

ZrSiO₄ 燒結體의 特性에 미치는 添加劑의 影響에 關한 研究

朴金喆·蔡明珍*

漢陽大學校

*朝鮮耐火工業(株)

(1985年 7月 12日 接授)

The Effect of Additives on Properties of Sintered ZrSiO₄

Keum-Churl Park and Myung-Jin Chai

Han Yang Univ

(Received 12 July 1985)

ABSTRACT

This study deals with sintering and corrosive behavior of sintered zircons mixed with 5 wt. % of clay, Cr₂O₃, CrO₃-MgO aqueous solution and CrO₃-Mg(OH)₂ aqueous solution.

Measurements were conducted by firing specimens at 1350°C, 1450°C, 1550°C and 1650°C for 3hrs in oxidized and reduced atmospheric conditions.

Following results were obtained,

1. Sintered zircon with 5 wt. % clay showed the highest compressive strength and the lowest apparent porosity, and the others showed less positive result than above specimen in order of zircon with CrO₃-MgO aqueous solution, CrO₃-Mg(OH)₂ aqueous solution and Cr₂O₃.
2. The more firing temperature increased, the more its strength improved and porosity decreased, and specimen which was fired over 1550°C and in reduced atmospheric condition showed better results.
3. Zircon with additives which was fired over 1550°C showed the evidence of thermal dissociation, but it was not rebonded completely during cooling.
4. Zircon with CrO₃-MgO aqueous solution and CrO₃-Mg(OH)₂ aqueous solution showed more corrosive resistance than zircon itself and zircon-clay system.

I. 緒 言

ZrSiO₄는 熱膨脹 係數가 적고 轉移를 일으키지 않아 容積 安定性이 크며^{1),2),3)} 溶融 slag 및 溶銅等에 對한 耐蝕性이 強하기 때문에 耐火物 原料⁴⁾로서 많이 使用되어 왔다. 그러나 zircon은 1,540°C 以上の 高溫에서 ZrO₂와 SiO₂로 解離를 일으키고⁵⁾ 이 때 SiO₂는 silicate melt를 生成하며⁶⁾ 만약 不純物이나 slag 成分이 共存하면 解離溫度는 低下되고 silicate melt 生成量이 많아져 zircon 結合組織이 弱화됨으로 耐火物로서는 問題點⁷⁾이 있다.

뿐만 아니라 zircon은 燒結이 不良하므로 燒結 促進劑로써 Al₂O₃, MgO, CaO, TiO₂, Fe₂O₃, ZnO 등을 添加하는 수가 있으나^{8),9),10)} 이들은 燒結과 더불어 zircon의 分解를 促進시켜 matrix 部에 低融物質을 生成하여 耐蝕性이 低下된다.

그러나 Cr₂O₃ 粉末를 添加하면 耐蝕性을 向上시키고 分解에도 影響을 주지 않지만 燒結促進의 效果가 없으므로 燒結의 促進과 Cr₂O₃의 均一分布를 爲하여 Kobayashi와 Oyama는 Cr₂O₃ 水溶液에 MgO를 溶解시킨 것의 添加效果를 報告^{8),11)}한 바 있다.

本 報告는 添加劑로 Cr₂O₃, CrO₃-MgO系, CrO₃海

水 Mg(OH)₂系 및 粘土를 各各 5 wt% 加하고 酸化 및 還元 雰囲気에서 1650°C 로 燒成한 zircon 燒結體의 特性에 미치는 添加劑 影響을 比較 檢討한 것이다.

II. 實驗方法

1. 使用 原料

本 實驗에 使用한 原料 zircon 은 Australia 産 zircon sand 와 zircon flour 를 2N-HCl 로 洗滌한 後 水洗하여 不純物을 除去하고 乾燥한 것을 電氣爐에서 800°C 로 煨燒하여 使用하였으며, 添加劑 Cr₂O₃, CrO₃, MgO 는 Junsei Chemical Co. 製 特級試藥을 粘土는 水飛木節粘土를 海水 Mg(OH)₂는 slurry 狀態의 三산화(株) 海水 magnesia 製造用을 使用하였다. 이들의 化學組成과 粒度分布는 Table 1과 같다. CrO₃-MgO 水溶液은 溶液 100ml 中 CrO₃ 80gr 과 MgO 17.6gr 을 溶解反應한 것이며, CrO₃-海水 Mg(OH)₂ 水溶液은 CrO₃와 海水 Mg(OH)₂ slurry (水分 54%)를 무게비가 1:1되게 混合한 溶液을 使用하였다.

