



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0039740
(43) 공개일자 2020년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/14 (2006.01) C04B 35/101 (2006.01)
C04B 35/584 (2006.01) C04B 35/597 (2006.01)
C23C 10/08 (2006.01) F27D 1/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/14 (2013.01)
C04B 35/101 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7006888
(22) 출원일자(국제) 2018년09월03일
심사청구일자 2020년03월09일
(85) 번역문제출일자 2020년03월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/032582
(87) 국제공개번호 WO 2019/054222
국제공개일자 2019년03월21일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-174424 2017년09월12일 일본(JP)

(71) 출원인
제이에프이 스틸 가부시카이가이사
일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고
(72) 발명자
도이 타카시
일본국 도쿄도 지요다꾸 우치사이와이쵸 2쵸메 2
반 3고 제이에프이 스틸 가부시카이가이사 치테키자
이산부 나이
가사이 쇼지
일본국 도쿄도 지요다꾸 우치사이와이쵸 2쵸메 2
반 3고 제이에프이 스틸 가부시카이가이사 치테키자
이산부 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이철

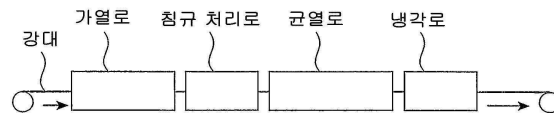
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 침규 처리로용 내화물

(57) 요약

변질이나 취화가 적고, 수명이 긴 침규 처리로용 내화물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 규소의 산화물, 규소의 질화물 및 규소의 산질화물 중으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 합계로 35질량% 이상과, 알칼리 금속을 합계로 0.05질량% 이하를 함유하고, 기공률이 25체적% 이하이고, 압축 강도가 5MPa 이상인 침규 처리로용 내화물.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C04B 35/584 (2013.01)

C04B 35/597 (2013.01)

C23C 10/08 (2013.01)

F27D 1/0006 (2013.01)

C04B 2235/3205 (2013.01)

C04B 2235/3231 (2013.01)

C04B 2235/3272 (2013.01)

C04B 2235/96 (2013.01)

(72) 발명자

도베 테루히코

일본국 도쿄토 지요다쿠 우치사이와이쵸 2쵸메 2반
3고 제이에프이 스틸 가부시키가이샤 치테키자이산
부 나이

교야마 타쿠미

일본국 도쿄토 지요다쿠 우치사이와이쵸 2쵸메 2반
3고 제이에프이 스틸 가부시키가이샤 치테키자이산
부 나이

명세서

청구범위

청구항 1

규소의 산화물, 규소의 질화물 및 규소의 산질화물 중으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 합계로 35질량% 이상과, 알칼리 금속을 합계로 0.05질량% 이하를 함유하고,

기공률이 25체적% 이하이고, 압축 강도가 5MPa 이상인 침규 처리로용 내화물.

청구항 2

제1항에 있어서,

추가로, Mg, Ca, Ti, Fe, Cr 및 Zr의 각 산화물을 합계로 1.0질량% 이하를 함유하는 침규 처리로용 내화물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

규소의 산화물, 규소의 질화물 및 규소의 산질화물 중으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 합계로 90질량% 이상 함유하는 침규 처리로용 내화물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 강대(steel strip)의 연속 침규 처리로와 같이 염화 규소 가스를 사용하는 로(furnace)에 이용되는 내화물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 규소 강판은 우수한 연자기 특성(soft magnetic property)을 갖기 때문에, 트랜스나 모터의 철심(iron cores) 재료로서 널리 이용되고 있다. 규소 강판은 Si 함유량이 늘어날수록 철손이 저감하여, Si가 약 6.5wt%에서는 자왜(magnetostriction)가 0이 되고, 최대 투자율(magnetic permeability)이 피크가 되는 등 우수한 자기 특성을 나타내는 것이 알려져 있다. 이러한 고(高)규소 강판을 공업적으로 제조하는 방법으로서, 예를 들면 특허문헌 1에 나타나는 바와 같은 기체 침규법에 의한 제조 방법이 알려져 있다. 이 제조 방법은, Si 함유량이 비교적 낮은 강대를 가열하여 염화 규소 가스(SiCl_4)를 포함하는 무산화성 가스 분위기 중에서 침규 처리함으로써 Si를 침투시키고, 이어서 Si를 판두께 방향으로 확산시키는 확산 열처리를 실시하고, 냉각 후 코일 형상으로 권취하는 일련의 프로세스를 연속 라인화하여, 고규소 강대를 효율적으로 제조할 수 있다.

