

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

C04B 35/66

F27D 1/00

B22D 41/02

(45) 공고일자 2000년02월01일

(11) 등록번호 10-0241129

(24) 등록일자 1999년11월01일

(21) 출원번호	10-1995-0702513	(65) 공개번호	특1995-0704210
(22) 출원일자	1995년06월19일	(43) 공개일자	1995년11월17일
번역문제출일자	1995년06월19일		
(86) 국제출원번호	PCT/GB 93/002451	(87) 국제공개번호	WO 94/14727
(86) 국제출원일자	1993년11월29일	(87) 국제공개일자	1994년07월07일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴		
	국내특허 : 오스트레일리아 브라질 일본 대한민국 미국		

(30) 우선권주장 9226662.6 1992년12월22일 영국(GB)

(73) 특허권자 호세코 인터내쇼날 리미티드 알렉산더 피 반 위크
영국 월트셔 에스엔3 1알이 스윈던 파이퍼스 웨이 버아마 캐스틀하우스(72) 발명자
겔트 트링글
독일연방공화국 46325 볼肯 그뤼스아우어 슈트라쎄 11
만후레드 폐셀
독일연방공화국 46414 레데 암 후닝 36
빈센트 에드워드 멜로우스
독일연방공화국 46325 볼肯 로젠후트라쎄 50
라인할트 슈퇴첼
독일연방공화국 46325 볼肯 노넨펜트바이데 20

(74) 대리인 김태원

심사관 : 반용병**(54) 내화물 조성물****요약**

노들이나, 래들, 텐디쉬 또는 론더와 같은 야금용 용기를 위한 라이닝을 생산하기 위하여 사용하기에 적합하며, 대체로 건조하고, 자기 경화하는, 열적으로 활성화된 내화물 조성물들은 미립자의 내화물재료, 결합된 화학적 또는 물리적 결합수를 가지며 소디움 실리케이트 펜타하이드레이트 또는 3염기의 소디움 포스페이트 도데카 하이드레이트와 같은 무기점결제 그리고 이 무기점결제와 발열적으로 반응할 알미늄과 같은 원소 또는 화합물을 포함한다. 이 조성물은 역시 너무 빠른 발열반응을 억제하기 위하여 광물유 또는 채소유와 같은 억제제를 포함할 수 있다.

영세서

[발명의 명칭]

내화물 조성물

[발명의 상세한 설명]

이 발명은 예를들면 노 혹은 래들, 텐디쉬 또는 론더(Iaunders)와 같은 야금용기를 위한 라이닝들과 같은 내화성 물품을 생산하기 위하여 건조상태에서 사용되는 내화물 조성물에 관한 것이다.

내화물 제품들은 이들이 특별한 용도를 위하여 예비 성형된 물품이든가 또는 노 또는 야금용기용의 라이닝이든가간에 통상적으로 수용액 슬러리 또는 몰딩 가능한 또는 캐스터블 재료의 형상으로된 젖은 내화물 조성물을 사용하여 램핑, 흙손질 작업, 분무작업 또는 주조작업과 같은 방법에 의하여 통상적으로 생산된다. 그러한 방법들은 이들이 초기의 도포 또는 성형공정과는 별도로 이들은 건조단계와 그리고 자주 추가적으로 하소단계 또는 소결단계를 필요로 한다. 또한 도포를 위하여 적정상태의 조성을 유지할 필요가 있으며, 이것은 고제재료들이 침전하려는 경향이 있으므로 문제가 될 수 있다. 이 방법들중 어떤것은 예를들면 분무의 경우 사용중에 막힐수도 있는 비교적 복잡한 설비를 필요로 하며 그리고 모든 습식 방법들은 도포에 적당한 형태로된 조성물을 생산하기 위하여 현장에서의 물공급을 필요로 한다.

그러므로 성형이나 도포후에 열에 의하여 고정되거나 경화될 수 있는 실질적으로 건조한 내화물 조성의 사용을 포함하는 또다른 방법이 제안되어왔다.

