



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0139656  
(43) 공개일자 2017년12월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C04B 35/66 (2006.01) C04B 35/48 (2006.01)  
C04B 35/626 (2006.01) C04B 35/64 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C04B 35/66 (2013.01)  
C04B 35/48 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7033991
- (22) 출원일자(국제) 2016년04월21일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2017년11월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/028532
- (87) 국제공개번호 WO 2016/172274  
국제공개일자 2016년10월27일
- (30) 우선권주장  
62/152,458 2015년04월24일 미국(US)

- (71) 출원인  
코닝 인코포레이티드  
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자
- (72) 발명자  
데네카, 매튜 존  
미국, 뉴욕 14830, 코닝, 엘리스 로드 2385  
마우로, 존 크리스토퍼  
미국, 펜실베이니아 16827, 볼스버그, 아스펜 드라이브 132  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
청운특허법인

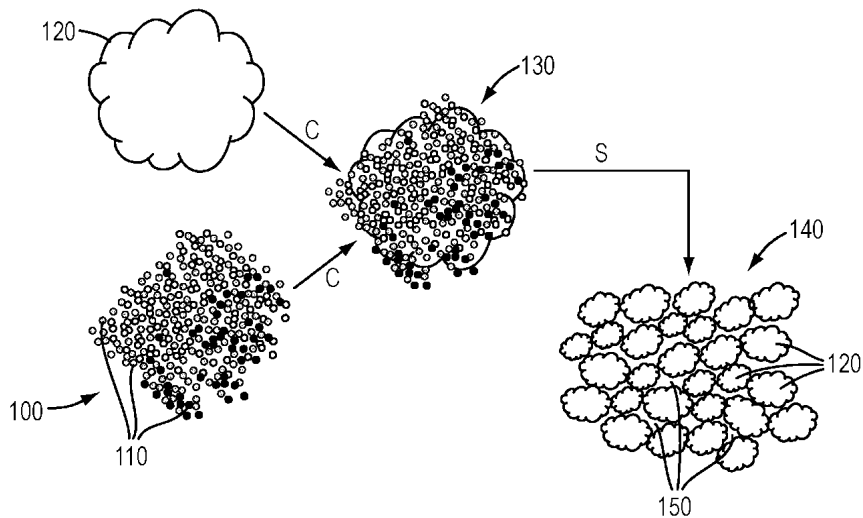
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 **결합된 지르코니아 내화물 및 이를 제조하는 방법**

(57) 요약

결합된 내화물을 제조하는 방법은 여기에 개시되며, 상기 방법은, 약 1nm 내지 약 200nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 유리 전구체 입자를 포함하는 슬러리를 준비하는 단계; 상기 슬러리와 지르코니아 입자를 화합하여 적어도 약 80 중량%의 지르코니아를 포함하는 배치 조성물을 형성하는, 화합 단계; 상기 배치 조성물로부터 생소지를 형성하는 단계; 상기 생소지를 소결하여 소결된 내화물을 형성하는, 소결 단계를 포함한다. 소결된 고-지르코니아 내화물은, 100 microns 이하의 평균 결정립 크기를 갖는 적어도 약 80 중량%의 지르코니아를 포함할 수 있으며, 여기서 상기 지르코니아는 유리질 상에 산재되고, 및 소결된 내화물은 약 15 중량% 이하의 유리질 상을 포함한다. 이렇게 소결된 지르코니아 내화물을 포함하는 적어도 하나의 내부 표면을 갖는 용융 용기는, 여기에 더욱 개시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**C04B 35/6264** (2013.01)  
**C04B 35/62655** (2013.01)  
**C04B 35/64** (2013.01)  
**C04B 2235/3217** (2013.01)  
**C04B 2235/3232** (2013.01)  
**C04B 2235/3409** (2013.01)  
**C04B 2235/401** (2013.01)  
**C04B 2235/5454** (2013.01)  
**C04B 2235/604** (2013.01)

(72) 발명자

**패틸, 말라나고우다 다이아마나고우다**

미국, 뉴욕 14830, 코닝, 로워 드라이브 11811

**피에로티, 킴 도린**

미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 빅토리 하이웨이 9214

**서더랜드, 제임스 스콧**

미국, 뉴욕 14830, 코닝, 이스트 4쓰 스트리트 248

**젤렛-루카소, 아켄다**

미국, 뉴욕 14830, 코닝, 월 스트리트 159

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

약 1nm 내지 약 200nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 유리 전구체 입자를 포함하는 슬러리를 준비하는 단계;  
상기 슬러리와 지르코니아 입자를 화합하여 적어도 약 80중량%의 지르코니아를 포함하는 배치 조성물을 형성하는, 화합 단계;

상기 배치 조성물로부터 생소지를 형성하는 단계; 및

상기 생소지를 소결시켜 소결된 내화물을 형성하는 소결 단계를 포함하는, 소결된 내화물의 제조 방법.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 유리 전구체 입자는, 알루미늄, 실리카, 산화 붕소, 티타니아, 산화인, 알칼리 및 알칼리토 금속 화합물, 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 소결된 내화물의 제조 방법.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 유리 전구체 입자는, 약 2nm 내지 약 10nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는, 소결된 내화물의 제조 방법.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 슬러리를 준비하는 단계는, 상기 유리 전구체 입자와 물, 알코올, 및 이들의 조합으로부터 선택된 적어도 하나의 용매를 혼합하는 단계를 포함하는, 소결된 내화물의 제조 방법.

#### 청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 슬러리에 염산, 황산, 질산, 아세트산, 프로피온산, 알칼리 수산화물, 수성 암모니아, 유기 아민, 및 이들의 조합으로부터 선택된 적어도 하나의 버퍼를 첨가하는 단계를 더욱 포함하는, 소결된 내화물의 제조 방법.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 배치 조성물은 적어도 90 중량%의 지르코니아를 포함하는, 소결된 내화물의 제조 방법.

#### 청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 지르코니아 입자는 약 1 $\mu$ m 내지 약 20 $\mu$ m 범위의 평균 입자 크기를 포함하는, 소결된 내화물의 제조 방법.

#### 청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 생소지를 형성하는 단계는, 배치 조성물을 캐스팅하는 단계를 포함하는, 소결된 내화물의 제조 방법.

#### 청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 생소지를 형성하는 단계는:

- (a) 상기 배치 조성물을 건조시키는 단계;
- (b) 상기 배치 조성물을 분말화하는 단계;
- (c) 선택적으로, 상기 분말화된 배치 조성물을 체 분리하는 단계; 및
- (d) 상기 분말화된 배치 조성물을 가압하여 생소지를 형성하는, 가압 단계를 포함하는, 소결된 내화물의 제조 방법.

**청구항 10**

청구항 1에 있어서,

상기 생소지를 소결 전에 건조시키는 단계를 더욱 포함하는, 소결된 내화물의 제조 방법.

**청구항 11**

청구항 1에 있어서,

상기 생소지를 소결 전에 약 400℃ 내지 약 1000℃ 범위의 온도에서 전-처리하는 단계를 더욱 포함하는, 소결된 내화물의 제조 방법.

**청구항 12**

청구항 1에 있어서,

둘 이상의 생소지를 서로 접촉하도록 배치하여 조합된 생소지를 형성하는, 배치 단계, 선택적으로 상기 조합된 생소지에 압축력을 적용하는 단계, 및 상기 조합된 생소지를 소결시키는 단계를 더욱 포함하는, 소결된 내화물의 제조 방법.

**청구항 13**

청구항 1에 있어서,

상기 생소지를 소결시키는 단계는:

- (a) 실온으로부터 제1 가열 램프 속도로 제1 온도까지 가열하는 단계;
- (b) 상기 제1 온도로부터 제2 가열 램프 속도로 제2 온도까지 가열하는 단계;
- (c) 상기 제2 온도에서 제1 체류시간 동안 유지하는 단계;
- (d) 상기 제2 온도로부터 제1 냉각 램프 속도로 제3 온도까지 냉각시키는 단계; 및
- (e) 상기 제3 온도로부터 제2 냉각 램프 속도로 실온까지 냉각시키는 단계를 포함하는, 소결된 내화물의 제조 방법.

**청구항 14**

청구항 1의 방법에 따라 제조된 소결된 지르코니아 내화물.

**청구항 15**

약 100 microns 이하의 평균 입자 크기를 갖는 적어도 약 80 중량%의 지르코니아를 포함하고,

여기서, 상기 지르코니아는 유리질 상에 산재되며; 및

여기서, 상기 소결된 내화물은 약 20 중량% 이하의 유리질 상을 포함하는, 소결된 지르코니아 내화물.

**청구항 16**

청구항 15에 있어서,

상기 유리질 상은 알루미늄, 실리카, 산화 붕소, 티타니아, 산화인, 알칼리 및 알칼리토 금속 산화물, 및 이들의 조합으로부터 선택된 적어도 하나의 산화물을 포함하는, 소결된 지르코니아 내화물.

**청구항 17**

청구항 15에 있어서,

상기 내화물은 약 4-18 중량%의 실리카, 약 0-8 중량%의 알루미늄, 약 0-8 중량%의 산화 붕소, 약 0-4 중량%의 알칼리 또는 알칼리토 금속 산화물, 약 0-2 중량%의 티타니아, 및 약 0-8 wt%의 산화인을 포함하는, 소결된 지르코니아 내화물.

**청구항 18**

청구항 15에 있어서,

상기 내화물은, 약 4-10 중량%의 실리카, 약 0.25-4 중량%의 알루미늄, 약 0.2-4 중량%의 산화 붕소, 약 0-2 중량%의 알칼리 또는 알칼리토 금속, 약 0-0.5 중량%의 티타니아, 및 약 0-4 중량%의 산화인을 포함하는, 소결된 지르코니아 내화물.

**청구항 19**

청구항 15에 있어서,

적어도 90 중량%의 지르코니아를 포함하는, 소결된 지르코니아 내화물.

**청구항 20**

청구항 15에 있어서,

상기 지르코니아는 약 10 $\mu$ m 내지 약 50 $\mu$ m 범위의 평균 결정립 크기를 갖는, 소결된 지르코니아 내화물.

**청구항 21**

청구항 15의 소결된 지르코니아 내화물을 포함하는 적어도 하나의 내부 표면을 갖는 용융 용기.

**청구항 22**

약 100 microns 이하의 평균 결정립 크기를 갖는 적어도 약 80 중량%의 지르코니아를 포함하며, 여기서, 지르코니아 결정립 미세구조는 내화물 전체에 걸쳐 실질적으로 균질한, 소결된 지르코니아 내화물.

**청구항 23**

청구항 22에 있어서,

상기 내화물의 표면상에 위치하는 벌크 지르코니아 결정립 크기는, 내화물의 중심 영역에 위치하는 벌크 지르코니아 결정립 크기와 실질적으로 동일한, 소결된 지르코니아 내화물.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 출원은 2015년 4월 24일자에 출원된, 미국 가 특허출원 제62/152,458호의 우선권을 주장하며, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0002] 본 개시는 일반적으로 내화물 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 미세 결정립 미세구조 (fine grain microstructure) 및 분산된 유리질 상 (glassy phase)을 포함하는 결합된 고-지르코니아 내화물 (bonded high-zirconia refractory materials)에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 용융 가열로 및 용기는, 유리 및 금속 배치 물질 (batch materials)과 같은, 다양한 배치 물질을 용융시키는데 사용될 수 있다. 배치 물질은 둘 이상의 전극을 갖는 용기에 놓일 수 있고, 및 전극에 전압을 인가하거나 및/또

는 버너와 같은, 외부 열원을 적용하여 용융될 수 있다. 용융 가열로의 수명은, 예를 들어, 용기를 구성하는 내화물의 마모에 의존할 수 있다. 예를 들어, 용융 공정 동안, 용기 벽은 용융된 배치 물질과의 접촉으로 인해 점진적으로 마모될 수 있다. 따라서, 용기의 벽, 하부, 및/또는 상부를 구성하는데 사용되는 내화물은, 용융 물질 가공과 관련된 가혹한 온도 및 기타 조건을 견딜 수 있는 높은 내식성, 낮은 열전도율, 높은 전기 저항율, 및/또는 높은 기계적 강도를 나타내야 한다.

