



유리熔解爐用 耐火物 (1)

Refractories of Glass Tank Furnace

姜 元 浩*

Kang, Won Ho

1. 諸 論

본문에서는 유리용으로 사용되는 벽돌의 종류와 특성을 중점적으로 취급하고 각종 내화물의構成特性性質 또는 유리 텡크로에 이용되는 일반적인 사항에 대해서 서술하고자 한다.

각 내화물의 분류는 酸性耐火物인 硅石 벽돌부터 시작하여 中性 鹽基性의 結合벽돌과 유리용해로의 중요한 분야를 점하고 있는 電鑄耐火物과 이외 特殊벽돌에 대하여 기술하고자 한다.

벽돌의 일반적인 제 성질에 대해서는 대표적인 것을 취하여 범위로서 나타냈으며 범위내에서 바람직한 방향의 표시를 화살표로 하였다.

또한 실제로 용해로에 사용되는 벽돌제조회사의 상품과 제 특성을 열거하였다.

1. 硅石 벽돌

1-1. 구 성

규석벽돌은 일반적으로 SiO_2 94~97%, Al_2O_3 0.2~2%, CaO 1.5~3.5%, Fe_2O_3 0.3~1.5%의 화학조성을 갖고 있다.

이組成으로 부터 알 수 있는 바와 같이 대부분 SiO_2 성분으로 되어 있으며 他種類의 내화물에서 볼 수 있는 복잡한 규산염 화합물이나

非晶質은 거의 포함되어 있지 않다.

SiO_2 의 결정은 크게 나누어 Quartz, tridymite, crystobalite의 3종류가 있으며 모두 규석벽돌의 중요한 構成相으로 된다.

화학성분중의 SiO_2 는 上記 構成相으로 되나 일부 SiO_2 는 他組成과 결합되어 규산칼슘의 微晶質이 되기도 하고 동시에 나머지 성분과 함께硅酸分이 많은 비정질로 된다.

규석벽돌에서는 이 구성상中最 가정 융점이 높은 SiO_2 의 결정 (융점 1725°C)이 어떤 형태이든지 主構成으로 되고 있다.

주 구성이 100%인 경우가 최적이나 이는 원료문제, 개개의 SiO_2 로 결정을 결합시켜주는 문제등 제조상의 난점이 있다.

여기서 적당한 他成分을 共存시켜 이들이 SiO_2 를 결합시켜 주도록 하고 있다. 이것이 앞서 말한 규산칼슘 또는 비정질에 해당된다. 이들은 일반적으로 침식작용에 대하여 비교적 SiO_2 보다 저항력이 약하므로 주 구성상의 결합력을 줄 수 있는 범위내에서 최소가 되도록 하여야 한다.

규석벽돌에 포함되어 있는 구성상의 조성은 넓은 폭으로 알려져 있으나 Quartz와 같이 보통 15% 이하로 구성되어 있다.

1-2. 特性 및 種類

유리 Tank로에는 여러가지 종류의 벽돌이 사

* 產業應用技術士(窯業) 三星코닝(株) 研究所 室長·工博

용되고 있으나 규석벽돌은 Al_2O_3 내화물, MgO 내화물등과 함께 많지 않은单一酸化物중 한가지이다.

SiO_2 는 酸性 Al_2O_3 는 中性 MgO 는 鹽基性으로서 각각 대표적인 위치를 점하고 있다.

규석벽돌의 특징은 SiO_2 单一酸化物로 되어 있으며 主構成으로 되어 있는 SiO_2 결정의 성질이 바로 규석벽돌의 特性으로 된다.

일반적인 제 성질은 다음 표-1과 같다.

諸特性中에서 真比重은 SiO_2 의 3 가지 결정구성에 따른다. 상온에서의 Quartz 비중은 2.65, Tridymite 2.26, Crystobalite는 2.32이다.

따라서 진비중이 높은 것은 Quartz 가 많이 함유되어 있고 Tridymite가 적게 포함되어 있다.

表 1. 硅石벽돌의 諸性質

真比重	2.30~8.38
겉보기比重	1.70~2.00
氣孔率(%)	15~25
壓縮強度(SK)	31~33
荷重軟化溫度	$T_2 1560^\circ\text{C} \rightarrow 1690^\circ\text{C}$
熱傳導度 (cal/cm·sec. $^\circ\text{C}$) 300°C	$2.5 \sim 4.0 \times 10^{-3}$
800°C	$3.0 \sim 4.5 \times 10^{-3}$
1300°C	$4.0 \sim 5.5 \times 10^{-3}$

또한 기공율이 작은 것은 문제가 되지 않으나 압축강도는 필요이상으로 크면 좋지 못하다.

