



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2014-0007009

(43) 공개일자

2014년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

F27D 1/00 (2006.01)

C21B 7/06 (2006.01)

C04B 35/52 (2006.01)

C04B 35/532 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2013-7032707

(22) 출원일자(국제)

2012년04월23일

심사청구일자

2013년12월10일

(85) 번역문제출일자

2013년12월10일

(86) 국제출원번호

PCT/EP2012/057338

(87) 국제공개번호

WO 2012/163597

국제공개일자

2012년12월06일

(30) 우선권주장

11167940.3 2011년05월27일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

에스지엘 카본 에스이

독일연방공화국 65201 비스바덴 쾰라인스트라세 8

(72) 발명자

토말라 야누스

폴란드 47-400 라치부시 스제친스카 30

비벨 크리스티안

독일 86405 마이팅겐 베르너-폰-지멘스-스트라쎄 18

힐트만 프랑크

독일 86405 마이팅겐 베르너-폰-지멘스-스트라쎄 18

(74) 대리인

안국찬, 양영준

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 C 및 SI를 포함하는 혼합물의 부분-흑연화에 의해 얻어지는 고로의 내부 라이닝을 위한 내화물

(57) 요약

본 발명에 따른 고로의 내부 라이닝에 사용하는 데 특히 적절한 내화물은, 다음의 단계 즉 a) - 코크스와, - 실리콘과, - 결합제를 함유하는 혼합물을 제공하는 단계와, b) 단계 a)에서 제공된 혼합물로부터 그린 블록을 형성하는 단계와, c) 단계 b)의 그린 블록을 소성하는 단계와, d) 1600 내지 2000℃의 온도에서 단계 c)의 소성된 블록을 부분-흑연화하는 단계를 포함하는 공정에 의해 얻을 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

특히 고로의 내부 라이닝에 사용하는 내화물로서,

a) - 코크스와,

- 실리콘과,

- 결합제

를 함유하는 혼합물을 제공하는 단계와,

b) 단계 a)에서 제공된 혼합물로부터 그린 블록을 형성하는 단계와,

c) 단계 b)의 그린 블록을 소성하는 단계와,

d) 1600 내지 2000℃의 온도에서 단계 c)의 소성된 블록을 부분-흑연화하는 단계

를 포함하는 공정에 의해 얻을 수 있는 내화물.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 a)에서 제공된 코크스는 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 80 중량%, 더 바람직하게는 적어도 90 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 95 중량%, 특히 바람직하게는 적어도 99 중량% 그리고 가장 바람직하게는 단독의 등방성 코크스로 구성되는 내화물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 a)에서 제공된 코크스는 최대 0.1 중량%, 바람직하게는 최대 0.05 중량%, 더 바람직하게는 최대 0.01 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 최대 0.005 중량% 그리고 가장 바람직하게는 최대 0.001 중량%의 철 함량을 갖는 내화물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 제공된 혼합물은 흑연을 추가로 포함하는 내화물.

청구항 5

제4항에 있어서, 흑연은 합성 흑연인 내화물.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 단계 a)에서 제공된 혼합물은 내화물의 건조 총량을 기초로 하여 60 내지 85 중량% 그리고 바람직하게는 65 내지 75 중량%의 코크스 및 흑연의 혼합물을 포함하는 내화물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 제공된 혼합물은 내화물의 건조 총량을 기초로 하여 5 내지 15 중량% 그리고 바람직하게는 8 내지 12 중량%의 실리콘을 포함하는 내화물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 제공된 혼합물은 내화물의 건조 총량을 기초로 하여 6 내지 14 중량% 그리고 바람직하게는 8 내지 12 중량%의 티타늄 이산화물을 추가로 포함하는 내화물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 제공된 혼합물은 내화물의 건조 총량을 기초로 하여 4 내지 15 중량% 그리고 바람직하게는 8 내지 12 중량%의 실리콘 탄화물-탄소 분말 혼합체를 추가로 포함하고, 이러한 실리콘 탄화물-탄소 분말 혼합체는 적어도 50 중량%의 실리콘 탄화물을 함유하는, 내화물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 1개의 결합제는 콜-타르 피치, 석유 피치, 페놀 수지, 푸르푸랄 수지, 콜 타르, 석유 타르 그리고 전술된 화합물들 중 2개 이상의 임의의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 내화물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 제공된 혼합물은,

a) - 60 내지 80 중량% 그리고 바람직하게는 65 내지 75 중량%의 혼합물로서, 혼합물은 최대 0.1 중량%의 철 함량을 갖는 코크스 그리고 흑연으로 구성되는, 혼합물과,

