

Tundish 용 Zircon 내화물의 제조에 관한 연구

池 應 業 · 崔 相 旭

仁 荷 大 學 校

(1977년 5월 28일 接受)

Preparation of Zircon Nozzle for the Tundish

Ung-Up Chi, Sang-Wook Choi

Inha University

(Received May 28, 1977)

ABSTRACT

Zircon sand of two different particle distribution with 2 percent of ground pyrophyllite were adopted to prepare the dense specimens of the stopper nozzle for the tundish.

The molding pressure of 600kg/cm² brought about the superior properties to those obtained at the pressure of 300kg/cm², and as the firing temperatures were increased from 1,350°C to 1,600°C, the better characteristics resulted.

The addition of 2 percent MgCr₂O₄ to zircon pyrophyllite batch was more effective in corrosion-resistance to the blast furnace-slag.

1. 緒 論

zircon은 年間 全生産量이 約 60만톤에 이르고 濠洲, 美國, 印度, 브라질의 順으로 되어 있고¹⁾ 우리나라에서도 多少 埋藏되어 있는 鐵物로 알려져 있다.

zircon에 대한 基礎研究²⁾와 그 應用에 관한 研究¹⁰⁻³⁰⁾는 많이 발표된 바 있다. Curtis 등³⁾은 zircon을 加熱하면 1,540°C~1,760°C에서 ZrO₂와 SiO₂로 分解되고 이들은 冷却過程 중 (1540°C~1,260°C)에 zircon으로 再結合되며 또 순수한 ZrO₂와 SiO₂를 混合하여 1,540°C까지 加熱하므로써 zircon을 合成할 수 있다고 발표하였다. 이 鐵物은 比重이 4.6, 熱膨脹係數가 4.5×10⁻⁶in/in°C, 熱傳導度 15~24 btu/hr-ft²·°F-in³⁾ 및 Mohs 硬度 7.5¹⁾이며 熔融溫度는 2,250°C⁵⁾이나 液相生成溫度는 1,775°C³⁾(incongruent)와 2,55°C^{7,8)}(congruent)로 異論도 있다.

또한 天然 zircon의 精製方法⁹⁾과 酸化物의 添加에 따른 分解溫度, 侵蝕速度 및 燒結性의 增加에 미치는 影響에 대하여 Al₂O₃^{10,11,18)}, MgO¹³⁾, FeO^{14,15)}, Cr₂O₃¹⁶⁾, TiO₂^{17,18)}, 칼리¹⁹⁾ 및 複合酸化物^{20,21,22)} 등을 사용하여 研究한 結果, 燒結성과 耐侵蝕性 增加에 効果를 주는 酸化物은 Al₂O₃¹⁰⁾와 MgO-Cr₂O₃ 및 MgO-Fe₂O₃의 spinel²¹⁾이고 이의 대부분은 酸化物은 分解溫度를 低下시키든지 侵蝕速度를 促進시키는 效果를 나타낸다고 하였다.

zircon을 利用한 耐火物의 製造^{23~26)}는 오래 전부터 研究되어 왔고, 그 物性^{27,28)}과 使用結果²⁹⁾에 대한 報告도 있으며 tundish nozzle에 관하여는 Halliday³⁰⁾가 1959년에 처음으로 발표하였다. 그에 따르면 sillimanite 耐火벽돌에 비하여 zircon 벽돌은 熔湯과의 wetting性이 훨씬 작기 때문에 더 우수하다고 하였으며, 그 후 tundish nozzle의 製造에 대한 研究와 開發이 계속 되

어 왔다³¹⁻³⁴⁾.

본 연구에서는 輸入에 依存하고 있는 tundish用 nozzle를 國産化하기 위하여 濠洲産 zircon을 利用하여 緻密한 素地의 耐火物을 만들코 그 性質을 조사하므르 서 이의 工業化에 필요한 基礎實驗을 行하였다.

