(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0115010
(43) 공개일자 2019년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/111 (2006.01) *C04B 35/626* (2006.01)
C04B 35/638 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/111 (2013.01)
C04B 35/626 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7024679
(22) 출원일자(국제) 2018년01월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2019년08월22일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2018/052248
(87) 국제공개번호 WO 2018/141736
국제공개일자 2018년08월09일
(30) 우선권주장
1750809 2017년01월31일 프랑스(FR)

(71) 출원인
생-고뱅 생트레 드 레체르체 에 데투드 유로삐엔
프랑스 92400 꾸르브와 아브뉘 달자스 18 "레 미르와르"
(72) 발명자
베나메우르, 나시라
프랑스 84150 죵끼에흐 체민 데스 라마데스 439
히스, 크리스티앙
프랑스 84300 카바이용 169 엥빠쓰 데 카퓌신
레룹, 제롬
프랑스 84250 르 또흐 몽테 뒤 샤또 89
(74) 대리인
특허법인필앤온지

전체 청구항 수 : 총 39 항

(54) 발명의 명칭 **치밀한 소결물품**

(57) 요 약

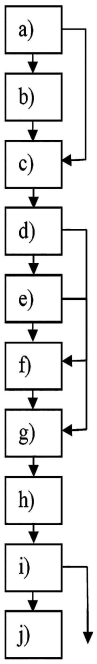
소결 물품으로서,

- 90% 초과의 상대 밀도를 가지고,

- 그 체적의 80% 초과까지가, 납작한 세라믹 소판들(10)의 스택으로 이루어지고, 상기 소판들의 집단은 3 ㎛ 미

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도3



만의 평균 두께를 가지며,

- 50 ㎜ 초과의 너비(*l*)를 가지고,

- 상기 물품 중량 기준의 백분율로 20% 초과의 알루미나를 포함하는 것이며,

상기 물품의 너비(*l*)는 상기 물품의 길이를 측정하는 면(C) 안에서 상기 길이 방향에 수직인 방향을 따라 측정한 최대 치수이고,

상기 물품의 길이(L)는 상기 소판들이 펼쳐져 있는 일반 면(general plane)에 평행한 면(C)에서의 최대 치수이다.

(52) CPC특허분류
C04B 35/6261 (2013.01)
C04B 35/62655 (2013.01)
C04B 35/638 (2013.01)
C04B 2235/3206 (2013.01)
C04B 2235/3208 (2013.01)
C04B 2235/3418 (2013.01)
C04B 2235/386 (2013.01)
C04B 2235/77 (2013.01)
C04B 2235/96 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

소결 물품으로서,

- 90% 초과의 상대 밀도를 가지고,

- 그 체적의 80% 초과까지가, 납작한 세라믹 소판들(10)의 스택으로 이루어지고, 상기 소판들의 집단은 3 ㎛ 미만의 평균 두께를 가지며,

- 50 ㎜ 초과의 너비(*l*)를 가지고,

- 상기 물품 중량 기준의 백분율로 20% 초과의 알루미나를 포함하는 것이며,

상기 물품의 너비(*l*)는 상기 물품의 길이를 측정하는 면(C) 안에서 상기 길이 방향에 수직인 방향을 따라 측정한 최대 치수이고,

상기 물품의 길이(L)는 상기 소판들이 펼쳐져 있는 일반 면(general plane)에 평행한 면(C)에서의 최대 치수인 것인 소결 물품.

청구항 2

바로 앞선 청구항에 있어서, 상기 물품은 다음을 가짐:

- 3.5 $MPa.m^{1/2}$ 초과의 크랙 개시(crack initiation) 인성 $K_{1c,}$ 및/또는

- 6 $MPa.m^{1/2}$초과의 인성 K_{jc}, 및/또는

- 95% 초과의 상대 밀도, 및/또는

- 2.0 ㎛미만의 평균 소판 두께, 및/또는

- 60 ㎜ 초과의 너비, 및/또는

여기서 상기 소판들은 개수로 70% 초과가 중량으로 70% 초과의 알루미나를 포함함.

청구항 3

바로 앞선 청구항에 있어서, 상기 물품은 다음을 가짐:

- 5 $MPa.m^{1/2}$ 초과의 크랙 개시 인성 $K_{1c,}$ 및/또는

- 8 $MPa.m^{1/2}$ 초과의 인성 K_{jc}, 및/또는

- 98% 초과의 상대 밀도, 및/또는

- 1.5 ㎛미만의 평균 소판 두께, 및/또는

- 85 ㎜ 초과의 너비, 및/또는

여기서 상기 소판들은 개수로 95% 초과가 중량으로 95% 초과의 알루미나를 포함함.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 물품 중량 기준의 중량으로, 1% 초과 및 20% 미만의 보론 나이트라이드를 함유하고, 상기 보론 나이트라이드는 소판들의 형태로 존재하는 것인 물품.

청구항 5

앞선 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 상기 소판들의 개수로 90% 초과는 70 ㎛ 미만 및 2 ㎛ 초과의 길이를 가진 것인 물품.

청구항 6

제1항 내지 제3항, 또는 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 중량 백분율로, 다음이 되도록 하는 화학분석을 가짐:

- SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 13.5% 미만이고,

- CaO + MgO의 함량이 0.1% 초과 및 4.5% 미만이며,

- Al_2O_3와 100%까지의 잔량을 구성하는 "다른 성분들"의 총 함량, 다른 성분들의 함량이 2% 미만,

또는

- SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 13.5% 미만이고,

- CaO의 함량이 0.1% 초과 및 4.5% 미만이며,

- MgO의 함량이 0.3% 미만이고,

- Al_2O_3와 100%까지의 잔량을 구성하는 "다른 성분들"의 총 함량, 다른 성분들의 함량이 2% 미만,

또는

- SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 13.5% 미만이고,

- MgO의 함량이 0.1% 초과 및 4.5% 미만이며,

- CaO의 함량이 0.3% 미만이고,

- Al_2O_3와 100%까지의 잔량을 구성하는 "다른 성분들"의 총 함량, 다른 성분들의 함량이 2% 미만,

또는

- 선택적으로 안정화된 ZrO_2의 함량이 1% 초과 및 15% 미만이고,

- SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 13.5% 미만이며,

- CaO + MgO의 함량이 0.1% 초과 및 4.5% 미만이고,

- Al_2O_3와 100%까지의 잔량을 구성하는 "다른 성분들"의 총 함량, 다른 성분들의 함량이 10% 미만,

또는

- SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 13.5% 미만이고,

- CaO + MgO의 함량이 0.1% 초과 및 4.5% 미만이며,

- 보론 나이트라이드의 함량이 1% 초과 및 20% 미만이고,

- Al_2O_3와 100%까지의 잔량을 구성하는 "다른 성분들"의 총 함량, 다른 성분들의 함량이 10% 미만,

또는

- 선택적으로 안정화된 ZrO_2의 함량이 1% 초과 및 15% 미만이고,

- SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 13.5% 미만이며,

- CaO + MgO의 함량이 0.1% 초과 및 4.5% 미만이고,

- 보론 나이트라이드의 함량이 1% 초과 및 20% 미만이며,

- Al_2O_3와 100%까지의 잔량을 구성하는 "다른 성분들"의 총 함량, 다른 성분들의 함량이 10% 미만임.

청구항 7

앞선 청구항에 있어서, 중량 백분율로, 다음이 되도록 하는 화학분석을 가짐:

- Al_2O_3의 함량이 95% 초과 및 99.7% 미만이고,

- SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 2% 미만이며,

- CaO + MgO의 함량이 0.1% 초과 및 1.5% 미만이고,

- 다른 성분들의 함량이 1.5% 미만,

또는

- Al_2O_3의 함량이 95% 초과 및 99.7% 미만이고,

- SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 2% 미만이며,

- CaO의 함량이 0.1% 초과 및 1.5% 미만이고,

- MgO의 함량이 0.3% 미만이며,

- 다른 성분들의 함량이 1.5% 미만,

또는

- Al_2O_3의 함량이 95% 초과 및 99.7% 미만이고,

- SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 2% 미만이며,

- MgO의 함량이 0.1% 초과 및 1.5% 미만이고,

- CaO의 함량이 0.3% 미만이며,

- 다른 성분들의 함량이 1.5% 미만,

또는

- 선택적으로 안정화된 ZrO_2의 함량이 1% 초과 및 15% 미만이고,

- SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 2% 미만이며,

- CaO + MgO의 함량이 0.1% 초과 및 1.5% 미만이고,

- 다른 성분들의 함량이 1.5% 미만이며,

- 100%까지의 잔량은 알루미나,

또는

- SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 2% 미만이고,

- CaO + MgO의 함량이 0.1% 초과 및 1.5% 미만이며,

- 보론 나이트라이드의 함량이 1% 초과 및 20% 미만이고,

- 다른 성분들의 함량이 1.5% 미만이며,

- 잔량은 알루미나,

또는

- 선택적으로 안정화된 ZrO_2의 함량이 1% 초과 및 15% 미만이고,

- SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 2% 미만이며,

- CaO + MgO의 함량이 0.1% 초과 및 1.5% 미만이고,

- 보론 나이트라이드의 함량이 1% 초과 및 20% 미만이며,

- 다른 성분들의 함량이 1.5% 미만이고,

- 잔량은 알루미나.

청구항 8

앞선 청구항에 있어서, 중량 백분율로, 다음이 되도록 하는 화학분석을 가짐:

- Al_2O_3의 함량이 96.9% 초과 및 99.5% 미만이고,

- SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 1.5% 미만이며,

- CaO + MgO의 함량이 0.1% 초과 및 0.8% 미만이고,

- 다른 성분들의 함량이 0.8% 미만,

또는

- Al_2O_3의 함량이 96.8% 초과 및 99.5% 미만이고,

- SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 1.5% 미만이며,

- CaO의 함량이 0.1% 초과 및 0.8% 미만이고,

- MgO의 함량이 0.1% 미만이며,

- 다른 성분들의 함량이 0.8% 미만,

또는

- Al_2O_3의 함량이 96.8% 초과 및 99.5% 미만이고,

- SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 1.5% 미만이며,

- MgO의 함량이 0.1% 초과 및 0.8% 미만이고,

- CaO의 함량이 0.1% 미만이며,

- 다른 성분들의 함량이 0.8% 미만,

또는

- 선택적으로 안정화된 ZrO_2의 함량이 1% 초과 및 15% 미만이고,

- SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 1.5% 미만이며,

- CaO + MgO의 함량이 0.1% 초과 및 0.8% 미만이고,

- 다른 성분들의 함량이 0.8% 미만이며,

- 100%까지의 잔량은 알루미나,

또는

- SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 1.5% 미만이고,

- CaO + MgO의 함량이 0.1% 초과 및 0.8% 미만이며,

- 보론 나이트라이드의 함량이 1% 초과 및 20% 미만이고,

- 다른 성분들의 함량이 0.8% 미만이며,

- 잔량은 알루미나,

또는

- 선택적으로 안정화된 ZrO_2의 함량이 1% 초과 및 15% 미만이고,

- SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 1.5% 미만이며,

- CaO + MgO의 함량이 0.1% 초과 및 0.8% 미만이고,

- 보론 나이트라이드의 함량이 1% 초과 및 20% 미만이며,

- 다른 성분들의 함량이 0.8% 미만이고,

- 잔량은 알루미나.

청구항 9

다음 단계들을 포함하는 소결 물품 제조 방법:

a) 액상 안에 현탁 상태의 세라믹 입자들 집단을 포함하는 슬립을 제조하는 단계, 상기 세라믹 입자들 집단은 현탁 상태의 입자들 체적의 90% 초과를 나타내며, 다음을 포함함:

- 1 ㎛ 이상의 길이를 가진 소판들로 이루어지는 제1 입자성 부분, 상기 제1 입자성 부분은 중앙 길이 $L1_{50}$를 가지고 상기 세라믹 입자들 집단 기준의 체적 백분율로 세라믹 입자들의 80% 초과를 나타내고, 상기 소판들의 체적으로 50% 초과는 각각 중량으로 50% 초과의 알루미나를 포함함; 및

- 1 ㎛ 미만의 길이를 가진 입자들의 제 2 입자성 부분, 상기 제2 입자성 부분은 $L1_{50}$보다 적어도 10배 작은 중앙 길이 D_{50}를 가지고 상기 세라믹 입자들 집단 기준의 체적 백분율로 상기 세라믹 입자들의 1% 초과를 나타내고, 상기 제2 입자성 부분의 입자들은 중량으로 90% 초과까지 옥사이드들로 구성되어 있음

b) 선택적으로, 상기 슬립 내에 함유된 기포들을 제거하는 단계,

c) 상기 슬립을 냉동하여 얼음 결정들을 포함하는 냉동 슬립을 형성하는 단계,

d) 상기 얼음 결정들을 제거하여 중간 물품을 얻는 단계, 및 선택적으로 상기 중간 물품을 건조시키는 단계,

e) 상기 중간 물품이 그 입자들이 25 ㎜ 변을 가진 스크린의 정방향 메쉬를 통과하는 분말의 형태가 아니면, 밀링 및/또는 상기 중간 물품을 스크리닝하여 상기 중간 물품이 그러한 분말 형태가 되게 하는 단계;

f) 선택적으로, 상기 중간 물품에서 바인더를 제거하는 단계;

g) 선택적으로, 열 전처리하는 단계;

h) 프레싱, 사출 성형 또는 압출을 통해 상기 중간 물품을 성형하여 프리폼을 얻는 단계;

i) 0.5 MPa 초과의 압력을 인가해 상기 프리폼을 소결하여 소결 물품을 얻는 단계, 단계들 h) 및 i)는 하나의 유일한 단계에서 수행될 수 있음;

j) 선택적으로, 상기 소결 물품을 기계가공하는 단계.

청구항 10

바로 앞선 청구항에 있어서, 상기 제1 및 제2 입자성 부분은 단계 i) 종료 후에 얻어지는 소결 물품이 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 것이 될 수 있도록 선택되는 것인 방법.

청구항 11

바로 앞선 두 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계 h)에서, 상기 중간 물품의 성형은 3 MPa 초과의 압력에서 프레싱에 의해 수행하는 것인 방법.

청구항 12

바로 앞선 세 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 상기 현탁 상태의 입자들은 상기 슬립 체적의 1% 초과 및 45% 미만을 나타내는 것인 방법.

청구항 13

바로 앞선 네 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 상기 세라믹 입자들은 상기 현탁 상태의 입자들 체적의 95% 초과를 나타내는 것인 방법.

청구항 14

바로 앞선 다섯 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 상기 제1 및 제2 입자성 부분을 합쳐 체적 백분율로 상기 세라믹 입자들 집단의 95% 초과를 나타내는 것인 방법.

청구항 15

바로 앞선 여섯 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 체적으로 상기 제1 입자성 부분의 소판들의 95% 초과는 중량으로 98% 초과의 알루미나를 포함하는 것인 방법.

청구항 16

바로 앞선 청구항에 있어서, 단계 a)에서 체적으로 상기 제1 입자성 부분의 소판들의 99% 초과는 중량으로 99% 초과의 알루미나를 포함하는 것인 방법.

청구항 17

바로 앞선 여덟 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 체적으로 상기 제1 입자성 부분의 소판들의 80% 초과는 70 ㎛ 미만의 길이를 가진 것인 방법.

청구항 18

바로 앞선 아홉 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계 i) 동안에 인가되는 압력은 20 MPa 초과 및 150 MPa 미만인 방법.

청구항 19

바로 앞선 청구항에 있어서, 단계 i) 동안에 인가되는 압력은 40 MPa 초과 및 100 MPa 미만인 방법.

청구항 20

바로 앞선 열한개 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계들 h)와 i)는 하나의 동일 단계 내에서 수행되는 것인 방법.

청구항 21

바로 앞선 청구항에 있어서, 단계들 h)와 i)는 SPS 공정을 이용하여 하나의 단계 내에서 수행되는 것인 방법.

청구항 22

바로 앞선 열세개 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d)에서, 상기 얼음 결정들의 제거는 냉동-건조에 의해 얻어지는 것인 방법.

청구항 23

바로 앞선 열네개 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 입자성 부분은 상기 세라믹 입자들 집단 기준의 체적 백분율로 상기 세라믹 입자들의 3% 초과 및 10% 미만을 나타내는 것인 방법.

청구항 24

바로 앞선 열다섯개 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 입자성 부분의 입자들의 개수로 90% 초과는

$L1_{50}$보다 적어도 15배 작은 길이를 가진 것인 방법.

청구항 25

바로 앞선 청구항에 있어서, 상기 제2 입자성 부분의 입자들의 개수로 90% 초과는 $L1_{50}$보다 적어도 25배 작은 길이를 가진 것인 방법.

청구항 26

바로 앞선 열일곱개 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 입자성 부분은 체적으로 80% 초과까지가, 알루미나 입자들, 및/또는 지르코니아 입자들, 및/또는 안정화 지르코니아 입자들, 및/또는 알루미나-지르코니아 입자들로 이루어진 것인 방법.

청구항 27

바로 앞선 열여덟개 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 입자성 부분은 유리 입자들 및/또는 유리-세라믹 입자들을 포함하고, 유리 입자들 및 유리-세라믹 입자들의 총 양은 상기 슬립의 세라믹 입자들 집단 기준의 체적 백분율로 0.5% 초과 및 18% 미만인 것인 방법.

청구항 28

바로 앞선 청구항에 있어서, 상기 유리 입자들 및 유리-세라믹 입자들의 총 양은 상기 슬립의 세라믹 입자들 집단 기준의 체적 백분율로 1% 초과 및 5% 미만인 것인 방법.