- 7 내지 12 중량% 그리고 바람직하게는 9 내지 11 중량%의 실리콘과,

- 8 내지 13 중량% 그리고 바람직하게는 9 내지 11 중량%의 티타늄 이산화물과,

- 6 내지 13 중량% 그리고 바람직하게는 8 내지 11 중량%의 실리콘 탄화물-탄소 분말의

혼합물로서, 전술된 성분의 합계는 100 중량%인, 혼합물과,

b) - 적어도 1개의 결합제

를 포함하는 내화물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서의 형성 단계는 블록 프레싱, 압출, 고온 프레싱 또는 진동-성형에 의해 수행되는 내화물.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)에서, 그린 블록은 700 내지 1200℃, 바람직하게는 800 내지 1100℃ 그리고 더 바람직하게는 800 내지 900℃의 온도에서 소성되는 내화물.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d)에서, 소성된 블록은 1700 내지 2000℃, 바람직하게는 1800 내지 2000℃ 그리고 더 바람직하게는 1900 내지 2000℃의 온도에서 부분-흑연화되는 내화물.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 열 처리된 블록은 함침제로써 단계 d)에 따른 부분-흑연화 전에 및/또는 후에 함침되고, 이러한 함침제는 바람직하게는 콜 타르, 석유 타르, 콜-타르 피치, 석유 피치, 수지 그리고 전술된 화합물들 중 2개 이상의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되고, 함침된 그린 블록은 바람직하게는 700 내지 1200℃의 온도에서, 더 바람직하게는 800 내지 1100℃의 온도에서 그리고 훨씬 더 바람직하게는 800 내지 900℃의 온도에서 재소성되는, 내화물.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c) 및 d)는 하나의 단계에서 수행되는 내화물.

청구항 17

내부 라이닝을 포함하는 고로로서, 내부 라이닝은 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 적어도 1개의 내화물을 포함하는, 고로.

청구항 18

고로의 내부 라이닝으로의 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 내화물의 사용.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 고로(blast furnace)의 내부 라이닝을 위한 내화물에, 이러한 내화물을 갖는 내부 라이닝을 포함하는 고로에 그리고 고로의 내부 라이닝으로의 이러한 내화물의 사용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 내화물은 높은 온도에서 예컨대 1000℃ 위의 온도에서 높은 강도를 보유하는 것을 특징으로 한다. 이로 인해, 내화물은 용융물(melt) 등을 위한 도가니(crucible)를 위한 재료로서 높은 내열성이 요구되는 복수개의 적용 분야에 예컨대 퍼니스(furnace), 가마(kiln), 소각로(incinerator) 및 반응로(reactor)의 라이닝에 사용된다.

[0003] 고로의 내부 라이닝에 사용되는 내화물은 특히 높은 내화성(refractoriness), 고로 설계와 관련된 충분한 열 전도도, 최대 2000℃의 온도에서의 높은 압축 강도를 포함하는 높은 기계 강도, 온도 변화에 대한 양호한 내성, 우수한 내식성 그리고 높은 내산화성 등의 복수개의 요구를 충족시켜야 한다. 특히, 액체 고온 금속 및 슬래그(slag) 내에서의 해리(dissolution)에 대한 높은 내성이 고로의 내부 라이닝의 내화물에 바람직하다.

