛, 더욱 바람직하게 80 ㎛ 내지 300 ㎛의 입자 크기 d50을 갖는 과립들을 제조하는 단계,

과립들을 단순 비-사이클릭 압착(simple non-cyclic pressing)시켜 성형체(green body)를 형성시키는 단계,

성형체를 소결하여 소결체(sintered body)를 형성시키는 단계, 및

소결체를 후-압축시키는 단계에 의해 특징되는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 세라믹 분말을 분산시킴이 물과 표면활성 물질들을 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 세라믹 분말이 분산되는 동안에 밀링되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 세라믹 분말의 분산 및 밀링이 교반식 밀(agitated mill)에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 성형체가 단축 및/또는 냉간 등압 압착(uniaxial and/or cold isostatic pressing)에 의해 성형되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 후-압축이 열간 등압 압착(hot isostatic pressing; HIP)에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 소결체가 광학적 특성(optical quality)으로 그라인딩되고 연마되는 것을 특징으로 하는 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 2 ㎜의 세라믹 물품 벽 두께의 경우에, 300 내지 4000 ㎚의 파장 범위에서 10% 초과의 RIT를 갖는 투명 세라믹 물품들을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이러한 세라믹 물품(ceramic object)들은 예를 들어, 요망되는 투명성이 높은 강도와 동시에 달성될 수 있기 때문에, 방탄 분야(ballistics)에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 광학 분야에서 추가적인 사용 가능성이 있다.

[0003] 차량, 예를 들어 군용 차량 또는 민간인 차량들을 충격으로부터 보호하기 위하여, 이러한 차량들은 대개 장갑판을 댄다. 이러한 장갑화(armor plating)는 대개 금속 시스템 또는 금속-세라믹 시스템의 형태로 제공된다. 그

러나, 이러한 알려진 시스템들은 자동차 등의 앞 유리(front windshield) 또는 측면 유리(side window)용으로 적합하지 않다. 이러한 구역들에는 대개 방탄 유리가 제공된다. 그러나, 방탄 유리는 특히, 경질코어 탄약(hardcore ammunition)에 대하여 비교적 낮은 방탄 성능을 가지며, 이는 창 구역들이 이러한 방식으로 장착된 차량의 약점인 이유이다. 또한, 방탄 유리는 적절한 보호를 보장하기 위해서는 매우 무거워야 한다.

[0004] 투명 세라믹들은 보다 양호한 보호 거동을 갖는데, 이는 방탄 유리에 대한 대체물로서 연구되는 이유이다. 이러한 대체물은 필수적으로 스피넬 및 AlON에서 발견되었다. 그러나, 이러한 알려진 재료들에 요구되는 매우 높은 가공 온도로 인하여, 이러한 것들은 분명하게 1 ㎛ 초과 또는 심지어 10 ㎛ 초과의 그레인 크기(grain size)를 갖는 굵은 결정상 구조를 갖는다. 이러한 알려진 대체물의 다른 결점은 이러한 것이 수시간 동안 지속하는 제작 사이클에서 단지 몇 부가 생산될 수 있기 때문에 매우 고가라는 것이다. 이로부터, 이러한 방식으로 생산된 투명 세라믹 물품들이 방탄 유리 보다 몇 배나 더욱 비싸다는 것으로 이어진다. 알려진 투명 세라믹 물품들의 보다 양호한 성질들에도 불구하고, 이러한 것들은 시장에서 상당한 부분을 차지하는데 아직까지 성공적이지 못하였으며, 즉 지금까지는, 이러한 것들이 단지 실험실 스케일로 생산되고 있다.

[0005] 이에 따라, 투명 세라믹 물품을 제조하는 보다 경제적인 방법이 절실히 요구되고 있다. 또한, 과거에 사용된 것과 같은 굵은 결정상의 열압착된 재료들과 비교하여 구조적 성질을 개선시키는 것이 또한 요망될 것이다. 이러한 구조적 성질들의 개선은 EP 1 557 402 A2호에서 예를 들어, 겔 캐스팅(gel casting)에 의해 기술된다. 겔 캐스팅은 습식 형상화 방법이다. 겔 캐스팅 이외에, 다른 방법들은 슬립 캐스팅(slip casting), 압력 캐스팅(pressure casting) 및 전기영동 증착(electrophoretic deposition; EPD)을 포함한다. 그러나, 이러한 모든 알려진 방법들은 복잡한 건조 및/또는 분리(debinding)를 필요로 한다. 또한, 이러한 방식으로 생산된 세라믹 물품들의 표면 특성은 미흡한 점이 많은데, 이는 복잡한 표면 후처리가 필수적인 이유이다.

