(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
C04B 35/18
C09C 1/68

(45) 공고일자 1993년06월01일
(11) 공고번호 특1993-0004556

(21) 출원번호	특1986-0003382	(65) 공개번호	특1986-0008104
(22) 출원일자	1986년04월29일	(43) 공개일자	1986년11월12일

(30) 우선권주장 728,852 1985년04월30일 미국(US)

(71) 출원인 미네소타 마이닝 앤드 매뉴펙츄어링 컴페니 도날드 밀러 셀
미합중국, 미네소타, 세인트폴, 3엠 센타

(72) 발명자 알빈 필립 게르크
미합중국, 미네소타 55144, 세인트폴, 3엠 센터
마크 죠지 슈바벨
미합중국, 미네소타 55144, 세인트폴, 3엠 센터

(74) 대리인 나영환

심사관 : 정상섭 (책자공보 제3278호)

(54) 알루미나를 주성분으로 하는 세라믹 연마 입자를 제조하기 위한 졸-겔 공정 및그것을 함유하는 연마제품

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

알루미나를 주성분으로 하는 세라믹 연마 입자를 제조하기 위한 졸-겔 공정 및그것을 함유하는 연마제품

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 개시된 졸-겔(sol-gel)공정에 의해 알루미나를 주성분으로 하는 내구성이 있는 세라믹 연마입자를 제조하는 방법 및 이렇게 제조된 연마입자를 함유하는 연마제품에 관한 것이다. 졸-겔 공정에 의해 알루미나를 주성분으로 하는 조밀한 세라믹 연마재 입자를 제조하는 방법은 공지되어 있다. 미합중국 특허 제 4, 314, 827호에는 알루미나 모노하이드레이트를 최소한 하나의 개질제 성분의 전구체를 사용해 겔화시킨 뒤, 탈수 및 소성(firing)시키는 화학적 세라믹 기술을 사용하여 연마재 무기물질을 제조하는 공정이 제시되어 있다. 상기 개질제 성분을 첨가하는 바람직한 방법은 마그네슘 니트레이트와 같은 가용성염의 형태로 첨가하는 것이다. 본 분야에 대한 그밖의 문헌으로는 미합중국 특허 제 4, 181, 532호 "공업용산화물에 대한 졸겔공정의 응용법(Application of Sol-Gel Processes to Industrial Oxides), 1968. 1. 13 Chemistry and Industry" 및 이하의 미합중국 특허 출원이 있는데 이들 모두 본원의 출원인에게 양도된 것이다 :

M.A. leitheiser 등에 의한 미합중국 특허 제 4, 518, 397호(1985. 5. 21.자로 특허 허여됨. "비용융 알루미늄산화물을 주성분으로 하는 연마재 무기물질"<Non-fused Aluminum Oxide-Based Abrasive Mineral>) ;

A.P. Gerk.에 의한 미합중국 특허 제 4, 574, 003호(1986. 3. 4.자로 특허 허여됨, "졸겔공정으로 제조된, 알루미나를 주성분으로 하는 세라믹을 치밀화시키기 위한 개선된 방법" <Process for Improved Densification of Sol-Gel Produced Alumina-Based Ceramics>);

A.P. Gerk 등에 의한 영국 특허 제 2, 099, 012호(1985. 9. 4.자로 공고됨. "우수한 고농도나트륨 및 칼슘연마제와 그의 제조방법" <Superior High sodium and Calcium Abrasive and Process for its Production>)

상기 참고문헌에는 연마입자로서 유용한 알루미나를 주성분으로 하는 세라믹 물질을 제조하는 기술이 제시되어 있다. 모두는 아니지만 상기 공정에 의해 제조된 대부분의 세라믹 물질은 일반적으로 유사하게 배향된 알파알루미나 결정들로 구성된 집합체(collections)들로 형성된 구별가능한, 독특한 "도메인(domain)"들을 갖고있는 것을 특징으로 한다. 이들 모데인들의 평균 직경은 10마이크로미터 또는 그 이상인데 가장 작은 것의 평균 직경이 약 6마이크로 미터이다.

그외의 참고문헌에는 알파 알루미나를 씨딩(seeding)시켜 알루미나 졸-겔의 조밀성을 증가시키는 방법이 제시되어 있다. 그 예로서 M. Kumagai와 G.L. messing 1984. 5. 2일자 American Ceramic Society Meeting에서 상기 주제에 관해 발표하였는데, 이것은 후에 "α-알루미나씨딩 방법에 의해 보오마이트졸-겔의 조밀성을 향상시키는 방법(Enhanced Densification of Boehmite sol-Gels by α-

Alumina Seeding)" 이라는 제목으로 1984. 11월자 Communications of the American Ceramic Society 지에 발표되었다. 그외의 문헌으로는 "알룸(Alum)에서 유래된 감마 알루미나로부터 알파 알루미나를 형성하는 방법(Alpha Alumina Formation in Alum-Derived Gamma Alumina; F.W. Dynys, J.W. Halloran Journal of the American Ceramic Society. Vol. 65, No. 9, p. 442-448, 1982. 12.)" 및 1985년 2. 25-3. 1일 사이의 Second International Conference on Ultra Structure Processing of Cermics, Glasses and Composites에서 발표된 여러문헌과; 펜실베니아 주립대학의 R. Roy 등에 의한 "2-상겔에서 핵형성 방법 및 에피탁시얼 성장방법(Nucleation and Epitaxial Growth in Di-Phasic Gels)"; 펜실베니아 주립대학의 G. Messing 등에 의한 "시딩된 보오마이트 겔의 변환 및 소결 "(Transformation and Sintering of Seeded Boehmite Gels)" 등이 있다.

본 발명에 의해, 1. 알파 알루미늄 옥사이드 모노하이드레이트의 분산액을 제조하는 단계; 2. 상기 분산액을 겔화시키는 단계; 3. 겔화된 분산액을 고체상태로 건조시키는 단계; 4. 상기 고체를 하소(calcining)시키는 단계 및 5. 상기 고체를 소결(Sintering)시키는 단계를 포함하는 졸-겔 공정으로 알루미나를 주성분으로 하는 연마입자를 제조하는 방법이 제공되는데, 여기에서 본 발명은 상기 건조단계전에 상기 분산액내에 핵형성 부위(nucleating sites)를 첨가시킴으로써 개선된 것을 특징으로 한다.

상기 분산액에 핵형성부위를 첨가시킴으로써 최종적으로 제조된 알루미나를 주성분으로 하는 세라믹 연마 입자를 핵형성부위를 첨가하지 않고 제조한 세라믹 연마입자에 비해 뛰어난 내구성을 갖게 된다. 결론적으로, 본 발명에 의해 제조된 생성물은 연마입자로 사용할때 실행능력이 증가되며 뛰어난 파괴인성(fracture toughness)를 갖는다.

본 발명의 세라믹 연마입자는 그 내부에 분산되어 있는 핵형성제를 함유하고 있는 알파 알루미나를 포함하고 있다. 상기 알파알루미나에 핵형성제 입자가 존재하더라도 이 이자를 식별하는 것은 사실상 불가능하지만 본 발명에 의한 생성물은 상기 언급된 도메인의 크기 때문에 용이하게 구별할 수 있다. 본 발명의 생성물은 평균 직경이 약 5마이크로미터 이하인 도메인을 함유하고 있고 일반적으로 약 2마이크로미터 이하의 도메인을 함유하고 있다.

본 발명은, 연마입자를 함유하는 연마제품을 제공하며, 특히 이 연마제품을 구성하고 있는 연마입자중 적어도 일부가 본 발명의 개선된 졸-겔 연마입자인 것을 특징으로 하는 신규의 연마제품을 제공한다. 바람직한 연마제품은 연마용 연삭숫돌(지석)과 같은 연마제-결합제품, 연마제-피복제품 및 탄성(lofty)부직 연마제가 있다.