[0004] 용융 공정 동안 내화물의 마모는, 장비의 작동 안전성을 포함할 수 있는 누출 경로를 생성하는 관점에서 안전 위험을 제기할 뿐만 아니라, 배치 물질을 오염시킬 수도 있다. 예를 들어, 내화물 벽의 조각이 용융물로 분리되면, 이는 최종 제품에 받아들일 수 없는 불순물 또는 내포 결함 (inclusion defect)을 결과할 수 있다. 따라서, 작업 안전성 및/또는 제품 품질을 손상시키지 않으면서 장시간 동안 혹독한 공정에 견딜 수 있는 용융 용기 및 기타 고-온 장비의 구성을 위한, 지르코니아와 같은, 내화물을 제작하는 것이 중요할 수 있다. 그러나, 이러한 용융 용기를 제작하는데 사용된 내화성 블록 (refractory blocks)은 상대적으로 크고 (예를 들어, 약 20-25 cm의 두께, 약 30-60 cm의 폭, 약 120-140 cm의 길이) 및/또는 무거울 (예를 들어, 20 cm x 30 cm x 120 cm 블록에 대해 약 300-400 kg 또는 25 cm x 60 cm x 140 cm 블록에 대해 약 1000-1100 kg) 수 있으며, 이는 확장성 (scalability) 및/또는 공정 관리 관점에서 제조 공정을 복잡하게 만들 수 있다.

[0005] 내화성 블록을 형성하기 위한 하나의 종래의 공정은 퓨즈 캐스팅 (fused casting)이고, 여기서, 배치 물질은 (예를 들어, 흑연 전극을 갖는 아크 가열로 (arc furnace)에서) 용융되고 및 상기 용융물은, 조절된 냉각 사이클이 수반되는, 도가니 (예를 들어, 흑연 도가니)에 부어진다. 이러한 공정에 의해 생산된 내화물은, 흑연, 탄화 지르코늄, 및/또는 지르코니아 금속과 같은 물질 내에 환원 종 (reduced species), 및/또는 물질 내에 산소 결핍에 기인한 보이드 (voids)를 결과할 수 있는, (예를 들어, 흑연 전극 및/또는 도가니에 기인한) 환원 분위기에 노출될 수 있다. 내화물 내에 환원된 종은 실질적으로 회색인 내화성 제품을 결과할 수 있지만, 내화물이 사용 동안 산화 상태로 변화함에 따라 밝은 갈색의 크림색으로 변할 수 있다.

[0006] 퓨즈 캐스팅 고-지르코니아 내화물 (Fused cast high-zirconia refractories)은, 제조 비용이 비쌀 수 있으며, 및/또는 특히 공정이 시작된 후 몇 개월 이내에, 상당한 수율 손실 및/또는 스톤링 (stoning)과 같은, 다양한 결점을 가질 수 있다. 퓨즈 캐스팅 공정에 사용되는 냉각 사이클 동안, 공극률 및/또는 다공도 (porosity)는 유기 번오프 (organic burnoff) 및/또는 환원 반응으로 인해 내화물의 중심에 형성될 수 있다. 따라서, 중심에 비하여 표면에서 및/또는 물질의 두께를 가로지르는 결정 크기 및/또는 유리질 조성물에서 변화가 있을 수 있다. 몇몇 사례에서, 결정립 크기 (grain size)는 표면에서 상대적으로 더 작은 것으로부터 중심에서 상대적으로 더 크게 증가할 수 있다. 지르코니아와 같은, 이들 퓨즈 캐스팅 내화물은 또한, 표면으로부터 분리되는 경우 문제를 일으킬 수 있는, 상당히 큰 결정립 (예를 들어, 약 100-1000 microns)를 포함할 수 있다. 내화물의 더 큰 지르코니아 결정립 또는 조각은 용융물로 분리될 수 있어 최종 생성물에 불순물 및/또는 내포 결함을 결과한다.

[0007] 현재, 출원인의 지식에 따르면, 용융 용기를 구성하는데 적절한 소결된 고-지르코니아 내화물은 고려되지 않거나 또는 이용 가능하지 않다. 이것은, 적어도 부분적으로, 내화물 내에 응력 및/또는 상당한 부피 변화를 유발할 수 있는, 상승된 온도에 의해 야기된 상 변화 (phase changes)와 같은, 제작 공정을 관리하는데 다양한 어려움에 기인할 수 있다. 예를 들어, 지르코니아는 단사정계 구조로부터 정사각형 구조로 약 1170°C에서 결정 구조에 변화를 겪을 수 있다. 이러한 결정 구조 변화는 상당한 부피 변화 (예를 들어, 약 4% 만큼)와 연관될 수 있는데, 이는 특히 대규모 적용의 경우, 제조 공정을 관리하기 어렵게 만들거나 및/또는 상승된 온도에서 사용 동안 내화물 부품에 응력을 가할 수 있다. 결합된 (소결된) 알루미늄-지르코니아-실리카 (AZS) 내화물은 용융 용기를 구성하기 위한 물질로 이용 가능할 수 있지만; 이러한 AZS 물질은 조성물 내에 약 40 중량% 미만의 지르코니아를 통상적으로 포함하며, 및 따라서 고-지르코니아 내화물 (예를 들어, 약 80 wt% 초과)의 지르코니아)와 비교하여 (예를 들어, 용융된 유리 및/또는 금속으로부터) 더 낮은 내식성을 나타낸다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 따라서, 안전성 및/또는 제품 품질을 손상시키지 않으면서 장시간 동안 고온 및/또는 부식 조건을 견딜 수 있는 내화물을 제공하는 것이 유리할 것이다. 또한, 비용 및/또는 복잡성이 감소된 내화물을 제조하는 방법을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 게다가, 대규모 장비를 구성하는데 적합한 치수를 가질 수 있는, 블록과 같은, 대형 내화물 형상을 형성하는 방법을 제공하는 것이 유리할 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 본 개시는, 약 1nm 내지 약 200nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 유리 전구체 입자를 포함하는 슬러리를 준비하는 단계; 상기 슬러리와 지르코니아 결정립을 화합하여 적어도 약 80중량%의 지르코니아를 포함하는 배치 조성물을 형성하는, 화합 단계; 상기 배치 조성물로부터 생소지 (green body)를 형성하는 단계; 및 상기 생소지를 소결시켜 소결된 내화물을 형성하는 소결 단계를 포함한다. 다양한 구체 예에 따르면, 지르코니아 입자는 약 1 μm 내지 약 20 μm 범위의 평균 입자 크기를 가질 수 있으며, 및 배치 조성물의 80 중량%를 초과하여 구성될 수 있다. 추가적인 구체 예에서, 유리 전구체 입자는 알루미늄, 실리카, 산화 붕소, 알칼리 및 알칼리토 금속 산화물, 티타니아, 산화인 (phosphorous oxide) 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있으며, 및 배치 조성물의 약 20 중량% 이하로 구성될 수 있다. 이들 방법에 따라 제조된 소결된 지르코니아 내화물은 또한 여기에 개시된다. 소결된 고-지르코니아 내화물은 100 microns 이하의 평균 결정립 크기를 갖는 적어도 약 80중량%의 지르코니아를 포함할 수 있고, 여기서, 지르코니아는 유리질 상에 산재되며, 여기서 소결된 내화물은 약 20중량% 이하의 유리질 상을 포함한다. 여기에 개시된 소결된 내화물은 또한 실질적으로 균일한 결정립 미세구조 및/또는 결정립 분포를 가질 수 있다. 이러한 소결된 지르코니아 내화물을 포함하는 적어도 하나의 내부 표면을 갖는 용융 용기는 여기에 더욱 개시된다.

[0010] 추가적인 특색 및 장점은 하기 상세한 설명에서 서술될 것이고, 부분적으로 하기 상세한 설명으로부터 기술분야의 당업자에게 명백하거나, 또는 하기 상세한 설명, 청구항뿐만 아니라 첨부된 도면을 포함하는, 여기에 기재된 구체 예를 실행시켜 용이하게 인지될 것이다.

[0011] 진술한 배경기술 및 하기 상세한 설명 모두는 본 개시의 다양한 구체 예를 제시하고, 청구 범위의 본질 및 특징을 이해하기 위한 개요 또는 틀거리를 제공하도록 의도된 것으로 이해될 것이다. 수반되는 도면은 다양한 구체 예의 또 다른 이해를 제공하기 위해 포함되고, 본 명세서에 혼입되며, 본 명세서의 일부를 구성한다. 도면은 본 개시의 다양한 구체 예를 예시하고, 상세한 설명과 함께 본 개시의 원리 및 작동을 설명하기 위해 제공된다.

**도면의 간단한 설명**

[0012] 하기 상세한 설명은 하기 도면들과 함께 관독하는 경우 최선으로 이해될 것이고, 여기서 동일한 구조는 가능한 한 동일한 참조번호로 나타낸다:

- 도 1은 본 개시의 어떤 구체 예에 따라 결합된 내화물을 형성하기 위한 대표적인 방법을 예시하는 개략도이다;
- 도 2a-b는 퓨즈 캐스팅 지르코니아 내화물의 미세구조의 단면 SEM 이미지를 도시한다;
- 도 3은 본 개시의 구체 예에 따라 생산된 대표적인 결합된 지르코니아의 단면 SEM 이미지를 도시한다;
- 도 4a-b는 본 개시의 구체 예에 따라 생산된 대표적인 결합된 지르코니아의 단면 SEM 이미지를 도시한다;
- 도 5는 가열 사이클의 함수에 따른 지르코니아 수축을 예시하는 그래프이다;
- 도 6은 본 개시의 구체 예에 따른 대표적인 결합된 지르코니아에 대한 전-처리 온도의 함수에 따른 MOR의 웨이블 (Weibull) 플롯이다; 및
- 도 7a-b는 대표적인 정적 부식 시험 프로토콜을 예시하는 개략도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0013] 결합된 또는 소결된 내화물을 제조하기 위한 방법은 여기에 개시되며, 상기 방법은 약 1nm 내지 약 200nm 범위의 평균 입자 크기를 갖는 유리 전구체 입자를 포함하는 슬러리를 준비하는 단계; 상기 슬러리와 지르코니아 입자를 화합하여 적어도 약 80중량%의 지르코니아를 포함하는 배치 조성물을 형성하는, 화합 단계; 상기 배치 조성물로부터 생소지를 형성하는 단계; 및 상기 생소지를 소결시켜 결합된 내화물을 형성하는 소결 단계를 포함한다.

[0014] 본 개시의 구체 예는, 본 개시의 다양한 구체 예에 따라 결합된 내화물을 제조하기 위한 대표적인 방법을 묘사하는, 도 1을 참조하여 논의될 것이다. 하기 일반적인 설명은 청구된 방법의 개요를 제공하도록 의도되며, 및 다양한 관점은 비-제한 구체 예와 관련하여 본 개시 전반적으로 좀 더 구체적으로 논의될 것이고, 이들 구체 예는 본 개시의 맥락 내에서 서로 호환 가능하다. 하나의 대표적인 구체 예에 따르면, 유리 전구체 입자 (110)를 포함하는 슬러리 (100)는 준비되고, 내화성 입자 (예를 들어, 지르코이나) (120)와 단계 C에서 화합되어 배치

조성물 (130)을 형성할 수 있다. 상기 배치 조성물 (130)은, 도 1에 나타낸 바와 같이, 유리 전구체 입자 (110)로 코팅된 내화성 입자 (120)를 포함할 수 있는데, 예를 들어, 상대적으로 큰 내화성 입자는 상대적으로 더 작은 유리 전구체 입자를 포함하는 슬러리에 분산될 수 있으며, 및 몇몇 구체 예에서, 배치 조성물은 산재된 내화성 및 유리 전구체 입자의 매트릭스를 포함할 수 있다. 상기 배치 조성물은 생소지로 형성되고, 및 단계 S에서 소결되어, 유리질 상 (150)을 포함하는 결합된 내화물을 형성할 수 있다.

