(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0145787
(43) 공개일자 2023년10월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/04 (2006.01) *C04B 35/632* (2006.01)
C04B 35/634 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/04 (2013.01)
C04B 35/632 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0044621
(22) 출원일자 2022년04월11일
심사청구일자 2022년04월11일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
조선내화 주식회사
전라남도 광양시 산업로 55(태인동)
(72) 발명자
홍경표
전남 광양시 옥곡면 광영의암2로 2
전상채
경남 창원시 의창구 창원대학로 20
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종석

전체 청구항 수 : 총 14 항

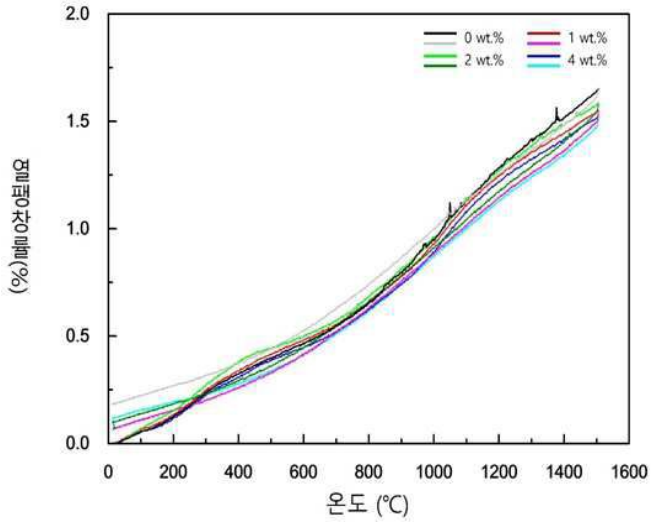
(54) 발명의 명칭 **저열팽창 마그네시아 카본질 내화물 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 저열팽창 특성을 가지는 마그네시아 카본질(MgO-C) 내화물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 마그네시아(magnesia, MgO) 77 내지 87 중량%, 흑연 10 내지 20 중량% 및 산화방지제 1 내지 5 중량%를 포함하는 마그네시아 카본질 내화물용 조성물 및 이의 제조방법을 제공한다.

상기에 따라 상이한 입도의 마그네시아 분말과 인상흑연 외 팽창흑연을 최적량 첨가함으로써, 내열 충격성 및 내식성을 동시에 향상시킬 수 있는 저열팽창성의 마그네시아 카본질 내화물을 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도24



(52) CPC특허분류
C04B 35/63476 (2013.01)
C04B 2235/425 (2013.01)
C04B 2235/604 (2013.01)
C04B 2235/78 (2013.01)
C04B 2235/9607 (2013.01)

(72) 발명자
양승철
경남 창원시 성산구 원이대로579번길 13
이순일
경남 창원시
김은희
경남 창원시 마산회원구 내서읍 중리상곡로 114
김준성
경남 창원시 성산구 외동반림로266번길 31-8
강동재
경남 창원시 의창구 용동로 45
이화인
경남 창원시 의창구 용동로57번길 20
박홍우
경남 창원시 성산구 삼정자로 79
이민숙
울산 중구 병영성2길 35
정승화
경남 김해시 진영읍 김해대로361번길 34

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415177472
과제번호	P0017012
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술진흥원
연구사업명	산업혁신인재성장지원(R&D)
연구과제명	기능성 세라믹 소재 혁신 R&D 전문인력양성사업
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경기대학교산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

마그네시아(magnesia, MgO) 77 내지 87 중량%, 흑연 10 내지 20 중량% 및 산화방지제 1 내지 5 중량%를 포함하는, 마그네시아 카본질 내화물용 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 마그네시아는,

평균 직경이 0.5 내지 1.5 ㎜인 마그네시아 53 내지 57 중량% 및 평균 직경이 0.05 내지 0.1 ㎜인 마그네시아 24 내지 30 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는, 마그네시아 카본질 내화물용 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 흑연은 인상흑연 및 팽창흑연을 포함하고,

상기 팽창흑연이 0.5 내지 5 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는, 마그네시아 카본질 내화물용 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 조성물은,

바인더 또는 경화제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 마그네시아 카본질 내화물용 조성물.

청구항 5

마그네시아(MgO) 77 내지 87 중량%, 흑연 10 내지 20 중량% 및 산화방지제 1 내지 5 중량%를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

상기 제조된 혼합물에 바인더 및 경화제를 더 첨가하여 혼련하는 단계;

상기 혼련된 혼합물을 에이징(aging)하는 단계;

상기 에이징된 혼합물을 성형하여 성형체를 제조하는 단계; 및

상기 제조된 성형체를 경화하는 단계;를 포함하는, 마그네시아 카본질 내화물 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 마그네시아는,

평균 직경이 0.5 내지 1.5 ㎜인 마그네시아 53 내지 57 중량% 및 평균 직경이 0.05 내지 0.1인 마그네시아 24

내지 30 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는, 마그네시아 카본질 내화물 제조방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 흑연은 인상흑연 및 팽창흑연을 포함하고,

상기 팽창흑연이 0.5 내지 5 중량% 포함되는 것을 특징으로 하는, 마그네시아 카본질 내화물 제조방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 혼련하는 단계는,

상기 제조된 혼합물에 바인더로 페놀수지 1 내지 10 중량% 및 경화제로 헥사메틸렌테트라민 0.1 내지 1 중량%를 더 첨가하여 45 내지 55℃에서 20 내지 40분 동안 30 내지 50 rpm으로 수행되는 것을 특징으로 하는, 마그네시아 카본질 내화물 제조방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

상기 에이징하는 단계는,

상온에서 20 내지 24시간 수행되는 것을 특징으로 하는, 마그네시아 카본질 내화물 제조방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

상기 성형체를 제조하는 단계는,

200 내지 250 MPa로 일축가압하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 마그네시아 카본질 내화물 제조방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 제조된 성형체는,

겉보기 밀도가 2.8 내지 3.2 g/cm^3 인 것을 특징으로 하는, 마그네시아 카본질 내화물 제조방법.

청구항 12

제 5 항에 있어서,

상기 제조된 성형체를 경화하는 단계는,

상기 성형체를 상온 내지 220℃까지 1 내지 3 ℃/min의 승온속도로 4 내지 6시간 유지하여 경화가 수행되는 것을 특징으로 하는, 마그네시아 카본질 내화물 제조방법.

청구항 13

제 5 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따라 제조된, 마그네시아 카본질 내화물.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 마그네시아 카본질 내화물의 열팽창률은,

1.5% 미만인 것을 특징으로 하는, 마그네시아 카본질 내화물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 저열팽창 특성을 가지는 마그네시아 카본질(MgO-C) 내화물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 둘 이상의 상이한 입도의 마그네시아 분말에 인상흑연 및 팽창흑연의 첨가량을 최적화하여 보다 낮은 열팽창율을 가지는 MgO-C 내화물을 제조하는 기술에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 철강공정 중 제강 공정의 핵심 설비인 전로에 주로 사용되는 마그네시아 카본질(MgO-C) 내화물은 마그네시아(magnesia, MgO)와 흑연(graphite)으로 구성되어 있다. MgO는 높은 내열성을 가지고 있지만 열충격 저항성이 낮은 반면, 흑연은 높은 열전도도, 낮은 열팽창률, 및 슬래그에 대한 낮은 반응성을 가지고 있다. MgO 골재는 융점이 높고 고온에서의 특성이 우수하며 안정한 물질로 각종 용융 금속 및 슬래그에 대하여 우수한 내식성을 갖지만, 열팽창률이 높아 열적 스폴링에 취약한 단점이 있다. MgO-C 내화물은 열팽창 변화가 심한 MgO 골재를 높은 열전도도와 낮은 열팽창률을 가지는 흑연이 보완하므로 고온에서도 열간 강도를 유지하여 지금까지 제강 공정용 내화물로 널리 사용되고 있다.

[0004] 내화물의 손상은 고온에서 일어나고 몇 가지 요인에 의한 복합 작용이므로 손상 원인을 명확하게 규명하기 어렵다. 지금까지 알려진 주요 손상기구는 마모 침식(erosion), 스폴링(spalling), 침식(corrosion) 등이 있으며, 그 중 스폴링에 대한 저항성을 확보하기 위해서는 열전도도가 크고 열팽창률이 적은 것이 유리하다.

[0005] MgO-C 내화물에 사용될 수 있는 카본의 종류에는 그라파이트, 흑연 등이 있고, 흑연은 천연흑연(natural graphite)과 인조흑연(synthetic graphite)으로 분류되며, 천연흑연은 다시 침상 형태인 인상흑연(crystalline graphite)과 퇴괴상 형태인 토상흑연(amorphous graphite)으로 나뉜다. MgO-C 내화물에 주로 사용하는 탄소는 엽상 및 침상인 인상흑연(flake graphite)으로, 이는 천연흑연에 속한다.

[0006] 또한, 카본의 종류에 따라 MgO-C 내화물의 특성이 달라지며, 산화에 의한 열화를 방지하기 위해서 카본의 함량은 가소하여야 하나, 이는 열팽창을 증가시키는 문제점이 있다. 이에, 내화물에 적용될 수 있는 카본의 종류 및 이의 조성비를 최적화하여 열팽창율이 보다 감소된 MgO-C 내화물을 제조할 수 있는 기술이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2000-0006654호 (2000년02월07일 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 우수한 저열팽창성을 가지는 마그네시아 카본질 내화물 및 이의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 마그네시아(magnesia, MgO) 77 내지 87 중량%, 흑연 10 내지 20 중량% 및 산화방지제 1 내지 5 중량%를 포함하는 마그네시아 카본질 내화물용 조성물을 제공한다.

[0012] 상기 마그네시아는, 평균 직경이 0.5 내지 1.5 mm인 마그네시아 53 내지 57 중량% 및 평균 직경이 0.05 내지 0.1 mm인 마그네시아 24 내지 30 중량%를 포함할 수 있다.

[0013] 상기 흑연은 인상흑연 및 팽창흑연을 포함하고, 상기 팽창흑연이 0.5 내지 5 중량% 포함될 수 있다.

[0014] 상기 조성물은, 바인더 또는 경화제를 더 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명은 마그네시아(MgO) 77 내지 87 중량%, 흑연 10 내지 20 중량% 및 산화방지제 1 내지 5 중량%를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 제조된 혼합물에 바인더 및 경화제를 더 첨가하여 혼련하는 단계; 상기 혼련된 혼합물을 에이징(aging)하는 단계; 상기 에이징된 혼합물을 성형하여 성형체를 제조하는 단계; 및 상기 제조된 성형체를 경화하는 단계;를 포함하는 마그네시아 카본질 내화물 제조방법을 제공한다.

[0016] 상기 마그네시아는, 평균 직경이 0.5 내지 1.5 mm인 마그네시아 53 내지 57 중량% 및 평균 직경이 0.05 내지 0.1인 마그네시아 24 내지 30 중량%를 포함할 수 있다.

[0017] 상기 흑연은 인상흑연 및 팽창흑연을 포함하고, 상기 팽창흑연이 0.5 내지 5 중량% 포함될 수 있다.

[0018] 상기 혼련하는 단계는, 상기 제조된 혼합물에 바인더로 페놀수지 1 내지 10 중량% 및 경화제로 헥사메틸렌테트라민 0.1 내지 1 중량%를 더 첨가하여 45 내지 55℃에서 20 내지 40분 동안 30 내지 50 rpm으로 수행될 수 있다.

[0019] 상기 에이징하는 단계는, 상온에서 20 내지 24시간 수행될 수 있다.

[0020] 상기 성형체를 제조하는 단계는, 200 내지 250 MPa로 일축가압하여 수행될 수 있다.

[0021] 상기 제조된 성형체는, 겉보기 밀도가 2.8 내지 3.2 g/cm^3 일 수 있다.

[0022] 상기 제조된 성형체를 경화하는 단계는, 상기 성형체를 상온 내지 220℃까지 1 내지 3 ℃/min의 승온속도로 4 내지 6시간 유지하여 경화가 수행될 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 따라 제조된, 마그네시아 카본질 내화물을 제공한다.

[0024] 상기 마그네시아 카본질 내화물의 열팽창률은, 1.5% 미만일 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 마그네시아 카본질 내화물은 상이한 입도의 마그네시아 분말과 인상흑연 외 팽창흑연을 최적량 첨가함으로써, 내열 충격성 및 내식성을 동시에 향상시킬 수 있는 저열팽창성의 마그네시아 카본질 내화물을 제조할 수 있다.

[0027] 본 발명에 따라 확립된 카본의 종류 및 조성비를 다른 내화물 소재에도 확대 적용하여 다양한 내화물을 제조할 수 있다.

[0028] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 MgO-C 내화재 제조에 사용된 마그네시아(magnesia, MgO)의 X선 회절(X-Ray Diffraction, XRD) 분석 결과로, (a)는 75㎛, (b)는 1mm 크기의 MgO 분말을 분석한 것이다.

도 2는 상기 MgO-C 내화재 제조에 사용된 흑연의 XRD 분석 결과이다.

도 3은 상기 MgO-C 내화재 제조에 사용된 산화방지제의 XRD 분석 결과로, (a)는 Si, (b)는 Al을 분석한 것이다.

도 4는 상기 MgO-C 내화재 제조에 사용된 바인더 페놀수지(노볼락)와 경화제가 혼합된 혼합물의 시차주사 열량분석(differential scanning calorimetry, DSC) 결과이다.

도 5는 상기 MgO-C 내화재 제조에 사용된 바인더의 온도에 따른 점도를 나타낸 그래프이다.

도 6은 혼련 과정을 거쳐 제작된 MgO-C 내화재 성형체로, (a)는 상온에서 혼련하여 제작된 것이고, (b)는 50℃에서 혼련하여 제작된 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 MgO-C 내화재 제작 공정을 나타낸 순서도이다.

도 8은 도 7에 따라 제조된 140㎛ 인상흑연 및 팽창흑연이 첨가된 슬러리의 열중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA) 결과 그래프로, (a)는 팽창흑연 함량이 2 wt%, (b)는 팽창흑연 함량이 4 wt% 인 슬러리이다.

도 9는 도 7에 따라 제조된 173㎛ 인상흑연 및 팽창흑연이 첨가된 슬러리의 열중량 분석(TGA) 결과 그래프로, (a)는 팽창흑연 함량이 2 wt%, (b)는 팽창흑연 함량이 4 wt% 인 슬러리이다.

도 10은 140㎛ 인상흑연 및 팽창흑연을 첨가하여 제작된 MgO-C 내화물의 미세구조를 분석한 이미지로, (a)는 팽창흑연 함량이 0 wt%, (b)는 1 wt%, (c)는 2 wt%, (d)는 4 wt%인 내화물이다.

도 11은 140㎛ 인상흑연 및 팽창흑연을 첨가하여 제작된 MgO-C 내화물의 선 맵핑 에너지 분산 분광(Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 분석 결과로, (a)는 팽창흑연 함량이 0 wt%, (b)는 1 wt%, (c)는 2 wt%, (d)는 4 wt%인 내화물이다.

