



유리용융용 耐火物(2)

Refractories of Glass Tank Furnace

姜 元 浩*
Kang, Won Ho

염기성 벽돌은 많은 종류가 있으며 유리용으로 깊은 관련이 있는 것으로서는 Magnesia 벽돌 Magcro 벽돌, Cromag 벽돌을 들 수 있다.

염기성벽돌의 원료로는 Magnesia Clinker 와 Cromag 철광이 추가되며 Magnesia Clinker 는 천연의 Magnesite(MgCO₃)를 주체로 하는 광석)

나 해수에서 화학처리에 의해 추출한 수산화마그네슘(Mg(OH)₂)에 소량의 광화제를 가하여 고온도에서 소결시키는 것에 의해 얻어진다.

Magnesia 벽돌은 이들 원료중 Magnesia Clinker 를 주체로 한것이며 Magcro 벽돌과 Cromag 벽돌은 Magnesia Clinker 와 Crom 철광 또는 전

表 7. 高알루미나벽돌의 製造會社別生産製品과 規格

區 分		商 品 名	Mullite-XD	Mutzit-C	SR-U	Sillimavite-A
製 造 會 社			H.W	Toshiba	Ashai	Toshiba
化 學 成 分 (%)	Al ₂ O ₃		72	70.5	66	61.0
	SiO ₂		24.0	27.2	30	35.2
	Fe ₂ O ₃		0.9		0.8	—
物 性	SK		38	38	37	37
	氣 孔 率 (%)		12~16	25.0	23	19
	比 重		2.56~2.66	2.39	2.35	2.40
	壓 縮 強 度 (kg/cm ²)		563~986	380	200	610
	線 變 化 率 (%)		at 1705°C— 0.3~0.1	—	at 1500°C×2hrs 0.4	—
	荷 重 軟 化 點 (T ₂ °C)		—	1610	1530	1600

기용응에 의한 인공 periclase 계 복합 Spinel 골재를 원료로 한다.

벽돌의 화학성분에 있어서 MgO 함량이 50% 이상의 것을 Magcro 벽돌, MgO 함량이 50% 이하 즉 Magnesia Clinker 의 배합량이 비교적 적은 것을 Cromag 벽돌로 부르고 있다.

염기성 벽돌의 주요 화학성분 범위는 다음 표 8 과 같다.

表 8. 鹽基性벽돌의 主要化學成分範圍

	Magnesia 벽돌	Magcro 벽돌	Cromag 벽돌
MgO	83~97%	50~75	35~50
CaO	0.3~4.0	0.2~3.0	0.1~2.5
Al ₂ O ₃	0.2~2.5	6~16	13~28
Cr ₂ O ₃	0~1.5	8~18	15~30
Fe ₂ O ₃	0.1~7.0	4.0~12	10~15
SiO ₂	1.0~7.0	1.0~7.0	2.0~8.0

* 産業應用技術士(窯業), 三星코닝(株)研究所室長, 工博

4-1 Magnesia 벽돌

4-1-1 Magnesia 벽돌의 구성

Magnesia 벽돌의 주요 구성은 periclase(MgO) 이고 기타의 산화물은 미량성분을 함유하고 있다.

CaO가 많은 경우 SiO₂와 MgO와 같이 Monticellite(CaO, MgO, SiO₂)로 형성되고 Al₂O₃는 Mao와 같이 복합 Spinel로 된다.

CaO가 적은 경우는 Monticellite의 생성에 필요한 SiO₂가 있어도 나머지가 있기 때문에 그 값만큼의 Mgo와 함께 Forsterite(ZMgO, SiO₂)가 되고 CaO가 많은 경우에는 Forsteterite를 생성할 여유가 없어지며 Monticellite(CaO·MgO·SiO₂) Merwinite(3CaO·MgO·2SiO₂)가 주체가 된다.

Fe₂O₃는 일반적으로 MgO, Fe₂O₃이며 spinel로 되는 것은 많으나 가열조건에 따라 periclase나 forsterite 중의 Mg²⁺에 대치되어 들어가는 경우도 있다.

Magnesia 벽돌은 Magnesia Clinker를 원료로 하는 單味벽돌의 일종으로 소성벽돌에서나 不燒成벽돌에서나 나타나는 구성상은 Magnesia Clinker와 거의 동일하다. 단 燒成벽돌에서는 성형 후 고온에서 소성하기 때문에 Magnesia Clinker 입이 소결에 의해 결합되는 것에 비하여 불소성 벽돌에서는 Magnesia Clinker 입이 소량의 Magnesia Cement(수화된 Magnesium 염) 등에 의해 결합된다.

4-1-2 Magcro 벽돌의 구성

Magcro 벽돌의 주결정은 periclase와 복합 spinel이다.