[0004] 고로의 내부 라이닝을 위한 현대의 내화물은 높은 내화성, 온도 변화에 대한 양호한 내성 그리고 최대 2000℃의 온도에서의 탄소 및 흑연의 만족스러운 압축 강도 때문에 탄소 및 흑연 재료를 기초로 한다. 이들 내화물은 전형적으로 탄소질 재료를 포함하는 원료 혼합물로부터 그린 블록(green block)을 형성하고 1100 내지 1300℃의 온도에서 그린 블록을 소성(baking)함으로써 생성된다. 그러나, 표준 탄소 재료는 낮은 내알칼리성, 낮은 내산화성, 탄소가 포화되지 않은 액체 고온 금속 및 슬래그 내에서의 탄소 재료의 해리에 대한 불충분한 내성 그리고 이들의 공극 내로의 액체 고온 금속의 비교적 높은 침투성만을 제공하는 단점을 갖는다. 탄소 및 흑연의 전술된 불리한 성질을 적어도 부분적으로 보상 또는 개선하기 위해, 특정한 첨가제가 대개 탄소 및 흑연 재료에 첨가된다. 예컨대, 내화물 내로의 액체 고온 금속의 침투가 감소되거나 심지어 완전히 피해지는 작은 수치까지 열 처리 중의 실리콘 탄화물로의 변환으로써 내화물 내에서 공극 직경의 감소를 유발하기 때문에, 미세-분말화된 실리콘이 종종 이러한 재료에 첨가된다. 한편, 알루미늄 산화물의 첨가는 액체 고온 금속 및 슬래그 내에서의 탄소의 해리에 대한 재료의 내성을 상승시킨다.

[0005] DE 제601 20 675 T2호는, 고로의 라이닝에 사용하는 데 특히 적절하도록 의도되는 내화물을 생성하는 방법으로서, i) 50 내지 80 중량%의 소성 코크스 또는 흑연(calced coke or graphite) 등의 탄소질 재료와, 5 내지 15 중량%의 알루미늄 산화물 분말과, 5 내지 15 중량%의 실리콘 분말과, 5 내지 20 중량%의 금속 티타늄, 티타늄 탄화물, 티타늄 질화물 및 티타늄 탄질화물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 1개 이상의 재료를 포함하는 혼합물을 제공하는 단계와, ii) 이러한 혼합물에 결합제를 첨가하는 단계와, iii) 단계 ii)의 혼합물로부터 그린 블록을 형성하고 1250℃의 온도에서 그린 블록을 소성하는 단계를 포함하는, 방법을 개시하고 있다. 5 내지 20 중량%의 금속 티타늄, 티타늄 탄화물, 티타늄 질화물 및 티타늄 탄질화물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 1개 이상의 재료의 첨가는 용융된 철에 대한 내화물의 내성을 개선하도록 의도되고, 한편 실리콘의 첨가는 내화물 내에서 비교적 작은 공극 직경을 유발하도록 의도된다. 재료가 원칙적으로 고로의 내부 라이닝에 사용하는 데 적절하더라도, 이러한 재료의 열 전도도 및 기계 강도는 개선을 필요로 한다. 동일한 사항이 위에서 언급된 다른 공지된 내화물에도 적용된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은 내부 라이닝에 특히 고로의 내부 라이닝에 사용하는 데 완벽하게 양호하게 적절하도록 특히 우수한 열 전도도 그리고 높은 기계 강도를 갖고 또한 용융된 고온 금속 및 슬래그 내에서의 해리에 대한 양호한 내성, 양호한 내식성 그리고 또한 그 공극 내로의 액체 고온 금속 그리고 일산화탄소 및 이산화탄소 등의 반응성 가스의 작은 침투성을 제공하는 내화물을 제공하는 것이다. 더욱이, 내화물은 비교적 큰 치수를 갖는 블록으로 성형되더라도 안정적인 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에 따르면, 이러한 목적은, 다음의 단계 즉