도 12는 140㎛ 인상흑연 및 팽창흑연을 첨가하여 제작된 MgO-C 내화물의 면 맵핑 에너지 분산 분광(EDS) 분석 결과로, (a)는 팽창흑연 함량이 0 wt%, (b)는 1 wt%, (c)는 2 wt%, (d)는 4 wt%인 내화물이다.

도 13은 173㎛ 인상흑연 및 팽창흑연을 첨가하여 제작된 MgO-C 내화물의 면 맵핑 에너지 분산 분광(EDS) 분석 결과로, (a)는 팽창흑연 함량이 0 wt%, (b)는 1 wt%, (c)는 2 wt%, (d)는 4 wt%인 내화물이다.

도 14는 HSC Chemistry를 이용하여 상기 실시예에 따라 제작된 MgO-C 내화물의 경화 후, 및 열처리 후 생성될 수 있는 상을 예측한 결과로, (a)는 온도에 따른 평형상 예측 결과를, (b)는 미량 확대를 나타낸 것이다.

도 15는 HSC Chemistry를 이용하여 온도 및 산소 분압에 따른 평형상을 예측한 것이다.

도 16은 HSC Chemistry를 이용하여 예측한 결과로, 마이너(minor) 상이 드러나도록 주요 상(MgO, C, Al_2O_3)을 제외한 것이다.

도 17은 MgO-C 내화물 경화 후 XRD를 분석한 결과로, (a)는 140㎛ 인상흑연, (b)는 173㎛ 인상흑연이 첨가된 경우이다.

도 18은 MgO-C 내화물의 열팽창 시험 후 XRD를 분석한 결과로, (a)는 140㎛ 인상흑연, (b)는 173㎛ 인상흑연이 첨가된 경우이다.

도 19는 원소의 산화 엘링햄(Ellingham) 다이어그램을 나타낸 것이고, 도 20은 Al-Mg-N 시스템에 대한 Ellingham 다이어그램을 나타낸 것이다.

도 21은 Si-C의 상태도이고, 도 22는 MgO-Al_2O_3 상태도이다.

도 23은 MgO-C 내화물의 파단강도를 나타낸 것으로, (a)는 140㎛ 인상흑연, (b)는 173㎛ 인상흑연이 첨가된 경우이다.

도 24는 140㎛ 인상흑연이 첨가된 MgO-C 내화물의 온도에 따른 열 팽창/수축 거동을 나타낸 것이다.

도 25는 173㎛ 인상흑연이 첨가된 MgO-C 내화물의 온도에 따른 열 팽창/수축 거동을 나타낸 것이다.

도 26은 140㎛ 인상흑연이 첨가된 MgO-C 내화물의 열팽창 시험 전의 미세구조로, (a)는 팽창흑연이 0 wt%, (b)는 1 wt%, (c)는 2 wt%, (d)는 4 wt% 포함되어 있다.

도 27은 140㎛ 인상흑연이 첨가된 MgO-C 내화물의 열팽창 시험 후의 미세구조로, (a)는 팽창흑연이 0 wt%, (b)는 1 wt%, (c)는 2 wt%, (d)는 4 wt% 포함되어 있다.

도 28은 173㎛ 인상흑연이 첨가된 MgO-C 내화물의 열팽창 시험 전의 미세구조로, (a)는 팽창흑연이 0 wt%, (b)는 1 wt%, (c)는 2 wt%, (d)는 4 wt% 포함되어 있다.

도 29는 173㎛ 인상흑연이 첨가된 MgO-C 내화물의 열팽창 시험 후의 미세구조로, (a)는 팽창흑연이 0 wt%, (b)는 1 wt%, (c)는 2 wt%, (d)는 4 wt% 포함되어 있다.

도 30은 140㎛ 인상흑연이 첨가된 MgO-C 내화물의 열충격 저항성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0032] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0033] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.

[0035] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

[0037] 본 발명은 마그네시아 및 카본을 포함하는 저열팽창성의 마그네시아 카본질 내화물용 조성물을 제공한다.

[0038] 보다 상세하게는, 상기 마그네시아 카본질 내화물용 조성물은 마그네시아(magnesia, MgO) 77 내지 87 중량%, 흑연 10 내지 20 중량% 및 산화방지제 1 내지 5 중량%를 포함할 수 있다.

[0039] 본 명세서에서, "마그네시아(magnesia, MgO)"는 천연적으로 산출되는 마그네사이트($MgCO_3$)를 태워 이산화탄소(CO_2)를 방출하고 산화마그네슘(MgO)으로 만든 백색의 분말로서, 저온에서 분해된 것은 마그네시아 시멘트의 원료가 되고, 고온으로 처리한 것은 마그네시아 클링커로써 내화 벽돌 등의 내화 재료로 사용되고 있다.

[0040] 본 발명에 따른 조성물에 있어서, 상기 마그네시아는 조성물 전체 100 중량%에 대하여, 77 내지 87 중량% 포함될 수 있고, 바람직하게는 80 내지 85 중량% 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 상기 마그네시아는 평균 직경이 0.01 내지 5 ㎜ 일 수 있으나, 입자간의 충진 효율을 높이기 위해 둘 이상의 서로 상이한 크기의 입자로 혼합된 것일 수 있다.

[0042] 바람직하게는, 평균 직경이 0.5 내지 1.5 ㎜인 마그네시아 53 내지 57 중량% 및 평균 직경이 0.05 내지 0.1 ㎜인 마그네시아 24 내지 30 중량%를 포함할 수 있고, 보다 바람직하게는 평균 직경이 0.8 내지 1.2 ㎜인 마그네시아 54 내지 56 중량% 및 평균 직경이 0.07 내지 0.08 ㎜인 마그네시아 26 내지 28 중량%를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 본 발명에 따른 조성물에 있어서, 상기 흑연은 조성물 전체 100 중량%에 대하여, 10 내지 20 중량%, 바람직하게는 13 내지 17 중량% 포함될 수 있다. 또한, 상기 흑연은 인상흑연(flake graphite), 팽창흑연(expanded graphite) 또는 이들을 모두 포함할 수 있고, 바람직하게는 저열팽창성을 향상시키기 위해 상기 팽창흑연이 상기 흑연 전체 함량 중 0.5 내지 5 중량% 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 상기 인상흑연은 평균 직경이 130 내지 180㎛일 수 있고, 바람직하게는, 140 내지 173㎛일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] 본 발명의 하기 실험예에 따르면, 인상흑연만을 포함하여 내화물을 제조한 경우와 비교하여 상기 팽창흑연이 상기 범위로 포함되어 내화물이 제조될 때, 내열 충격성 및 내식성이 보다 개선되는 바, 상기 범위로 포함되는 것이 바람직하다. 보다 상세한 것은 하기 실험예에 의해 후술될 것이다.

[0048] 본 발명에 따른 조성물에 있어서, 상기 산화방지제는 조성물 전체 100 중량%에 대하여, 1 내지 5 중량% 포함될 수 있다. 상기 산화방지제로는 알루미늄(Al), 실리카(Si), 마그네슘(Mg) 또는 이들의 합금, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 바람직하게는 알루미늄 1 내지 3 중량% 및 실리카 1 내지 2 중량% 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 상기 조성물은 바인더, 경화제, 경화개시제, 코팅제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0051] 상기 바인더는 열경화성 고분자를 포함할 수 있고, 예를 들어, 페놀수지, 에폭시수지, 멜라민수지, 우레아수지, 알키드수지, 규소수지 또는 이들의 혼합물에서 선택될 수 있고, 조성물 전체 100 중량%에 대하여 1 내지 10 중량%, 바람직하게는 2 내지 6 중량% 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 상기 경화제는 상기 열경화성 고분자의 경화를 개선시킬 수 있는 것으로서 당업계에 공지된 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 예를 들어, 페놀수지의 경화제로 헥사메틸렌테트라민(hexamethylenetetramine), 에폭시수지의 경화제로 디에틸렌트리아민(diethylene triamine, DETA), 트리에틸렌테트라아민(triethylenetetramine, TETA) 등이 사용될 수 있다. 바람직하게는 상기 바인더로 페놀수지가 사용될 때, 헥사메틸렌테트라민이 조성물 전체 100 중량%에 대하여 0.1 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 0.6 중량% 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0054] 본 발명은 저열팽창성의 마그네시아 카본질 내화물의 제조방법을 제공한다.

[0055] 보다 상세하게는, 상기 마그네시아 카본질 내화물의 제조방법은 마그네시아(MgO), 흑연 및 산화방지제를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 제조된 혼합물에 바인더 및 경화제를 더 첨가하여 혼련하는 단계; 상기 혼련된 혼합물을 에이징(aging)하는 단계; 상기 에이징된 혼합물을 성형하여 성형체를 제조하는 단계; 및 상기 제조된 성형체를 경화하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0057] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 혼합물을 제조하는 단계는, 상기 마그네시아 77 내지 87 중량%, 흑연 10 내지 20 중량% 및 산화방지제 1 내지 5 중량%를 혼합함으로써 수행될 수 있다.

[0058] 상기 혼합은 균일한 혼합을 위해 혼합기에서 수행될 수 있다.

[0059] 상기 마그네시아는 입자간의 충진 효율을 높이기 위해 둘 이상의 서로 상이한 크기의 입자로 혼합된 것일 수 있고, 바람직하게는 평균 직경이 0.5 내지 1.5 ㎜인 마그네시아 53 내지 57 중량% 및 평균 직경이 0.05 내지 0.1 ㎜인 마그네시아 24 내지 30 중량%를 포함할 수 있고, 보다 바람직하게는 평균 직경이 0.8 내지 1.2 ㎜인 마그네시아 54 내지 56 중량% 및 평균 직경이 0.07 내지 0.08 ㎜인 마그네시아 26 내지 28 중량%를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 상기 흑연은 인상흑연(flake graphite), 팽창흑연(expanded graphite) 또는 이들을 모두 포함할 수 있고, 바람직하게는 상기 팽창흑연이 상기 흑연 전체 함량 중 0.5 내지 5 중량% 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아

니다.

[0061] 상기 산화방지제는 알루미늄(Al), 실리카(Si), 마그네슘(Mg) 또는 이들의 합금, 또는 이들의 혼합물을 1 내지 5 중량% 포함할 수 있고, 바람직하게는 알루미늄 1 내지 3 중량% 및 실리카 1 내지 2 중량%를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0062] 이에 상응하는 특징들은 상술된 부분에서 대신할 수 있다.

[0064] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 혼련하는 단계는, 상기 제조된 혼합물에 바인더 및 경화제를 더 첨가하여 45 내지 55℃에서 20 내지 40분 동안 30 내지 50 rpm으로 혼련함으로써 수행될 수 있다.

[0065] 상기 바인더는 열경화성 고분자를 포함할 수 있고, 예를 들어, 페놀수지, 에폭시수지, 멜라민수지, 우레아수지, 알키드수지, 규소수지 또는 이들의 혼합물에서 선택될 수 있고, 조성물 전체 100 중량%에 대하여 1 내지 10 중량%, 바람직하게는 2 내지 6 중량% 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0066] 상기 경화제는 상기 열경화성 고분자의 경화를 개선시킬 수 있는 것으로서 당업계에 공지된 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 예를 들어, 페놀수지의 경화제로 헥사메틸렌테트라민, 에폭시수지의 경화제로 디에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라아민(TETA) 등이 사용될 수 있다. 바람직하게는 상기 바인더로 페놀수지가 사용될 때, 헥사메틸렌테트라민이 조성물 전체 100 중량%에 대하여 0.1 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 0.6 중량% 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0067] 보다 바람직하게는, 상기 제조된 혼합물에 페놀수지 3 내지 5 중량% 및 헥사메틸렌테트라민 0.3 내지 0.5 중량%를 더 첨가하여 50℃에서 30분 동안 40 rpm으로 혼련함으로써 균일하게 혼련시킬 수 있다.

[0068] 이에 상응하는 특징들은 상술된 부분에서 대신할 수 있다.

[0070] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 에이징(aging)하는 단계는, 상기 바인더의 열에 의한 경화를 최대화시키기 위한 것으로, 상기 혼련된 혼합물을 상온에서 20 내지 24시간 둠으로써 수행될 수 있다. 24시간 이상에서는 경화가 더 이상 이루어지지 않으므로, 상기 범위에서 에이징을 수행하는 것이 바람직하다.

[0072] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 성형체를 제조하는 단계는, 상기 에이징된 혼합물을 일축 또는 이축 가압함으로써 수행될 수 있다.

[0073] 바람직하게는, 200 내지 250 MPa로 일축 가압하여 성형체를 제조할 수 있으며, 상기에 따라 제조된 성형체는, 겉보기 밀도가 2.8 내지 3.2 g/cm^3 일 수 있다.

[0074] 이에, 상기 범위의 성형체의 밀도를 가지기 위해 상기 범위의 압력으로 성형체를 제조함이 바람직하다.

[0076] 본 발명에 따른 제조방법에 있어서, 상기 제조된 성형체를 경화하는 단계는, 상기 제조된 성형체를 상온 내지 220℃까지, 바람직하게는 110 내지 210℃까지, 1 내지 3 ℃/min, 바람직하게는 2 ℃/min의 승온속도로, 4 내지 6시간 유지함으로써 경화가 수행될 수 있다.

[0078] 본 발명에 따른 제조방법은 상기 성형체를 제조하는 단계 이후, 상기 제조된 성형체를 경화하는 단계 이전에 냉간등방압가공(Cold Isostatic Pressing, CIP) 공정 단계를 더 포함할 수 있다.

[0079] 상기 CIP 공정은 분말을 저항이 적은 성형 몰드 안에 밀봉하여 액압을 가함으로써 균일하게 압력을 받아 방향성 없이 압축 성형되는 공정으로, 특히 상기에 따라 일축 가압하여 상기 성형체를 제조할 때, 상기 CIP 공정 단계를 더 포함할 수 있다.

[0081] 또한, 본 발명은 상기의 제조방법에 따라 제조된 마그네시아 카본질 내화물을 제공한다.

[0082] 상기 내화물은 열팽창률이 1.5% 미만으로, 보다 향상된 저열팽창성을 나타낼 수 있다.

[0084] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0086] **<실시예 1> 저열팽창 MgO-C 내화물의 제조**

[0087] 1. 소재 선정 및 분석

[0088] 본 실시예에 따라 제조되는 MgO-C 내화재는 저열팽창 특성을 향상시키기 위해 인상흑연 및 팽창흑연을, 산화방지제로 Al 및 Si, 바인더로 페놀수지(노볼락) 및 경화제로는 헥사메틸렌테트라민을 적용하였다.

