

低温燒成 蠟石質 벽돌의 特性에 관한 研究 (저온소성 ladle用 벽돌의 開發研究 第二報)

池 應 業 · 韓 基 成 · 崔 相 旭

仁荷大學校 窯業工學科
(1975年 2月 14日 接受)

Characteristics of Pyrophyllite Aggregate fired at Low Temperature (II)

Ung-Up Chi, Ki-Sung Han and Sang-Wook Choi

Department of Ceramic Engineering, In-Ha University
(Received Feb. 14, 1975)

ABSTRACT

The continuous grading method of pyrophyllite particles was adopted to prepare the refractories for ladle. The optimum conditions of fabrication adjusting the binders, the amount of water, the forming pressure and the firing temperature were investigated. The various properties, such as strength, density, porosity, thermal shock, corrosion resistance to slag were measured and compared with properties of ladle bricks presently used at local steel plants. The specimen studied in the present investigation showed a rather superior properties to the conventional product available locally.

1. 緒 論

제철공장에서 사용하는 造塊用耐火物 중 ladle 벽돌의 耐用壽命은 제철 생산량 및 제조원가면에 큰 영향을 주게 되며 또한 이것은 제조사의 여러가지 조건에 따라 많은 차이를 나타낸다. 현재 국내에서 제조되고 있는 ladle 벽돌은 SK30 이상의 耐火度 위주로 제품을 설계, 제조하여 공급하고 있으며 그 耐用壽命은 약 20 회로서 외국의 제품에 비하여 거의 절반 밖에 되지 않는 실정이다.

최근 외국에서는 ladle 벽돌의 품질개선을 위하여 많은 연구^{2~12)}가 이루어지고 있으며 그 중에서도 低耐火度, 低氣孔率, 高珪酸質 및 熱間膨脹性 등의 특성을 가진 ladle 벽돌^{3,9,12,13)}과 SiO₂ 함량이 90% 정도되는 모래를 sand slinger로 ladle에 內張하여 건조한 것이^{2~7)} 좋은 효과를 보이고 있다고 한다. 전자의 경우는 燒

成品와 不燒成品으로 나누어져 있고 후자의 경우는 高溫膨脹의 특성을 갖는 粘土를 소량 함유한 모래를 사용하게 되며 대표적인 것으로는 벨기산의 천연모래와 독일산의 합성모래가 있고 粒子조질이 되어 있다. 한편 slag에 대한 耐侵蝕性이 가장 좋은 粘土質 耐火物의 화학조성은 SiO₂와 Al₂O₃의 비율이 重量比로 6:1 일 때⁸⁾이고 질보기 기공율은 낮을수록 우수하다¹⁴⁾고 보고될바 있다.

본연구에서는 ladle 벽돌의 耐用壽命을 높이기 위하여 치밀성 및 高溫膨脹性 등의 특성을 갖는 高珪酸質 蠟石⁹⁾을 사용하였으며 이미 보고된 건조粒子의 最密充填 방법¹¹⁾을 기초로 하여 低温燒結性의 적당한 binder를 찾아내고 混水量, 成形壓 및 燒成溫度 등을 변수로 하여 시편들을 제조한 후 이들의 氣孔率, 壓縮強度, 耐侵蝕性 및 耐 spalling性 등의 특성을 측정하여 기존 제품들의 특성과 비교하였다.

II. 實驗方法

1. 원료 및 입자 조절

본연구 제 1 보에서 선정된 SiO₂의 함량이 비교적 많고 불순물이 적은 礬石을 원료로 사용하였으며 이것을 edge runner에서 분쇄하여 연속입자 최밀층전 방법¹¹⁾에 따라 粗粒, 中粒 및 微粒으로 나누어 50 : 25 : 25의 중량비로 조합하였다.

2. Binder의 선정

시편의 제조에 앞서서 적당한 binder를 선정하기 위하여 우선 3종의 binder, 즉 X(pyrophyllite powder mixed with 6% sodium silico fluoride and 10% of sodium silicate), Y(16% phosphoric acid solution) 및 Z(16% sodium phosphate and silicic acid solution)를 대상으로 하였고 입자 조절된 원료에 이들 binder의 첨가량을 달리하고 燒成溫度를 변화시켜서 만든 시편의 壓縮強度 및 耐火度를 측정하였다(Table 1).