[0003] 상기와 같은 침규 처리가 행해지는 연속 침규 처리로는, 1200℃ 이상의 로 내 온도에서 장시간 운전되고, 또한, 분위기 가스에 포함되는 염화 규소 가스(SiCl_4)는 매우 반응성이 풍부하고, 부식성이 강한 가스이다. 이 때문에, 고온의 로 내에서 활성화한 염화 규소 가스가 연속 침규 처리로의 로재(furnace material)인 내화물과 반응하여, 내화물을 열화시킨다는 문제가 있다.

[0004] 연속 침규 처리로용의 내화물로서는, 예를 들면 특허문헌 2, 3에 기재된 내화물을 적용하는 것이 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 소62-227078호

(특허문헌 0002) 일본공개특허공보 평10-147856호

(특허문헌 0003) 일본공개특허공보 평08-169750호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 한편, 고규소 강판의 제조 도중에 부산물로서 발생하는 염화철(가스)이, 로 내의 내화물 중에 침투하여, 로벽(furnace wall) 또는 로상(furnace hearth) 부근의 온도 저하 부분에서 응집 또는 응고한다는 문제가 있다. 이 응집·응고한 염화철이 내화물 내에 퇴적됨으로써, 내화물 중의 산화물과의 환원 반응이 진행되어, 내화물의 변질이나 취화가 촉진된다.
- [0007] 또한, 보수 등으로 로 내의 내화물이 대기 중에 폭로된 경우에, 내화물 중에 퇴적된 염화철이 대기 중의 수분을 흡수하여, 팽창한다. 그 결과, 내화물 자체의 체적이 증가하여 팽창하기 때문에, 로벽이나 로상의 내화물이 로 내측으로 밀려나오거나(bulge), 내화물에 균열이 발생하여 붕괴해 버린다. 따라서, 내화물의 수명이 짧아져, 갱신 주기가 짧아진다는 문제가 있다.
- [0008] 특허문헌 2, 3에 기재된 내화물을 이용하면, 염화 규소 가스에 기인하는 내화물의 변질·취화를 억제할 수는 있어도, 염화철을 기인으로 하는 내화물의 변질·취화의 촉진까지는 억제하는 것이 어려운 것을 알 수 있었다.
- [0009] 본 발명은 상기 실정을 감안하여 이루어진 것으로서, 변질이나 취화가 적고, 수명이 긴 침규 처리로용 내화물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 소정의 성분 조성을 가짐과 함께 기공률이 낮은 내화물을 이용함으로써, 내화물의 수명이 향상하여, 갱신 주기를 연장할 수 있다는 인식을 얻었다.
- [0011] 본 발명은, 이러한 인식에 기초하여 이루어진 것으로서, 이하를 요지로 하는 것이다.
- [0012] [1] 규소의 산화물, 규소의 질화물 및 규소의 산질화물 중으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 합계로 35질량% 이상과, 알칼리 금속을 합계로 0.05질량% 이하를 함유하고, 기공률이 25체적% 이하이고, 압축 강도가 5 MPa 이상인 침규 처리로용 내화물.
- [0013] [2] 추가로, Mg, Ca, Ti, Fe, Cr 및 Zr의 각 산화물을 합계로 1.0질량% 이하를 함유하는 [1]에 기재된 침규 처리로용 내화물.
- [0014] [3] 규소의 산화물, 규소의 질화물 및 규소의 산질화물 중으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 합계로 90질량% 이상 함유하는 [1] 또는 [2]에 기재된 침규 처리로용 내화물.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 의하면, 변질이나 취화가 적고, 수명이 긴 침규 처리로용 내화물을 제공할 수 있다. 따라서, 염화 규소 가스를 사용하는 연속 침규 처리로의 내화물로서 본 발명의 내화물을 적용하면, 장시간에 걸쳐 변질이나 취화를 발생시키는 일이 없어, 우수한 내구성을 나타낸다. 이 때문에, 기체 침규법에 의한 고규소 강판의 연속 제조 라인에 있어서는, 내화물의 열화 등을 발생시키는 일 없이, 장기간 안정적인 조업이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은, 고규소 강판을 제조하는 연속 침규 처리 설비의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] (발명을 실시하기 위한 형태)
- [0018] 여러 가지의 재료로 이루어지는 내화물을 제작했다. 이들 내화물을, 염화 규소 가스를 포함하는 분위기(SiCl_4 : 약 15vol%, 로 내 온도: 약 1200℃)의 로 내에 3개월간 두고, 각 내화물의 외관, 중량, 체적 등의 변화를 조사했다. 그 결과, 규소의 산화물(실리카), 규소의 질화물(질화 규소) 및 규소의 산질화물(산질화 규소) 중 어느 1종 또는 2종 이상을 많이 포함하는 내화물이 염화 규소 가스에 대하여 가장 손상이 적은 것을 알 수 있었다.

