



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월15일

(11) 등록번호 10-1577924

(24) 등록일자 2015년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01F 7/38 (2006.01) C01G 23/04 (2006.01)
C04B 35/111 (2006.01) C09K 3/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7017004

(22) 출원일자(국제) 2012년11월23일

심사청구일자 2014년07월16일

(85) 번역문제출일자 2014년06월20일

(65) 공개번호 10-2014-0095570

(43) 공개일자 2014년08월01일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/073471

(87) 국제공개번호 WO 2013/076249

국제공개일자 2013년05월30일

(30) 우선권주장

10 2011 087 147.0 2011년11월25일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

JP평성07233363 A

US4157898 A

(73) 특허권자

센터 포 어브레이시브즈 앤 리프랙토리즈 리서치
엔 디벨롭먼트 씨.에이.알.알.디. 게엠베하
오스트리아 아테-9524 필라흐 제바히 알레 64

(72) 발명자

사호세 세바스티안

오스트리아 아-9500 필라흐 푸르첼러스트라쎄 41

보에르거 안드레아스

오스트리아 9504 필라흐 바름바데 알레 57

크랄 알렉산더

오스트리아 9500 필라흐 에스티. 요하네 호헨스트
라쎄 11디

(74) 대리인

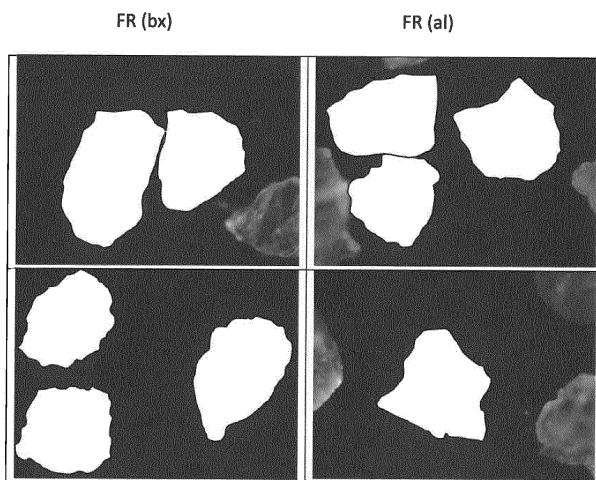
양영준, 완국찬

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 이진홍

(54) 발명의 명칭 소성 알루미나로부터 전기 아크로 내에서 용융된 코런덤을 기초로 하는 티타늄 산화물-함유
알루미늄 산화물 입자 및 그 제조 방법**(57) 요약**

본 발명은 소성 알루미나로부터 전기 아크로 내에서 용융된 코런덤을 기초로 하는 티타늄 산화물-함유 알루미늄 산화물 입자에 관한 것이다. 입자는 > 97.0 중량%의 알루미늄 산화물 함량, 1.3 내지 1.8 중량%의 티타늄 산화물 함량 그리고 0.02 내지 0.1 중량%의 지르코늄 산화물 함량을 갖는다. 알루미늄 산화물 입자는 < 0.8의 산술 평균 밀집도를 갖는다.

대 표 도 - 도2

명세서

청구범위

청구항 1

용융 코伦덤의 총 중량을 기초로 하여

- 97.0 ~ 98.48 중량%의 Al_2O_3 ,

- 0.05 ~ 0.2 중량%의 Fe_2O_3 ,

- 0.1 ~ 0.5 중량%의 SiO_2 ,

- 1.3 ~ 1.8 중량%의 TiO_2 ,

- 0.02 ~ 0.1 중량%의 ZrO_2 ,

- 0.05 ~ 2.0 중량%의 Na_2O 그리고

- < 0.2 중량%의 잔량(CaO , MgO , K_2O)

의 화학 조성을 갖는 소성 알루미나로부터 전기 아크로 내에서 용융된 코伦덤을 기초로 하는 티타늄 산화물-함유 알루미늄 산화물 입자에 있어서,

Na_2O 의 중량%에 대한 Fe_2O_3 , SiO_2 및 ZrO_2 의 중량%의 합계의 비율은 < 10인 것을 특징으로 하는 알루미늄 산화물 입자.

청구항 2

제1항에 있어서, 알루미늄 산화물 입자는 < 0.8의 산술 평균 밀집도를 갖고, 밀집도에 대한 측정치는 영상 분석의 도움으로 결정되고 볼록한 입자 표면(B)에 대한 실제의 입자 표면(A)의 비율로서 정의되는 견고성(S)인, 것을 특징으로 하는 알루미늄 산화물 입자.