복합 spinel은 일반적으로 XO, Y₂O₃의 분자식을 갖는 화합물로서 내화물의 경우 XO는 MgO, FeO이며 Y₂O₃는 Cr₂O₃, Al₂O₃, Fe₂O₃이다. 즉 MgO와 FeO를 합한 Mole 수와 Cr₂O₃, Al₂O₃, Fe₂O₃를 합한 Mole 수가 같다고 하면 각각의 산화물량에 관계없이 모두 복합 spinel 구조를 갖는 것으로 된다. 또한 파잉의 Y₂O₃ group도 어느 정도까지는 spinel의 내부에 고용되어 들어가는 것이 가능하다.

Periclase는 대부분의 경우 Magnesia Clinker

로부터 온다.

복합 spinel은 Crom 철광으로부터 오는 것이나 Peridotitez(Mg·Fe) OSiO₂·Serpentine 3MgO, 2SiO₂ 2H₂O, Chlorite 5(Mg, Fe)O, Al₂O₃, 3SiO₂, 4H₂O. talc 3MgO, 4SiO₂, 2H₂O와 같은 각종의 규산염류가 소량이지만 함유되어 있다.

電氣熔融에 의한 인공의 periclase 복합 spinel계 골재의 경우는 거의 Forsterite에 한정되어 있다.

4-1-3 Cromag 벽돌의 構成

Cromag 벽돌의 주요결정은 Magcro 벽돌과 같이 periclase와 복합 spinel이다. 단지 Magcro 벽돌과 비교하여 periclase의 양이 적고 복합 spinel의 양이 더 많다는 것이다.

Cromag 벽돌에 사용되는 원료의 종류는 Magcro 벽돌과 거의 동일하며 단지 배합의 비율이 차이나는 것 뿐이다.

4-2. 특성 및 종류

규석벽돌이 SiO₂ 단일 산화물계로서 산성내화물의 대표인 것에 반해 Magnesia 벽돌은 MgO의 단일화합물계로서 염기성내화물의 대표라고 할 수 있다.

MgO 함유량이 적어지고 Chrome 광이나 전기 용융의 인공 periclase 복합 spinel의 배합량이 많아짐에 따라 염기도가 작아지게 된다. 그러나 크로마그나 마그크로나 아직은 훌륭한 염기성 벽돌이다(表(9, 10, 11)).

表 9. Magnesia 벽돌의 諸性質

	燒成 Magnesia 벽돌	不燒成 Magnesia 벽돌
眞比重	3.40~3.80	3.40~3.80
겉보기比重	2.60~3.40	2.70~3.50
氣孔率(%)	15←27	7←20
壓縮強度(kg/cm ²)	400→1000	350→800
耐火度(SK)	38以上→	38以上→
熱膨脹率(%) (1000°C)	1.1~1.6	0.8~1.4
荷重軟化溫度 T ₂	1400°→ 2000°C	1400°→ 1900°C
熱傳導度(cal/cm·sec·°C)	300°C : 8.0 ~20.0×10 ⁻³	6.0~15.0× 10 ⁻³
	800°C : 6.0 ~13.0×10 ⁻³	5.0~13.0× 10 ⁻³
	1300°C : 4.0 ~9.0×10 ⁻³	4.0×9.0× 10 ⁻³

表 10. Magcro 벽돌의 諸性質

	燒成 Magcro 벽돌	不燒成 Magcro 벽돌
眞比重	3.50~3.90	3.50~3.
겉보기比重	2.60~3.50	2.70~3.70
氣孔率(%)	15~25	7~20
壓縮強度(kg/m ²)	200~600	300~900
耐火度(SK)	38以上→	38以上→
熱膨脹率(%) (1000°C)	0.7~1.2	0.5~1.1
荷重軟化度 T ₂	1400°→1700°C	1400°→1700°C
熱傳導度(cal/cm·sec·°C)		
300°C	5.0~8.0 × 10 ⁻³	4.0~8.0 × 10 ⁻³
800°C	4.0~8.0 "	4.0~8.0 "
1300°C	3.0~8.0 "	3.0~8.0 "

表 11. Cromag 벽돌의 諸性質

	燒成 Cromag 벽돌	不燒成 Cromag 벽돌
眞比重	3.80~4.10	3.80~4.10
겉보기比重	2.70~3.60	2.90~3.70
氣孔率(%)	15~27	7~20
壓縮強度(kg/m ²)	200~600	300~900
耐火度(SK)	38以上→	38以上→
熱膨脹率	0.6~1.0	0.5~1.0
荷重軟化溫度(T ₂)	1400→1700°C	1400°→1700°C
熱傳導度(cal/cm·sec·°C)		
300°C	3.0~5.0 × 10 ⁻³	3.0~5.0 × 10 ⁻³
800°C	4.0~6.0 "	4.0~6.0 "
1300°C	4.5~7.0 "	4.5~7.0 "

Periclase(MgO) 결전의 비중은 3.57 복합 spinel의 비중은 조성에 따라 3.59와 5.21의 사이에서 연속적으로 변한다.