II. 使用原料의 性状

1. Zircon 및 蠟石의 性質

1.1 化學成分, 粒度分布, 比重 및 耐火度

原料로 使用한 濠洲産 zircon 微粒과 中粒 및 國內産 蠟石粉碎物의 物性을알아 보기 위하여 KSL3120 및 EDTA에 의한 化學分析, KSL3114에 의한 比重, KSL 3113에 의한 耐火度 및 Andreasen pipette와 체에 의한 粒度分析을 行한 結果는 Table 1, Table 2 및 Fig. 1과 같다. zircon은 ZrO_2 含量이 理論값에 가까우며 耐火도가 높고 比중이 크고 微粒의 경우는 粒子가 가늘으며 蠟石은 高硅酸質이다.

Table 1 Chemical Composition of Raw Materials (%)

Composition	Fine Zircon	Medium Zircon	Agalmatolite
SiO ₂	33.51	33.47	72.76
ZrO ₂	65.15	65.08	n.
Al ₂ O ₃	0.48	0.53	21.65
Fe ₂ O ₃	tr.	0.23	0.33
Ig. loss	0.08	0.09	4.32

Table 2 Specific Gravity and Refractoriness of Raw Materials

Properties	Fine Zircon	Medium Zircon	Agalmatolite
Sp. Gr.	4.620	4.620	2.670
Bulk Sp. Gr.	1.875	2.500	1.124
Refractoriness (SK)	above 38	above 38	29

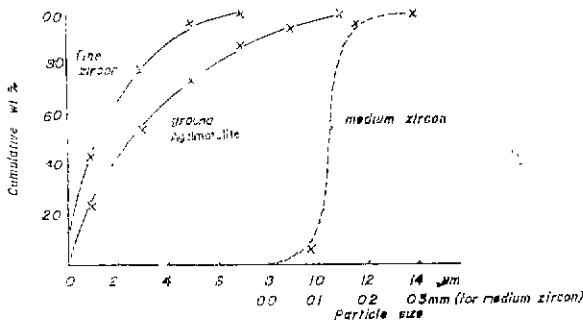


Fig. 1 Distribution of Particle Size of Raw Materials

1.2 鐵物分析

本研究에서 使用한 濠洲産 原料에 대한 鐵物相을 調査하기 위하여 $CuK\alpha(Ni-filter)$ 34kV-15mA의 條件으로 X-線回折分析을 行한 結果는 Fig. 2와 같다. 여기서 zircon은 모두 zirconium orthosilicate였고, 蠟石은 pyrophyllite와 石英으로 나타났다.