이 시험결과 비교적 低溫에서 燒結性이 좋다고 생각

Table 1. Effect of binders on Compressive strength and refractoriness

Symbol		A	AX, AX ₅ , AX ₇			AY, AY ₅ , AY ₇			AZ, AZ ₅ , AZ ₇				
Pyrophyllite		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
Binder	X		3	5	7		3	5	7		3	5	7
	Y												
	Z												
Compressive strength (kg/cm ²) of specimens fired at	500°C	30	10	22	40	80	90	105	160	195	225		
	800°C	40	81	110	120	110	120	130	155	170	190		
	1,000°C	160	187	190	270	205	230	260	260	310	395		
	1,250°C	210	225	255	307	280	298	308	395	395	452		
Refractoriness (SK)		29	28	28	27	28	27	27	28	28	27		

되고 耐火度의 低下도 작은 Z binder 5% (AZ₅)를 선정하여 시편 제조에 적용하였다.

3. 混水量 및 成形壓의 조절

입도를 조정된 원료 분말에 첨가해야 할 적정 混水量을 결정하기 위하여 混水量을 2.5%부터 8.0%까지

0.5%씩 변화시킨 배트를 각각 150kg/cm²와 500kg/cm²의 成形壓으로 上下兩面에서 加壓하여 시편을 成形하였다. 成形된 시편은 충분히 건조한 후에 乾燥壓縮強度를 측정하였다(Fig. 1). 이 시험 결과를 보면 成形壓이 150kg/cm²인 경우가 500kg/cm²인 경우보다 混水量에 따른 乾燥強度의 변화가 더 심하였고 이 두곡선에서 乾燥強度가 가장 큰 混水量의 범위는 3.0%~5.0%로 나타났다. 따라서 본 연구에서 시편 제조시에 사용한 混水量은 4.5%로 하였다.

또한 어떤 일정한 混水量으로 조제한 배트를 加壓成形할 때 가할 수 있는 最大成形壓을 시험하기 위하여 mold의 밑바닥에 지름 1.0mm의 구멍을 뚫어서 이 구멍에서 액체가 스며 나올때까지 加壓하여 이때의 壓力을 最大成形壓으로 하였다. 混水量을 3.5%에서 11.5%까지 변화시키면서 각 混水量에서의 最大成形壓을 시험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 混水量이 3.5%에서 6.0%까지는 最大成形壓이 1,200kg/cm²에서 200kg/cm²로 급격히 감소하였는데 6.0%에서 11.5%까지의 混水量에서는 200kg/cm²에서 80kg/cm²로 비교적 작은 감소를 나타내었다. 混水量 4.5%일 때의 最大成形壓은 800kg/cm²였다.

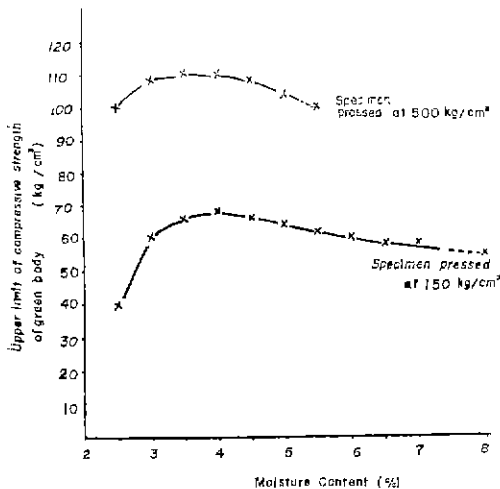


Fig. 1. Relation between moisture content of batch and Compressive strength of dried green body.

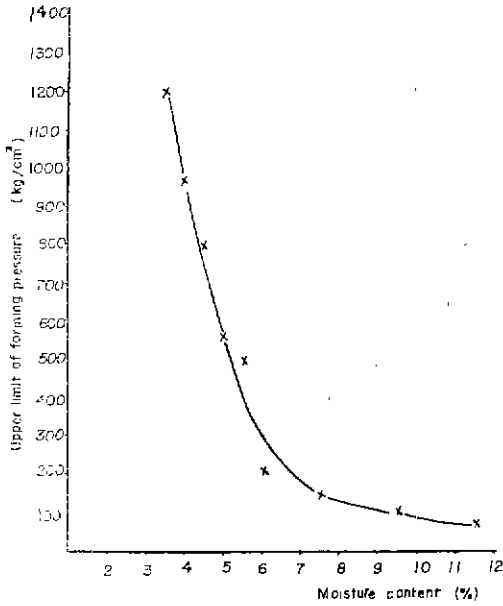


Fig. 2. correlation between moisture content of batch and upper limit of forming pressure.