[0008] a) - 코크스와,

- [0009] - 실리콘과,
- [0010] - 결합제를 함유하는 혼합물을 제공하는 단계와,
- [0011] b) 단계 a)에서 제공된 혼합물로부터 그린 블록을 형성하는 단계와,
- [0012] c) 단계 b)의 그린 블록을 소성하는 단계와,
- [0013] d) 1600 내지 2000℃의 온도에서 단계 c)의 소성된 블록을 부분-흑연화하는 단계를 포함하는 공정에 의해 얻을 수 있는 특히 고로의 내부 라이닝에 사용하는 내화물에 의해 충족된다.
- [0014] 이러한 해결책은 1600 내지 2000℃의 온도에서 코크스, 실리콘 및 결합제를 함유하는 혼합물로 생성되는 소성된 블록을 부분-흑연화함으로써 얻을 수 있는 내화물이 용융된 고온 금속 및 슬래그 내에서의 탄소 재료의 해리에 대한 양호한 내성을 갖는다는 놀라운 결과를 기초로 한다. 내화물은 양호한 내식성, (그 공극이 비교적 작은 직경을 갖는다는 사실로 인한) 그 공극 내로의 액체 고온 금속 및 반응성 가스의 작은 침투성, 온도 변화에 대한 양호한 내성 그리고 또한 높은 내화성을 또한 갖는다. 더욱이, 내화물은 개선된 열 전도도 그리고 최대 2000℃의 온도에서의 개선된 압축 강도 등의 개선된 기계 강도를 또한 갖는다. 내화물의 우수한 열 전도도는 2개의 이유 즉 우선 내화물에 대한 있을 수 있는 손상 또는 파괴를 감소시키고 그 다음에 고온 금속 및 슬래그와 접촉되는 내화물의 고온 부분의 더 낮은 표면 온도로 이어지는 높은 열 플럭스로 이어지기 때문에 유리하다. 이것은 결국 내화물에 부착되는 고 점성의 철의 보호 층의 형성을 가능케 하고, 이것은 내화물의 침식 및 부식 내성을 재차 상승시킨다. 내화물은 또한 고로의 작업 체적을 증가시키는 더 얇은 노저부 벽부(hearth wall)의 적용을 지원한다.
- [0015] 특히, 내화물의 열 전도도 및 기계 강도는 우선 소성된 블록이 1600 내지 2000℃의 온도에서의 부분-흑연화가 적용되면 고 전도성의 합성 흑연 예컨대 단지 약 1100 내지 1300℃의 온도에서 소성되는 주 원료로서 전기 아크 퍼니스(electric arc furnace)에 사용되는 흑연 전극을 위한 연결 핀(connecting pin)에 사용되는 것과 같은 흑연을 함유하는 재료에 비해 개선된다. 이론에 구속되고 싶지 않지만, 본 특허 출원의 발명자들은 열 전도도의 개선 그리고 또한 기계 강도의 개선이 특히 1600 내지 2000℃에서의 열 처리 중에 그린 블록 내에 포함된 비정질 탄소가 흑연으로 또는 흑연형 조직으로 적어도 부분적으로 변환된다는 사실에 기인하는 것으로 생각한다. 추가로, 1600 내지 2000℃의 온도에서의 소성된 블록의 부분-흑연화는 내화물의 조성의 그리고 미세 조직의 균질화로 이어진다. 더욱이, 그린 블록 내에 포함된 실리콘은 이러한 실리콘의 일부가 니들형 결정의 형태로 실리콘 탄화물을 생성하도록 탄소와 소성 중에 그리고 부분-흑연화 중에 반응되기 때문에 이들 효과에 기여하고, 이것은 내화물의 기계 강도를 더욱 개선한다. 그러나, 최종의 부분-흑연화가 종래의 흑연화 중에 사용되는 것과 같이 2000℃ 위의 온도에서 수행되지 않기 때문에, 종래의 흑연화 단계에서 발생하는 소성 중에 형성된 실리콘 탄화물 결정의 분해가 신뢰성 있게 방지된다. 결국, 그린 블록을 형성하는 혼합물로의 실리콘의 첨가 그리고 1600 내지 2000℃의 온도에서의 소성된 블록의 후속의 부분-흑연화는 내화물의 기계 강도를 동반 상승 관계로 협력하여 상승시킨다. 대체로, 1600 내지 2000℃의 온도에서의 소성된 블록의 부분-흑연화는 내화물의 3개의 성질에 유리한 영향을 미친다. 즉,
- [0016] - 첫째, 내화물의 열 전도도를 상당히 상승시키고,
- [0017] - 둘째로, 내화물의 기계 강도를 상당히 상승시키고,
- [0018] - 셋째로, 내화물의 침식 및 부식 내성을 개선한다.
- [0019] 그 우수한 기계 강도 그리고 우수한 열 전도도로 인해, 본 발명에 따른 내화물은 적어도 700 x 700 x 2500 mm의 W x H x L 등의 비교적 큰 치수를 갖는 블록으로 성형되더라도 안정적이라는 장점을 추가로 갖는다. 이것은 블록 접합부가 라이닝의 취약 지점이기 때문에 큰 블록이 라이닝에 사용되면 주어진 크기의 라이닝 내의 블록 접합부의 개수가 감소될 수 있고 라이닝의 안정성이 그에 따라 상승될 수 있기 때문에 특히 유리하다.
- [0020] 그 외에도, 실리콘은 추가로 미소공성 조직의 형성으로 이어지고, 이것은 1 μm 위의 직경을 갖는 공극으로부터의 누적 공극률이 샘플 체적의 4%를 초과하지 않는다는 것을 의미하고, 누적 공극률은 대개 수은 공극률 측정기(mercury porosimetry)에 의해 측정된다. 이러한 미소공성 조직으로 인해, 본 발명에 따른 내화물은 액체 고온 금속 및 반응성 가스에 대한 작은 침투성을 갖는다.
- [0021] 모든 전술된 유리한 성질로 인해, 본 발명에 따른 내화물은 내부 라이닝에 특히 고로의 내부 라이닝에 사용하는 데 완벽하게 적합하다.