청구항 29

바로 앞선 스무개 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유리 입자들은 실리카 함유 유리들, 보론 옥사이드 함유 유리들, 및 그 혼합물로 이루어지는 그룹에서 선택되는 것인 방법.

청구항 30

바로 앞선 청구항에 있어서, 상기 유리 입자들은 다음을 포함하고 바람직하게는 중량으로 90% 초과까지는 다음으로 이루어지는 유리들의 그룹에서 선택되는 것인 방법:

- 한편으로는 SiO_2, 및 다른 한편으로는 CaO 및/또는 MgO 및/또는 Na_2O 및/또는 TiO_2 및/또는 K_2O 및/또는 Al_2O_3, 실리카 함량은 중량으로 10% 초과, 또는

- 한편으로는 B_2O_3, 및 다른 한편으로는 CaO 및/또는 Na_2O 및/또는 TiO_2 및/또는 K_2O 및/또는 Al_2O_3, 보론 함량은 중량으로 10% 초과.

청구항 31

바로 앞선 청구항에 있어서,

- 실리카 함량이 중량으로 80% 초과이거나 보론 함량이 중량으로 80% 초과, 및/또는

- SiO_2/CaO 몰비가 2와 4 사이인 것인 방법.

청구항 32

바로 앞선 두 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 입자성 부분은 체적으로 80% 초과까지가 알루미나 입자들 및/또는 지르코니아 입자들 및/또는 안정화 지르코니아 입자들 및/또는 알루미나-지르코니아 입자들 및/또는 90% 중량까지가 한편으로 SiO_2, 및 다른 한편으로 CaO 및/또는 MgO 및/또는 Na_2O 및/또는 TiO_2 및/또는 K_2O 및/또는 Al_2O_3 로 이루어지는 유리 입자들로 이루어지는 것인 방법.

청구항 33

바로 앞선 여섯 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 유리 입자들 및 유리-세라믹 입자들의 총 양에 대해 유리 입자들도 아니고 유리-세라믹 입자들도 아닌 입자들의 체적 양의 비는 0.5 초과 및 4 미만인 것인 방법.

청구항 34

바로 앞선 청구항에 있어서, 상기 비는 1 초과 2.5 미만인 것인 방법.

청구항 35

바로 앞선 여덟개의 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 입자성 부분 안에서, 상기 제2 입자성 부분의 유리 입자들 및/또는 유리-세라믹 입자들의 중앙 길이 D_{50v}는 유리 입자들이 아닌 입자들의 중앙 길이보다 적어도 2배 작은 것인 방법.

청구항 36

바로 앞선 청구항에 있어서, 상기 제2 입자성 부분 안에서, 상기 제2 입자성 부분의 유리 입자들 및/또는 유리-세라믹 입자들의 중앙 길이 D_{50v}는 유리 입자들이 아닌 입자들의 중앙 길이보다 적어도 5배 작은 것인 방법.

청구항 37

바로 앞선 열개의 청구항들 중 어느 한 항에 있어서, 유리 입자들도 아니고 유리-세라믹 입자들도 아닌 입자들의 중앙 길이 D_{50c}는 다음 물품의 0.5 배 초과 및 1.5배 미만인 것인 방법:

- 상기 슬립의 세라믹 입자들 집단 기준 상기 제2 입자성 부분의 체적 백분율로, 그리고

- 상기 제1 입자성 부분의 입자들의 평균 두께가 $W1^{*}$.

청구항 38

제9항에 있어서,

-단계 a)에서

-현탁 상태의 입자들은 상기 슬립 체적의 8% 초과 및 20% 미만을 나타내고,

-세라믹 입자들은 현탁 상태의 입자들 체적의 95% 초과를 나타내며,

- 상기 제1 입자성 부분과 제2 입자성 부분을 합쳐, 체적 백분율로, 세라믹 입자들 집단의 99% 초과를 나타내고,

- 상기 현탁액의 세라믹 입자들의 입도 분포는 바이모달(bimodal)이고, 두 개의 주요 모드는 각각 상기 제1 및 제2 입자성 부분들에 해당하며,

- 제1 입자성 부분, 또는 "소판 부분"은 체적 백분율로 세라믹 입자들 집단의 94% 초과를 나타내고,

- 상기 제1 입자성 부분의 소판들의 체적으로 99% 초과는 중량으로 99% 초과의 알루미나를 포함하며,

- 체적으로, 상기 제1 입자성 부분의 소판들의 95% 초과는, 20 ㎛ 미만 및 4 ㎛ 초과의 길이, 10 ㎛ 미만 및 3 ㎛ 초과의 너비, 및 1.5 ㎛ 이하의 두께를 가지고,

- 상기 제2 입자성 부분은 세라믹 입자들 집단 기준의 체적 백분율로, 세라믹 입자들의 3% 초과 및 6% 미만을 나타내며,

- 상기 제2 입자성 부분의 입자들의 개수로 95% 초과는 $L1_{50}$보다 적어도 25배 작은 길이를 가지고,

- 상기 제2 입자성 부분은 알루미나 입자들과의 혼합물로서 유리 입자들을 포함하며, 유리 입자들 및 유리-세라믹 입자들의 총 체적 양에 대해 유리 입자들도 아니고 유리-세라믹 입자들도 아닌 입자들의 체적 양의 비는 0.5 초과 및 2.5 미만이고,

- 유리 입자들은 중량으로 90%까지는, 한편으로는 SiO_2, 다른 한편으로는 CaO 및/또는 MgO로 이루어지는 유리들의 그룹에서 선택되며,

- 단계 c)에서, 상기 냉동 속도는 10 ㎛/s 초과 및 100 ㎛/s 미만이고,

- 단계 d)는 승화에 의해 상기 얼음 결정들을 제거하는 것이며,

- 단계들 h) 와 i)는 SPS 공정을 이용해 하나의 단계 안에서 수행되고, 진공 하에서, 1300℃ 및 1700℃ 사이의 최대 온도에서, 30 MPa 초과의 압력으로 수행되는 것인 방법.

청구항 39

다음으로부터 선택되는 소자:

- 터빈,

- 변위 센서 이외의 센서,

- 프로브(probe),

- 가스나 액체의 여과를 위한 멤브레인,

- 무기 또는 무장용 요소,

- 쉴드 또는 쉴드용 요소,

- 내마모성 부품 또는 코팅,

- 로(kiln) 기반 구조용 요소,

- 전자 부품용 후막 또는 박막 기판 및 전기 컨덕터용 절연체,

- 도구(tool),

- 그라인딩 휠(grinding wheel),

- 버 제거(deburring) 또는 표면 처리용 그레인(grains),

- 성형 도구, 특히 다이, 사출 몰드,

- 세라믹 소성용 써포트(support),

- 인공 기관, 특히 치과 임플란트, 정형외과 요소,

상기 소자는 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 물품 또는 제9항 내지 제38항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 물품을 포함함.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 큰 너비(width)를 가진 치밀한 소결 물품의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 그러한 물품에 관한 것이기도 하다.

배 경 기 술

[0002] WO2015189659는 세라믹 소판들(platelets)을 포함하는 슬립을 배향 냉동하는 단계, 그런 다음 압축하는 단계를 포함하는 방법에 의해 얻어지는, 치밀한 물품 제조 방법을 기술한다. 보다 구체적으로, 수평면으로 부어지는 슬립(B)의 표면에 대해 수직인 방향의 두 온도 구배(F 및 F')가 있어서 냉동이 일어난다(도 2 참조). 이 진전은 소판들(P)을 서로 평행하게 그리고 수평면에 대해 거의 수직으로 배향시킨다. 얼음 결정들을 제거하면 매크로 다공성 프리폼을 얻는다. 이 프리폼을 소결하기 전에 소판들의 일반 면(general plane)에 수직인 방향을 따라 압축한다. 이렇게하여 얻게 되는 소결 물품은 치밀하고 양호한 기계적 물성, 특히 양호한 인성(toughness)을 가진다. 그것의 최소 치수, 즉 그 두께 e'는, 통상적으로 압축 방향을 따라 측정한다.

[0003] 하지만, WO2015189659에서 이용된 방법으로는 50 ㎜ 초과의 너비를 가지는 물품을 얻을 수 없다. 구체적으로, 냉동하려면 수평면 위로 펼쳐져 있는 슬립의 층이 미세할 것, 특히 50 ㎜ 미만일 것이 요구된다. 그러므로 압축은 이 층의 일반 면에 평행한 방향 안에서 수행된다. 결과물인 물품의 너비는, (길이처럼) 소판들의 면에 평행한 면 안에서 측정되고, 따라서 거의 슬립 층의 두께와 같으므로 제한이 있다. 도 2에 도시한 치수(1')가 이러한 문제를 설명할 수 있다.

[0004] 취성 거동을 보이지 않고, 다시 말해 인성 K_{jc}가 인성 K_{1c}보다 크고, 바람직하게 WO2015189659로부터의 물품과 유사하거나 더 큰 인성을 가지지만 50 ㎜ 초과의 너비를 가지는 소결 물품이 필요하다. 상기 인성들은 SENB (*Single-Edge Notched Beam*) 방법으로 측정된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적 중 하나는 이러한 요구를, 적어도 부분적으로 충족시키는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 소결 물품의 제조 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 다음 단계들을 포함한다:

[0007] a) 액상 안에 현탁 상태의 세라믹 입자들 집단을 포함하는 슬립을 제조하는 단계, 상기 세라믹 입자들 집단은 현탁 상태의 입자들 체적의 90% 초과를 나타내며, 다음을 포함함:

[0008] -1 ㎛ 이상, 바람직하게 70 ㎛ 미만의 길이를 가진 소판들로 이루어지는 제1 입자성 부분, 상기 제1 입자성 부분은 중앙 길이(median length) $L1_{50}$를 가지고 상기 세라믹 입자들 집단 기준의 체적 백분율로 세라믹 입자들의 80% 초과를 나타내고, 상기 소판들의 체적으로 50% 초과는 각각 중량으로 50% 초과의 알루미나를 포함함; 및

[0009] -1 ㎛ 미만의 길이를 가진 입자들의 제2 입자성 부분, 상기 제2 입자성 부분은 $L1_{50}$보다 적어도 10배 작은 중앙 길이 D_{50}를 가지고 (즉 $D_{50} < L1_{50}/10$) 상기 세라믹 입자들 집단 기준의 체적 백분율로 상기 세라믹 입자들의 1% 초과를 나타내고, 상기 제2 입자성 부분의 입자들은 중량으로 90% 초과까지 옥사이드들로 구성되어 있음;

[0010] b) 선택적으로, 상기 슬립 내에 함유된 기포들을 제거하는 단계,

[0011] c) 상기 슬립을 냉동하여 얼음 결정들을 포함하는 냉동 슬립을 형성하는 단계;

[0012] d) 상기 얼음 결정들을, 바람직하게는 냉동-건조에 의해, 제거하여 중간 물품(intermediate product)을 얻는 단계, 및 선택적으로 상기 중간 물품을 건조시키는 단계;

[0013] e) 상기 중간 물품이 그 입자들이 25 ㎜ 변을 가진 스크린의 정방향 메쉬를 통과하는 분말의 형태가 아니면, 밀링 및/또는 상기 중간 물품을 스크리닝하여 상기 중간 물품이 그러한 분말 형태가 되게 하는 단계;

[0014] f) 선택적으로, 상기 중간 물품에서 바인더를 제거하는 단계(debinding);

[0015] g) 선택적으로, 열 전처리하는 단계(thermal pretreatment);

[0016] h) 프레싱, 사출 성형 또는 압출을 통해 상기 중간 물품을 성형하여 프리폼을 얻는 단계;

[0017] i) 0.5 MPa 초과의 압력을 인가해 상기 프리폼을 소결하여 소결 물품을 얻는 단계, 단계들 h) 및 i)는 하나의 유일한 단계(single unique step)에서 수행될 수 있음;

[0018] j) 선택적으로, 상기 소결 물품을 기계가공하는 단계.

[0019] 상세한 설명의 나머지 부분에서 상세히 보이는 바와 같이, 본 발명자들은 본 발명에 따른 방법으로 특히 치밀한 소결 물품을 제조할 수 있다는 것을 발견하였다. 이 물품은 SENB 방법에서 비-취성 거동을 가지고, 그것의 모든 치수들, 그리고 특히 너비가, 클 수 있다.

[0020] 특히, 단계 e) 종료 시, 중간 물품의 조각들로 이루어져서 응집된 소판들로 주로 이루어지는 입자들로서의 분말이 얻어진다. 놀랍게도, 소판들에 우선 배향이 없더라도, 냉동/해동 단계들을 선행한다면, 소결된 물품 안에서 소판들이 서로에 대해 거의 평행하도록 배향하기 위해, 0.5 MPa을 초과하는 압력을 인가하는 소결로 충분하다는 것을 발명자들이 발견하였다. 따라서, WO 2015 189659에 교시된 바와 대조적으로, 냉동 단계에서부터 프레싱 단계까지 모든 소판들을 평행하게 유지할 필요가 없다. 뿐만 아니라, 소판들이 배향되어 있더라도, 프레싱 방향을 부여할 필요가 없다. 마지막으로 이 냉동된 슬립이 박막일 필요가 없다.

[0021] 소결 물품의 길이, 너비 및 두께는 어떤 값이라도 가질 수 있어 유리하며, 특히 50 ㎜ 초과 또는 80 ㎜ 초과일 수 있다.

[0022] 본 발명에 따른 방법은, 모든 가능한 조합으로 조합될 수 있는, 다음의 선택적 특징들 중 하나 이상을 더 포함

할 수 있다:

[0023] - 상기 제1 및 제2 입자성 부분은 단계 i) 종료 후에 얻어지는 소결 물품이 본 발명에 따른 것이 될 수 있도록 선택됨,

[0024] - 단계 h)에서, 상기 중간 물품의 성형은 3 MPa 초과의 압력에서 프레싱에 의해 수행됨,

[0025] - 단계 a)에서, 상기 현탁 상태의 입자들은 상기 슬립 체적의 1% 초과 및 45% 미만을 나타냄,

[0026] - 단계 a)에서, 상기 세라믹 입자들은 상기 현탁 상태의 입자들 체적의 95% 초과를 나타냄,

[0027] - 단계 a)에서, 체적으로 상기 제1 입자성 부분의 소판들의 95% 초과는 중량으로 98% 초과의 알루미나를 포함함,

[0028] - 단계 a)에서, 체적으로 상기 제1 입자성 부분의 소판들의 99% 초과는 중량으로 99% 초과의 알루미나를 포함함,

[0029] - 단계 a)에서, 체적으로 상기 제1 입자성 부분의 소판들의 80% 초과는 70 ㎛ 미만의 길이를 가짐,

[0030] - 단계 i) 동안에 인가되는 압력은 20 MPa 초과, 바람직하게 40 MPa 초과 및 150 MPa 미만, 바람직하게 100 MPa 미만임,

[0031] - 단계들 h)와 i)는 하나의 동일 단계 내에서, 바람직하게 SPS 공정을 이용하여 수행됨,

[0032] - 단계 d)에서, 상기 얼음 결정들의 제거는 냉동-건조에 의해 얻어짐,

[0033] - 상기 제2 입자성 부분은 상기 세라믹 입자들 집단 기준의 체적 백분율로 상기 세라믹 입자들의 3% 초과 및 10% 미만을 나타냄,

[0034] - 상기 제2 입자성 부분의 입자들의 개수로 90% 초과는 $L1_{50}$보다 적어도 15배, 바람직하게 $L1_{50}$보다 적어도 25배 작은 길이를 가짐,

[0035] - 상기 제2 입자성 부분은 체적으로 80% 초과까지가, 알루미나 입자들, 및/또는 지르코니아 입자들, 및/또는 안정화 지르코니아 입자들, 및/또는 알루미나-지르코니아 입자들로 이루어짐,

[0036] - 상기 제2 입자성 부분은 유리 입자들 및/또는 유리-세라믹 입자들을 포함하고, 유리 입자들 및 유리-세라믹 입자들의 총 양은 상기 슬립의 세라믹 입자들 집단 기준의 체적 백분율로 0.5% 초과, 바람직하게 1% 초과 및 18% 미만, 바람직하게 5% 미만임,

[0037] - 상기 유리 입자들은 실리카 함유 유리들, 보론 옥사이드 함유 유리들, 및 그 혼합물로 이루어지는 그룹에서 선택되고, 바람직하게 다음을 포함하고 바람직하게는 중량으로 90% 초과까지가 다음으로 이루어지는 유리들의 그룹에서 선택됨

[0038] o 한편으로는 SiO_2, 및 다른 한편으로는 CaO 및/또는 MgO 및/또는 Na_2O 및/또는 TiO_2 및/또는 K_2O 및/또는 Al_2O_3, 실리카 함량은 중량으로 10% 초과, 바람직하게 중량으로 80% 초과이고, 바람직하게 SiO_2/CaO 몰비가 2와 4 사이, 또는

[0039] o 한편으로는 B_2O_3, 및 다른 한편으로는 CaO 및/또는 Na_2O 및/또는 TiO_2 및/또는 K_2O 및/또는 Al_2O_3, 보론 함량은 중량으로 10% 초과, 바람직하게 중량으로 80% 초과,

[0040] - 상기 제2 입자성 부분은 체적으로 80% 초과까지가 알루미나 입자들 및/또는 지르코니아 입자들 및/또는 안정화 지르코니아 입자들 및/또는 알루미나-지르코니아 입자들 및/또는 중량으로 90% 초과까지가 한편으로 SiO_2, 및 다른 한편으로 CaO 및/또는 MgO 및/또는 Na_2O 및/또는 TiO_2 및/또는 K_2O 및/또는 Al_2O_3 로 이루어지는 유리 입자들로 이루어짐,

[0041] - 유리 입자들 및 유리-세라믹 입자들의 총 양에 대해 유리 입자들도 아니고 유리-세라믹 입자들도 아닌 입자들의 체적 양의 비는 0.5 초과, 바람직하게 1 초과 및 4 미만, 바람직하게 2.5 미만임,

[0042] 상기 제2 입자성 부분 안에서, 상기 제2 입자성 부분의 유리 입자들 및/또는 유리-세라믹 입자들의 중앙 길이 D_{50v}는 유리 입자들이 아닌 입자들의 중앙 길이보다 적어도 2배, 바람직하게 적어도 5배 작음.