[0089] MgO는 입자간의 충진 효율을 높이기 위해 크기가 다른 두 종류의 분말(75㎛, 1mm)을 사용하였으며 (도 1), 내화물의 저열팽창 특성을 향상시키기 위해 인상흑연과 함께 팽창흑연을 적용하였다. 도 2를 참조하면, 팽창흑연에서는 흑연 판상간 거리의 증가로 미미하지만 피크의 이동이 관찰되었다.

[0091] 도 4를 참조하면, 페놀수지와 경화제에 의한 경화 개시 온도는 115℃이고 열경화 온도는 약 129℃로, 페놀수지가 이 온도에서 경화에 의한 가교가 최대로 이루어지며 224℃에서 올리고머 형태의 페놀수지는 완전히 분해된다. 따라서, 본 실시예에서는 상온에서 210℃까지, 승온 속도 2℃/min 및 5시간을 유지하여 바인더의 경화를 최대화하고자 하였다.

[0092] 더불어, 도 5를 참조하면, 상기 바인더의 점도가 40 ~ 50℃에서 급격히 감소함을 확인할 수 있으며, 도 6을 참조하면, 상온에서 혼련 후 제작한 MgO-C 성형체 (a)는 응집된 바인더가 관찰되는 반면, 50℃에서 혼련 후 제작된 MgO-C 성형체 (b)는 이러한 현상이 관찰되지 않은 바, 출발 분말들의 혼련 시 유기 바인더와 분말과의 균일한 혼합을 위해 50℃의 온도에서 혼합을 진행하였다.

[0094] 2. MgO-C 제작 공정

[0095] MgO-C 내화물에 함유된 흑연은 슬래그에 대한 화학적 불활성이 우수하고 열충격 저항성이 높기 때문에 철강 제조에서 가장 중요한 소모성 내화물 중 하나이다. 그러나 탄소 함량이 높을수록 고온 강도가 감소하고 고온 조건에서 흑연의 산화가 증가하며 열전도율이 높아진다. 열 전도성이 높으면 열 손실과 금속 쉘 온도가 증가한다. 따라서 열충격 및 내식성을 감소시키지 않으면서 내화물 내의 탄소 함량을 줄일 필요가 있다. 이에, 본 실시예에서 MgO-C 내화물에 포함되는 흑연 중 부분적으로 팽창흑연을 탄소 공급원으로 사용하고 MgO와 카본의 함량을 최적화하여 그에 따른 열적 기계적 특성을 평가하였다 (도 7).

[0097] 구체적으로 실시예 1의 MgO-C 내화물은 분말 원료로 MgO (1 mm) 110g, MgO (75㎛) 54g, Al 4g, Si 2g와 140㎛ 인상흑연 28g 및 팽창흑연 2g을 터블러 혼합기에 넣어 30분, 40 rpm으로 혼합하였다. 혼합된 분말은 호바트 혼합기에서 페놀수지 8g과 경화제로 헥사메틸렌테트라민 0.8g을 첨가하여 50℃에서 30분, 40 rpm으로 혼련시켰다. 균일하게 혼련된 슬러리는 상온에서 23시간 에이징(aging) 후, 240 MPa로 일축가압하여 성형하였다. 이 후 승온속도 2 ℃/min, 210℃에서 5시간 유지한 다음, 경화시켜 실시예 1의 MgO-C 내화물을 제작하였다.

[0099] **<실시예 2> MgO-C 내화물 제조**

[0100] 상기 실시예 1에서, 140㎛ 인상흑연 28g 및 팽창흑연 2g 대신 140㎛ 인상흑연 26g 및 팽창흑연 4g을 주입한 것 외에는 동일한 방법으로 실시예 2의 MgO-C 내화물을 제작하였다.

[0102] **<실시예 3> MgO-C 내화물 제조**

[0103] 상기 실시예 1에서, 140㎛ 인상흑연 28g 및 팽창흑연 2g 대신 140㎛ 인상흑연 22g 및 팽창흑연 8g을 주입한 것 외에는 동일한 방법으로 실시예 3의 MgO-C 내화물을 제작하였다.

[0105] **<실시예 4> MgO-C 내화물 제조**

[0106] 상기 실시예 1에서, 140㎛ 인상흑연 대신 173㎛ 인상흑연을 주입한 것 외에는 동일한 방법으로 실시예 4의 MgO-C 내화물을 제작하였다.

[0108] **<실시예 5> MgO-C 내화물 제조**

[0109] 상기 실시예 2에서, 140㎛ 인상흑연 대신 173㎛ 인상흑연을 주입한 것 외에는 동일한 방법으로 실시예 5의 MgO-C 내화물을 제작하였다.

[0111] **<실시예 6> MgO-C 내화물 제조**

[0112] 상기 실시예 3에서, 140㎛ 인상흑연 대신 173㎛ 인상흑연을 주입한 것 외에는 동일한 방법으로 실시예 6의 MgO-C 내화물을 제작하였다.

[0114] **<비교예 1> MgO-C 내화물 제조**

[0115] 상기 실시예 1에서, 팽창흑연 없이 140㎛ 인상흑연 30g을 주입한 것 외에는 동일한 방법으로 비교예 1의 MgO-C 내화물을 제작하였다.

[0117] **<비교예 2> MgO-C 내화물 제조**

[0118] 상기 비교예 1에서 140㎛ 인상흑연 대신 173㎛의 인상흑연을 사용한 것 외에는 동일한 방법으로 비교예 2의 MgO-C 내화물을 제작하였다.

[0120] 하기 표 1 및 표 2는 MgO-C 내화물 제작에 적용된 소재들의 함량비를 나타낸 것이다.

표 1

[0121]

성분	비교예 1 Sample-100-0 (wt%)	실시예 1 Sample-100-1 (wt%)	실시예 2 Sample-100-2 (wt%)	실시예 3 Sample-100-4 (wt%)
MgO (1 mm)	55	55	55	55
MgO (75㎛)	27	27	27	27
인상흑연 (100 mesh (140㎛))	15	14	13	11
팽창흑연	-	1	2	4
Al	2	2	2	2
Si	1	1	1	1
페놀수지	4	4	4	4
경화제	0.4	0.4	0.4	0.4

표 2

[0122]

성분	비교예 2 Sample-80-0 (wt%)	실시예 4 Sample-80-1 (wt%)	실시예 5 Sample-80-2 (wt%)	실시예 6 Sample-80-4 (wt%)
MgO (1 mm)	55	55	55	55

MgO (75㎛)	27	27	27	27
인상흑연 (80 mesh (173㎛))	15	14	13	11
팽창흑연	-	1	2	4
Al	2	2	2	2
Si	1	1	1	1
페놀수지	4	4	4	4
경화제	0.4	0.4	0.4	0.4

[0124] **<실험예 1> 팽창흑연의 첨가량에 따른 시편의 물성 분석**

[0125] 1. 출발 소재 분말 및 바인더의 균일성 평가

[0126] 제작된 MgO-C 내화물의 유효한 특성 발현을 위해서는 첨가되는 여러 재료들의 균일한 혼합이 우선되어야 한다. 출발 소재의 분말과 바인더의 혼합 균일성을 조사하기 위해 혼련된 슬러리 (MgO, Al. Si, 흑연, 및 바인더) 중 두 지점을 임의 선택하여 열중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA)을 수행하였다.

[0127] 도 8 및 도 9를 참조하면, 140㎛ 또는 173㎛의 인상흑연과 2 wt% 또는 4 wt%의 팽창흑연을 첨가하여 제작한 MgO-C 내화물이 100℃ 근처에서 무게의 변화가 확연하게 관찰되었으나, 흑연의 크기 및 첨가량에 따른 차이는 보이지 않았다. 최종적으로 바인더의 첨가량인 약 4%의 무게 감소가 관찰되는 바, 혼련 시 출발 분말과 바인더의 균일한 혼합이 이루어진 것으로 사료된다.

[0128] 또한, 도 10 및 도 11을 참조하면, 팽창흑연의 함량에 관계없이 MgO, 흑연, Al 및 Si가 응집되지 않고 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있으며, 도 12 및 도 13을 참조하면, MgO, Al 및 Si가 독립적으로 분포되어져 있으며 이 입자들 사이의 공간을 흑연이 차지하고 있음을 관찰할 수 있다. 따라서, 본 실시예에 적용된 MgO-C 내화물 제작 공정은 바람직한 것으로 사료된다.

[0130] 2. 제작된 MgO-C 내화물 특성 평가

[0131] MgO-C 내화물은 일반적으로 용광로에 적용되는 바, 용융 금속에 의해 내화물의 특성 변화가 일어날 것이다. 이에, 본 실험에서는 경화 후 뿐 아니라 용융 금속의 온도인 1500℃에서의 열처리 후의 내화물의 특성도 평가하였다.

[0133] 밀도는 부피의 정의에 따라 진 밀도, 겉보기 밀도, 벌크 밀도로 나뉜다.

[0134] 진 밀도는 내부, 외부에 존재하는 기공을 제외한 실제 샘플의 부피만을 이용해 계산한 밀도로, 내부가 치밀하게 구성된 샘플의 경우에는 문제없지만, 외부에서 접근하기 어려운 폐기공이 존재하는 경우 진 밀도를 측정할 수 없다. 겉보기 밀도는 외부로 열린 기공을 제외한 부피를 이용한 것으로, 샘플의 무게에 내부의 닫힌 기공을 포함한 부피로 나누어 계산한 밀도이다. 벌크 밀도는 외부로 열린 기공까지 포함한 부피를 적용한 밀도이다.

[0135] 다공성 재료의 경우 진 밀도, 겉보기 밀도, 벌크 밀도의 비교는 중요한데, 미세 기공을 다진 다공성 재료의 경우 겉보기 밀도와 벌크 밀도가 크게 차이나는 반면, 기공이 없고 표면이 매끈한 재료는 벌크 밀도와 겉보기 밀도의 차이가 없다.

[0137] 본 실험예에서의 MgO-C 내화물은 다공성 물질로서, 벌크 밀도 및 겉보기 밀도를 측정하였다. 하기 표 3은 MgO-C 내화물의 경화 후 및 열처리 후의 벌크 밀도 측정 결과이고, 하기 표 4는 MgO-C 내화물의 경화 후 및 열처리 후의 겉보기 밀도 측정 결과이다.

표 3

[0138]

Sample	경화 후 (g/cm^3)	열처리 후 (g/cm^3)	Sample	경화 후 (g/cm^3)	열처리 후 (g/cm^3)
비교예 1 Sample-100-0	2.38	2.32	비교예 2 Sample-80-0	2.74	2.55
실시예 1 Sample-100-1	2.33	2.33	실시예 4 Sample-80-1	2.71	2.45
실시예 2 Sample-100-2	2.30	2.25	실시예 5 Sample-80-2	2.69	2.47
실시예 3 Sample-100-4	2.25	2.15	실시예 6 Sample-80-4	2.65	2.51

표 4

[0139]

Sample	경화 후 (g/cm^3)	열처리 후 (g/cm^3)	Sample	경화 후 (g/cm^3)	열처리 후 (g/cm^3)
비교예 1 Sample-100-0	2.78	3.18	비교예 2 Sample-80-0	3.13	3.25
실시예 1 Sample-100-1	2.81	3.22	실시예 4 Sample-80-1	3.14	3.25
실시예 2 Sample-100-2	2.92	3.20	실시예 5 Sample-80-2	3.15	3.25
실시예 3 Sample-100-4	2.83	3.23	실시예 6 Sample-80-4	3.15	3.25

[0141] 상기 표 3 및 표 4를 참조하면, 열린 기공으로 이루어진 팽창흑연의 첨가로 인한 부피의 감소로, 벌크 밀도에 비해 겉보기 밀도 값이 높은 것으로 나타났다.

[0142] 상세하게는, 표 3의 벌크 밀도는 전반적으로 팽창흑연의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 이는 팽창흑연이 가지는 기공으로 인해 같은 부피당 슬러리 (MgO, Al, Si, 흑연, 및 바인더)의 질량이 감소되기 때문이다. 또한, 흑연의 크기가 작으면 첨가되는 흑연의 함량이 많기 때문에 부피는 증가하고 부피당 질량은 감소하게 된다. 따라서, 100 mesh (140㎛)의 밀도가 80 mesh (173㎛)보다 낮다. 또한, 열처리 후의 밀도는 내화물 내의 바인더(경화성 수지)가 분해됨에 따라 질량의 감소와 부피의 증가로, 경화 후의 밀도보다 낮아지는 것으로 나타났다.

[0143] 하지만, 표 4의 겉보기 밀도는 벌크 밀도와 달리 팽창흑연의 함량이 증가하여도 거의 일정한 밀도 값을 가지는 것으로 나타났다. 이는 팽창흑연이 열린 기공을 가짐에 따라 겉보기 밀도에 영향을 주기 않기 때문이다. 또한, 열처리 후의 밀도는 바인더의 분해에 의한 질량의 감소보다 열린 기공의 증가로 부피의 감소가 확연히 커서 벌크 밀도와 달리 경화 후의 밀도보다 증가하는 것으로 나타났다.

[0145] 하기 표 5는 MgO-C 내화물의 경화 후 및 열처리 후의 겉보기 기공도(재료 전체에 대한 열린 기공의 비)를 측정한 결과이다.

표 5

[0146]

Sample	경화 후 (%)	열처리 후 (%)	Sample	경화 후 (%)	열처리 후 (%)
비교예 1 Sample-100-0	16.7	24.3	비교예 2 Sample-80-0	12.3	21.5
실시예 1 Sample-100-1	20.0	26.3	실시예 4 Sample-80-1	13.9	24.3

실시예 2 Sample-100-2	21.7	26.7	실시예 5 Sample-80-2	14.6	24.4
실시예 3 Sample-100-4	22.1	25.7	실시예 6 Sample-80-4	15.4	23.0

[0147] 상기 표 5를 참조하면, 팽창흑연의 첨가 시 열린 기공이 많아지므로 기공도는 증가한다. 하지만, 열처리 후 바인더의 분해에 의해 기공은 증가하지만, 팽창흑연의 함량 변화에 따른 기공도의 차이가 거의 없다. 이는 고온에서 팽창흑연의 이동에 의한 재배치에 의해 팽창흑연의 함량에 따른 열린 기공의 비율은 변화하지 않기 때문이다. 이 결과로 샘플의 밀도는 내화물 적용에 적합한 결과를 보이는 바 MgO-C 내화물 제작 시 적용한 성형압 및 조성비가 바람직함을 알 수 있다.

[0149] 하기 표 6은 HSC Chemistry를 이용한 평형 상을 예측하기 위한 조건으로, 제작된 MgO-C 샘플의 조성 및 미량의 대기가 샘플 내 포함되며 Ar 분위기에 둘러싸인 상황으로 모사하였다.