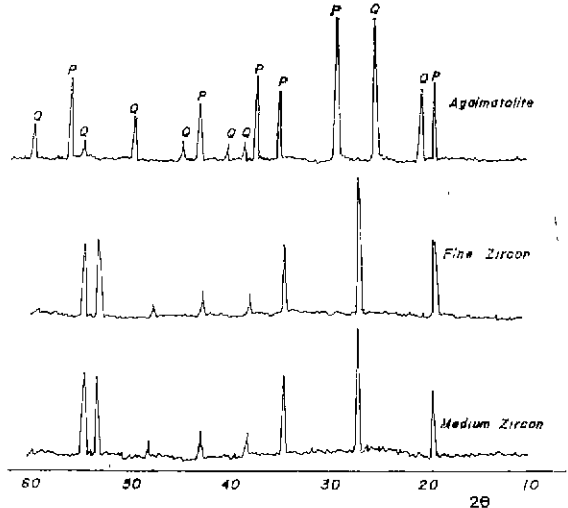


Fig. 2 X-ray Diffraction Patterns of Zircon and Agalmatolite

III. 實驗方法

1. 原料의 調査

微粒의 zircon, 1,350°C에서 1時間 煨燒된 中粒의 zircon, 蠟石粉碎物 및 MgO 1mol, Cr_2O_3 1mol을 混合하여 1,600°C에서 1時間 煨成하여 만든 $MgCr_2O_4$ 의 微粉本을 Table 3과 같은 比率로 混合하여 3種의 調合物을 만든 다음 成形壓을 300kg/cm²와 600kg/cm² 煨成溫度를 1,350°C의 條件으로 試片을 만들어 物性이 좋은 調合物을 本試驗에 使用하기로 하였다. Table 3의 粒子比率는 前報³⁵⁾에서 2種粒子가 이루는 最密充填物의 調合비에 基礎를 두었으나 여기에서 使用된 粒子 크기, 모양 및 成形壓等에 따라 이들 調合物의 充填率이 어떻게 달라지는지를 比較하기 위하여 微粒 및 粗粒의 調合比率를 5%씩 加減한 6種의 調合物과 微粒 및 粗粒一 種만으로 된 調合物 두가지를 合하여 8種을 考하였다.

2. 試片의 製造條件

採擇된 最適의 調合物에 4%의 水分을 加하여 300kg/cm²와 600kg/cm²의 壓力으로 成形한 다음 溫度를 1,350°C~1,600°C까지 50°C씩의 間격으로 나누어 各最高溫度에서 1時間씩 유지하여 煨成하였다. 煨成溫度 1600°C의 試片은 산소-아세틸렌爐에서 行하였고 그 以

下的 것은 전기로에서 행하였다. 여기서의 試片은 3種의 크기로 만들었는데 氣孔率 및 壓縮強度試驗用은 지름 28mm 높이 25mm, 熱間強度試驗用은 지름 28mm 높이 50mm 그리고 擠입強度試驗用은 140×20×10mm로 하였다.

Table 3 Batch Compositions of Specimens for Powder Packing and Sintering Characteristics

	A	B	C	D	E	F	G	H
Fine Zircon Calcined	20	25	30	35	40	45	100	0
Medium Zircon Agalmatolite	80	75	70	65	60	55	0	100
MgCr ₂ O ₄	2	2	2	2	2	2	2	2

3. 氣孔率 및 壓縮強度

試片에 대한 겔보기氣孔率과 壓縮強度測定은 KSL3114의 KSL3115에 따라 각각 행하였다.

4. 熱間強度測定

1, 350°C~1, 600°C에서 燒成한 試片을 熱間強度測定機인 Thermolob에 넣고 1, 450°C에서 20分間 유지한 다음 10.5kg/min.의 速度로 加壓하여 熱間強度를 測定하였다.

5. 擠입強度測定

試片에 대한 擠입強度測定은 KSL3110에 준하여 Instron 試驗機로 行하였다.

6. 슬래크 侵蝕試驗

zircon의 슬래크耐侵蝕性에 대한 小林等²²⁾의 報告에 따라 2%의 MgCrO₄를 넣은 調合物과 넣지 않은 調合物로 侵蝕試驗用도 가니(안지름 35mm, 깊이 30mm)를 成形하여 1, 500°C와 1, 600°C에서 각각 燒成한 다음 그 속에 SiO₂ 28.24%, Al₂O₃ 15.57%, FeO 8.70%, MnO 0.50%, CaO 38.25%, MgO 4.47%, Na₂O 4.25%의 組成을 가진 슬래크(slag)을 15g씩 넣고 1, 450°C에서 6시간 유지시켰다. 이 結果 슬래크가 도가니 벽에 浸透되었거나 溶解된 부피를 슬래크線이하의 赤色耐火物 部피에 대한 백분율로서 侵蝕率을 計算하였다.