- [0022] 위에서 설명된 것과 같이, 부분-흑연화는 본 특허 출원의 의미에서 1600 내지 2000℃의 온도에서 수행되는 열처리를 나타낸다. 이와 같이, 용어 부분-흑연화는 단지 본 특허 출원에서만 이러한 단계 중에 비정질 탄소가 흑연으로 또는 흑연형 조직으로 적어도 부분적으로 변환되는 것으로 믿어지는 것을 명확하게 하는 데 사용된다.
- [0023] 원칙적으로, 본 발명은 혼합물의 준비를 위해 단계 a)에서 사용된 타입의 코크스로 제한되지 않는다. 이와 같이, 원칙적으로, 석유 코크스, 무연탄, 콜-타르 피치 코크스, 아세틸렌 코크스, 금속 코크스 등의 모든 타입의 코크스가 사용될 수 있다.
- [0024] 그러나, 본 발명의 제1의 특허 양호한 실시예에 따르면, 단계 a)에서, 코크스가 사용되고, 이 때에 코크스의 적어도 일부가 등방성 코크스(isotropic coke)이다. 등방성 코크스는 우선된 배향을 갖지 않는 높은 열 팽창 계수를 특징으로 한다. 놀랍게도, 등방성 코크스의 사용은 특히 높은 기계 강도를 갖는 내화물로 이어진다. 이것은 아마도 등방성 코크스가 이방성 코크스보다 균질하게 부분-흑연화 단계 중에 수축되고 그에 따라 더 균질한 미세 조직을 갖는 내화물로 이어진다는 사실에 기인한다. 더욱이, 등방성 코크스의 사용은 내화물의 등방성 열 전도도에 기여한다. 단계 a)에서 사용된 적어도 50 중량%의 코크스가 등방성 코크스로 구성되면, 특히 양호한 결과가 얻어진다. 단계 a)에서 가해진 코크스가 적어도 80 중량%, 바람직하게는 적어도 90 중량%, 더 바람직하게는 적어도 95 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 적어도 99 중량% 그리고 가장 바람직하게는 단독의 등방성 코크스로 구성되면, 훨씬 더 양호한 결과가 얻어진다.
- [0025] 본 발명의 제2의 특허 양호한 실시예에 따르면, 단계 a)에서, 비교적 낮은 철 함량을 갖는 코크스가 사용된다. 이러한 실시예는 비교적 낮은 철 함량을 갖는 코크스의 사용이 내화물의 내식성 특히 일산화탄소 내성, 이산화탄소 내성 및 내산화성을 개선한다는 결과를 기초로 한다. 더욱이, 2차 효과로서, 비교적 낮은 철 함량을 갖는 코크스의 사용은 고온 금속 내성을 개선한다. 따라서, 단계 a)에서 사용된 코크스는 최대 0.1 중량%, 더 바람직하게는 최대 0.05 중량%, 훨씬 더 바람직하게는 최대 0.01 중량%, 특히 바람직하게는 최대 0.005 중량% 그리고 가장 바람직하게는 최대 0.001 중량%의 철 함량을 갖는 것이 양호하다.
- [0026] 실리콘 및 코크스 외에도, 단계 a)에서 제공된 혼합물은 유리하게는 흑연을 추가로 포함한다. 임의 양의 흑연의 첨가는 소성 공정을 용이하게 하고, 최종 제품의 열 전도도를 상승시킨다.