표 6

[0150]

Species Formula	Feed Temperature	Activity Coefficient	Amount Unit	Initial Amount	Initial Amount	Add X-amount	Add Z-amount
MgO	25.000	1.000	kmol	6.000	64.447		
C	25.000	1.000	kmol	3.000	32.223		
Si	25.000	1.000	kmol	0.210	2.256		
Al	25.000	1.000	kmol	0.100	1.074		
Gas		**Mixture**		**101.010**	**100.000**	**0.001**	**0.000**
N2(g)	25.000	1.000	kmol	0.800	0.792		
O2(g)	25.000	1.000	kmol	0.210	0.208	0.001	
Ar(g)	25.000	1.000	kmol	100.000	99.000		

[0151] 도 14 내지 도 16에 나타난 바와 같이, 상기 실시예에 따라 제작된 MgO-C 내화물의 경화 후 및 열처리 후 생성될 수 있는 상을 예측한 결과, 경화 후 MgO (Periclase), 흑연, Si, Al 이외에 SiC, AlN, Al_2O_3가 마이너(minor) 상으로 생성될 가능성이 있으며, 1500℃ 열처리 후에는 이러한 상 이외에도 스피넬(Spinel) ($MgO*Al_2O_3$ + $MgAl_2O_4$)이 생성되었다.

[0153] 열 경화 후 MgO-C 내화물의 XRD 분석 결과, 도 17에 나타난 바와 같이, 첨가되어진 MgO, 산화방지제인 Al, Si, 및 흑연의 피크가 나타나며, 이외에도 Al의 산화에 의한 Al_2O_3, Si와 흑연의 반응에 의한 SiC, Al의 질화에 의한 AlN의 피크가 관찰되었다.

[0154] 도 17 (b)와 같이 173㎛ 인상흑연이 첨가된 경우, MgO-C 내화물에서 AlN의 피크가 탐지되지 않은 것으로 보이나 이는 낮은 강도(intensity)에 의해 피크가 드러나지 않는 것으로 사료된다. 또한, 도 17 (a)에서 팽창흑연의 함량이 0, 1, 2, 4 wt%로 증가함에 따라 Al_2O_3의 피크가 확연히 나타나는 것은 MgO-C 내화물을 대기에서 경화함으로 팽창 흑연 내에 포함되어 있던 공기에 의해 Al의 산화가 활성화된 것으로 사료된다.

[0155] 고온에서의 MgO-C 내화물의 상변화 및 반응에 의한 생성물을 분석하기 위해 열팽창 분석 후 (1500℃) 내화물의 XRD를 측정한 결과, 도 18에 나타난 바와 같이, 로 spinel 상이 탐지되었다 (도 22).

[0156] 더불어, 도 19 및 도 20의 Ellingham 다이어그램에 나타난 바와 같이, Al_2O_3의 ΔG°는 CO와 CO_2의 ΔG° 보다 낮으므로 C 보다 빨리 산화되며 Al과 Mg는 N_2와 반응에서 생성 자유에너지(ΔG)가 낮은 AlN이 먼저 생성된다. 또한, 도 21을 참조하면, Si는 함량이 적음에도 불구하고 C와의 반응으로 SiC가 생성된다.

[0157] 즉, 본 실시예에 따라 제작한 MgO-C 내화물은 HSC Chemistry에서 예측한 모든 상이 관측됨을 확인할 수 있다.

[0159] 일반적으로 재료의 기계적 특성은 성형체를 구성하는 성분과 기공의 영향을 받는다. 본 실험예에서는 Al과 Si의 함량이 매우 적음으로, Al과 Si에서 유도되는 SiC, AlN, Al_2O_3, 및 spinel의 생성량도 적다. 따라서, 이들 상에 의한 기계적 특성으로의 영향은 거의 없을 것으로 사료된다. 그러므로 MgO-C 내화물의 기계적 특성은 성형체 내에 존재하는 기공에 영향을 크게 받을 것이다.

[0160] 도 23을 참조하면, 파단강도는 열린 기공뿐 아니라 닫힌 기공에도 영향을 받으므로, 벌크 밀도와 파단강도의 연관성이 확인되었다. 팽창흑연이 첨가됨에 따라 기공의 증가로 인한 밀도의 감소로 파단강도는 감소하였으며, 밀도가 높고 기공도가 적은 173㎛ MgO-C 내화물에서 더 높은 파단강도를 보였다. 또한, 열처리 후 경화성 수지의 분해로 인해 파단강도가 감소하지만, 173㎛ 인상흑연에서는 팽창흑연 첨가 시, 열처리 후 팽창흑연의 이동에 의한 작은 기공의 생성으로 인해 열처리 전 후의 강도 값이 유사하였다.

[0162] **<실험예 2> 열팽창 거동 분석**

[0163] 도 24 및 도 25를 참조하면, 전반적으로 팽창흑연의 함량이 증가할수록 열팽창 계수는 감소하는 것으로 나타났다.

[0165] 하기 표 7은 본 실험예에 적용된 출발 소재 분말 및 생성물의 열팽창 계수이다.

표 7

[0166]

재료	선팽창계수 ($\times 10^{-6}$/K)	재료	선팽창계수 ($\times 10^{-6}$/K)
MgO	13.8	Al_2O_3	6.7
Al	30	SiC	6.6
Si	4.2	AlN	4.5
흑연	4		

[0167] MgO와 Al를 제외한 나머지 상들은 유사한 팽창계수를 가지며, Al의 경우 매우 큰 팽창계수를 가지나 매우 적은 양이 첨가됨으로 내화물의 팽창계수에 미치는 영향은 적을 것이다. 상기 XRD 결과에서 확인된 spinel 상은 1500℃의 열처리 후에 생성되는 상으로 경화 후 측정되는 MgO-C 내화물의 팽창계수 결과 고찰에는 의미가 없다. 미세구조에서 보면 MgO, Al, Si, 및 생성물은 불연속적이나 흑연은 연속상으로 관찰되는 바, 제작된 MgO-C 내화물에서의 열팽창/수축 거동은 흑연에 의해 크게 영향을 받을 것이다. 특히, 흑연 층 사이에 나노기공 또는 미세기공이 있는 팽창흑연의 첨가 시, 열에 의한 응력이 흡수, 완화될 수 있기 때문에 높은 유연성으로 인해 열 변형이 낮아진다. 그러므로 MgO-C 내화물에 팽창흑연의 함량이 많을수록 열팽창 계수는 감소한다. 또한, 수축거동에서 (특히 140㎛ 인상흑연) 팽창흑연이 첨가되지 않은 샘플은 팽창흑연이 첨가된 샘플에 비해 큰 영구 변형을 보인다. 이는 층 사이에 기공을 가지는 팽창흑연으로 인해 변형에 저항성을 가지기 때문이다.

[0169] MgO-C 내화물의 경화 후 열팽창 시험 전의 미세 구조인 도 26 및 도 28을 참조하면, 팽창흑연의 함량이 증가할수록 기공은 증가하는 것으로 나타났다. 특히, MgO와 흑연의 계면에서 큰 기공이 생성되며 이 기공은 열에 의한 MgO의 부피 변화를 완충하여 열 변형을 감소시켰다.

[0170] MgO-C 내화물의 경화 후 열팽창 시험 후(1500℃)의 미세 구조인 도 27 및 도 29를 참조하면, 고온에서의 열경화성 수지의 분해 및 MgO와 흑연의 열팽창계수의 차이로 인해 MgO와 흑연의 계면에 크랙이 생성되어 큰 기공들이 관찰되었다. 하지만 팽창흑연이 함량이 많아질수록 팽창계수의 차이의 의한 변형이 완충되고 팽창흑연 결정 구조가 재배치되어 기공은 적어짐을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 MgO 입자와 흑연의 계면에서 더욱 뚜렷이 나타났다 (도 27(d) 및 도 29(d)).

[0172] 하기 식 1에 따르면, 전도도가 높고 열팽창률이 낮을수록 열충격 저항성(R)은 증가한다.

[0173] <식 1>

[0174] $$R = K \cdot S/\alpha \cdot E$$

[0175] * K = 열전도도 (cal/cm · sec), S = 인장강도, α = 열팽창계수, E = 영률 (kg/cm^2)

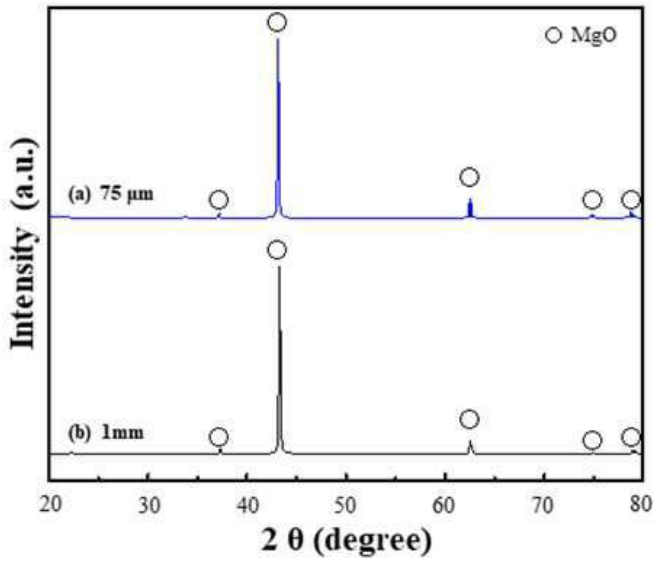
[0177] 따라서, 팽창흑연의 함량이 증가할수록 열충격 저항은 커진다 (즉 변형률이 감소). 하지만 다공성 재료의 열충격 저항성은 겉보기 기공의 영향을 크게 받으므로, 도 30을 참조하면, 140㎛ 인상흑연 및 4 wt%의 팽창흑연이 첨가된 경우, 열팽창 계수는 감소하여 열충격 저항성이 가장 높아야 하지만 겉보기 기공의 변화가 없음에 따라 열충격 저항성은 다시 감소하는 것으로 나타났다.

[0178] 이러한 결과로 4 wt% 팽창흑연의 첨가 시 열팽창 계수에는 유리한 영향을 미치지만 열충격 저항 및 파단강도에는 악영향을 미치는 바, MgO-C 내화물 제작에서의 팽창흑연의 첨가는 응용분야에 맞는 최적의 함량을 적용하는 것이 바람직하다.

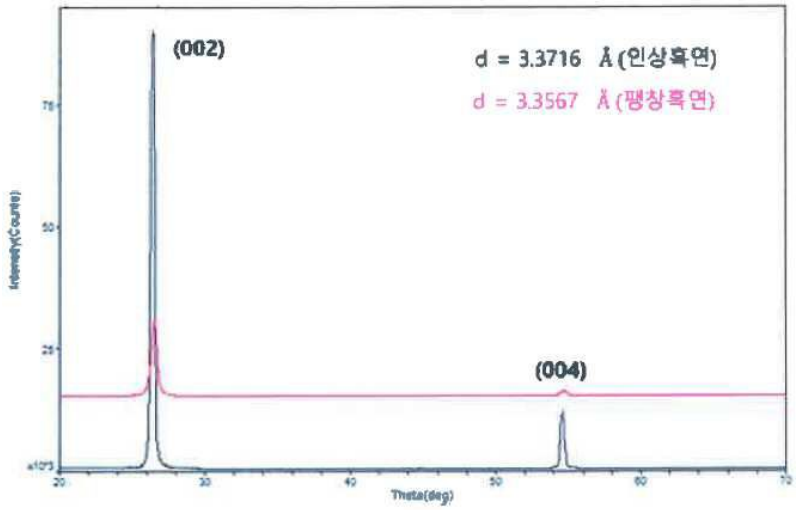
[0180] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며,이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다. 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

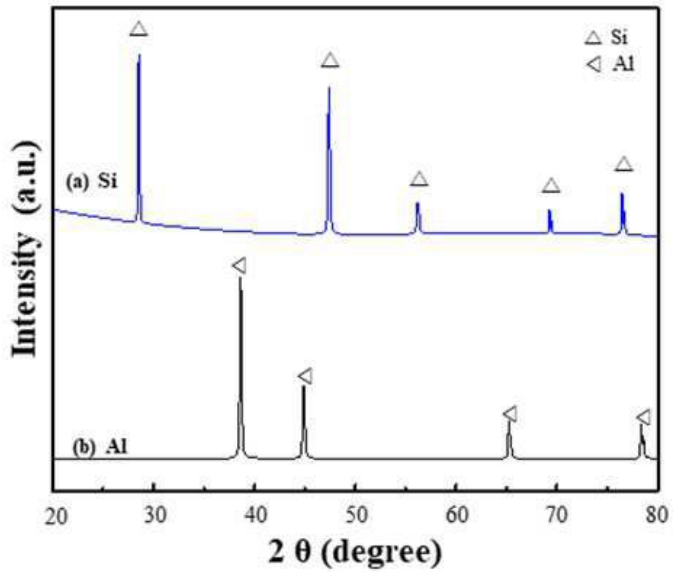
도면1



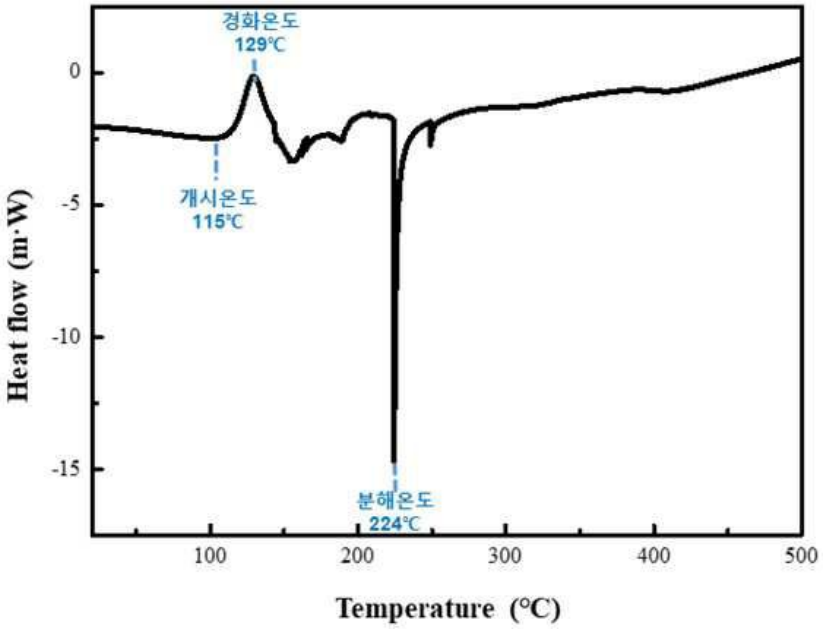
도면2


(002)
d = 3.3716 Å (인상흑연)
d = 3.3567 Å (팽창흑연)
(004)
Theta(deg)