일반적으로 Mg⁺², Al⁺³이 많은 spinel은 가볍고, Fe⁺², Fe⁺³가 많은 spinel은 무겁다.

실제로 벽돌 중에 들어 있는 복합 spinel의 비중은 사용하는 원료의 종류에 따라 다르나 대체로 4.2 전후이다.

또한 염기성벽돌에 포함되어 있는 규산염중에서 Forsterite(2MgO, SiO₂)나 Monticellite(CaO, MgO, SiO₂)의 비중은 3.2정도이다.

따라서 Magnesia 벽돌에서 진비중이 가벼운 것은 규산염이 많고 역으로 진비중이 periclase 이상으로 무거운 것은 산화철계나 기타 spinel이

많은 것이 된다. Magcro 벽돌, Chromag 벽돌에 서는 일반적으로 MgO의 량이 많을수록 가볍게 되나 MgO, CaO 또는 SiO₂ 각각의 함유량이 같아서 진비중의 차가 있는 경우는 복합 spinel 중의 산화철이나 Alumia 함유량의 차가 있는 경우가 많다. 진비중이 가벼울 경우는 산화철이 작고 Alumia가 많다.

기공율은 기말한 각종 벽돌에 비해 비교적 작으나 그중에서도 불소성벽돌은 전반적으로 소성 벽돌에 비해 적은 것이 보통이다. 이것은 성형 전 원료조합물에 가해진 수분이 불소성벽돌에서는 cement 수화물로서 벽돌 제품중에 잔류하기 때문이다. 따라서 300~500°C에서 가열하면 이 수분이 유리증발하게 되므로 그 량만큼 공극이 생겨 결국 소성품과 동일한 정도의 기공율로 된다.

압축강도나 내화도 모두 문제가 없을 정도의 값을 나타낸다.

Magnesia 벽돌의 열전도율은 특히 1000°C 부근까지는 산화물계의 벽돌중 최고에 속하나 더 고온으로 가게되면 점차 저하되고 타종의 爐材와 거의 차가 없다. 또한 복합 spinel의 함유량 증가에 따라 저온부의 열전도율이 떨어지고 동시에 온도 상승에 따라 열전도율의 증가하는 형태가 있다.

또한 열팽창율도 거의 직선적으로 증가하는 형태도 있으나 각종 내화물 중 가장 크고 이것도 periclase의 함유량이 클수록 커진다.

마그네시아 벽돌의 主構成은 periclase와 복합 spinel로서 periclase(MgO)는 용융점이 2800°C로 내화벽돌구성장 중에서 가장 높은 것에 속한다. 그러나 alkali나 알카리토류 산화물과는 高溫에서 反應하지 않고, Al₂O₃와는 2000°C 이하에서 거의 液相을 生成하지 않는다. 酸性의 SiO₂와 共存하면 液相을 生成하는 온도가 저하되지만 1540°C를 하회하지는 않고 SiO₂ 량이 MgO 량보다 적은 범위에서는 대부분 1850°C를 넘으면 액상은 불가능하다.

이같이 periclase는 다량의 SiO₂와 공존하지 않는한 유리용으로 해서 염기성, 중성의 침식에 매우 강한 내침식성 벽돌로써 使用되어 지고 있다.

대표적인 제조 회사별 생산 제품의 규격은 다음 表 12, 13, 14 와 같다.

表 12. Magnesia 벽돌의 製造會社別 生産製品과 規格

區分		商品名	PB-95	MAGLON-S95	MAGNEX-S
製造會社		Asahi	Toshiba	H.W	
化學成分 (%)	MgO	94.5	—	—	
	CaO	1.0	—	1.3	
	Fe ₂ O ₃	0.2	—	0.6	
物性	SK	42<	—	—	
	氣孔率 (%)	16	11.0	—	
	比重	2.90	2.91	2.85~2.92	
	壓縮強度 (kg/cm ²)	900	640	493~845	
	荷重軟化點 (T ₂ °C)	1700°C	1630	—	
	熱轉度率 (kcal/mhr·°C) at 1000°C	37	—	—	
	熱膨脹率 (%) at 1000°C	—	1.25	—	

表 13. Magchro 煉瓦의 製造會社別 生産製品과 規格

		MAC-BD-70	NUDIC-70	GUIDON
製造會社		Asahi	Toshiba	H.W
化學成分 (%)	MgO	72	76.8	62.7
	Cr ₂ O ₃	10	8.5	18.1
	Al ₂ O ₃	9.9	7.1	5.4
物性	SK	42<	—	—
	氣孔率 (%)	1.8	16.0	13~16
	比重	2.99	3.11	3.2~3.3
	壓縮強度 (kg/cm ²)	450	510	352~564
	荷重軟化點 (T ₂ °C)	1720	1700<	—
	熱轉度率 (kcal/mhr·°C) at 1000°C	2.5	—	—
	熱膨脹率 (%) at 1000°C	—	1.16	—