耐火度나 荷重軟化溫度의 수치가 큰것이 좋다.

열전도도는 각종 내화물중에서 점토질 내화물과 같이 낮은 편이나 900°C 이상에서는 다소 높아지게 된다.

규석벽돌의 큰 단점은 耐熱衝擊性에 있으며 SiO_2 결정간의 轉移관계로 나타낼 수 있다.

천연 규석은 거의 Quartz이나 Quartz의 안정온도는 870°C 까지이며 이온도에서부터 1470°C 까지는 Tridymite의 안정온도 범위이며 1470°C 以上에서 Crystobalite의 범위가 된다. 그러나 실제 Quartz를 가열하여 보면 870°C 에서 모두 전이되지는 않으며 적당한 融劑(융점을 낮추는 타성분, 알카리 산화물)가 공존하고 있는 경우에 전이가 일어나나 그렇지 않으면 그대로 1250°C 까지 Quartz 결정을 유지하다가 서서히 적절 Crystobalite의 전이를 시작하여 1600°C 부근에서 전부 Crystobalite로 된다.

Crystobalite는 용제성분이 되는 액상과 공존하게 되면 $1260\sim1470^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 tridymite로 전이한다.

즉 Tridymite 생성에는 특수한 환경 조건이 있을 때 전이됨을 알 수 있으며 일단 생성된 tridymite나 cristobalite는 상온에서 Quartz로 돌아가지 않고 準安定狀態로서 규석벽돌중에 남아 있다.

3 가지 결정상중에서 Quartz는 전술한 바와 같이 비중이 크기 때문에 Quartz로부터 Tridymite로 전이될 때 17.2%의 용적증가를 일으키고 Crystobalite로 될 때에는 14.3%의 증가가 일어난다.

서로간의 전이는 서서히 진행되지만 이것이 주원인으로서 규석벽돌은 대형벽돌제조가 곤란하다.

한편 3종류의 결정은 각각 저온형과 고온형이 있다.

저온형은 α , 고온형은 β 로 부르고 있다. 이 전이는 표-2에 나타난 온도에서 급격히 일어난다.

따라서 용적변화도 급격히 일어난다. Quartz에서는 온도상승시 약 1%의 용적팽창이 일어나고 Cristobalite는 약 3%에 달한다.

表 2. SiO_2 結晶의 轉移溫度

	溫度上昇時의 轉移點($\alpha \rightarrow \beta$)	溫度下降時의 轉移點($\beta \sim \alpha$)
Quartz	575°C	575°C
Tridymite	$117\sim163^\circ\text{C}$	$163\sim117^\circ\text{C}$
Crystobalite	$220\sim275^\circ\text{C}$	$241\sim198^\circ\text{C}$

Tridymite는 이들에 비해서 적다.

2개의 전이점을 합해도 0.3%정도이다. 이 표로부터 알수있듯이 상온에서부터 약 650°C 에 걸쳐서 규석벽돌중의 각 구성상은 아주 불규칙한 팽창을 나타내기 때문에 열 충격에 대해서 아주 약하다는 것을 알 수 있다.

이와 대칭적으로 650°C 이상에서는 규석벽돌의 열팽창곡선은 거의 수평적이다.

따라서 일단 650°C 은 이상이 되면 열충격에 강한 내화물로 변하게 된다.

규석벽돌은 열충격에 약하다고 인식되어 있어

고온에서의 우수성이 輕視되고 있으나 이점은 충분히 이용할 수 있는 성질이다.

규석벽돌의 또 한가지 특성은 고온에서 하중에 잘 견딘다는 점이다.

이것은 단일 산화물로 구성되어 있기 때문이다.

SiO_2 가 압도적으로 많은 것은 SiO_2 결정이외의 저융점률 갖는 성분의 양이 적어지게 되고 저융점 성분 자체도 Si_2O 가 주성분이므로 고온