졸-겔 공정으로부터 알루미나를 주성분으로 하는 세라믹 연마 입자를 제조하는 방법은 일반적으로 약 2 내지 거의 60중량%의 알파 알루미늄 옥사이드 모노하이드레이트(보오마이트=boehmite)를 포함하는 분산액을 제조하는 단계로부터 시작된다. 이 보오마이트는 본 길술분야에 공지된 다양한 기술로부터 제조하거나, 다수의 공급자들로부터 시판되는 제품을 사용할 수 있다. 시판되고 있는 재료의 예로는 Condea Chemie, GMBH에 의해 제조된 Disperal®, 과 Vista chemical Company에 의해 제조된 Catapal® SB 등이 있다. 알파-형으로 존재하는 이들 알루미늄 옥사이드 모노하이드레이트는 비교적 순수하고(모노하이드레이트 이외의 다른 수화물은 존재한다 하더라도 아주 미량만이 존재한다). 매우 큰 표면적을 갖는다. 최종적으로 소성된 생성물의 물성은 상기 분산액중에서 사용된 알루미나 모오하이드레이트의 타입에 따라 결정된다. 일례로서, Disperal® 과 Catapal® 로부터 각각의 배치들(batchs)을 제조하여, 동일하게 처리한 경우, Disperal® 뱃취에서 얻어진 생성물은 Catapal® 배취에서 얻어진 생성물에 비해 밀도가 높고 기공도(open porosity)가 더 적다.

상기분산액은 최종생성물의 일부 바람직한 특성을 향상시키거나, 소결단계의 효율을 증가시키기 위하여 개질용첨가제(개질체)의 전구체를 하유할 수도 있다. 이들 첨가제는 가용성, 특히 수용성염의 형태이며, 일반적으로 금속-함유 화합물로 구성되어 있고, 마그네슘, 아연, 코발트, 니켈, 지르코늄, 하프늄, 크롬과 티타늄의 산화물등의 전구체이기도 한다. 산기 분산액중에 존재하는 이들 성분의 정확한 비율은 본 발명에서 중요하지 않으므로 필요에 따라 다양하게 변화시킬 수 있다.

더욱 안정한 하이드로졸 또는 콜로이드성 분산액을 제조하기 위해 상기 보오마이트 분산액에 때때로 해교제(peptizing agent)를 첨가하기도 한다. 해교제로서 사용될 수 있는 산 화합물 또는 모노프로틴산은 아세트산, 염화수소산, 포름산과 질산을 포함한다. 질산은 양호한 해교제이다. 멀티프로틴산(multiproticacids)은 분산액을 바르게 겔화시켜 부가적성분들을 혼합 또는 처리하는 과정을 어렵게 하므로 일반적으로 사용을 피하고 있다. 일부 시판되고 있는 보오마이트는 안정한 분산액을 형성하도록 하기 위해 적정량의 산(흡수된 포름산 또는 질산)을 함유하고 있다.

상기 분산액을 알루미늄 옥사이드 모노하이드레이트를 해교제가 함유된 물과 혼합하거나, 해교제를 첨가한 알루미늄옥사이드 모노하이드레이트 슬러리를 형성하는 것과 같은 간단하고 적절한 방법에 의해 형성할 수 있다. 일반 분샌액을 형성한 후, 바람직하게는 이것을 겔화시킨다. 이 겔은 질산마그네슘과 같은 용해된 금속 또는 분산된 금속을 함유하는 개질용 첨가제(modifying afdditive)를 첨가하고, 얻어진 분산액으로부터 무를 제거하거나 이와같은 기술을 조합한 기술과 같은 통상의 기술에 의하여 형성할 수 있다.

일단 겔이 형성되면, 압착, 성형 또는 압출과 같은 통상의 방법으로 성형한뒤, 균열이 없는 원하는 형태의 제품을 생성시키기 위하여 조심스럽게 건조시킨다.

연마재 무기물질을 제조하는데 있어서, 상기 겔은 압출시키거나 또는 편리한 형태로 단순하게 편다음 건조시키는데, 이때의 온도는 겔의 발포온도(frothing temperature) 이하이다. 용매추출방법을 비롯한 여러 탈수방법을 사용하여 겔에서 유리된 수분을 제거하여 고체를 형성시킬 수 있다.

이 고체를 건조시킨뒤, 적당한 형태로 성형시키기 위하여 기계처리 또는 절단하거나, 적당한 수단, 즉 망치나 볼밀(ball mill)같은 것으로 파쇄(crush) 또는 분쇄하여 입자를 형성시킨다. 고체를 부수는데는 여러 가지 방법이 사용될 수 있는데 "파쇄"란 이런 모든 방법을 포함하는 용어로 사용될 수

있다.

상기 건조시킨 겔을 성형한뒤, 거의 모든 휘발성 물질을 제거하기 위하여 하소시키고, 얻어진 입자의 각종 성분을 세라믹(금속 산화물)으로 전환시킨다. 건조시킨 겔은 약 400℃ 내지 약 800℃ 사이의 온도로 가열시킨뒤 유리된 수분과 90중량% 이상의 결합된 수분이 제거될 때까지 상기 온도를 유지한다.

하소된 물직을 약 1200℃ 내지 약 1650℃ 사이의 온도로 가열하여 소결시킨뒤, 거의 모든 알파 알루미나 모노하이드레이트가 알파 알루미나로 전환될때까지 상기 온도를 유지시킨다. 물론 이와같은 정도로 전환시키기 위해 상기 세라믹을 상기 소결온도에서 노출시키는 시간의 길이는 다양한 인자에 따라 결정되지만, 일반적으로 약 5 내지 약 30분 정도면 충분한다.

본 방법에는 다른 단계, 즉 상기 물질을 상기 하소온도로부터 소결온도로까지 급속히 가열시키는 단계, 입자 물질을 사이징(sizing)하는 단계, 슬러지(sludge) 폐기물을 제거하기 이해 상기 분산액을 원심분리시키는 단계등과 같은 단계들이 포함될 수 있다. 또한 본 방법은 필요에 따라 독자적으로 상술된 단계중 둘 또는 그이상을 조합하여 변형시킬 수 있다.

이들 통상의 공정단계와 재료들은 A.P. Gerk에 의한 미합중국 특허 제 4,574,003호에 "졸-겔에 의해 제조된 알루미나-기제의 세라믹을 치밀화시키는 개선된 방법"(Process for Improved Densification of Sol-Gel Produced Alumina-Based Ceramics)에 상세히 서술되어 있다.

본 발명의 가장 특징적인 점은 상기 알루미늄 옥사이드 모노 하이드레이트 분산액내에 핵형성부위를 의도적으로 도입시킨다는 점이다. 상기 분산액내에 핵형성부위가 존재함으로서 더욱 적은 도메인을 갖는 세라믹 물질이 제조되며, 그 결과 더 큰 내구성 세라믹이 제조된다.

상기 분산액에 핵형성분위를 첨가하기 위해 이용되는 가장 바람직한 제제중 하나는 입자상의 알파 알루미나이며, 바람직하게는 수성 슬러리형태로 사용한다. 상기 입자상의 아파 알루미나의 양은 매우 다양하다. 적당한 핵형성 정도는 총세라믹 중량에 대해 약 0.01중량% 내지 약 50중량%의 양을 사용하여 얻어지는데 상기 범위 이외의 양을 사용하여도 역시 유용하다고 사료된다. 알파 알루미나입자의 입자크기도 매우 다양한다. 약 80 내지 약 700nm의 다양한 크기의 입자가 양호하다고 밝혀졌지만 더작거나 더큰 입자도 역시 유용하다. 상기 분산액으로부터 침전되는 경향이 있는 조악한 입자는 제거하는 것이 바람직하기는 하지만 상기 핵형성제의 입자크기 분포는 그다지 중용하지 않은것으로 사료된다.