- [0027] 모든 종류의 천연 및 합성 흑연이 사용될 수 있고, 특히 합성 흑연으로 양호한 결과가 얻어진다.
- [0028] 마찬가지로, 본 발명은 단계 a)에서 추가된 코크스 및 흑연의 양에 대해 특정하게 제한되지 않는다. 그러나, 단계 a)에서 제공된 혼합물이 내화물의 건조 총량(dry aggregate)을 기초로 하여 60 내지 85 중량% 그리고 바람직하게는 65 내지 75 중량%의 코크스 및 흑연의 혼합물을 포함하면, 양호한 결과가 특히 얻어진다. 본 발명에 따른 내화물의 건조 총량은 결합제를 제외한 내화물의 모든 성분의 합계를 의미한다.
- [0029] 위에서 설명된 것과 같이, 실리콘은 내화물 내에서의 미소공성 조직의 형성에 영향을 미치고, 이것은 내화물의 액체 고온 금속 및 반응성 가스의 작은 침투 경향성으로 이어진다. 더욱이, 실리콘은 이러한 실리콘의 일부가 니들형 결정의 형태로 실리콘 탄화물을 생성하도록 탄소와 소성 중에 그리고 부분-흑연화 중에 반응되기 때문에 본 발명에 따른 내화물의 높은 기계 강도에 부분-흑연화와 동반 상승 관계로 협력하여 기여한다. 충분한 정도로 양쪽 모두의 효과를 성취하기 위해, 단계 a)에서 제공된 혼합물은 내화물의 건조 총량을 기초로 하여 5 내지 15 중량% 그리고 바람직하게는 8 내지 12 중량%의 실리콘을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0030] 본 발명의 더욱 양호한 실시예에 따라, 단계 a)에서 제공된 혼합물은 티타늄 이산화물을 추가로 포함한다. 티타늄 이산화물의 첨가는 내화물과의 계면에서 액체 고온 금속의 점도를 상승시키고, 이러한 이유로 인해 내화물의 침식 및 부식 내성을 개선한다. 높은 정도의 이러한 유리한 효과를 얻기 위해, 단계 a)에서 제공된 혼합물은 내화물의 건조 총량을 기초로 하여 6 내지 14 중량% 그리고 바람직하게는 8 내지 12 중량%의 티타늄 이산화물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0031] 본 발명의 더욱 더 양호한 실시예에 따르면, 단계 a)에서 제공된 혼합물은 적어도 50 중량%의 실리콘 탄화물을 함유하는 실리콘 탄화물-탄소 분말 혼합체(SiC-C 분말)를 추가로 포함한다. SiC-C 분말의 추가는 내화물의 내산화성 그리고 또한 기계 내성을 개선한다. 단계 a)에서 제공된 혼합물이 내화물의 건조 총량을 기초로 하여 4 내지 15 중량% 그리고 바람직하게는 8 내지 12 중량%의 SiC-C 분말을 포함하면, 이와 관련된 특허 양호한 결과가 성취된다.
- [0032] 마지막으로 중요한 것은, 단계 a)에서 제공된 혼합물은 적어도 1개의 결합제를 포함한다. 결합제는 콜-타르 피치, 석유 피치, 페놀 수지, 푸르푸랄 수지, 콜 타르, 석유 타르 그리고 전술된 화합물들 중 2개 이상의 임의의

혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되는 결합제 등의 이러한 분야에서 공지된 임의의 결합제일 수 있다. 결합제의 양은 바람직하게는 작업 가능한 페이스트(workable paste)가 얻어지는 양으로 선택되고, 이것은 형성 공정을 위한 페이스트의 적절한 점도가 얻어진다는 것을 의미한다.

- [0033] 대체로, 본 발명에 따른 내화물은 코크스, 실리콘, 결합제 그리고 선택 사항으로서 흑연 및/또는 티타늄 이산화물 및/또는 SiC-C 분말을 함유하여야 하는 혼합물로부터 얻을 수 있다. 단계 a)에서 제공된 혼합물은 코크스, 실리콘, 결합제 그리고 흑연, 티타늄 이산화물 및 SiC-C 분말로 구성된 그룹으로부터 선택되는 적어도 1개의 화합물을 포함하는 것이 양호하다. 단계 a)에서 제공된 혼합물은 코크스, 실리콘, 결합제, 흑연 및 티타늄 이산화물 그리고 선택 사항으로서 또한 SiC-C 분말을 포함하는 것이 더 양호하다.
- [0034] 본 발명의 더욱 양호한 실시예에 따르면, 단계 a)에서 제공된 혼합물은 i) 최대 0.1 중량%의 철 함량을 갖는 코크스 바람직하게는 등방성 코크스, ii) 실리콘, iii) 흑연 바람직하게는 합성 흑연, iv) 티타늄 이산화물, v) SiC-C 분말 그리고 vi) 단일의 성분이 바람직하게는 전술된 양으로 혼합물 내에 함유되는 적어도 1개의 결합제를 포함한다.
- [0035] 단지 예로서, 단계 a)에서 제공된 혼합물은,
- [0036] i) - 60 내지 80 중량%의 혼합물로서, 혼합물은 코크스 바람직하게 최대 0.1 중량%의 철 함량을 갖는 코크스 및 흑연으로 구성되는, 혼합물과,
- [0037] - 7 내지 12 중량%의 실리콘과,
- [0038] - 8 내지 13 중량%의 티타늄 이산화물과,
- [0039] - 6 내지 13 중량%의 실리콘 탄화물-탄소 분말
- [0040] 의 혼합물로서, 전술된 성분의 합계는 100 중량%인, 혼합물과,
- [0041] ii) 적어도 1개의 결합제
- [0042] 를 포함할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 더욱 더 양호한 실시예에 따르면, 단계 a)에서 제공된 혼합물은,
- [0044] i) - 65 내지 75 중량%의 혼합물로서, 혼합물은 0.1 중량%의 철 함량을 갖는 코크스 바람직하게는 최대 코크스 그리고 흑연으로 구성되는, 혼합물과,
- [0045] - 9 내지 11 중량%의 실리콘과,
- [0046] - 9 내지 11 중량%의 티타늄 이산화물과,
- [0047] - 8 내지 11 중량%의 실리콘 탄화물-탄소 분말
- [0048] 의 혼합물로서, 전술된 성분의 합계는 100 중량%인, 혼합물과,
- [0049] ii) 적어도 1개의 결합제
- [0050] 를 포함한다.
- [0051] 단계 b)에서의 그린 블록의 형성 단계는 블록-프레싱(block-pressing), 압출, 고온-프레싱(hot-pressing) 또는 진동-성형(vibro-molding) 등의 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0052] 소성 온도와 관련하여, 본 발명은 특정하게 제한되지 않는다. 단계 c)에서, 그린 블록이 700 내지 1200℃, 바람직하게는 800 내지 1100℃ 그리고 더 바람직하게는 800 내지 900℃의 온도에서 소성되면, 이와 관련된 양호한 결과가 얻어진다.
- [0053] 위에서 설명된 것과 같이, 소성된 블록이 1600 내지 2000℃의 온도에서 단계 d)에서 부분-흑연화되는 것이 가장 중요한 특징들 중 하나이다. 부분-흑연화 온도가 높아짐에 따라 내화물의 열 전도도가 높아지는 경향이 있다. 이로 인해, 단계 d)에서, 소성된 블록이 1700 내지 2000℃, 더 바람직하게는 1800 내지 2000℃ 그리고 가장 바람직하게는 1900 내지 2000℃의 온도에서 부분-흑연화되는 것이 양호하다.
- [0054] 본 발명의 또 다른 양호한 실시예에 따르면, 열 처리된 블록 즉 소성된 및/또는 부분-흑연화된 블록은 최종 제품의 외관 밀도, 기계 강도 및 열 전도도를 상승시키도록 공극을 충전하기 위해 예컨대 콜 타르, 석유 타르, 콜-타르 피치, 석유 피치, 수지 등의 함침제로써 단계 d)에 따른 부분-흑연화 전에 및/또는 후에 함침될 수 있다.

함침 후에, 블록은 함침제를 탄화하도록 바람직하게는 700 내지 1200℃의 온도에서, 더 바람직하게는 800 내지 1100℃의 온도에서 그리고 훨씬 더 바람직하게는 800 내지 900℃의 온도에서 재소성된다. 함침 및 재소성은 여러 차례에 걸쳐 반복될 수 있다. 바람직하게는, 최종의 함침 단계 후의 재소성 그리고 부분-흑연화는 동시에 즉, 하나의 단계에서 수행되고, 이것은 부분-흑연화가 최종의 열 처리 단계이면 특히 양호하다.

[0055] 본 발명의 더욱 양호한 실시예에 따르면, 단계 c) 및 d)는 특히 블록이 함침되지 않고 부분-흑연화 전에 재소성 되면 동시에 즉, 하나의 단계에서 수행된다.