IV. 實驗結果 및 考察

1. 原料의 調合比 選定

微粒의 zircon, 煨燒한 中粒의 zircon, 蠟石 및 spinel 粉末을 混合한 8種의 調合物에 대하여 部피比重, 그 燒成試片의 氣孔率 및 收縮率을 測定한 結果는 Table 4와 같다. 이 표에서 部피比重은 B, C 및 D의 調合物이 가장 컸고, 燒成試片에 대한 겔보기 氣孔率은

Table 4 Packing Density of Graded Mixtures, and Apparent Porosity and Firing Shrinkage of their Sintered Specimens

	A	B	C	D	E	F	G	H	
Bulk density for Packings (g/cm ³)	2.88	3.00	3.00	2.99	2.61	2.58	1.88	2.50	
App. porosity of sintered bodies fired at 1350°C(%)	Formed under 300kg/cm ²	26.8	25.4	24.5	23.4	25.2	26.0	28.1	32.3
	Formed under 600kg/cm ²	25.2	24.1	22.2	21.4	23.1	25.3	25.3	28.8
Firing Shrinkage (%)	Formed under 300kg/cm ²	0.33	0.35	0.72	1.10	1.70	2.20	8.29	0.29
	Formed under 600kg/cm ²	0.20	0.25	0.50	0.72	1.20	1.71	6.33	0.22

C와 D가 가장 작았으며 대체로 成形壓의 增加에 따라 減少하였다. 한편 燒成收縮은 微粒이 많을수록 또 成形壓이 낮을수록 큰 값을 나타 내었다.

따라서 粉末의 調合物과 試片에 대하여 物性이 좋다고 생각 되는 C와 D調合物을 選擇하여 實驗에 利用하기로 하였다.

2. 氣孔率 및 壓縮強度

서로 다른 成形壓으로 만든 C와 D-試片에 대하여 燒成溫度에 따른 氣孔率의 變化를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 이 두 그림에서 모든 試片의 氣孔率은 燒成溫度가 上昇함에 따라 減少하였고 같은 試片에 있

어서는 低壓力의 成形品보다 高壓力의 C-成形品이, 또 同一溫度에 있어서는 C試片보다 D-試片쪽이 각각 더 작은 氣孔率을 나타 내었다. 또한 C와 D-試片에 대한 이 값의 差異는 低溫에서 高溫으로 올라 갈수록 줄어 지는 경향이 있다.

한편 C 및 D調合物을 300kg/cm² 및 600kg/cm²의 壓力으로 成形한 4種의 燒成試片에 대하여 壓縮強度를 測定하여 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림에서 試片의 燒成溫度가 上昇됨에 따라 壓縮強度도 增加되었는데 특히 1500°C 이상에서는 그 效果가 크게 나타났다. 또한 成形壓이 큰 試片이 작은 試片보다 약 100kg/cm²

이상 컸고 D-試片이 C-試片보다 약 50kg/cm² 정도의 큰 값을 나타내었다.

3. 熱間強度

1,600°C 以下の 各溫度에서 燒成한 4種의 試片에 대하여 1,450°C에서 壓縮強度를 測定한 結果를 Fig. 6에 나타 내었다.

이 그림에서 高溫燒成품일수록 큰 熱間強度의 값을 가졌으며 成形壓이 큰 試片이 작은 試片보다 더 컸으며 또한 同一製造條件일 경우 D-試片이 C-試片보다 더 큰 값을 나타 내었다.