알파 알루미나 입자의 제공원은 비교적 중요하지 않다. 스미토모 케미칼 컴페니 리미티드에서 시판되는 약 280nm의 평균입자 크기를 갖는 AKP-50 및 레이놀즈 메탈즈 컴페니에서 시판도는 약 320nm의 평균입자 크기를 갖는 RC-HP-DBM과 같은 시판되는 알파알루미나 입자가 적당하다. 알파 알루미나 입자는 알파 알루미나 세라믹용기 중에서 상기 분산액을 알파 알루미나 볼 또는 이들중 적어도 하나 및 그외의 물질로 제조된 볼 또는 용기를 사용해 볼밀링하거나, 알파 알루미나의 다른 제공원을 알파알루미나를 제공하는 것이 아닌 다른 타입의 용기 또는 볼을 사용해 볼밀링 함으로써 동일계에서 제조할 수 있다.

그외의 유용한 핵형성제로는 알파 산화 제2철(Fe_2O_3) 또는 알루미나 모노하이드로 레이트가 알파 알루미나로 전환되는 온도 이하에서 각각 알파 알루미나 또는 알파 산화 제2철로 전환되는 알파 알루미나의 전구체 또는 알파산화 제2철의 전구체등이 있다. 그외의 유용한 핵형성제가 사용될 수도 있다.

유용한 핵형성제는 일반적으로 알파 알루미나, 알파 알루미나로 전환되는 물질 또는 알파산화제2철의 경우처럼 알파 알루미나와 결정구조적으로 유사한 물질등이 있다. 도메인은 핵형성입자의 면상에서 알파 알루미나 결정의 집합체들이 성장하여 이 집합체들이 핵형성압자를 감싼형태로 상기 입자 주위에 형성된 것이라고 사료된다.

본 발명에 의한 개선된 세라믹 물질은 그의 이론적 밀도인 95% 또는 그이상에서 약 75% 정도까지 다양한 밀도를 갖을 수 있다. 이 세라믹 물질은 거의 공극(void)이 없을 수도 있고, 또는 내부에 구불구불하거나 축방향의 기공을 갖는 것을 특징으로 할 수도 있는데, 상기 기공들은 대부분이 세라믹의 내부에 존재하지만 극히 일부의 기공이 표면까지 연장된 상태로 존재하고 있다. 기고율(porosity)은 통상의 기공측정기술로는 정확히 측정하기가 매우 어려운데, 그 이유는 본원의 세라믹 내의 기공이 표면까지 연장된 개방형 기공(open pores)과 표면가지 연장되지 않은 폐쇄 기공(closed pores)이 혼합되어 있기 때문이다. 폐쇄된 기공은 세라믹의 내구성에 역효과를 주지 않는 것으로 파단되며, 사실상 개선된 연마능력을 제공한다.

본 발명에 의한 세라믹 연마입자는 통상의 연마 제품에 사용되는데 융해된 알루미늄 옥사이드, 실리콘 카바이드, 가네트, 융해된 알루미나-질 코니아 등과 같은 값이 싼 종래의 연마입자와 혼합시켜 사용하는 것이 바람직하다.

이하 실시예는 본 발명의 특정 구체예를 예시한 것이다. 그러나 이들 실시예는 단지 예시를 목적으로 제시한 것일뿐, 본 발명을 제안하는 것은 아니다.

[실시예 1]

본 실시예 1에서 제시하는 구체예는, 164.8gr의 알파 알루미나 모노하이드레이트를 75℃의 물 2069ml에 분산시킴으로서 제조했다. 상기 알파 알루미나 모노 하이드레이트는 평균 결정 크기가 약 3.3nm, BET 표면적이 190㎡/gr(600℃로 가열한 뒤의 BET)이고, 주요불순물이 0.35 중량%의 SiO_2, 0.21중량%의 SO_4 와 0.006중량%의 Na_2O인 보오마이트이다. 무수알파 알루미나 모노하이드 레이트는 AlO(OH) 각 몰당 0.06몰의 NHO_3를 함유하고 있으며, 물중에 98중량%를 분산시킬 수 있다. 이 혼합물을 20분간 혼합하여 슬러리를 형성한후 해교제로서 6.4ml의 진한(70%) 질산을 첨가했다. 얻어진 혼

합물을 20분간 더 혼합하여 졸을 형성했다. 이 졸을 세라믹 매체(볼)를 함유하고 있는 폴리에틸렌 볼 및 용기에 옮겨넣은 다음 여기에서 하룻밤, 즉 약 16시간동안 볼밀링했다.

수산화마그네슘과 질산을 반응시켜 형성된 질산마그네슘 상태의 개질제를, 7.5g의 마그네슘 옥사이드 당량만큼 함유하는 용액의 형태로 상기 볼밀링된 분산액에 완만하게 교반하면서 첨가하였는데, 그 결과 점도가 급속히 증가되었으며, 이는 겔화반응(gelling)을 나타내는 지표이다. 상기 방법에 의해 약 6%의 마그네슘 옥사이드와 94%의 알루미늄 옥사이드를 함유하는 소성돈 샘플이 제조된다.

생성된 겔을 약 2㎝ 두게로 유리트레이에 산포시키고 약 16시간동안 85℃로 세팅해둔 오븐에 방치했다. 건조된 겔을 모르타르와 절구 공이를 사용하여 손으로 파쇄한후, 20-54메쉬(U.S.표준치)크기의 분획분으로 스크린 했다.

얻어진 파쇄된 건조겔을 150ml의 파이렉스 ® 유리 비이커에 담고 물과 질산염을 제거하기 위해 600℃의 전기로에서 30분간 하소(calcination)시켰다. 하소시킨뒤, 10g의 샘플을 백금도가니에 넣어 하기표(I)에서 제시한 소성 온도로 예열시킨 전기로에 넣고 직접 소성(firing)시켰다. 10분간 정치후, 상기 백금도가니를 꺼내고 샘플을 주위온도가 되도록 공기 냉각시켰다.

각각의 소결된 시험편(specimen)들의 겉보기 비중(ASG, Apparent Specific Gravity)는 에틸벤젠 치환법을 사용하여 비중병에서 측정했다. 여러 소성온도에서 얻어진 이들예의 ASG를 역시 하기표(I)에 수록했다.

[표 I]

소 성 온 도(℃)	ASG(g/cc)
1350	3.70
1400	3.66
1450	3.76
1500	3.70

이후 대조예 A로 표시되는 대조예는, 볼 밀링 작업단계를 실시하지 않고, 대신에 상기 분산액을 60℃로 유지시킨 뜨거운 판상에서 16시간동안 연속 교반하면서 유지시키는 단계를 사용한 것을 제외하고는 상기와 똑같은 방법으로 제조되었다. 그 결과 얻어진 소성된 세라믹은 1400℃에서 소성시킨 경우 ASG가 3.63g/cc였고, 1450℃에서 소서시킨 경우 ASG가 3.46g/cc 이었으며, 이 대조예에서는 실시예 1에 제시된 똑같은 소성온도에서 제조한 핵형성된 세라믹에 비해 훨씬 밀도가 적은 세라믹이 제조되었다.

[실시예 2]

실시예 2는 Condea Chemie Disperal ® 알파 알루미늄 옥사이드 모노하이드레이트를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 똑같다. 1400℃에서 소성된 세라믹의 ASG는 3.80g/cc 였다.

[실시예 3]

실시예 3은 상기 실시예 1의 개질용 첨가물질로 사용된 질산 마그네슘을 사용하지 않은것을 제외하고는 실시예 2와 똑같다. 1400℃에서 소상시킨 개질되지 않은 알루미나 세라믹의 ASG는 3.825g/cc 였다.

[실시예 4]

실시예 4는 먼저 사용되는 물의 반량 즉 1015ml와 9ml의 진한 질산을 16시간동안 볼밀에서 밀링하여, 이 용액중에서 핵형성 입자를 동일계에서 생성시키고, 밀링된 물-산을 크기가 큰 분획분들로부터 분리해내고, 분리된 용액을 164g의 Condea Chemie Disperal ® 알루미나 모노하이드레이트(이것은 1015ml의 나머지물중에 분산시켜둔 것을 사용함)에 첨가한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하다. 생성된 졸은 유리비이커에 옮겨넣고, 실시예 1에서 제시된 바와같이 제조된 질산마그네슘용액을 조심스럽게 교반하면서 첨가했다. 1400℃에서 소성시킨 세라믹의 ASG는 3.75g/cc 였다.