[0056] 내화물의 높은 기계 안정성으로 인해, 본 발명에 따른 내화물은 비교적 큰 치수를 가질 때에 장기적으로 훨씬 안정적이다. 라이닝의 단일의 블록들 사이에 배열된 블록 접합부가 라이닝의 취약 지점이기 때문에 그리고 큰 블록이 라이닝에 사용되면 주어진 크기의 라이닝 내의 블록 접합부의 개수가 감소될 수 있기 때문에 본 발명에 따른 내화물이 적어도 700 x 700 x 2500 mm의 W x H x L 등의 비교적 큰 치수를 갖는 블록 등의 비교적 큰 치수를 갖는 물품으로 형성되는 것이 바람직하다.

[0057] 더욱이, 본 발명은, 내부 라이닝을 포함하는 고로로서, 내부 라이닝은 적어도 1개의 전술한 내화물을 포함하는, 고로에 관한 것이다.

[0058] 본 발명의 추가의 요지는 고로의 내부 라이닝으로의 전술한 내화물의 사용이다.

[0059] 다음에서, 본 발명이 비-제한 예를 통해 더 상세하게 설명될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0060] 예 1

[0061] 내화물은 하기의 혼합물을 먼저 준비함으로써 준비된다.

[0062] - 74 중량부의 혼합물로서, 혼합물은 0.01 중량%의 철 함량을 갖는 콜-타르 피치 코크스 또는 석유 코크스 등의 등방성 코크스 그리고 합성 흑연으로 구성되는, 혼합물과,

[0063] - 9 중량부의 금속 실리콘 분말로서, 금속 실리콘 분말은 63 μm 의 최대 입자 크기를 갖는, 금속 실리콘 분말과,

[0064] - 9 중량부의 티타늄 이산화물[루틸라이트(rutile)]로서, 티타늄 이산화물은 45 μm 의 최대 입자 크기를 갖는, 티타늄 이산화물(루틸라이트)과,

[0065] - 8 중량부의 SiC-C 분말로서, SiC-C 분말은 63 μm 의 최대 입자 크기를 갖는, SiC-C 분말

[0066] 을 포함하는 혼합물로서,

[0067] - 이러한 혼합물에는 작업 가능한 페이스트 즉 형성 공정을 위해 적절한 점도를 갖는 페이스트가 얻어지는 양으로 결합제로서 콜-타르 피치가 첨가된다.

[0068] 혼합 단계를 위해, 예컨대, 시그마-블레이드 혼합기(sigma-blade mixer)가 사용될 수 있다.

[0069] 그 다음에, 블록이 850 내지 1000℃의 최고 온도에서 코크스 브리즈 패킹(coke breeze packing)에서 소성되기 전에, 혼합물이 (W x H x L) 630 x 630 x 2500 mm의 치수를 각각 갖는 그린 블록으로의 진동-성형에 의해 형성된다.

[0070] 그 후에, 소성된 블록이 2000℃의 최종 온도에서 애치슨 퍼니스(Acheson furnace) 내에서 부분-흑연화된다.

[0071] 이러한 방법으로 얻어진 블록은 다음의 성질을 갖는다. 즉,

[0072] - 외관 밀도: 1.72 g/cm³,

[0073] - 냉간 파쇄 강도(cold crushing strength): 42 MPa,

[0074] - 열 전도도: 45 W/m·K,

[0075] - 공극 크기 분포: 1 μm 초과와 직경을 갖는 공극으로부터의 개방 공극률의 합계가 샘플 체적의 2.7%와 동일함.

[0076] 비교예 1

[0077] 내화물은 2000℃의 최종 온도에서의 부분-흑연화 대신에 소성된 본체에 애치슨 퍼니스 내에서 2500℃에서 흑연화 처리가 적용되는 것을 제외하면 예 1에서 설명된 것과 같이 준비된다.

- [0078] 이러한 방법으로써 얻어진 블록은 다음의 성질을 갖는다. 즉,
- [0079] - 외관 밀도: 1.71 g/cm^3 ,
- [0080] - 냉간 파쇄 강도: 27 MPa ,
- [0081] - 열 전도도: $85 \text{ W/m} \cdot \text{K}$,
- [0082] - 공극 크기 분포: $1 \mu\text{m}$ 초과와 직경을 갖는 공극으로부터의 개방 공극률의 합계가 샘플 체적의 7.0%와 동일함.