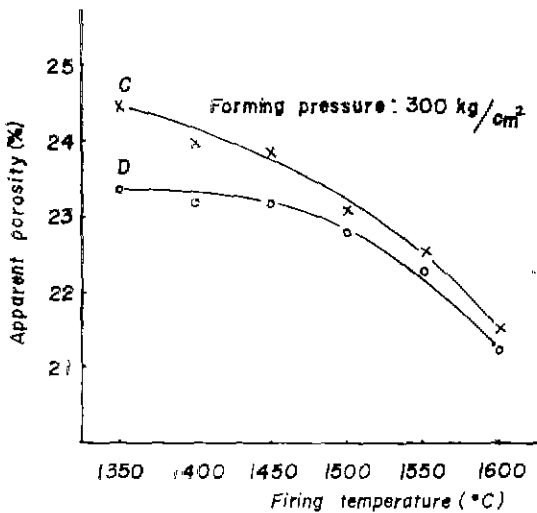


Fig. 3 Variation of Apparent Porosity with Firing Temperature

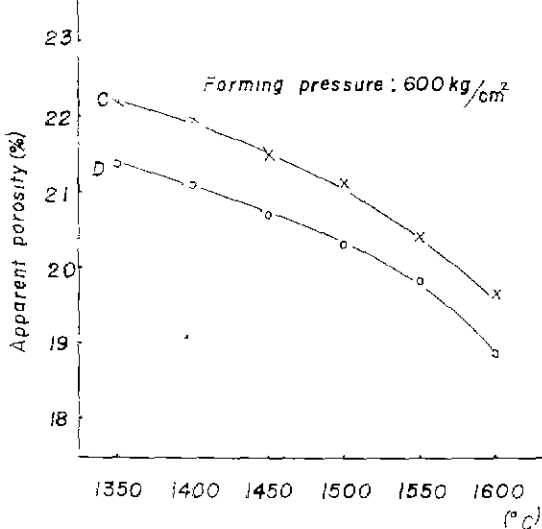


Fig. 4 Variation of Porosity with Firing Temperature

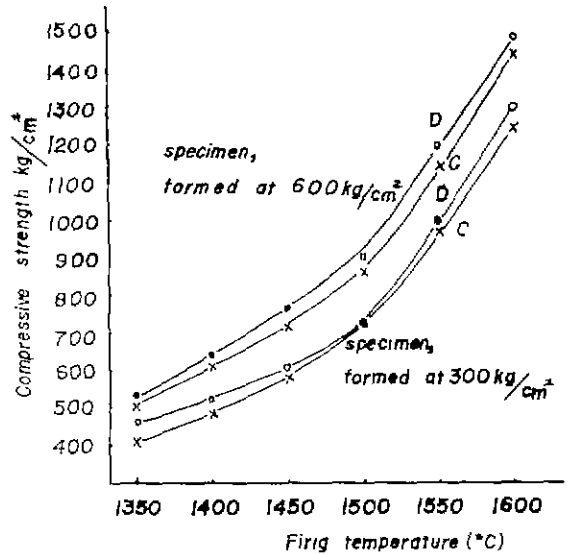


Fig. 5 Relation between Firing Temperature and Compressive Strength

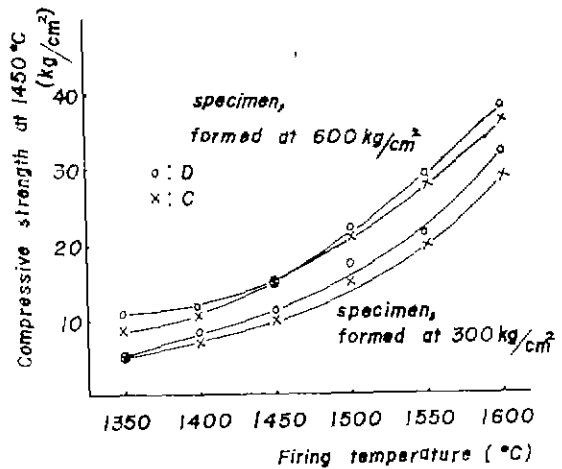


Fig. 6 Variation of Hot Compressive Strength with Firing Temperature

4. 靱性強度

成形壓과 燒成溫度를 달리한 試片들에 대하여 靱性強度를 測定한 結果는 Fig. 7에 나타내었다. 이 그림에서도 다른 物性에서 볼수 있는 경우와 같이 低溫燒成보다 高溫燒成의 試片과 低壓成形보다 高壓成形的 試片이 각각 큰 값을 가졌으며 그 중에서도 燒成溫도의 變化에 대한 靱性強度의 變化가 가장 컸고 특히 1,500°C 이상의 燒成品에서의 強度變化는 急激하였으나 C-試片과 D-試片間의 強度差는 거의 없었다.