청구항 3

알루미나로부터 전기 아크로 내에서 용융된 코伦덤을 기초로 하는 티타늄 산화물-함유 알루미늄 산화물 입자를 제조하는 방법에 있어서,

- 전광 아크로 내에서 철 충전물 및 목탄의 존재 하에서 Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 및 Fe_2O_3 -함유 원료의 혼합물을 용융시키는 단계와,

- 코伦덤으로 구성되는 고체 블록을 얻도록 용융된 혼합물을 냉각시키는 단계와,

- 이러한 방식으로 얻어진 코伦덤 블록을 한정된 입자 크기 분포로 분쇄 및 처리하는 단계를 포함하고,

소량의 불순물을 함유한 원료가

- 97.0 ~ 98.48 중량%의 Al_2O_3 ,

- 0.05 ~ 0.2 중량%의 Fe_2O_3 ,

- 0.1 ~ 0.5 중량%의 SiO_2 ,

- 1.3 ~ 1.8 중량%의 TiO_2 ,

- 0.02 ~ 0.1 중량%의 ZrO_2 ,

- 0.05 - 2.0 중량%의 Na₂O 그리고

- < 0.2 중량%의 잔량(CaO, MgO, K₂O)

의 화학 조성 그리고 < 0.8의 산술 평균 밀집도를 갖는 티타늄 산화물-함유 알루미늄 산화물 입자가 형성되는 양으로 소성 알루미나, 루탈, 일메나이트 및 철광석으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 원료로서 사용되고, 밀집도에 대한 측정치는 영상 분석의 도움으로 결정되고 볼록한 입자 표면(B)에 대한 실제의 입자 표면(A)의 비율로서 정의되는 견고성(S)인,

방법.

청구항 4

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 청구항 1의 전제부의 특징을 포함하는 소성 알루미나로부터 전기 아크로 내에서 용융된 코런덤을 기초로 하는 티타늄 산화물-함유 알루미늄 산화물 입자 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이들의 높은 수준의 경도 그리고 이들의 높은 용접으로 인해, 용융 코런덤은 연마재 및 내화성 재료로서 사용된다. 그 제조는 전기 아크로 내에서 원료를 용융시킴으로써 수행된다. 사용된 원료에 따라, 원료로서 보크사이트를 기초로 하여 환원 용융(reducing melt)의 도움으로써 전기 아크로 내에서 얻어지는 소위 보크사이트 코런덤과 알루미나가 원료로서 사용되고 보크사이트의 알칼리 붕괴(alkaline disintegration)에 의해 화학적으로 생성되는 알루미나 코런덤 사이에 차이가 형성된다.

[0003] 알루미늄 산화물에 추가하여, 자연 발생 보크사이트는 실질적으로 불순물로서 철 산화물, 티타늄 산화물 및 실리콘 산화물을 함유하고, 이들은 전기 아크로 내에서의 환원 용융에서 부분적으로 제거된다. 연마재 및 내화물 산업에서 알려져 있는 통상의 코런덤은 대략 3 중량%의 TiO₂ 부분을 포함하는 방식으로 얻어지고, 반-취성 코런덤(semi-friable corundum)은 대략 1.6 중량%의 TiO₂ 부분을 포함하는 방식으로 얻어진다.

[0004] 티타늄 산화물 함량은 제품의 물리적 특성에 영향을 미친다. 티타늄 산화물-함유 보크사이트 코런덤은 그에 따라 높은 점도를 특징으로 하고, 이것은 후속의 온도 처리에 의해 훨씬 더 상승될 수 있다.

[0005] 티타늄 산화물 함량의 분석은 용융 중에 품질을 제어하는 중요한 방법이다. 보크사이트 코런덤의 제조 중에, 탄소는 TiO₂의 일부분을 어느 정도까지 알루미늄 산화물 내에서 용해 가능한 Ti₂O₃로 환원시킨다.

[0006] 산소의 존재 하에서의 어닐링에 따라, 특성 강청색이 형성되고, 이것은 Ti³⁺/Ti⁴⁺ 상의 형성의 결과이다. 알루미늄 산화물 입자의 점도에 대한 지표인 것으로 간주되는 청색의 형성은 고체 형태로 용해되는 티타늄 산화물 (Ti₂O₃)의 부분에 강력하게 의존한다.