유럽 특허출원 공고번호 제0064863호는 적어도 70중량%의 내화물 집합체, 적어도 0.5중량%의 열경화성 수지, 0.5중량%로부터 10중량%까지의 무기점결제 그리고 선택적으로 약 0.5중량%로부터 10중량%까지의 무기 수화물(inorganic hydrate)을 포함하는 대체로 건조한 입자화된 혼합물을 사용하는 야금용기 내에서 모노리틱 내화물층(monolithic refractory layer)을 적용하는 방법을 기술하고 있다.

국제 특허 출원공고 No. WO 92/09 542호는 노 또는 다른 고온용기내에서 존재하는 내화물 라이닝의 보수나 또는 새로운 내화물 라이닝의 제조를 위하여 사용된 열적으로 활성화된 건조한 내화물 조성을 기술하고 있다. 상기 조성은 약 35중량%로부터 약 85중량%까지의 내화물 집합체와 그리고 수분이 전체 조성의 약 7중량%로부터 약 35중량%까지로 구성된, 결정수 형태로 화학적으로 결합된 그러한 수분의 약 5몰로부터 약 9몰까지를 포함하는 수화된 재료의 약 15중량%로부터 약 50중량%까지로 구성될 수가 있다.

수화된 재료는 조성물이 라이닝될 또는 수리될 고온의 표면에 도포될때 그 조성물의 자체 유동성을 야기시키기 위하여 그 안에 포함된 화학적으로 결합된 수분의 양과 관련하여 조성물에게 수분을 제공하기에 충분한 양으로 존재하여진다.

이 조성물이 무기점결제와 발열적으로 반응할 원소 또는 화합물을 역시 포함한다면 화학적으로 또는 물리적으로 결합된 수분을 가지는 무기점결제를 포함하는 건조한 내화물 조성물의 효과는 개선되어 질 수 있음이 이제는 발견되었다.

이 발명에 의하면 미립자자의 내화물재료; 점결제와 결합된 화학적 또는 물리적인 결합수를 가지는 무기점결제; 그리고 무기점결제와 발열적으로 반응할 원소 또는 화합물을 포함하는 대체로 건조하고, 자기경화성의, 열적으로 활성화된 내화물 조성물이 제공된다.

바람직하게는 약 70중량%로부터 95중량%까지의 조성으로 되어 있는 입자화된 내화물 재료는 예를들면 실리카, 질콘, 실리콘카아바이드, 알루미나(코런덤), 마그네시아(하소된 마그네사이트), 하소된 도로마이트, 크롬 마그네사이트, 오리빈, 포스테라이트, 유라이트, 키아나이트, 앤다루사이트, 샤롯트, 카아본 또는 크로마이트, 또는 이들 재료의 2 또는 그 이상의 혼합물일 수가 있다.

이 조성물은 원하여진다면 경화된(cured)조성물의 밀도를 감소시키기 위하여 역시 팽창된 퍼어라이트, 팽창된 버미큐라이트, 규조토 또는 후라이 애쉬 후로터(fly ash floaters)일수가 있다.

결합된 화학 결합수를 가지는 적합한 무기 점결제의 예들은 실리케이트류, 카아보네이트류, 셀페이트류, 나이트레이트류, 보레이트류 또는 포스페이트류와 같은 결정질의 수화된 염이다. 이 염들은 소디움 메타실리케이트 펜타하이드레이트, 소디움 메타실리케이트 노나하이드레이트, 알루미늄 셀페이트 옥타데카하이드레이트, 마그네슘셀페이트 햄타하이드레이트, 소디움 테트라보모레이트 데카하이드레이트, 마그네슘 카아보네이트 트리하이드레이트, 마그네슘 나이트레이트 헥사하이드레이트, 알루미늄 포타슘 셀페이트 도데카하이드레이트, 알루미늄 소디움 셀페이트 도데카하이드레이트 및 염기의 소디움 포스페이트 도데카하이드레이트를 포함한다. 소디움 실리케이트 퍼어타 하이드레이트 및 3염기의 소디움 포스페이트 도데카하이드레이트가 선호된다. 결합된 물리적 결합수를 가지는 적당한 무기점결제들의 예들은 미시적으로 캡슐에 들어가 있는 소디움 실리케이트 용액(워터 그拉斯)과 미시적으로 캡슐에 들어가 있는 수용액의 알루미늄 오르토포스페이트 용액이다. 통상적으로(화학적으로 또는 물리적으로 결합된 수분을 포함하고 있는) 무기점결제는 내화물 조성물의 약 1중량%로부터 약 15중량%까지를 구성할 것이다.

