

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
B22F 9/00

(45) 공고일자 1991년09월 14일
(11) 공고번호 특1991-0006945

(21) 출원번호	특1984-0007239	(65) 공개번호	특1985-0004917
(22) 출원일자	1984년11월 19일	(43) 공개일자	1985년08월 19일
(30) 우선권 주장	83/224281 1983년11월30일 일본(JP)		
(71) 출원인	미쓰마루가세이 고오교오 가부시끼가이샤	데루이 구니히로	
	일본국 도오교오도 지요다꾸 우찌간다 3쥬오메 10반 7고오		
(72) 발명자	후나바시 가즈도미		
	일본국 지바켄 가토리군 오미가와마찌 오미가와 4866		
	요시이 고오이찌		
	일본국 지바켄 가토리군 오미가와마찌 오미가와 4866-10-10		
	나카무라 요오이찌		
	일본국 사이다마켄 기다가 쓰시까군 삿테마찌 히가시 2-31-5		
	오시끼리 다쓰미		
	일본국 사이다마켄 도다시나까쥬오 2쥬오메 10반 13고오		
	고바야시 하지메		
	일본국 사이다마켄 소오까시 나에즈까 쥬오 401-19		
(74) 대리인	장용식		

심사관 : 황성택 (책자공보 제2456호)

(54) 전극용 고온 산화방지 도료

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

전극용 고온 산화방지 도료

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 세라믹스 성분함유의 고온 산화방지 도료, 특히 전기로 제강법에 사용되는 흑연전극을 위한 고온 산화방지 도료에 관한 것이다.

종래부터 전기로 제강용 흑연전극에 특별한 도료를 도포하여 고온산화를 방지하는 일은 시도되고 있다.

예컨대 일본 특공소 54-25256에 의해서 기재(基材) 분말, 실리카, 불화물(혹은 저융점 분말) 및 분산조제로 이루어진, 흑연전극의 산화방지 도료가 공지로 되어 있다. 그러나 이 산화방지 도료는 도막박리가 심하여 실질적으로 실효가 없는 것이다. 후기의 비교실험에서 구체적으로 설명하겠으나 이 도료의 경우에는 예컨대 1차아지(약 2시간 통전)후에 흑연전극상의 도막의 약 80%가 박리되고 있는 것이다(후기, 비교예 3 참조).

흑연전극은 실제 사용될때에 광범위하게 걸친 온도차에 의한 열충격을 받으므로 이것에 대항하기 위하여 도료에는 높은 침투성 및 밀착성이 요구되고 그리고 또한 높은 내열성 및 은폐력도 요구된다.

본 발명자는 이들의 요구를 만족시키는 것으로서, 특원소 56-187695에 의해 이미 공업용 가열로의 노내벽 내화재 또는 노내 금속제 구조물에 1850℃이상의 내열성 및 양호한 밀착성을 가진 열복사 세라믹 피복조성물을 제기하였다. 이 세라믹 조성물이란 다음의 3성분으로 이루어진 것이다. (a) 40 내지 75중량%의 열복사제로서의 탄화규소와 (b) 질화규소 3 내지 20중량부, 인 함유산의 염 5 내지 20중량부, 산화크롬 2 내지 10중량부, 탄화탄탈 2 내지 10중량부 및 알루미늄 분말 5 내지 20중량부로 이루어진 15 내지 40중량부의 열복사조제(助材) 및 바인더, 및 (c) 산화알루미늄 1 내지 10중량부, 유리분말 3 내지 15중량부, 산화지르코늄 3 내지 15중량부, 이산화규소 1 내지 10중량부, 산화마그네슘 1 내지 10중량부 및 산화철 1 내지 10중량부로 이루어진 밀착성이나 도막간 결합강도를 높이는 10 내지 35중량%의 첨가제.

그리고 이 열복사 세라믹 피복조성물이라도 흑연전극에 요구되는 매우 높은 기밀성의 피복층을 형성

할 수가 없었다. 구체적으로 후기 비교예에 표시하였으나 이 피복층으로는 2 또는 3차까지의 실제 작동으로 60 내지 80% 박리되어 버리는 것이다.