[0006] 그 결과, 투명 세라믹 물품에 대한 복잡하지 않은 경제적 생산 공정이 요망된다. 이들의 성능 측면에서, 압착 방법들이 특히 이러한 목적을 위해 제안된다. 그러나, 지금까지, 어떠한 세라믹도 아직까지 이러한 기술에 의해 요망되는 광학적 성질 및 기계적 성질을 나타내는 경제적 공정으로 생산되지 못하였다. 이러한 이유는 특히, 기본적으로는 기공 분포 및 기공 부피에 의해 결정되는 성형체(green body)의 소결능력(sinterability)이 너무 낮다는 사실에 있다. 기공 부피 및 기공 분포는 특히, 습식 형상화 방법과 비교하여 전통적인 압착 형상화에서 떨어진다.

[0007] 투명 세라믹 물품의 제조에 있어서, 압착(pressing) 이외에, 과립화(granulation)가 또한 중요하다. 과립들이 최적인 경우에만 결함-부재 재료가 생산될 수 있다.

[0008] 대부분의 경우에서 사용되는 과립들은 스프레이 과립(spray granule)들이다. 스프레이 과립들은 생산 공정으로 인하여 높은 기공 함량을 가지고, 또한 과립들의 외부 쉘이 과립들의 중심 보다 매우 높은 생산 온도에 노출되기 때문에 불규칙적인 구조를 갖는다. 또한, 물은 항상 과립들의 내부로부터 외측 쪽으로 확산하며, 이에 따라 개개의 과립들 내에 밀도 완곡선(gradual density curve)이 존재한다. 대부분의 경우에, 심지어 과립들 내측에 중공 구역들이 존재하는데, 이는 과립들을 압착시킴으로써 완전히 균일하게 만들지 못할 수 있다.

[0009] 문헌[D. J. Kim, J. Y. Jung: "Granule performance of zirconia/alumina composite powders spray-dried using polyvinyl pyrrolidone binder," J. E. Ceram Soc. 27 (2007) 3177-3182]. 이러한 문헌에는 스프레이 과립화를 기반으로 한 고체 과립이 기재되어 있지만, 과립의 가장자리 영역과 중심 구역 간에 상이한 온도 노출의 문제점이 여전히 항상 존재한다. 이는 광범위한 기공 분포를 야기시킨다.

[0010] 동결 과립화는 이러한 문제점들을 피하기 위한 하나의 방법이다. 이는 매우 균질하고 균일한 구조를 가지고 이에 따라 소결된 세라믹에서 양호한 특성들을 형성시키는 과립들을 산출시킨다. 그러나, 이러한 기술은 지금까지 세라믹 분야에서 단지 실험실 스케일로 사용되었고, 대용량 생산에 적합하지 않다. 이러한 방법은 액체 질소와 함께 이루어지는데, 이는 높은 제작 비용에 기여한다. 이러한 재료는 이후에 분무 후 추가 공정에서 동결-건조되어야 한다.

[0011] 600 nm 내지 650 nm의 비교적 좁은 파장 범위에서 40% 초과의 RIT를 갖는 투명 세라믹을 제조하는 방법은 본 출원인에 의한 DE 10 2007 059 091 A1호에서 공지되어 있다. 이러한 알려진 방법은 성형체를 형성시키기 위해 중요한 공정 단계로서 과립들의 사이클릭 압착(cyclic pressing)을 이용한다. 이러한 알려진 방법과 관련하여, 상술된 파장 범위에서 투명한 세라믹 물품은 스프레이 과립화에 의해, 동결 과립화에서 의해, 또는 유동층 과립화에 의해 생산된 임의의 통상적인 세라믹 과립들의 사이클릭 압착에 의해 제조될 수 있다.

발명의 내용

[0012] 본 발명의 목적은 공지된 공정 기술들과 함께 특별한 세라믹 과립들의 단순한 단축 또는 냉간 등압 압착에 의해 광범위한 파장 범위에서 투명한 세라믹 물품들을 제조하는 것이 가능한, 도입부에서 규정된 타입의 방법을 제공하기 위한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이러한 목적은 본 발명에 따라 청구항 제 1항의 특징부에 의해 달성된다. 본 발명에 따른 방법의 바람직한 구체예들 및/또는 개선예는 종속항들에서 특징된다.