무기점결제와 발열적으로 반응할 원소 또는 화합물은 예를들면 훼로 실리콘, 칼슘 옥사이드, 마그네슘 옥사이드, 알미늄 또는 시멘트일 수가 있으며 그리고 통상적으로 내화물 조성물의 약 1중량%로부터 약 15중량%까지를 구성할 것이다. 알루미늄이 선호되며 그리고 분말로서 또는 박막의 작은 입자들로써 사용되어 질 수 있다.

무기점결제와 그리고 이 점결제와 발열적으로 반응할 원소 또는 화합물 사이의 너무 이른 반응을 방지하기 위하여 조성물 내에 예를들면 광물유 또는 채소유와 같은 억제제를 포함하는 것이 바람직할 수가 있다. 사용될때에 이 억제제는 통상적으로 내화물 조성물의 약 0.1중량%로부터 약 5중량%까지를 구성할 것이다.

이 발명의 대체로 건조한 내화물 조성물들은 개별적인 성분들을 서로 철저히 혼합하는 것에 의하여 준비되어질 수 있다.

상기 조성물은 예를들면 적당한 몰드를 상기 조성물로 채우는 것에 의하여, 혹은 야금용기안에 라이닝을 제조하는 경우에 라이닝될 표면과 적당한 포오머(former)의 사이의 공간을 상기 조성물로 채우는 것에 의하여 그리고 다음에 무기점결제와 이 점결제와 발열적으로 반응하는 원소 또는 화합물 사이의 경화 반응을 시작하게 하기 위하여 상기 조성물을 국부적으로 가열하는 그러한 여러가지 방법들에 의하여 내화물 품들을 생산하기 위하여 사용될 수 있다. 상기 조성물의 국부적 가열은 적어도 국부적으로 가열된 몰드, 포오머 또는 용기를 사용하는 것에 의하여 또는 예를들면 개스토오치에 의하여 상기 조성물의 부분에 열을 가하는 것에 의하여 이루어질 수 있다.

이 발명의 내화물 조성물들은 다양한 도포를 위하여 그리고 특히 노들을 위한 또는 래들, 턴디쉬, 론더(launders) 또는 알미늄의 용융작업에서 사용된 풋트셀(pot cells)과 같은 야금용기를 위한 전면에 붙이는 또는 후면에 붙이는 라이닝을 제조하기 위하여 그리고 내화물의 형상체를 생산하기 위하여 쉽게 사용될 수 있는 대체로 건조한 유동성의 분말들이다. 이 조성물들은 형상체들, 라이닝들이 비교적 신속하게 사용하기 위해 준비되도록 비교적 짧은 경화시간을 가지며 그리고 이들은 경량의, 높은 단열성의 물품을 생산하기 위하여 성형되어질 수 있다.

다음의 예들이 이 발명을 설명하기 위하여 사용될 것이다.

[예 1]

대체로 건조한, 자기경화하는 열적으로 활성화된 내화물 조성물이 다음에 제시된 비율로 다음의 조성물을 함께 혼합하는 것에 의하여 준비되었다 :

중량 %

샤롯트 (45.6% Al ₂ O ₃ ; 1-3mm)	46.00
샤롯트 (45.6% Al ₂ O ₃ ; 1mm 까지)	22.50
키아나이트 (35 맷쉬 DIN 이하)	9.00
안다루사이트 (0.16mm 까지)	4.50
분무된 알루미늄 분말	3.00
알미늄 포일 분말	10.00
소디움 메타실리케이트 펜타하이드레이트	4.50
오일 (AVILUB RS22)	0.50

상기 조성물은 이 조성물을 판지 튜브들 속으로 램밍해 넣는것에 의하여 그리고 이 램밍된 조성물의 상부에 분센 버어너 화염을 가하는 것에 의하여 경화함으로서 직경이 50mm이고 높이가 50mm인 실린더를 제조하기 위하여 사용되었다. 이 경화된 실린더는 10분후에 판지 튜브로 부터 발취되었다.