그리하여 본 발명자는 더욱 예의 연구한 결과, 상기 세라믹 피복조성물에 (d) 강, 니켈, 스테인레스, 철, 주석의 적어도 1종류의 금속분말, (e) 탄산온과 황산동 및/또는 황산철로 이루어지는 소결조제 혼합물 및 (f) 불화철과 불화동으로 이루어진 융점강화제를 특정의 비율로 첨가한 경우에 제강용 흑연전극에 높은 밀착성 및 기밀성이 있는 소성피복층을 가져오는 고온 산화방지 도료가 얻어지는 것을 발견하였다. 즉 본 발명의 고온 산화방지 도료란 상기 (a), (b) 및 (c) 성분과 (d) 동 분말 0 내지 40중량부, 니켈분말 0 내지 40중량부, 스테인레스 분말 0 내지 40중량부, 철분말 0 내지 40중량부 및 주석분말 0 내지 40중량부로 이루어진 5 내지 20중량%의 금속분말과, (e) 탄산은 10 내지 30중량부와 황산동 30 내지 50중량부 및/또는 황산철 30 내지 50중량부로 이루어진 2 내지 5중량%의 소결 조제 및 (f) 불화철 30 내지 60중량부 및 불화동 40 내지 70중량부로 이루어진 3 내지 7중량%의 융점강화제로 이루어지고, 그리고 성분(a) 내지 (f)의 합계가 100중량%인 것을 특징으로 하는 것이다.

(a) 성분의 열 복사재로서의 탄화규소는 복사율이 특히 크고(20 내지 800℃의 온도에서 전 복사율 0.92), 그 사용량은 성분 (a) 내지 (f)(앞으로는 전성분이라고 약칭한다)의 합계의 40 내지 75중량%, 특히 40 내지 65중량%의 범위에 있을 필요가 있다. 이것이 75중량%보다 많으면 이 조성물을 피복물로 하였을시에 특히 피복할 물질의 열팽창율로의 추종이 곤란해져서 피복물 박락(剝落)의 원인으로 된다. 또 이것이 40중량%보다 적게 되면 피복물의 열복사성 및 열전도특성이 현저하게 뒤떨어져서 소망의 복사에너지 얻을 수 없다.

열복사소재 및 바인더로서 작용하는 (b)성분은 전 성분의 합계에 대하여 15 내지 40중량%, 특히 15 내지 35중량%의 범위로 할 필요가 있다. (b)성분을 조성하는 개개의 화합물 및 그들 상호의 비율은 질화규소 3 내지 20중량부, 인함유 산 예컨대 인산, 아인산, 차아인산의 염, 5 내지 20중량부, 산화크롬 2 내지 10중량부, 탄화탄탈 2 내지 10중량부 및 알루미늄분말 5 내지 20중량부이다.

(b)성분을 조성하는 각 화합물의 비율이 상기한 범위로 초과하면 소망의 열복사 특성을 얻을 수가 없다.

질화규소가 3중량부보다 적은 경우는 도막의 기밀성이 손상되고 또 열복사 특성의 수명이 현저하게 감소된다. 또 인산염이 5중량부보다 적은 경우에는 피복용 기재에 대한 접착강도가 감퇴한다. 산화크롬이 2중량부, 탄화탄탈이 2중량부, 알루미늄 분말이 5중량부보다 적은 경우에는 소망의 열전도특성이 얻어지지 않으며 또한 피도장물과의 밀착강도가 뒤떨어진다.

(c)성분은 전 성분의 합계의 10 내지 35중량%, 특히 10 내지 18중량%의 범위로 할 필요가 있으며, (c)성분을 조성하는 개개의 화합물로서는 산화마그네슘 5중량부, 산화알루미늄, 산화 철 및 이산화규소가 각 10중량부, 산화지르코늄 및 유리분말이 각 15중량부를 각각 초과해서는 안된다.

이들의 각 성분의 양이 소정의 범위를 넘으면 열복사체의 기밀성이 높은 소성 피복층이 얻어지지 않는다.

산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화철 및 이산화규소가 각각 1중량부에 산화지르코늄 및 유리분말이 각 3중량부에 달하지 않는 경우에는 접착강도가 높은 안전성이 있는 조성물을 얻을 수 없다.

(d)성분의 금속분말은 전성분의 합계의 5 내지 20중량%, 특히 5.5 내지 18중량%의 범위에서 변경할 수가 있다. 이 성분은 도료의 가열시에 용융하여 밀착성 및 침투성을 개선하고 또한 기밀성을 높인다. 이 성분이 20중량%이상으로 되면 가열시에 심한 산화반응에 의하여 연소하여 도막의 밀착성을 저하시킬 위험이 있다. 이 성분으로서 열거한 금속분말은 전부가 동시에 존재하고 있든가 또는 스테인레스 분말을 제외한 분말의 모두가 존재하고 있는 경우가 특히 유리하지만 그밖의 일부의 금속분말을 생략하여도 무방하다.