[0043] 본 발명은 소결 물품에도 관련되어 있다. 이 소결 물품은,

[0044] - 90% 초과의 상대 밀도, 바람직하게 3.5 $MPa.m^{1/2}$ 초과의 크랙 개시(crack initiation) 인성 K_{1c}, 및 바람직하게 6 $MPa.m^{1/2}$초과의 인성 K_{jc}를 가지고,

[0045] - 전체 체적의 80% 초과까지가, 세라믹 소판들의 스택으로 이루어지고, 상기 소판들의 집단은 3 ㎛ 미만의 평균 두께를 가지며,

[0046] - 50 ㎜ 초과의 너비를 가지고,

[0047] - 상기 물품 중량 기준의 백분율로 알루미나 함량이 20% 초과인 화학분석을 가지며,

[0048] 소판의 두께(W1)는 상기 소판의 중앙 단면이 새겨질 수 있는 최소 면적의 타원(E) 에서의 종축의 길이이고, 상기 중앙 단면은 상기 소판의 길이(L1) 방향에 수직으로 상기 소판을 중간 길이에서 절단하는 절단 면(A)의 단면이며, 상기 길이는 상기 소판이 납작하게 놓여있는 면에 수직인 방향에서 찍은 사진 상에서 관찰할 수 있는 최대 치수이고,

[0049] 상기 물품의 너비(*l*)는 상기 물품의 길이를 측정하는 면(C) 안에서 상기 길이 방향에 수직인 방향을 따라 측정한 최대 치수이며, 상기 물품의 길이(L)는 상기 소판들이 펼쳐져 있는 일반 면에 평행한 면(C)에서의 최대 치수이다.

[0050] 바람직하게, 본 발명에 따른 물품은 다음의 선택적 특징들 중 하나 이상을 더 포함할 수도 있다:

[0051] - 3.5 $MPa.m^{1/2}$ 초과, 바람직하게 5 $MPa.m^{1/2}$ 초과의 크랙 개시 인성 K_{1c},

[0052] - 6 $MPa.m^{1/2}$초과, 바람직하게 8 $MPa.m^{1/2}$ 초과의 인성 K_{jc},

[0053] - 95% 초과, 바람직하게 98% 초과의 상대 밀도,

[0054] - 2.0 ㎛ 미만, 바람직하게 1.5 ㎛ 미만의 평균 소판 두께,

[0055] - 60 ㎜ 초과, 바람직하게 85 ㎜ 초과의 너비,

[0056] - 소결 물품의 소판들의 개수로, 70% 초과, 바람직하게 95% 초과가 중량으로 70% 초과, 바람직하게 95% 초과의 알루미나를 포함함,

[0057] - 상기 물품 중량 기준의 중량으로, 1% 초과 및 20% 미만의 보론 나이트라이드 함량, 상기 보론 나이트라이드는 소판들의 형태로 존재함,

[0058] - 상기 물품의 소판들의 개수로 90% 초과가 70 ㎛ 미만 및 2 ㎛ 초과의 길이를 가짐,

[0059] - 중량 백분율로, 다음과 같은 화학분석:

[0060] o SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 13.5% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만이고,

[0061] o CaO + MgO의 함량이 0.1% 초과 및 4.5% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 0.8% 미만이며,

[0062] o 알루미나와 100%까지의 잔량을 구성하는 다른 성분들, 다른 성분들의 함량은 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 0.8% 미만이고,

[0063] o 바람직하게 Al_2O_3의 함량이 95% 초과, 바람직하게 96.9% 초과 및 99.7% 미만, 바람직하게 99.5% 미만,

[0064] 또는

[0065] o SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 13.5% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만이고,

[0066] o CaO의 함량이 0.1% 초과 및 4.5% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 0.8% 미만이며,

[0067] o MgO의 함량이 0.3% 미만, 바람직하게 0.1% 미만이고,

[0068] o 알루미나와 100%까지의 잔량을 구성하는 다른 성분들, 다른 성분들의 함량은 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만,

바람직하게 0.8% 미만이며,

[0069] o 바람직하게 Al_2O_3의 함량이 95% 초과, 바람직하게 96.8% 초과 및 99.7% 미만, 바람직하게 99.5% 미만,

[0070] 또는

[0071] o SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 13.5% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만이고,

[0072] o MgO의 함량이 0.1% 초과 및 4.5% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 0.8% 미만이며,

[0073] o CaO의 함량이 0.3% 미만, 바람직하게 0.1% 미만이고,

[0074] o 알루미나와 100%까지의 잔량을 구성하는 다른 성분들, 다른 성분들의 함량은 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 0.8% 미만이며,

[0075] o 바람직하게 Al_2O_3의 함량이 95% 초과, 바람직하게 96.8% 초과 및 99.7% 미만, 바람직하게 99.5% 미만,

[0076] 또는

[0077] o 선택적으로 안정화된 ZrO_2의 함량이 1% 초과 및 15% 미만이고,

[0078] o SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 13.5% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만이며,

[0079] o CaO + MgO의 함량이 0.1% 초과 및 4.5% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 0.8% 미만이고,

[0080] o 알루미나와 100%까지의 잔량을 구성하는 다른 성분들, 다른 성분들의 함량은 10% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 0.8% 미만,

[0081] 또는

[0082] o SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 13.5% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만이고,

[0083] o CaO + MgO의 함량이 0.1% 초과 및 4.5% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 0.8% 미만이며,

[0084] o 보론 나이트라이드의 함량이 1% 초과 및 20% 미만이고,

[0085] o 알루미나와 100%까지의 잔량을 구성하는 다른 성분들, 다른 성분들의 함량은 10% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 0.8% 미만,

[0086] 또는

[0087] o 선택적으로 안정화된 ZrO_2의 함량이 1% 초과 및 15% 미만이고,

[0088] o SiO_2의 함량이 0.2% 초과 및 13.5% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만이며,

[0089] o CaO + MgO의 함량이 0.1% 초과 및 4.5% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 0.8% 미만이고,

[0090] o 보론 나이트라이드의 함량이 1% 초과 및 20% 미만이며,

[0091] o 알루미나와 100%까지의 잔량을 구성하는 다른 성분들, 다른 성분들의 함량은 10% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 0.8% 미만임.

[0092] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어지거나 얻을 수 있게 된 소결 물품에도 관련되어 있다.

[0093] 본 발명은 다음으로부터 선택되는 소자에 관한 것이기도 하다:

[0094] - 터빈, 특히 추진용 또는 에너지 발전용,

[0095] - 변위 센서 이외의 센서, 특히 가스나 액체용,

[0096] - 프로브(probe), 특히 가스나 액체용,

[0097] - 가스나 액체의 여과를 위한 멤브레인,

[0098] - 무기 또는 무장용 요소,

[0099] - 쉴드(shield) 또는 쉴드용 요소,

[0100] - 내마모성 부품 또는 코팅,

[0101] - 로(kiln) 기반 구조용 요소, 특히 빔이나 에지(edge)

[0102] - 전자 부품용 후막 또는 박막 기판 또는 전기 컨덕터용 절연체,

[0103] - 도구(tool), 특히 끌, 칼, 샤프너(sharpener), 드릴 날(drill bit), 드릴, 스크루드라이버, 줄(file)

[0104] - 그라인딩 휠(grinding wheel),

[0105] - 버 제거(deburring) 또는 표면 처리용 그레인(grains),

[0106] - 성형 도구, 특히 다이, 사출 몰드,

[0107] - 소성용 써포트(support), 특히 세라믹 소성용 퍼니스(furnace)의 써포트

[0108] - 인공 기관, 특히 치과 임플란트, 정형외과 요소,

[0109] 상기 소자는 본 발명에 따른 물품 또는 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어지거나 본 발명에 따른 방법으로 얻을 수 있게 된 물품을 포함한다.

발명의 효과

[0110] 본 발명은 취성이 아니고 어떤 치수라도 가질 수 있으며 현저히 치밀한 소결 물품을 제조할 수 있는 방법을 제공한다. 이 방법은, 냉동/얼음 결정들의 제거 조작을 이용한 특별한 분말의 제조와 가압 소결을 결합한 것이며, 구현하기가 간단해서 유리하다.

도면의 간단한 설명

[0111] 본 발명의 다른 특징 및 장점들은 예시의 용도로 제공되고 비제한적인 다음 도면들을 검토하면 더욱 명백해질 것이다:

- 도 1 (1a-1b)은 소판을 개략적으로 보여준다;

- 도 2 (2a-2c)는 종래 기술에 따른 방법을 도시한다;

- 도 3은 본 발명에 따른 방법을 도시한다;

- 도 4 와 도 5는 본 발명에 따른 소결 물품의 사시도들이다;

- 도 6은 본 발명에 따른, 실험예 2로부터의 물품의 미세구조를 도시한다.

도면들에서, 동일 참조번호는 동일하거나 유사한 대상을 가리키는 데에 사용되고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0112] **정의(definitions)**

[0113] - "세라믹 재료" 는 임의의 비금속 무기 재료를 의미한다.

[0114] - 어떤 요소의 "전구체" 는 본 발명에 따른 방법을 수행함으로써 그 요소로 변환되는 대상을 의미한다.

[0115] - "승화(sublimation)"는 일반적으로 진공 하에서, 얼음을 녹이지 않고 그것의 증발로 이루어지는 작업이다.

[0116] - "용융(melting)" 은 얼음을 녹이는 것으로 이루어지는 작업이다.

[0117] - "일시적(temporary)"은 "바인더 제거 또는 소결 동안에 물품으로부터 제거되는"을 의미한다.

[0118] - "입자들(particles)"은 분말을 구성하거나 슬립 안에 현탁 상태로 있는 고체 요소이다. 그러므로, 졸(sol) 안에서 용해된 물질은 입자들을 구성하지 않는다. 졸의 젤 반응(gelling)으로 얻어지는 젤 구조는 입자들을 거의 포함하지 않는다. 소결 물품 안에서, 확장하여, "입자들"은 소결하는 동안에 응집되고 소결 물품을 제조하는 데에 사용되는 슬립 안에서 현탁되어 있던 입자들도 의미한다. 소결 물품 안에서의 소판에 관계된 치수적 특성은 상기 물품 상에서의 측정에 의해 평가될 수 있다.

[0119] - 소판의 "길이" L1은 상기 소판이 납작하게 놓여있는 면에 수직인 방향에서 찍은 사진 상에서 관찰할 수 있는 그것의 최대 치수이다.

[0120] 소판의 "너비" W2 및 "두께" W1는 각각 상기 소판의 중앙 단면이 새겨질 수 있는(즉, 도 1의 절단면 A 안에서) 가능한 가장 작은 타원(즉, 최소 면적) E에서의 주축 및 종축의 길이이다.

[0121] 도 1은 소판(10)의 개략도이다. 도 1a에서, 소판(10)은 사시도로 나타내었다. 도 1b는, 중앙 횡단면 A(소판의 중간-길이를 지나며, 길이 L1 방향에 수직인 면)를 따른 소판(10)의 단면을 나타낸다.

[0122] 입자는 다음 두 조건을 만족할 때에 "소판" 형태를 가진다 :

[0123] 1) 4 ≤L1/W1, 및

[0124] 2) W2 ≥ 1.5 W1, 바람직하게 W2 ≥ 2 W1, 바람직하게 W2 ≥ 3 W1, 바람직하게 W2 ≥4 W1, 바람직하게 W2 ≥ 5 W1, 바람직하게 W2 ≥ 7 W1, 바람직하게 W2 ≥ 9 W1.

[0125] 바람직하게, 소판의 단면은 거의 다각형이며 적어도 4개의 변을 가진다. 보다 바람직하게, 소판의 주된 면들은 거의 납작하고, 바람직하게 서로에 대해 평행하다.

[0126] 소판의 치수들은 분말 상에서 관찰한 이미지 상에서 쉽게 평가할 수 있다.

[0127] 소판들의 치수는 물품을 파괴하여 얻어지는 표면들을, 상기 소판들의 주된 면들을 함유하는 면들 안에서 그리고 상기 주된 면들에 수직인 면들 안에서, 관찰해 추정할 수도 있다.

[0128] - 입자들 집단의 입자들 물성의 "중앙" 값은 상기 집단 안의 입자들을 개수에 있어서 동등한 제1 모집단 및 제2 모집단으로 나누는 물성의 값이고, 이러한 제1 모집단 및 제2 모집단은 각각 상기 중앙값 이상의 물성 값 또는 미만의 물성 값을 가지는 입자만을 각각 포함한다. 예를 들어, 입자들 집단의 중앙 길이는 입자들을 제1 모집단 및 제2 모집단으로 동등 개수로 나누는 길이이며, 이러한 제1 및 제2 모집단은 중앙 길이 이상의 길이 또는 미만의 길이를 가지는 입자들만을 각각 포함한다.

[0129] - 본 발명에 따른 소결 물품(도 4)의 길이 *L* 는 소판들이 펼쳐져 있는 일반 면에 평행한 면(C) 안에서 최대의 치수이다. 도 4에서와 같이 물품이 원통형일 때, 면(C)은 소판들이 펼쳐져 있는 일반 면에 평행한 임의의 면일 수 있다. 그렇지 않으면, 도 5에서와 같이, 소판들이 펼쳐져 있는 일반 면에 평행한 모든 면들 중에서, 물품이 가장 큰 치수를 가지게 되는 면으로 면(C)을 선택한다.

[0130] - 본 발명에 따른 소결 물품의 너비 *l* 는 길이를 측정하는 면(C) 안에서, 길이 방향에 수직인 방향을 따라 측정한 최대 치수이다.

[0131] - "안정화 지르코니아"는 중량으로 5 % 미만의 양으로 단사정 결정학적 형태(monoclinic crystallographic form)를 가지며 나머지는 안정화 및/또는 준 안정화된 쿼드레틱(quadratic), 및/또는 입방정인 결정학적 형태를 가지는 지르코니아이다.

[0132] - 정의상, "바이모달(bimodal)" 분포는 "메인 피크" 또는 "주요 모드"라고 부르는, 가장 높은 값을 가지면서 근접하지 않은 두 개의 범주를 보인다.

[0133] - 달리 언급하지 않는 한, 평균은 산술 평균이다.

[0134] - 달리 언급하지 않는 한, 본 발명에 따른 슬립의 조성에 관계된 모든 백분율은 슬립 체적에 대한 체적 백분율이다. 입자들 집단의 체적 백분율은 고려되는 각 입자들의 체적의 합을 고려한 백분율에 해당한다. 이러한 체적들의 합은 통상적으로 입자들 집단의 질량을 상기 입자들 재료의 절대 밀도로 나눈 비로 계산한다. 예를 들어, 상기 제2 입자성 부분은 "상기 세라믹 입자들 집단 체적"의, 또는 동일한 식으로 "상기 세라믹 입자들 체적의" 또는 "상기 세라믹 입자들 집단 기준의 체적 백분율로" 또는 "세라믹 입자들 기준의 체적 백분율로" 20% 미만을 나타낸다고 하면, 비교되는 체적은 제2 입자성 부분을 구성하는 분말 입자들의 체적과 세라믹 입자들 집단의 체적이다.

[0135] - "물품의 상대 밀도"는 물품의 겉보기 밀도(bulk density)를 물품의 절대 밀도로 나눈 비에 해당하며, 백분율로 나타낸다.

[0136] - "물품의 겉보기 밀도"는, 본 발명에서는, 물품의 질량을 상기 물품에 의해 점유되는 체적으로 나눈 것과 같은 비를 의미한다. 그것은 정수압 부력의 원리에 따라 흡수팽윤(imbibition)으로 측정할 수 있다.

[0137] - "물품의 절대 밀도"는, 본 발명에서는, 폐기공율이 거의 남아 있지 않을 정도로까지 미세하게 분쇄한 후의 상기 물품 건조 물질 덩어리를 분쇄 후의 상기 건조 물질 덩어리 체적으로 나눈 값과 같은 비를 의미한다. 그것은 헬륨 피크노메트리(helium pycnometry)를 가지고 측정할 수 있다.

[0138] - 소판들의 스택은, 예를 들어 도 2c에서 나타낸 것처럼, 횡방향 오프셋을 가지고 소판들이 다른 것의 위에 납작하게 중첩된 구조이다.

[0139] - "염료(pigment)" 개념은 당업자에게 잘 알려져 있다. 염료는 프리폼 안에 혼입될 때, 소결 물품에 특정 색상을 부여하는 분말이다. 착색은 상기 프리폼의 소결로부터 특히 초래될 수 있다. 전통적으로, 염료는 50 ㎛ 미만의 중앙 입자 크기를 가진 분말이다.

[0140] - 본 발명에 따른 물품의 다양한 특성들은 아래에 주어진 실험예들에 사용되는 특성 분석 방법을 통해 결정될 수 있다.

[0141] **본 발명에 따른 방법**

[0142] 본 발명에 따른 물품은 위에 주어진 단계들 a) 내지 j)를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0143] 슬립을 제조하는 **단계 a) 에서**, 세라믹 입자들의 분말 현탁액을 제조한다.