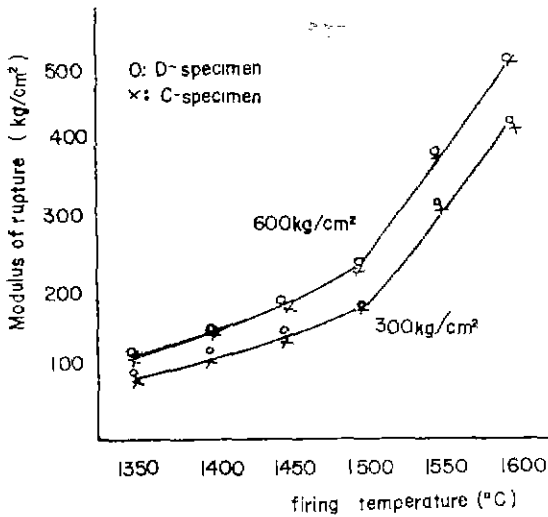


Fig. 7 Effects of Firing Temperature on Modulus of Rupture

5. 슬래크侵蝕試驗

두 다른 製造條件과 4種의 組合比에 따라 만든 8種의 도가니에 대하여 슬래크侵蝕試驗을 행한 結果를 Table 5에 나타 내었다. 이 표를 보면 1,600°C에서 燒成한 도가니가 1,500°C에서 燒成한 것 보다 슬래크에

대한 侵蝕率이 작았고 MgCr₂O₄를 2% 添加한 것이 넣지 않은 것 보다 슬래크에 대한 侵蝕抵抗性이 좋게 나타났다.

Table 5 Slag-Attacked Proportions of Crucibles

Crucible No	Sintering Temp. (°C)	Corrosion Vol. (%)	Crucible No	Sintering Temp. (°C)	Corrosion Vol. (%)
C	1500	7.2	C	1600	4.0
D	1500	6.9	D	1600	3.3
C ₀	1500	8.4	C ₀	1600	6.7
D ₀	1500	7.8	D ₀	1600	6.5

1. C₀ and D₀ are the bodies with addition of MgCr₂O₄.
2. Crucibles were formed at the pressure of 300kg/cm².

6. 燒成溫度의 物性

燒成溫度를 1,350°C에서 1,600°C로 1단계에 따라 各試片의 物性의 變化량과 氣孔率 1% 減少에 대한 物性의 變化量을 Table 6에 나타 내었다. 여기서 侵蝕率은 1,500°C와 1,600°C에서 燒成한 도가니에 대하여 測定한 값이다.

이 표에서 견보기 氣孔率 1%의 變化에 대하여 살펴 보면 壓縮強度에 있어 C-試片은 약 280kg/cm²~300kg/cm²

Table 6 Comparison of Changes between the Characteristics of Specimen fired at 1350°C and 1600°C respectively

Characteristics	C		D	
	300kg/cm ²	600kg/cm ²	300kg/cm ²	600kg/cm ²
Total Change in App. Porosity (%)	3.0	3.1	2.1	2.6
Change in Compr. strength (kg/cm ²)	Total		840	950
	per 1% Change of App. Porosity		280	365
Change in Hot Compr. strength(kg/cm ²)	Total		24	27
	per 1% Change of App. Porosity		8.0	10.3
Change in Corrosion of Crucibles fired at 1500°C and 1600°C respectively	Total		3.5	3.2
	per 1% Change of App. Porosity		1.31	2.00

cm², D-試片은 약 360~400kg/cm²의 差를 각각 보이고 있으며 熱間強度는 C-試片이 약 8.0~9.0kg/cm², D-試片이 약 10~13kg/cm²의 變化를 보이고 있어 대개 C-試片보다 D-試片쪽이 氣孔率變化에 따른 物性의 變化가 크게 나타 나고 있다. 全侵蝕量은 C-試片보다 D-試片쪽이 작았으나 1% 氣孔率變化에 따른 侵蝕率

의 變化는 오히려 큰 값을 나타 내었다.