2. 試片의 製造

試片의 組成은 무게비로 zircon sand/zircon flour = 1/2가 되게 混合한 zircon 90wt%, 添加劑 5 wt% 및 0.3%-arabigum 水溶液 5 wt%로 이루어 졌으며, 이를 充分히 混合한 다음 1200kg/cm² 壓力下에 20φ×20 m/m 圓柱狀으로 成形하고 Super Kanthal 電氣爐에서 各各 1,350°C, 1,450°C, 1,550°C, 1,650°C 까지 5°C/min 의 速度로 昇溫한 後 最高溫度에서 2 時間씩 維持시키는 條件으로 燒成하였다.

또한 燒成 雰囲気의 影響을 보기 爲한 還元 雰囲気는 試片이 耐火匣 속에서 黑鉛에 묻힌 狀態가 되게 하였다.

3. 特性 測定

燒成試片의 부피比重 및 겉보기 氣孔率은 KSL 3304 (耐火벽돌의 비중 및 氣孔率 測定方法), 壓縮 強度는 KSL 3115(耐火벽돌의 壓縮 強度 試驗方法)에 準히 測定하였으며, X線 回折分析은 Rigaku 製 X線 回折裝置를 使用하였다.

또한 slag 에 對한 侵蝕試驗은 도가니법 (DIN 1069) 으르 하였으며 Table. 2와 같은 組成의 slag 를 1,650°C 에서 燒成한 試驗用 도가니에 넣어 1,550°C 에서 2 時間 유지後 冷却시킨 다음 도가니를 拭면의 對角線 L에 서 縱割하고 그 断面에서 侵蝕率과 侵潤率을 算出 比較하였다.

III. 結果 및 考察

1. 添加劑別 壓縮強度의 겉보기 氣孔率

各 添加劑 5 wt %를 配合한 것의 燒成 溫度와 氣孔率에 따른 壓縮強度 및 겉보기 氣孔率 關係는 Fig. 1, 2 와 같다. 여기서 添加劑에 따른 強度와 氣孔率은 粘土를 添加한 것이 가장 強度가 크고 氣孔率이 낮아 좋게 나타나 있고, Cr₂O₃을 添加한 것이 가장 나쁘게 나타나고 있으며, CrO₃-MgO 系 수용액과 CrO₃-海水 Mg(OH)₂系 수용액을 使用한 것은 大體로 CrO₃-MgO 系 쪽이 좋다. 또한 燒成溫度가 높아짐에 따라 試片의 強度는 커지고 氣孔率은 減少하고 있으며, 純粹한 zircon 의 熱分解溫度 1,540°C 보다 높은 1,550°C 以上에서는 強度와 氣孔率의 變化率이 커지고 있다. 그리고 1,650°C 燒成에서 粘土添加物 外에는 모두 還元 雰囲気에서 가 酸化 雰囲気에서 보다 더 좋은 強度와 氣孔率 값을 나타내고 있다.

粘土添加系가 燒成 雰囲気에 關係없이 燒結性이 가장

Table 1. Chemical Composition and Particle Size of Raw Materials

Composition and Particle Size Raw Materials	Chemical Composition (%)								Particle Size (μm)					
	ZrO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Ig. loss	+297	-297/+149	-149/-105	-105/+74	-74/+44	-14
Zircon sand	66.65	33.04	—	0.07	0.03	—	—	0.12	0.2	87.2	12.1	0.5	—	—
Zircon flour	66.02	33.01	0.40	0.08	0.12	—	—	0.33	—	—	—	—	4.9	95.1
Kibushi clay	—	57.79	30.92	1.10	—	—	—	9.92	—	—	—	—	0.7	99.3
Seawater Mg(OH) ₂	—	0.51	0.40	0.31	—	1.66	73.78	23.30	—	—	—	—	—	100

Table 2. Chemical Composition of Slag Served for Slag Test

Composition	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	Ig. loss	C/S
wt. %	19.73	10.92	4.13	38.18	10.48	12.12	1.20	3.85	3.49