表 14. Chromag 煉瓦의 製造會社別 生産製品과 規格

		MAC-B-40	CHROTEX-BG
製造會社		Asahi	Toshiba
化學成分 (%)	MgO	40	34.0
	Cr ₂ O ₃	22	25.8
	Al ₂ O ₃	21	24.7

		SK	42<	—
物性	氣孔率 (%)	21	—	18.9
	比重	2.97	—	3.12
	壓縮強度 (kg/cm ²)	400	—	680
	荷重軟化點 (T ₂ °C)	1625	—	1700
	熱轉度率 (kcal/mhr·°C) at 1000°C	1.6	—	—
	熱膨脹率 (%) at 1000°C	—	—	0.86

5. 電氣熔融 鑄造벽돌

지금까지 기술한 규석벽돌, 점토질벽돌, 고알루미나질벽돌 및 염기성벽돌들은 벽돌형태로 성형한 후 1700°C 정도의 고온에서 소성하는 것이 보통이며 그중 염기성 벽돌에서 일부는 소성공정을 생략하기도 한다.

일반 공업요로에서는 이들 소성벽돌로 주로 사용하나 유리 용융용 Tank 爐에서는 용융유리의 물리적, 화학적 침식이 매우 심하고 또한 장기간 연속운전이 되기 때문에 爐의 수명연장을 위해 전기주조벽돌들을 주로 사용하고 있다.

전기용용 주조벽돌의 장점은 첫째, 완전한 단일상의 상체로 된 후 고화하기 때문에 생성되는 구성물은 그 화학성분으로서는 가장 안전한 相을 이루게 되며 둘째, 조직의 치밀도가 일반 결합 벽돌로 얻을 수 없는 매우 치밀한 조직을 갖고 기공율은 수% 정도로써 침식제의 침투를 막아주게 된다. 셋째, 결합 벽돌에 비하여 균일한 액상에서 만들어지기 때문에 一定한 品質의 확보가 가능하게 된다.

전주벽돌은 성분에 따라 여러종류가 있다. Al₂O₃ 가 주성분이나 ZrO₂ 함유여하에 따라 ZrO₂ 함유하지 않은 Alumina계 전주벽돌 ZrO₂ 함유한 Alumina Zirconia계 전주벽돌로 대별할 수 있다.

5-1. Alumina계 전주벽돌

5-1-1 구성

알루미나계 전주벽돌의 각종 화학조성은 표 15 와 같다.

전주벽돌은 액상을 거쳐 결정이 크게 발달하

表 15. 各種 Alumina 系電鑄벽들의 化學組成

	α -Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃ · β -Al ₂ O ₃	β -Al ₂ O ₃	Mullite·Corundum	Alumina·Chrom
Al ₂ O ₃	99.0~99.5%	94.5~96.5%	94.0~95.0%	72~80	59~61%
SiO ₂	0 ←0.5%	0.2←1.5%	0 ←0.5%	15~24%	1.0←3.0%
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	25~28%
Fe ₂ O ₃	0 ←0.1%	0 ←0.1%	0 ←0.1%	0.5~2.5%	4.0←6.0%
TiO ₂	0 ←0.1%	0 ←0.1%	0 ←0.1%	1.5~4.0%	0←0.3%
CaO	0 ←0.5%	0 ←0.5%	0 ←0.5%	0 ←0.5%	0←0.5%
Na ₂ O	0.1~0.8%	3.5~4.5%	5.0~7.0%	0 ←2.0%	—
ZrO ₂	—	—	—	0 ~6.0%	—

게 된다. Al₂O₃는 용융 고화하게 되면 Corundum(α -Al₂O₃)의 결정이 되게 된다. 여기에 소량의 Na₂O가 공존하면 Al₂O₃와의 사이에 Na₂O, HAl₂O₃(β -Alumina) 화합물이 생성된다. β -Alumina 생성에 필요한 Na₂O량은 Al₂O₃의 5%정도가 좋고 그 이하일 때는 Na₂O 변화량에 따라 α -Al₂O₃, α -Al₂O₃· β -Al₂O₃ 또는 β -Al₂O₃가 되기도 한다. Mullite, Corundum 전주벽들은 SiO₂

가 약 15% 이상 함유되며 SiO₂량에 따라 Corundum 이외에 상당량의 Mullite(3Al₂O₃, 2SiO₂)가 생성하게 된다.