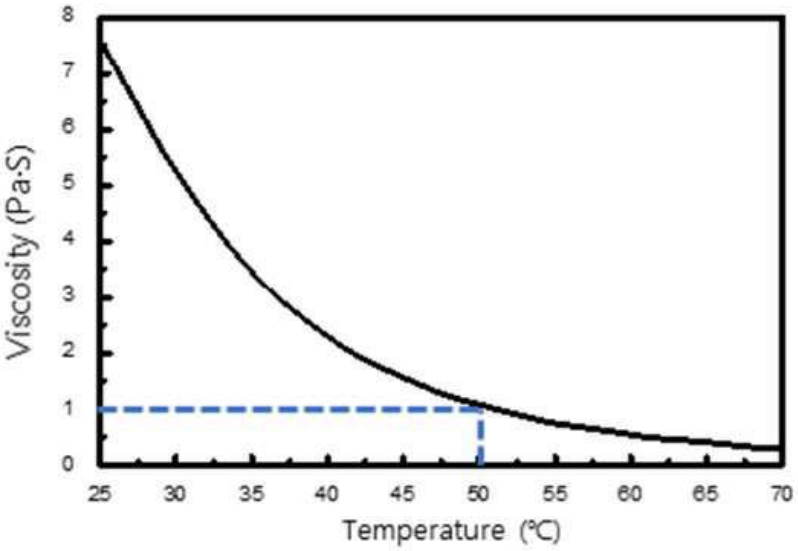
도면3


△ Si
◁ Al
(a) Si
(b) Al
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
2 θ (degree)

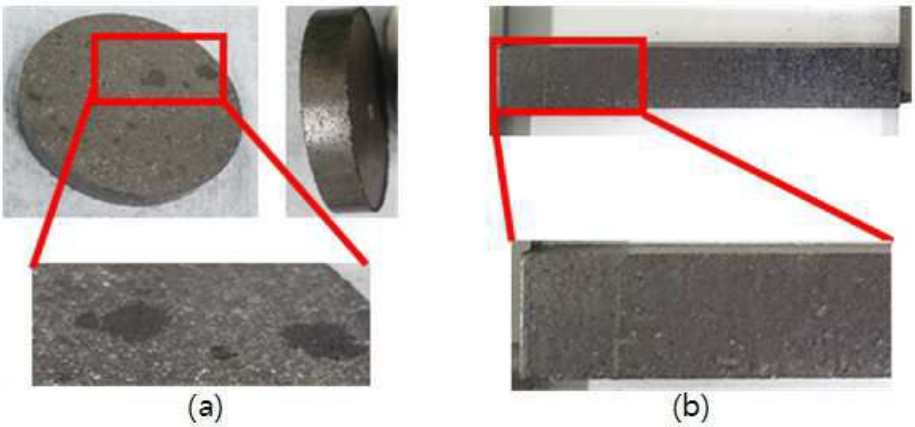
도면4


경화온도
129℃
개시온도
115℃
분해온도
224℃
Heat flow (m·W)
0
-5
-10
-15
100
200
300
400
500
Temperature (℃)

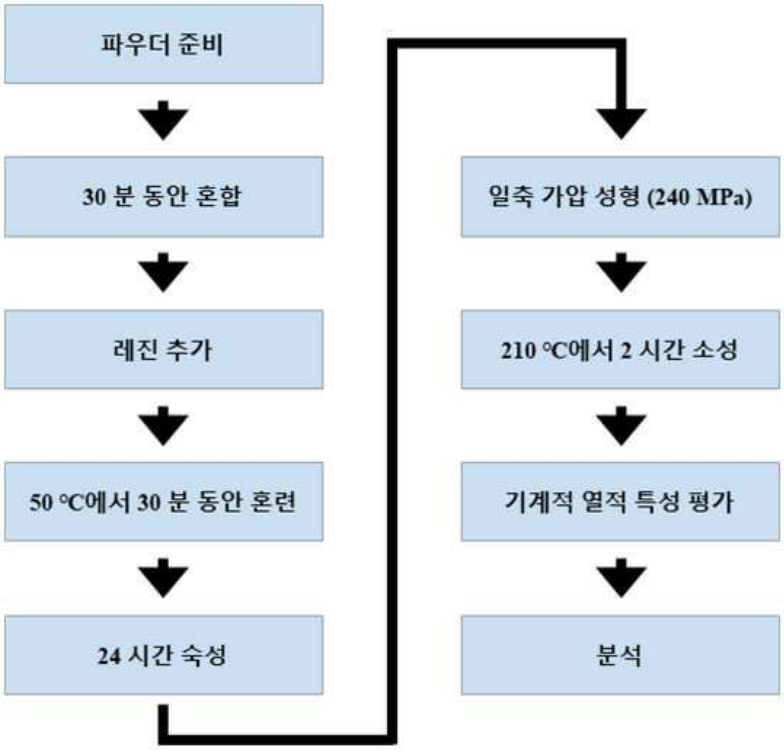
도면5


Viscosity (Pa·S)
8
7
6
5
4
3
2
1
0
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
Temperature (℃)

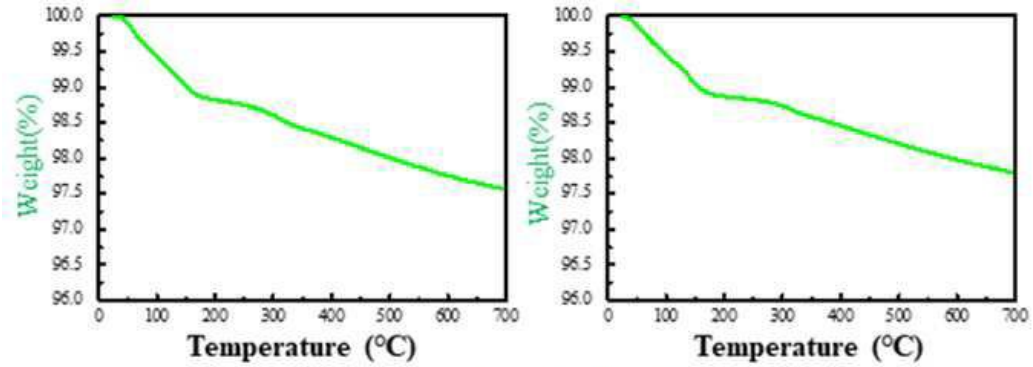
도면6


(a)
(b)

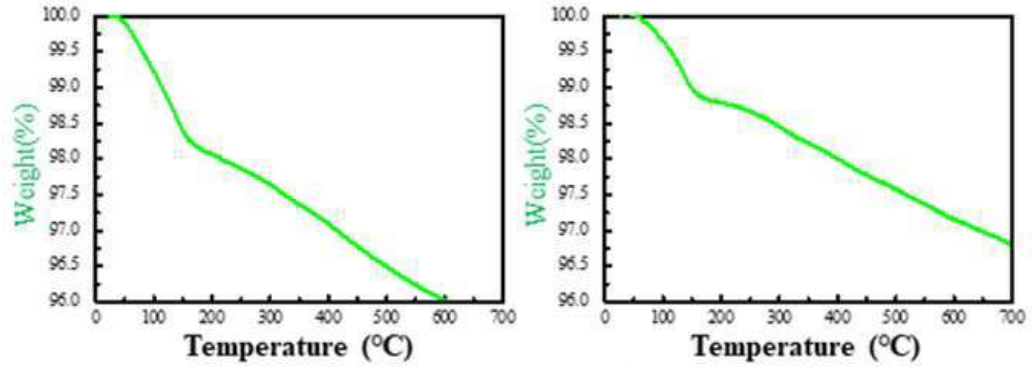
도면7


파우더 준비
30 분 동안 혼합
레진 추가
50 °C에서 30 분 동안 혼련
24 시간 숙성
일축 가압 성형 (240 MPa)
210 °C에서 2 시간 소성
기계적 열적 특성 평가
분석