[0015] 여기에 사용된 바와 같이, 용어 "결합된" 및 "소결된"은, 생소지를 소결 온도로 가열하여 큰 결정립으로 함께 합쳐진 개개의 입자를 포함하는 생소지로서 먼저 캐스팅되는 내화물을 지칭하는 것으로 상호 교환적으로 사용된다. 대조적으로, "퓨즈 캐스팅 또는 퓨즈 캐스트" 물질은, 배치 물질을 먼저 용융시켜 용융 배치 물질을 형성하는 단계 및 뒤이어 용융 물질을 형상으로 캐스팅하는 단계 및 이를 냉각하는 단계에 의해 제조된다.

[0016] 도 2a-b는 (각각 100 micron 및 20 micron 스케일 배율) 종래의 공정에 따라 만든 퓨즈 캐스트 지르코니아의 단면의 주사 전자 현미경 (SEM) 이미지이다. 이미지로부터 알 수 있는 바와 같이, 지르코니아 결정립 (220)은 유리질 상 (250)에 의해 분리된다. 몇몇 사례에서, 퓨즈 캐스트 내화물은 결정상 변화 동안 물질에 대한 응력을 수용하기 위해 약 5-15중량%의 유리질 상을 포함할 수 있다. 이렇게 생성된 지르코니아에 대한 평균 결정립 크기는, 약 100 microns 내지 약 1000 microns의 범위와 같이 상대적으로 클 수 있으며, 및 예를 들어, 한 위치에서 더 작은 결정립의 포켓 (pockets) 및 다른 위치에서 더 큰 결정립의 포켓으로, 물질 도처에서 변화될 수 있다. 유리 공정의 현재 표준은 >100 microns의 임의의 내포물로서 결합을 정의한다. 따라서, 퓨즈 캐스트 내화물 블록으로부터 떨어질 수 있고 및 용융물에 비발동반될 수 있는 지르코니아 결정립은, 그 결과로 생긴 유리 제품에서 결합-수준 내포물을 결과할 가능성이 높다. >50 microns의 내포물과 같은, 좀 더 엄격한 결합 표준의 경우, 퓨즈 캐스트 내화물 용기를 사용하여 만들어진 유리에 대한 결합-수준 내포물로 인한 생산물 수율 손실은 훨씬 더 높을 수 있다.

[0017] 여기에 개시된 다양한 구체 예에 따라 제조된 결합된 지르코니아의 단면 SEM 이미지인, 도 3 및 도 4a-b를 참조하면, 결합된 지르코니아의 미세구조가 퓨즈 캐스트 지르코니아의 미세구조와 다르다는 것을 알 수 있다. 특히, 결합된 지르코니아에 대한 결정립 크기는, 예를 들어, 약 5 내지 약 90 microns, 약 10 내지 약 80 microns, 약 20 내지 약 70 microns, 약 30 내지 약 60 microns, 또는 약 40 내지 약 50 microns과 같은 대략 100 microns 이하, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하여, 훨씬 더 작다. 더 미세한 결정립 크기를 갖는 결합된 지르코니아 내화물은, 더 작은 지르코니아 결정립이 유리 용융물에서 좀 더 효과적으로 용해될 수 있거나 또는, 만약 완전히 용해되지 않는다면, 결합 임계치 아래일 수 있는 내포물을 결과할 수 있기 때문에, 더 낮은 제품 결합률의 관점에서 유리할 수 있다. 부가적인 장점은 퓨즈 캐스트 지르코니아에서 관찰되는 가변적인 결정립 분포와 비교하여 일 측 단부로부터 다른 단부까지의 내화물 몸체 전체적으로 (도 3 및 4a-b에 나타낸 바와 같이) 더 균일한 미세구조를 포함할 수 있다.

[0018] 소결된 고-지르코니아 내화물은, 미세한 나노스케일 지르코니아 입자의 표면을 균일하게 피복할 수 있는, 나노스케일 유리질 전구체 입자를 사용하여 여기에서 생산될 수 있다. 나노스케일 유리 전구체의 균일한 분포 및 코팅은, 소결 공정 동안 지르코니아 결정립 사이에 인 시츄 (in-situ) 유리질 상의 형성을 결과할 수 있다. 또 다른 이점은 결정립 크기 및/또는 균일도 (uniformity)에 대한 부피 변화의 영향을 완화하기 위해 가열 및 냉각 사이클 동안 지르코니아 결정상 전이 (crystal phase transition)를 관리하여 얻어질 수 있다.

[0019] 용어 "유리 전구체 물질" 및 이의 변형은, 용융시, 유리 또는 유리질 상을 형성하기 위해 반응 및/또는 화합하는, 전구체 성분의 혼합물을 나타내는 것으로 여기에서 사용된다. 유리 전구체 물질은, 전구체 물질을 화합시키는 임의의 공지된 방법에 의해 제조 및/또는 혼합될 수 있다. 예를 들어, 어떤 비-제한 구체 예에서, 유리 전구체 물질은, 예를 들어, 어떤 용매 또는 액체 없이, 전구체 입자의 건조 또는 실질적으로 건조 혼합물을 포함할 수 있다. 유리 전구체 물질은 적어도 하나의 용매와 혼합되어 슬러리, 예를 들어, 액체 또는 용매의 존재하에서 전구체 입자의 혼합물을 형성할 수 있다.

[0020] 다양한 구체 예에 따르면, 유리 전구체 물질은, 실리카, 알루미늄, 및 붕소, 주석, 티타늄, 또는 산화인과 같은 다양한 부가적인 화합물 및/또는 산화물, 및 알칼리 또는 알칼리토 금속 화합물 (예를 들어, 염 및/또는 산화물)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 유리 배치 물질은, 부가적인 산화물 (예를 들어, 산화 붕소, 주석, 티타니아, 산화인) 및 알칼리 또는 알칼리토 금속 화합물 (예를 들어, Na, K, Ca, Mg, Sr, 등을 포함하는 화합물)과 같은 하나 이상의 부가적인 성분과 실리카 및/또는 알루미늄의 혼합물일 수 있다. 다양한 구체 예에서, 유리 배치 물질은 총괄하여 약 80중량% 내지 약 100중량%의 알루미늄 및/또는 실리카 및 총괄하여 약 0 중량% 내지 약 20 중량%의 적어도 하나의 부가적인 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 유리 전구체 입자는, 총괄하여 약 85중

량% 내지 약 99중량%, 약 90 중량% 내지 약 98 중량%, 또는 약 92 중량% 내지 95 중량%와 같은, 80 중량% 내지 약 100 중량% 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 실리카 및/또는 알루미늄을 포함할 수 있다. 유사하게, 유리 전구체 입자는, 총괄하여 약 1 중량% 내지 약 15 중량%, 약 2 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 5 중량% 내지 약 8중량%와 같은, 약 0중량% 내지 약 20중량%, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 적어도 하나의 부가적인 화합물을 포함할 수 있다.

[0021] 어떤 구체 예에서, 유리 전구체 입자는, 약 55중량%, 60중량%, 65중량%, 70중량%, 75중량%, 80중량%, 85중량%, 90중량% 또는 95중량%와 같은, 약 50중량% 내지 약 95중량%, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 실리카를 포함할 수 있다. 부가적인 구체 예에 따르면, 유리 전구체 입자는, 약 55중량%, 60중량%, 65중량%, 70중량%, 75중량%, 80중량%, 85중량%, 90중량%, 또는 95중량%와 같은, 약 50% 내지 약 95%, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 알루미늄을 포함할 수 있다. 또 다른 구체 예에서, 유리 전구체 입자는 약 5 중량% 내지 약 12 중량%, 또는 약 8 중량% 내지 약 10 중량%와 같은, 약 3 중량% 내지 약 15 중량%, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 산화 붕소를 포함할 수 있다. 또 다른 구체 예에 따르면, 유리 전구체 입자는, 약 2 내지 약 9 중량%, 약 3 내지 약 8 중량%, 약 4 중량% 내지 약 7 중량%, 또는 약 5 중량% 내지 약 6 중량%와 같은, 약 1중량% 내지 약 10중량%, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 알칼리 또는 알칼리토 금속 화합물을 포함할 수 있다. 유사하게, 주석, 티타늄 또는 산화인과 같은 다른 산화물은, 약 1 중량% 내지 약 10 중량% 범위의 양, 및 상기 범위 및 서브범위를 포함하는 양으로 존재할 수 있다.

[0022] 비-제한 구체 예에 따르면, 유리 전구체 입자는 나노스케일 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 예를 들어, 평균 입자 크기는, 약 1nm 내지 약 10nm, 약 2nm 내지 약 9nm, 약 3nm 내지 약 8nm, 약 4nm 내지 약 7nm, 또는 약 5 nm 내지 약 6nm와 같은, 약 200nm 이하 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함할 수 있다. 다른 구체 예에서, 평균 입자 크기는, 약 5nm 내지 약 190nm, 약 10nm 내지 약 180nm, 약 20nm 내지 약 170nm, 약 30nm 내지 약 160nm, 약 40nm 내지 약 150nm, 약 50nm 내지 약 140nm, 약 60nm 내지 약 130nm, 약 70nm 내지 약 120nm, 약 80nm 내지 약 110nm, 또는 약 90nm 내지 약 100nm, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는 범위일 수 있다. 다양한 구체 예에 따르면, 실리카 및/또는 알루미늄은, 약 2nm 내지 약 4nm과 같은, 약 1nm 내지 약 5nm 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는 범위의 입자 크기를 가질 수 있다. 마찬가지로, (예를 들어, 산화 붕소, 티타니아, 등과 같은) 부가적인 산화물의 평균 입자 크기는, 약 2nm 내지 약 4nm와 같은, 약 1nm 내지 약 5nm, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 범위일 수 있다. 존재한다면, 알칼리 또는 알칼리토 금속 화합물의 평균 입자 크기는, 몇몇 구체 예에서, 약 5nm 내지 약 50nm, 또는 약 20nm 내지 약 50nm과 같은, 약 2nm 내지 약 100nm, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는 범위일 수 있다.

[0023] 유리 전구체 입자의 입자 크기는, 예를 들어, 용매에 첨가한 후에, 슬러리에서 측정된 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 200nm 초과인 유리 전구체 입자는 용매와 혼합되어, 슬러리에서 200nm 미만의 평균 크기를 갖는 입자를 생산할 수 있다. 게다가, 슬러리는, 몇몇 구체 예에서, 200nm를 초과하는 유리 전구체 입자, 예를 들어, 200nm 이하 또는 200nm 초과인 전구체 입자의 혼합물을 포함할 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0024] 슬러리 (100)는 적어도 하나의 용매와 유리 전구체 물질을 혼합하여 제조될 수 있다. 적절한 용매의 비-제한 예로는, 예를 들어, 물, 탈이온수, 에탄올과 같은 알코올, 및 이의 조합을 포함한다. 상기 슬러리는, 다양한 구체 예에서, 약 10중량% 내지 약 25중량%, 약 12중량% 내지 약 20중량%, 또는 약 15중량% 내지 약 18중량%와 같은, 약 5중량% 내지 약 30중량%, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 적어도 하나의 용매를 포함할 수 있다. 어떤 구체 예에서, 슬러리는, 버퍼, 분산제, 계면활성제, 및 이의 조합과 같은 적어도 하나의 첨가제를 포함할 수 있다. 적어도 하나의 첨가제는, 약 0.1중량% 내지 약 5중량%, 또는 약 0.5중량% 내지 약 1중량%와 같은, 약 0.01중량% 내지 약 10중량%, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 범위의 양으로 슬러리에 존재할 수 있다.