소결조제로서의 (e)성분은 전성분의 합계의 2 내지 5중량%의 범위로 할 필요가 있다. 이 성분을 조성하는 개개의 화합물에 관하여 말하면 탄산은은 30중량부를, 황산동 및/또는 황산철은 각각 50중량부를 초과해서는 안된다. 이들의 성분의 양이 소정의 범위를 초과하더라도 추가적 실효가 없다. 또 탄산은이 10중량부 및 황산동 및/또는 황산철이 30중량부보다 적은 경우에는 세라믹성분의 소결조제로서의 실효가 적어 강하고 단단한 소결 피복물을 얻을 수가 없다.

다음에 (f)성분은 전성분의 합계의 3 내지 7중량%의 범위로 할 필요가 있다. 이 성분은 도료의 융점강화작용을 나타내는 것이다. 이 성분을 구성하는 불화철이 60중량부를 그리고 불화동이 70중량부를 초과하면, 피복물의 연화점이 1500℃이하로 되고 유동 낙하되어 버리므로 실효를 얻을 수가 없다. 또 불화철이 30중량부보다 적거나 또 불화동이 40중량부보다 적은 경우에는 충분한 융점 강화작용을 얻을 수가 없다.

본 발명의 도료의 흑연전극에 대한 도포량은 특히 제한되는 것은 아니지만 0.5 내지 1.0mm의 두께로 도포하면 실효가 있다는 것이 판명되었다.

도장은 통례로 사용되는 방법, 예컨대 내뿜는 도장, 솔로 칠하기, 침지법 등에 의해서 행할 수가 있다. 경우에 따라서는 전극의 사용현장에서 도장할 수도 있다. 소결은 사용시에 노내의 열에 의해서 직접적으로 행하여도 된다. 다음에 하기 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[실시예 1]

제1표에 표시한 시료번호 1 내지 8의 조성의 도료를 물 15중량부의 첨가혼합에 의해서 제조하였다(제1표중에서 각 성분의 양을 표시한 수자는 중량부에 관한 것이다). 얻어진 도료를 직경 20인치, 길이 1800m/m의 제강용 흑연전극의 호울더 하부로부터 에어 스프레이로 1000g/m²의 비율로 도포하였다. 실온에서 2시간 건조시킨후 실제로 사용하여 보았다.

도장전의 제강용 흑연전극 1개는 7.7차아지로 소비되었지만 본 발명의 고온 산화방지 도료를 도포한 전극은 예컨대 시료번호 1의 경우에는 8.6차아지이며, 11.7%의 연명율이 확인되고, 또 어느 시료의 경우에도 3 내지 4차아지 시에는 박락을 인정할 수가 없었다. 다른 시료의 경우에도 8.0 내지 13.8%의 연명율이 달성되고 있다.

[표 1]

시료번호		1	2	3	4	5	6	7	8
조성									
a	SiC	40.0	42.0	45.0	45.0	50.0	55.0	60.0	63.0
b	Si ₃ N ₄	19.0	5.0	8.0	5.0	5.0	6	5	3
	Al(H ₂ PO ₄) ₃	8.0	5.0	9.0	3.0	5.0	5	3	5
	Cr ₂ O ₃	1.0	2.0	3.0	2.0	2.0	3	2	2
	TaC	1.0	3.0	2.0	5.0	2.0	2	1	2
	Al분(粉)	3.0	2.0	3.0	3.0	1.0	2	4	3
c	Al ₂ O ₃	3.0	2.0	1.0	3.0	4.0	1	2	1
	MgO	2.0	1.0	2.0	1.0	3.0	2	4	1
	Fe ₂ O ₃	3.0	2.0	1.0	2.0	1.0	3	2	3
	ZrO ₂	3.0	5.0	2.0	2.0	3.0	2	1	2
	SiO ₂	2.0	3.0	2.0	1.0	1.0	1	2	1
d	유리분	2.0	7.0	3.0	2.0	5.0	2	1	2
	Cu분	1.0	2.0	3.0	1.0	4.0	2	1	1
	Ni분	2.0	2.0	3.0	5.0	1.0		1	1
	스테인레스분		3.0	2.0	2.0	1.0	1	2	1
	Fe분	2.0	4.0	2.0	5.0	2.0	3	2	3
e	ZrO분	1.0	4.0	2.0	3.0	1.0	2		1
	Ag ₂ CO ₃	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0	1.5	0.5	0.5
	CuSO ₄	1.0	1.5	0.5	2.0	1.0	1	1	1
f	FeSO ₄	1.0	1.5	1.0	2.0	1.0	2.5	1.5	0.5
	FFe	1.5	1.0	2.0	2.0	2.5	1	2	1
효과	FCu	2.5	2.0	3.0	2.0	3.5	2	2	2
	차아지수	8.60	8.53	8.76	8.67	8.70	8.47	8.32	8.35
	연명율(%)	11.7	10.8	13.8	12.6	13.0	10.0	8.0	8.5