[0144] 현탁 상태의 입자들 양은 슬립 체적에 대해 1% 초과, 바람직하게 2% 초과, 바람직하게 5% 초과, 바람직하게 8% 초과 및 45% 미만, 바람직하게 40% 미만, 바람직하게 35% 미만, 바람직하게 30% 미만, 바람직하게 25% 미만, 바람직하게 20% 미만을 바람직하게 나타낸다.

[0145] 세라믹 입자들은 현탁 상태의 입자들 체적의 95% 초과, 또는 99% 초과, 또는 거의 100%를 바람직하게 나타낸다.

[0146] 세라믹 입자들은 일부 혹은 전부가, 단계 j) 이전에 세라믹 입자들로 변환되는 동량의 전구체로 대체될 수 있다.

[0147] 바람직하게, 제1 및 제2 입자성 부분은 합쳐서 세라믹 입자들 집단의 체적 백분율로 85% 초과, 바람직하게 90% 초과, 바람직하게 95% 초과를 나타낸다. 일 실시예에서 제1 및 제2 입자성 부분은 합쳐서 세라믹 입자들 집단의 체적 백분율로 98% 초과, 바람직하게 99% 초과, 바람직하게 거의 100%를 나타낸다.

[0148] 현탁액의 세라믹 입자들의 입도 분포는 바람직하게 바이모달이고, 두 개의 주요 모드는 각각 상기 제1 및 제2 입자성 부분들에 해당한다.

[0149] 일 실시예에서, 현탁액 안의 세라믹 입자들 집단은 염료를 포함한다.

[0150] 원하는 색상을 가진 본 발명에 따른 소결 물품을 얻기 위하여, 임의의 공지 염료가 사용될 수 있고, 당업자는 염료의 성질 및 양을 결정할 줄 안다. 예를 들어 청색 소결 물품을 얻기 위하여 Co_3O_4가 첨가될 수 있다.

[0151] 바람직하게, 염료는 옥사이드이다. 바람직하게, 염료는 알루미늄 원소 또는 소결 단계 i) 동안에 원소 알루미늄을 포함하는 옥사이드를 형성하는 화합물을 포함하는 옥사이드이다.

[0152] 바람직하게, 염료의 양은 세라믹 입자들 집단의 체적 백분율로 1% 초과, 바람직하게 2% 초과, 바람직하게 4% 초과 및 15% 미만, 바람직하게 13% 미만이다.

[0153] 일 실시예에서, 염료는 일부 혹은 전부가 제2 입자성 부분 안에 포함될 수 있다.

[0154] 제1 입자성 부분

[0155] 제1 입자성 부분, 또는 "소판 부분"은, 세라믹 입자들 집단의 체적 백분율로, 바람직하게 85% 초과, 바람직하게 88% 초과, 바람직하게 90% 초과, 바람직하게 92% 초과, 바람직하게 94% 초과를 나타낸다.

[0156] 하나의 바람직한 실시예에서, 제1 입자성 부분의 소판들의 체적으로, 50% 초과, 바람직하게 55% 초과, 바람직하게 60% 초과, 바람직하게 65% 초과, 바람직하게 70% 초과, 바람직하게 75% 초과, 바람직하게 80% 초과, 바람직하게 85% 초과, 바람직하게 90% 초과, 바람직하게 95% 초과, 바람직하게 99% 초과는, 중량으로 50% 초과, 바람직하게 60% 초과, 바람직하게 70% 초과, 바람직하게 80% 초과, 바람직하게 90% 초과, 바람직하게 95% 초과, 바람직하게 97% 초과, 바람직하게 98% 초과, 바람직하게 99% 초과의 알루미나를 포함한다.

[0157] 바람직하게, 제1 입자성 부분의 소판들 안에서, 알루미나 이외의 잔량은, 중량으로 90% 초과까지, 바람직하게 95% 초과까지, 바람직하게 97% 초과까지, 바람직하게 99% 초과까지, 옥사이드들로 이루어진다.

[0158] 일 실시예에서, 제1 입자성 부분은 합쳐서 90% 초과까지, 바람직하게 95% 초과까지, 바람직하게 99% 초과까지 다음을 포함한다,

[0159] - 중량으로 알루미나를 50% 초과, 바람직하게 60% 초과, 바람직하게 70% 초과, 바람직하게 80% 초과, 바람직하게 90% 초과, 바람직하게 95% 초과, 바람직하게 97% 초과, 바람직하게 98% 초과, 바람직하게 99% 초과 포함하는 소판들을, 제1 입자성 부분의 체적 기준의 체적으로 60% 초과

[0160] - 중량으로 보론 나이트라이드를 90% 초과, 바람직하게 95% 초과 포함하는 소판들을 체적으로 40% 미만.

[0161] 바람직하게, 체적으로, 제1 입자성 부분의 소판들의 90% 초과, 바람직하게 95% 초과, 바람직하게 98% 초과, 바람직하게 99% 초과는, 70 ㎛ 미만, 바람직하게 60 ㎛ 미만, 바람직하게 50 ㎛ 미만, 바람직하게 40 ㎛ 미만, 바람직하게 25 ㎛ 미만, 바람직하게 20 ㎛ 미만, 또는 15 ㎛ 미만 및 바람직하게 2 ㎛ 초과, 바람직하게 4 ㎛ 초과, 바람직하게 5 ㎛ 초과의 길이를 가진다.

[0162] 바람직하게, 체적으로, 제1 입자성 부분의 소판들의 90% 초과, 바람직하게 95% 초과, 바람직하게 98% 초과, 바람직하게 99% 초과는, 20 ㎛ 이하, 바람직하게 15 ㎛ 미만, 바람직하게 10 ㎛ 미만, 및 바람직하게 2 ㎛ 초과, 바람직하게 3 ㎛ 초과, 바람직하게 4 ㎛ 초과의 너비를 가진다.

[0163] 바람직하게, 체적으로, 제1 입자성 부분의 소판들의 90% 초과, 바람직하게 95% 초과, 바람직하게 98% 초과, 바람직하게 99% 초과는, 3 ㎛ 이하, 바람직하게 2.5 ㎛ 이하, 바람직하게 2 ㎛ 이하, 바람직하게 1.5 ㎛ 이하, 또는 1 ㎛ 이하의 두께를 가진다.

[0164] 일 실시예에서, 체적으로, 제1 입자성 부분의 소판들의 90% 초과, 바람직하게 95% 초과, 바람직하게 98% 초과, 바람직하게 99% 초과는, 10 ㎛ 미만, 바람직하게 8 ㎛ 미만, 바람직하게 6 ㎛ 미만, 바람직하게 4 ㎛ 미만 및 바람직하게 1 ㎛ 초과의 길이; 및 10 ㎛ 미만, 바람직하게 8 ㎛ 미만, 바람직하게 6 ㎛ 미만, 바람직하게 4 ㎛ 미만 및 바람직하게 1 ㎛ 초과의 너비; 및 1.5 ㎛ 이하, 바람직하게 1 ㎛ 이하, 바람직하게 0.8 ㎛ 이하, 바람직하게 0.5 ㎛ 이하, 바람직하게 0.5 ㎛ 이하, 바람직하게 0.3 ㎛ 이하, 바람직하게 0.1 ㎛ 이하의 두께를 가진다. 유리하게, 이로써 파괴 계수(modulus of rupture)가 개선된다.

[0165] 제2 입자성 부분

[0166] 현저하게, 제2 입자성 부분에 존재하는 미세 입자들은 소결 물품의 밀도를 상당히 개선시킨다.

[0167] 세라믹 입자들 집단 기준의 체적 백분율로, 제2 입자성 부분은 세라믹 입자들의 바람직하게 2% 초과, 바람직하게 3% 초과, 바람직하게 4% 초과 및 10% 미만, 바람직하게 9% 미만, 바람직하게 8% 미만, 바람직하게 7% 미만, 바람직하게 6% 미만을 나타낸다.

[0168] 일 실시예에서, 상기 제2 입자성 부분의 입자들의 개수로 90% 초과, 바람직하게 95% 초과, 바람직하게 98% 초과는 $L1_{50}$보다 적어도 15배, 바람직하게 적어도 20 배, 바람직하게 적어도 25배, 바람직하게 적어도 30 배 작은 길이를 가진다.

[0169] 바람직하게, 제2 입자성 부분의 입자들은 93% 초과까지, 바람직하게 95% 초과까지, 바람직하게 97% 초과까지, 바람직하게 98% 초과까지, 바람직하게 99% 초과까지, 바람직하게 99.5% 초과까지, 바람직하게 99.9% 초과까지, 옥사이드들로 이루어진다.

[0170] 일 실시예에서, 제2 입자성 부분은 체적으로 80% 초과까지, 바람직하게 90% 초과, 바람직하게 거의 100% 유리 입자들이 아닌 세라믹 입자들, 바람직하게 알루미나 입자들 및/또는 지르코니아 입자들 및/또는 안정화 지르코니아 입자들 및/또는 알루미나-지르코니아 입자들, 바람직하게 알루미나 입자들로 이루어진다. 일 실시예에서, 제2 입자성 부분은 어떠한 유리 및/또는 유리-세라믹 입자들도 포함하지 않는다.

[0171] 안정화 지르코니아는 이트륨 옥사이드, 세륨 옥사이드, 칼슘 옥사이드, 마그네슘 옥사이드, 스칸듐 옥사이드 및 그 혼합물로 안정화된 지르코니아인 것이 바람직하다.

[0172] 일 실시예에서, 제2 입자성 부분은 염료 입자들을 포함한다.

[0173] 하나의 바람직한 실시예에서, 제2 입자성 부분은 유리 및/또는 유리-세라믹 입자들, 바람직하게 유리 입자들(바람직하게 유리 입자들이 아닌 세라믹 입자들과의 혼합물이고 세라믹 입자들은 바람직하게 알루미나 입자들 및/또는 지르코니아 입자들 및/또는 안정화 지르코니아 입자들 및/또는 알루미나-지르코니아 입자들, 바람직하게 알루미나 입자들임) 을 포함한다.

[0174] 유리 입자들 및/또는 유리-세라믹 입자들은 일부 혹은 전부가, 각각 동량의 유리 전구체 입자들 및/또는 유리-세라믹 입자들로 대체될 수 있다. 이러한 대체는 후술하는 유리 입자들 및 유리-세라믹 입자들과 관련된 선택적인 특징들에도 적용할 수 있다.

[0175] 바람직하게, 유리 및/또는 유리-세라믹 입자들 집단은 $L1_{50}$보다 적어도 50 배, 바람직하게 $L1_{50}$보다 적어도 100 배, 바람직하게 $L1_{50}$보다 적어도 150 배, 바람직하게 $L1_{50}$보다 적어도 200 배, 바람직하게 $L1_{50}$보다 적어도 300 배 작은 중앙 길이 D_{50v} 를 가진다.

[0176] 하나의 바람직한 실시예에서, 유리 입자들 및 유리-세라믹 입자들의 양은 세라믹 입자들 집단 기준의 체적 백분율로 0.5% 초과, 바람직하게 1% 초과이다. 보다 바람직하게, 유리 입자들 및 유리-세라믹 입자들의 양은 현탁액 안의 세라믹 입자들 집단 기준의 체적 백분율로 18% 미만, 또는 10% 미만, 또는 5% 미만이다.

[0177] 바람직하게, 유리 입자들 및 유리-세라믹 입자들의 총 체적 양에 대해 유리 입자들도 아니고 유리-세라믹 입자들도 아닌 입자들의 체적 양의 비는 0.5 초과, 바람직하게 1 초과 및/또는 4 미만, 바람직하게 3 미만, 바람직하게 2.5 미만이다.

[0178] 보다 바람직하게, 유리 입자들도 아니고 유리-세라믹 입자들도 아닌 입자들의 중앙 길이 D_{50c}는 다음 물품의 0.5 배 초과, 바람직하게 0.7배 초과, 바람직하게 0.8배 초과이다.

[0179] - 상기 슬립의 세라믹 입자들 집단 기준 상기 제2 입자성 부분의 체적 백분율로, 그리고

[0180] - 상기 제1 입자성 부분의 입자들의 평균 두께가 $W1^*$이다, 그리고 바람직하게, 상기 물품의 1.5배 미만, 바람직하게 1.3배 미만, 바람직하게 1.2배 미만이다.

[0181] 바람직하게, 상기 제2 입자성 부분의 유리 입자들 및/또는 유리-세라믹 입자들의 중앙 길이 D_{50v}는 제2 입자성 부분의 유리 입자들이 아닌 입자들의 중앙 길이의 적어도 2배, 바람직하게 적어도 4배, 바람직하게 적어도 5배 작다.

[0182] 바람직하게, 상기 유리 입자들의 유리의 유리 전이 온도는 치밀화 시작 온도와 치밀화 종료 온도 사이이고, 치밀화 시작과 종료 온도는 동일한 방법에 의해 동일한 슬립으로부터 얻는 물품이지만 어떠한 유리 입자들도 포함하지 않는 것에 대해 측정한 것이다. 치밀화 시작 온도와 치밀화 종료 온도는 딜라토미터(dilatometer) 상에서 측정되며 수축이 시작되는 온도 및 수축이 끝나는 온도에 각각 해당한다.

[0183] 바람직하게, 유리 입자들은 실리카 함유 유리들, 보론 옥사이드 함유 유리들, 및 그 혼합물로 이루어지는 그룹에서 선택된다.

[0184] *실리카 함유 유리*

[0185] 바람직하게, 유리 입자들은 바람직하게 중량으로 90% 초과까지, 바람직하게 95% 초과까지, 한편으로는 SiO_2, 및 다른 한편으로는 CaO 및/또는 MgO 및/또는 Na_2O 및/또는 TiO_2 및/또는 K_2O 및/또는 Al_2O_3, 바람직하게 SiO_2, 및 CaO 및/또는 MgO 및/또는 Al_2O_3, 바람직하게 SiO_2, 및 CaO 및/또는 MgO를 포함하는 유리들의 그룹에서 선택된다.

[0186] 일 실시예에서, 제2 입자성 부분은 체적으로 80% 초과까지, 바람직하게 90% 초과, 바람직하게 거의 100%, 알루미나 입자들, 및/또는 지르코니아 입자들, 및/또는 안정화 지르코니아 입자들, 및/또는 알루미나-지르코니아 입자들 및/또는 중량으로 90% 초과까지, 바람직하게 95% 초과까지 한편으로 SiO_2, 및 다른 한편으로 CaO 및/또는 MgO 및/또는 Na_2O 및/또는 TiO_2 및/또는 K_2O 및/또는 Al_2O_3, 바람직하게 SiO_2, 및 CaO 및/또는 MgO 및/또는 Al_2O_3, 바람직하게 SiO_2, 및 CaO 및/또는 MgO로 이루어지는 유리 입자들로 이루어진다.

[0187] 바람직하게 실리카를 함유하는 상기 유리 입자들의 실리카 함량은 중량으로 10% 초과, 20% 초과, 30% 초과, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과이다. 바람직하게 유리는 한편으로는 SiO_2 를, 다른 한편으로는 CaO 및/또는 Al_2O_3 를 함유한다. 바람직하게, 유리는 SiO_2 및 CaO 및 Al_2O_3를 함유한다. 일 실시예에서, SiO_2/CaO 몰 비는 2와 4 사이, 바람직하게 2.5와 3.5 사이, 또는 거의 3과 같다.

[0188] *보론 옥사이드 함유 유리*

[0189] 보론 옥사이드를 함유하는 유리들은 한편으로는 B_2O_3, 및 다른 한편으로는 CaO 및/또는 Na_2O 및/또는 TiO_2 및/또는 K_2O 및/또는 Al_2O_3를 포함하는 유리들일 수 있다. 바람직하게 보론 옥사이드 기준으로 상기 유리들의 B_2O_3 함량은 중량으로 10% 초과, 20% 초과, 30% 초과, 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 80% 초과이다.

[0190] 액상

[0191] 액상은 바람직하게 액상 기준의 체적 백분율로 50% 초과, 바람직하게 60% 초과, 바람직하게 70% 초과, 바람직하게 80% 초과, 바람직하게 90% 초과의 물, 바람직하게 95% 초과의 물을 함유한다. 액상은 물로 이루어질 수 있다.

[0192] 액상의 양은, 슬립 체적 백분율로 바람직하게 50% 초과, 바람직하게 60% 초과, 바람직하게 70% 초과, 바람직하게 80% 초과, 또는 90% 초과이다.

[0193] 슬립은 균질한 현탁액의 제조를 촉진하는 분산제(dispersant)를 바람직하게 함유한다. 바람직하게, 분산제의 함량은 슬립의 세라믹 입자들 중량 기준의 중량으로, 0.1%와 3% 사이, 바람직하게 0.2%와 2% 사이, 바람직하게 0.5%와 1.5% 사이이다. 슬립 캐스팅(slip casting)에 의한 소결 물품 제조에 통상적으로 사용되는 분산제가 사용될 수 있으며, 예를 들어 Vanderbilt사가 제조하는 Darvan 7-NS와 같은 암모늄 폴리메타크릴레이트가 사용될 수 있다.

[0194] 바람직하게 슬립은 점증제(thickener)를 함유한다. 바람직하게 점증제의 함량은 슬립의 세라믹 입자들 중량 기준의 중량으로 0.1%와 3% 사이, 바람직하게 0.1%와 1% 사이이다. 예를 들어 Lubrizol사가 판매하는 Carbopol EDT 2691가 점증제로 사용될 수 있다.