V. 結 論

程度調節한 2種의 zircon 에 高硫酸質蠟石 및 MgCr₂O₄를 각각 2%씩 混合하여 調製한 耐火物體의 工業化 研究을 한 結果 다음과 같은 結論을 얻을 수 있었다.

1. 原料의 여러 調合物中 粉末狀의 充眞效果가 큰 것이 一般的으로 燒結體로서도 좋은 物性を 나타 내었다.
 2. zircon 벽들의 物性を 좋게하기 위하여는 600kg/cm² 이상의 成形壓과 1,500°C 이상의 燒成溫度가 필요하였다.
 3. zircon 調合物에 MgCr₂O₄를 少量 添加하여 만든 벽들이 슬래에 대한 侵蝕抵抗이 컸다.
 4. zircon의 熱分解 및 再結合에 따른²⁾ 物性の 變化는 나타나지 않았다.
 5. 겔보기氣孔率 1%變化에 대한 室溫強度, 高溫強度 및 슬래 侵蝕性의 變化는 一般 粘土質耐火物의 경우보다 컸으며, 대개 微粉이 많이 포함된 試片이 적게 포함된 試片보다 컸다.
- 本 研究는 產學協同財團의 研究費로 이루어 졌으며 財團에 대하여 感謝를 드립니다.

References

- 1) D. V. Van Gordon, R. E. Collins: "Mid-1970'S Imbalance in Zircon supply and demand *Am. Cer. Soc. Bull.* 54(9)801-02 (1975).
- 2) Curtis, C. E., H. G. Sowman: "Investigation of the thermal dissociation, reassociation and synthesis of Zircon" *J. Am. Cer. Soc.* 36(6)190-98 (1953).
- 3) E. A. Thomas, R. W. Knauft: "Recent developments in bonded Zircon refractories for the glass industry" *Am. Cer. Soc. Bull.* 35(1)1-5 (1956).
- 4) I. E. Campbell, E. M. Sherwood: High temperature materials and technology "Properties of high purity refractory oxides" 236-247p John wiley & sons Inc. N. Y. (1967).
- 5) E. W. Washburn, E. E. Libman: "An approximate determination of the melting Point diagram of the system Zirconia-Silica" *J. Am. Cer. Soc.* 3(8) 634-40 (1920).
- 6) E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. Mcmurdie: phase diagrams for Ceramists J11p "Fig. 361. Fig. 362 system SiO₂-ZrO₂" *Am. Cer. Soc. Ohio* (1969).
- 7) W. C. Bitterman, W. R. Foster: "Zircon stability and the ZrO₂-SiO₂ Phase diagram" *Am. Mineral.* 52(5-6)880-85 (1967).
- 8) E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. Mcmurdie: Phase diagrams for Ceramists supplement 110p "Fig. 2400-System ZrO₂-SiO₂" *Am. Cer. Soc. Ohio* (1969).
- 9) Eugene Ryshkewitch: Oxide Ceramics 297-406p "Zirconium silicate" Academic Press N. Y. (1960).
- 10) 滑石直幸, 吉野一, 北井恒雄: "질콘의 解離, 再結合 및 2,3의 物理性質에 있어서 알루미늄 原料의 影響에 대하여" *耐火物(日)* 26(3)102-05 (1974).
- 11) 宗宮重行, 平野眞一, 野口繁治, 中澤考志: "질콘의 알루미늄에 의한 分解(1)" *Ibid.* 27(7)284-86 (1975).
- 12) R. F. Rea: "Cone fusion study of mixtures of Zirconium Silicate, Silica and alumina" *J. Am. Cer. Soc.* 22(3)95-96 (1939).
- 13) W. R. Foster: "A study of solid-state reaction in the ternary system MgO-ZrO₂-SiO₂" *J. Am. Cer. Soc.* 34 302-05 (1951).
- 14) R. G. Weils, L. H. Van Vlack, R. Laloude: "Effect of ferrous oxide on Zircon sand at 1,200°C" *Am. Cer. Soc. Bull.* 39(12)735-39 (1960).
- 15) 小林弘旺, 尾山竹滋: "The rate of dissolution of Zircon in molten iron oxide" *窯協(日)* 82(10)546-53 (1974).
- 16) 小林弘, 旺尾山竹: "Effects of addition of Certain Chromium Compounds on some Properties of Zircon brick" *Ibid.* 81(9)358-68 (1973).
- 17) 宗宮重行, 平野眞一, 菅井幹夫, 內藤肇一: "Decomposition of Zircon sand by TiO₂ at 1,050°C to 1,400°C" *耐火物(日)* 23(3)106-09 (1971).
- 18) 菅井幹夫, 內藤肇一, 平野眞一, 宗宮重行: "Decomposition of Zircon sand by TiO₂ at 2,450°C to 1,600°C" *Ibid.* 23(11)503-07 (1971).
- 19) 山口明良, 加藤乾郎: *窯協(日)* 82(12)623-30 (1974).
- 20) A. Hilliard, V. H. Stott: "Cleavage in heat treated Zircon" *Trans. Brit. Cer. Soc.* 48(4)143-52 (1949).
- 21) 須月徹, 田下嘉一郎, 中澤泰郎: "Effects of the minor additions of various oxides on the dissociation of Zircon" *窯協* 80(12)489-97 (1972).
- 22) 小林弘旺, 尾山竹滋: "Effects of addition of various Complex oxides on sintering of Zircon at 1,500°C" *耐火物(日)* 24(9)392-98 (1972).
- 23) V. H. Stott, A. Hilliard: "Zircon refractories" *Trans. Brit. Cer. Soc.* 48 133-43 (1949).