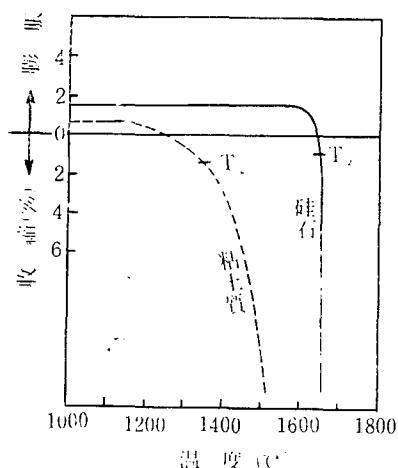


그림 1. 硅石 벽돌의 荷重軟化曲線

表 3. 硅石 벽돌의 製造會社別 生産製品과 規格

商品名		SD-3	VEGA-SILICA	GS-S	SG-C	Vegalite	SILICA	SG
區 分	製 造 會 社	Yotai	*H·W	Asahi	Yotai	H·W	H·W	Yotai
化學成分(%)	SiO_2	96.7	96.4	90	95.2	92.5	96.9	95.6
	Fe_2O_3	0.9	0.5	0.5	1.1	0.5	0.50	1.1
	Na_2O	—	0.04	—	—	0.04	0.1	—
	CaO	0.07	2.9	1.9	—	6.0	2.9	0.15
物性	SK	33	—	33	32	—	—	33
	高氣孔率(%)	18.1	20~24	22	55.0	—	22~26	20.0
	부피比重	1.9	1.78~1.84	1.8	1.05	0.91~0.98	1.73~1.79	1.86
	壓縮強度(kg/cm²)	420	282~422	450	50	11~14	141~282	400
	荷重軟化點(°C)	1650	—	1670	1430	—	—	1620

* H·W Habison Walker

2. 점토질 벽돌

2-1. 구 성

점토질 벽돌은 내화점토를 燒成한 샤파트를

에서는 점성이 크게 된다. 따라서 규석벽돌은 하중연화온도가 그림 1에 나타난 것과 같이 내화도에 비해 매우 강하다.

일반적인 SK 33 정도의 점토질벽돌에서는 하중연화점이 1300°C이나 규석 벽돌에서는 1600°C 이상인 것이 많다.

그러나 하중연화점이 응용점 가까이에서 일단 연화가 되기 시작하면 변형이 급격하게 일어나게 된다.

이 특성 때문에 규석벽돌은 고온에서 강한 압축력을 갖는 부위에 사용될 수 있다.

규석벽돌은 SiO_2 가 대부분이고 저융점 결합제가 적으로 침식이 표면부터 점진적으로 진행되는 경향을 나타낸다.

이에 반하여 저융점 결합제가 많은 벽돌에서는 저융점 결합제가 먼저 침식되기 때문에 벽돌내부에 길이 침투층이 생기고 이로 인하여 사용 중에 문제점이 발생하게 된다.

그러나 규석벽돌은 이런 것은 문제가 되지 않는다.

현재 유리 용해로에 사용되고 있는 대표적인 제조회사별 생산제품의 규격은 다음 표 3과 같다.

골재 성분으로 하여 生粘土를 적당량 가하여 성형하고 소성한 것이다.

때문에 원료 조성에 따라 화성분이 큰 폭으로 차이가 있다.

주요 성분은 SiO_2 , Al_2O_3 이나 SiO_2 는 50~70%, Al_2O_3 는 25~45% 정도의 범위에 있고 이 외에 Fe_2O_3 1~3%, TiO_2 1~2.5% 알카리 도는 알카리 토류 화합물이 1~4% 함유되어 있다.

이들 조성으로부터 생성될 수 있는構成은 Mullite($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$: Al_2O_3 71.8%, SiO_2 28.2%)와 SiO_2 (Quartz, Crystobalite가 주체)가 있다.

이외에 SiO_2 또는 Al_2O_3 를 주체로 하고 기타 小量酸化物과 非晶質部分이 생성되어져 있다.

Mullite와 SiO_2 결정은 모두 미세한 결정으로서 현미경으로 구분이 어려우며 특히 Mullite는 X-ray 분석에 의하지 않고서는 판정이 어렵다.

따라서 각 결정의 존재비를 조성으로 산출하면 Al_2O_3 35%부근에서 SiO_2 결정의 량과 Mullite 결정량이 같게 나타나나 Fe_2O_3 , 알카리산화물 등이 존재하기 때문에 반응자체가 非平衡 반응으로 Mullite 량은 계산에 의한 것보다 많아지며 비정질 부분의 량은 원료의 종류, 화학조성에

表 4. 粘土質벽돌의 性質

真比重	2.55~2.75
겉보기比重	1.80~2.30
氣孔率(%)	10~30%
壓縮強度(kg/cm^2)	100~500
耐火度(SK)	28~34
熱膨脹率(%) 100°C	0.4~0.6
荷重軟化溫度(T_2)	1200~1400°C
熱傳導度 (cal/cm·sec. $^\circ\text{C}$) 300°C	$2.0 \sim 3.5 \times 10^{-3}$
800°C	$2.5 \sim 4.0 \times 10^{-3}$
1300°C	$3.0 \sim 4.5 \times 10^{-3}$

따라 다르나 일반적으로 SiO_2 와 Fe_2O_3 , 알카리 토류금속의 양이 많을수록 증가하게 된다.