[0025] 몇몇 구체 예에서, 상기 슬러리의 pH는 적어도 하나의 버퍼를 슬러리에 첨가시켜 원하는 값으로 변경될 수 있다. 예를 들어, 상기 슬러리의 pH는 입자들 사이에 반데르발스 힘을 감소 또는 극복하도록 조정될 수 있고, 따라서 응집체의 형성을 방지 또는 감소 및/또는 슬러리의 점도를 감소시킨다. pH 조정은, 예를 들어, 버퍼로서 산 또는 염기를 첨가하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 슬러리는, 두서너 가지 예를 들어, 염산, 황산, 및 질산을 포함하는 무기산, 및 아세트산 및 프로피온산과 같은 카복실산과 같은, 산성 버퍼뿐만 아니라, 알칼리 수산화물 (예를 들어, NaOH, KOH, LiOH), 수성 암모니아, 및 유기 아민 (예를 들어, 에탄올아민)을 포함하는, 염기성 버퍼로 처리될 수 있다. 상기 슬러리의 pH는, 예를 들어, 약 4 내지 약 11, 약 5 내지 약 10, 약 6 내지 약 9, 또는 약 7 내지 약 8과 같은, 약 3 내지 약 12, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 범위의 값으로 조정될 수 있다. 예를 들어, 상기 슬러리의 pH는 약 3 내지 약 6 또는 약 8 내지 약 12 범위의 값으로

로 변경될 수 있다.

[0026] 유리 전구체 물질 (110)은 건조 배치 성분으로 사전-혼합, 및 용매에 함께 첨가될 수 있거나 또는 그 반대일 수 있다. 선택적으로, 전구체 물질은 첨가 사이에 혼합하거나 또는 혼합하지 않고 용매에 개별적으로 첨가될 수 있다. 부가적인 구체 예에서, 슬러리는, 각 첨가 전, 동안, 및/또는 후에 혼합과 함께, 슬러리에 하나 이상의 부가적인 용매 및/또는 산화물의 첨가가 수반되어, 하나 이상의 산화물 및 하나 이상의 용매로 생성될 수 있다. 물론, 임의의 다른 순서 또는 변화는 사용될 수 있으며, 및 본 개시의 범주 내에 속하는 것으로 고려된다. 어떤 구체 예에 따르면, 알루미늄은 적어도 하나의 용매에 첨가될 수 있고, 그 다음 실리카, 그 다음 산화 붕소와 같은, 적어도 하나의 부가적인 성분이 첨가될 수 있다. 혼합은, 용매에 산화물의 첨가 동안, 용매에 전구체 물질의 첨가 후에, 및/또는 혼합물에 개별 첨가 사이에 실행될 수 있다. 슬러리에 대한 혼합시간은, 물질에 의존하여 변화될 수 있고, 및 예를 들어, 약 2분 내지 약 25분, 약 3분 내지 약 20분, 약 4분 내지 약 15분, 또는 약 5분 내지 약 10분과 같은, 약 1분 내지 약 30분, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 범위일 수 있다.

[0027] 슬러리 (100)는 내화성 입자 (120)와 화합되어, 기술분야에서 알려진 임의의 방법에 따라 배치 조성물 (130)을 형성할 수 있다. 예를 들어, 내화성 입자는 슬러리에 첨가될 수 있거나 또는 그 반대일 수 있으며, 및 혼합될 수 있다. 배치 조성물에 대한 혼합시간은, 물질에 의존하여 변화될 수 있고, 및 예를 들어, 약 2분 내지 약 25분, 약 3분 내지 약 20분, 약 4분 내지 약 15분, 또는 약 5분 내지 약 10분과 같은, 약 1분 내지 약 30분, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 범위일 수 있다. 다양한 비-제한 구체 예에서, 내화성 입자는 지르코니아 입자일 수 있다. 내화성 입자는, 몇몇 구체 예에서, 지르코니아 외에, 알루미늄, 실리카, 및 이의 조합으로부터 선택된 입자와 같은, 내화물을 포함할 수 있다. 내화성 입자는, 예를 들어, 마이크로 스케일 크기로, 유리 전구체 물질의 것보다 큰 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 적절한 입자 크기는, 예를 들어, 약 1 내지 약 20 microns, 약 2 내지 약 19 microns, 약 3 내지 약 18 microns, 약 4 내지 약 17 microns, 약 5 내지 약 16 microns, 약 6 내지 약 15 microns, 약 7 내지 약 14 microns, 약 8 내지 약 13 microns, 약 9 내지 약 12 microns, 또는 약 10 내지 약 11 microns과 같은, 약 20 microns 이하, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하여, 포함할 수 있다. 어떤 구체 예에서, 내화성 입자 크기는, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 또는 50 microns, 또는 심지어 100 microns까지와 같은, 10 microns 초과, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함할 수 있다.

[0028] 전체 배치 조성물은, 비-제한 구체 예에서, 적어도 약 85중량%, 적어도 약 90중량%, 적어도 약 92중량%, 적어도 약 95중량%, 적어도 약 96중량%, 적어도 약 97중량%, 적어도 약 98중량%, 또는 적어도 약 99중량%와 같은, 적어도 약 80중량%, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 내화성 입자를 포함할 수 있다. 이러한 농도를 사용하여 생산된 내화물은 "고-내화물" 물질로 지칭될 수 있는데, 예를 들어, 적어도 약 80중량%의 지르코니아를 포함하는 지르코니아 내화물은 "고-지르코니아" 내화물 등으로 지칭될 수 있다. 어떤 구체 예에서, 전체 배치 조성물은 약 80 중량% 내지 약 96 중량%의 지르코니아를 포함할 수 있다. 전체 배치 조성물은, 약 8 중량% 내지 약 15 중량% 또는 약 10 중량% 내지 약 12 중량%와 같은, 약 5 중량% 내지 약 20 중량%, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 슬러리를 포함할 수 있다. 이로써, 전체 배치 조성물은, 약 5중량% 내지 약 12중량%, 또는 약 8중량% 내지 약 10중량%와 같은, 약 3중량% 내지 약 15중량% (예를 들어, 약 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 또는 15%), 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 유리 전구체 입자를 포함할 수 있다. 유리질 상은 유사하게 그 결과로 생긴 내화물의 약 20%까지를 포함할 수 있다.

[0029] 어떤 구체 예에서, 배치 조성물은, 적어도 하나의 첨가제, 예를 들어, 결합 및/또는 분산 및/또는 혼합 보조제를 포함할 수 있다. 예를 들어, 배치 조성물은 적어도 하나의 유기 또는 무기 결합제 (binders) 또는 적어도 하나의 가소제를 포함할 수 있다. 이러한 첨가제는, 예를 들어, 약 0.1중량% 내지 약 5중량%, 또는 약 0.5중량% 내지 약 1중량%와 같은, 약 0.01중량% 내지 약 10중량%, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 범위의 양으로 전체 배치 조성물에 존재할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 배치 조성물은, 이러한 첨가제가 없을 수 있는데, 예를 들어, 내화성 입자, 유리 전구체 입자, 및 용매로 필수적으로 이루어질 수 있다. 다양한 구체 예에 따르면, 배치 조성물은 유기 또는 무기 결합제가 없거나 또는 실질적으로 없고, 또는 이러한 결합제를 약 0.1 중량% 미만 또는 약 0.01 중량% 미만과 같은, 약 1 중량% 미만으로 포함할 수 있다. 이론에 제한되는 것을 원하지는 않지만, 결합제 및/또는 다른 유기 화합물을 거의 또는 전혀 사용하지 않으면, 소결 공정 동안 연소로부터 결과하는 어떤 문제를 감소 또는 제거할 수 있는 것으로 믿어진다.

[0030] 혼합 후, 배치 조성물은 기술분야에서 활용 가능한 다양한 방법에 따라 생소지로 형성될 수 있다. 예를 들어, 배치 조성물은 바, 슬래브 (slab), 벽돌, 또는 큐브, 몇몇 비-제한 형상과 같은 임의의 원하는 형상으로 몰드

및 캐스트에 배치될 수 있다. 다양한 구체 예에 따르면, 캐스트 생소지는, 예를 들어, 대략 실온, 또는 예를 들어, 약 40°C 내지 약 200°C, 약 50°C 내지 약 150°C, 60°C 내지 약 120°C, 70°C 내지 약 100°C, 또는 약 80°C 내지 약 90°C, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는 상승된 온도에서, 예를 들어, 공기 또는 오븐 또는 다른 가열 장치에서 건조될 수 있다. 건조된 생소지는 그 다음 임의의 적절한 방법에 따라 및 임의의 원하는 열 사이클을 사용하여 소결될 수 있다.

[0031] 배치 조성물로부터 생소지를 형성하는 다른 방법은, 배치 조성물을, 예를 들어, 대략 실온 또는 약 40°C 내지 약 200°C, 약 50°C 내지 약 150°C, 60°C 내지 약 120°C, 70°C 내지 약 100°C, 또는 약 80°C 내지 약 90°C, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는 상승된 온도에서 건조하는 단계를 포함할 수 있다. 건조된 조성물은 그 다음, 예를 들어, 분쇄 또는 임의의 다른 적절한 기술에 의해 분말화되어 분말 조성물을 형성할 수 있다. 분말화된 입자는, 약 5 내지 약 90 microns, 약 10 내지 약 80 microns, 약 20 내지 약 70 microns, 약 30 내지 약 60 microns 또는 약 40 내지 약 50 microns과 같은, 약 1 내지 100 microns, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는 범위의, 평균 입자 크기를 가질 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 분말화된 입자는, 더 큰 입자 크기, 예를 들어, 100 microns 초과인 직경을 갖는 입자를 배제하기 위해, 또는 임의의 다른 원하는 목적 크기 범위를 달성하기 위해 체 (sieve)를 통해 체질될 수 있다. 분말화된 입자는 그 다음, 예를 들어, 단축 또는 등압 압축기 (isostatic press)를 사용하여, 다양한 형상으로 가압될 수 있다.

[0032] 만약 (캐스트 또는 가압된) 생소지에 대한 추가적인 지지를 원한다면, 알루미늄 또는 다른 적절한 내화물과 같은, 내화물을 포함하는 트레이 (tray) 상으로 생소지를 캐스팅하거나 가압하는 것이 가능할 수 있다. 캐스트 또는 가압된 몸체는 또한 성형 후 내화물 트레이로 이동될 수 있다. 트레이는, 몇몇 구체 예에서, 소결 가열로에 취급 및/또는 수송 동안 변형 (예를 들어, 새김 (sagging))에 민감할 수 있는, 생소지에 기계적 지지를 제공할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 트레이는 (지르코니아 분말과 같은) 생소지와 유사한 조성물을 갖는 내화성 분말 층으로 코팅될 수 있다. 소결 동안, 희생 층 (sacrificial layer), 예를 들어, 내화 제품의 전체 조성물과 다른 조성물을 갖는 층은, 트레이와 접촉하는 생소지의 표면에 형성될 수 있다. 이 층은, 어떤 구체 예에서, 내화물의 최종 사용 전에 제거될 수 있다.

[0033] 내화물로부터 대-규모 용기를 제작하는 경우, 벽돌 또는 막대와 같은, 내화물의 몇 가지 더 큰 조각을 조립하는 것이 필요할 수 있다. 그러나, 큰 생소지를 취급하고 가공하는 것은, 이들의 큰 질량 및 낮은 그린 강도 (green strength) (예를 들어, 80 psi, 5.624 kg/cm<sup>2</sup> 정도로 낮음)에 기인하여 도전일 수 있다. 전술된 바와 같이 내화물 트레이 상으로 형상을 직접 캐스팅하거나 가압함으로써, 생소지를 변형시키지 않고 소결용 가열로로 트레이 및 생소지를 이동시키는 것이 더 용이할 수 있다. 선택적으로, 가열로에서 소결 전에, 생소지는, 약 500°C 내지 약 900°C, 약 600°C 내지 약 600°C, 또는 약 800°C와 같은, 약 400°C 내지 약 1000°C, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 온도 범위에서, 부분적으로 열-처리될 수 있고, 이는 그린 강도를 상당히 상승시킬 수 있다. 몇몇 사례에서, 소결 전에 생소지를 열-처리하는 단계는, 그린 강도를 30-40배 만큼, 예를 들어, 약 3000 psi (210.9 kg/cm<sup>2</sup>) 만큼 상승시킬 수 있다. 열-처리된 생소지는 그 다음, 실질적인 변형 없이, 및 트레이의 사용 없이, 소결 가열로로 취급 및 수송될 수 있도록 충분한 그린 강도를 가질 수 있다.