약간의 실린더들의 압축강도가 실온에서 측정되었으며 그리고 다른 실린더들은 시간당 400°C의 속도로 1500°C까지 가열되었으며 그리고 다음에 동일한 속도로 실온까지 냉각되었으며 그리고 이들의 압축강도가 측정되었다. 이 측정들은 Kp로 값을 나타내는 게이지가 장착되어진 유압프레스에서 행하여졌다.

이 실린더의 통기성은 주물사 시험코아(cores)의 통기도를 측정하기 위하여 사용된 종류의 GF통기도 시험기를 사용하여 측정되었다.

실린더들의 밀도는 1500°C에로 가열전과 후 양자모두 측정되었으며 그리고 1500°C에로의 가열로 부터 결과하는 체적팽창이 역시 측정되었다.

얻어진 평균결과들이 아래에 열거되었다 : -

통기도 (실온)	650
통기도(1500°C)	460
밀도(실온)	1.20 g/cm ³
밀도(1500°C)	1.25 g/cm ³
체적팽창	8.9%
압축강도(실온)	45 KP
압축강도(1500°C)	292 KP

[예 2]

예 1의 조성물과 유사한 조성물이 지시된 비율로된 다음의 성분들을 혼합하는 것에 의하여 준비되었다 :

중량 %

사못트 (45.6% Al ₂ O ₃ ; 1-3mm)	30.00
샤못트 (45.6% Al ₂ O ₃ ; 1mm까지)	26.00
샤못트 (70.5% Al ₂ O ₃ ; 1mm까지)	20.00
샤못트 (38.8% Al ₂ O ₃ ; 0.25-1mm)	8.00
키아나이트 (35 멧쉬 DIN 이하)	3.35
분무된 알미늄 분말	3.00
알미늄 포일 분말	5.00
소디움 메타실리케이트 펜타하이드레이트	4.50
오일(AVILUB RS22)	0.15

압축강도들이 역시 각각 500°C, 700°C, 1000°C 및 /200°C에로 가열되고 그 다음에 냉각된 실린더들 상에서 측정되었다는 것을 제외하고는 예 1에서 기재된 바와같이 상기 조성물이 사용되고 시험되었다.

얻어진 평균 경과들을 아래에 열거한다.

통기도 (실온)	340
통기도 (1500°C)	330
밀도 (실온)	1.19 g/cm ³
밀도 (1500°C)	1.17 g/cm ³
체적팽창	6.1 %
압축강도 (실온)	114 KP
압축강도 (500°C)	119 KP
압축강도 (700°C)	272 KP
압축강도 (1000°C)	214 KP
압축강도 (1200°C)	400 KP
압축강도 (1500°C)	800 KP

[예 3]

금속 주조레들 라이닝으로서의 사용을 위한 대체로 건조한, 자기경화하는, 열적으로 활성화된 내화물 조성물이 콘크리트 믹서에서 15분동안 1 : 1의 중량비율로 다음의 조성물, A 및 B를 함께 혼합하는 것에 의하여 준비되었다 :

	A	B
	<u>중량 %</u>	<u>중량 %</u>
샤롯트 (45.6% Al ₂ O ₃ ; 1-3mm)	20.0	40.0
샤롯트 (45.6% Al ₂ O ₃ ; 1mm 까지)	20.0	40.0
샤롯트 (70.5% Al ₂ O ₃ ; 1mm 까지)	25.8	10.2
샤롯트 (38.8% Al ₂ O ₃ ; 0.25-1mm)	6.0	-
키아나이트 (35 맷슈 DIN 이하)	6.8	-
소디움 메타실리케이트 펜타하이드레이트	-	9.0
분사된 알미늄 분말	6.0	-
알미늄 포일 분말	5.0	-
오일 (AVILUB RS22)	0.4	0.8

