

## 부분안정화이산화지르코니움소결체의 제조와 응용

우영남, 장광남

위대한 수령 김일성 동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《금속공업의 발전과 밀접히 연결되어있는 여러가지 내화벽돌생산에서 국내원료를 써서 좋은 제품들을 만들어내기 위한 연구사업도 또한 중요합니다.》(《김일성전집》 제14권 486페이지)

우리 나라의 원료에 기초한 질 좋은 내화재료를 개발하여 내열성, 내마모성, 내침식성이 좋은 련속조괴용노즐을 개발하는것은 강철공장들에서 련속조괴거둬들고 강재의 질을 높이며 생산량을 늘이는데서 매우 중요한 문제로 나선다.

우리는 련속조괴용중간납비노즐재료인 부분안정화이산화지르코니움(PSZ)소결체를 제조하고 물리적특성을 밝혔다.

### 1. PSZ소결체의 제조

이산화지르코니움( $ZrO_2$ )은 다결정상변환산화물에 속하며 가열과정에는 체적수축(5%), 팽각과정에는 체적팽창(8%)을 동반한다. 따라서  $ZrO_2$ 을 리용할 때 체적변화가 일어나지 않도록 하기 위해서는 반드시 결정을 안정화시켜야 한다. 결정안정제들로는 산화이트리움( $Y_2O_3$ ), 산화칼슘( $CaO$ ), 산화마그네슘( $MgO$ ), 산화세리움( $CeO_2$ ) 등이 리용된다.[2, 3]

완전안정화 $ZrO_2$ (FSZ)의 결합은 열팽창계수가 크고 내열충격성이 나쁜것이다. PSZ는 FSZ보다 좋은 내열충격성을 가진다. 따라서 PSZ는 FSZ에 비하여 보다 널리 리용된다.[2]

실험에서는  $ZrO_2$ 분말(96.8%)과  $CaO$ 분말(화학순)을 출발원료로 리용하였다.

이산화지르코니움원료의 화학조성은 표 1과 같다.

$ZrO_2$ 의 부분안정화처리공정은 가열 및 팽각과정에서  $ZrO_2$ 의 체적변화로 발생하는 제품의 균열을 막기 위한 필수적인 열처리공정이다.

PSZ소결체는 전처리공정과 소결체제조공정으로 제조한다. 전처리공정에서는 먼저 립도가 0.088mm이하인  $ZrO_2$ 분말에 립도가 0.088mm이하인  $CaO$ 분말 10.5mol%를 넣어 혼합한다. 다음 점결체인 아류산팔프액( $1.12 \sim 1.16g/cm^3$ )을 첨가하여 혼합반죽한 다음 성형(100MPa)하고 24h동안 자연건조시킨 후 가열로( $150^\circ C$ )에서 15h동안 건조시킨다. 건조된 성형품을 소결로( $1550 \sim 1600^\circ C$ )에서 2~4h동안 소결한 후로안에서 자연팽각시켜 PSZ소결원료를 만든다.

소결체제조공정에서는 PSZ원료를 진동분쇄기로 분쇄하고 선별채로 립도별로 선별하고 표 2와 같은 조성으로 PSZ소결체원료를 준비한다.

표 1. 이산화지르코니움원료의 화학조성

화합물	$ZrO_2$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$TiO_2$
함량/%	96.8	2.85	0.13	0.1	0.12

표 2. PSZ소결체원료의 립도조성

립도/mm	1-0.5	0.5-0.088	<0.088	<0.088(단사ZrO <sub>2</sub> )
함량/%	30	20	40	10

조로(150℃)에서 10h동안 건조시킨다. 소결로에 성형물을 넣고 그림 1과 같은 소결온도곡선에 따라 소결처리하여 PSZ소결체를 얻는다.

그림 1에서 보느바와 같이 처음 1h동안 온도를 300℃까지 천천히 올리고 1h동안 유지한다. 이때 아류산팔프페액은 모두 증발하거나 연소된다. 다음 3h동안 1 650~1 700℃까지 온도를 급속히 올린다. 이것은 단사ZrO<sub>2</sub>이 830℃에서부터 시작하여 1 100~1 250℃에서 완전히 정방형ZrO<sub>2</sub>로 넘어가므로 이러한 상변환이 적게 일어나도록 하자는데 있다. 다음 1 650℃에서 4h동안 유지하는데 이것은 ZrO<sub>2</sub>결정구조속에 많은 CaO고용체들이 형성되도록 하자는데 있다. 고용체들은 ZrO<sub>2</sub>결정구조를 변화시키고 부분안정화된 정방상과 립방상을 형성하며 상온 및 고온에서 그대로 유지되도록 한다. 다음 1h동안에 1 300~1 350℃까지 급격히 온도를 낮추어 상변환이 일어나지 않도록 하며 2h동안 시효처리하여 미세균열이 일어나지 않게 한다. 다음 소결로의 전원을 끄고 로안에서 자연랭각시켜 완성된 PSZ소결체를 얻는다.