Alumina, Chrom 전주벽들은 Cr₂O₃의 일부가 Corundum 외에 고용체로 들어있고 나머지 Cr₂O₃는 Al₂O₃, MgO, FeO와 함께 복잡한 spinel을 생성하게 된다. 각종 Alumina계 전주벽들의 구성상의 비율은 다음표 16과 같다.

表 16. Alumina 電氣鑄造벽들의 構成相比率

	α -Al ₂ O ₃ 電鑄벽들	α -Al ₂ O ₃ · β -Al ₂ O ₃ 電鑄벽들	β -Al ₂ O ₃ 電鑄벽들	Mullite Corundum 電鑄벽들	Alumina Chrom 電鑄벽들
Corundum(α -Al ₂ O ₃)	90~95%	40~55%	—	20~—%	—
β -Al ₂ O ₃	5~10%	45~60%	99~100%	—	—
Mullite	—	—	—	50~70%	—
Chrom固溶 Corundum	—	—	—	—	58~70%
複合 Spinel	—	—	—	—	30~42%
유리質 Matrix	0~1.0%	0~2.0%	0~1.0%	10~25%	0~3.0%

5-1-2 諸特性

Alumina 系 電鑄벽들은 주성분이 Al₂O₃이므로 中性耐火物에 속한다고 하겠다. 그러나 결합벽들과는 여러면에서 다른면이 있다.

Alumina계 전주벽들의 제성질은 표 17과 같다.

α Al₂O₃와 α Al₂O₃· β Al₂O₃ 전주벽들은 CrO₃, Fe₂O₃, TiO₂와 같은 착색성분이 극히 적기 때문에 용융 Glass에 직접 닿아도 착색오염이 전혀 없으며 유리질 Matrix가 거의 없어 내침식성이 강하여 Cord, Knot, Blister 발생이 매우 적다. 그러나 내침식성은 Alumina-Zirconia계 전주벽들에 비하여 고온에서는 약하나 α Al₂O₃ 전주벽들은 α -Al₂O₃, β -Al₂O₃ 전주벽들에 비해 매우 우수

하다. 또한 치밀한 것은 내열충격성도 우수하여 용해로의 上部構造材로 적당하고 α -Al₂O₃ 전주벽들은 고온에서 전기 저항성이 전주벽들중 가장 우수하며 냉각실 이하의 Booster 전극삽입용 재료로 쓰일 수 있다. β -Al₂O₃ 전주벽들은 알카리기상에는 매우 강하므로 SiO₂가 비산되어 접촉되지 않는 용해로 중간부에서 냉각실까지의 상부구조에 쓰일 수 있으며 β -Alumina 전주벽들은 다른 전주벽들에 비하여 열충격저항이 우수하다 Alumina Chrom 전주벽들은 Corundum이 Cr₂O₃ 固溶에 의해 보강되어 있고 나머지는 강력한 복합 spinal로 되어 있으며 유리질 matrix, mullite를 함유하고 있지 않아 유리에 대한 내침성은 극히 우수하다. Cr₂O₃라는 강한 착색성산화물을

表 17. 各種알루미나系 電氣鑄造벽돌의 諸 性質

	α -Al ₂ O ₃ 電 鑄 壁 돌	α -Al ₂ O ₃ · β -Al ₂ O ₃ 電 鑄 壁 돌	β -Al ₂ O ₃ 電 鑄 壁 돌	Mullite· Corundum 電 鑄 壁 돌	Alumina·Chrom 電 鑄 壁 돌
眞 比 重	3.90→3.97	3.45~3.65	3.15~3.35	3.10~3.40	3.95~4.10
겉 보 기 [比重	3.00→3.50	3.15~3.30	2.70~3.00	2.80~3.10	3.30~3.50
氣 孔 率 (%)	0←20	0→5.0	5~15	0←5.0	0←5.0
壓縮強度 (700kg/cm ²)	700 以上	1500 以上	200 以上	2000 以上	1500 以上
耐 火 度 (SK)	40 以上→	39~40	39~40	38~40	40 以上→
熱膨脹率 (%) (1000°C)	0.80~0.90	0.75~0.85	0.65~0.75	0.55~0.70	0.85~0.95
荷重軟化溫度 T ₂	1800°→2000°C	1600°~1900°C	1600°~1900°C	1700°→1800°C	1800°→2000°C
熱 傳 導 度 (cal/cm·sec·°C)					
300°C	20~30×10 ⁻³	10~15×10 ⁻³	5~9×10 ⁻³	6~9×10 ⁻³	7~12×10 ⁻³
800°C	15~25×10 ⁻³	8~13×10 ⁻³	6~10×10 ⁻³	6~11×10 ⁻³	8~13×10 ⁻³
1300°C	13~20×10 ⁻³	8~11×10 ⁻³	8~12×10 ⁻³	9~12×10 ⁻³	9~14×10 ⁻³

많이 함유하고 있어 유리를着色시킨다는 약점 때문에 사용부위가 상당히 제한되고 있다.