도면8

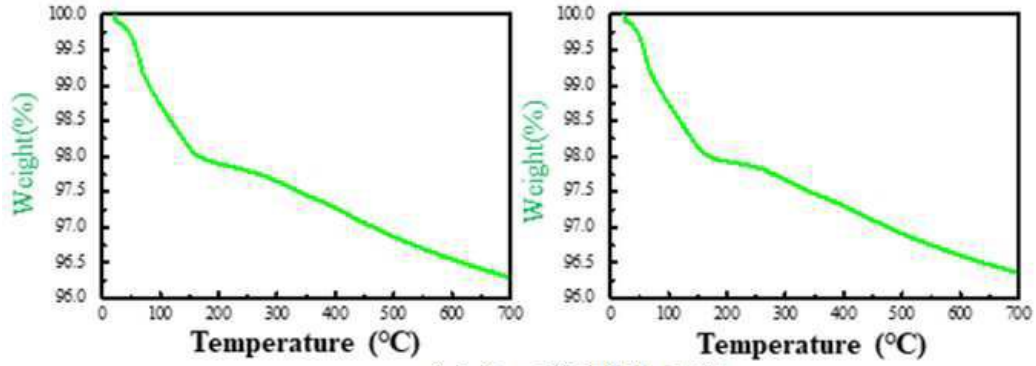


(a) 2 wt% 팽창 흑연

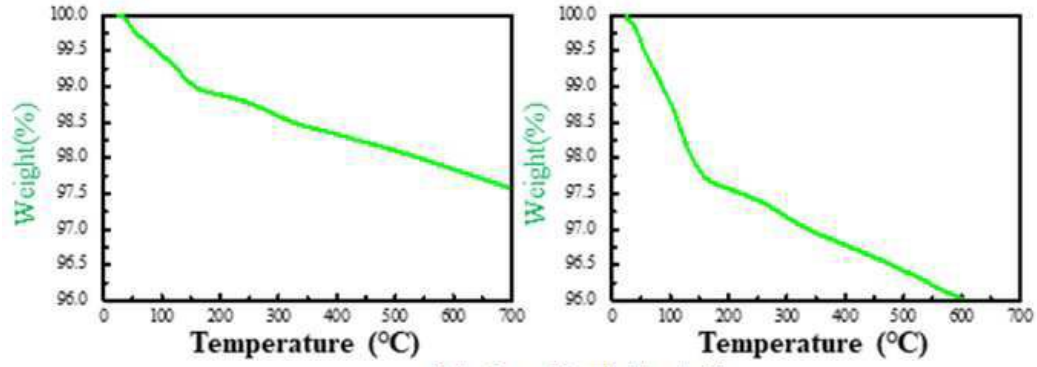


(b) 4 wt% 팽창 흑연

도면9

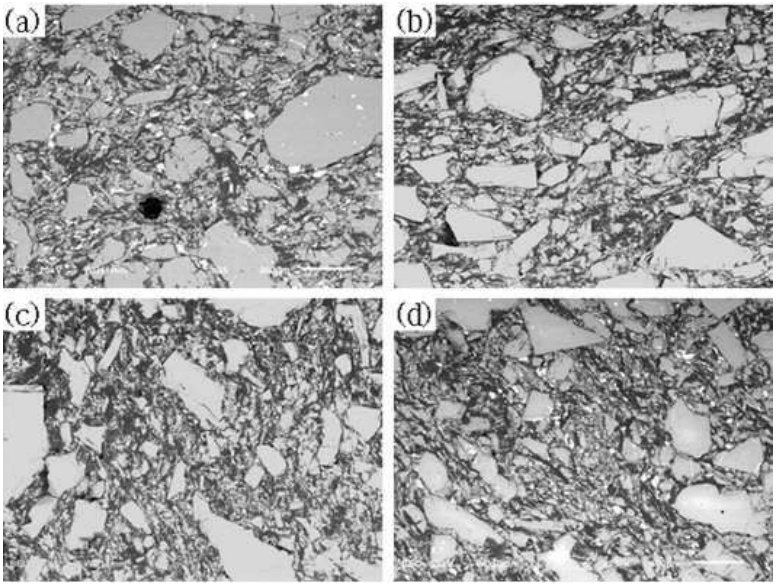


(a) 2 wt% 팽창 흑연

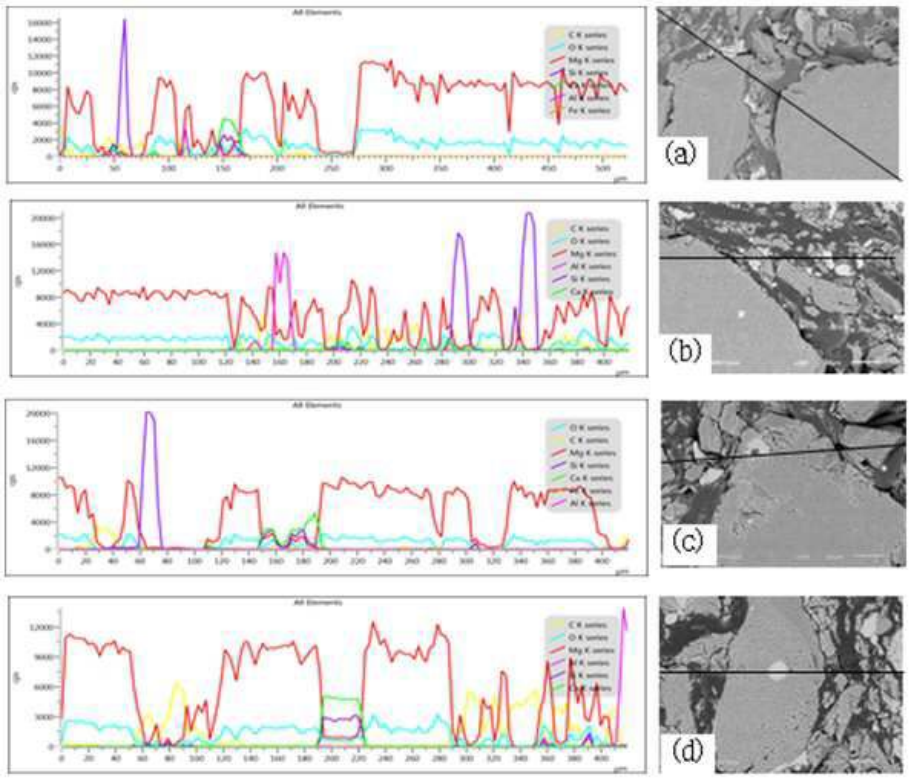


(b) 4 wt% 팽창 흑연

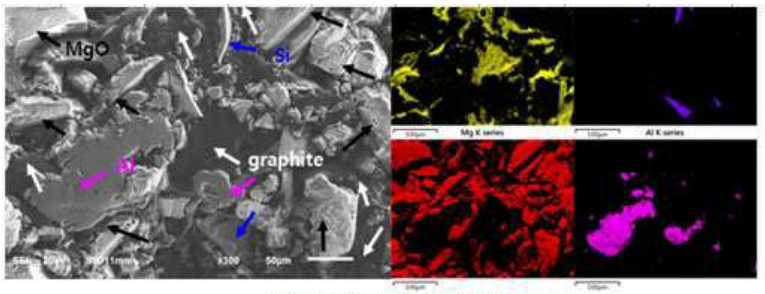
도면10



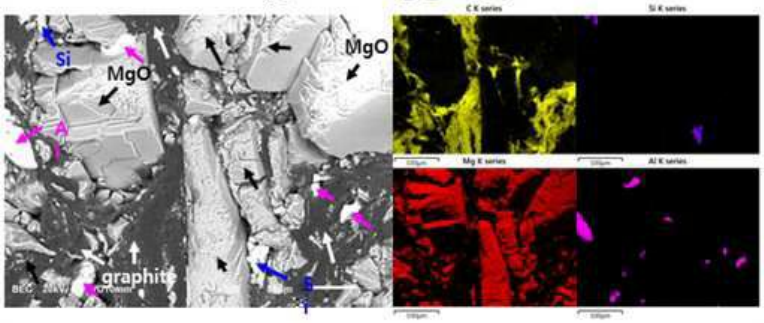
도면11



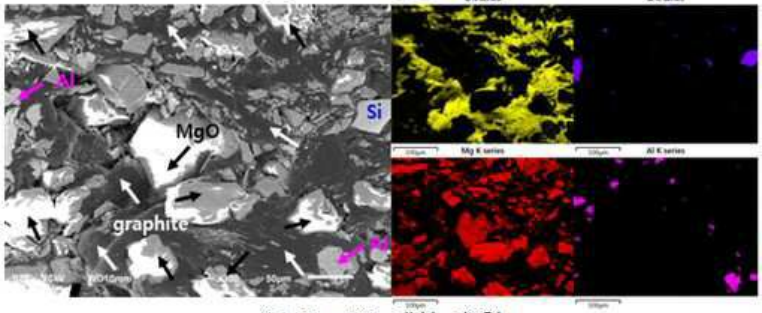
도면12



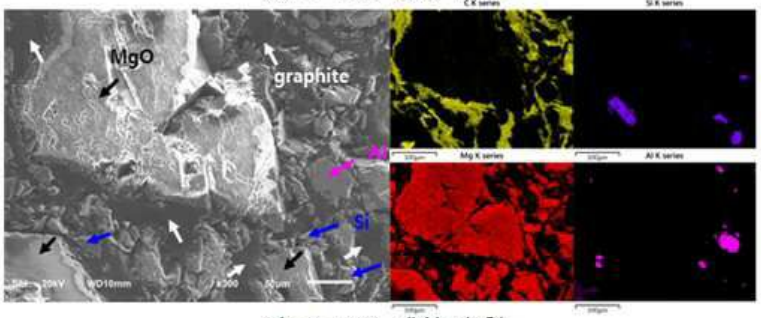
(a) 0 wt% 팽창 흑연



(b) 1 wt% 팽창 흑연

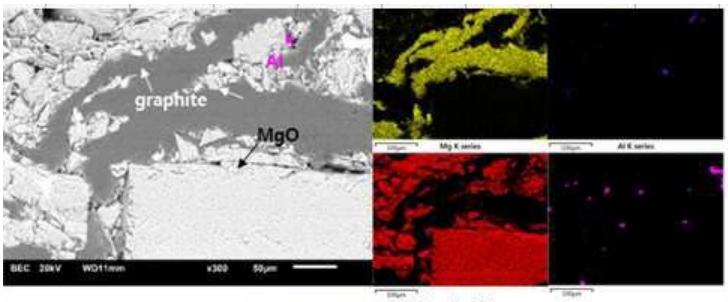


(c) 2 wt% 팽창 흑연

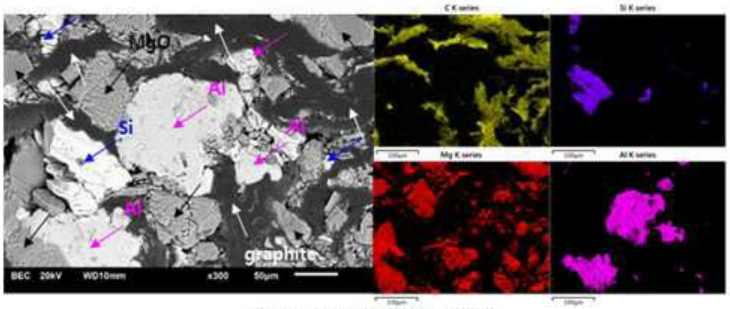


(d) 4 wt% 팽창 흑연

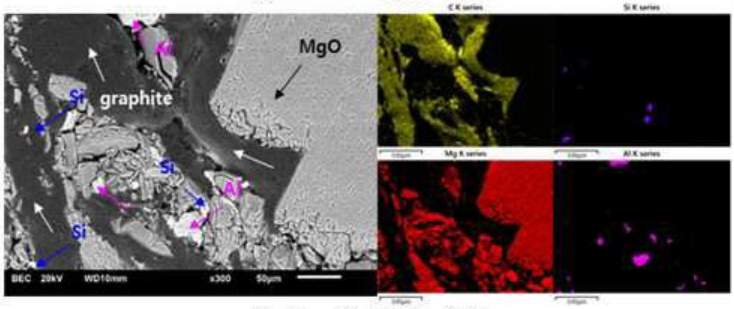
도면13



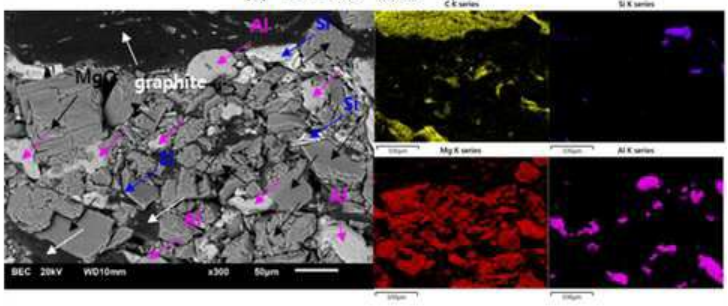
(a) 0 wt% 팽창 흑연



(b) 1 wt% 팽창 흑연

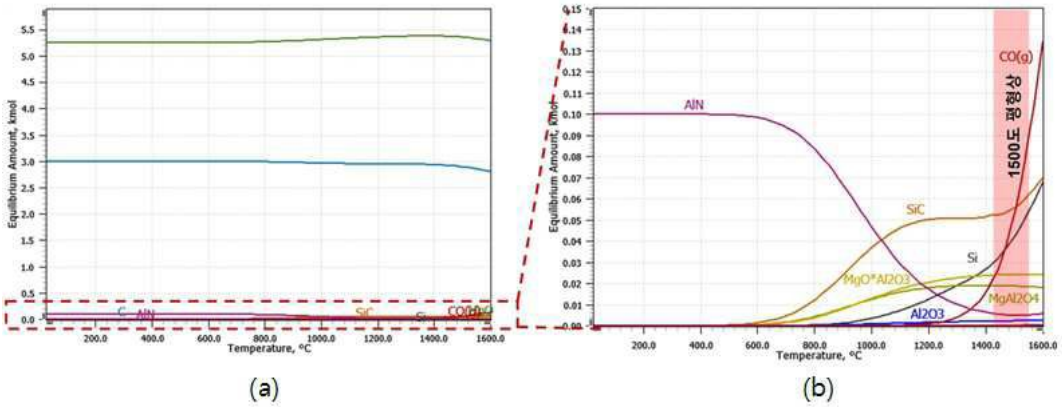


(c) 2 wt% 팽창 흑연

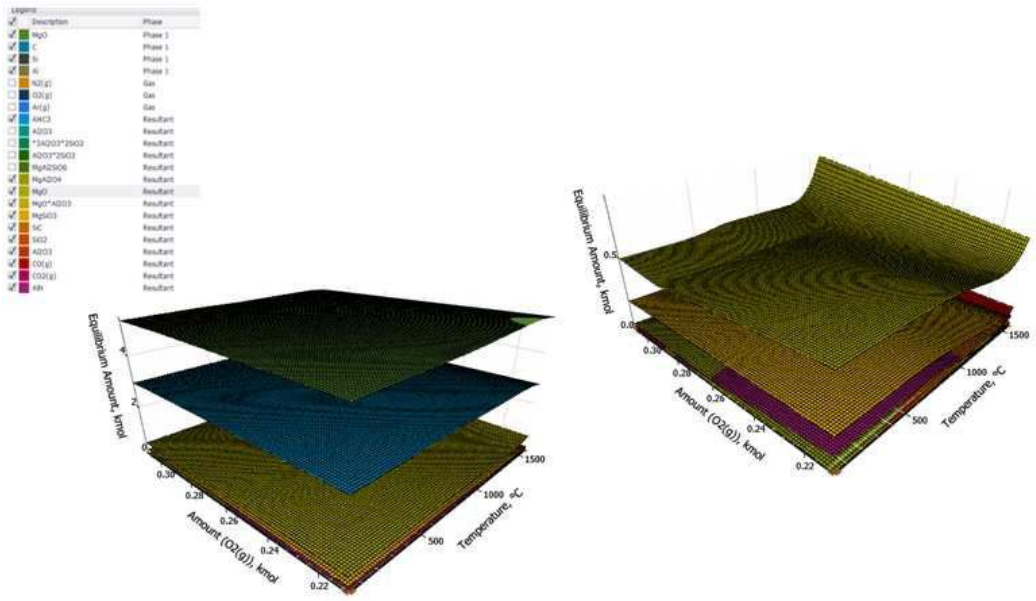


(d) 4 wt% 팽창 흑연

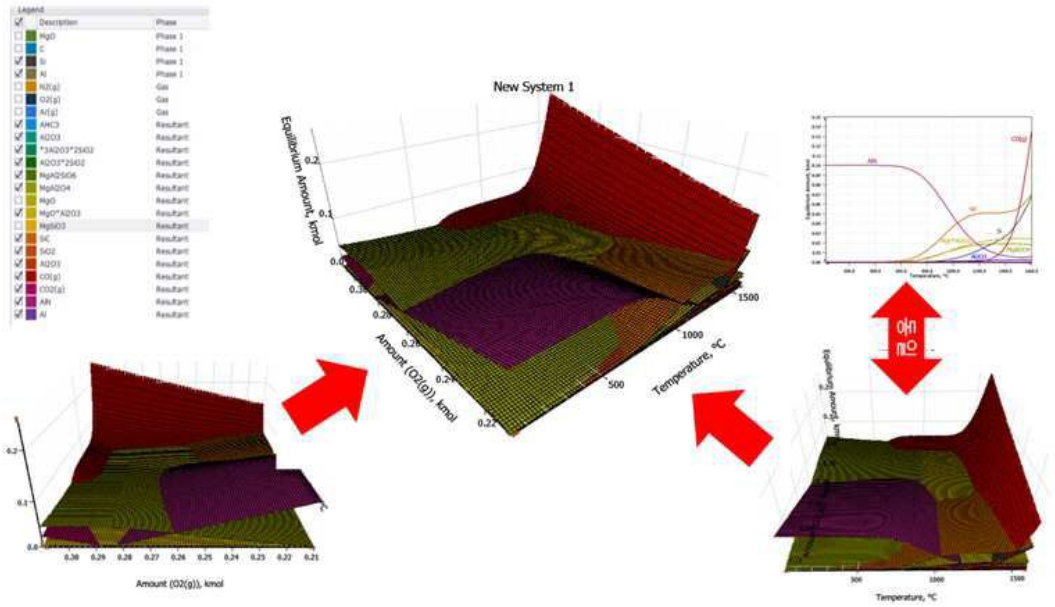
도면14


Equilibrium Amount, kmol
Temperature, °C
C
AlN
SiC
Si
CO(g)
MgO*Al2O3
Al2O3
MgAl2O4
1500도 평형상
(a)
(b)

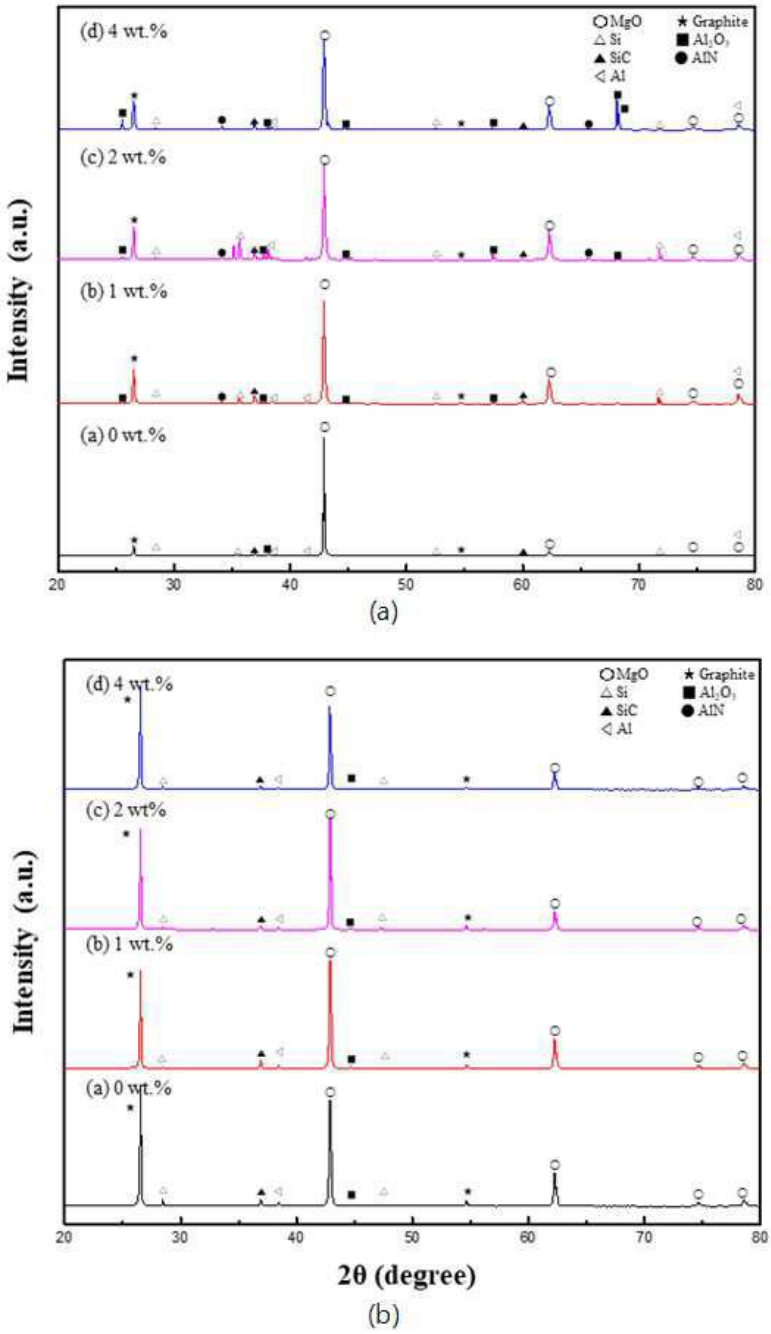
도면15


Equilibrium Amount, kmol
Amount (O2(g)), kmol
Temperature, °C

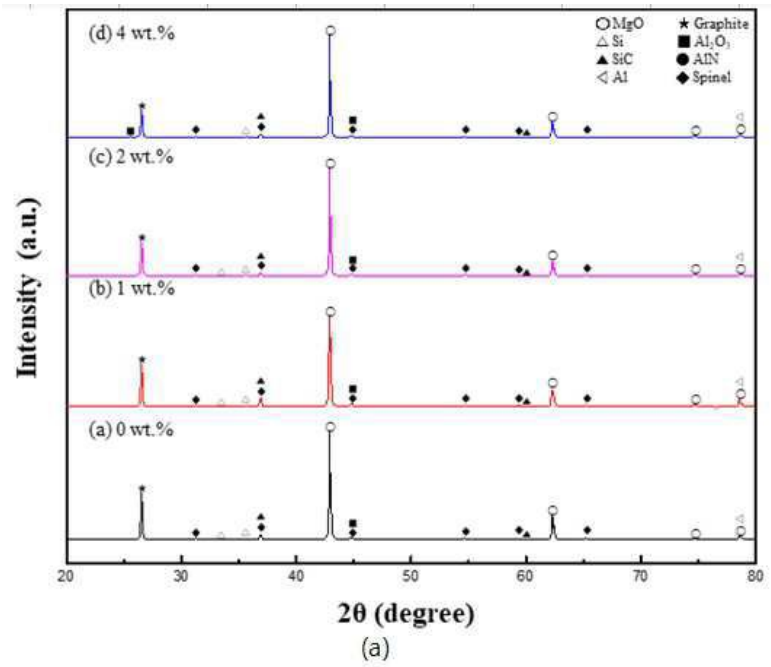
도면16


New System 1
Equilibrium Amount, kmol
Amount (O2(g)), kmol
Temperature, °C
Amount (O2(g)), kmol
Temperature, °C