[0014] 본 발명에 따라 제조된 세라믹 물품들은 예를 들어 2 mm의 벽 두께의 경우에 600 nm 내지 700 nm, 1000 nm 내지 1400 nm 및/또는 2000 nm 내지 2400 nm의 파장 범위에서 10% 초과의 RIT를 갖는다. 다시 말해, 본질적으로 공지된 유동층 과립화 방법에 의해 상술된 타입의 투명 세라믹 물품을 생성시키는 것이 가능하다는 것이 놀랍게도 발견되었다. 본원에서 특별한 특징은 유동층 과립들의 특별한 성질들 및 상응하는 성형체(green body)의 생산을 위해 상기 참조된 DE 10 2007 059 091 A1호에 기술된 바와 같은 과립들의 사이클릭 압착을 필요로 하지 않으면서 투명 세라믹 물품들의 생산에 대한 이러한 특수한 성질들의 효과들에 있다.

[0015] 본 발명에 따른 방법은 또한 특히 유리한 방식에서 방탄 성질들을 갖는 투명 세라믹 물품을 제조하는데 적합하다. 투명 세라믹 물품은 예를 들어, 차량 창문 또는 적외선 레이돔(infrared radome)을 포함한다.

[0016] 놀랍게도, 유동층 과립화가 최적화 포텐셜(optimization potential)을 갖는다는 것을 발견하였는데, 이는 매우 복잡하고 이에 따라 단지 실험실 스케일로만 사용될 수 있는 동결 과립화 공정에서 적합한 특성의 과립들을 제조하는 것을 가능하게 만든다. 놀랍게도, 유동층에 의해 제조된 과립들이 놀랍게도 개선된 변형 거동 및 보다 낮은 기공률을 갖는다는 것을 발견하였다. 본 발명에 따른 과립화 공정으로 인해 과립의 외부 쉘과 내부 간의 온도 구배가 존재하지 않기 때문에 과립들의 고체 과립 구조, 뿐만 아니라 구배-부재 구조가 가능하다. 고체 과립 뿐만 아니라 연속 구조로 인한 구배의 결여는 유리한 방식으로 투명 세라믹 물품을 위한 본 발명에 따른 유동층 과립화에 의해 제조된 과립들의 특별한 적합성을 가능하게 한다. 본 발명에 따라 제조된 과립들은 DE 10 2007 059 091 A1호에 따른 사이클릭 압착과는 상반되게 과립들의 단순 비-사이클릭 압착이 가능하고/거나 특히 유리한 방식으로 일어나도록, 사용되는 세라믹 분말과는 무관하게, 투명 세라믹 물품용 성형체의 압착에서 최적의 거동을 나타낸다. 또한, 일반적인 비-투명 세라믹에 대한 0.1% 미만의 낮은 잔류 기공률은 이들의 성질과 관련하여 어떠한 장점도 거의 나타내지 못한다. 그러나, 투명 세라믹의 경우에, 잔류 기공률은 불투명성과 투명성 간의 차이를 구성한다. 투명 세라믹 물품의 제조를 위한 본 발명에 따른 방법의 특별한 적합성은 이로부터 유도된다.

[0017] 이러한 일반적인 장점들은 심지어 보다 낮은 온도 및 밀도에서도 하기 표 및 첨부된 도 1에 의해 명시된 바와 같이, 투명 세라믹 물품에 대해 적합하지 않은 통상적인 분말들의 경우에 관찰될 수 있으며, 여기서, 곡선 "a"는 기준 스프레이 과립의 상대적 소결 밀도와 온도 간의 기능적 관계를 명시하며, 곡선 "b"는 본 발명에 따른 유동층 과립 생성물의 상응하는 기능적 관계를 나타낸 것이다.

[0018] 본 발명에 따르면, 99% 초과의 밀도는 심지어 비교적 낮은 온도에서도 달성될 수 있다. 99% 초과의 이러한 밀도값은 심지어 1600℃의 온도에서도, 기준 스프레이 과립으로 달성되지 못할 수 있다.