일반적으로 전주벽돌은 치밀하여 탄성이 크고 파괴강도가 크기 때문에 비교적 열전도가 좋음에도 불구하고 결합벽돌에 비하여 내열충격성이 강하다.

유리 Tank 로는 연속작업이므로 온도변동이 다른 공업요소에 비해 매우 적으나 사용부위에

따라서는 온도의 변동이 일어나는 곳에 사용은 피하는 것이 좋다.

전주벽돌의 내열충격성은 β -Alumina > Al₂O₃ = mullite·Corundum > Alumina·Chrom > α -Al₂O₃· β Al₂O₃ 순으로 다소 차이가 있다.

代表的인 製造會社別 生産製品의 規格은 다음 表 18 과 같다.

表 18. Alumina 電鑄벽돌의 製造會社別 生産製品과 規格

		MONDFR- AX-M	MB-G	MFX-M	MONOFR- AX-H	MB-U	MFX-H
製 造 會 社		Carborundum	Asahi	Toshiba	Carborundum	Asahi	Toshiba
化 學 成 分 (%)	Al ₂ O ₃	94.5	95	95.3	93.1	93	94.6
	SiO ₂	1.09	1.0	1.0	9.18	0.2	0.1
	Na ₂ O	3.9	3.5	3.6	5.59	6.0	5.3
物 性	嵩氣孔率 (%)	1.91	—	1.9	4.09	—	4.0
	眞 比 重	3.41	3.26	3.40	3.06	3.26	3.0
	壓縮強度 (kg/cm ²)	—	300	2000	—	300	300
	熱膨脹率 (%)	815°C 0.6	1000°C 0.70	1000°C 0.67	815°C 0.6	1000°C 0.65	1000°C 0.625

5-2. Alumina Zirconia 계 전주벽돌

5-2-1 구성

알루미나·지르코니아계에는 고 Zirconia 질 전주벽돌과 표준 Zirconia 질 전주벽돌 두 종류가 있다. 이들의 화학조성은 다음 表 19 에 나타내었다.

원료로서는 정선한 Zircon 砂를 환원제와 함께 전기 용융하며 SiO₂ 를 환원 휘발시켜 ZrO₂ 성분을 높게한 가공 원료에 인공 Alumina 와 Zircon 砂로 적절히 혼합하여 여기에 소량의 Alkali 성분인 Na₂O 를 가하여 전기로에서 용융한다. ZrO₂, SiO₂, Al₂O₃ 성분에 소량의 Na₂O 를 첨가시켜 Mullite 결정 석출의 영역을 좁혀 생성을 억제시

表 19. Alumina-Zirconia 系 電鑄벽돌의 化學組成

	標準 Zirconia 質	高 Zirconia 質
Al ₂ O ₃	49.0~54.0%	43.0~48.0%
ZrO ₂	31.0~37.0%	41.0~43.0%
SiO ₂	11.0~17.0%	10.0~12.5%
Fe ₂ O ₃	0 ~0.5%	0 ~0.2%
TiO ₂	0 ~0.4%	0 ~0.2%
CaO	0 ~0.3%	0 ~0.3%
MgO	0 ~0.3%	0 ~0.3%
Na ₂ O	1.5~2.0%	0.6~1.5%

키는데 이에 필요한 Na₂O 량은 표준 Zirconia 계의 경우 1.5~2.0%면 충분하다.

이 벽돌에서 나타나는 구성상은 Badellite, Corundum, Glass 질 Matrix 3가지로 나타나며 이들의 Volume %는 다음 표 20 과 같다.

表 20. Auminina-Zirconia 系 電鑄벽돌의 構成比 (Volume %)

	標準 Zirconia 質	高 Zirconia 質
Corundum	45~55%	42~48%
Badellite	20~30%	27~33%
Glass 質 Matrik	20~30%	20~25%

5-2-2 特性

조성상 약 1/2 정도가 Al₂O₃ 이고 ZrO₂ 가 많고 SiO₂ 가 잔량 존재하므로 中性 내화물 보다는 다소 산성에 속한다고 볼 수 있으며 결정 벽돌과는 제 성질이 表 21 에서 나타내듯이 다소 다르다.