2-2. 特性 및 종류

SiO_2 단일 산화물로 이루어진 규석질 벽돌이 산성내화물인 것에 비해 점토질 벽돌은 SiO_2 가 Al_2O_3 로 일부 치환된 산성내화물이다.

Quartz Crystobalite의 비중은 2.32로부터 2.65 차이에 있는데 비하여 Mullite의 비중은 3.15이다.

종래의 점토질 벽돌은 Al_2O_3 의 함량이 많을수록 진비중은 크게 된다.

내화도는 SiO_2 와 Al_2O_3 이외의 성분이 일정할 때 Al_2O_3 가 많을수록 높다.

타 특성도 Al_2O_3 의 함유량에 깊은 관계가 있어 열전도도는 斷熱用 벽돌을 제외하고는 가장 작다.

Mullite 결정은 1810°C 까지는 固相을 유지하고 있으나 Mullite로 존재하고 있지는 않으며 Corundum(Al_2O_3) 결정과 Al_2O_3 , SiO_2 질의 액상으로 분해되어 이온도가 Mullite로써 견디는 최고온도로 볼 수 있다.

이는 SiO_2 로서 견디는 최고온도에 비해 100°C 정도 높다.

이와 같이 SiO_2 에 새로운 첨가제가 가해짐에 따라 규석벽돌에 비하여 점토질벽돌은 한층 우수한 성질을 갖고 있다고 볼 수 있으나 실제로는 원료로서 들어가는 Fe_2O_3 나 TiO_2 및 알카리 성분이 존재됨으로써 내화도범위에서는 규석벽돌보다 높은 것이 제조되고 있으나 하중연화 온도는 모두 규석벽돌보다 낮다.

제조회사별 제품규격은 다음 표 5와 같다.

3. 高알루미나질 벽돌

3-1. 구 성

고알루미나질 벽돌의 원료는 천연계와 인공계로 나눌수 있으며 천연계로서는 Diarpore ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Behmite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Gibbsite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Kyanite($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 등이 있고人工原料로서는 Mullite($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), Mullite와 Corundum의 혼합체(전기응용합성, Corundum(Al_2O_3) 등이 있다. 이들은 일반적으로 天然原料中에 Sillimanite를 제외한 원료를 고온에서 소성하여 骨材로 사용한다.

인공계 원료와 Sillimanite는 그대로 입도를 분쇄하여 풀재로 하며 이 풀재의 결합제로서 생점토와 기타성분을 적당량 가하여 성형 소성 한다.

따라서 어떤 원료를 어떻게 배합하느냐에 따라 고알루미나질의 화학성분은 점토질 벽돌보다 더 콤픕으로 차이가 난다.

表 5. 粘土質 벽돌의 製造會社別 生產製品과 規格

商品名 區 分		High Duty firebrick		Supercluty fire brick			
		CH-1	TB-C	SAL-50	CWK-4	HAKLEX-S	SF-35
製 造 會 社		朝鮮耐化	Asahi	朝鮮耐化	Asahi	Toshiba	朝鮮耐化
化學成分(%)	Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	40~43 2.5≥	42 1.0	50~55 2.07	54 1.0	47.6 —	43~48 2.0≥
物性	SK 氣孔率(%) 부피比重 壓縮強度(kg/cm ²) 線變化率(%) 荷重軟化點(T ₂ °C)	34 17~20 2.15~2.25 350≤ 1350°C×2hrs ±0.2	34 18 2.20 450	36 16~20 2.40~2.50 450≤ 1500°C×2hrs ±0.3	36 19 2.38 400	35 16.0 2.29 630	35 13~17 2.3~2.35 500≤ 1500°C×2hrs ±0.2
		1400	1430	1550	1525	1550	1500

화학성분으로 볼 때 주요성분은 물론 Al₂O₃이며 함량은 가장 적은 경우가 50% 많을 경우 100% 가까운 것도 있다.

Fe₂O₃는 0.5~4.0%, 알카리류는 0.3~2.0% 정도이고 SiO₂는 0.5~47%로 매우 폭이 넓다.

이조성에서 알 수 있듯이 주요결정은 Mullite와 Corundum이나 여기에 일부 Quartz, Crys-toblite를 주체로 하는 SiO₂의 결정을 포함하는 경우도 있다.

이외에 SiO₂와 Al₂O₃ 및 소량의 산화물에 의해 비정질 부분이 생성된다.

Mullite 또는 Corundum은 고알루미나질 벽돌의 주 구성체이나 Al₂O₃ 함유량이 80% 이상까지는 Mullite 량이 압도적으로 많고 이 이상에서는 Corundum이 많다.