[0007] 제2의 큰 그룹의 용융 코런덤은 소성 알루미나를 기초로 하여 전기 아크로 내에서 제조되는 소위 백색 코런덤이다. 순백색 코런덤에 추가하여, 분홍색 또는 암적색을 각각 갖는 크롬 산화물이 도핑된 코런덤이 또한 알려져 있다.

[0008] 위에서-설명된 종래 기술은 많은 공개물 내에 반영되어 있고, 이를 중 단지 2개의 선택된 예가 아래에서 인용될 것이다.

[0009] 예컨대, 제U.S. 4,157,898호는 0.42 중량% 내지 0.84 중량% 함량의 환원 티타늄 산화물을 포함하는 알루미나를 기초로 하는 용융 알루미늄 산화물 연마재 입자를 기재하고 있다. 제DE 34 08 952 C2는 보크사이트가 금속 알루미늄을 추가함으로써 환원 용융되는 전기 아크로 내에서의 보크사이트의 환원 용융에 의해 코런덤을 제조하는 방법을 기재하고 있다.

[0010] 전기 아크로 내에서의 용융 코런덤의 제조가 이미 100년 넘게 알려져 있다고 하더라도, 방법 및 제품을 더욱 개선하려는 노력이 오늘날 여전히 수행되고, 최근에 원료 비용 및 에너지 비용을 중요한 특징으로 하는 제조 비용의 절감이 근년에 들어 종종 주요 초점이 되고 있다.

[0011] 보크사이트 가격 상승에 비추어, 당업자가 또한 원료를 교체할 때에 실질적으로 변화되지 않는 화학 조성에 따라 상당한 품질 차이가 발생될 것으로 기대할 수 없었기 때문에 지금까지 보크사이트와 알루미나 사이의 상당한 가격 차이로 인해 경제적인 관점으로부터 매우 합리적이지 않은 것으로 간주되었던 반-취성 코런덤의 제조를 위한 원료로서 소성 알루미나로 보크사이트를 교체하려는 시도가 그에 따라 수행되었다.

[0012] 놀랍게도, 보크사이트를 소성 알루미나로 교체함으로써 보크사이트를 기초로 하는 종래의 반-취성 코런덤과 상이하게 하는 특성을 갖고 어떤 적용 분야에 대해 상당한 기술적 장점과 관련되는 용융 티타늄 산화물-함유 알루미늄 산화물 입자를 제조하는 것이 가능하다는 것이 이제 밝혀졌다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명이 예시 실시예에 의해 아래에서 설명될 것이다.

예 1(반-취성 코런덤의 제조)

[0015] 비교 연구를 위해 아래에서 사용되는 반-취성 코런덤의 제조는 사전-제조로부터의 회수물 및 폐기물이 또한 사용되도록 제조에 대한 후속의 요구에 맞게 의도적으로 조정된 종래 기술에 따른 표준 레시피에 따라 수행된다. 알루미나를 기초로 하는 제품 FR (al)에 대해, Fe, Ti 및 Si-함유 첨가물을 포함하는 순수한 알루미나가 반-취성 코런덤의 화학 조성을 조정하도록 표준 레시피에서 관례적인 보크사이트 대신에 사용된다.

[0016] 이러한 레시피를 기초로 하여 용융 공정에서 얻어진 명칭 FR (bx) 및 FR (al)을 갖는 반-취성 코런덤은 표 1에 나열된 화학 조성을 갖는다.

표 1

	FR (bx)			FR (al)	
		1100°C	1300°C		1100°C
Fe ₂ O ₃	0.61	0.18	0.20	0.12	0.09
SiO ₂	0.85	0.63	0.54	0.34	0.35
TiO ₂	1.77	1.68	1.63	1.60	1.49
ZrO ₂	0.14	0.15	0.14	0.05	0.04
Na ₂ O	0.04	0.03	0.03	0.11	0.11
Al ₂ O ₃	96.45	97.19	97.34	97.69	97.82
잔량	0.14	0.14	0.12	0.09	0.10
합계	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

[0018] 적용 목적에 따라, 입자화를 위해 처리되는 반-취성 코런덤에는 1100°C 또는 1300°C에서 추가의 열 후처리가 적용된다.

[0019] 대응하여 후처리된 제품이 또한 화학적으로 분석되고, 위의 표에 나열되어 있다. 2개의 상이한 반-취성 코런덤 타입 FR (al) 및 FR (bx) 사이에 특히 SiO₂, Fe₂O₃, ZrO₂ 및 Na₂O 함량의 경우에 상당한 차이가 발생된다는 것이 위의 표에서 관찰될 수 있다.