[0034] 다양한 구체 예에 따르면, 생소지는 하나의 (예를 들어, 단일의, 단단한) 조각을 포함할 수 있거나, 또는 원하는 대로 배열된 더 작은 생소지의 조합일 수 있어, 형상을 형성한다. 예를 들어, 대-규모 내화성 몸체를 제작하는 경우, 서로의 상부 상에, 또는 나란히 작은 생소지를, 선택적으로 압축력의 사용으로 스택하는 것이, 및 단일의 단단한 결합된 블록으로, 예를 들어, 실질적으로 구분할 수 없는 층들 또는 조각을 갖는 블록으로 엮어진 (compiled) 생소지를 소결하는 것이 유리할 수 있다. 생소지는 더 크게 조합된 생소지로 조립하기 전에 건조 및/또는 열-처리될 수 있다. 서로의 상부 상에 스택된 몸체의 경우에, 수직 압축력은 그들 자신의 몸체의 중량에 의해, 예를 들어, 스택 상에 작용하는 중력의 힘에 의해 적용될 수 있다. 나란히 생소지, 또는 임의의 다른 배열의 경우에서, 압축력은 클램프 또는 기타 장치와 같은, 기계적 힘을 사용하여 수평 또는 임의의 다른 방향으로 적용될 수 있다.

[0035] 생소지의 소결은, 내화물을 소결하기 위해 적절한 임의의 원하는 열 사이클을 사용하여 실행될 수 있다. 단일-또는 다-단계 열 사이클은 다양한 유지 온도, 램프 속도, 및/또는 체류시간으로 사용될 수 있다. 특정 적용에 대해 원하는 내화성 특성을 달성하기에 적절한 열 사이클을 선택하는 것은 기술분야의 당업자의 능력 내에 있다. 열 사이클은, 예를 들어, 소성 동안 수축 및/또는 응력을 감소 및/또는 제거하도록 설계될 수 있다. 예를 들어, 지르코니아의 경우에서, 약 1100-1200°C에서 발생하는 결정상 전이는 상당한 수축, 부피 변화, 및/또는 응력을 유발할 수 있다. 생소지 패킹 (packing) 및/또는 내화성 입자 크기와 같은, 다양한 요인에 의존하여, 생소지는, 소결 동안, 약 5-14%, 또는 약 7-12%, 또는 약 8-10%와 같은, 15% 만큼, 및 이들 사이의 모든 범위 및

서브범위를 포함하여 수축될 수 있다.

[0036] 지르코니아 입자를 포함하는 대표적인 가압된 생소지는, 실온에서 1600℃까지 팽창계 (dilatometer)에서 수축을 연구하기 위해 사용된다. 도 5는, 열 사이클의 함수 (가열 램프 속도 1℃/min, 온도에서 30-분 유지, 냉각 램프 속도 1℃/min)에 따라 플롯된 수축으로, 시험의 결과를 나타낸다. 실온으로부터 약 1000℃까지, 생소지 팽창은 상대적으로 낮다. 1100℃ 주변에서, 생소지는 단사정계에서 정방정계로 변화된 지르코니아 결정상으로 수축되기 시작된다. 대략 1300℃에서, 약간의 팽창은 몸체 길이가 증가됨에 따라 발생된다. 소결 공정은, 유리질 상이 형성됨에 따라 생소지의 추가 수축을 결과할 수 있는, 약 1500℃에서 시작된다. 이론에 제한되는 것을 원하지는 않지만, 1600℃에서 상대적으로 짧은 유지 시간 (연구의 경우 30분)은, 완전한 유리 형성을 위해 불충분한데, 이는 조각이 약 1400℃에 이르기까지 냉각에 따른 연속된 수축을 설명할 수 있고, 그 지점에서 수축은 거의 안정화되는 것으로 믿어진다. 약간의 팽창은, 지르코니아 결정상이 정방정계에서 단사정계로 변화됨에 따라 900-1000℃ 부근에서 볼 수 있다. 마지막으로, 약간의 수축은 몸체가 실온에 이르기까지 다시 냉각되면서 발생한다.

[0037] 상기 결과에 부분적으로 기초하여, 대표적인 열 사이클은, 약 1450℃ 내지 약 1900℃, 약 1500℃ 내지 약 1850℃, 약 1550℃ 내지 약 1800℃, 약 1600℃ 내지 약 1750℃, 또는 약 1650℃ 내지 약 1700℃와 같은, 약 1400℃ 내지 약 1950℃, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는 범위의, 최종 소결 온도까지 하나 이상의 단계를 포함할 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 제1 가열 단계는, 제1 가열 램프 속도에서 실온으로부터 제1 온도까지 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 제1 온도는, 예를 들어, 약 1000℃ 내지 약 1100℃와 같은, 약 900℃ 내지 약 1200℃의 범위일 수 있고, 예를 들어, 내화물의 결정상 전이 지점 및/또는 상당한 수축이 발생하기 시작하는 임의의 다른 지점에 기초하여, 선택될 수 있다. 제1 가열 단계에 대한 가열 램프 속도는, 원하는 대로 변할 수 있으며, 및 예를 들어, 약 25℃/hr 내지 약 150℃/hr, 또는 약 50℃/hr 내지 약 100℃/hr와 같은, 약 10℃/hr 내지 약 200℃/hr, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는 범위일 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 제1 온도로 가열 램프 속도는, 실온에서 제1 온도까지 수축의 수준이 낮기 때문에 상대적으로 높을 수 있으며, 및 예를 들어, 약 100℃/hr 내지 약 150℃/hr와 같은, 약 50℃/hr 내지 약 200℃/hr, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 범위일 수 있다.

[0038] 열 사이클은 제2 가열 램프 속도로 제1 온도에서 제2 온도까지 가열하는 단계를 더욱 포함할 수 있다. 제2 온도는, 예를 들어, 약 1400℃ 내지 약 1950℃와 같은, 소결 온도까지, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 범위일 수 있다. 제2 가열 단계에 대한 가열 램프 속도는, 원하는 대로 변화될 수 있고, 및 예를 들어, 약 25℃/hr 내지 약 150℃/hr, 또는 약 50℃/hr 내지 약 100℃/hr와 같은, 약 10℃/hr 내지 약 200℃/hr, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 범위일 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 제2 온도까지 가열 램프 속도는, 제1 온도와 제2 온도 사이에서 더 높은 수준의 수축 때문에 상대적으로 낮을 수 있고, 및 예를 들어, 약 25℃/hr와 같은, 약 10℃/hr 내지 약 50℃/hr의 범위일 수 있다. 다양한 구체 예에 따르면, 생소지는, 내화성 상을 소결하고 및/또는 유리질 상을 형성하기에 충분한 체류 시간동안 제2 온도 (또는 소결 온도)에서 유지될 수 있다. 체류 시간은, 약 12 hours 내지 약 36 hours, 또는 약 18 hours 내지 약 24 hours와 같은, 약 6 hours 내지 약 48 hours, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 범위일 수 있다. 물론, 생소지를 소결 온도로 가열하는 단계는, 3 또는 4 이상의 단계와 같이 2단계 이상으로 발생할 수 있거나, 또는 단일 단계를 포함할 수 있고, 원하는 대로, 및 제한이 없을 수 있다.

[0039] 소결된 내화물의 냉각은, 유사하게 실온에 이르기까지 다시 단일 단계 또는 다단계로 발생할 수 있다. 다양한 구체 예에 따르면, 제1 냉각 단계는 소결체를 제1 냉각 속도에서 제3 온도로 냉각하는 단계를 포함할 수 있다. 제3 온도는, 약 1200℃ 내지 약 1300℃와 같은, 약 1100℃ 내지 약 1400℃, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는 범위일 수 있다. 제1 냉각 단계에 대한 냉각 램프 속도는, 원하는 대로 변화될 수 있고, 및 예를 들어, 약 25℃/hr 내지 약 150℃/hr, 또는 약 50℃/hr 내지 약 100℃/hr와 같은, 약 10℃/hr 내지 약 200℃/hr, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는 범위일 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 제3 온도까지 냉각 램프 속도는, 제2 온도와 제3 온도 사이에서 더 낮은 수축 및/또는 팽창 수준 때문에 상대적으로 더 높을 수 있다. 지르코니아 내화물의 경우에서, 제1 냉각 램프 속도는 또한 지르콘 형성을 감소 또는 제거시키기 위해 원하는 만큼 가속될 수 있다.

[0040] 제4 온도로 냉각 단계는, 만약 원한다면, 제2 냉각 램프 속도에서 수행될 수 있다. 제4 온도는, 예를 들어, 내화물의 결정상 전이 지점 및/또는 상당한 팽창이 발생하기 시작하는 임의의 다른 지점에 기초하여, 선택될 수 있다. 따라서, 제4 온도는, 몇몇 구체 예에서, 약 1000℃ 내지 약 1100℃와 같은, 약 900℃ 내지 약 1200℃, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는 범위일 수 있다. 제2 냉각 단계에 대한 냉각 램프 속도는, 원하는 대로 변화될 수 있고, 및 예를 들어, 약 25℃/hr 내지 약 150℃/hr, 또는 약 50℃/hr 내지 약 100℃/hr와 같

은, 약 10°C/min 내지 약 200°C/hr, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는 범위일 수 있다. 제2 냉각 속도는, 몇몇 구체 예에서, 제3 온도와 제4 온도 사이에서 팽창의 더 높은 수준 때문에 상대적으로 낮을 수 있다.

[0041] 제3 또는 최종 냉각 단계는, 제4 온도에서 실온까지 소결된 내화물을 냉각시키기 위해 사용될 수 있다. 제3 냉각 단계에 대한 냉각 램프 속도는, 원하는 대로 변화될 수 있고, 및 예를 들어, 약 25°C/hr 내지 약 150°C/hr, 또는 약 50°C/hr 내지 약 100°C/hr과 같은, 약 10°C/hr 내지 약 200°C/hr, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 범위일 수 있다. 다양한 구체 예에 따르면, 제3 냉각 속도는, 제4 온도에서 실온까지 수축 및/또는 팽창의 더 낮은 수준 때문에 상대적으로 높을 수 있다. 물론, 실온까지 소결체를 냉각하는 단계는, 2, 3, 또는 4 이상의 단계와 같은, 2단계 이상에서 발생할 수 있거나, 또는 단일 단계를 포함할 수 있으며, 원하는 대로, 및 제한이 없을 수 있다.

[0042] 대표적이고 비-제한 열 사이클은, 오로지 본 개시의 어떤 관점을 더욱 예시할 목적으로 하기 표 1에 예시된다.

**표 1**

대표적인 열 소결 사이클

상	온도	램프 속도/유지 시간
A	25°C → 1000°C	50°C/hr
B	1000°C → 1700°C	25°C/hr
C	1700°C	6-48 hours
D	1700°C → 1300°C	25-200°C/hr
E	1300°C → 1000°C	25°C/hr
F	1000°C → 25°C	50°C/hr

[0044] 냉각 후에, 소결된 내화물은 선택적으로 기술분야의 임의의 공지된 방법에 따라 더욱 가공될 수 있다. 예를 들어, 소결체는 기계 가공되어, 몇몇 선택적 공정으로, 특정한 형상, 매끄럽고, 마감된, 및/또는 세정된 소결체를 달성할 수 있다. 최종 결합된 내화물 몸체는, 용융 가열로 및 이와 유사한 것과 같은, 고-온 용기의 전부 또는 일부를 구성하는데 사용될 수 있다. 어떤 구체 예에서, 용융 용기는, 소결된 지르코니아 내화물을 포함하는 적어도 하나의 내부 표면을 포함할 수 있다.