조성물을 혼합한 후에 풀트래들(pot ladle)의 저면위에 램핑되었다. 그 다음에 포머(former)가 래들 내측에 위치하여졌고 그리고 포머와 래들의 내부 표면사이의 공간이 라이닝을 생산하기 위하여 상기 조성물로 채워졌다. 이 조성물은 화염에 의하여 한점에서 국부적으로 가열되고 20분간 자체경화 하도록 허용되었다. 상기 포머는 그 다음에 제거되었으며 성형된 라이닝의 표면은 질론이 기본이된 코팅인 CERAMOL 258로서 코팅되었다.

라이닝 재료의 압축강도는 인발후, 1000°C에로 가열후 그리고 1500°C에로 가열후 바로 예 1에서 기재된 과정을 사용하여 측정되었다.

통기성, 밀도 및 체적 팽창은 역시 예 1에서 기술된 과정을 사용하여 측정되었다.

재료를 통한 열손실의 속도와 1시간 후의 전체의 열손실이 영국 특허 제1018703호에서 기재된 종류의 AMITEC 설비를 사용하여 재료의 경화된 스라브상에서 측정되었다.

다음의 결과들이 얻어졌다 : -

압축강도 (실온)	307 KP
압축강도 (1000°C)	398 KP
압축강도 (1500°C)	792 KP
통기도 (실온)	142
통기도 (1500°C)	198
밀도 (실온)	1.634 g/cm ³
밀도 (1500°C)	1.573 g/cm ³
체적 팽창	3.9%
열손실의 속도	0.6 cal/cm ² ·S
1시간후 열손실	300cal/cm ²

래들들을 라이닝하기 위하여 사용된 종류의 전형적인 내화물 콘크리트는 동일한 설비를 사용하여 측정될 때 $0.8 \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{S}$ 의 등급의 열손실 및 4000 cal/cm^2 의 1시간후 열손실의 속도를 갖는다.

[예 4]

다음의 조성물의 25kg이 콘크리트 믹서에서 15분동안 개별적인 성분들을 함께 혼합하는 것에 의하여 준비되었다 : -

	<u>중량 %</u>
샤롯트 (45.6% Al ₂ O ₃ ; 1-3mm)	31.75
샤롯트 (45.6% Al ₂ O ₃ ; 1mm 까지)	31.75
샤롯트 (70.5% Al ₂ O ₃ ; 1mm 까지)	5.40
후라이 애쉬 후로터(Fly ash floaters)	25.71
소디움 메타실리케이트 펜타하이드레이트	4.76
오일 (AVILUB RS 22)	0.63

분사된 알미늄 분말의 상기 조성물의 중량에 기초한 5.8중량%가 다음에 첨가되고 혼합이 10분동안 계속되었다.

상기 조성물의 약간은 그의 경화된 실온 압축강도와 밀도를 측정하기 위하여 예 1에서 기재된 바와같이 시험되었다. 경화된 조성물은 61 N/cm^2 의 압축강도와 0.9 g/cm^3 의 밀도를 가졌다.

약 25mm 두께의 기초부를 형성하기 위하여 충분한 상기 조성물이 강의 래들의 기초부 위에 놓여졌으며 이 강의 래들은 상기 기초부에서 100mm 간격들에서 그리고 측벽에서 150mm에서 간격이 떼어진 2 내지 3mm 직경의 공기구멍을 가졌다. 강의 래들의 직경보다 더 작은 4cm 직경을 가지는(Foseco사로부터 구득할 수 있는) 예비성형된 INSURAL 래들라이닝이 INSURAL 라이닝과 래들의 측벽사이의 공간을 형성하기 위하여 래들의 기초부위의 조성물상에 깔아 놓았다. 그 다음에 유동이 자유로우며 약간의 다짐(little compaction)이 필요하여진 잔여분의 조성물이 래들의 상부까지의 상기 공간을 채우기 위하여 상기 공간에로 주입되었다. 그다음에 뒷면이 되는 조성물에서의 발열반응을 야기시키기 위하여 래들의 기초부의 외측에 개스토오치가 가하여져졌다. 약 45분후에 반응은 전체의 뒷면부분을 통하여 진행되었으며 그리고 이 조성물은 완전히 경화되었고 그리고 다음에 이 라이닝된 래들은 용융된 알미늄을 받기 위하여 사용되었다.