- 24) J. H. Mckee, A. M. Ado "The physical properties, of extruded and slip cast Zircon with Particular reference to thermal shock resistance *Trans. Brit. Cer. Soc.* **49** 386-407 (1950).
- 25) 김충일, 김무경 : "Zircon 내화물에 관한연구" *The Recort of NiRi* **19** 145-51 (1969).
- 26) E. Ryshkewitch oxide Ceramics 397-406p "Zirconium silicate" Academic Press N. Y. (1960).
- 27) 古海宏一, 仙波喜美雄, 上永陽一, 原田力 : "Effect of Pore on corrosion resistance in Zircon brick" *耐火物(日)* **27(10)** 34-36 (1975).
- 28) 富田剛守, 渡邊芳昭, 村尾宏一 : "철콘系 Ladle 벽돌에 대하여" *耐火物(日)* **27(2)** 30-33 (1975).
- 29) 古賀敬造 : "철콘質 Ladle 벽돌의 使用結果에 대하여" *Ibid.* **25(7)** 330-33 (1973).
- 30) Halliday, I. M. D. : "Continuous Casting at Barrow" *J. Iron Steel Inst.* Vol. **191** 121-62 (1959).
- 31) Johnson R. J. Middleton, D. Ford : "Continuou; Casting at Appleby-Frodingham" *Ibid.* Vol. **202** 193-208 (1964).
- 32) P. P. Budnikvo The Technology of Ceramics and Refractories 296-99p. "Refractory material Containing Zirconium" MIT Press Englishtransl. Mass. (1964).
- 33) V. M. Strelets, N. V. Pitak, A. I. Kulik, M. S. Lagachev : "The life of Zircon nozzles in Continuous steel casting" *Refractories* (U. S. transl.) **3-4** 177(1963).
- 34) F. H. Norton: Refractories 4th. ed. 354-55p "Continuous Casting" McGraw Hill N. Y. (1968).
- 35) 지응임, 환기성, 최성욱 : "矽石粉碎物의 充填에 관한 研究" *本誌* **10(3)** 54-61 (1973).