[0045] 본 개시에 따라 소결된 지르코니아 내화물은, 소결된 내화물의 총 중량의 약 20% 미만을 포함하는 유리질 상에 산재된, 100 microns 이하의 평균 결정립 크기를 갖는 적어도 약 80중량%의 지르코니아 결정립을 포함할 수 있다. 소결된 내화물의 유리질 상은, 여기에 서술된 대로의 농도의 임의의 조합에서 방법과 관련하여 전술한 바와 같은 유리질 상 성분 (예를 들어, 알루미늄, 실리카, 산화 붕소, 알칼리 및 알칼리토 금속 산화물, 등)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 몇몇 구체 예에서, 소결된 지르코니아 내화물은, (약 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 또는 18중량%와 같은) 약 4중량% 내지 약 18중량%의 실리카, (약 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 또는 8중량%와 같은) 약 0중량% 내지 약 8중량%의 알루미늄, (약 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 또는 4중량%와 같은) 약 0중량% 내지 약 8중량%의 산화 붕소, (약 0.25, 0.5, 1, 2, 3, 또는 4중량%와 같은) 약 0중량% 내지 약 4중량%의 알칼리 또는 알칼리토 금속 산화물, (약 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 또는 2중량%와 같은) 약 0-2중량%의 티타니아, 및 (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 또는 8중량%와 같은) 약 0-8중량%의 산화인 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하여, 포함할 수 있다.

[0046] 어떤 구체 예에 따르면, 소결된 지르코니아 내화물은 약 4-10중량%의 실리카, 약 0.25-4중량%의 알루미늄, 약 0.2-4중량%의 산화 붕소, 약 0-2중량%의 알칼리 또는 알칼리토 금속 산화물, 약 0-0.5중량%의 티타니아, 및 약 0-4중량%의 산화인을 포함할 수 있다. 소결된 지르코니아 내화물은, 다양한 구체 예에서, 적어도 약 95중량%의 지르코니아, 또는 적어도 약 96중량%의 지르코니아와 같은, 적어도 약 90중량%의 지르코니아를 포함할 수 있고, 및 상기 지르코니아는, 약 10 microns 내지 약 80 microns, 약 20 microns 내지 약 70 microns, 약 30 microns 내지 약 60 microns, 또는 약 40 microns 내지 약 50 microns과 같은, 약 100 microns 이하, 및 이들 사이의 모든 범위 및 서브범위를 포함하는, 평균 결정립 크기를 가질 수 있다.

[0047] 비-제한적인 구체 예에서, 본 개시에 따라 제조된 소결된 지르코니아 내화물은 균질하거나 또는 실질적으로 균질할 수 있다. 여기에 사용된 바와 같은, 소결된 내화물과 관련한 용어 "균일한", "실질적으로 균일한" 및 이의 변형은, 물질이 이의 치수, 예를 들어, 직경, 길이, 폭, 및/또는 두께 중 하나와 대략 동일한 길이 스케일에 결

쳐 물리적 및/또는 화학적 균질성 (homogeneity)을 나타내는 것을 의미하는 것으로 의도된다. 예를 들어, 10cm의 길이를 갖는 대표적 내화물의 경우, 물질은 대략 10cm에 동일한 길이 스케일에 걸쳐 실질적으로 균일한 것으로 묘사될 수 있다. 마찬가지로, 약 20cm 내지 약 150cm의 범위의 치수를 갖는 물질은, 약 20cm 내지 약 150cm 범위의 길이 스케일에 걸쳐 균일할 수 있다. 예를 들어, 균질성은 주어진 샘플 치수 전체에 걸쳐 지르코니아 입자 크기의 분포로 측정될 수 있다. 따라서, 실질적으로 균질한 결정립 미세구조를 갖는 내화물은, 결정립 크기에서 약 10% 미만의 변화, 약 5% 미만의 변화, 약 3% 미만의 변화, 약 2% 미만의 변화, 또는 약 1% 미만의 변화와 같이, 주어진 치수 전체에 걸쳐 결정립 크기에서 변화가 거의없거나 또는 없을 수 있다.

[0048] 물질의 중심에서 더 큰 결정립 및 표면에서 더 작은 결정립을 포함할 수 있는, 퓨즈 캐스트 내화물과 비교하여, 여기에 개시된 소결된 내화물은, 결정립 크기가 주어진 치수 (예를 들어, 두께, 길이, 폭, 등)에 따라 물질 전체에 걸쳐 변하지 않거나 또는 실질적으로 변하지 않는, 실질적인 균질성을 나타낼 수 있다. 어떤 구체 예에서, 내화물의 표면에 위치한 벌크 지르코니아 결정립 크기 (예를 들어, 주어진 위치에서 다수의 지르코니아 결정립, 예를 들어, 5, 10, 20, 50 또는 100 결정립에 대해 취한 평균)는, 내화물의 중심 영역에 위치한 벌크 지르코니아 결정립 크기와 실질적으로 동일할 수 있다. 예를 들어, 벌크 지르코니아 결정립 크기 값은, 서로 약 10% 이내, 약 5% 이내, 약 3% 이내, 약 2% 이내, 또는 약 1% 이내일 수 있다. 부가적인 구체 예에 따르면, 물질의 표면에 위치한 벌크 지르코니아 결정립 크기는, 내화물의 약 10%, 20%, 30%, 40%, 또는 50%의 깊이에 위치한 벌크 지르코니아 결정립 크기와 실질적으로 동일할 수 있다.

[0049] 여기에 개시된 방법 및 소결된 내화물은, 종래의 기술 방법 및 퓨즈 캐스트 내화물보다 하나 이상의 장점을 제공할 수 있다. 어떤 구체 예에서, 여기에 개시된 바와 같은 소결된 내화물은, 예를 들어, 부식 속도, 비중, 다공도, 전기 저항률, 및/또는 열전도도의 관점에서, 퓨즈 캐스트 지르코니아의 것과 비슷한 특성을 가질 수 있는 반면에, 또한 퓨즈 캐스트 지르코니아에 의해 제공되지 않는 다양한 장점을 제공한다. 예를 들어, 소결된 지르코니아는 더 균일한 결정립 크기 분포 및/또는 더 미세한 결정립 크기를 가질 수 있으며, 이는 퓨즈 캐스트 지르코니아와 비교하여 더 낮은 결합률 및/또는 제품 수율 손실을 결과할 수 있다.

[0050] 부가적으로, 물질에 환원된 종의 존재로 인해 회색이 될 수 있는, 퓨즈 캐스팅 지르코니아와 달리, 소결된 지르코니아는 물질이 밝은-갈색의 크림이 되도록 완전히 또는 실질적으로 산화될 수 있다. 따라서, 퓨즈 캐스트 지르코니아는 용기에 설치한 후에 초기 기간 (예를 들어, 두 달) 동안 색상 및 산화 상태가 변화될 수 있는 반면, 소결된 지르코니아는 완전히 산화된 상태를 달성하기 위해 추가 반응할 필요가 없을 수 있고, 이에 의해 잠재적으로 용기를 가열하는 사이클 시간을 단축시킨다. 게다가, 본 개시에 따른 결합된 내화물을 제조하기 위한 방법은, 퓨즈 캐스트 지르코니아를 제조하는 방법과 비교하여 비용-효율성이 높고 및/또는 복잡성이 적을 수 있다. 물론, 여기에 개시된 방법 및 물질이 상기 장점들 중 하나 이상을 갖지 않을 수 있지만, 첨부된 청구항의 범주 내에 속하는 것으로 의도되는 것으로 이해되어야 한다.

[0051] 다양한 개시된 구체 예는 그 특정 구체 예와 관련하여 기재된 특정 특색, 요소 또는 단계를 포함할 수 있는 것으로 인정될 것이다. 또한, 비록 하나의 특정 구체 예와 관련하여 기재되지만, 특정한 특색, 요소 또는 단계는, 다양한 비-예시된 조합 또는 치환에서 대체 구체 예와 상호교환되거나 결합될 수 있는 것으로 인정될 것이다.

[0052] 또한, 여기에 사용된 바와 같은, "단수" 및 "복수"는 특별히 구분없이 사용되며, 별도의 언급이 없는 한, "단수" 및 "복수" 모두 "적어도 하나" 또는 "하나 이상"을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 따라서, 예를 들어, "전구체"에 대한 언급은, 별도로 명시되지 않는 한, 둘 이상의 전구체를 갖는 실시 예를 포함한다.

[0053] 범위는 여기에서 "약" 하나의 특정 값으로부터 및/또는 "약" 다른 특정 값까지 표시될 수 있다. 그러한 범위가 표시된 경우, 실시 예는 하나의 특정 값으로부터 및/또는 다른 특정 값까지를 포함한다. 유사하게, 값이, 선행사 "약"의 사용하여, 근사치로 표시된 경우, 특정 값은 또 다른 관점을 형성하는 것으로 이해될 것이다. 각각의 범위의 말단은 다른 말단과 관련하여 및 다른 말단과 독립적으로 모두 중요한 것으로 더욱 이해될 것이다.

[0054] 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "실질적인", "실질적으로" 및 이들의 변형은, 서술된 특색이 값 또는 설명과 동일하거나 또는 거의 동일하다는 것을 나타내기 위한 것이다. 게다가, "실질적으로 유사한"은 둘 개의 값이 동일하거나 거의 동일하다는 것을 나타내는 것으로 의도된다. 몇몇 구체 예에서, "실질적으로 유사한"은, 서로의 약 5% 이내 또는 서로 약 2% 이내와 같이, 서로의 약 10% 이내의 값을 나타낼 수 있다.

[0055] 별도로 명시되지 않는 한, 여기에 서술된 임의의 방법은, 그 단계가 특정 순서로 수행되는 것을 요구하는 것으로 해석되지 않는다. 따라서, 방법 청구항이 그 단계들에 뒤따라야 할 순서를 실제로 언급하지 않거나 또는 단계들이 특정 순서로 제한되는 것으로 청구항들 또는 상세한 설명들에서 별도로 구체적으로 명시하지 않는 경우,

임의의 특정 순서로 간주되는 것으로 의도되지 않는다.

[0056] 특정 구체 예의 다양한 특색, 요소 또는 단계가 전환 문구 "포함하는"을 사용하여 개시될 수 있는 경우, 이는 "이루어지는" 또는 "필수적으로 이루어지는"이라는 전환 문구를 사용하여 기재될 수 있는 선택적 구체 예가 함축되어 있는 것으로 이해될 것이다. 따라서, 예를 들어, A+B+C를 포함하는 시스템에 대하여 함축된 선택적인 구체 예는, 시스템이 A+B+C로 이루어진 구체 예 및 시스템이 A+B+C로 실질적으로 이루어진 구체 예를 포함한다.

[0057] 다양한 변형 및 변화가 본 개시의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 본 개시에 대해 이루어질 수 있음은 당업자에게 명백할 것이다. 본 개시의 사상 및 물질을 혼입하는 개시된 구체 예의 변경 조합, 서브-조합 및 변화가 당업자에게 발생할 수 있으므로, 본 개시는 첨부된 청구 범위 및 그 균등물의 범주 내에 있는 모든 것을 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

[0058] 하기 실시 예들은 청구 범위에 의해 정의된 본 발명의 범주를, 오직 예시하는 것이지, 한정하는 것으로 의도되지 않는다.

[0059] 실시 예

[0060] 내화물

[0061] 지르코니아 내화물은 하기 표 2에 열거된 전구체 조성물을 하기 프로토콜에 따라 혼합시켜 제조된다. 탈이온(DI) 수 (11.5 중량% 부가물) 및 알루미늄은 보울에 첨가되고 및 10분 동안 혼합되어 슬러리를 형성한다. 산화붕소는 슬러리에 첨가된 다음, 부가적인 10분의 혼합이 수반된다. 실리카 수트는 슬러리에 첨가된 다음, 부가적인 10분의 혼합이 수반된다. 질산 (DI 수로 희석된 50:50 HNO<sub>3</sub>)은 대략 3.5로 슬러리의 pH를 맞추기 위해 첨가된다. 지르코니아는 지르코니아가 균일하게 분포될 때까지 연속적인 혼합과 함께 슬러리에 첨가된다. 배치 조성물은 약간 끈적거리는 것으로 관찰되고, 이는 혼합물 내에 수화된 알루미늄 및 미세 실리카 수트의 존재에 기인한 것일 수 있다.