Alumina·Zirconia 계 전주내화벽돌은 각종 GI-

表 21. Alumina 系 電鑄벽돌의 諸性質

	標準 Zirconia 質	高 Zirconia 質
眞 比 重	3.80~3.95	4.05~4.25
겉 보 기 比 重	3.20~3.85	3.45~4.15
氣 孔 率(%)	0~5.0	0~5.0
壓縮 強度(kg/cm ²)	2500 以上	2500 以上
耐 火 度(SK)	35~37	36~39
熱 膨 脹 率(1000°C)	0.55~0.85%	7.60~0.90%
荷重軟化溫度, T ₂ (°C)	1700~1750	1700~1800
熱 傳 導 度 (cal/cm·sec·°C)		
300°C	7~9×10 ⁻³	7~9×10 ⁻³
800°C	9~11×10 ⁻³	9~10×10 ⁻³
1300°C	10~13×10 ⁻³	10~12×10 ⁻³

ass 에 대하여 고온에서의 내식성이 우수하다. 이는 SK 가 35 이상인 Mullite Corundum 전주벽돌보다 SK 36의 표준 Zirconia 질 전주벽돌이 유리 Tank 로에서 용융유리와 접촉하는 부분에서의 수명이 훨씬 길다. 이는 Mullite 나 Corundum 전주벽돌이 주성상과 조직면에서 볼 때 유리와 접촉면에서 Mullite 의 분해, 유리질 Matrix 의 내식성능등에서 약점이 있으나 표준 Zirconia 질 전주벽돌은 내식성이 아주 큰 Corundum 을 주 골격으로 하여 Corundum 보다 더 우수한 Badellite 미소 결정이 공존하고 있으며 Alkali 와 접촉하여 분해로 일으키는 Mullite 도 생성 시키지 않고 대신에 Glass 질 Matrix 가 Corundum·Badellite 결정의 간극을 메우고 있다. 이 유리질 Matrix 는 점성이 매우 높은 Soda-Feldspar 질 Glass 로 SiO₂ 의 약 10%를 Al₂O₃ 로 치환하고

表 22. Alumina-Zirconia 電鑄벽돌의 製造會社別 生産品과 規格

		Unicor 501	ER 1681	ZB 1681	Unicor 1	ER 1711	ZB 1711
製 造 會 社		Corhart	S.E.P.R.	Asahi	Corhart	S.E.P.R.	Asahi
化 學 成 分 (%)	Al ₂ O ₃	50.4	50.0	50	46.4	45.5	46
	ZrO ₂	33.5	32.5	32.5	40.4	41.0	41
	SiO ₂	15.2	15.6	16	12.9	12.2	12
物 性	嵩氣孔率 (%)	1.15	—	—	0.93	—	—
	眞 比 重	3.73	3.84	3.84	3.87	4.09	4.12
	壓縮強度 (kg/cm ²)	—	2000	3500	—	2000	3500
	熱 膨 脹 率 (%)	1050°C 0.92	—	1000°C 0.8	1050°C 0.92	—	1000°C 0.8

수 %의 ZrO_2 가 Na_2O 대신 들어있는 Glass 질 Matrix 이기 때문에 점성이 매우 높고 내식성도 매우 우수한 편이다. 따라서 유리와 접촉하여도 쉽게 확산되지 않게 된다.

따라서 Alumina·Zirconia 계 電鑄벽돌은 유리 Tank 로의 용해부에 용융유리와 접촉부위는 물론 상부구조재로서도 쓰이고 있다.

Alumina·Zirconia 전주벽돌에서 Baddeleyite 의 결정은 상온에서는 단사정계이나 가열하면 $1100^\circ C$ 부근에서 正方晶系로 전이하는 성질이 있다. 이 전이점에서 상당한 용적수축이 일어나며 이 전이는 가역적이다.

이 벽돌은 31~43%의 ZrO_2 를 함유하고 있으므로 급격한 가열, 냉각시는 균열이 발생할 가능성이 있으며 Tank 로의 Heating up 시 규석벽돌의 석영 고온형 전이가 종료될 때까지의 주의 깊은 昇溫은 물론 Alumina·Zirconia 계 전주벽돌의 이상 팽창에도 주의가 요한다. 특히 국부 급가열에의 주의를 하여야 한다.

代表的인 製造會社別 生産製品의 規格은 다음 表 22 와 같다.

6. 특수 벽돌

특수벽돌은 불규산 유리계에서 중요시 되고 있는 지르콘벽돌과 산화크롬벽돌이 있으며 이들은 결합벽돌들이다.

6-1. 지르콘 벽돌

6-1-1 구성

지르콘벽돌은 지르콘사의 단일조합이나 제조 방법에 따라 세가지로 분류할 수 있다.

1. 표준지르콘벽돌 : 지르콘사와 그 미분으로 구성

2. 지르콘골재형벽돌 : 지르콘미분을 반죽조성하여 지르콘골재로 만들고 이에 미분을 배합한 것

3. 치밀지르콘벽돌 : 특수한 성형 및 소성조작으로 기공율을 거의 제로로한 치밀한 벽돌

성형방법에는 고압 Press 법과 Casting 2 종류가 있다.

화학조성은 ZrO_2 64~67%, SiO_2 31~34%,

Al_2O_3 0.2~1.5%, Fe_2O_3 0~0.2%, TiO_2 0.2~1.1%, $CaO+MgO$ 0.1~0.5 로 되어 있고 구성 결정은 Zircon 이다.