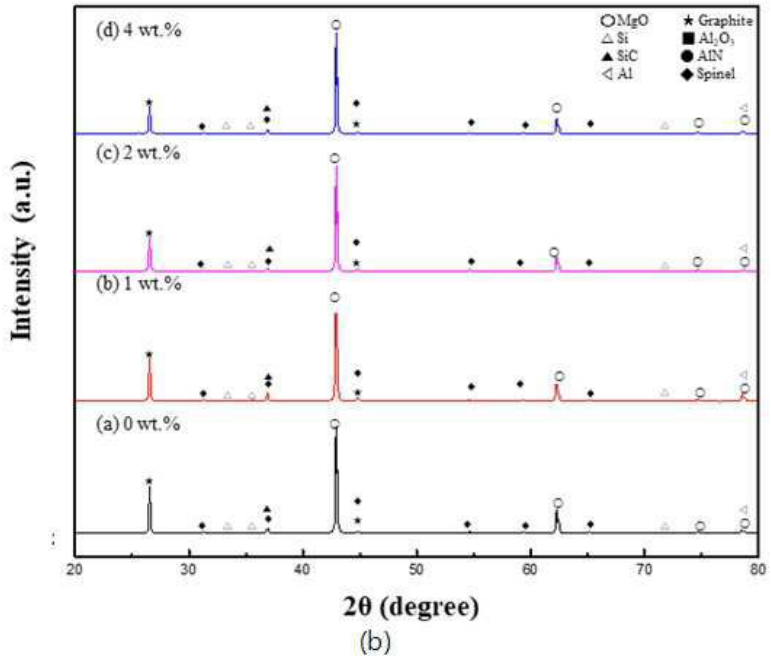
도면17


(d) 4 wt.%
(c) 2 wt.%
(b) 1 wt.%
(a) 0 wt.%
MgO
Si
SiC
Al
Graphite
Al_2O_3
AlN
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
(a)
(d) 4 wt.%
(c) 2 wt%
(b) 1 wt.%
(a) 0 wt.%
MgO
Si
SiC
Al
Graphite
Al_2O_3
AlN
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)
(b)

도면18

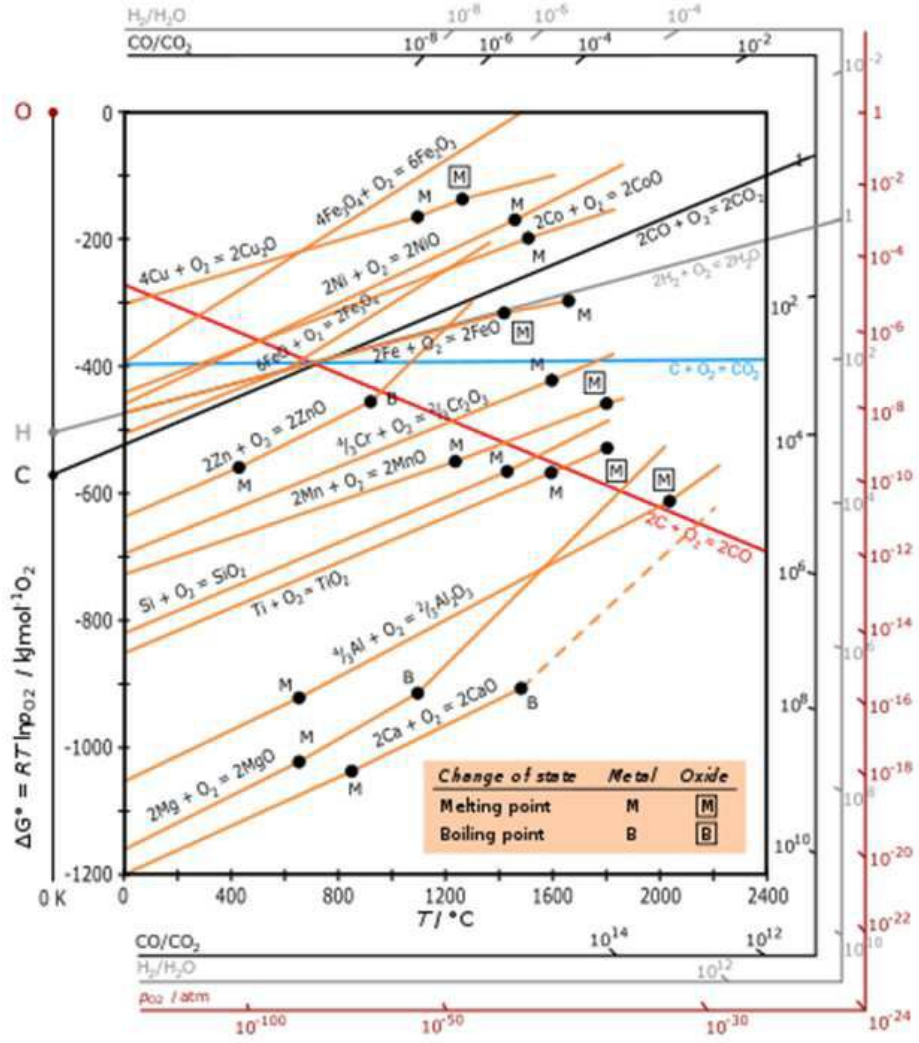

(d) 4 wt.%
(c) 2 wt.%
(b) 1 wt.%
(a) 0 wt.%
MgO
Si
SiC
Al
Graphite
Al_2O_3
AlN
Spinel
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)

(a)

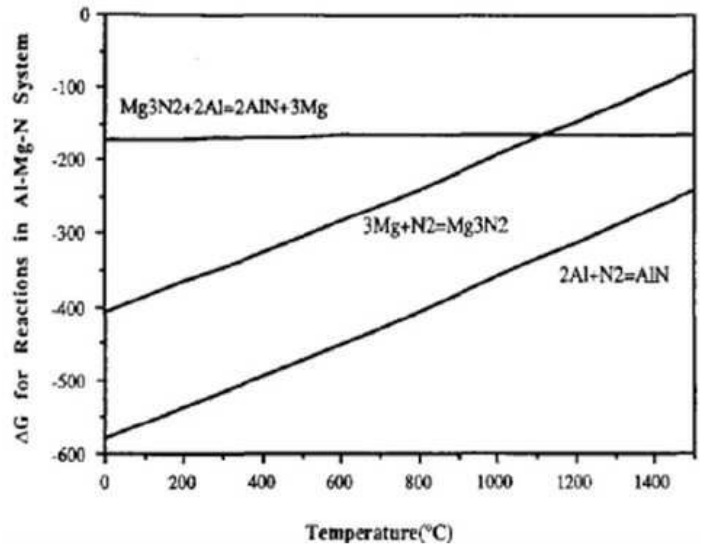

(d) 4 wt.%
(c) 2 wt.%
(b) 1 wt.%
(a) 0 wt.%
MgO
Si
SiC
Al
Graphite
Al_2O_3
AlN
Spinel
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degree)

(b)

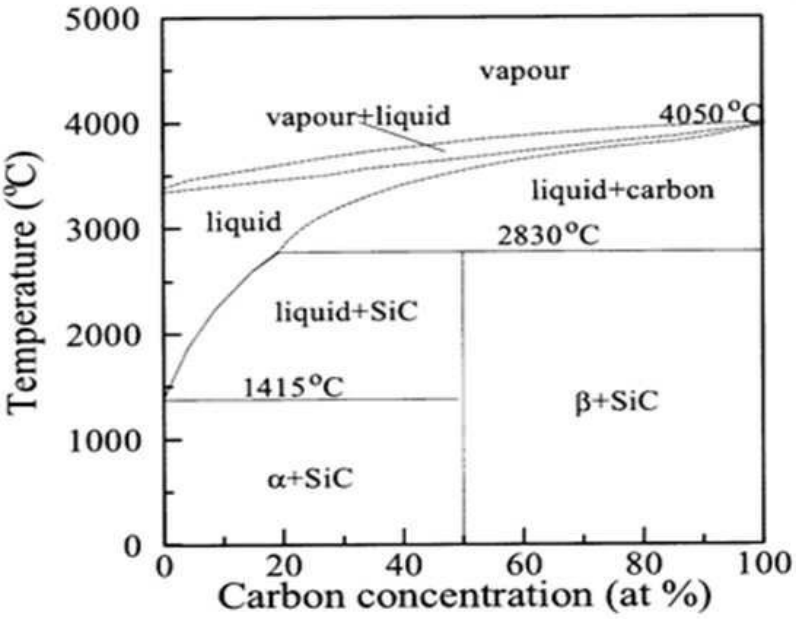
도면19


ΔG° = RT lnpO2 / kjmol-1O2
T / °C
0 K
Change of state
Metal
Oxide
Melting point
M
Boiling point
B
2Cu + O2 = 2Cu2O
4Fe3O4 + O2 = 6Fe2O3
2Ni + O2 = 2NiO
6FeO + O2 = 2Fe3O4
2Co + O2 = 2CoO
2Fe + O2 = 2FeO
2CO + O2 = 2CO2
C + O2 = CO2
2C + O2 = 2CO
2Zn + O2 = 2ZnO
4/3Cr + O2 = 2/3Cr2O3
2Mn + O2 = 2MnO
Si + O2 = SiO2
Ti + O2 = TiO2
4/3Al + O2 = 2/3Al2O3
2Mg + O2 = 2MgO
2Ca + O2 = 2CaO
CO/CO2
H2/H2O
pO2 / atm

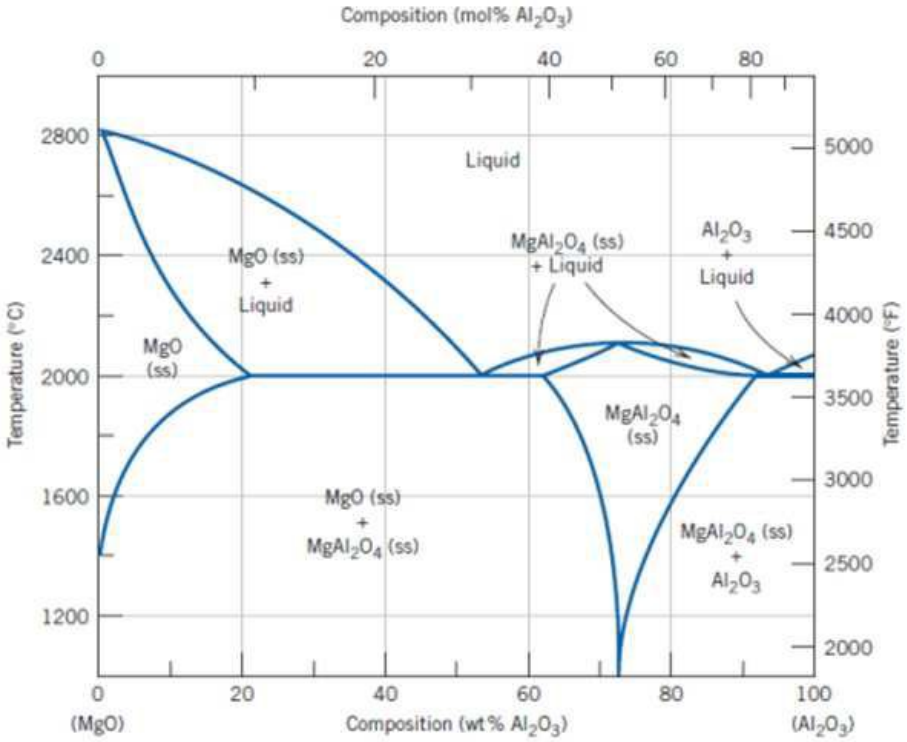
도면20


ΔG for Reactions in Al-Mg-N System
Temperature(°C)
Mg3N2+2Al=2AlN+3Mg
3Mg+N2=Mg3N2
2Al+N2=AlN

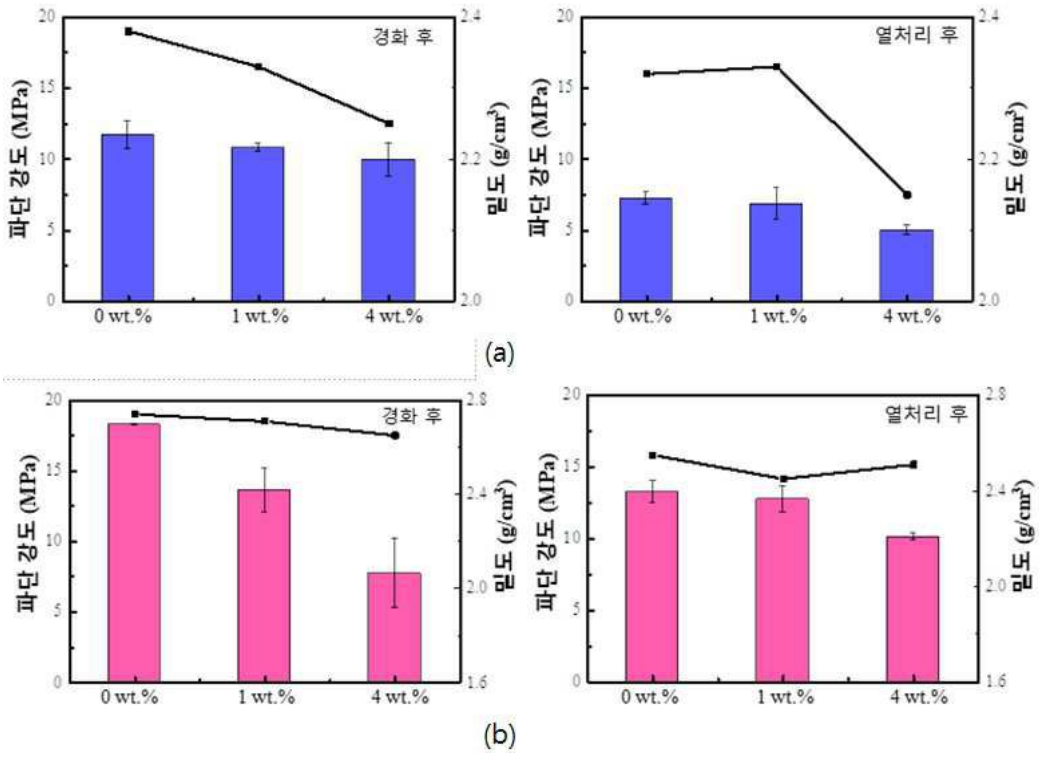
도면21


5000
4000
3000
2000
1000
0
Temperature (°C)
vapour
vapour+liquid
4050°C
liquid+carbon
liquid
2830°C
liquid+SiC
1415°C
β+SiC
α+SiC
0
20
40
60
80
100
Carbon concentration (at %)