4. 시편의 제조

앞의 실험에서 가장 적당한 Az binder 5.0%를 粒度를 조정한 원료에 잘 혼합하고 混水量이 4.5%로게 조절한 후 Table 2와 같이 지름 44mm, 높이 40mm인 원기둥형 시편을 成形壓 130kg/cm², 200kg/cm², 300kg/cm², 400kg/cm² 및 550kg/cm²로 각각 40개씩, 또 위의 배토에서 binder를 넣지 않은 상태로 成形壓 200kg/cm²와 400kg/cm²로 각각 16개씩의 시편을 成形하였다. 이 시편들을 모두 충분히 건조시킨 다음 전자를 5개씩, 후자를 2개씩 모두 29개씩을 전기로에 넣고 500°C~1,200°C 사이의 100°C 간격의 각 온도에서 1시간 동안 유지시켜 燒成하였다. 또한 침식시험용 도가니(겉 지름 60mm, 안지름 35mm, 높이 40mm, 안깊이 25mm)를 위의 같은 成形壓으로 2개씩 모두 10개를 成形하여 1,100°C에서 燒成하였다.

본시편과 物性を 비교하기 위하여 국내에서 제조되고 있는 N-社의 ladle 벽돌용 배토를 구하여 混水量을 4.5%로 하고 成形壓은 130kg/cm², 200kg/cm², 300kg/cm², 400kg/cm² 및 550kg/cm²에서 원기둥형

Table 2. Manufacturing Conditions of Specimens.

Shape and dimension of specimen	Forming pressure (kg/cm²)	Binder AZ (%)	Number of formed specimen	Firing temperature (°C), shared specimens							
				500	600	700	800	900	1,000	1,100	1,200
Columnar (44mm dia.) (40mm high)	130	5	40	5	5	5	5	5	5	5	5
	200	5	40	5	5	5	5	5	5	5	5
	300	5	40	5	5	5	5	5	5	5	5
	400	5	40	5	5	5	5	5	5	5	5
	550	5	40	5	5	5	5	5	5	5	5
		200	0	16	2	2	2	2	2	2	2
Crucible (60mm-35mm dia.) (40mm-25mm high)	400	0	16	2	2	2	2	2	2	2	2
	130	5	2	—	—	—	—	—	—	2	—
	200	5	2	—	—	—	—	—	—	2	—
	300	5	2	—	—	—	—	—	—	2	—
	400	5	2	—	—	—	—	—	—	2	—
	550	5	2	—	—	—	—	—	—	2	—

시편을 각각 4개씩과 成形壓 200kg/cm²와 400kg/cm²에서 침식시험용 도가니 2개씩을 成形하여 800°C에서 燒成하였다. 또한 溫度差에 의한 燒成효과 비교용으로 成形壓 200kg/cm², 燒成溫度 1,100°C의 시편 2개를 만들었고 실제의 제조조건에 맞추어 混水量 12%로 手打成形하여 1,250°C에서 燒成하였다.

5. 시편의 물성측정

5.1 壓縮強度

壓縮強度는 KSL 3115에 따라 측정하였다.

5.2 氣孔率 및 比重

氣孔率 및 比重 등을 KSL 3114에 따라 측정하였다.

5.3 스프링抵抗性

각 시편을 건조하여 무게를 단 후 950°C까지 가열된 전기로에 넣고 30분간 유지시킨 다음 꺼내어 상온의 흐르는 물에 넣어 3분간 급냉시켜 건조하는 조작을 10회 반복한 뒤 처음 무게에 대한 감량을 백분율로 계

산하여 스펀링 저항성으로 하였다.

5.4 侵蝕시험

큐폴라에서 나온 slag를 분쇄하여 표준제 45번에 통과시키고 침강성 $CaCO_3$ 와 Fe_2O_3 를 소량씩 넣어 Table 3과 같은 化學組成的 侵蝕劑를 미리 만들었다.

Table 3. Chemical Composition of slag (%)

SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
48.60	16.01	20.00	9.62

이것을 25g씩 侵蝕시험용 도가니에 넣고 전기로에서 가열시켜 최고 1,390°C에서 2시간 동안 유지시킨 다음 냉각하고 도가니를 반으로 잘라 侵蝕劑가 묻지 않은 윗부분을 제외한 도가니의 부피와 侵蝕劑에 의하여 없어진 耐火物의 부피를 계산하여 그 백분율로서 溶解率로 하였다.