[0019] 표:

과립	상대 밀도(성형체)	상대 밀도(소결체) 1300° C	상대 밀도(소결체) 1400° C
유동층 과립 배치 1	59.8	97.2	99.1
스프레이 과립, 최적화된 기준	58.3	90.5	98.2

[0020]

[0021] 본 발명에 따르면, 기공 분포의 폭을 감소시키고, 이에 따라 균질성을 증가시키는 것이 가능하다. 특히, 큰 기공들이 사라진다. 도 1에 도시된 바와 같이, 조밀한 소결 온도(dense sintering temperature)는 본 발명에 따르면 50℃ 초과까homo지 낮아진다. 또한, 보다 큰 전체 압축이 가능하다. 이는 투명 세라믹에 대해 필수적이다. 본 발명에 따르면, 요망되는 균질성은 유리한 방식으로 단순한 통상적인 비-사이클릭 압착에 의해 달성될 수 있다. 또한, 유동층 방법은 예를 들어 물질 생산을 위한 적합성을 나타내기 위하여 어떠한 문제점 없이 플

랜트에서 년간 2000톤 초과를 과립화하기 위해 적합하다.

[0022] 본 발명에 따라 사용되는 유동층 방법은 놀랍게도, 성형체를 형성시키기 위해 유동층 과립화에 의해 제조되는 과립들의 단순한 비-사이클릭 압착을 통해 투명 세라믹 물품의 제조를 위한 최고의 적합성을 제공한다. 유동층 과립화는 단순한 비-사이클릭 압착에 의한 물질 생산을 위한 효능 및 적합성의 문제점을 해소하고 요망되는 재료 성질들을 초래하는 유일한 방법이다.

[0023] 성형된 성형체는 이후에, 소결되고 이후에 압축된다. 이러한 목적을 위하여, 성형체는 예비-소결되고 소결되고 열간 등압 압착(HIP)될 수 있거나, 밀폐 기공률을 나타낼 때까지 먼저 소결되고 이후에 HIP가 후속하여 다시 수행될 수 있다.

[0024] 최종 제조를 위하여, 소결체는 10% 초과의 RIT 값을 산출하기 위하여, 그라인딩되고 이후에 요망되는 광학적 특성으로 연마될 수 있다.

[0025] 본 발명은 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 모든 세라믹 물품들을 포함한다. 본 발명에 따라 제조된 투명 세라믹 물품들의 기하학적 형상들은 CNC 밀링(milling), 절단(cutting), 터닝(turning) 등과 같은 그린 가공(green processing)의 방법에 의해 결정된다.

[0026] 이러한 방식으로 제조된 세라믹 물품들의 투명성의 원인이 되는 변수는 "실제" 인-라인 전달("real" in-line transmission; RIT)로서, 이는 검출되는 세기로부터 산란광을 배제할 목적으로 단지 대략 0.5 DEG의 매우 좁은 천공 각도로 측정되며, 상기 RIT는 예를 들어 640 nm(적색)의 파장의 광으로 측정되는 것이다.

[0027] 본 발명에 따라 제조된 세라믹 물품들은 투명 다중결정상 세라믹으로 제조되는데, 이는 다소, 유리상을 가지지 않고(0.1% 미만) 99.5% 초과, 바람직하게 99.9% 이상의 이론적 밀도를 갖는다.

[0028] 본 발명에 따른 방법에서, 10 GPa 이상의 경도값을 가지고 0.1% 이하의 기공률과 함께 투명한 임의의 세라믹 재료들을 사용하는 것이 가능하다. 바람직한 예는 알루미늄 옥사이드, 스피넬($MgAl_2O_4$, 등), AlON, 퍼로브스카이트(perovskite, 예를 들어, $YAlO_3$) 또는 가넷(예를 들어, $Y_3Al_5O_{12}$)을 포함한다. 유일한 전제 조건은 출발 재료가 99% 이상의 순도 및 1000 ㎛ 이하, 바람직하게 300 nm 이하의 출발 그레인 크기를 가져야 한다는 것이다. 세라믹은 10% 이상의 RIT 값을 보장하기 위하여 기공률을 거의 갖지 않아야 한다(0.1% 이하). 이는 예를 들어, EP 1 458 304 A1호에 기술된 바와 같은 모울딩에 의해 제조되는 공지된 "반투명" 세라믹과 비교하여 명확한 차이이다.