표(I)과 실시예 2-4에 수득된 자료에서 알수 있는 바와같이, 알파알루미나 모노하이드레이트 분산액에 핵형성제를 첨가시킴으로써 소성된 세라믹의 밀도가 월등하게 증가된다.

[실시예 5-61]

연마제 디스크 시험

실시예 5-9와 11-6의 연마 입자들을 사용하여 직경이 17.75㎝(7-인치)인 연마제가 피복된 디스크(coated abrasive discs)를 제작하였다. 각각의 디스크용으로 사용된 연마입자는 U.S. 표준 스크린을 사용하여 얻어진 선별제한치(screen cuts)30-35메쉬(평균 직경 550미크론)과 35-40메쉬(평균직경 460미크론)인 입자들이 1 : 1의 중량비로 혼합된 혼합물로 구성된 것이다. 이 디스크들은 통상의 연마재 피복제품을 제조하는 공정을 사용하여 제작되었는데, 이때 통상의 가황된 0.76㎜의 섬유 백킹(backing) 및 통상의 탄산 칼슘-충진된 페놀수지인 메이크(make) 수지와 사이즈(size)수지를 사용하였으며 무기물(mineral)의 밀도 차이를 조절하지는 않았다. 상기 메이크 수지는 88℃에서 75분간 사전경화시켰다. 상기 사이즈 수지는 88℃에서 90분간 사전 경화시킨뒤 100℃에서 10시간동안 최종 경화시켰다. 통상의 1단계(one-trip)피복방법과 보강 공기 오븐(forced air oven)에서 경화시키는 방

법을 사용하였다. 도포량(습윤기준)은 다음과 같다 :

도 포 층	도포량(g/cm²)
베 이 크	0.017
사 이 즈	0.052
무 기 물	0.073

이렇게 얻어진 경화된 디스크들을 먼저 구부려서 결합한 경성수지들을 제어가능하게 균열시킨후 경사진 알루미늄 지지패드 상에 장착시키고, 이것을 사용하여 1.25㎜×18㎝ 크기의 1018냉각롤형 스틸 시험편(workpiece)의 표면을 파쇄시켰다. 이 디스크는 5000rpm으로 작동시키는데 이때 상기 지지패드의 경사진 모서리위에 위치된 디스크 일부가 상기 시험편과 0.91㎏/㎠의 압력으로 접촉되어 있고, 이로써 디스크 마모궤적은 약 140㎠에 달했다. 각각의 디스크는 12개의 별도의 시험편들을 각각 1분씩 연마시큰느데 사용되었다. 갈색의 융해된 알루미나 연마 입자를 사용해 얻어진 디스크의 누적커트량(cumulative cut)을 100%로 했을때 상기 각 디스크에 대해 얻어진 12개의 시험편의 상대적인 누적 커트량을 표(IV)에 수록했다.

[실시예 5]

알파 알루미나로부터 유도된 알루미나 모노하이드레이트와 알파 알루미나 핵형성 입자만으로 구성된 세라믹물질을 제조하였다. 본 실시예 및 계속되는 실시예에서 사용되는 물질의 양은 표(II)에 수록했다.

실온의 탈이온수, 16N의 분석용 시약등급 질산과 Disperal® 이란 상표명으로 시판되는 알파 알루미나 모노하이드레이트분말을 6ℓ의 스테인레스 스틸용기인 공업규격의 혼합기 "워링(Waring)"내에 투입한뒤, 3분간 고속으로 분산시켰다. 얻어진 분산액을 뱃치형(batch type)원심 분리기로 옮기고 중력이 1300배로 15분간 원심분리 시킨뒤, 상청액을 회수하였다. 이 상청액과 미리 제조해둔 알파알루미나 현탁액 16그램을 6ℓ의 스테인레스 스틸용기인 "워링"혼합기에서 고속으로 1분간 혼합하였다. 상기 미리 제조해둔 알파 알루미나 현탁액은, 16N의 시약등급 질산을 사용해 pH를 2.7로 조절시킨 탈이온수 2ℓ와 Sumitomo Chemical Co. Ltd에서 AKP-50이란 상표명으로 시판되고 있는 알파 알루미나 분말 2㎏을 사용해 제조하였다. 이 현탁액의 입자크기는 NiComp Model 200 Laser Particle Sizer를 사용해 동적 광 선란 방법으로 측정한 결과 280nm 였다. 혼합이후, 졸/현탁액을 33㎝×23㎝×5㎝의 유리트레이에 쏟아붓고, 100℃로 가열된 보강공기 오븐내에 방치시켜 겔화 및 건조시켰다. 건조단계는 휘발성 물질이 10% 미만으로 존재하고 입자 및 조작이 3㎝ 이하의 직경이 될때까지 계속했다. 건조시킨 물질을 스틸판들 사이의 간격이 1.1㎜인 Braun 분쇄기형 UD를 사용하여 압착시켰다. 압착파쇄된 물질을 체로쳐서 약 0.5㎜ 내지 1㎜의 입자를 골라내어 소성시켰다.

체로친 분쇄된 물질을 23㎝의 직경, 4.3m의 길이를 갖고 있으며, 2.9m의 가열구역을 지닌 스테인레스 스틸 튜브로 형성된 하소기(calciner)의 한쪽단부에 주입하였다. 이 튜브는 수평면에 대해 2.4° 정도 경사져 있으며 사용시 7rpm으로 회전시킨다. 하소 단계의 체류시간은 약 15분 이었다. 상기 하소기 가열구역의 주입구는 350℃였으며 배출구는 800℃였다. 상기 하소기에서 소성된 생성물은, 직경이 8.9㎝, 길이가 1.3m이고, 가열구역이 76㎝인 실리콘 카바이드 튜브로 형성된 1380℃의 가마에 직접 공급되었다. 이 튜브는 수평면에 대해 4.4° 정도 경사져 있으며 사용시 10.5rpm으로 회전된다. 소성기간을 약 5분이었다.

알파 알루미나로 구성된 백색입자인 생성물은 트레이상에 소형의 둔덕을 형성하면서 1380℃의 가마로부터 실온의 공기로 배출되고 이 트레이상에서 실온으로 냉각되었다.

세라믹 생성물의 미소구조(microstructure)를 조사하였다. 1000배의 확대 배율로 투과 편광현미경(transmitted polarized light microscopy)을 사용했을때 도메인은 전혀 해상되지 않았는데, 이는 도메인의 크기가 약 $1\frac{1}{2}\ \mu m$ 이하인것을 의미한다. 엣칭시킨 세라믹 샘플을 주사형전자 현미경(SEM)으로 조사하고 이들 물질로 구성된 박판을 투과 전자 현미경(TEM)으로 조사한 결과 도메인들은 직경이 2㎛이하이고 평균 직경이 약 1㎛이며 매우 낮은 각도의 입자 경계부들을 갖는 알파 알루미나 소결정들로 구성된 응집물(agglomerates)로 구성되어 있음이 확인되었다. 이 미소결정의 내부 및 이 결정들 사이에 존재하는 구불구불한 기공은 샘픔내의 부피의 약 10%에 해당하는 것으로 관찰되었다.

[실시예 6]

본 실시예는 시판되고 있는 다른 종류의 알파 알루미나를 사용했을때의 효과를 예시한 것이다. 본 발명은 실시예 5의 방법에 따라 수행되었지만, 단 Sumitomo AKP-50알파 알루미나의 현탁액 대신, Reynolds Metals Co. 에서 RC-HP-DBM으로 시판되고 있는 MgO 0.05중량%를 함유하는 알파 알루미나 700g과 0.05%의 MgO 및 pH 2.7로 조절된 탈이온수 825g을 사용해 제조된 현탁액 19g을 사용하였다. 상기 현탁액을 1.5ℓ 용량의 용기인 "오스터(Oster)"혼합기에 투입한뒤 고속으로 1분간 혼합하였다.