특별한 경우를 제외하고 고알루미나질 벽돌은 Al₂O₃ 함유량이 80%를 넘지 않은 경우가 거의 없기 때문에 실제로는 Mullite가 주구성 성분으로 볼 수 있다.

그러나 수분을 함유한 Alumina 원료를 사용하는 경우 그 배합, 소성조건에 따라 Alumina가 80% 이하일 경우에는 微小 Corundum이 많이 포함되어 Mullite가 거의 형성되지 않은 경우가 있다.

이 경우에는 비정질 부분의 량도 많아지는 편향이 있어 내화물용 벽돌로는 바람직하지 못한 경우도 있다.

비정질 부분과 SiO₂ 결정의 량은 점토질 벽돌의 경우와 같이 원료의 종류, 화학조성, 소성조건에 의해 좌우된다.

SiO₂ 결정은 이론적으로는 Corundum과 공존하지 않으나 실제 벽돌에서는 공존하는 경우가 있다.

이는 결합벽돌이 不均質의 집합체로 되어 있기 때문으로 본다.

원료배합의 방법에 따라 벽돌의 특정 규산질의 부분에서는 SiO₂ 결정질이 생성되고, 근접부위에 Alumina 질부분에서는 Corundum이 생성되어 액상반응이라면 합류되어 Mullite 질만이 남아야 되나 固相反應이므로 서로 확산되지 않고 각각 그대로 벽돌내에 남게된다.

3-2. 特性 및 종류

점토질 벽돌이 규석질 벽돌보다는 못한 산성 벽돌에 속하지만 고알루미나질 벽돌은 Al₂O₃가 거의 대부분을 차지하고 中性벽돌이라고 말할수 있다.

일반적인 諸性質은 표 6에 나타냈으며 구성은 화학적 조성이 넓은 폭을 갖고 있고 사용원료, 배합방법에 따라서 특성이 크게 변화하기 때문에 제성질도 큰폭을 나타내고 있다.

제특성 중에 진비중, 내화도, 열팽창율, 하중 연화도는 Al₂O₃의 함유량이 많을수록 높은 값을 나타낸다.

表 6. 高 알루미나質 벽돌의 諸性質

真比重	2.80~3.90	
결보기比重	2.00~3.50	
氣孔率 %	10~35	
壓縮強度 (kg/cm ²)	150~800	
耐火度 (SK)	35~42	
熱膨脹率 (%) (1000°C)	0.5~0.9	
荷重軟下溫度 T ₂	1300°C→1700°C	
熱傳導度 (cal/cm·sec.°C)	300°C 800°C 300°C	3.0~10.0×10 ⁻³ 2.5~7.0×10 ⁻³ 2.5~7.0×10 ⁻³

이들 4 항목의 높은수치는 Al_2O_3 함유량이 95% 이상의 순수한 상에 가까운 特殊耐火物에 대한 것이므로 이런 종류의 특수한 소성내화물은 유리 Tank 용으로는 거의 사용되지 않는다.

일반적으로 유리 Tank로 용은 보통 중간값 보다 낮은쪽의 것들이 사용되고 있다.

이외 제성질중 열전도도를 제외한 것은 Al_2O_3 의 함유량과 별로 깊은 관계가 없고 원료의 종류 배합, 기타 제조조건에 의해 큰영향을 받게 된다.

규석벽돌, 점토질벽돌의 열전도도는 온도가 상승함에 따라 커지고 있으나, 고알루미나질은 상온에서는 점토질 벽돌보다 2~3배의 열전도도를 갖고 있으나 결정도가 좋은 Mullite나 Corundum이 많이 함유되어 있어 온도가 상승됨에 따라 역으로 열전도도가 저하되기 시작한다.

이러한 경향은 Al_2O_3 함량이 많을수록 현저하다.

고알루미나질은 특히 상온부근에서는 열전도도가 타 벽돌보다 크고 온도 상승에 따라 열전도도의 하락폭이 고온에서 보다 더 현저하다.

1000°C 이상에서는 하락의 폭이 줄어드나 규석벽돌이나 점토질 벽돌은 온도상승에 따라서 열전도도가 증가하고 있으므로 1000°C 부근에서의 고알루미나질 벽돌은 제품에 따라 열전도도가 같은 경우도 있고 더 고온에서는 반대로 고알루미나질 벽돌이 규석벽돌이나 점토질벽돌에 비하여 낮은 열전도도를 갖는 경우가 있다.

현재 유리 용해로에 사용되고 있는 대 표적인 제조회사별 생산제품의 규격은 다음 표과 같다.

〈다음호에 계속〉