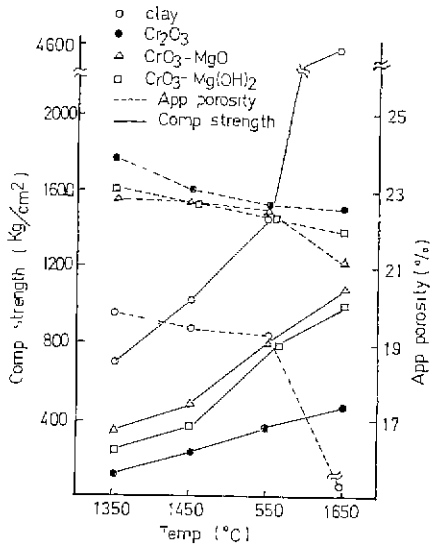


Fig. 1. Compressive strength with 5 wt. % various additives, according to firing temperature in air

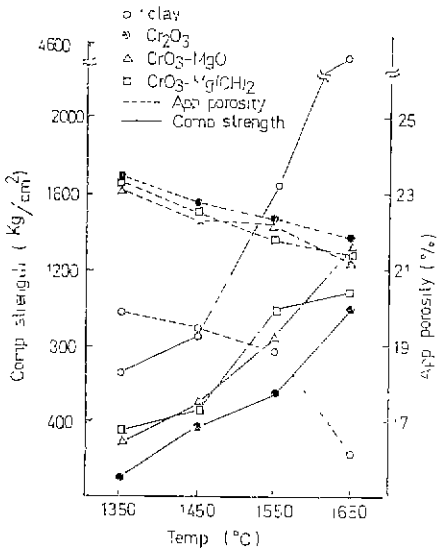
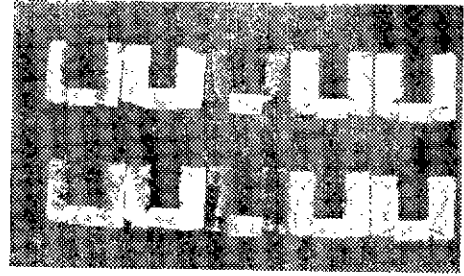


Fig. 2. Compressive strength and apparent porosity of zircon samples with 5 wt. % various additives, according to firing temperature in reduction atmosphere

크게 나타난 것은 粘土가 zirconia의 燒結에 有效함을 보여주는 것이며, 1,550°C 以上 燒成溫度에서 強度와 氣孔率값의 變化率이 急激히 커지는 것은 燒結度의 溫



A: ZrSiO₄ only B: ZrSiO₄-clay C: ZrSiO₄-Cr₂O₃ D: ZrSiO₄-(CrO₃-MgO) aq. E: ZrSiO₄-Mg(OH)₂ aq.
1: fired in air 2: fired in reduction atmosphere
Fig. 3. Cross-section of specimens after slag corrosion test at 1,550°C for 2 hrs.

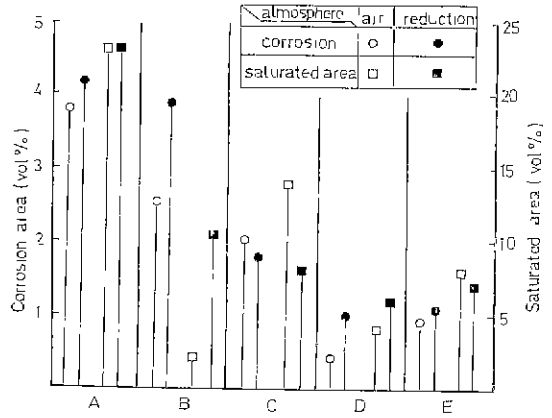


Fig. 4. Corrosion and saturated area of the specimens after slag corrosion test at 1,550°C for 2 hrs

度依存性¹²⁾外에 zircon의 熱分解로 生成된 低融點의 silicate 渣貞도 걸들인 까닭이다. 또한 Cr₂O₃ 및 CrO₃ 含有系가 還元寒固氣에서 燒結性이 增게 나타난 것은 酸化크롬(VI) 燒結體의 密度가 還元寒固氣에서 커지고 이는 낮은 酸化度의 크롬化合物이 生成되기 때문이라고 함으로¹³⁾ Cr₂O₃와 CrO₃의 還元에 따른 效果로 보아진다. 그리고 CrO₃-水 Mg(OH)₂系添加劑가 Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO 등 燒結促進劑^{8),9),10)}를 含有하고 있음에도 不尙하고 CrO₃-MgO系 보다 燒結性이 나쁜 것은 CrO₃와 MgO의 무게비(CrO₃/MgO)가 CrO₃-Mg(OH)₂系쪽이 크므로 zircon의 燒結에는 CrO₃보다 MgO가 더 效果의임을 말해주고 있다.