이 세라믹 샘플을 광학, SEM과 TEM으로 조사한 결과 도메인의 크기가 약 1.5㎛인 것을 제외하고는 실시예 5의 세라믹의 거의 똑같은 미소 구조를 갖고 있음이 확인되었다.

[실시예 7]

본 실시예는 핵형성제를 혼합하고, 질산마그네슘 상태인 MgO개질제를 첨가하기전에, 알루미나 모노

하이드레이트 분산액을 원심분리시키는 단계를 제외했을때 나타나는 효과를 예시한 것이다. 알루미나 모노 하이드레이트 분산액을 원심분리시키는 단계를 실시하지 않은것 외에는 실시예 5의 방법에 따라, 알파 알루미나 모노하이드레이트 분산액-알파 알루미나 현탁액의 뱃취 6개를 별도로 제조하였다. 이 6개의 뱃취를 합한뒤 얻어진 분산액과 38% 질산마그네슘 용액을 인-라인(in-line)혼합기를 통과시켜 미터링(metering)하여 겔을 제조한뒤, 5.5㎝×46㎝×65㎝알루미늄 트레이 내에서 건조시키고, 그후 하소 및 소성시켰다.

1000배의 확대배율로 투과편광현미경으로 조사한 결과 식별가능한 구조부가 나타나지 않았는데, 이것은 도메인의 크기가 약 $1\frac{1}{2}$ 마이크로미터 이하라는 것을 의미한다. 제조된 세라믹 샘플의 엣칭된 표면을 SEM 검사하고, 이 샘플의 박판을 TEM검사한 결과, 알파 알루미나 미소결정 응집물로 구성된 약 0.6-약 1.3 미크론 크기의 도메인들이 존재함이 확인되었다. 상기 알파 알루미나 미소결정들은 평균직경이 약 80-400nm였다. 스피넬(spinel)미소결정들은 약 80-150nm의 평균 크기를 갖고 있으며, 알루미나 미소결정들 사이와 도메인들 사이에 존재하고 있었다. 구불구불한 형태의 기공의 직경은 전형적으로 약 25nm이며, 길이는 약 450nm정도이고 이들은 미소결정들과 도메인들 사이에 존재하고 있었다. 더작은 등축형 기공은 평균직경이 약 25nm이고, 알파 알루미나 미소결정들 내부에 존재하고 있었다.

[실시예 8]

본 실시예에서는 원심분리단계를 실시하지 않고 MgO를 질산마그네슘 상태로 첨가하며, Reynole Metals Co. 의 RC-HP-DBM-0.05% MgO알파 알루미나를 사용하여 실시예 6을 반복하였다.

얻어진 세라믹의 미소 구조는 도메인의 평균크기가 약 0.6-1.5㎛ 인것을 제외하고는 실시예 7의 세라믹과 거의 동일했다.

[실시예 9]

실시예 5에 기술한 방법에 따라 Disperal® 을 산성수(acidified water)에 분산시키고 원심분리하였다. 얻어진 상청액과 25중량%의 질산마그네슘 및 9.7중량%의 질산 제2철을 함유하는 용액을 인-라인 혼합기에 통과시킴으로서 미터링하여 겔을 형성시켰다. 생성된 겔을 건조, 압착파쇄시킨뒤 실시예 6에서와 같이 체로쳤다. 체로쳐진 0.5-1㎜의 분쇄된 물질을 5㎝×10㎝×20㎝ 멀라이트(mullite)트레이에 옮겨넣고, 400℃의 공기내에서 24시간 동안 어닐링(annealing) 시켰다. 어닐링된 물질을 하소기에 주입하고 실시예 5에서와 같이 소성시켰다.

소성된 물질은 백색 및 연록색 그릿들로 구성된 혼합물이었다. 연록색 그릿을 선별하여 미소구조 분석을 실시했다. 1000×의 배율로 투과 편광 현미경을 사용하여 조사한 결과 분리가능한 구조는 관찰되지 않았는데, 이는 도메인의 크기가 약 $1\frac{1}{2}$ 마이크로미터 이하라는 것을 의미한다. SEM과 TEM 분석결과, 도메인의 평균 직경은 약 1-1.5마이크로미터 임이 확인되었다. 이들 모메인내에 있는 알파 알루미나 결정은 평균 350nm였으며 실시예 5에서보다 더 큰 각도 경계부를 갖고 있었다. 평균 약 100nm이고 약 200nm정도로 큰 스피넬 결정들이 도메인들 사이, 그리고 알루미나 미세결정들 사이에 존재하고 있었다. 기공도는 실시예 6에서보다 덜 존재하고 있었다.

[실시예 10]

본 실시예는 질코니아 개질제를 사용한 경우를 예시한 것이다. 워링 혼합기 내에서 100g의 스미토모 AKP-50알파 알루미나, 100g의 탈이온수, 1g의 16N 질산을 혼합하여 알파 알루미나의 50% 수성현탁액을 제조하였다. 이 현탁액을 5중량%의 알파 알루니마를 함유하는 졸을 생산하는 28% 고체의 Disperal® 알루미나 모노하이드레이트 졸과 혼합하였다. 질코닐 아세테이트 용액(26% ZrO_2 고체)을 이온교환 칼럼에 통과시켜 나트륨 및 칼슘이온을 제거시켰다. 얻어진 질코닐 아세테이트 용액을 Lightnin® 브래드 혼합기내로 펌핑(pumping)시키고, 여기에서 알파 알루미나로 핵이 형성된 알루미나 모노하이드레이트졸과 철저히 혼합하여 Al_2O_3와 ZrO_2의 비율로 4 : 1로 되도록 했다. 상기 혼합기에서 유체 상태로 배출되는 혼합물을 유리트레이상에 수거하고 약 5분뒤 겔이 생성되었다. 이 겔을 95℃보강공기 건조기 내에서 건조시켰다. 건조된 물질을 Braun 브랜드의 마쇄기 내에서 압착 파쇄시키고 600℃의 회전 튜브 하소로 내에서 하소시킨뒤, 회전 튜브 소결로에서 1380℃로 소성시켰다. 이 물질은 X-선 회절분석한 결과 주로 정방형인 질코니아와 소량의 단사형 질코니아, 그리고 알파 알루미나가 존재함이 확인되었다.

얻어진 연마재 입자중 스크린 한계치가 -30+40메쉬(U.S. 표준치)(평균 입자크기는 500마이크로미터)인 연마재 입자를 상기 연마재 디스크 시험법에 기술된것과 유사한 방법으로 백킹상에 도포시켜 연마재 디스크를 제조했다. 메이크 접착제도 연마재디스크 테스크에서 제시된 것과 똑같은 것을 사용했다. 사이즈 접착제는 통상의 KBF_4와 페놀성수지의 혼합물을 사용했다. 이 디스크들은 1분동안 10g이하의 금속이 제거될때까지 시험편을 마쇄시킨다는 것을 제외하고는 상기 연마제 디스크 시험에서와 같은 조건을 사용해 304스테인레스 스틸 시험편의 2.5㎝×18㎝면을 연마시키는데 사용되었다.

대조용연마재 디스크도 동일한 방법으로 제조했다. 대조예 B는 미합중국 특허 제 4, 314, 827호의 실시예 22에 제시된 바에 따라 제조된 약 10마이크로미터의 평균 크기를 갖는 도메인을 함유하는 93%알루미나 7% MgO세라믹으로 제조된 시판용 세라믹 연마재입자를 함유하고 있다. 대조예 C는 융해된 알루미나연마재 입자를 함유하고 있다.