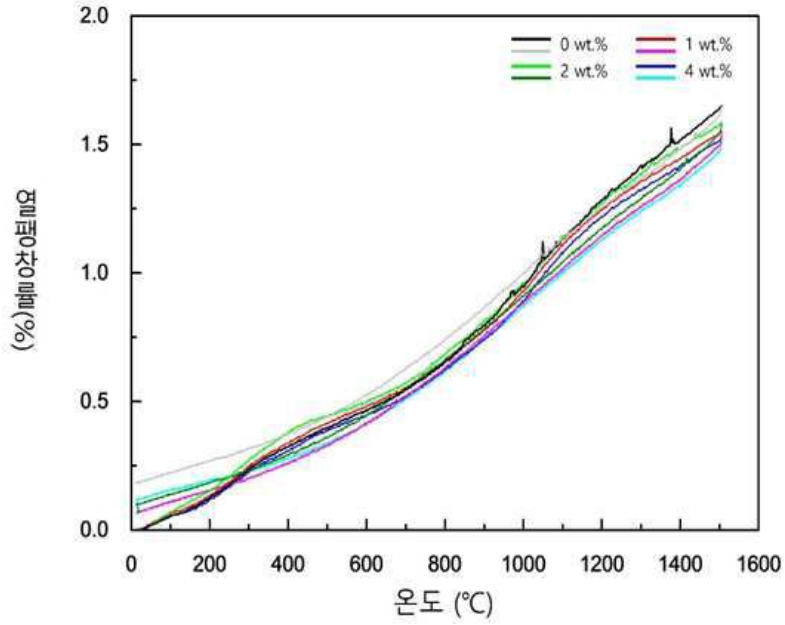
도면22


Composition (mol% Al2O3)
0
20
40
60
80
2800
2400
2000
1600
1200
Temperature (°C)
5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
Temperature (°F)
Liquid
MgO (ss) + Liquid
MgAl2O4 (ss) + Liquid
Al2O3 + Liquid
MgO (ss)
MgAl2O4 (ss)
MgO (ss) + MgAl2O4 (ss)
MgAl2O4 (ss) + Al2O3
0
20
40
60
80
100
(MgO)
Composition (wt% Al2O3)
(Al2O3)

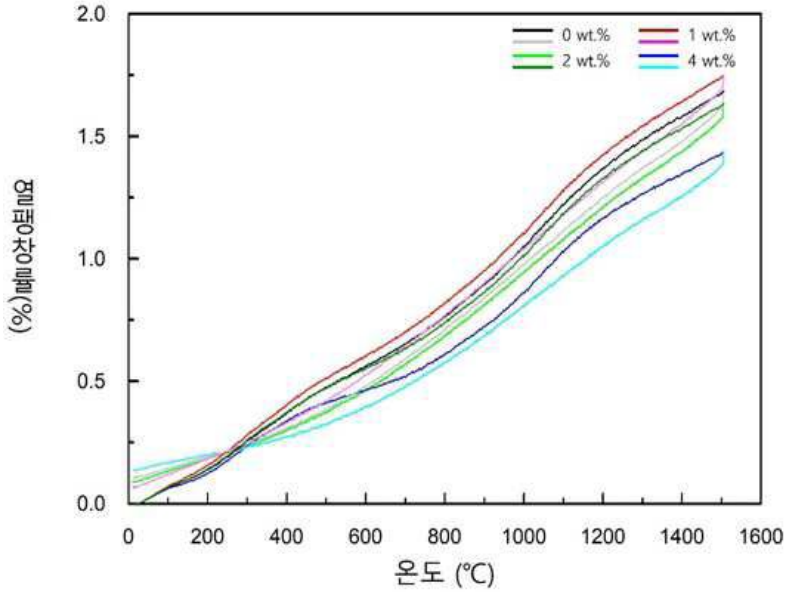
도면23


경화 후
열처리 후
파단 강도 (MPa)
밀도 (g/cm³)
0 wt.%
1 wt.%
4 wt.%
(a)
(b)

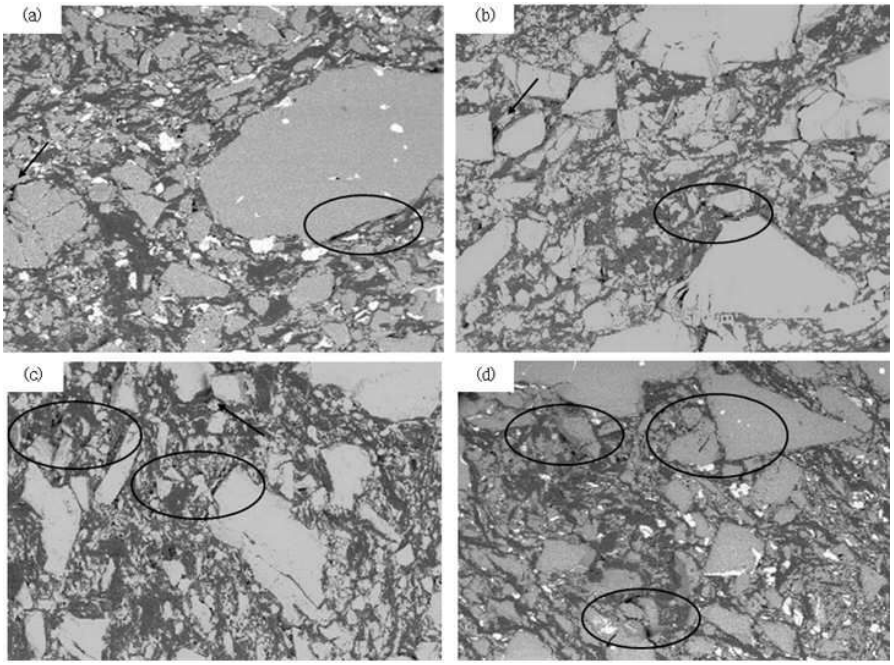
도면24


0 wt.%
1 wt.%
2 wt.%
4 wt.%
선형 수축률(%)
온도 (℃)

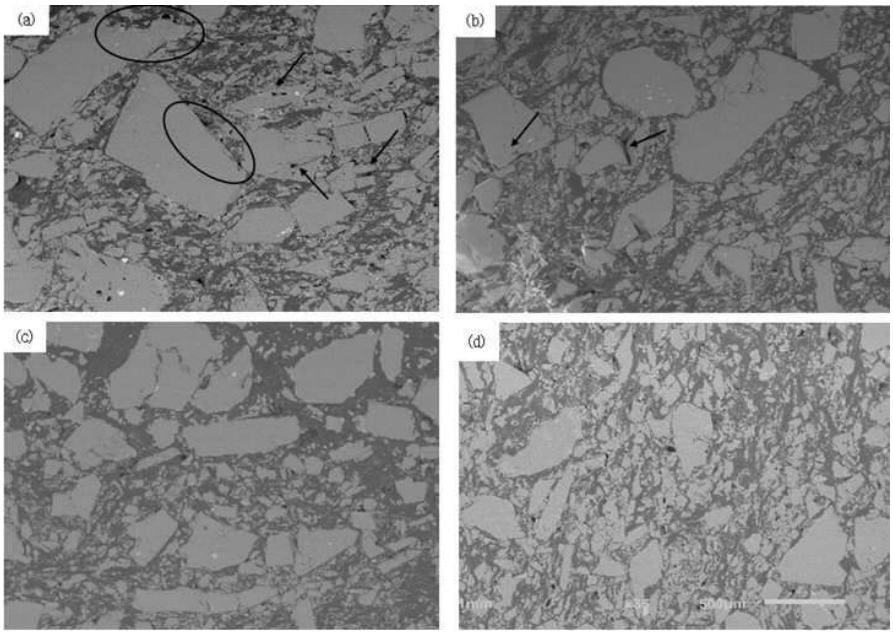
도면25


0 wt.%
1 wt.%
2 wt.%
4 wt.%
열팽창률(%)
온도 (℃)
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600

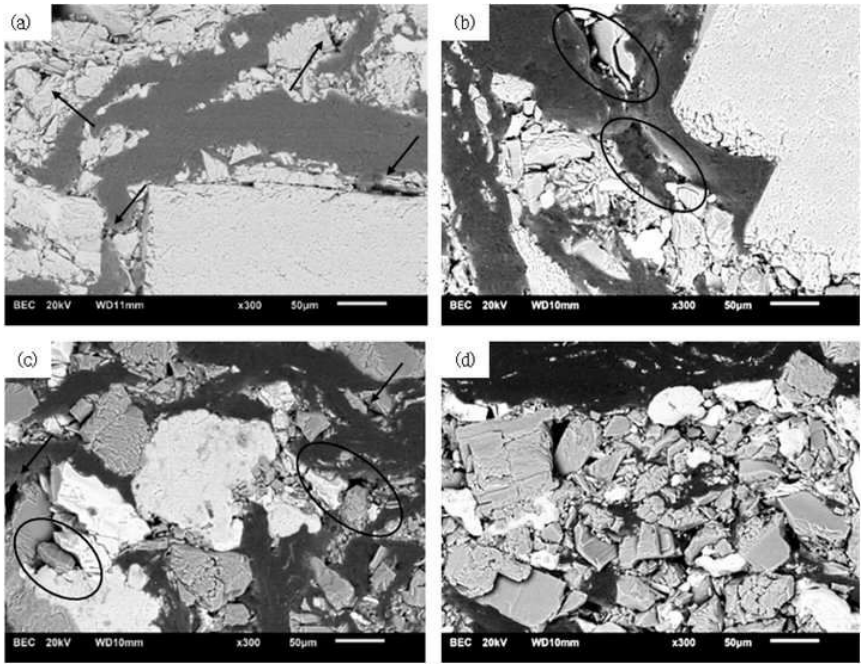
도면26


(a)
(b)
(c)
(d)

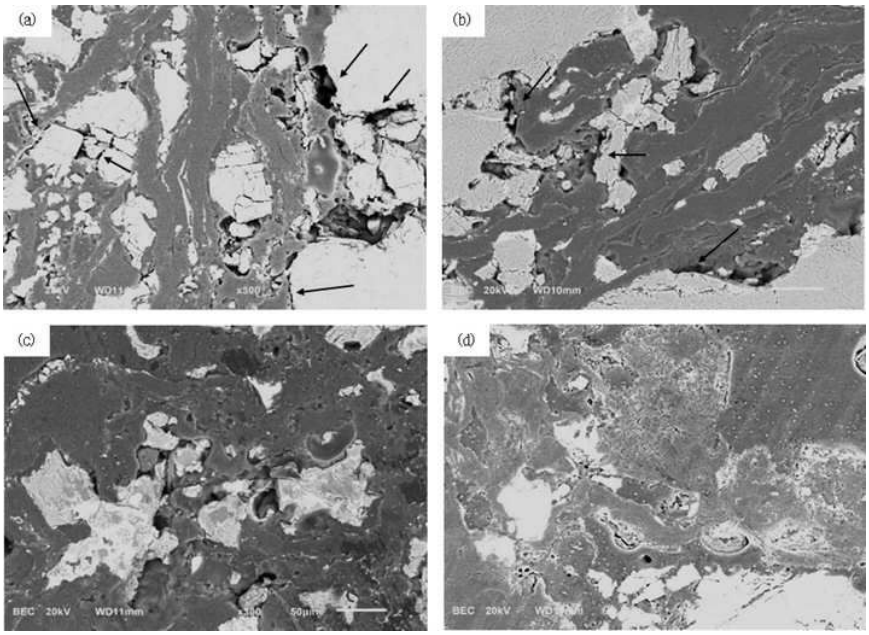
도면27


(a)
(b)
(c)
(d)

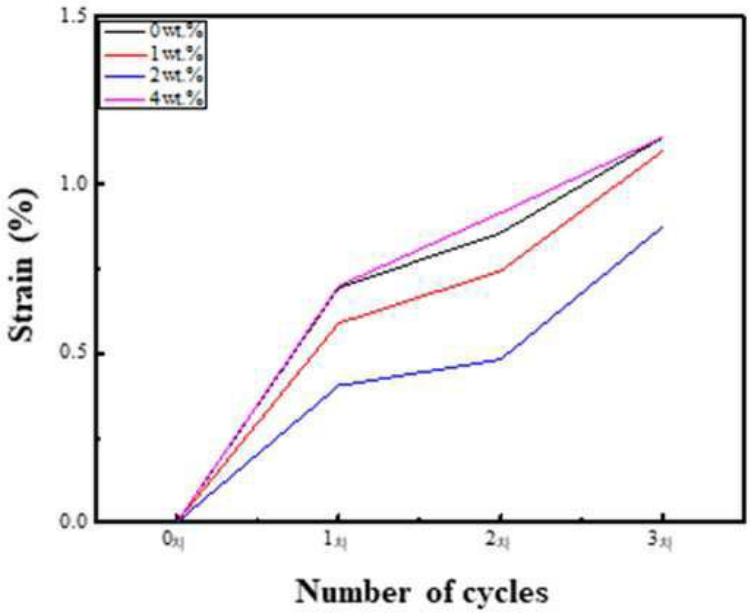
도면28


(a)
BEC 20kV WD11mm x300 50μm
(b)
BEC 20kV WD10mm x300 50μm
(c)
BEC 20kV WD10mm x300 50μm
(d)
BEC 20kV WD10mm x300 50μm

도면29


(a)
(b)
(c)
(d)

도면30


0 wt.%
1 wt.%
2 wt.%
4 wt.%
Strain (%)
1.5
1.0
0.5
0.0
0차
1차
2차
3차
Number of cycles