PSZ소결체원료에 아류산팔프페액을 6%정도 넣고 혼합반죽하여 형태에서 유압프레스(100MPa)로 성형한다. 다음 24h동안 자연건조시키고 건

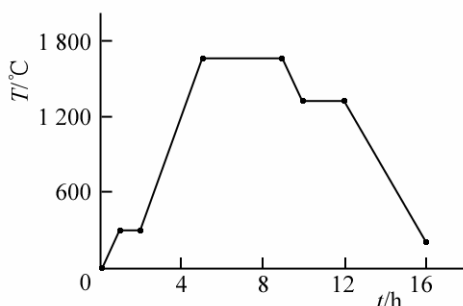


그림 1. 소결온도곡선

## 2. PSZ소결체의 물리적특성

직경이 51mm이고 높이가 25mm인 원기둥형의 소결시편 4개를 제작하여 PSZ소결체의 물리적특성을 평가하였다.

PSZ소결체의 치밀성과 소결성을 특징짓는 기공률  $P_{기공}$ , 겉보기밀도  $\rho_{겉}$ , 체적밀도  $\rho_{체적}$ , 흡수률  $\eta$ 를 아르키메데스방법으로 측정하였다.

$$P_{기공} = \frac{G_{포} - G_{건}}{G_{포} - G_{수}} \times 100, \quad \rho_{겉} = \frac{G_{건}}{G_{건} - G_{수}}, \quad \rho_{체적} = \frac{G_{건}}{G_{포} - G_{수}}, \quad \eta = \frac{G_{포} - G_{건}}{G_{건}} \times 100$$

여기서  $G_{건}$ 은 충분히 건조시킨 시편의 질량,  $G_{수}$ ,  $G_{포}$ 는 시편을 끓는 물속에서 충분히 포화시킨 다음 물속에서와 공기속에서 잰 질량이다.

4개의 PSZ소결체시편들의 물리적특성은 표 3과 같다.

표 3. PSZ소결체시편들의 물리적특성

시편번호	겉보기밀도/( $\cdot 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	체적밀도/( $\cdot 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	흡수률/%	기공률/%	선줄음률/%
1	5.01	4.06	3.74	15.20	5.8
2	5.04	4.33	3.24	14.03	5.9
3	5.04	4.29	3.49	14.97	6.2
4	5.09	4.23	3.73	15.80	6.1

자동유압인장시험기(《TK-8A》)로 PSZ소결체시편들의 누름세기를 측정하였다.

PSZ소결체시편들을 1 300℃에서 15min동안 가열하고 물속에 넣어 급랭시키는 방법으로 균열이 생길 때까지 여러차례 반복하여 내열성견딤회수를 측정하였다.

PSZ소결체의 평균물리적특성값들은 표 4와 같다. 값들은 개별적시편들의 평균값이다.

표 4. PSZ소결체의 평균물리적특성값

겉보기밀도 /( $\cdot 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	체적밀도 /( $\cdot 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	흡수율/%	기공률/%	선줄음률/%	누름세기/MPa	내열성 견딤회수
5.05	4.23	3.55	15.0	6.0	99.7	3

PSZ소결체의 XRD도형은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 PSZ소결체구조는 립방상과 단사상으로 이루어져있는데 기본결정상은 립방상이며 단사상은 적게 포함되어있다. 즉 PSZ소결체의 결정상은 단결정상이 아니며 다결정상이라는 것을 알수 있다. 또한 CaO의 봉우리가 나타나지 않은것은 CaO가 ZrO<sub>2</sub>결정구조속에 들어가 완전한 고용체를 형성하였기때문이다.