[0020] 이러한 방식으로 얻어진 티타늄 산화물-함유 알루미늄 산화물 입자는 Na₂O의 중량%에 대한 Fe₂O₃, SiO₂ 및 ZrO₂의 중량%의 합계의 비율이 < 10인 것을 특징으로 한다.

[0021] 화학 분석에서의 각각의 이들 함량 또는 특성 차이는 도 1과 같이 포위되는 것으로 그래프으로 도시되어 있고, Na₂O의 중량%에 대한 Fe₂O₃, SiO₂ 및 ZrO₂의 중량%의 합계의 비율 "x"의 경우에 알루미나로부터 얻어진 본 발명에 따른 알루미늄 산화물 입자 FR (al)과 보크사이트 FR (bx)를 기초로 하는 종래의 알루미늄 산화물 입자 사이에 상당한 차이가 존재한다는 것이 관찰될 수 있고, 얻어진 수치는 거의 인자 10만큼 상이하다. 전형적인 범위는

각각의 알루미늄 산화물 입자에 대한 경계에 의해 식별된다.

[0022] 용융 시험은 시장에 도입된 표준에 따른 제조를 위해 원료를 교체하는 1차 목표를 갖는다. 그 목표는 그에 따라 원래의 제품 사양에 대응하는 화학 조성이다. 그러나, 변경된 원료로 인해, 불순물 또는 수반된 물질의 경우에 약간의 변화가 각각 초래된다.

[0023] 이러한 방식으로 얻어진 알루미늄 산화물 입자의 정량 분석에 따르면, 초기에, 알루미나를 기초로 하는 반-취성 코런덤의 "청색 화염으로의 연소"가 용이해지고, 이것은 아마도 최종 제품 내의 지르코늄 산화물의 원료-관련된 환원 부분의 결과이다. 전형적으로, 대략 0.15 중량%의 지르코늄 산화물 부분이 종래의 반-취성 코런덤에서 발견될 수 있고, 이것은 보크사이트 내의 ZrO_2 불순물의 결과이다. 원료를 변경함으로써 그리고 소성 알루미나의 사용에 의해, 0.1 중량% 미만 그리고 바람직하게는 0.05 중량% 미만으로 최종 제품 내의 지르코늄 산화물의 부분을 유지하는 것이 가능해지고, 이것은 반-취성 코런덤이 청색 화염으로 연소될 때에 상술한 장점과 관련된다.

[0024] 알루미나를 기초로 하는 반-취성 코런덤을 분석하는 것과 관련하여 수행된 비교 연삭 시험에 따르면, 성능에 있어 특별히 높은 상승이 어떤 적용 분야에 대해 식별될 수 있고, 이것은 약간 변경된 화학 조성으로 설명하기 어렵다.

예 2(연삭 시험 / 플랩 휠)

[0025] 플랩 휠 내의 입자 크기 P40을 갖는 반-취성 코런덤 연마재 그것이 사용되고, 명칭 BFRPL (bx)를 갖는 보크사이트를 기초로 하는 표준 재료가 예 1로서 식별되는 알루미늄 BFRPL (al)을 기초로 하는 반-취성 코런덤과 비교된다. 치수 600 mm x 5 mm x 60 mm 를 포함하는 철판이 가공되고, 60 mm x 5 mm 가 표면 상에서 제거된다. 연삭 시험의 결과는 아래의 표 2에 조합하여 기재되어 있다.

표 2

반-취성 코런덤	BFRPL (bx)	BFRPL (al)
제거 (g)	490 g	714 g
수명 (분)	14.3	23.0
절삭 속도(U/분)	34.2	31.0

[0026] 상당한 성능 상승(재료 제거 상승)이 더 긴 수명으로 인해 알루미나를 기초로 하는 반-취성 코런덤의 경우에 관찰될 수 있고, 한편 절삭 속도는 단지 약간 악화된다.

예 3(연삭 시험 / 컷-오프 휠)

[0027] 치수 30.4 mm x 8.2 mm 를 갖는 구조강 ST37이 분리되게 하는 180 mm 의 직경을 갖는 합성 수지-접합 컷-오프 휠이 입자 크기 P36에서 반-취성 코런덤으로 형성된다. 이러한 목적을 위해, 12회의 절삭이 각각의 경우에 3회의 사전 절삭 후에 0.9 $\text{cm}^3/\text{초}$ 의 인피드(infeed)에 따라 8000 rpm의 회전으로 수행된다. 그 결과는 아래의 표3에 조합하여 기재되어 있다.