[0195] 슬립은 바람직하게 바인더, 바람직하게 일시적인 바인더를 함유할 수 있다. 바람직하게, 바인더의 함량은 슬립의 세라믹 입자들 중량 기준의 중량으로 0.5%와 5% 사이이다. 소결 물품의 제조에 통상 사용하는 일시적 바인더, 예를 들어, 폴리비닐 알콜(PVA), 폴리에틸렌 글리콜(PEG)이 사용될 수 있다.

[0196] 슬립은 소포제(antifoaming agent)도 함유할 수 있다. 바람직하게 소포제의 함량은 슬립의 세라믹 입자들 중량 기준의 중량으로 0.1%와 3% 사이, 바람직하게 0.1%와 1% 사이이다. 슬립 캐스팅에 의한 소결 물품 제조에 통상적으로 사용되는 소포제, 예를 들어 Zschimmer and Schwarz사가 판매하는 Contraspum Conc가 사용될 수 있다.

[0197] 일 실시예에서, 세라믹 입자들, 물, 선택적 분산제, 선택적 점증제, 선택적 바인더, 선택적 소포제는 합쳐서 슬립 체적의 80% 초과, 90% 초과, 95% 초과, 99% 초과, 또는 거의 100%를 나타낸다.

[0198] 바람직하게 슬립의 다양한 구성성분들을 교반하여 첨가한다.

[0199] 슬립의 다양한 구성성분들의 혼합은 당업자에게 알려진 어떠한 기술에 따라서도 수행될 수 있으며, 예를 들어 믹서, 터뷸라(Turbula) 믹서, 바람직하게 현탁액 내의 세라믹 분말과 동일한 성질을 갖는, 볼을 가지고 자 밀(jar mill) 안에서 수행될 수 있다. 혼합의 세기 및/또는 혼합 시간은 바람직하게 소판들을 부수지 않도록 조정할 수 있다. 이러한 목적을 위하여, 소판들은 다른 구성성분들을 함유하는 프리믹스(premix) 안으로 나중에 도입하는 것이 바람직하다.

[0200] 자 밀을 사용한다면, 혼합 시간은 바람직하게 0.5 시간 초과 및 20 시간 미만이다. 바람직하게, 자 밀이 사용되고, 소판들은 12 시간동안 미리 혼합된 프리믹스에 도입되며, 소판들을 슬립 안으로 첨가할 때부터 시작되는 혼합 시간은 30 분 초과 및 바람직하게 4 시간 미만이다.

[0201] 슬립을 초음파 처리하여 혼합을 촉진시킬 수 있다.

[0202] **단계b)에서,** 바람직하게 진공 하에서 디개싱(degassing)하거나 초음파를 이용하여 기포를 제거하는 것이 바람직하다.

[0203] **단계 c)에서,** 슬립을 냉동하여 물을 응고시키고 얼음 결정을 형성하도록 한다.

[0204] 슬립을 냉동할 수 있는 것으로 당업자에 알려져 있는 임의의 기술, 예를 들어 *"아이스 템플레이팅(ice templating)"* 기술 또는 얼음 텍스쳐링 또는 슬립 방울을 냉동시키는 "냉동 조립화(freeze *granulation*)" 기술, 또는 냉각 배스, 바람직하게 액체 질소 안으로 슬립을 담그는 기술이 이용될 수 있다.

[0205] 바람직하게, 특히 슬립이 냉각 배스 안에 담겨질 때나 배향 냉동의 경우, 냉동 속도는 1 ㎛/s 초과, 바람직하게 5 ㎛/s 초과, 바람직하게 10 ㎛/s 초과, 바람직하게 12 ㎛/s 초과, 또는 15 ㎛/s 초과, 또는 20 ㎛/s 초과, 또

는 40 ㎛/s 초과 및 400 ㎛/s 미만, 바람직하게 300 ㎛/s 미만, 바람직하게 200 ㎛/s 미만, 바람직하게 100 ㎛/s 미만이다.

[0206] 일 실시예에서, 냉동 단계는 응고 전선(solidification front)을 형성하는 우선 방향을 따라 배향된다. 이러한 모드에서, 바람직하게, 열적 구배는 10℃/cm 초과, 또는 20℃/cm 초과 및 200℃/cm 미만, 또는 150℃/cm 미만, 또는 100℃/cm 미만이다.

[0207] 얼음 결정들의 크기는 주로 응고 전선의 변위 속도 및 이러한 응고 전선에 관계된 열적 구배에 의존한다. 변위 속도가 빠를수록, 얼음 결정들의 크기는 작아진다.

[0208] 하나의 바람직한 실시예에서, 슬립은 냉동 방향을 선호함이 없이 냉동된다. 이로써 방법은 상당히 단순화된다.

[0209] 바람직하게, 슬립을 바람직하게 액체 질소로 된 냉각 배스에 담그고, 바람직하게 슬립이 거의 완전히 냉동이 되었을 때에 그로부터 꺼낸다.

[0210] 바람직하게, 슬립의 전체는 단계 c) 동안에 응고된다.

[0211] **단계 d)에서,** 응고된 슬립을 얼음 결정들의 제거, 바람직하게 승화를 일으키는 압력 및 온도 조건 하에 놓는다. 유리하게, 승화는 결정들 사이에 배치된 입자들의 변위를 거의 일으키지 않고 일어난다. 예를 들어, 얼음 결정들은 전형적으로 0.5 mbar 미만, 바람직하게 0.3 mbar 미만인 매우 낮은 압력에서 가열하여 승화시킬 수 있다.

[0212] 또한, 얼음 결정들은 용융될 수 있으며, 수득된 액상의 물은 유출되도록 한다.

[0213] 단계 d)는 모든 얼음 결정들이 제거될 때까지 지속됨이 바람직하다.

[0214] 이렇게 하여 블록 또는 응집체 형태의 중간 물품이 얻어진다.

[0215] 중간 물품이 젖어 있다면 건조시킬 수 있고, 건조는 바람직하게 50℃와 110℃ 사이에서 바람직하게 2 시간 초과, 바람직하게 10 시간 초과 수행한다.

[0216] 바람직하게, 단계 d)는 승화에 의해 얼음 결정들을 제거하는 단계이므로 본 발명에 따른 방법은 그러한 건조를 필요로 하지 않는다.

[0217] **단계 e)에서**, 중간 물품이 분말 형태가 아니면, 밀링 및/또는 스크리닝하여 분말로 변환한다.

[0218] 물품은 25 ㎜ 변, 바람직하게 15 ㎜의 변, 바람직하게 10 ㎜의 변, 바람직하게 5 ㎜의 변, 바람직하게 4 ㎜의 변, 바람직하게 3 ㎜의 변, 바람직하게 2 ㎜의 변을 가진 스크린의 정방향 메쉬를 통과할 수 없다면 분말 형태가 아닌 것으로 간주한다.

[0219] 밀링은 당업자에게 알려진 어떤 방법으로도 건식 수행될 수 있고, 바람직하게 움직이는 이동 몸체(링, 패들 또는 볼)를 가진 보울(bowl), 수동 프레스 또는 막자와 막자사발을 이용한다.

[0220] 스크리닝은 바람직하게 1 ㎜ 미만, 또는 500 ㎛ 미만, 또는 400 ㎛ 미만의 구멍을 가진 스크린을 이용해 수행된다. 유리하게, 이 단계는 최대 응집체를 제거할 수 있게 한다.

[0221] 선택적인 **단계 f)에서,** 바인더 제거는 유기 물질을 제거할 수 있도록 한다. 열 처리, 바람직하게 300℃와 500℃ 사이에서, 바람직하게 공기 중에서 적절히 수행한다. 최대 온도에서의 유지 시간(hold time)은 바람직하게 2 시간 이하이다.

[0222] 선택적인 열 전처리 **단계 g)**는 제1 입자성 부분의 소판들에 대해 제2 입자성 부분의 입자들 부착을 촉진할 수 있다.

[0223] 단계 g) 안에서 도달하는 최대 온도는 바람직하게 600℃ 이상, 바람직하게 700℃ 이상, 바람직하게 800℃ 이상이고 바람직하게 1200℃ 이하이다.

[0224] 최대 온도에서의 유지 시간은 바람직하게 5 시간 미만, 바람직하게 2 시간 미만이다. 하나의 바람직한 실시예에서, 최대 온도에서의 유지 시간은 거의 0이다.

[0225] 제1 입자성 부분이 보론 나이트라이드 소판들을 함유할 때, 이 단계는 바람직하게 질소 분위기 안에서 수행한다.

[0226] **단계 h)에서,** 프레싱, 사출 성형 또는 압출을 통해 분말 형태의 중간 물품을 성형하여 프리폼을 얻는다.

[0227] 모든 사출 성형 기술이 가능하다. 바람직하게, 사출 성형에 의한 성형의 경우, 분말 형태의 중간 물품은 통상적

으로 왁스 또는 폴리머와 혼합하여 사출 성형에 적합한 유동성을 가지는 화합물을 얻도록 한다.

[0228] 모든 압출 기술이 가능하다. 바람직하게, 압출에 의한 성형의 경우, 분말 형태의 중간 물품은 통상적으로 물과 압출을 수월하게 하는 제품, 바람직하게 유기 제품, 특히 가소제와 윤활제와 혼합한다. 가소제와 윤활제의 양은 중간 물품 분말, 물 및 상기 가소제와 윤활제의 합계 중량 기준의 중량으로 1%와 5% 사이, 바람직하게 1.5%와 3% 사이일 수 있다.

[0229] 물의 양은 중간 물품 분말, 물 및 상기 가소제와 윤활제의 합계 중량 기준의 중량으로 10%와 25% 사이, 바람직하게 15%와 20% 사이일 수 있다.

[0230] 압출은 대기압 또는 진공 하에서 수행할 수 있다.

[0231] 사출 성형 또는 압출에 의한 성형의 경우, 건조 및/또는 바인더 제거는 성형 후에, 바람직하게 열 처리에 의해 수행함이 바람직하며, 온도는 성형 동안에 사용한 가소제, 윤활제, 폴리머 및 왁스에 의존한다.

[0232] **바람직하게,** 분말의 성형은 프레싱에 의해 수행한다. 이로써 방법은 유리하게도 간단해진다.

[0233] 바람직하게, 프레싱은 단계 i)에서의 프리폼 소결로 90% 초과, 또는 95% 초과의 상대 밀도를 가지는 소결 물품이 얻어질 수 있도록 구성한다.

[0234] 모든 프레싱 기술이 가능하다. 바람직하게, 프레싱은 일축 프레싱 및 냉간 정수압 프레싱 중에서 선택된다.

[0235] 프레싱에 의한 성형의 경우, 분말 형태의 중간 물품을 몰드 안으로 붓고, 바람직하게 3 MPa 초과, 바람직하게 5 MPa 초과, 또는 10 MPa 초과, 또는 50 MPa 초과 및 바람직하게 200 MPa 미만, 또는 150 MPa 미만의 압력을 인가해, 그린 파트(green part) 또는 "프리폼"을 얻는다. 분말의 응집체는 이 압력의 영향 때문에 효과적으로 변형된다.

[0236] **단계 i)에서,** 프리폼을 산화, 불활성, 또는 환원 분위기 안에서 소결한다.

[0237] 바람직하게, 물품이 보론 나이트라이드를 함유할 때, 소결 동안의 분위기는 불활성이고, 바람직하게 진공 하이다.

[0238] 바람직하게, 소결은 진공 하에서, 바람직하게 10 mbar 미만, 바람직하게 5 mbar 미만의 값을 가지는 진공 안에서 수행한다.

[0239] 단계 i) 동안에 인가되는 압력은 1 MPa 초과, 바람직하게 2 MPa 초과, 바람직하게 3 MPa 초과, 바람직하게 4 MPa 초과, 바람직하게 5 MPa 초과, 바람직하게 6 MPa 초과, 바람직하게 7 MPa 초과, 바람직하게 8 MPa 초과, 바람직하게 9 MPa 초과, 바람직하게 10 MPa 초과, 바람직하게 11 MPa 초과, 바람직하게 12 MPa 초과, 바람직하게 13 MPa 초과, 바람직하게 14 MPa 초과, 바람직하게 15 MPa 초과, 바람직하게 16 MPa 초과, 바람직하게 17 MPa 초과, 바람직하게 20 MPa 초과, 바람직하게 25 MPa 초과, 바람직하게 30 MPa 초과, 바람직하게 35 MPa 초과, 바람직하게 40 MPa 초과, 바람직하게 45 MPa 초과, 및 바람직하게 150 MPa 미만, 바람직하게 100 MPa 미만이다.

[0240] 바람직하게, 압력의 20% 초과, 바람직하게 50% 초과가, 온도 증가 및 최대 온도에서의 선택적인 유지만을 카운팅한 사이클의 50% 초과, 바람직하게 70% 초과, 바람직하게 90% 초과까지에 가해진다.

[0241] 소결의 유지 시간, 온도 및 분위기는 제조하려는 물품의 성질과 특성의 함수로서 결정된다. 이러한 변수들은 당업자에게 잘 알려져 있다.

[0242] 소결 동안에 도달하는 최대 온도는 바람직하게 1300℃와 1700℃ 사이, 바람직하게 1450℃와 1550℃ 사이이다.

[0243] 단계 i) 종료 후에, 본 발명에 따른 소결 물품이 얻어진다.

[0244] 단계들 h)와 i)는 바람직하게 하나의 동일 단계 내에서, 예를 들어 핫 프레싱(hot pressing) 또는 SPS("스파크 플라즈마 소결(Spark Plasma Sintering)") 공정에 의해 수행한다.

[0245] 바람직하게, 단계들 h)와 i)는 SPS 공정을 이용하여 하나의 단계 내에서 수행한다.

[0246] 바람직하게 SPS는 수행한다:

[0247] - 진공 하에서, 및/또는

[0248] - 1300℃와 1700℃ 사이, 바람직하게 1450℃와 1550℃ 사이의 최대 온도에서, 및/또는

[0249] - 30 MPa 초과, 바람직하게 40 MPa 초과의 압력으로.

[0250] **단계 j)에서**, 소결 물품은 당업자에게 알려진 임의의 방법으로 기계가공될 수 있다.

[0251] 일 실시예에서, 단계 j) 는 단계 i) 전에 프리폼에 대해 수행될 수 있다.

[0252] 하나의 바람직한 실시예에서, 본 발명에 따른 방법은 다음의 특징들을 포함한다:

[0253] - 단계 a)에서:

[0254] - 현탁 상태의 입자들은 슬립 체적의 8% 초과 및 20% 미만을 나타내고,

[0255] - 세라믹 입자들은 현탁 상태의 입자들 체적의 95% 초과를 나타내며,

[0256] -제1 입자성 부분과 제2 입자성 부분을 합쳐, 체적 백분율로, 세라믹 입자들 집단의 99% 초과를 나타내고,

[0257] - 현탁액의 세라믹 입자들의 입도 분포는 바이모달이고, 두 개의 주요 모드는 각각 상기 제1 및 제2 입자성 부분들에 해당하며,

[0258] - 제1 입자성 부분, 또는 "소판 부분"은 체적 백분율로 세라믹 입자들 집단의 94% 초과를 나타내고,

[0259] - 제1 입자성 부분의 소판들의 체적으로 99% 초과는 중량으로 99% 초과의 알루미나를 포함하며,

[0260] - 체적으로, 제1 입자성 부분의 소판들의 95% 초과는, 20 ㎛ 미만 및 4 ㎛ 초과의 길이, 10 ㎛ 미만 및 3 ㎛ 초과의 너비, 및 1.5 ㎛ 이하의 두께를 가지고,

[0261] - 제2 입자성 부분은 세라믹 입자들 집단 기준의 체적 백분율로, 세라믹 입자들의 3% 초과 및 6% 미만을 나타내며,

[0262] - 제2 입자성 부분의 입자들의 개수로 95% 초과는 $L1_{50}$보다 적어도 25배 작은 길이를 가지고,

[0263] - 제2 입자성 부분은 알루미나 입자들과의 혼합물로서 유리 입자들을 포함하며, 유리 입자들 및 유리-세라믹 입자들의 총 체적 양에 대해 유리 입자들도 아니고 유리-세라믹 입자들도 아닌 입자들의 체적 양의 비는 0.5 초과 및 2.5 미만이고,

[0264] - 유리 입자들은 중량으로 90%까지가, 한편으로는 SiO_2, 다른 한편으로는 CaO 및/또는MgO로 이루어지는 유리들의 그룹에서 선택되며,

[0265] - 단계 c)에서, 냉동 속도는 10 ㎛/s 초과 및 100 ㎛/s 미만이고,

[0266] - 단계 d)는 승화에 의해 얼음 결정들을 제거하는 것이며,

[0267] - 단계들 h) 와 i)는 SPS 공정을 이용해 하나의 단계 안에서 수행되고, 진공 하에서, 1300℃ 및 1700℃ 사이의 최대 온도에서, 30 MPa 초과의 압력으로 수행됨.

[0268] 본 발명에 따른 방법을 통해, 현저한 기계적 물성, 특히 인성, 을 가지는, 본 발명에 따른 물품을 제조할 수 있다.

[0269] **본 발명에 따른 물품**

[0270] 소결 물품이 본 발명에 따라 얻어지거나 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있다.

[0271] 하나의 바람직한 실시예에서, 소결 물품의 소판들의 개수로 50% 초과, 바람직하게 60% 초과, 바람직하게 70% 초과, 바람직하게 80% 초과, 바람직하게 90% 초과, 바람직하게 95% 초과, 바람직하게 98% 초과, 바람직하게 99% 초과, 바람직하게 거의 100%가 중량으로 50% 초과, 바람직하게 60%, 바람직하게 70%, 바람직하게 80%, 바람직하게 85% 초과, 바람직하게 90% 초과, 바람직하게 95% 초과, 바람직하게 98% 초과, 바람직하게 99% 초과의 알루미나를 포함한다.