연마세디스크	평균 총 커트량(g)	대조예 B의 %
실시예 10	230	143
*대조예 B *	140	100
대조예 C 융해된 알루미나	117	84

[실시예 11]

본 실시예는 핵형성제인 알파 산화 제2철의 전구체로서 질산 제2철을 사용한 경우를 예시한 것이다. 알파 알루미나 모노하이드레이트, 탈이온수 및 16N의 질산을 연속 혼합기/분산기내에서 분산시킨뒤, 생성된 졸을 연속 원심분리기 내에서 원심분리시키고, 그 상청액인 졸을 수거하여, 공기동력-추진성 "지피(Jiffy)"브랜드의 혼합기로 교반하면서 10%의 질산 제2철 용액과 혼합하였다. 얻어진 졸을 폴리에스테르-라인드 5.5㎝×46㎝×65㎝ 알루미늄트레이 내에서 실시예 5에 제시된 바와 같이 건조시키고, 압착파쇄시켜 체로거른후 실시예 9에서 제시된대로 하소 및 소성시켰다.

[실시예 12]

본 실시예는 질산 제2철의 양을 증가시킨 것 이외에는 실시예 11과 유사한 방법으로 실시했다.

[실시예 13]

본 실시예는 뱃치공정대신 미터링 및 인-라인 혼합방법(in-line blending)을 사용하여 실시예 11에서 보다 더 많은 양의 질산 제2철을 첨가시키는 것을 제외하고는 실시예 11에서와 유사한 방법으로 실시했다.

[실시예 14]

본 실시예는 전구체로서 알파 산화 제2철을 첨가한 것을 제외하고는 실시예 11과 유사하다. 알파 알루미나 모노하이드레이트 졸은 실시예 11에 제시한대로 제조했고, 이 졸내에 0.2×0.02 마이크로미터의 알파 산화 제2철 입자들을 6ℓ 스테인레스 스틸용기인 "워링"혼합기내에서 고속으로 10분간 분산시켰다. 얻어진 졸을 실시예 5에 따라 폴리 에스테르-라인 트레이에서 건조시킨뒤 하소 및 소성시켰다.

[실시예 15-17]

본 실시예들은 상당히 저농도의 핵형성제 존재하에 핵형성을 입증하기 위해 제조하였다. 2.5ℓ의 탈이온수, 2.5㎏의 스미토모케미칼 컴패니 리미티드의 AKP-50알파 알루미나 분말과 9g의 15N 시약등급 질산을 6ℓ의 스테인레스 스틸용기인 "워링"혼합기내에서 3분간 고속으로 분산시켰다. 얻어진 현택액을 중력에 대해 1000배의 원심력으로 50분간 원심분리시키고, 상청액을 회수하였다. 이 상청액을 중력에 대해 1300배로 50분간 원심분리 시킨다음, 상청액을 회수하였다. 얻어진 상청액을 중력에 대해 1300배로 50분간 다시한번 더 원심분리시켰다. 후자의 상청액 일부를 공기-동력의 "지피"혼합기를 사용하여 실시예 11에서 기술된 방법으로 제조된 졸과 혼합하여 알파 알루미나 모노하이드레이트내의 Al_2O_3의 중량에 대해 알파 알루미나의 중량%가 0.01%(실시예 15), 0.05%(6실시예 16)과 0.25%(실시예 17)가 되도록 했다. 이 졸들은 폴리에스테르-라인된 알루미늄트레이에서 건조시킨뒤 실시예 5에서와 같이 하소 및 소결시켰다.

[실시예 18]

본 실시예와 실시예 19는 고농도의 핵형성제 존재하에서 핵형성을 입증하기 위해 제조되었다. 625g의 스미토모 케미칼 컴페니 리미티드의 알파 알루미나 AKP-50, 3000ml의 탈이온수와 3.5g의 16N 시약등급 질산을 6ℓ의 스테인레스 스틸용기인 "워링"혼합기내에서 3분간 고속으로 분산시켰다. 생성된 알파알루미나 현탁액의 일부를 "지피"혼합기를 사용하여, 에폭시수지가 라인된 19ℓ의 스틸용기중에서 실시예 11에서 제시된대로 제조한 알파 알루미나 모노하이드레이트 졸과 혼합시켰다. 얻어진 졸/현탁액을 상기 개방된 용기내에서 100℃로 가열하고 "지피"혼합기를 사용하여 이 졸/현탁액이 농밀해질때까지 날마다 2일간 교반하였다. 농밀화된 조성물을 6.6㎝×46㎝×65㎝ 폴리에스테르-라인된 트레이에 옮기고 실시예 5에서와 같이 건조 및 소성시켜 제조했다.

[실시예 19]

실시예 18에서 기술한 대로 제조된 졸/현탁액을 미터링 펌프(metering pump)와 인-라인 혼합기를 사용하여 38%질산 마그네슘용액과 혼합하여 겔을 제조한뒤, 이것을 트레이에서 건조시키고 실시예 5에서와 같은 방법으로 처리하여 세라믹을 제조했다.

[실시예 20]

본 실시예는 알파 알루미나 모노하이드레이트/알파 알루미나 혼합물과 38% 질산마그네슘 용액을 인-라인 혼합기를 통과시켜 미터링하여 겔을 생성한뒤 트레이에서 건조시키고 하소 및 소성시켜 세라믹을 형성한 것을 제외하고는 실시예 16과 유사하게 실시하였다.

[실시예 21]

본 실시예는 첨가되는 알파 알루미나의 양을 감소시키고 질산 니켈 용액을 질산 마그네슘 용액대식 개질용 금속 산화물 전구체염으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 19와 유사하게 실시하였다.

[실시예 22]

본 실시예는 첨가되는 개질용 금속 산화물 전구체가 질산코발트 용액인것을 제외하고는 실시예 21과

똑같이 실시하였다.

[실시예 23]

본 실시예는 첨가되는 개질용 금속 산화물 전구체가 질산 아연 용액인 것을 제외하고는 실시예 21과 똑같이 실시했다.

[실시예 24]

19ℓ의 용기를 가열하는 단계를 실시하지 않는것을 제외하고는 실시예 18에서와 같은 방법으로 졸/현탁액을 제조하였다. 이 졸/현탁액을 트레이에서 건조시킨뒤, 소성 온도를 1200℃로 감소시킨 것을 제외하고는 실시예 5에서 똑같은 방법으로 처리했다.

[실시예 25]

소성온도를 1250℃로 증가시킨 것을 제외하고는 실시예 24와 유사한 방법으로 실시했다.

[실시예 26]

소성온도를 1300℃로 증가시킨 것을 제외하고는 실시예 24와 유사한 방법으로 실시했다.

[실시예 27]

얻어진 겔을 트레이에 놓고 건조시키기 전에, 상기 졸/현탁액을 미터링 펌프와 인라인 혼합기를 사용하여 38%의 질산 마그네슘 용액과 혼합하는 것을 제외하고는 실시예 24와 유사한 방법으로 실시했다.

[실시예 28]

소성온도를 1250℃로 증가시킨 것을 제외하고는 실시예 27와 유사하 방법으로 실시했다.

[실시예 29]

소성온도를 1300℃로 증가시킨 것을 제외하고는 실시예 27와 유사한 방법으로 실시했다.

[대조 실시예 D]

본 실시예는 핵형성제를 사용하지 않았을때의 효과를 예시한 것이다. 대조용물질은 실시예 11에 기술된 방법으로 제조된 원심분리시킨 겔을 트레이 내에서 건조시키고 실시예 5에 기술된 방법으로 세라믹화하여 제조하였다. 이 세라믹을 투과 편광에 의해 광학 적으로 조사한 결과, 도메인의 평균 직경이 6-10마이크로 미터인 것으로 나타났다.

