

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C04B 35/62

(45) 공고일자 1986년 10월 15일
(11) 공고번호 86-001649

| | | | |
|-----------|---|-----------|---------------|
| (21) 출원번호 | 특1983-0000541 | (65) 공개번호 | 특1984-0003593 |
| (22) 출원일자 | 1983년 02월 10일 | (43) 공개일자 | 1984년 09월 15일 |
| (71) 출원인 | 시나가와시로렌가 가부시끼가이샤 사까다 데쓰오 일본국 도오쿄도 지요다꾸 오오떼마찌 2쵸메 2방 1고 | | |
| (72) 발명자 | 요시노 시게오 일본국 오까야마켄 비젠시 임베 1940 니시오 히데아끼 일본국 오까야마켄 오까야마시 아꼬다 314-8 우찌다 잇세이 일본국 오까야마켄 비젠시 임베 1931 | | |
| (74) 대리인 | 이준구, 백락신 | | |

심사관 : 김동수 (특허공보 제1214호)

(54) 탄소 함유 내화벽돌

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

탄소 함유 내화벽돌

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 향상된 내열성 외에 내산화성, 내스폴로일성 및 내부식성을 가진 개량형 내화벽돌, 더 상세히 말하며 구운 또는 굽지 않은 산화알루미늄-탄소, 산화마그네슘-탄소 및 산화마그네슘-산화알루미늄-탄소 내화벽돌에 관한 것이다.

흑연의 형태로 탄소성분을 함유하는 내화벽돌은 야금에 널리 사용된다. 이들 내화벽돌은 용융철, 용융강철 또는 슬래크와 접촉하면 우수한 내부식성을 나타낸다. 흑연은 그 자체로 슬래크에 의한 적심에 저항성이 있기 때문에, 내화벽돌에서 그의 존재는 내화벽돌 내부로의 슬래크의 침투를 막는다. 더우기, 흑연의 존재 때문에 내화벽돌은 과소결되지 않고, 따라서 열스폴로일이 쉽게 일어나지 않는다. 이것 역시 흑연 함유 내화벽돌의 높은 내화성에 기여한다.

그러나 흑연은 주위의 산소에 의해 쉽게 산화되어, 흑연 함유 내화벽돌이 우수한 성질을 잃게 한다. 내화벽돌이 좋은 성질을 갖기 위해서는, 흑연의 산화를 감소시키는 것이 극히 중요하다. 이 형태의 내화벽돌의 산화에 대한 저항성을 증대시키기 위해 여러 방법이 제안되었으나 현재로서는 만족할만한 방법이 발견되지 않았다. 일본특허 공개공보 50-69106호는 규소의 질화물 또는 탄화물로 성형된 탄소 함유 내화재의 표면을 싸고, 그 위해 산화를 방지하기 위해 탄화붕소와 이산화규소를 함유하는 붕규산 유리로 도포한 예를 시사하였다. 그러나 이들 도포층은 용융철, 용융강철 또는 슬래크에 의한 침입에 저항성을 가지지 못하고, 화학적 공격에 의해 부식되면 산화에 대한 저항효과를 잃을 것이다. 따라서 이 방법은 바람직하지 못하다.

탄소 함유 내화벽돌에 산화를 방지하는 다른 방법은 성형된 탄소 함유 내화재에 금속분말을 고르게 산포하는 것이다. 일본특허 공개공보 55-107749호는 탄소 함유 내화벽돌에 마그네슘 분말, 알루미늄 분말 및 규소분말을 가한 것을 시사하였고, 일본특허 공개공보 54-39422는 탄소 함유 내화벽돌에 탄소보다 산소에 더 튼 친화력을 가진 금속분말을 가한 것을 시사하였다. 후자의 발명에서는 알루미늄, 규소, 크롬, 티탄 및 마그네슘 중 선택된 적어도 1종 이상의 금속분말을 첨가하였다. 그러나 결과의 탄소 함유 내화벽돌의 내산화성과 내열성은 충분히 만족할만하지 않았다.

본 발명은 종래의 탄소 함유 내화벽돌의 결점을 극복하고 우수한 내산화성과 내열성을 지닌 탄소 함유 내화벽돌에 관한 것이다. 이러한 특성은 탄화붕소와 알루미늄, 규소, 철 및 니켈 중 선택된 1종 이상의 금속분말을 내화벽돌에 부가함으로써 달성된다.