[0272] 일 실시예에서, 소결 물품은 물품 중량 기준의 중량으로 1% 초과, 또는 5% 초과, 또는 10% 초과, 또는 15% 초과 및 20% 미만의 보론 나이트라이드를 함유하고, 보론 나이트라이드는 소판들의 형태로 존재한다. 바람직하게, 존재하는 다른 소판들은 중량으로 50% 초과, 바람직하게 60%, 바람직하게 70%, 바람직하게 80%, 바람직하게 85% 초과, 바람직하게 90% 초과, 바람직하게 95% 초과, 바람직하게 98% 초과, 바람직하게 99% 초과의 알루미나를 포함하는 소판들이다. 놀랍게도, 소판 형태의 보론 나이트라이드 첨가는 소결 후 소결 물품의 밀도와 SENB 방법에

서의 비-취성 거동을 바꾸지 않거나 거의 바꾸지 않는다.

[0273] 더욱 바람직하게, 소판들의 개수로 90% 초과, 바람직하게 95% 초과, 바람직하게 98% 초과는, 70 ㎛ 미만, 바람직하게 60 ㎛ 미만, 바람직하게 50 ㎛ 미만, 바람직하게 40 ㎛ 미만, 바람직하게 25 ㎛ 미만 및 바람직하게 2 ㎛ 초과, 바람직하게 4 ㎛ 초과의 길이를 가진다.

[0274] 소판들 이외의 세라믹 입자들은 적어도 부분적으로 소결 단계 i) 이후에는 볼 수 없어, 정량화가 어렵다. 하지만 높은 상대 밀도를 가진 소결 물품을 얻는 데에 기여한다.

[0275] 본 발명에 따른 소결 물품의 상대 밀도는 바람직하게 92% 초과, 바람직하게 94% 초과, 바람직하게 95% 초과, 바람직하게 96% 초과, 바람직하게 97% 초과, 바람직하게 97.5% 초과, 바람직하게 98% 초과, 바람직하게 98.5% 초과이다.

[0276] 소판들은 서로의 위에 스택된다. 따라서 본 발명에 따른 실험예 2로부터의 물품의 미세구조 이미지를 나타내는 도 6에서 볼 수 있는 바와 같이, 그들은 거의 평행한 면들을 따라 펼쳐진다. 보다 구체적으로, 평균 주된 방향 주변의 평균 표준 편차는 20° 미만, 바람직하게 16° 미만이고, 평균 주된 방향과 평균 주된 방향 주변의 평균 표준 편차는 실험예에서 설명한 방법에 의해 결정된다. 평균 주된 방향 주변의 평균 표준 편차 감소는 소결 물품의 인성들 K_{1c}와 K_{jc}를 상당히 개선시킨다.

[0277] 소결 물품의 소판들의 평균 두께는 바람직하게 2.5 ㎛ 미만, 바람직하게 2.0 ㎛ 미만, 바람직하게 1.5 ㎛ 미만, 바람직하게 1.0 ㎛ 미만이다. 유리하게, 이로써 파괴 계수가 개선된다.

[0278] 일 실시예에서, 소결 물품의 너비 *l* 은 60 ㎜ 초과 및 80 ㎜ 이하이다. 다른 실시예에서, 소결 물품의 너비는 80 ㎜ 초과, 81 ㎜ 초과, 85 ㎜ 초과, 또는 90 ㎜ 초과, 또는 100 ㎜ 초과, 또는 150 ㎜ 초과이다.

[0279] 본 발명에 따른 방법에 따라 제조된 소결 물품은 현저한 인성을 가진다. 바람직하게, 크랙 개시 인성 K_{1c}는 4 $MPa.m^{1/2}$ 초과, 바람직하게 4.5 $MPa.m^{1/2}$ 초과, 바람직하게 5 $MPa.m^{1/2}$ 초과, 바람직하게 5.5 $MPa.m^{1/2}$ 초과, 바람직하게 6 $MPa.m^{1/2}$ 초과이다.

[0280] 더욱 바람직하게, 인성 K_{jc}는 7 $MPa.m^{1/2}$ 초과, 바람직하게 8 $MPa.m^{1/2}$ 초과, 바람직하게 9 $MPa.m^{1/2}$ 초과이다.

[0281] 인성들 K_{1c}와 K_{jc}는 실험예에서 설명한 방법에 의해 결정된다.

[0282] 바람직하게, 소결 물품은 중량으로 80% 초과, 바람직하게 95% 초과까지, 바람직하게 97% 초과까지, 바람직하게 99% 초과까지 옥사이드들을 포함한다.

[0283] 일 실시예에서, 소판들의 개수로 50% 초과, 바람직하게 60% 초과, 바람직하게 70% 초과, 바람직하게 80% 초과, 바람직하게 90% 초과, 바람직하게 95% 초과, 바람직하게 98% 초과, 바람직하게 99% 초과, 바람직하게 거의 100%는 중량으로 50% 초과, 바람직하게 60%, 바람직하게 70%, 바람직하게 80%, 바람직하게 85% 초과, 바람직하게 90% 초과, 바람직하게 95% 초과, 바람직하게 98% 초과, 바람직하게 99% 초과의 알루미나를 포함한다.

[0284] 첫번째 메인 실시예에서, 소결 물품의 화학분석은, 중량 백분율로 다음을 따른다:

[0285] - SiO_2의 함량이 0.2% 초과, 바람직하게 0.3% 초과, 바람직하게 0.5% 초과, 및 바람직하게 13.5% 미만, 바람직하게 10% 미만, 바람직하게 8% 미만, 바람직하게 6% 미만, 바람직하게 5% 미만, 바람직하게 4% 미만, 바람직하게 3% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만이고,

[0286] - CaO + MgO의 함량이 0.1% 초과, 바람직하게 0.15% 초과, 또는 0.2% 초과, 및/또는 바람직하게 4.5% 미만, 바람직하게 3% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 1% 미만, 바람직하게 0.8% 미만, 바람직하게 0.5% 미만이며,

[0287] - 알루미나와 100%까지의 잔량을 구성하는 다른 성분들, 다른 성분들의 함량은 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 1% 미만, 바람직하게 0.8% 미만, 바람직하게 0.5% 미만임.

[0288] 바람직하게 이 첫번째 메인 실시예에서, Al_2O_3의 함량이 81% 초과, 바람직하게 85% 초과, 바람직하게 89% 초과, 바람직하게 90% 초과, 바람직하게 92% 초과, 바람직하게 94% 초과, 바람직하게 95% 초과, 바람직하게 96.9% 초과, 및 바람직하게 99.7% 미만, 바람직하게 99.5% 미만이다.

[0289] 두번째 메인 실시예에서, 물품의 화학분석은, 중량 백분율로 다음을 따른다:

[0290] - SiO_2의 함량이 0.2% 초과, 바람직하게 0.3% 초과, 바람직하게 0.5% 초과, 및 바람직하게 13.5% 미만, 바람직하게 10% 미만, 바람직하게 8% 미만, 바람직하게 6% 미만, 바람직하게 5% 미만, 바람직하게 4% 미만, 바람직하게 3% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만이고,

[0291] - CaO의 함량이 0.1% 초과, 바람직하게 0.15% 초과, 또는 0.2% 초과, 및 바람직하게 4.5% 미만, 바람직하게 3% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 1% 미만, 바람직하게 0.8% 미만, 바람직하게 0.5% 미만이며,

[0292] - MgO의 함량이 0.3% 미만, 바람직하게 0.25% 미만, 바람직하게 0.2% 미만, 바람직하게 0.15% 미만, 바람직하게 0.1% 미만, 또는 0.05% 미만이고,

[0293] - 알루미나와 100%까지의 잔량을 구성하는 다른 성분들, 다른 성분들의 함량은 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 1% 미만, 바람직하게 0.8% 미만, 바람직하게 0.5% 미만임.

[0294] 바람직하게 이 두번째 메인 실시예에서, Al_2O_3의 함량이 81% 초과, 바람직하게 85% 초과, 바람직하게 89% 초과, 바람직하게 90% 초과, 바람직하게 92% 초과, 바람직하게 94% 초과, 바람직하게 95% 초과, 바람직하게 96.8% 초과, 및 바람직하게 99.7% 미만, 바람직하게 99.5% 미만이다.

[0295] 세번째 메인 실시예에서, 물품의 화학분석은, 중량 백분율로 다음을 따른다:

[0296] - SiO_2의 함량이 0.2% 초과, 바람직하게 0.3% 초과, 바람직하게 0.5% 초과, 및 바람직하게 13.5% 미만, 바람직하게 10% 미만, 바람직하게 8% 미만, 바람직하게 6% 미만, 바람직하게 5% 미만, 바람직하게 4% 미만, 바람직하게 3% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만이고,

[0297] - MgO의 함량이 0.1% 초과, 바람직하게 0.15% 초과, 또는 0.2% 초과, 및 바람직하게 4.5% 미만, 바람직하게 3% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 1% 미만, 바람직하게 0.8% 미만, 바람직하게 0.5% 미만이며,

[0298] - CaO의 함량이 0.3% 미만, 바람직하게 0.25% 미만, 바람직하게 0.2% 미만, 바람직하게 0.15% 미만, 바람직하게 0.1% 미만, 또는 0.05% 미만이고,

[0299] - 알루미나와 100%까지의 잔량을 구성하는 다른 성분들, 다른 성분들의 함량이 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 1% 미만, 바람직하게 0.8% 미만, 바람직하게 0.5% 미만임.

[0300] 바람직하게 이 세번째 메인 실시예에서, Al_2O_3의 함량이 81% 초과, 바람직하게 85% 초과, 바람직하게 89% 초과, 바람직하게 90% 초과, 바람직하게 92% 초과, 바람직하게 94% 초과, 바람직하게 95% 초과, 바람직하게 96.8% 초과, 및 바람직하게 99.7% 미만, 바람직하게 99.5% 미만이다.

[0301] 네번째 메인 실시예에서, 물품의 화학분석은, 중량 백분율로 다음을 따른다:

[0302] - 선택적으로 안정화된 ZrO_2의 함량이 1% 초과 및 15% 미만이고,

[0303] - SiO_2의 함량이 0.2% 초과, 바람직하게 0.3% 초과, 바람직하게 0.5% 초과, 및 바람직하게 13.5% 미만, 바람직하게 10% 미만, 바람직하게 8% 미만, 바람직하게 6% 미만, 바람직하게 5% 미만, 바람직하게 4% 미만, 바람직하게 3% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만이며,

[0304] - CaO + MgO의 함량이 0.1% 초과, 바람직하게 0.15% 초과, 또는 0.2% 초과, 및 바람직하게 4.5% 미만, 바람직하게 3% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 1% 미만, 바람직하게 0.8% 미만, 바람직하게 0.5% 미만이고,

[0305] - 알루미나와 100%까지의 잔량을 구성하는 다른 성분들, 다른 성분들의 함량은 10% 미만, 바람직하게 8% 미만, 바람직하게 5% 미만, 바람직하게 4% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 1% 미만, 바람직하게 0.8% 미만, 바람직하게 0.5% 미만임.

[0306] 바람직하게 이 네번째 메인 실시예에서, 선택적으로 안정화된 지르코니아 ZrO_2 는 제2 입자성 부분으로부터 배타적으로 유래된다.

[0307] 다섯번째 메인 실시예에서, 물품의 화학분석은, 중량 백분율로 다음을 따른다:

[0308] - SiO_2의 함량이 0.2% 초과, 바람직하게 0.3% 초과, 바람직하게 0.5% 초과, 및 바람직하게 13.5% 미만, 바람직하게 10% 미만, 바람직하게 8% 미만, 바람직하게 6% 미만, 바람직하게 5% 미만, 바람직하게 4% 미만, 바람직하게 3% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만이고,

[0309] - CaO + MgO의 함량이 0.1% 초과, 바람직하게 0.15% 초과, 또는 0.2% 초과, 및 바람직하게 4.5% 미만, 바람직하게 3% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 1% 미만, 바람직하게 0.8% 미만, 바람직하게 0.5% 미만이며,

[0310] - 보론 나이트라이드의 함량이 1% 초과 및 20% 미만이고,

[0311] - 알루미나와 100%까지의 잔량을 구성하는 다른 성분들, 다른 성분들의 함량은 10% 미만, 바람직하게 8% 미만, 바람직하게 5% 미만, 바람직하게 4% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 1% 미만, 바람직하게 0.8% 미만, 바람직하게 0.5% 미만임.

[0312] 여섯번째 메인 실시예에서, 물품의 화학분석은, 중량 백분율로 다음을 따른다:

[0313] - 선택적으로 안정화된 ZrO_2의 함량이 1% 초과 및 15% 미만이고,

[0314] - SiO_2의 함량이0.2% 초과, 바람직하게 0.3% 초과, 바람직하게 0.5% 초과, 및 바람직하게 13.5% 미만, 바람직하게 10% 미만, 바람직하게 8% 미만, 바람직하게 6% 미만, 바람직하게 5% 미만, 바람직하게 4% 미만, 바람직하게 3% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만이며,

[0315] - CaO + MgO의 함량이 0.1% 초과, 바람직하게 0.15% 초과, 또는 0.2% 초과, 및 바람직하게 4.5% 미만, 바람직하게 3% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 1% 미만, 바람직하게 0.8% 미만, 바람직하게 0.5% 미만이고,

[0316] - 보론 나이트라이드의 함량이 1% 초과 및 20% 미만이며,

[0317] - 알루미나와 100%까지의 잔량을 구성하는 다른 성분들, 다른 성분들의 함량은 10% 미만, 바람직하게 8% 미만, 바람직하게 5% 미만, 바람직하게 4% 미만, 바람직하게 2% 미만, 바람직하게 1.5% 미만, 바람직하게 1% 미만, 바람직하게 0.8% 미만, 바람직하게 0.5% 미만임.

[0318] 바람직하게 이 여섯번째 메인 실시예에서, 선택적으로 안정화된 지르코니아 ZrO_2 는 제2 입자성 부분으로부터 배타적으로 유래된다.

[0319] 앞선 메인 실시예들에 관계없이, "다른 성분들"은 열거된 것 이상의 구성요소들을 가리키며, 지르코니아가 안정화되어 있다면 지르코니아의 선택적인 안정화제는 "다른 성분들"의 일부가 아니다.

[0320] 일 실시예에서, 소결 물품은 중량 백분율로, 바람직하게 1% 초과, 바람직하게 3% 초과, 바람직하게 5% 초과 및 15% 미만, 바람직하게 13% 미만, 바람직하게 11% 미만의 염료를 포함한다.

[0321] 바람직하게, 소결 물품은 그것의 체적의 85% 초과까지, 바람직하게 90% 초과까지, 바람직하게 95% 초과까지, 세라믹 소판들의 스택으로 이루어진다.

[0322] 소결 물품의 소판들의 체적은 실험예 부분에서 설명한 바와 같이, 주사 전자 현미경(SEM)을 사용해 촬영한 파단면 이미지를 이용해 추정할 수 있다.

[0323] **실험예**

[0324] 다음의 비제한적인 실험예들이 본 발명을 설명하기 위한 목적으로 제공된다.

[0325] 다음 원료들이 사용되었다:

[0326] - Krahn Chemie GmbH사가 판매하는 알루미나 분말 TM-DAR Taimicron,

[0327] - Merck사가 판매하는 알루미나 소판들의 분말 RonaFlair 화이트 사파이어,

[0328] - Tosoh 사가 판매하는 지르코니아 분말 TZ-3Y,

[0329] - Nyacol사가 판매하는 실리카 콜로이달 용액 Nexsil 20K,

[0330] - Sigma-Aldrich가 판매하는 순도 99% 이상의 칼슘 카보네이트 $CaCO_3$ 분말,

[0331] - VanderBilt사가 판매하는 Darvan 7NS 분말,

[0332] - Lubrizol사가 판매하는 Carbopol EDT 2691 분말,

[0333] - Sigma-Aldrich가 판매하는 Tergitol NP-9,

[0334] - Saint-Gobain사가 판매하는 육방정 보론 나이트라이드 소판들의 분말 Très BN PUHP 3016,

[0335] - Ferro사가 판매하는 염료 분말 220943 Co-Al-Zn-Si.

[0336] 실험예들의 물품은 본 발명에 따른 방법에 따라 제조하였다.

[0337] 실험예 1

[0338] 실험예 1의 물품은, 본 발명이 아니고, WO2015189659의 실험예 11로부터의 물품이다.

[0339] 실험예 2

[0340] 실험예 2의 물품은, 본 발명에 따른 것이고, 다음 방법에 따라 제조한다.

[0341] 단계 a)에서, 아래 표 1a 안에 나타낸 구성요소들을 다음 방법에 따라 혼합하여 슬립을 제조하였다 : Darvan 7NS를 물 안에 분산시킨다; 다음에 제2 입자성 부분을 첨가해, 양호하게 분산되도록, 알루미나 볼을 가진 롤러 보틀 안에서 12 시간 동안 전부를 혼합한다; 다음으로 Carbopol EDT 2691과 제1 입자성 부분을 첨가해, 현탁액을 알루미나 볼을 가진 롤러 보틀 안에서 3 시간 동안 혼합해 슬립을 얻는다.

[0342] 표 1a, 2a, 3a 및 4a에서, %V 는 슬립 체적을 기준으로 하는 체적 백분율을 가리킨다.