6-1-2 특성

지르콘벽돌은 산성 내화물에 속하며 이의 일반적 특성은 表 23 과 같다.

表 23. Zircon 벽돌의 諸性質

	표준 Zircon 벽돌 및 골재형 벽돌	치밀 Zircon 벽돌
眞 比 重	4.53~4.65	4.53~4.65
겉 보 기 比 重	3.20~3.80	3.90~4.50
氣 孔 率 (%)	15~30	0~10
壓縮 強度 (Kg/cm ²)	400~1200	3000 以上
耐 火 度 (SK)	37~40	37~40
熱 膨 脹 率 (%) (1000°C)	0.35~0.45	0.40~0.50
荷重軟化溫度 T ₂ (°C)	1550~1850	1650~1850
熱 傳 導 度 (cal/cm·sec·°C)		
300°C	4.0~6.0×10 ⁻³	5.0~10.0×10 ⁻³
800°C	3.5~5.5×10 ⁻³	4.0~9.0×10 ⁻³
1300°C	2.0~4.5×10 ⁻³	3.0~8.0×10 ⁻³

일반적으로 지르콘벽돌은 고강다, 고내화도, 열팽창율과 열전도도는 비교적 낮은 편이다. 내열충격성은 상당히 우수하나 점토질벽돌보다는 떨어진다.

이들은 규석벽돌과 같은 산성이나 주결정은 Zircon 으로서 SiO_2 결정이 $1720^\circ C$ 부근에서 용융하나 Zircon 은 $1770^\circ C$ 까지도 거의 액상을 생성하지 않고 Baddeleyite 주체의 고상과 규산질 액상은 분해되기 시작한다. 여기서 생성되는 액상은 전체의 약 1/3 정도이나 $2200^\circ C \sim 2300^\circ C$ 까지는 양의 증가가 거의 없다.

또한 규석벽돌은 상온에서 $600^\circ C$ 부근까지의 급격한 열팽창성이 있으나 지르콘벽돌은 고온까지 직선적인 적은 열팽창성을 나타내고 있다.

내열충격성은 표준 Zircon 보다는 지르콘골재형이 우수하며 치밀 Zircon 은 내열충격성이 약하여 온도변동이 적은 부위에 사용이 적합하다.

또한 Zircon 벽돌은 전기절연성이 극히 우수하여 Booster 전극 내장용으로도 사용 가능하다.

代表的인 製造會社別 製品의 規格은 다음 表 24 와 같다.

表 24. Zircon 벽들의 製造會社別 生産製品과 規格

		T.Z.B.	ER-SPI	ZIREX-B	Z.S.P.
製 造 會 社		Taylor(美)	Asahi(日)	Toshiba	朝鮮耐火(韓)
化學成分(%)	ZrO ₂	69.4	66	65	65~66
	SiO ₂	26.3	31.5	32.5	
	TiO ₂	2.6	1.5	—	
物 性	氣 孔 率(%)	16.5~18.5	18	19.0	16~20
	比 重	3.68~3.75	3.71	3.73	3.65~3.75
	壓縮強度(kg/cm ²)	—	1350	880	500
	荷重軟化點(T ₂ °C)	—	1700	1660°C	1650
	熱 膨 脹 率 (%)	—	1000°C 0.36	0.40	—

表 25. 酸化크롬벽들의 諸性質

眞比重	5.00~5.10
겉보기比重	3.90~4.40
氣孔率(%)	10~20
壓縮強度(kg/cm ²)	3000~4000
耐火度(SK)	40 以上
熱膨脹率(%) (1000°C)	0.70~0.80
熱傳導度(cal/cm·sec·°C)	
300°C	10.0~13.0×10 ⁻³
800°C	10.0~13.0×10 ⁻³
1300°C	10.0~13.0×10 ⁻³

6-2. 산화크롬 벽들

Cr₂O₃ 를 주체로 하여 화학성분이 Cr₂O₃ 92~96%, TiO₂ 3.5~4.5%, SiO₂ 0.5~2.0%, Al₂O₃ 0.2~1.0%, Fe₂O₃ 0.1~1.0% 로 되어 있으며 산성내화물로 볼 수 있다.

이 벽들의 일반적 성질은 表 25와 같다.

Cr₂O₃ 의 용융점은 2275°C 로 Al₂O₃ 보다 높다 이 벽들은 유리에 대한 내식성이 아주 우수하여 특히 붕규산유리에 가장 좋다.

단, Cr₂O₃ 는 Glass 에 대해 강한 착색성이 있으며 내열충격성이 매우 약하고 電氣 絶緣성이

매우 나쁘다. 따라서 적용범위는 상당히 제한되고 있다. 끝