본 발명의 탄소 함유 내화벽돌은 흑연 3-30 중량부, 내화천연재 70-97 중량부, 알루미늄, 규소, 철, 니켈 중에서 선택된 1종 이상의 금속을 함유하는 금속분말 1-7 중량부 및 탄화붕소 0.3-5 중량부로 구성되어 있다.

전술한 내화벽돌의 결합구조가 무엇인지는 불명확하다. 그러나 미립 내화원료물질, 미립 흑연, 금속 분말 및 탄화붕소를 가열할 때, 금속분말과 탄화붕소의 반응 생성물이 흑연과 내화 원료물질의 미립들로 구성된 벽돌의 매트릭스 부분을 서로 결합한다고 생각된다. 더우기, 탄화붕소 분말의 표면부는 내화벽돌의 기공에 내재한 산소에 의해 산화붕소로 전환되어, 내화벽돌의 소결성을 증대시키고, 충전성, 조밀성 및 강한 결합을 가진 구조를 형성시킨다고 생각된다. 알루미늄 금속은 800-1400℃의 온도 범위에서 알루미늄 카아바이드(Al_4C_3)를 만드는 결합이 있다. 이 알루미늄 카아바이드는 공기중에서 물이나 습기에 의해서 분해되어, 내화벽돌을 깨어지기 쉽게 만들기 때문에 바람직하지 못하다. 그러나 본 발명의 내화벽돌은 환원 조건에서 1500℃로 3시간동안 방치한 후 X-레이 분석을 한 결과, 알루미늄 카아바이드가 확인되지 않았다. 내화벽돌 내의 탄화붕소는 알루미늄 분말과 결합이 알루미늄 카아바이드의 생성을 효과적으로 막는다. 다만 내화원료물질과 흑연에 금속분말없이 탄화붕소만을 첨가시킬 때는 가열 후 열성과 강도가 낮아졌다. 그러므로 본 발명에 있어서 금속분말과 탄화붕소는 필수 불가결한 요소이다.

내화벽돌의 표면이 용융금속과 접할 때, 탄화붕소는 산화물의 형태로 산화된다. 산화붕소는 금속분말의 산화를 및 내화원료 물질과 함께 내화벽돌의 표면을 덮고, 흑연의 산화를 방지하는 고점도의 용융물을 형성한다.

본 발명에서 사용된 내화 원료물질은 마그네시아, 침정석(spinel), 알루미나, 실리카, 지르콘 및 지르코니아 등의 산화물과 탄화규소, 질화규소 및 질화붕소 등의 비산화물을 포함한다. 그 구성성분에 특별한 제한은 없으나, 주성분으로는 마그네시아, 침정석 및 알루미나가 바람직하다. 흑연은 무정형 흑연 또는 결정형 흑연 같은 천연 흑연, 또는 폐전극 오일코르크스 또는 카아본 블랙으로부터 얻은 인조 흑연이어도 좋다. 그러나 불순물이 거의 없는 결정형 흑연을 사용하는 것이 바람직하다. 사용된 흑연의 상대적 비율은 사용된 내화 원료물질의 형태와 내화벽돌의 사용처에 따라 다르다. 그러나 흑연과 내화 원료물질로 구성되는 내화물 집합체 100중량부당 흑연 3-30중량부를 사용하는 것이 일반적으로 바람직하다. 집합체 내의 흑연의 양이 3중량부 보다 작다면, 흑연은 슬랙에 의한 양호한 내습윤성을 나타내지 못하며, 이 경우의 전체 내화벽돌은 슬랙에 대해 빈약한 내성을 가질 것이다. 더우기 흑연이 30중량부를 초과하게 되면 원하는 강도가 얻어질 수 없고, 충전 구조구성을 얻기 힘들게 된다.

시판의 탄화붕소 연마재는 내화벽돌에서의 탄화붕소로 사용함에 충분하다. 탄화붕소의 양호한 반응성과 균일한 분산성을 얻기 위해, 입자크기를 최대 0.125mm로 함이 바람직하다. 내화물 집합체 100중량부당, 탄화붕소 0.3-5중량부가 사용되어야 한다. 탄화붕소가 0.3중량부 이하로 사용된다면 그의 첨가효과는 없다. 탄화붕소가 5중량부 이상이면 내화벽돌은 내산화성을 나타내기는 하나, 그의 열성과 내구성은 감소한다. 금속분말로서는, 알루미늄, 규소, 크롬, 니켈 중에서 선택된 원하는 어느 금속이나 또는 이들 금속 1종 이상의 혼합물을 사용하여도 좋다. 알루미늄의 효과는 특히 우수하다. 내화물 집합체 100중량부당, 금속분말의 양은 1-7중량부 이어야만 한다. 1중량부 이하가 사용된다면, 금속분말의 첨가효과는 없고, 7중량부 이상이면 내화벽돌의 내부식성이 감소한다.