2. Slag에 對한 耐蝕性

添加劑別 5wt.% 配合物과 zircon 單味の 것을 空氣別로 1,650°C에서 燒成한 試片의 浸蝕율과 浸蝕率은 Fig. 3, 4와 같다.

여기서 單味晶은 溶解率과 侵潤率이 다같이 크게 나타나고 있으며 특히 侵潤率이 크게 나타난 것은 zircon 單味晶의 燒成不良에 起因한다고 여겨진다. 粘土添加物은 侵潤率이 酸化 燒成에서 현저히 줄어들고 溶解率도 單味晶보다는 改善되고 있으며 侵潤率이 작은 것은 치밀한 組織때문이고 組織이 치밀할때도 不拘하고 溶解率이 적지 않은 것은 粘土系 matrix 가 slag 와 反應하기 쉽기 때문이다. Cr_2O_3 를 添加한 것은 溶解率은 粘土 添加物보다 작아졌지만 侵潤率은 還元 燒成한 것만이 粘土添加物 보다 적고 酸化 雰圍氣에서 燒成한 것은 粘土添加物 보다 크게 나타나고 있어서 Cr_2O_3 는 粘土보다 侵蝕에는 強하지만 酸化 雰圍氣에서는 $ZrSiO_4$ 의 燒結을 그다지 돕지 못함으로 還元 燒成으로 低原子價의 크롬化合物이 되게 하여야 할때를 말해주고 있다.

CrO_3 - MgO 系 수용액 添加物과 CrO_3 -海水 $Mg(OH)_2$ 系水溶液 添加物은 溶解率이 가장 적고 侵潤率도 적은 편이나 酸化 雰圍氣에서 燒成한 것은 粘土 添加物의 侵潤率보다는 크며 CrO_3 - MgO 系와 CrO_3 -海水 $Mg(OH)_2$ 系水溶液 添加物의 耐蝕性은 CrO_3 - MgO 系水溶液 添加物이 보다 좋다.

따라서 耐蝕性을 爲해서는 強度와 氣孔率이 좋게 나타났던 粘土添加物 보다는 強度와 氣孔率이 보다 좋지는 않으나 CrO_3 - MgO 系나 CrO_3 -海水 $Mg(OH)_2$ 系의 水溶液을 加한 것이 效果적이다.

3. X線回折 分析

1,650°C로 燒成된 各 試片의 X線回折圖는 Fig. 5와 같다.

zircon 單味晶의 경우 zircon 과 monoclinic ZrO_2 의 Peak 가 나타나 있으나 還元 분위기에서 燒成한 것이 酸化 燒成한 것보다 monoclinic ZrO_2 의 回折強度가 弱하게 나타나 있다.

粘土를 添加한 것은 zircon cristobalite monoclinic ZrO_2 의 peak 가 나타나고 있으나 환원분위기에서는 cristobalite peak 가 있고 ZrO_2 peak 도 弱한 편이다. Cr_2O_3 를 添加한 것은 zircon, monoclinic ZrO_2 , cristobalite 그리고 Cr_2O_3 의 peak 가 나타나고 있으나 還元 燒成한 것에서는 cristobalite 와 Cr_2O_3 의 peak 가 微弱하게 보일뿐이다.

CrO_3 - MgO 系 및 CrO_3 -海水 $Mg(OH)_2$ 系水溶液 添加物에서는 zircon, monoclinic ZrO_2 및 cristobalite peak 가 나타나고 있으나 回折強度는 粘土 添加物보다 弱하며 還元 燒成때는 cristobalite peak 가 나타나지 않고 있다.

이와 같이 1,650°C 燒成物에서 zircon 外에 cristobalite

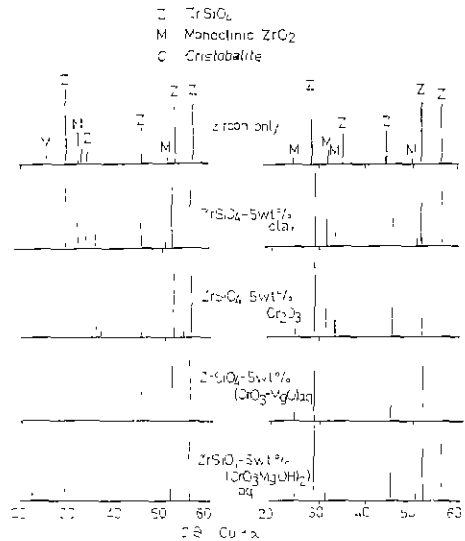


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the samples fired at 1650°C for 3hrs. (a) Samples fired in air, (b) samples fired in reducing atmosphere