PSZ소결체로 지르콘-PSZ삽입중간남비노즐을 만들어 다른 재료들의 특성과 비교하였다.(표 5)

표 5. PSZ소결체와 중간남비노즐재료들[4, 5]의 특성

특성량	PSZ	ZrSiO <sub>4</sub>	ZrSiO <sub>4</sub> +ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>
겉보기밀도/( $\cdot 10^3 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	5.05	3.64	3.74	4.40
기공률/%	15.0	21.5	22.0	21.0
누름세기/MPa	99.7	70	70	95
ZrO <sub>2</sub> 함량/%	92.0	66.0	71.8	95.0
SiO <sub>2</sub> 함량/%	2.8	32.5	26.4	—
CaO함량/%	5.0	—	—	—

즐은 우수한 내열성, 내폐쇄성, 난부착성을 보여 주었다.

PSZ소결체재료를 리용하여 중간남비노즐을 만들고 베어링강에 대한 공업시험을 진행한 후 슬라그속에 묻힌 중간남비노즐을 회수하여 관찰한 중간남비노즐모양과 PSZ삽입노즐의 침식상태는 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 3h동안 베어링강을련속조피할 때 중간남비에 설치된 4개의 PSZ삽입노즐의 내면부착은 거의 없으며 노즐구멍도 폐쇄되지 않았다. 평균침식두께는 1.5~2.0mm정도로써 전통적인 노즐의 침식두께(3.7mm[1])보다 작으며 내화재료의 특성이 우월하다.

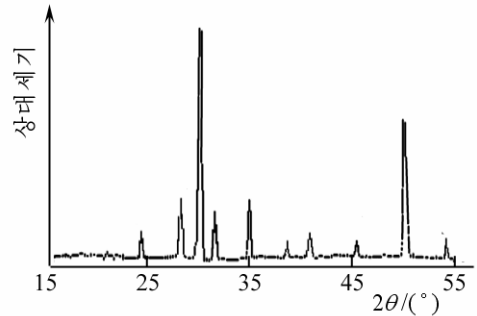


그림 2. PSZ소결체의 XRD도형

표 5에서 보는바와 같이 PSZ소결체는 다른 내화재료들에 비하여 기공률은 1.4~1.5배 작고 겉보기밀도는 1.25~1.4배 크며 누름세기는 지르콘보다 1.4배 높다.

련속조피에 의한 베어링강생산에서 특수내화재료로서 PSZ삽입노

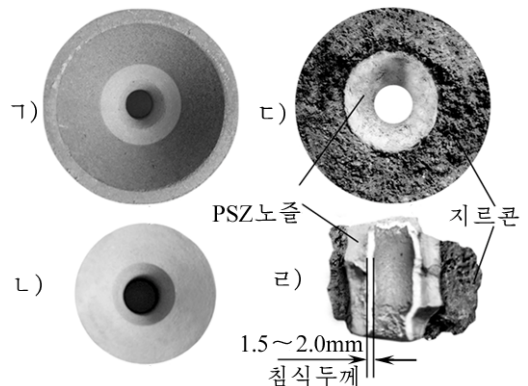


그림 3. 지르콘-PSZ삽입중간남비노즐과련속조피후 PSZ삽입노즐의 침식상태

가) 지르콘-PSZ삽입중간남비노즐, 나) PSZ삽입노즐, 다) 련속조피후 중간남비노즐모양, 라) 련속조피후 PSZ삽입노즐의 침식상태

## 맺는말

1 600℃에서 2h동안 소결하여 산화칼슘을 첨가한 부분안정화이산화지르코늄(PSZ)을 제조하고 그 물리적특성을 평가한 결과 이전의 전통적인 노즐보다 우월한 내화특성을 가지는 PSZ삽입중간남비노즐을 제조할수 있다는것을 확증하였다.

## 참고문헌

- [1] S. Devic et al.; Ironmaking and Steelmaking, 30, 1, 57, 2003.
- [2] Jin Goo Lee; Ceramics International, 41, 6, 61, 2015.
- [3] 黄男 等; 高性能多相复合陶瓷, 清华大学出版社, 18~21, 2008.
- [4] 余鑫萌 等; 稀有金属快报, 26, 1, 28, 2007.
- [5] 孙传水; 山东冶金, 21, 12, 127, 1999.

주체105(2016)년 5월 5일 원고접수

## Manufacturing of Partial Stabilized ZrO<sub>2</sub> Sintered Compact and Its Application

*U Yong Nam, Jang Kwang Nam*

We prepared calcium oxide doped partial stabilized ZrO<sub>2</sub>(PSZ) by sintering at 1 600℃ for 2h and evaluated its physical characteristics. As the results, we confirmed that PSZ inserted tundish nozzle having the more excellent refractory characteristics than previous traditional nozzle could be manufactured.

Key words: zirconium oxide, PSZ, tundish nozzle