[0343] [표 1a]

[0344]

실험예 2 의 구성요소들	%V
제 1 입자성 부분: 분말 RonalFlair 화이트 사파이어	13.27
제 2 입자성 부분: 알루미나 분말 TM-DAR Taimicron	0.41
제 2 입자성 부분: 실리카 콜로이달 용액 Nexsil 20K	0.95
제 2 입자성 부분: 칼슘 카보네이트 $CaCO_3$	0.14
Carbopol EDT 2691	0.25
Darvan 7NS	0.55
탈이온수	84.43

[0345] [표 1b]

실험예 2의 특성

슬립 체적을 기준으로 하는, 세라믹 입자들 집단의 체적 %	13.97
세라믹 입자들 집단의 체적을 기준으로 하는, 제 1 입자성 부분의 체적 %	95
제 1 입자성 부분의 중앙 길이 $L1_{50}$ (μm)	9
제 1 입자성 부분의 평균 두께 $W1_{50}$ (μm)	0.5
세라믹 입자들 집단의 체적을 기준으로 하는, 제 2 입자성 부분의 체적 %	5
세라믹 입자들 집단의 체적을 기준으로 하는, 제 2 입자성 부분의 유리 입자들의 체적 %	2.1
세라믹 입자들 집단의 체적을 기준으로 하는, 유리 입자들이 아닌 제 2 입자성 부분의 세라믹 입자들의 체적%	2.9
제 2 입자성 부분의 유리 입자들의 중앙 길이 D_{50} (μm)	0.02
제 2 입자성 부분의 유리나 유리 전구체의 입자들이 아닌 세라믹 입자들의 중앙 길이 D_{50} (μm)	0.1

[0346]

[0347] 디개싱 단계 b)는 수행하지 않았다.

[0348] 단계 c)에서, 슬립을 넓은 스테인레스 스틸 용기 안으로 붓고, 용기 안에서의 슬립의 높이는 약 15 ㎜이다. 용기를 액체 질소의 배스 안에 재빨리 담근다. 약 20분 안에 슬립의 완전 냉동이 수행된다. 냉동된 슬립을 몰드로부터 제거한다.

[0349] 단계 d)에서, 냉동된 슬립을 냉동 건조기 안에 둔다. 냉동 슬립의 블록 아래에 있는 온도 센서가 냉동-건조의 진행을 모니터할 수 있게 한다. 냉동 건조기 안의 압력 설정은 절대압 0.2 mbar로 한다. 냉동-건조 시간은 약 5일이다. 단계 d) 종료 후에, 약한 기계적 강도를 가지는, 건조 블록 형태의 중간 물품이 얻어진다.

[0350] 단계 e)에서, 핸드 프레스를 이용해 블록을 밀링해 얻어진 분말을 1 ㎜로 스크리닝한다.

[0351] 단계들 f)와 g)에서(하나의 단계로 묶여짐), 분말을 퍼니스에 두고 50℃/h로 승온, 400℃에서 1 시간동안 유지, 100℃/h로 900℃까지 승온, 300℃/h의 속도로 감온하는 것으로 이루어진 열처리를 수행한다. 이 열처리는 한편으로는 분말로부터 유기 원소들을 제거하고, 다른 한편으로는 소판들에 제2 입자성 부분의 세라믹 입자들 접착을 강화한다.

[0352] 단계 h)에서, 직경이 80 ㎜인 그래파이트 다이에 분말을 채운다. 그런 다음 실온에서 분말을 5 MPa의 압력으로 프레스하여 프리폼을 형성한다.

[0353] 단계 i)에서, FCT Systeme GmbH 사의 SPS H-HP D 320퍼니스에 다이를 둔다. 프리폼은 1500℃, 50 MPa의 압력에서 15분간 가압 소결된다. 유지 온도까지의 승온 속도는 100℃/min이다.

[0354] 단계 i) 종료 후에 직경 80 ㎜를 가진, 본 발명에 따른 소결 물품이 얻어진다.

[0355] 실험예 3

[0356] 실험예 3에서, 실험예 2에서와 동일하게 단계들 a), c), d), e), f) 및 g)가 수행되었다.

[0357] 단계 h)에서, 분말은 200 MPa 압력의 프레싱으로 성형해 프리폼을 얻는다.

[0358] 단계 i)에서, 프리폼은 다음 사이클을 따라 압력 인가 없이 소결한다: 1500℃ 까지 5℃/h로 승온, 1500℃에서 2시간동안 온도 유지, 5℃/h의 속도로 감온.

[0359] 단계 i) 종료 후에 직경 80 ㎜를 가진 소결 물품이 얻어진다.

[0360] 비교예인 실험예 3은 소결 단계 i) 동안의 0.5MPa 초과의 압력을 인가하는 것의 중요성을 설명하기 위한

것이다.

[0361] 실험예 4

[0362] 실험예 4의 물품은 다음 방법에 따라 제조한다:

[0363] 단계 a)에서, 아래 표 2a 안에 나타낸 구성요소들을 다음 방법에 따라 혼합하여 슬립을 제조하였다:

[0364] - 보론 나이트라이드 소판들을, 물과 그들을 현탁시킬 수 있는 Tergitol의 혼합물에 첨가해, 비이커 안에서 자석 교반기로 12 시간 동안 교반한다;

[0365] - Darvan 7NS를 물 안에 분산시킨다;

[0366] - 다음에 제2 입자성 부분을 첨가해, 양호하게 분산되도록, 알루미나 볼을 가진 롤러 보틀 안에서 12 시간 동안 전부를 혼합한다;

[0367] - 다음으로 알루미나 소판들을 첨가해 슬립을 롤러 보틀 안에서 3 시간 동안 혼합한다;

[0368] 마지막으로, Carbopol과 현탁액 안의 BN 소판들을 첨가해 그 집합을 롤러 보틀 안에서 3 시간 동안 혼합한다.

[0369] [표 2a]

[0370]

실험예 4 의 구성요소들	%V
제 1 입자성 부분: 분말 RonalFlair 화이트 사파이어	9.95
제 1 입자성 부분: BN 파우더 Très BN 3016	4.72
제 2 입자성 부분: 알루미나 분말 TM-DAR Taimicron	0.39
제 2 입자성 부분: 실리카 콜로이달 용액 Nexsil 20K	0.89
제 2 입자성 부분: 칼슘 카보네이트 $CaCO_3$	0.13
Carbopol EDT 2691	0.24
Darvan 7NS	0.51
Tergitol	0.05
탈이온수	83.12

[0371] [표 2b]

실험예 4 의 특성

슬립 체적을 기준으로 하는, 세라믹 입자들 집단의 체적 %	15.33
세라믹 입자들 집단의 체적을 기준으로 하는, 제 1 입자성 부분의 체적 %	95.7
제 1 입자성 부분의 중앙 길이 $L1_{50}$ (μm)- 화이트 사파이어	9
제 1 입자성 부분의 평균 두께 $W1_{50}$ (μm) - 화이트 사파이어	0.5
제 1 입자성 부분의 중앙 길이 (μm) - BN	16
제 1 입자성 부분의 평균 두께 $W1_{50}$ (μm) - BN	1
세라믹 입자들 집단의 체적을 기준으로 하는, 제 2 입자성 부분의 체적 %	4.3
세라믹 입자들 집단의 체적을 기준으로 하는, 제 2 입자성 부분의 유리 입자들의 체적 %	1.8
세라믹 입자들 집단의 체적을 기준으로 하는, 유리 입자들이 아닌 제 2 입자성 부분의 세라믹 입자들의 체적%	2.5
제 2 입자성 부분의 유리 입자들의 중앙 길이 (μm)	0.02
제 2 입자성 부분의 유리나 유리 전구체의 입자들이 아닌 세라믹 입자들의 중앙 길이 D_{50} (μm)	0.1

[0372]

[0373] 단계들 c), d) 및e) 는 실험예 2에서와 동일하다.

[0374] 단계들 f)와 g)에서(하나의 단계로 묶여짐), 분말 형태의 중간 물품을 퍼니스에 두고 열처리한다. 이 열처리는 50℃/h 승온으로 600℃까지 대기 중에서 수행된다. 보론 나이트라이드의 산화를 방지하기 위하여 600℃에서 분위기를 질소로 바꾼다. 100℃/h 승온 속도로 900℃까지 올린다. 300℃/h의 속도로 감온한다.

[0375] 단계들 h), i) 및 j)는 실험예 2에서와 동일하다.

[0376] 실험예 4는 소판들 안에서의 제한된 알루미나 함량의 가능성을 설명하기 위한 것이다.

[0377] 실험예 5

[0378] 실험예 5의 물품은 다음 방법에 따라 제조한다:

[0379] 단계 a)에서, 아래 표 3a 안에 나타낸 구성요소들을 다음 방법에 따라 혼합하여 슬립을 제조하였다 : Darvan 7NS를 물 안에 분산시킨다; 다음에 제2 입자성 부분을 첨가해, 양호하게 분산되도록, 알루미나 볼을 가진 롤러 보틀 안에서 12 시간 동안 전부를 혼합한다; 다음으로 Carbopol EDT 2691과 제1 입자성 부분을 첨가해, 현탁액을 알루미나 볼을 가진 롤러 보틀 안에서 3 시간 동안 혼합해 슬립을 얻는다.

[0380] [표 3a]

실험예 5 의 구성요소들	%V
제 1 입자성 부분: 분말 RonalFlair 화이트 사파이어	13.27
제 2 입자성 부분: 지르코니아 분말 TZ-3Y	0.41
제 2 입자성 부분: 실리카 콜로이달 용액 Nexsil 20K	0.95
제 2 입자성 부분: 칼슘 카보네이트 $CaCO_3$	0.14
Carbopol EDT 2691	0.25
Darvan 7NS	0.55
탈이온수	84.43

[0381]

[0382] [표 3b]

실험예 5 의 특성

슬립 체적을 기준으로 하는, 세라믹 입자들 집단의 체적 %	13.97
세라믹 입자들 집단의 체적을 기준으로 하는, 제 1 입자성 부분의 체적 %	95
제 1 입자성 부분의 중앙 길이 $L1_{50}$ (μm)	9
제 1 입자성 부분의 평균 두께 $W1_{50}$ (μm)	0.5
세라믹 입자들 집단의 체적을 기준으로 하는, 제 2 입자성 부분의 체적 %	5
세라믹 입자들 집단의 체적을 기준으로 하는, 제 2 입자성 부분의 유리 입자들의 체적 %	2.1
세라믹 입자들 집단의 체적을 기준으로 하는, 유리 입자들이 아닌 제 2 입자성 부분의 세라믹 입자들의 체적%	2.9
제 2 입자성 부분의 유리 입자들의 중앙 길이 D_{50} (μm)	0.02
제 2 입자성 부분의 유리나 유리 전구체의 입자들이 아닌 세라믹 입자들의 중앙 길이 D_{50} (μm)	0.2

[0383]

[0384] 디개싱 단계 b)는 수행하지 않았다.

[0385] 단계 c)에서, 슬립을 넓은 스테인레스 스틸 용기 안으로 붓고, 용기 안에서의 슬립의 높이는 약 15 ㎜이다. 용기를 액체 질소의 배스 안에 재빨리 담근다. 약 20분 안에 슬립의 완전 냉동이 수행된다. 냉동된 슬립을 몰드로부터 제거한다.

[0386] 단계 d)에서, 냉동된 슬립을 냉동 건조기 안에 둔다. 냉동 슬립의 블록 아래에 있는 온도 센서가 냉동-건조의 진행을 모니터할 수 있게 한다. 냉동 건조기 안의 압력 설정은 절대압 0.2 mbar로 한다. 냉동-건조 시간은 약 5일이다. 단계 d) 종료 후에, 약한 기계적 강도를 가지는, 건조 블록 형태의 중간 물품이 얻어진다.

[0387] 단계 e)에서, 핸드 프레스를 이용해 블록을 밀링해 얻어진 분말을 1 ㎜로 스크리닝한다.

[0388] 단계들 f)와 g)에서(하나의 단계로 묶여짐), 분말을 퍼니스에 두고 50℃/h로 승온, 400℃에서 1 시간동안 유지, 100℃/h로 900℃까지 승온, 300℃/h의 속도로 감온하는 것으로 이루어진 열처리를 수행한다. 이 열처리는 한편으로는 분말로부터 유기 원소들을 제거하고, 다른 한편으로는 소판들에 제2 입자성 부분의 세라믹 입자들 접착을 강화한다.

[0389] 단계 h)에서, 직경이 80 ㎜인 실린더형 그래파이트 다이에 분말을 채운다. 그런 다음 실온에서 분말을 5 MPa의 압력으로 프레스하여 프리폼을 형성한다.

[0390] 단계 i)에서, FCT Systeme GmbH 사의 SPS H-HP D 320퍼니스에 다이를 둔다. 프리폼은 1500℃, 50 MPa의 압력에서 15분간 가압 소결된다. 유지 온도까지의 승온 속도는 100℃/min이다.

[0391] 단계 i) 종료 후에 직경 80 ㎜를 가진, 본 발명에 따른 소결 물품이 얻어진다.

[0392] 실험예 6

[0393] 실험예 6의 물품은 다음 방법에 따라 제조한다:

[0394] 단계 a)에서, 아래 표 4a 안에 나타낸 구성요소들을 다음 방법에 따라 혼합하여 슬립을 제조하였다 : Darvan 7NS를 물 안에 분산시킨다; 다음에 제2 입자성 부분과 염료 분말을 첨가해, 양호하게 분산되도록, 알루미나 볼을 가진 롤러 보틀 안에서 12 시간 동안 전부를 혼합한다; 다음으로 Carbopol EDT 2691과 제1 입자성 부분을 첨가해, 현탁액을 알루미나 볼을 가진 롤러 보틀 안에서 3 시간 동안 혼합해 슬립을 얻는다.

[0395] 염료 분말 220943의 입자들 부분은 1 ㎛ 미만의 길이를 가진다.

[0396] [표 4a]

실험예 6 의 구성요소들	%V
제 1 입자성 부분: 분말 RonalFlair 화이트 사파이어	11.87
제 2 입자성 부분: 알루미나 분말 TM-DAR Taimicron	0.41
제 2 입자성 부분: 실리카 콜로이달 용액 Nexsil 20K	1.26
제 2 입자성 부분: 칼슘 카보네이트 $CaCO_3$	0.03
염료 분말 220943: 제 2 입자성 부분 안에 부분적으로 존재	1.18
Carbopol EDT 2691	0.18
Darvan 7NS	0.47
탈이온수	84.60

[0397]

[0398] [표 4b]

실험예 6 의 특성

슬립 체적을 기준으로 하는, 세라믹 입자들 집단의 체적 %	13.68
세라믹 입자들 집단의 체적을 기준으로 하는, 제 1 입자성 부분의 체적 %	86.25
제 1 입자성 부분의 중앙 길이 $L1_{50}$ (μm)	9
제 1 입자성 부분의 평균 두께 $W1_{50}$ (μm)	0.5
세라믹 입자들 집단의 체적을 기준으로 하는, 염료 입자들을 제외한 제 2 입자성 부분의 체적 %	4.47
세라믹 입자들 집단의 체적을 기준으로 하는, 제 2 입자성 부분의 유리 입자들의 체적 %	1.47
세라믹 입자들 집단의 체적을 기준으로 하는, 유리 입자들과 염료 입자들이 아닌 제 2 입자성 부분의 세라믹 입자들의 체적%	3
세라믹 입자들 집단의 체적을 기준으로 하는, 염료 입자들의 체적%	9.28
제 2 입자성 부분의 유리 입자들의 중앙 길이 D_{50} (μm)	0.02
제 2 입자성 부분의 유리나 유리 전구체의 입자들 또는 염료 입자들이 아닌 세라믹 입자들의 중앙 길이 D_{50} (μm)	0.1

[0399]

[0400] 디개싱 단계 b)는 수행하지 않았다.

[0401] 단계 c)에서, 슬립을 넓은 스테인레스 스틸 용기 안으로 붓고, 용기 안에서의 슬립의 높이는 약 15 ㎜이다. 용기를 액체 질소의 배스 안에 재빨리 담근다. 약 20분 안에 슬립의 완전 냉동이 수행된다. 냉동된 슬립을 몰드로부터 제거한다.

[0402] 단계 d)에서, 냉동된 슬립을 냉동 건조기 안에 둔다. 냉동 슬립의 블록 아래에 있는 온도 센서가 냉동-건조의 진행을 모니터할 수 있게 한다. 냉동 건조기 안의 압력 설정은 절대압 0.2 mbar로 한다. 냉동-건조 시간은 약 5일이다. 단계 d) 종료 후에, 약한 기계적 강도를 가지는, 건조 블록 형태의 중간 물품이 얻어진다.

[0403] 단계 e)에서, 핸드 프레스를 이용해 블록을 밀링해 얻어진 분말을 1 ㎜로 스크리닝한다.

[0404] 단계들 f)와 g)에서(하나의 단계로 묶여짐), 분말을 퍼니스에 두고 50℃/h로 승온, 400℃에서 1 시간동안 유지, 100℃/h로 900℃까지 승온, 300℃/h의 속도로 감온하는 것으로 이루어진 열처리를 수행한다. 이 열처리는 한편으로는 분말로부터 유기 원소들을 제거하고, 다른 한편으로는 소판들에 제2 입자성 부분의 세라믹 입자들 접착을 강화한다.

[0405] 단계 h)에서, 직경이 80 ㎜인 그래파이트 다이에 분말을 채운다. 그런 다음 실온에서 분말을 5 MPa의 압력으로 프레스하여 프리폼을 형성한다.

[0406] 단계 i)에서, FCT Systeme GmbH사의 SPS H-HP D 320퍼니스에 다이를 둔다. 프리폼은 1500℃, 50 MPa의 압력에서 15분간 가압 소결된다. 유지 온도까지의 승온 속도는 100℃/min이다.

[0407] 단계 i) 종료 후에 청색이고 직경 80 ㎜를 가진, 본 발명에 따른 소결 물품이 얻어진다.