[비교예 1 및 2]

다음의 성분을 사용하여 실시예 1과 동일하게 도료를 제조하였다 :

	비교예 1	비교예 2
SiC	51.0	40.0
Si ₃ N ₄	4.0	4.7
Al(H ₂ PO ₄) ₃	5.5	7.5
Cr ₂ O ₃	2.4	8.0
TaC	3.6	2.8
Al 분말	6.0	17.0
Al ₂ O ₃	2.0	2.5
MgO	1.5	2.5
Fe ₂ O ₃	9.0	4.0
유리분	8.0	5.0
ZrO ₂	4.5	5.0
SiO ₂	2.5	1.0

이들의 도료에 관해서 실시예 1과 동일하게 실험을 하였다. 이 결과, 비교예 1의 도료에서는 2차아지에서 60%가 박리하고 그리고 연명율은 0.05%이며, 비교예 2의 도료에서는 3차아지에서 80% 박리하고 연명율은 0.07%였다.

[비교예 3]

특공소 54-25256호의 산화방지 도료를 탄화티탄 70중량%, 형석 5중량%, 메틸 셀룰로오스 5중량% 및 실리카 20중량%의 조성으로 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

이 도료에 대하여 실시예 1과 동일하게 행한 실험에서는 1차아지에서 도막이 80% 박리되고 연명율은

0%였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 40 내지 75중량%의 열복사재로서의 탄화규소와, (b) 질화규소 3 내지 20중량부, 인함유 산의 염 5 내지 20중량부, 산화크롬 2 내지 10중량부, 탄화탄탈 2 내지 10중량부 및 알루미늄 분말 5 내지 20중량부로 이루어진 15 내지 40중량%의 열복사소재 및 바인더 및 (c) 산화알루미늄 1 내지 10중량부, 유리분말 3 내지 15중량부, 산화지르코늄 3 내지 15중량부, 이산화규소 1 내지 10중량부, 산화마그네슘 1 내지 10중량부 및 산화철 1 내지 10중량부로 이루어진 10 내지 35중량%의 밀착성이나 도막간 결합강도를 높이는 첨가제, (d) 동 분말 0 내지 40중량부, 니켈분말 0 내지 40중량부, 스테인레스 분말 0 내지 40중량부, 철분말 0 내지 40중량부 및 주석분말 0 내지 40중량부로 이루어진 5 내지 20중량%의 금속분말과, (e) 탄산은 10 내지 30중량부와 황산동 30 내지 50중량부 및/또는 황산철 30 내지 50중량부로 이루어진 2 내지 5중량%의 소결조제 혼합물 및 (f) 불화철 30 내지 60중량부 및 불화동 40 내지 70중량부로 이루어진 3 내지 7중량%의 융점강하제로 이루어지고, 그리고 성분(a) 내지 (f)의 합계가 100중량%인 것을 특징으로 하는 제강용 흑연전극을 위한 고온 산화방지 도료.

청구항 2

제1항에 있어서, 40 내지 65중량%의 (a)성분, 15 내지 35중량%의 (b)성분, 10 내지 18중량%의 (c)성분, 6 내지 18중량%의 (d)성분, 2 내지 5중량%의 (e)성분 및 3 내지 7중량%의 (f)성분으로 이루어지고 그리고 (a)성분 내지 (f)성분의 합계가 100중량%인 것을 특징으로 하는 제강용 흑연전극을 위한 고온 산화방지 도료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, (d)성분이 1 내지 40중량부의 동 분말, 1 내지 40중량부의 니켈분말, 0 내지 40중량부의 스테인레스 분말, 1 내지 40중량부의 철분말 및 1 내지 40중량부의 주석 분말로 이루어진 것을 특징으로 하는 제강용 흑연전극을 위한 고온 산화방지 도료.