이에 대하여, 규소의 탄화물로 이루어지는 내화물은 손상의 정도가 큰 것이 판명되었다.

- [0019] 다음으로, 내화물의 염화 규소 가스에 대한 내손상성의 평가로서, 내화물 표면의 변질 상황이나 취화 상황을 조사하여, 변질 상황이나 취화 상황과 규소의 산화물, 규소의 질화물, 규소의 산질화물의 합계 함유량의 관계를 검토했다.
- [0020] 그 결과, 규소의 산화물, 규소의 질화물, 규소의 산질화물 중으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 합계의 함유량이 35질량% 미만인 내화물은, 표면이 변질이나 취화하여 결손이 있는 상태 혹은 헤어 크랙(hairline cracks)을 발생시킨 상태가 되고, 또한 균열(cracking)이나 스폐링(spalling)의 발생도 현저했다. 이에 대하여, 규소의 산화물, 규소의 질화물, 규소의 산질화물 중으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 합계의 함유량이 35질량% 이상인 내화물은, 일부에 균열이 발생하는 것도 보였지만 로제 표층부의 탈락에 이르는 바와 같은 변질이나 취화는 없고, 거의 계속 사용 가능하다고 판단할 수 있었다.
- [0021] 이상으로부터, 본 발명에 있어서, 내화물 중에 포함되는 규소의 산화물, 규소의 질화물, 규소의 산질화물의 함유량은, 규소의 산화물, 규소의 질화물, 규소의 산질화물 중으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 합계로 35질량% 이상이라고 규정한다. 바람직하게는, 규소의 산화물, 규소의 질화물, 규소의 산질화물 중으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 합계로 90질량% 이상 함유한다. 90질량% 이상으로 함으로써, 변질·취화가 현저하게 저감되어, 균열의 발생도 없고, 양호한 결과가 얻어진다.
- [0022] 본 발명에 있어서, 내화물 중에 포함되는 규소의 산화물, 규소의 질화물, 규소의 산질화물로서는, 질화 규소나 용융 실리카가 바람직하고, 용융 실리카가 특히 바람직하다.
- [0023] 본 발명에서는, 내화물 중에 포함되는 알칼리 금속의 함유량을 합계로 0.05질량% 이하라고 규정한다. 내화물 중에 포함되는 알칼리 금속은 염화 규소 가스와의 반응성에 기여한다. 알칼리 금속의 함유량이 0.05질량%를 초과하면 내화물과 염화 규소 가스의 반응이 진행되어, 내화물 표면에 균열이 발생하거나, 결손이 생길 우려가 있다.
- [0024] 본 발명에서는, 내화물 중에 포함되는 Mg, Ca, Ti, Fe, Cr 및 Zr의 각 산화물의 함유량의 합계를 1.0질량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 내화물 중에 포함되는 Mg, Ca 등의 산화물에 대해서도, 염화 규소 가스와의 반응성에 기여한다. Mg, Ca 등의 산화물의 함유량이 1.0질량%를 초과하면 내화물과 염화 규소 가스의 반응이 진행되어, 내화물 표면에 균열이 발생하거나, 결손이 생길 우려가 있다.