입자크기가 조절된 내화물 집합체, 탄화붕소 및 금속분말은 전술한 비로 혼합한다. 타르, 피치, 페놀수지 또는 푸탄수지 등의 결합제를 첨가한다. 관용의 방법을 사용하여 이 혼합물을 성형한다. 200℃부근에서 건조하면 굽지 않은 내화벽돌이 얻어진다. 만약 이를 환원 조건하에서 900-1500℃로 굽는다면, 구운 내화벽돌을 얻을 수 있다.

본 발명에 따른 내화벽돌의 하기 실시예는 다양한 성분 조합에 따른 효과를 예시한다.

[실시예 1]

마그마네시아 80중량부, 흑연 20중량부, 알루미늄 분말 3중량부, 탄화붕소 0.5중량부 및 결합제로서 레졸형페놀수지 5중량부를 함께 혼합하고, 1000kg/cm²의 압력하에서 성형하여 표준벽돌(230×114×65mm)을 만들며, 이를 200℃로 5시간동안 건조하였다. 완성된 굽지않은 벽돌은 1400℃에서 225kg/cm²의 높은 열곡절강도를 나타냈다. 1000℃에서 3시간동안 산화적으로 구운 후, 벽돌의 중량은 2.8%만이 감소했다.

[실시예 2-5]

실시예 1에서와 같은 방법을 사용하여, 여러 조성을 가진 탄소 함유의 내화벽돌을 제조하여, 굽지않은 표준 벽돌을 만들었다. 본 발명에 따른 이들 내화벽돌의 성분과 물적적질은 표 1에 나타나 있다.

[실시예 1-3]

비교하기 위해 표 1의 오른쪽에 나타낸 조성을 가진 3개의 내화벽돌을, 실시예 1에서 사용된 같은 방법으로 혼합, 성형하여 표준 벽돌로 만들었다. 본 발명의 내화벽돌과는 달리, 그들은 조합시 탄화붕소와 금속분말을 놓지 않았다. 표에서 알 수 있듯이, 이들 내화벽돌은 매우 낮은 열곡절강도를 나타냈으며 1000℃에서 구웠을 때 본 발명의 내화벽돌보다 훨씬 많은 중량의 감소를 보였다. 이는 탄화붕소와 금속분말 조합의 유용한 효과를 명확히 설명해 주는 것이다.

[표 1]

| 실시예 | 분량 | | | | | 비표예 | | |
|------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 |
| 마그네시아 | 80 | 60 | | | 80 | 80 | 80 | 80 |
| 철정석 | | 30 | 20 | | | | | |
| 알루미나 | | | 60 | 85 | | | | |
| 탄화규소 | | | | 10 | | | | |
| 흑연 | 20 | 10 | 20 | 5 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 금속 알루미눔 | 3 | 3 | | | 3 | | | 3 |
| 규소 | | 3 | 1 | 2 | 1 | | | |
| 탄화붕소 | 0.5 | 2 | 5 | 3 | 1 | | 0.5 | |
| *) 1000°C에서 3시간 구워 산화시킨 후의 중량감소 % | 2.8 | 1.5 | 1.3 | 1.9 | 3.1 | 12.0 | 7.1 | 9.3 |
| 열곡전강도(kg/cm ² , 1400°C) | 225 | 168 | 190 | 185 | 210 | 42 | 146 | 120 |

*) 이 값은 1000°C에서 구운 후의 전체 중량감소 %에서 결합재의 증발에 기인한 중량감소 %를 뺀 것임.

(57) 청구의 범위

청구항 1

흑연 3-30중량부, 내화 원료물질 70-97중량부, 알루미눔, 규소, 철 및 니켈 중 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 금속분말 1-7중량부 및 탄화붕소 0.3-5중량부를 함유하는 탄소 함유 내화벽돌.