**표 2**

전구체 물질

[0062]

전구체 물질	조성물								
	SAB-100	SAB-101	SAB-102	SAB-103	SAB-104	SAB-105	SAB-106	SAB-107	SAB-108
	물질 wt.%	물질 wt.%	물질 wt.%	물질 wt.%	물질 wt.%	물질 wt.%	물질 wt.%	물질 wt.%	물질 wt.%
지르코늄(IV) 산화물	94.02	94.19	93.74	93.82	93.31	93.04	92.57	93.57	93.14
실리카 (윌밍턴으로부터 수트); 흡드 실리카	5.04	5.06	5.04	5.04	5.02	5.00	4.98	5.03	5.01
알루미늄 옥시히드록사이드 (Dispal 14N480, 알루미늄, 베마이트)	0.94	0.41	0.87	0.43	0.92	0.93	0.99	0.44	0.48
산화붕소 (0.9869 B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.00	0.33	0.35	0.70	0.75	1.03	1.47	0.96	1.38
합계	100.00	100	100	100	100	100	100	100	100

[0063] 다른 형상 및 크기의 다양한 생소지는, 상기 배치 조성물로부터 제조되고 및 변화하는 열 스케줄에 따라 소결된다. 표 3은, 상기 전구체 물질 (SAB-100 및 SAB-104)로부터 형성된 몇몇 대표적인 소결된 내화성 조성물뿐만 아니라 부가적인 산화물 (SAB-122-127)로서 다양한 양의 산화칼륨을 포함하는 다른 전구체 조성물을 열거한다.

**표 3**

대표적인 내화물 조성물

[0064]

산화물	중량%							
	SAB-100	SAB-104	SAB-122	SAB-123	SAB-124	SAB-125	SAB-126	SAB-127
ZrO <sub>2</sub>	94.20	93.48	92.00	90.70	86.80	92.60	94.00	92.00
SiO <sub>2</sub>	5.05	5.02	6.50	6.50	11.50	5.50		6.88
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.75	0.74	0.80	1.00	0.55	0.41		0.80

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.75	0.40	0.20	0.60	0.50		0.20
K <sub>2</sub> O			0.40	0.40	0.10	0.05		0.12
합계	100.00	100.00	100.10	98.80	99.55	99.06	100.00	100.00
% 유리질 상	5.80	6.52	8.10	8.10	12.75	6.46	6.00	8.00

[0065] 전-처리

[0066] 조성물 SAB-104의 그린 가압된 바 (Green pressed bars)는 하기 프로토콜에 따라 제조된다. 배치 조성물은 실온으로부터 40-80℃의 오븐에서 건조되어 가압 전에 배치로부터 수분을 제거한다. 건조된 배치 물질은 분말화되고, 및 100 mesh 체로 걸러진다. 다이는 (표면상에 문질러 바른 지르코니아 분말의 얇은 층을 갖는) 알루미늄 트레이 상으로 직접 놓인다. 분말은 알루미늄 트레이 상으로 첨가되고 단-축으로 가압된다. 그린 바의 전-처리는 다양한 온도 (400℃, 600℃, 800℃, 1000℃)에서 소성에 의해 수행되고, 및 이들 샘플의 파괴 계수 (MOR)는 도 6에 예시된 웨이블 확률 플롯 (probability plot)에서 도표화된다. 전-처리 없는 생소지는 약 80psi의 MOR을 나타내는 반면, MOR은 전-처리 온도의 함수에 따라 상승하여, 1000℃로 전-처리에 대해 약 3120 psi 만큼 높게 도달한다.

[0067] 내식성

[0068] 지르코니아 내화물의 내식성은 하기 시험 프로토콜에 따라 시험되며, 상기 프로토콜당 생산된 결합된 샘플 및 상업적으로 활용 가능한 퓨즈 캐스트 지르코니아 샘플을 포함한다. 정적 부식 시험에 대한 실험장치는 도 7a에 예시된다. 각 내화성 샘플 (RS)은 300 그릿으로 분쇄되고, 백금 도가니 (PC) (200 cc) 위를 덮은 백금 핀 (PP) 및 퓨즈 지르코니아 칼라 (collar) (ZC)와 함께 매달린다. 도가니 및 내화성 샘플은 가열로에 개별적으로 놓이고, 및 100℃/hr의 램프 속도에서 1660℃로 예열된다. 500 g의 유리 컬릿 (cullet)은 유리를 사전-용융시키기 위해 도가니 내부에 놓인다. Corning EAGLE XG<sup>®</sup>을 포함하는, 세 개의 다른 유리 타입은 시험된다. 충분한 함침 시간 후에, 내화성 샘플은 도가니의 중심에 놓이고, 3일 동안 온도에서 함침하도록 허용된다. 동적 부식 시험은 유사한 방식이지만, 도가니에 매달린 4개의 샘플로, 및 일정한 회전으로 수행되어, 흐름을 모의실험하기 위해 용융 유리를 통해 내화성 샘플을 이동시킨다.

[0069] 도 7b는 시험 전 및 후에 내화성 샘플에 대한 마모 프로파일을 예시한다. 함침 기간 후, 이전 막대-형상 샘플은 샘플을 따라 다양한 지점에서 닳아진다. 유리 라인 (GL) (또는 용융 라인 (ML))에서 및 하프 다운 (half down: DH) 마크에서 마모는 각 샘플에 대해 분석된다. 마모는 또한 샘플 팁 (T)에서도 발생할 수 있지만, 측정되지 않는다. 정적 부식 시험 결과는 표 4에 나타낸다. EAGLE XG<sup>®</sup> 유리를 사용하여 3일 동안 1700℃에서 수행된 정적 부식 시험은 표 5에 나타낸다. 부가적인 정적 및 동적 부식 시험 결과는 표 6에 나타낸다.

**표 4**

정적 내식성

[0070]

온도	유리	물질	시간 (days)	총 손실		부식률	
				ML (mm)	HD (mm)	ML (mm/day)	HD (mm/day)
1662℃	Eagle XG	소결된 Zr	3	-0.52	-0.57	-0.17	-0.19
		소결된 Zr		-1.11	-0.87	-0.37	-0.29
		Scimos CZ		-1.19	-0.81	-0.40	-0.27
		Scimos CZ		-1.27	-0.69	-0.42	-0.23
		압출된 Zr		-1.01	-0.55	-0.37	-0.18
1666℃	2316	압출된 Zr	3	-1.41	-0.34	-0.47	-0.11
		소결된 Zr		-1.03	-0.35	-0.34	-0.12
		압출된 Zr		-1.74	-0.14	-0.58	-0.05
1715℃	2319	소결된 Zr	3	-0.64	0.05	-0.21	0.02
		소결된 Zr		-1.07	0.05	-0.36	0.02
		압출된 Zr		-0.38	0.25	-0.13	0.08

**표 5**

[0071]

정적 내식성

	내화물 (주해)	조성물 코드	램프 속도 (°C/hr)	ML (mm/day)	HD (mm/day)
표준 조성물 SAB-104	크기 (0.75'x0.75"x5")	SAB-104	>100	0.7	0.36
	크기 (0.75'x0.75"x5")	SAB-104-R	>100	0.64	0.38
	크기 (0.75'x0.75"x5")	SAB-104-25C	25	0.62	0.37
	블록의 벌크 중심	SAB-104-bulk	>100	0.66	0.39
	SCIMOS CZ	SCIMOS CZ	N/A	0.68±0.16	0.42±0.12
유리질 상 wt% 변화	Std 6.5 wt% 유리	SAB-104	>100	0.7	0.36
	7.5 wt% 유리	SAB-120-100	>100	0.67	0.38
	10 wt% 유리	SAB-121-110	>100	0.77	0.41
	SCIMOS CZ	SCIMOS CZ	N/A	0.68±0.16	0.42±0.12
단축 가압 압력	Std 6.5 wt% 유리	SAB-104	>100	0.7	0.36
	Std (0 psi)	434-104-0	>100	0.72	0.39
	Std (700 psi)	434-104-700	>100	0.75	0.40
	Std (15000 psi)	434-104-15000	>100	0.71	0.39
	SCIMOS CZ	SCIMOS CZ	N/A	0.68±0.16	0.42±0.12
붕소 함량	Std 6.5 wt% 유리	SAB-104	>100	0.7	0.36
	저 붕소	SAB-102	>100	0.81	0.54
	첨가된 붕소 없음	SAB-100-25C	25	0.6	0.35
	SCIMOS CZ	SCIMOS CZ	N/A	0.68±0.16	0.42±0.12
대체 지르코니아 공급원	지르코. 미세입자 Zr	SAB-104	>100	0.7	0.36
	CS-10	CS10-SAB-304	>100	0.62	0.37
	대체-Saint Gobain	CC10-SAB-204	>100	0.61	0.38
	SCIMOS CZ	SCIMOS CZ	N/A	0.68±0.16	0.42±0.12
알칼리 첨가물	Std 6.5 wt% 유리	SAB-104	>100	0.7	0.36
	0.1 wt% K <sub>2</sub> O	SAB-124-R	>100	시행되지 않음	시행되지 않음
	0.1 wt% K <sub>2</sub> O			0.64	0.35
	0.12 wt% K <sub>2</sub> O	SAB-124-25C	25	0.62	0.34
	0.12 wt% K <sub>2</sub> O	SAB-127-R	>100	0.61	0.35
	0.12 wt% K <sub>2</sub> O	SAB-127-25C	25	0.75	0.41
	0.4 wt% K <sub>2</sub> O	SAB-123-R	>100	0.71	0.56
	0.4 wt% K <sub>2</sub> O	SAB-123-25C	25	0.68±0.16	0.42±0.12
	SCIMOS CZ	SCIMOS CZ	N/A		

표 6

정적 및 동적 내식성

[0072]

내화물	시험	유리	온도 (°C)	RPM	ML (mm/day) ±0.05 mm/day	HD (mm/day) ±0.05 mm/day
101	정적	EAGLE XG	1662	N/A	-0.43	-0.24
104	정적	EAGLE XG	1662	N/A	-0.43	-0.20
112	정적	EAGLE XG	1662	N/A	-0.42	-0.21
117	정적	EAGLE XG	1662	N/A	--	--
118	정적	EAGLE XG	1662	N/A	-0.40	-0.22
119	정적	EAGLE XG	1662	N/A	-0.43	-0.21
295	정적	EAGLE XG	1662	N/A	--	--
296	정적	EAGLE XG	1662	N/A	--	--
CZ	정적	EAGLE XG	1662	N/A	-0.38	-0.18
CZ	정적	EAGLE XG	1662	N/A	-0.34	-0.22
CZ	정적	EAGLE XG	1662	N/A	-0.41	-0.25
104	정적	2318	1666	N/A	-0.65	-0.17
CZ	정적	2318	1666	N/A	-0.64	-0.19
104	정적	2319	1715	N/A	-0.45	-0.15

CZ	정적	2319	1715	N/A	-0.48	-0.16
104	동적	EAGLE XG	1625	1.2	-0.27	-0.27
117	동적	EAGLE XG	1625	1.2	-0.30	-0.33
119	동적	EAGLE XG	1625	1.2	-0.24	-0.27
CZ	동적	EAGLE XG	1625	1.2	-0.26	-0.30

[0073] --는 샘플이 시험 조건을 견디지 못했음을 나타낸다.

[0074] † ML 및 HD 부식 속도에 대한 STD는 ~0.03 mm/day이다 (±0.05 mm/day에서 추정된 오차)

[0075] 표 4 내지 표 6에서 알 수 있는 바와 같이, 여기에 기재된 바와 같이 제조된 소결된 지르코니아 내화물은, Saint-Gobain 유래의 비교 퓨즈 캐스트 샘플 Scimos CZ와 비교하여 동등하거나 또는 약간 더 우수한, 정적 및 동적 내식성을 나타냈다.