[대조 실시예 E]

본 실시예의 세라믹 물질은 미합중국 특허 제 4, 314, 827호의 실시예 22에 기술된 방법에 의하여 핵형성제를 사용하지 않고 상업적으로 제조했다. 이 세라믹을 투과 편광으로 조사한 결과 도메인의 평균 직경은 6-15마이크로미터인 것으로 나타났다다.[

[실시예 30-59]

실시예 30-59는, 일단 삽입성 고전단 혼합기(Barrington Industries)에서 제조되고 Model BJ-5C로 시판됨)를 사용하여 폴리에틸렌-라인된 19ℓ의 용기내에서 12ℓ의 물, 240g의 16N 시약등급질산, 알파 알루미나 현탁액과 4㎏의 Disperal ® 알파 알루미나 모노하이드레이트 분말을 3분간 고속으로 분산시켜 졸/현탁액을 제조했다. 표(III)에는 첨가된 알파 알루미나의 양과 크기를 수록했다. 이 졸/현탁액들과 38%의 질산 마그네슘 용액을 표(III)에 제시한 비율로 인-라인 혼합기를 통해 미터링했다. 생성된 겔을 5.5㎝×46㎝×65㎝트레이내에서 건조시키고 실시예 5에서와 같이 하소시켜 건조시켰다. 소성단계는 약 1380℃에서 혼합된 온도 증가에 의하여 표 III에 제시한 유지 시간을 가열 시간으로하여 실행한다. 실시예 30-59에서 사용된 알파 알루미나 현탁액들은 6ℓ의 스테인레스 스틸 용기인 "워링"혼합 기내에서 2.5ℓ의 탈이온수, 7g의 16N질산과 588g의 알파 알루미나 분말을 고속으로 2분간 분산시켜 제조하였다.

실시예 30, 31, 48, 49, 50 및 53-59에서 사용된 알파 알루미나 분말은 레이놀즈 메탈즈 컴페니 사의 0.05% MgO를 갖고잇는 RC-HP-DRM이었다.

실시예 32-35와 40-43에서 사용된 알파 알루미나는 스미토모 케미칼 컴페니리미티드의 AKP-50이었다.

실시예 36-39와 44-47에서 사용된 알파 알루미나는 스미토모 케미칼 컴페니 리미티드의 AKP-HP였다.

실시예 52에서 사용된 알파 알루미나는 베코우스키 인터내쇼날 코오포레이숀의 "Baikalox" AS-2, CR-6이었다.

실시예 51에서 사용된 알파 알루미나는 스미토모케미칼 컴페니 리미티드의 AKP-50이었는데; 상술한 바와같이 분산시킨 뒤에 중력에 대하여 1000배로 각각 10분, 20분, 30분간 원심분리 시켰는데 각각의 실시회차에서 얻어진 상청액만을 남겨두었다가 후속되는 원심분리에 사용했다.

이하에 직접 서술된 경우를 제외하고는 소성단계를 실시예 5에서와 같이 1380℃에서 실시하였으며, 단지 튜브 회전 속도와 체류 시간(residence time)만을 하기 제시한대로 실시했다.

실시예 30, 31, 48-56과 59에서는 튜브를 2.5rpm으로 회전시키고 체류시간은 20분이었다.

실시예 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44와 46에서는 실시예 5에서와 같은 방법으로 소성시켰는데 가열시

간은 5분으로 하였다.

실시예 57의 소성단계에서 튜브 회전은 19rpm이고 체류시간은 3분이었다.

나머지 실시예에서의 소성단계는 전기적으로 가열된 가마(kin) 내에서 실시되었는데, 먼저 하소시킨 물질을 2개의 5㎝×10㎝×20㎝의 멀라이트 트레이에 옮겨 소성시켰다. 실시예 33, 35, 37, 39, 41, 43, 45 및 47에서, 상기 가마를 30분에 걸쳐 실온에서 1380℃로 가열한뒤, 1380℃에서 15분간 유지시켰다. 그후 전력을 끄고, 가마를 실온으로 냉각시켰다. 실시예 58에서는, 상기 가마를 120분간에 걸쳐 실온에서 1380℃로 가열한 뒤 1380℃에서 30분간 유지시킨후, 전력을 끄고 가마를 실온으로 냉각시켰다.

[실시예 60]

본 실시예는 핵형성제를 동일계에서 제조하는 방법에 관한 것이다. 1.4ml의 탈 이온수, 18g의 16N시약 등급 질산과 600g의 Disperal® 알파 알루미나 모노하이드레이트를 6ℓ의 스테인레스 스틸 용기인 "워링"혼합기 내에서 고속으로 2분간 분산시켰다. 1갤론의 폴리에티리렌 병에 3/4정도 채워진 1.4㎝ 직경의 폴린트(flint) 유리 구슬들을 커버하는데 충분한 양의 상기 분산액 일부를 상기 용기에 첨가하고 용기를 밀폐시켰다. 이 용기는 볼밀(ball mill)로서 사용되며 24시간동안 수평 위치로 회전시키는데 이때 외부 표면 속도는 58㎝/초였다. 상기 밀로부터 회수된 현탁액과 16N시약등급 질산을 상기 "워링"혼합기에 투입시키는데, 이때 2018g의 현탁액에 대하여 20g의 산의 비율로서 투입하였다. 얻어진 물질을 유리트레이에 놓고 건조시킨뒤 실시예 5에서와 같이 후속 처리했다.

[실시예 61]

본 실시예는 더 큰 병내에 유리구슬 대신 500개의 1㎝ 직경 18-8스테인레스 스틸 볼을 함유하고 있는 750ml의 폴리에틸렌 용기 내에서 상기 분산액을 마쇄시킨 것을 제외하고는 실시예 60에서와 거의 같다.

표(IV)와 (V)는 세라믹 물질의 물리적 분석치를 나타낸 것이다. 표(IV)는 헬륨 스테레오 비중기를 사용한 통상의 기술로서 측정된 세라믹 물질의 밀도를 나타낸 것이다. 표(V)는 평균 도메인 크기가 5마이크로미터 또는 그 이하인 본 발명에 의한 실시예들과 평균 도메인 크기가 6 내지 15마이크로미터인 본 발명의 범주에 속하지 않는 실시예를 나타낸 것이다.

표(VI)은 상기 서술된 연마 디스크 시험에 따라 각각실시예의 연마성 시험결과를 나타낸것인데 갈색의 용융된 알루미나 연마 입자를 함유하는 연마 디스크에의한 연마 결과에 대한 백분율로 나타내었다.

[표 II]

실시예 번호	알루미나모노하이드레이트 (g)	산 산(g)	H_2O H_2O (ml)	알파알루미나 중량(g)	알파알루미나 크기(nm)	개질제 전구체 $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ (g)	기타	(g)	Al_2O_3 (wt%)	MgO (wt%)	기타금속 산화물 (wt%)	기타금속 산화물 유형
5	800	48	2400	8	280	–	–		100	–	–	
6	800	48	2400	8	320	–	–		100	–	–	
7	4800	288	14400	48	280	1132	–		95.4	4.6		
8	4800	288	14400	48	320	827	–		96.6	3.4	–	
9	800	48	2400	–	–	248	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	32	93	6	1	Fe_2O
10	933	30	2370	25	280	–	$HArOOH(OOCCH_3)_2$	290	800	–	20	ZrO_2
11	800	48	3644	–	–	–	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	3.2	99.9	–	0.1	Cr_2O_3
12	800	48	3644	–	–	–	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	32	99	–	1	Fe_2O_3
13	800	48	3644	–	–	–	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	160	95	–	5	Fe_2O_3
14	800	48	3644	–	–	–	Fe_2O_3	13	98	–	2	Fe_2O_3
15	800	48	3644	0.06	83	–	–		100	–		
16	800	48	3644	0.3	83	–	–		100	–	–	
17	800	48	3644	1.5	83	–	–		100	–	–	
18	800	48	2678	600	280	–	–		100	–	–	
19	800	48	2678	600	280	574	–		92.1	7.9	–	
20	800	48	3644	0.3	83	9.5	–		99.75	0.25	–	
21	800	48	3644	12	280	–	$Ni(NO_3)_2.6H_2O$	326	88	–	12	NiO
22	800	48	3644	12	280	–	$Co(NO_3)_2.6H_2O$	326	88	–	12	CoO
23	800	48	3644	12	280	–	$Zn(NO_3)_2.6H_2O$	333	87	–	13	ZnO
24, 25, 26	800	48	2678	12	280	–	–		100	–	–	
27, 28, 29	800	48	2678	12	280	269	–		9.34	6.6	–	
Control D	800	48	2678	–	–	–	–		100	–	–	
Control E	800	48	2678	–	–	287	–		93	7	–	