[예 5]

소디움 메타실리케이트 펜타하이드레이트의 대신에 3염기 소디움포스페이트 도데카하이드레이트를 포함하고 있는 것을 제외하고는 예 4에서 기술된 것과 동일한 조성물이 준비되었고 시험되었다.

경화된 조성물은 $186\text{N}/\text{cm}^2$ 의 압축강도와 $0.86\text{g}/\text{cm}^3$ 의 밀도를 가졌다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

미립자의 내화물재료와: 결합된 화학적 또는 물리적 결합수를 가지는 무기물 점결제와 그리고 상기 무기물 점결제와 발열적으로 반응하는 원소 또는 화합물을 포함하는 대체로 건조하고, 자기경화하며, 열적으로 활성화된 내화물 조성물에 있어서, 이 조성물은 70중량% 내지 95중량%의 미립자의 내화물 재료와, (화학적 또는 물리적인 결합수를 포함하는) 1중량% 내지 15중량%의 무기물 점결제와 그리고 상기 무기물 점결제와 발열적으로 반응할, 1중량% 내지 15중량%의 원소 또는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 내화물 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 미립자의 내화물 재료는 실리카, 질콘, 실리콘 카바이드, 알루미나, 마그네시아, 하소된 도로마이트, 크롬 마그네사이트, 오리빈, 포스테라이트, 유라이트, 키아나이트, 앤다루사이트, 샤롯트, 카본 또는 크로마이트, 또는 이들 재료의 2 또는 그 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 내화물 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 이 조성물은 팽창된 펄라이트, 팽창된 베어큐라이트, 규조토 및 흑라이 애쉬 후로터들로 구성되는 그룹으로부터 선택된 저밀도의 미립자의 내화물 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 결합된 화학적 결합수를 가지는 무기물 점결제는 실리케이트, 카아보네이트, 콜페이트, 나이트레이트, 보오레이트 및 포스페이트로 되어 있는 그룹으로부터 선택된 결정질의 수화된 염인 것을 특징으로 하는 내화물 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 결정질의 수화된 염은 소디움 메타실리케이트 펜타하이드레이트, 소디움 메타실리케이트 노나하이드레이트, 알루미늄 콜페이트 옥타데카하이드레이트, 마그네슘 콜페이트 헵타하이드레이트, 소디움 테트라보레이트 데카하이드레이트, 마그네슘 카보네이트 트리하이드레이트, 마그네슘 나이트레이트 헥사하이드레이트, 알루미늄 포타슘 콜페이트 도데카하이드레이트, 알미늄 쏘디움 콜페이트 도데카하이드레이트 또는 3염기 쏘디움 포스페이트 도데카하이드레이트인 것을 특징으로 하는 내화물 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서, 결합된 물리적 결합수를 가지는 무기점결제는 미세한 캡슐에 들어가 있는 쏘디움 실리케이트 용액 또는 미세한 캡슐에 들어가 있는 알미늄 오르토포스페이트 수용액인 것을 특징으로 하는 내화물 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서, 무기물 점결제와 발열적으로 반응할 원소 또는 화합물은 훼로실리콘, 칼슘옥사이드, 마그네슘 옥사이드, 알루미늄 또는 시멘트인 것을 특징으로 하는 내화물 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 이 조성물은 역시 광물유 또는 식물유를 포함하는 것을 특징으로 하는 내화물 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 광물류 또는 식물유는 약 0.1중량%로부터 약 5중량%까지의 양으로 나타나는 것을 특징으로 하는 내화물 조성물.