의 peak 가 나타난 것은 燒成中에 zircon 의 解離가 일어났고 冷却過程에서 이들 解離物이 完全히 再結合되지 않았음을 意味한다. 그리고 CrO_3 - MgO 系水溶液, CrO_3 -海水 $Mg(OH)_2$ 系水溶液을 添加할때도 zircon 은 解離를 일으키지만 粘土 보다는 弱하고, 還元 雰圍氣에서는 酸化 雰圍氣보다 zircon 의 解離가 같 일어나지 않은 것 같으며, 酸化 雰圍氣에서 Cr_2O_3 는 zircon 과 쉽게 反應을 일으키지 않은 것 같다.

IV. 結 言

Zircon 에 粘土, Cr_2O_3 , CrO_3 - MgO 系水溶液, CrO_3 -海水 $Mg(OH)_2$ 系水溶液을 各各 5wt. % 添加하고 1,650°C에서 酸化 및 還元 燒成한 燒結體의 特性 調査로 行어진 結果는 다음과 같다.

1. 強度와 氣孔率은 粘土를 添加한 것이 가장 좋고 그 다음은 CrO_3 - MgO 系水溶液, CrO_3 -海水 $Mg(OH)_2$ 系水溶液, Cr_2O_3 添加物의 順이다.
2. 燒結體의 強度와 氣孔率은 燒成 溫度가 上昇할 수록, 또 大體로 還元 雰圍氣에서 燒成할 수록 좋고 燒成 溫度 1,550°C 以上에서 그 效果는 크게 나타났다.
3. 添加劑가 加해지면 zircon 은 燒成中 熱解離를 일으키며 解離된 것은 冷却過程에서 完全히 再結合하지 않는다.

4. 耐蝕性은 Cr_2O_3 - MgO 系 水溶液, Cr_2O_3 -海水 Mg(OH)₂系 水溶液 添加物이 높고 zircon 單味와 粘土添加物은 나쁜 편이며 zircon 單味는 燒結이 不足하고 粘土添加物은 slag 와 反應하기 쉬운 matrix 를 形成하기 때문이다.

參 考 文 獻

1. 吉木文平：“耐火物工學” 2版 pp. 438 技報堂, 東京(1962)
2. 吉木文平：“鑛物工學” 2版 pp. 155~304 技報堂, 東京(1959)
3. 耐火物技術協會：“耐火物과 그應用” 初版 pp. 54~57, 耐火物技術協會. 東京(1979)
4. Kimio Semba: “Zircon Brick used in Teeming Ladle”, Refractories (Japan) 31-498~504 (1979)
5. C. E. Curtis and H. G. Sowman, “Investigation of the Thermal Dissociation, Reassociation and Sythesis of Zircon”, *J. Amer. Ceram. Soc.* 36 (6), 190-198, (1953)
6. 滑石直幸外 2人: “An Influence of Fireclay and an Al Content of Molten Steel on the Dissociation of Zircon,” 播磨(株)技報 第9號 1070~1081 (1979)
7. 宮武和清, 仙波喜美雄, 細川周明: “Quality Improvement of Zircon Brick for Ladle” 耐火物(日) 20(9), 417~419(1968)
8. Hiroo Kobayashi and Takeji Oyama “The Effect of Addition of (Cr_2O_3 + MgO) aq. on Making Zircon Brick” *Yogyo-Kyokai-Shi* 83(8) 373-379 (1975)
9. Kim Hwan “Effect of Minor Additives on Sintering of Zircon” *Journal of the Korean Ceramic Society*, 15 (1) 3-8 (1978)
10. Sugai Sahara, Hiseno, “Effect of the Addition of TiO_2 - SiO_2 and TiO_2 - Al_2O_3 on Sintering of Zircon Brick” *Yogyo-Kyoka Shi* 84(3) 125~136. (1976)
11. 小林弘旺, 尾山竹滋, “Effect of Addition of Certain Chromium Compounds on some Properties of Zircon Brick” *Yogyo-Kyokai Shi* 81 (9) 358~368 (1973)
12. 耐火物技術協會 “耐火物과 그應用” p.113 耐火物技術協會 東京(1979)
13. P. D. Owenby, G. E. Jungquist, “Final Sintering of Cr_2O_3 ” *J. Amer. Ceram. Soc.* 55(9) 433-435 技(1972)