- [0025] 내화물에 있어서의 상기 이외의 잔부로서는, Al_2O_3 이나 불순물이고, 불순물로서 상기 이외의 금속 산화물 등을 포함하고 있어도 좋다.
- [0026] 고규소 강판의 제조 도중에 부산물로서 발생하는 염화철(가스)이, 로 내의 내화물 중에 침투하여, 로벽이나 로상 부근의 온도 저하 부분에서 응집 혹은 응고한다는 문제가 있다. 이 응집 혹은 응고한 염화철이 내화물 내에 퇴적됨으로써, 내화물 중의 산화물과의 환원 반응이 진행되어, 내화물의 변질이나 취화가 촉진된다. 또한, 보수 등으로 로 내의 내화물이 대기 중에 폭로된 경우에, 내화물 중에 퇴적된 염화철이 대기 중의 수분을 흡수하여, 팽창한다. 그 결과, 내화물 자체의 체적이 증가하여 팽창하기 때문에, 로벽이나 로상의 내화물이 로 내측으로 밀려나오거나, 내화물에 균열이 발생하여 붕괴해 버린다. 따라서, 내화물의 수명이 짧아져, 갱신 주기가 짧아진다는 문제가 있다.
- [0027] 이러한 염화철을 원인으로 하는 내화물의 변질이나 취화에 대해서 본 발명자들이 예의 검토했다. 그 결과, 내화물의 기공률을 25체적% 이하로 함으로써, 내화물의 변질이나 취화를 억제할 수 있는 것을 발견했다.
- [0028] 내화물 중에 퇴적되는 염화철(고체)은 내화물 중의 기공이 많으면 많을수록, 내화물 중에 퇴적되기 쉽다. 내화물 중에 퇴적된 염화철은 대기와 접촉으로써 팽창하고, 내화물에 내측으로부터 압력을 부여하게 되기 때문에, 내화물을 열화시키는 원인이 된다. 이러한 점에서, 내화물 중의 기공은 적은 쪽이 바람직하고, 기공률을 25체적% 이하로 함으로써, 내화물 중으로의 염화철의 퇴적을 억제하여, 내화물의 열화를 방지하는 것이 가능해진다. 따라서, 본 발명에서는, 기공률을 25체적% 이하로 함으로써, 내화물의 변질이나 취화를 억제할 수 있다. 그 결과, 고규소 강판의 연속 제조 라인에 있어서의 장기간의 안정 조업을 실현할 수 있다.
- [0029] 또한, 각종 성분 조성은 일정하고, 압축 강도가 상이한 내화물을 준비했다. 이들 내화물을, 염화철 가스를 포함하는 분위기($FeCl_2$ 농도): 약 15vol%, 로 내 온도: 약 1200℃)의 로 내에 1주간 둔 후, 2개월간 대기 중에 폭로한 후의 팽창 상태의 변화를 조사했다. 그 결과, 압축 강도와 염화철에 의한 팽창 상태에는 밀접한 관계가 있고, 압축 강도가 5MPa를 하회하면 팽창 상태가 커져, 붕괴해 버리는 것을 알 수 있었다. 이 때문에, 본 발명

에서는, 내화물의 압축 강도를 5MPa 이상으로 한다. 압축 강도가 5MPa 미만에서는, 부산물인 염화철 가스가 내화물 중에 침투하여 내화물이 팽창하고, 내화물이 붕괴해 버려, 표면 외관에 영향을 미친다. 바람직하게는, 압축 강도는 20~200MPa이다. 또한, 압축 강도는 200MPa 이하인 것이 바람직하다.