[표 III]

실시예 번호	알파알루미나		안과알루미나	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	소성시간	Al_2O_3	MgO
	크기 (nm)[a]	중량(g)[b]	(wt%)	용액과 졸/현탁액의 비율	(min)	(%)	(%)
30	312	447	2	0.068	20	98	2
31	312	447	2	0.068	20	98	2
32	260	163	0.7	0.025	5	99.3	0.7
33	260	163	0.7	0.025	45	99.3	0.7
34	260	1261	5.4	0.025	5	99.3	0.7
35	260	1261	5.4	0.025	45	99.3	0.7
36	500	163	0.7	0.025	5	99.3	0.7
37	500	163	0.7	0.025	45	99.3	0.7
38	500	1261	5.4	0.025	5	99.3	0.7
39	500	1261	5.4	0.025	45	99.3	0.7
40	260	163	0.7	0.19	5	96	4
41	260	163	0.7	0.19	45	96	4
42	260	1261	5.4	0.19	5	96	4
43	260	1261	5.4	0.19	45	96	4
44	500	163	0.7	0.19	5	96	4
45	500	163	0.7	0.19	45	96	4
46	500	1261	5.4	0.19	5	96	4
47	500	1261	5.4	0.19	45	95	5
48	312	447	2	0.068	20	98	2
49	312	447	2	0.068	20	98	2
50	312	447	2	0.068	20	98	2
51	119	60[c]	2	0.068	20	98	2
52	670	447	2	0.068	20	98	2
53	312	79	0.36	0.068	20	98	2
54	312	2692	10.9	0.068	20	98	2
55	312	447	2	0.012	20	99.6	0.4
56	312	447	2	0.41	20	89	11
57	312	447	2	0.068	3	98	2
58	312	447	2	0.068	150	98	2
59	312	447	2	0.068	20	98	2

a. Nicomp Model 200 Laser Particle Sizer로 측정

b. 첨가된 알루미나현탁액의 중량

c. Al_2O_3 무수 중량

[표 IV]

실시예 번호	밀도(g/cc)
5	3.6
6	3.5
7	3.5
8	3.5
9	3.8
30	3.5
31	3.5
32	3.7
33	4.0
34	3.6
35	3.9
36	3.9
37	4.0
38	4.0
39	4.0
40	3.5
41	3.8
42	3.6
43	3.8
44	3.5
45	3.9
46	3.7
47	3.9
49	3.6
49	3.6
50	3.6
51	3.9
52	3.5
53	3.4
54	3.8
55	3.5
56	3.7
57	3.5
58	3.8
59	3.5

1. 헬륨기체 스테레오비중기로 측정

[표 V]

실시예 번호	6-15 마이크로 미터의 평균 크기를 갖는 도메인	5마이크로 미터의 평균 크기를 갖는 도메인
5	-	X
6	-	X
7	-	X
8	-	X
9	-	X
10	-	X
11	X	-
12	-	X
13	-	X
14	-	X
15	-	X
16	-	X
17	-	X
18	-	X
19	-	X
20	-	X
21	-	X
22	-	X
23	-	X
24	-	X
25	-	X
26	-	X
27	-	X
28	-	X
29	-	X
대조예 D	X	-
대조예 E	X	-
30-61	-	X

[표 VI]

실시예 번호	갈색의 용융된 알루미나에 의해 연마된 금속의 %에 대한 연마된 금속의 %
5	312
6	260
7	248
8	241
9	238

11	87
12	261
13	225
14	184
15	121
16	168
17	227
18	139
19	71
20	209
21	308
22	140
23	252
24	120
25	137
26	160
27	165
28	193
29	209
대조예 D	52
대조예 E	236
30	215
31	217
32	158
33	83
34	196
35	236
36	120
37	54
38	106
39	21
40	224
41	125
42	250
43	205
44	201
45	94
46	186

47	80
48	219
49	217
50	229
51	264
52	151
53	205
54	222
55	156
56	184
57	194
58	132
59	182
60	99
61	94
같색의 용융된 알루미나 대조용	100

본 발명은 상기 실시예를 통하여 상세히 설명되어 있기는 하지만, 이들 실시예는 단지 예시를 목적으로 하는 것이다. 본 발명은 하기 특허청구 범위에 기술된 본 발명의 범주 및 그 목적에서 벗어나지 않으면서, 본 기술분야의 숙련가에 의해 변형 및 수정이 이루어질 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

a. 알파 알루미나 모노하이드레이트 입자의 분산액을 제조하고; b. 이 분산액을 겔화시키고; c. 겔화된 분산액을 고체상태로 건조시키고; d. 이 고체를 하소 처리하고; e. 하소된 고체를 소결시키는 것을 포함하는 알루미나를 주성분으로하는 연마 입자를 제조하기 위한 졸-겔 공정에 있어서, 상기 건조단계전에 상기 분산액내로, 알파산화제 2철 전구체와 알파산화제 2철로 구성된 군으로부터 선택된 핵형성제를 첨가하는 것을 특징으로 하는 졸-겔 공정.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 겔이 개질체의 전구체를 함유하는 것을 특징으로 하는 졸-겔 공정.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 개질제가 금속-함유 화합물인 것을 특징으로 하는 졸-겔 공정.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 금속-함유 화합물이 마그네슘, 아연, 코발트, 니켈, 질코늄, 하프늄, 크로뮴 및 티타늄의 산화물들의 전구체층 1종 이상인 것을 특징으로 하는 졸-겔 공정.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 핵형성제가 알파 산화 제2철인 것을 특징으로 하는 졸-겔 공정.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 핵형성제는 알파 산화 제2철의 전구체인 것을 특징으로 하는 졸-겔 공정.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 알파 산화 제2철의 중량이 알파 알루미나 모노하이드레이트의 중량보다 적은 것을 특징으로 하는 졸-겔 공정.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 하소처리된 고체를 파쇄하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 졸-겔 공정.

청구항 9

알파 알루미나를 포함하는 알루미나를 주성분으로 하는 졸-겔 세라믹으로 구성된 연마 입자에 있어서, 그 내부에 분산된 핵형성물질이 알파 산화 제2철을 갖고 있는 것을 특징으로 하는 연마입자.

청구항 10

제9항에 있어서, 개질제를 함유하는 것을 특징으로 하는 연마입자.

청구항 11

제9항에 있어서, 알파알루미나로 구성되며, 그 내부에 분산된 핵형성물질이 알파 산화 제2철을 갖고 있는 것을 특징으로 하는 연마입자.

청구항 12

연마입자를 포함하는 연마제품에 있어서, 상기 연마입자중 적어도 일부가, 핵형성물질인 알파 산화 제2철이 분산되어 있는 알파 알루미나로 구성된 졸-겔 연마입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 연마제품.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 졸-겔 연마입자가 개질제를 또한 함유하는 것을 특징으로 하는 연마제품.

청구항 14

제12 또는 13항에 있어서, 상기 연마입자가 피복된 연마제품 형태인 연마제품.

청구항 15

제12 또는 13항에 있어서, 상기 연마입자가 결합제 물질들에 의해 서로 결합되어 있는 연마제 결합제품 형태인 연마제품.

청구항 16

제16항에 있어서, 상기 연마제품은 연삭 숫돌의 형태인 연마제품.

청구항 17

제12 또는 13항에 있어서, 상기 연마입자가 함유된 탄성부직포 연마제품의 형태인 연마제품.