[0076] 전기 저항률

[0077] 치수 1.25" x 1.25" x 2.25"를 갖는 결합된 지르코니아 내화성 샘플 블록 (SAB-104, SAB-123, SAB-127)은, 4 와이어 60Hz a/c 열선 기술을 사용하여 1500°C 및 1600°C에서 전기 저항률에 대해 측정된다. 이 시험에 대한 결과는, (1540°C에서 CZ 및 MCZ에 대한 값으로부터 추정되고, 및 결합된 지르코니아 샘플에 대해 1500°C와 1600°C 데이터 점들 사이에서 보간한) Saint-Gobain 유래의 퓨즈 캐스트 지르코니아 제품인 Scimos CZ 및 MCZ의 과거 값과 함께, 하기 표 7에 나타낸다. 그 결과는 결합된 지르코니아 샘플이 비교 퓨즈 캐스트 지르코니아 샘플과 비슷한 전기 저항률을 갖는 것을 입증한다.

**표 7**

전기 저항률

[0078]

내화물	1500°C	1540°C	1600°C
SCIMOS CZ		129*	
SCIMOS MCZ		174*	
SAB-104	139	121**	94
SAB-123	164	140**	105
SAB-122	132	116**	92

[0079] \* 과거 데이터

[0080] \*\* 1500°C 및 1600°C 사이에 보간된 데이터

[0081] 부가적인 시험

[0082] SB-104의 가압된 생소지는 표 1에 서술된 스케줄에 따라 소결된다. 본 발명의 결합된 지르코니아 내화물의 성능은, Saint-Gobain 유래의 상업적인 퓨즈 캐스트 지르코니아 제품인, Scimos CZ에 대해 평가되고 및 비교된다. 측정된 특성은 스톤닝, 비중, 다공도, 파괴 계수 (MOR), 열전도도, 열 충격, 및 예측 비용을 포함한다. 이들 시험 결과의 요약은 하기 표 8에 나타낸다.

**표 8**

결합된 지르코니아 내화물 특성

[0083]

특성	Scimos CZ와 비교
스토닝 (Stoning)	개선됨 CZ의 경우 200-500µm에 비해 10-20µm의 결합
비중	비슷함 CZ의 경우 5.3에 비해 5.25
다공도	비슷함 CZ의 경우 0.1에 비해 <0.01%
MOR	비슷함 CZ의 경우 90MPa에 비해 93MPa

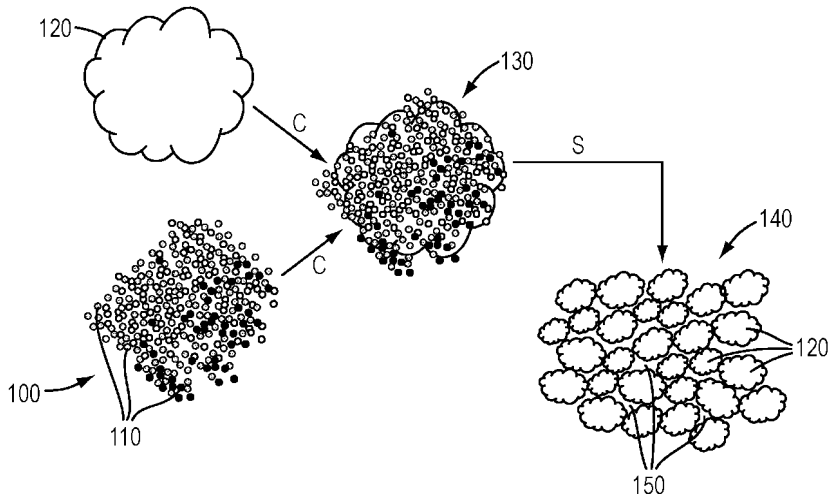
열 전도도 (800℃)	비슷함 2.7 W/mk에 비해 2.5 W/mk
열 충격 (1600-700℃)	약간 열등
비용 모델링 (Cost Modeling)	개선됨 결합: 25% 비용 우위 (30% 물질 손실; 16% 수율 손실) CZ: 10% 비용 우위 (45% 물질 손실; 60% 수율 손실)

[0084] 결론

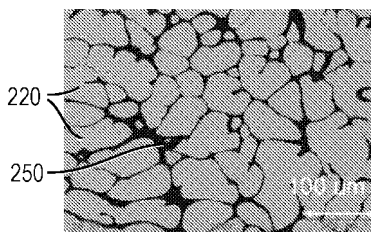
[0085] 상기 표 3 내지 7에 나타낸 데이터는, 본 개시에 따라 제조된 본 발명의 결합된 지르코니아 내화물이 종래 기술의 퓨즈 캐스트 지르코니아 제품보다, 우수하지 않더라도, 비슷하게 수행되는 것을 입증한다. 따라서, 결합된 지르코니아 내화물은 성능 요구조건을 충족시키면서, 또한 다수의 부가적인 이점을 제공한다. 예를 들어, 결합된 지르코니아 물질은, 더 미세한 미세구조로 인하여 결함률 (스토닝)이 더 낮을 수 있고, 더 균일한 미세구조를 가질 수 있으며, 더 비용 효율적일 수 있고, 이미 산화된 상태로 인해 시동 시간 (start-up time)을 감소할 수 있으며, 및 공정 요구조건을 충족시키기 위해 필요한 만큼 쉽게 조율될 수 있다.

**도면**

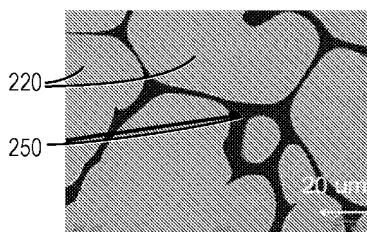
**도면1**



**도면2**

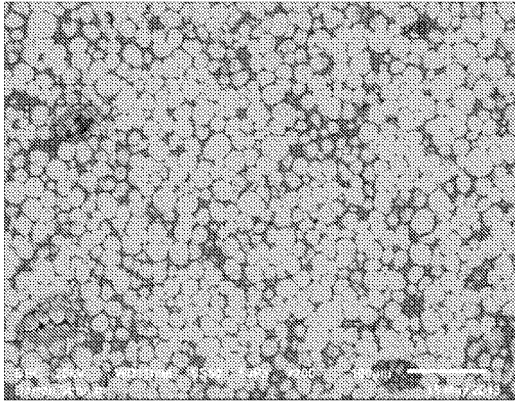


도 2a

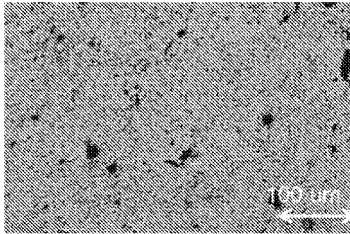


도 2b

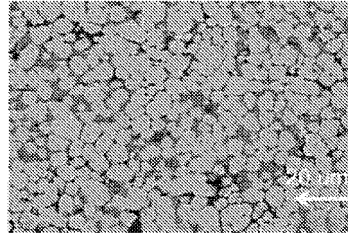
도면3



도면4

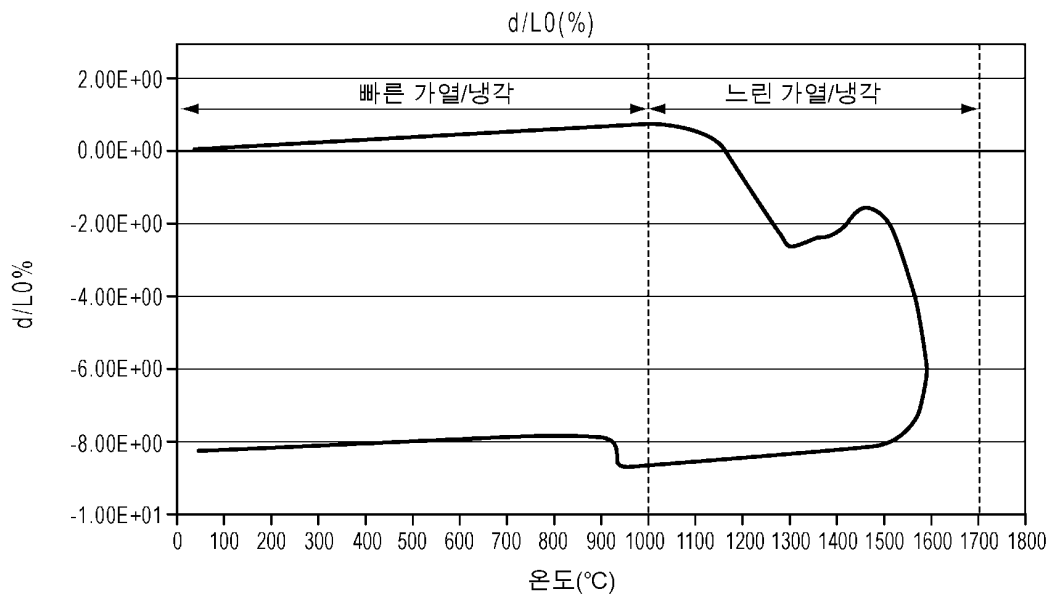


도 4a



도 4b

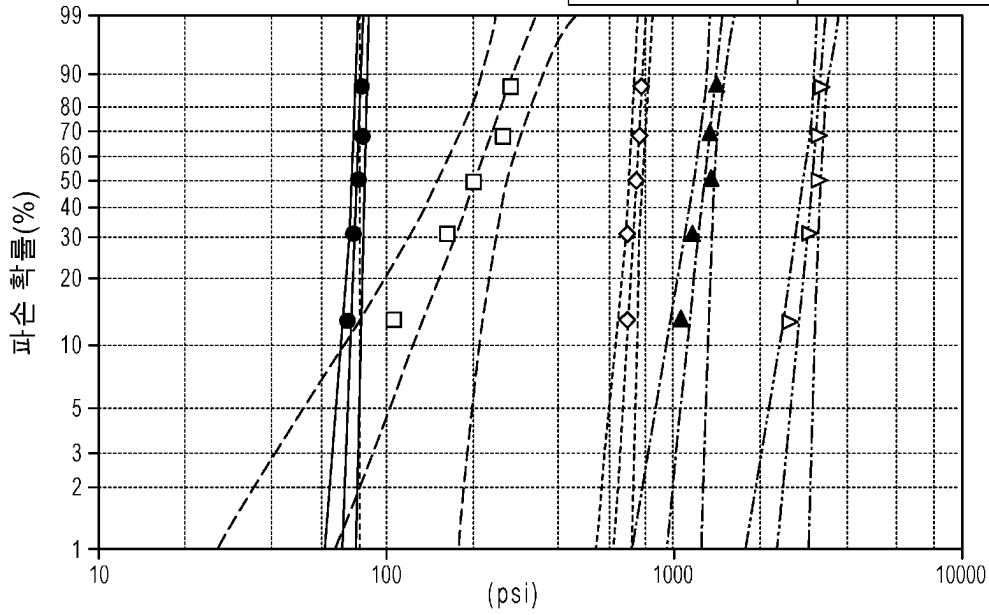
도면5



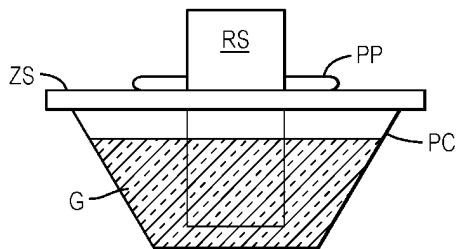
도면6

SAB-104의 확률 플롯  
웨이블 - 9-5% CI (MOR)

변수	m	So	N
● Green	33.54	80.36	5
□ 400°C	3.869	222.2	5
◇ 600°C	24.20	757.6	5
▲ 800°C	13.48	1332	5
▷ 1000°C	15.47	3124	5



도면7a



도면7b