표 3

반-취성 코런덤	BFRPL (bx)	BFRPL (al)
G-인자 (cm^3/cm^3)	17.5	20.6

예 4 [영상 분석 ImageJ(버전 1.44)]

[0028] 위에서-나열된 연삭 시험에 따라 밝혀진 약간 상이한 화학 조성으로 성능 차이를 설명하기 어렵다는 사실로 인해, 보크사이트를 기초로 하는 반-취성 코런덤과 알루미나를 기초로 하는 반-취성 코런덤 사이에 추가의 비교 분석이 수행되고, 이들은 입자 형상을 연구하는 데 집중된다. 이러한 목적을 위해, 보크사이트를 기초로 하는 표준 재료의 그리고 알루미늄 산화물을 기초로 하는 반-취성 코런덤의, 제조 작업 중에 처리되고 동일한 조건 하에서 정확하게 동일한 압착 시스템 상에서 처리되는, 입자 크기 F36의 입자화가 서로와 비교된다. 입자 크기 F36의 충전물의 사진이 광학 현미경의 도움으로 생성되고, 후속적으로 영상 분석 소프트웨어 ImageJ(버전 1.44 p)에 의해 분석된다.

영상 분석 ImageJ(버전 1.44p)

[0035] 영상 분석 소프트웨어의 파라미터는 다음과 같이 정의된다. 즉,

[0036] 둥글기

[0037] C = 둥글기,

[0038] A = 표면적,

[0039] P = 원주.

$$C = 4\pi \frac{A}{P^2}$$

[0040]

[0041] 종횡비

[0042] AR = 종횡비,

[0043] d_{max} = 최대 직경,

[0044] d_{min} = 최소 직경.

$$AR = \frac{d_{\max}}{d_{\min}}$$

[0045]

[0046] 밀집도(compactness) [견고성(solidity)]

[0047] S = 견고성,

[0048] A = 실제의 입자 표면,

[0049] B = 볼록한 입자 표면.

$$S = \frac{A}{A + B}$$

[0050]

표 4

	반-취성 코伦덤 FR (bx) (보크사이트)	반-취성 코伦덤 FR (al) (알루미나)
	평균 수치	평균 수치
둥글기	0.512	0.488
종횡비	1.410	1.564
밀집도	0.836	0.782

[0052]

둥글기 및 종횡비에 대해 2개의 반-취성 코伦덤 타입들 사이에 단지 약간의 차이가 관찰될 수 있지만, 밀집도의 차이는 상당한 것으로 간주될 수 있다. 알루미나를 기초로 하는 반-취성 코伦덤은 상당히 더 낮은 산술 평균 밀집도를 갖고, 이것은 파편 같은 예리한-모서리 형상을 시사하고, 이것은 아마도 개선된 연삭력에 대한 원인으로서 이해될 수 있다.

[0053]

도 2는 각각의 경우에 서로에 인접하게 알루미나를 기초로 하는 본 발명에 따른 티타늄 산화물-함유 알루미늄 산화물 입자의 그리고 보크사이트를 기초로 하는 종래의 티타늄 산화물-함유 알루미늄 산화물 입자의 입자 크기 F36의 확대된 광학 현미경 단면 사진을 도시하고 있고, 전형적인 입자의 윤곽은 차이를 설명하도록 백색으로 추적 및 강조된다. 알루미나 FR (al)을 기초로 하는 티타늄 산화물-함유 알루미늄 산화물 입자가 보크사이트 FR (bx)를 기초로 하는 티타늄 산화물-함유 알루미늄 산화물 입자보다 각진 것이 그에 의해 관찰될 수 있다.

[0054] 본 발명의 요지는 그에 따라 각각의 경우에 용융 코런덤의 총 중량을 기초로 하여 > 97.0 중량%의 Al_2O_3 , < 0.2 중량%의 Fe_2O_3 예컨대 0.05 내지 0.2 중량%의 Fe_2O_3 , < 0.5 중량%의 SiO_2 예컨대 0.1 내지 0.5 중량%의 SiO_2 , 1.3 내지 1.8 중량%의 TiO_2 , < 0.1 중량%의 ZrO_2 예컨대 0.02 내지 0.1 중량%의 ZrO_2 , 0.05 내지 2.0 중량%의 Na_2O 그리고 < 0.2 중량%의 잔량(CaO , MgO , K_2O)의 화학 조성을 갖는 소성 알루미나로부터 전기 아크로 내에서 용융된 코런덤을 기초로 하는 티타늄 산화물-함유 알루미늄 산화물 입자이다.