[0029] 본 발명에 따른 유동층 과립화에 의해 제조된 과립들은 각 개개의 경우에 건조 압착에 의해 또는 등압 압착에 의해 또는 둘의 조합에 의해 요망되는 성형체를 형성하도록 형상화된다. 다음으로, 이러한 것들은 소결되고 후-압축된다. 후-압축은 바람직하게 열간 등압 압착(HIP)에 의해 수행된다. HIP 공정은 다양한 소결 분위기, 예를 들어 아르곤 또는 공기, 또는 진공에서 수행될 수 있다.

[0030] 대안적으로, 성형체는 또한, 통상적인 방법에 의해 예비-소결될 수 있고, 이후에 HIP 공정으로 처리될 수 있다. 소결 온도 및 HIP 온도는 원료 및 모울딩에 의존적이다. 요망되는 투명성을 달성하기 위하여, 후-HIP 공정은 후-소결의 경우에서 필수적이다. 전체 소결 공정은 소결/열간 등압 압착(HIP)의 경우에 HIP 오븐에서 수행된다.

[0031] 본 발명은 두 개의 실시예를 기초로 하여 하기에서 보다 상세히 기술된다.

[0032] 실시예 1:

[0033] 스피넬 분말을 가공하여 50 중량% 슬립을 형성시켰다. 저점도를 갖는 고도의 유체 슬립을 이후에 편심 스크류 펌프를 이용하여 유동층 과립화 시스템에 분무하였다. 순수한 분말을 분말층으로서 미리 시스템에 첨가하였다. 이러한 재료를 느리고 연속적인 슬립 공급스트림을 통해 서서히 그리고 연속적으로 과립화하였다. 과립들을 d10 = 100 ㎛ 내지 d90 = 300 ㎛의 크기 범위로 제조할 수 있도록, 압력 조건들 및 유입 공기를 조정하였다. 이러한 방식으로 제조된 과립들은 어떠한 불균질성을 갖지 않는, 고체 과립들, 예를 들어 중공 구형 구조 또는 도넛 형상이다. 과립들을 이후에, 160 MPa에서 단축으로 압착시켜 치수 50 mm x 50 mm의 시트를 형성시키고, 이를 이의 균질성으로 인하여 1500℃에서 완전히 소결할 수 있다. 다음으로, HIP 공정을 또한 1500℃ 및 2000 bar에서 수행하였다. HIP 공정 후에, 아르키메데스 방법에 따른 DIN EN 623-2에 따라 측정한 경우에, 3.575 g/㎤의 측정된 밀도를 얻었다. 이는 99.9% 초과의 밀도를 나타낸다. 제조된 시트 내에서 0.2% 변동율을 갖는 83%의 RIT 값은 고도로 균질한 밀도로부터 얻어진다.

[0034] 실시예 2:

[0035] 알루미늄 옥사이드 분말을 교반식 볼 밀을 이용하여 밀링하고, 적합한 첨가제들와 함께 추가로 가공하여 60 중량% 슬립을 형성시켰다. 저점도 슬립을 이후에, 편심 스크류 펌프를 이용하여 유동층 과립화 시스템에 분무하였다. 사전에, 순수한 분말을 분말층으로서 시스템에 첨가하였다. 재료를 느리고 연속적인 슬립 공급 스트림에 의해 서서히 그리고 연속적으로 과립화하였다. 압력 조건 뿐만 아니라 유입 공기를 조정하여 d10 = 80 ㎛ 내지 d90 = 250 ㎛의 크기 범위의 과립을 제조하였다. 이러한 방식으로 제조된 과립들은 어떠한 불균질성이 없는, 고체 과립들, 예를 들어 중공 구형 구조 또는 도넛 형상이다. 이러한 방식으로 제조된 과립들을 이후에 150 MPa에서 단축으로 압착시켜 치수 50 ㎜ x 50 ㎜의 시트를 형성시키고, 이를 이후에 이의 균질성으로 인해 1230℃에서 완전히 소결시킬 수 있다. 다음으로, HIP 공정을 또한 1200℃ 및 2000 bar에서 수행하였다. HIP 공정 후에 3.98 g/㎤ 초과의 측정된 밀도를 얻었다. 이는 99.9% 초과의 밀도를 나타낸다. 40% 초과의 RIT 값은 0.8 ㎜의 벽 두께를 갖는 고도로 균질한 밀도로부터 얻어진 것이다.

도면

도면1