[0030] 또한, 본 발명에 있어서, 기공률 및 압축 강도의 측정 방법에 대해서는 특별히 제한이 없고, 통상적인 방법에 의해 구하면 좋다. 또한, 기공률이 25체적% 이하이고, 압축 강도가 5MPa 이상인 내화물을 이용할 수도 있다.

[0031] 실시예 1

[0032] 여러 가지의 성분 조성을 갖는 내화물(50mm×50mm×50mm)을 제작하고, 이들을 도 1에 나타내는 고규소 강판의 연속 제조 라인의 침규 처리로 내에 설치했다. 침규 처리로의 분위기를 SiCl_4 농도: 15vol%, 로 내 온도: 1200℃로 하여 3개월간 연속 운전한 후, 각 내화물의 손상 상황을 조사했다. 각 내화물의 성분 조성, 기공률, 압축 강도 및 손상 상황의 결과를 표 1에 나타낸다.

[0033] 손상 상황으로서는, 표면 관찰 및 반응성에 의해 판단했다. 표면 관찰은 내화물의 외관을 관찰하여, 열화 상황으로부터 결손 있음>균열 있음>변색>변화 없음의 4단계로 평가를 행했다. 또한, 반응성에 관해서는, 열화 상황으로부터 ◎◎, ◎, ○, ×의 4단계(◎◎: 반응하지 않음, ◎: 거의 반응하지 않음, ○: 반응이 작음(내화물의 열화가 확인되지만, 계속 사용 가능한 레벨), ×: 반응이 현저)로 평가를 행했다. 표면 관찰은 변색, 변화 없음을 합격으로 하고, 반응성은 ◎◎, ◎ 및 ○를 합격으로 했다.