[0055] 티타늄 산화물-함유 알루미늄 산화물 입자는 < 0.8의 산술 평균 밀집도를 갖고, 밀집도에 대한 측정치는 영상 분석의 도움으로 결정되고 볼록한 입자 표면(B)에 대한 실제의 입자 표면(A)의 비율로서 정의되는 견고성(S)이다.

[0056] 본 발명에 따른 티타늄 산화물-함유 알루미늄 산화물 입자는 추가로 Na_2O 의 중량%에 대한 Fe_2O_3 , SiO_2 및 ZrO_2 의 중량%의 합계의 비율이 < 10인 것을 특징으로 한다.

[0057] 본 발명의 유리한 실시예는 티타늄 산화물-함유 알루미늄 산화물 입자가 < 0.05 중량%의 ZrO_2 의 부분을 포함하도록 제공한다.

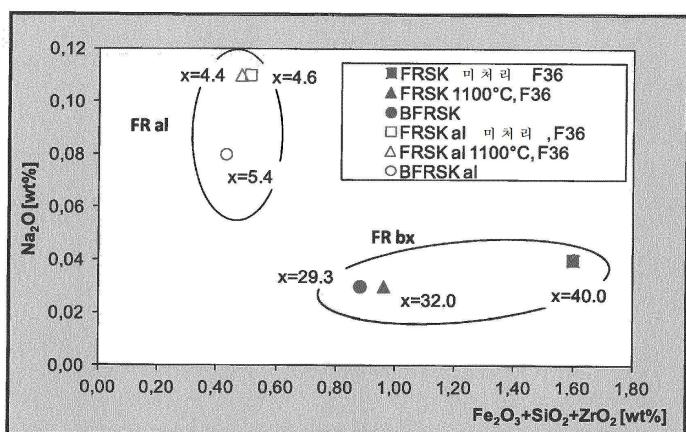
[0058] 소성 알루미나로부터 전기 아크로 내에서 용융된 코런덤을 기초로 하는 티타늄 산화물-함유 알루미늄 산화물 입자를 제조하는 방법이 또한 본 발명의 요지이다. 이러한 방법은 전광 아크로 내에서 철 충전물 및 목탄의 존재 하에서 Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 및 Fe_2O_3 -함유 원료의 혼합물을 용융시키는 단계, 실질적으로 코런덤으로 구성되는 고체 블록을 얻기 위한 용융된 혼합물의 냉각 단계 그리고 한정된 입자 크기 분포로의 얻어진 코런덤 블록의 분쇄 및 처리 단계를 포함한다. 소량의 불순물을 함유한 원료는 그에 의해 > 97.0 중량%의 Al_2O_3 , < 0.2 중량%의 Fe_2O_3 예컨대 0.05 내지 0.2 중량%의 Fe_2O_3 , < 0.5 중량%의 SiO_2 예컨대 0.1 내지 0.5 중량%의 SiO_2 , 1.3 내지 1.8 중량%의 TiO_2 , < 0.1 중량%의 ZrO_2 예컨대 0.02 내지 0.1 중량%의 ZrO_2 , 0.05 내지 2.0 중량%의 Na_2O 그리고 < 0.2 중량%의 잔량(CaO , MgO , K_2O)의 화학 조성을 갖는 티타늄 산화물-함유 알루미늄 산화물 입자가 얻어지는 양으로 소성 알루미나, 류틸(rutile), 일메나이트(ilmenite) 및 철광석(iron ore)으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 원료로서 사용된다.

[0059] 티타늄 산화물-함유 알루미늄 산화물 입자는 < 0.8의 산술 평균 밀집도를 갖고, 밀집도에 대한 측정치는 영상 분석의 도움으로 결정되고 볼록한 입자 표면(B)에 대한 실제의 입자 표면(A)의 비율로서 정의되는 견고성(S)이다.

[0060] 이러한 방식으로 얻어진 티타늄 산화물-함유 알루미늄 산화물 입자는 연마재 및/또는 내화성 재료의 제조에 사용된다.

도면

도면1



도면2