[0408] 실험예 6은 소결 물품의 착색을 얻기 위해 염료 분말을 사용하는 가능성을 설명하기 위한 것이다.

[0409] 특성 분석

[0410] 다음 특성 분석 방법들이 사용되었다:

[0411] **입자들의 치수들**, (및 그로부터 도출된 데이터, 예컨대 중앙 치수들)은 다음 방법으로 결정한다.

[0412] 입자들 분말 일부를 완전히 분산시켜 에탄올 안에 현탁 상태가 되게 한다. 그런 다음 이 현탁액을 전자 이미징에 사용하는 카본 접착 테이프와 같은 전도체 위에 펼친다. 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 적어도 5개의 사진을 기록하며, 각 사진은 스케일 바를 제외하고 적어도 1280×960 픽셀을 가진다. 배율은 사진의 너비가 2와 20개 사이의 개별 입자들, 다시 말해 응집되지 않은 입자들을 보여줄 수 있는 정도를 사용한다. 이것이 가능하지 않으면, 에탄올의 체적 안에 더 낮은 입자들의 체적의 비율을 가지는 현탁액을 제조하는 것으로부터 다시 시작할 필요가 있다. 사진들은 이미징 면에 거의 평행하게 보이는 두께를 가지는 입자들을 가져야 한다.

[0413] 입자들 두께, W1은 Fiji 소프트웨어를 이용해 이러한 사진들을 분석하여 결정하는데, 입자들을 획정하는 선들을 그리고 상기 소프트웨어의 "분석(Analyse) > 측정(Measure)" 도구를 사용한다; 결과 테이블의 "길이(Length)" 열은 입자들의 평균 두께를 제공한다. 먼저 "스케일 설정(Set Scale)" 도구를 사용하고 스케일 바의 픽셀을 측정하여, 픽셀과 단위 길이 사이의 상관관계를 얻을 수 있다. 분말 입자들의 평균 두께 $W1^*$은 측정된 두께 W1의 평균이다.

[0414] 각 입자의 길이 L1 및 너비 W2도 측정한다.

[0415] **소판들의 배열**은 다음 방법으로 결정한다 :

[0416] 분석하려는 물품의 막대를 소결 동안에 압력이 인가된 방향에 수직으로 자른다.

[0417] 이 막대의 중심에 두께의 십분의 일 이상 노치를 낸 다음 망치를 이용해 구부려 파단시킨다.

[0418] 이렇게 함으로써 프레싱 방향에 평행한 납작한 파단면이 생성된다.

[0419] 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 적어도 15개의 사진을 기록한다. 각 사진은 스케일 바를 제외하고 적어도 1280×950 픽셀을 가진다.

[0420] 소판들의 배열 방향은 각 이미지의 픽셀들의 배열로 추정하는데, 그레이 스케일의 국부적 구배에 연결되어 있고, ImageJ 소프트웨어의 OrientationJ 도구를 사용해 측정한다. 사용되는 기능은 OrientationJ - OrientationJ 분포(Distribution)이다.

[0421] 배향의 평균 방향은 모든 이미지들에서 계산된 배향의 방향들의 평균이다.

[0422] 배향의 평균 방향 주변의 평균 표준 편차는 각 이미지들에서 계산된 배향의 방향들의 표준 편차의 평균과 같다.

[0423] **절대 밀도**는 헬륨 피크노메트리로 측정한다.

[0424] **부피 밀도**는 정수압 부력의 원리에 따라, 흡수 팽윤을 가지고 측정한다.

[0425] **인성 K_{jc} 및 크랙 개시 K_{1c} 측정**은 여기에 참조로써 통합되는 "*Strong, tough and stiff bioinspired ceramics from brittle constituents - supplementary information*", Bouville et Al., Nature Materials, Vol. 13, pages 508-514 (2014)에 기술된 바와 같이, 실온에서 수행하고, 다음의 차이들을 가진다.

[0426] - 이용된 시험 시편들은 3×6×36 mm^3과 같은 치수들을 가진다,

[0427] - 노치는 2.7㎜ 깊이를 가진다,

[0428] - 수행된 시험은 4-점 굽힘 시험(4-point bending test)이다.

[0429] 인성 값 K_{jc}는 노치의 축 안에서 투영된 크랙 신장 0.3 ㎜의 인성에 해당한다.

[0430] **소결된 물품들의 소판들의 체적**은 다음 방법을 이용해 추정한다:

[0431] 분석하려는 물품에서 5개의 막대를 무작위로 잘라낸다.

[0432] 각 막대의 중심에 두께의 십분의 일 이상 노치를 낸 다음 망치를 이용해 구부려 파단시킨다. 이렇게 함으로써 납작한 파단면이 생성된다.

[0433] 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 상기 파단면에서 적어도 2개의 사진을 찍는다. 각 사진은 스케일 바를 제외하고 적어도 1280×950 픽셀을 가진다.

[0434] 각 사진 상에서 소판들에 의해 커버되는 표면적을 결정한다.

[0435] 각 사진 상에서 결정된 표면적들의 평균이 소결된 물품의 소판들의 체적 추정치이다.

[0436] 질소 이외의 원소들에서, 소결된 물품들의 **화학분석**은, 0.5%를 넘지 않는 양을 가진 원소들을 위해서는 "유도 결합 플라즈마" 또는 ICP를 가지고 측정한다: 다른 성분들의 함량을 위해서는, 분석하려는 물품을 용융해 구슬(pearl)을 만든 후 x선 분광법에 의해 화학분석을 수행한다.

[0437] 소결 물품의 질소 함량은, 예를 들어 LECO TC 436DR 시리즈 소자 상에서, 열 전도도에 의해 통상적으로 결정한다.

[0438] 결과

[0439] 얻어진 결과는 아래 표 5에 정리하였다:

[0440] [표 5]

실험예	1*	2	3*	4	5	6
화학분석(중량%)						
Al_2O_3	98.5	98.4	98.4	79.2	94.7	95
SiO_2	0.86	0.75	0.75	0.75	0.75	1.65
CaO	0.14	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
BN	-	-	-	19.1	-	-
ZrO_2	-	-	-	-	4	-
다른 성분들	0.5	0.60	0.60	0.70	0.3	3.1
MgO 를 포함하여	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Co_3O_4 를 포함하여	-	-	-	-	-	2.5
소결 물품						
부품 너비 (mm)	20	80	80	80	80	80
상대 밀도 (%)	98.8	97.9	55.7	94.7	98.3	97.5
소판들의 스택	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
소결 물품 체적의 80% 초과가 소판들로 이루어짐	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes	Yes
배향의 평균 방향 주변의 평균 표준 편차(°)	15	16.8	n.d.	18	17.5	18.7
소판들의 평균 두께(μm)	≤ 3	≤ 3	≤ 3	≤ 3	≤ 3	≤ 3
크랙 개시 인성 K_{1c} ($MPa.m^{1/2}$)	6.2	6.3	n.d.	3.8	6.1	5.1
K_{jc} ($MPa.m^{1/2}$)	7.9	9.6	n.d.	8.1	9.7	7.7

n.d.: 미정(not determined)

*: 비교예

[0441]

[0442] 실험예 1의 방법으로는 각각 98.8%, 6.2 $MPa.m^{1/2}$ 및 7.9 $MPa.m^{1/2}$인 고밀도, 고인성 K_{1c} 및 고인성 K_{jc}을 가지는 물품을 얻을 수 있다. 하지만, 이 물품의 너비는 불가피하게 50 ㎜ 미만이다.

[0443] 실험예 2의 방법으로는 각각 97.9%, 6.3 $MPa.m^{1/2}$ 및 9.6 $MPa.m^{1/2}$인 고밀도, 고인성 K_{1c} 및 고인성 K_{jc}을 가지는 물품을 얻을 수 있다. 유리하게도, 이 물품의 너비는 80 ㎜이다.

[0444] 실험예 3의 방법으로는 80 ㎜의 너비를 가지는 물품을 얻을 수 있다. 하지만 소결 단계 i) 동안에 0.5MPa 초과의 압력의 인가가 없으므로 실험예 1보다 훨씬 낮은 55.7%의 밀도를 갖게 된다.

[0445] 실험예 4의 방법으로는 80 ㎜의 너비를 가지고 밀도가 94.7%인 물품을 얻을 수 있다. 이것은 취성 거동을 보이지 않고, K_{jc} 값이 K_{1c} 값보다 크며, 각각 8.1 $MPa.m^{1/2}$ 및 3.8 $MPa.m^{1/2}$ 이다.

[0446] 실험예 5의 방법으로는 80 ㎜의 너비를 가지고 밀도가 98.3%인 물품을 얻을 수 있다. 이것은 취성 거동을 보이지 않고, K_{jc} 값이 K_{1c} 값보다 크며, 각각 9.7 $MPa.m^{1/2}$ 및 6.1 $MPa.m^{1/2}$ 이다.

[0447] 실험예 6의 방법으로는 청색의, 80 ㎜의 너비를 가지고 밀도가 97.5%인 물품을 얻을 수 있다. 이것은 취성 거동을 보이지 않고, K_{jc} 값이 K_{1c} 값보다 크며, 각각 7.7 $MPa.m^{1/2}$ 및 5.1 $MPa.m^{1/2}$ 이다.

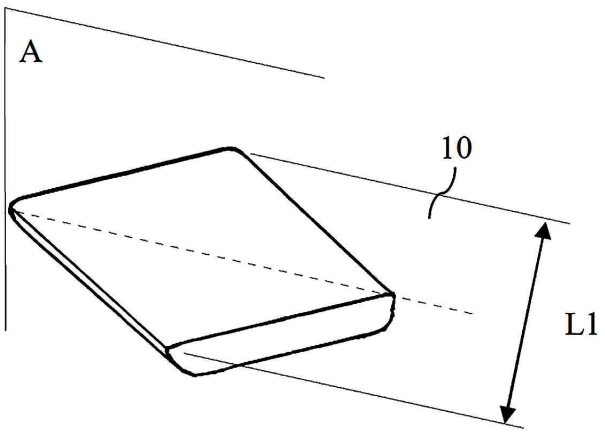
[0448] 이제 확실히 명백한 바와 같이, 본 발명은 취성이 아니고 어떤 치수라도 가질 수 있으며 현저히 치밀한 소결 물품을 제조할 수 있는 방법을 제공한다. 이 방법은, 냉동/얼음 결정들의 제거 조작을 이용한 특별한 분말의 제조와 가압 소결을 결합한 것이며, 구현하기가 간단해서 유리하다.

[0449] 물론, 본 발명은 실험예로서 제공된, 설명되고 나타낸 실시예들에 한정되지 않는다.

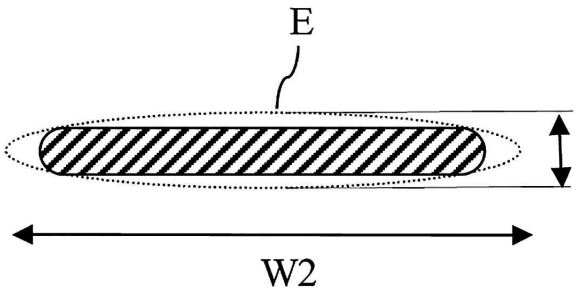
[0450] 특히, 본 발명은 물품들의 형상에 의해 한정되지 않는다.

도면

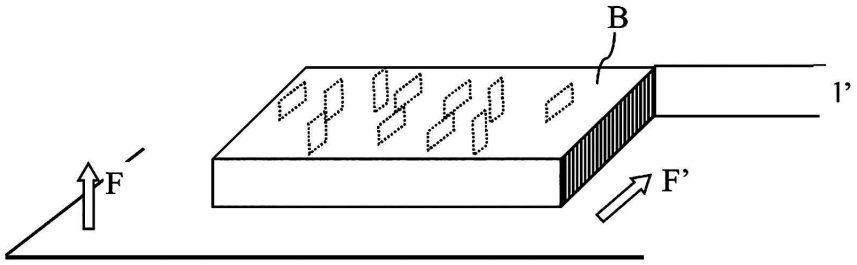
도면1a



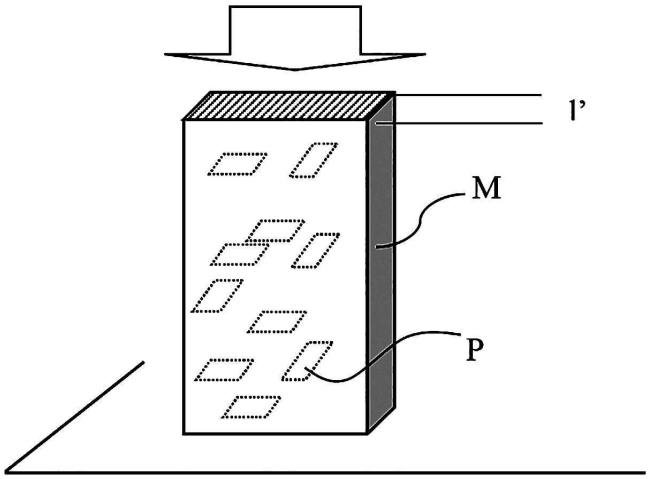
도면1b



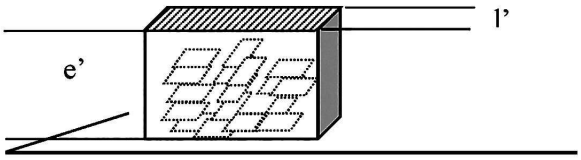
도면2a



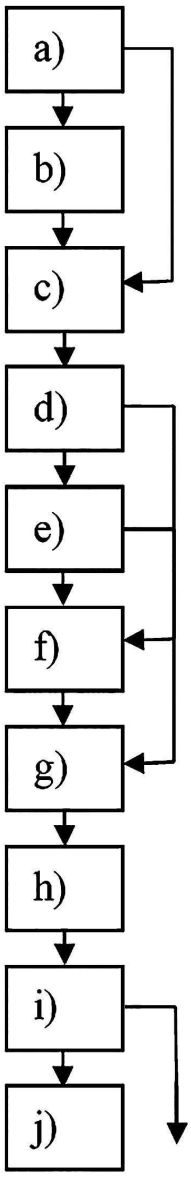
도면2b



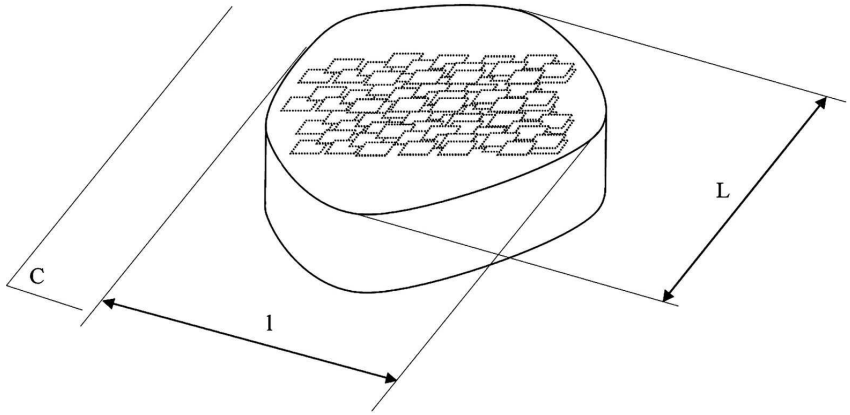
도면2c



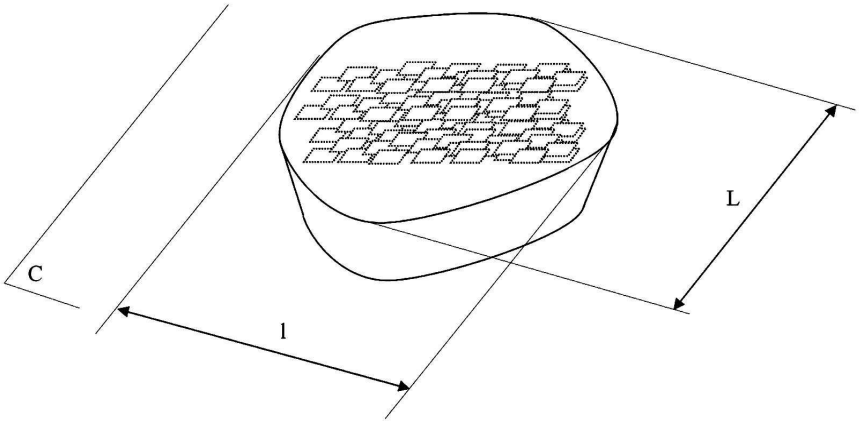
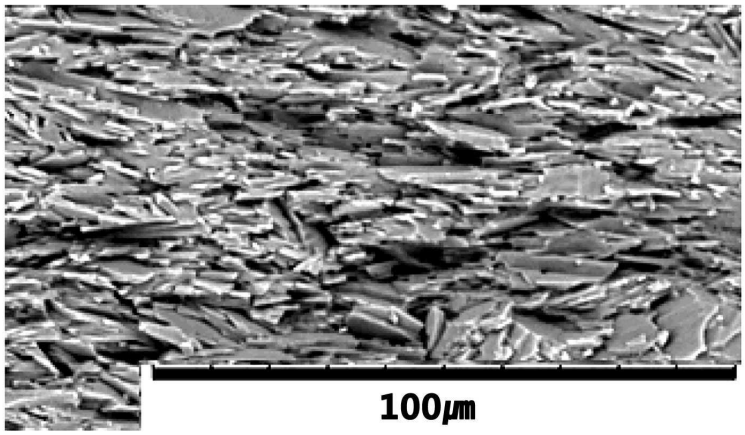
도면3



도면4



도면5



도면6