표 1

No	재질	실리카 (A)	질화 규소 (B)	산화 규소 (C)	(A+B+C)의 합계	알칼리 금속	Fe, Cr, Mg, Ca, Ti, Zr의 산화물의 합계	Al ₂ O ₃	전부 불소	기능률 (체적%)	충압강도 (MPa)	표면 결합	변형성	구분
1	사모트 베타	65	0	0	65	0.06	2.5	31	1.44	15	5	○	○	비교예
2	사모트 베타	65	0	0	65	0.06	2.5	31	1.44	25	5	○	○	비교예
3	사모트 베타	65	0	0	65	0.06	2.5	31	1.44	30	5	○	○	비교예
4	하이알루리나 베타	50	0	0	50	0.9	1.7	46	1.4	15	5	○	○	비교예
5	하이알루리나 베타	50	0	0	50	0.9	1.7	46	1.4	25	5	○	○	비교예
6	하이알루리나 베타	50	0	0	50	0.9	1.7	46	1.4	30	5	○	○	비교예
7	알루미나 캐스틴	40	0	0	40	1	1.2	54	3.8	15	50	○	○	비교예
8	알루미나 캐스틴	40	0	0	40	1	1.2	54	3.8	25	50	○	○	비교예
9	알루미나 캐스틴	40	0	0	40	1	1.2	54	3.8	30	50	○	○	비교예
10	하이알루리나 베타	52	0	0	52	0.03	1.5	41	5.47	15	5	○	○	발명에
11	하이알루리나 베타	52	0	0	52	0.03	1.5	41	5.47	25	5	○	○	발명에
12	하이알루리나 베타	52	0	0	52	0.03	1.5	41	5.47	30	5	○	○	비교예
13	하이알루리나 베타	52	0	0	52	0.03	1.5	41	5.47	15	2	○	○	비교예
14	하이알루리나 베타	52	0	0	52	0.03	1.5	41	5.47	25	2	○	○	비교예
15	하이알루리나 베타	52	0	0	52	0.03	1.5	41	5.47	30	2	○	○	비교예
16	알루미나 캐스틴	41	0	0	41	0.04	1.8	56	1.16	15	50	○	○	발명에
17	알루미나 캐스틴	41	0	0	41	0.04	1.8	56	1.16	25	50	○	○	발명에
18	알루미나 캐스틴	41	0	0	41	0.04	1.8	56	1.16	30	50	○	○	비교예
19	하이알루리나 베타	44	0	0	44	0.04	0.8	55	0.16	15	5	○	○	발명에
20	하이알루리나 베타	44	0	0	44	0.04	0.8	55	0.16	25	5	○	○	발명에
21	하이알루리나 베타	44	0	0	44	0.04	0.8	55	0.16	30	5	○	○	비교예
22	하이알루리나 베타	44	0	0	44	0.04	0.8	55	0.16	15	2	○	○	비교예
23	하이알루리나 베타	44	0	0	44	0.04	0.8	55	0.16	25	2	○	○	비교예
24	하이알루리나 베타	44	0	0	44	0.04	0.8	55	0.16	30	2	○	○	발명에
25	알루미나 캐스틴	40	0	0	40	0.04	0.9	55	4.06	15	50	○	○	발명에
26	알루미나 캐스틴	40	0	0	40	0.04	0.9	55	4.06	25	50	○	○	발명에
27	알루미나 캐스틴	40	0	0	40	0.04	0.9	55	4.06	30	50	○	○	비교예
28	질화 규소	0	90	0	90	0.01	0.01	0	9.98	15	200	○	○	발명에
29	질화 규소	0	90	0	90	0.01	0.01	0	9.98	25	200	○	○	발명에
31	용융 실리카	97.5	0	0	97.5	0.01	0.1	2	0.39	15	25	○	○	발명에
32	용융 실리카	97.5	0	0	97.5	0.01	0.1	2	0.39	25	25	○	○	발명에
34	용융 실리카	97.5	0	0	97.5	0.01	0.1	2	0.39	15	5	○	○	발명에
35	용융 실리카	97.5	0	0	97.5	0.01	0.1	2	0.39	25	5	○	○	발명에
37	용융 실리카	97.5	0	0	97.5	0.01	0.1	2	0.39	15	2	○	○	비교예
38	용융 실리카	97.5	0	0	97.5	0.01	0.1	2	0.39	25	2	○	○	비교예
39	용융 실리카	97.5	0	0	97.5	0.01	0.1	2	0.39	30	2	○	○	비교예
40	석영 유리	99.9	0	0	99.9	0.01	0.05	0	0.04	15	25	○	○	발명에
41	석영 유리	99.9	0	0	99.9	0.01	0.05	0	0.04	25	25	○	○	발명에
42	하이알루리나 베타	33	0	0	33	0.06	1.3	65	0.64	15	5	○	○	비교예
43	하이알루리나 베타	11	0	0	11	0.06	1.8	85	2.14	15	5	○	○	비교예
44	알루미나 캐스틴	21	0	0	21	0.02	0.9	75	3.08	15	50	○	○	비교예
45	알루미나 캐스틴	21	0	0	21	0.07	1.1	76	1.83	15	50	○	○	비교예

[0034]

[0035]

표 1의 결과로부터, 본 발명에는 모두 양호한 결과였다.

[0036]

실시예 2

[0037]

실시예 1에 있어서 양호한 결과를 나타낸 No.10, 19, 31에 대해서, 침구 처리로의 내화물로서 사용했을 때의 갱신 주기에 대해서 조사했다. 그 결과, No.10, 19를 사용한 경우, 종래의 내화물(특허문헌 3의 내화물)의 갱신 주기를 1로 한 경우에, 갱신 주기를 1.5배로 연장하는 것이 가능해졌다. 또한, No.31을 사용한 경우, 갱신 주기를 종래의 3배로 연장하는 것이 가능해졌다.

도면

도면1