III. 結果 및 考察

1. 結果

1.1 壓縮強度

Binder를 첨가하여 제조한 시편들의 壓縮強度를 측정한 결과는 Fig. 3과 같다. 低溫에서 燒成한 시편들의 壓縮強度가 비교적 컸으며 高壓成形品일수록 현저히 크게 나타났다. 또한 燒成溫度가 500°C에서 차츰 상승함에 따라 壓縮強度는 약간 낮은 경향을 보이다가 1,000°C부터는 급격히 큰 값을 나타내었으며 그 차이

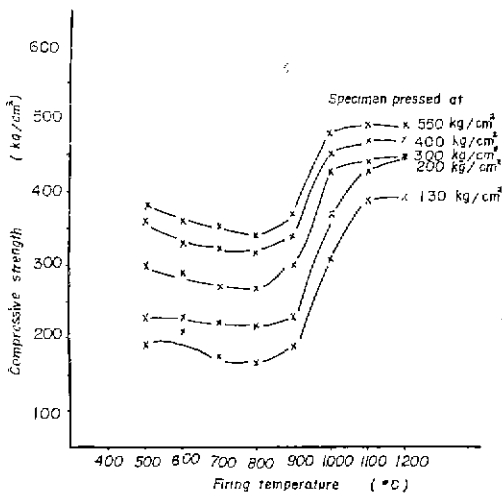


Fig 3. Effect of forming pressure on compressive strength of specimens sintered at low temperature.

는 低壓成形品일수록 컸다.

또 Binder를 첨가하지 않고 원료單味로 제조한 시편들의 壓縮強度를 측정한 결과는 Fig. 4와 같다. 이 그림에서 900°C 이하의 燒成品은 成形壓의 차이에 따라 약간의 壓縮強度의 차이를 보이고 있으나 모두 100kg/cm² 이하의 값이었고 1,000°C 이상의 燒成品에 있어서는 상당히 큰 強度를 나타내고 있다.

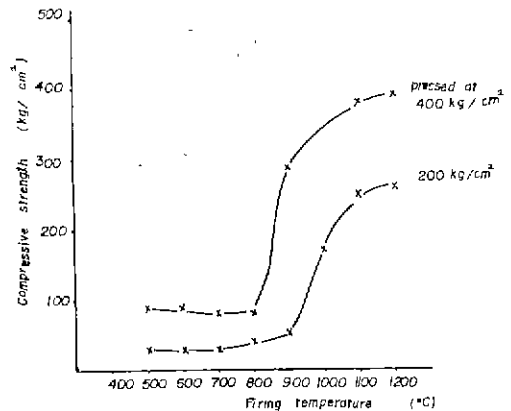


Fig 4. Compressive strength of specimens made of binder-free pyrophyllite.

1.2 氣孔率 및 比重

成形壓 130kg/cm²~550kg/cm² 및 燒成溫度 500°C~1,250°C 사이에서 제조된 시편들의 겉보기 氣孔率과 比重등을 측정한 결과는 Table 4와 같으며 이 표중 燒成溫度가 700°C 이상인 燒成品에 대한 成形壓과 겉보기 氣孔率을 Fig. 5로 나타내었다.

이 표와 그림에서 같은 燒成溫度에서는 成形壓이 클수록 겉보기 氣孔率이 작고 比重이 컸으며 燒成溫度가 상승함에 따라 겉보기 氣孔率은 약간 증가하다가 다시 1,000°C부터는 감소하는 경향을 보였으나 겉보기 比重은 차츰 감소하였으며 이들 氣孔率은 13%~18%의 분포를 보였다.

또 시중 ladle 벽돌용 배토를 사용하여 제조한 시편들은 成形壓이 130kg/cm²로부터 550kg/cm²까지 증가함에 따라 氣孔率 및 比重 등의 차이가 별로 없었으며 비교적 큰 값을 나타내었다. 특히 手打成形-1,250°C 燒成品의 물성은 프레스成形-低溫 燒成品보다 더 좋지 못한 결과를 보이고 있다.

1.3 스펀링 저항성

成形壓 130kg/cm²~400kg/cm² 범위에서 成形한 시편을 800°C에서 燒成한 것과 550kg/cm²로 成形하여 500°C~1,200°C까지의 범위에서 燒成한 시편들의 스

Table 4. Constitutional properties of specimens

Forming pressure (kg/cm ²)	Firing temp. (°C)	app. porosity (%)	water absorp. (%)	app. sp. gr.	bulk sp. gr.	Forming Pressure (kg/cm ²)	Firing temp. (°C)	app. porosity (%)	water absorp. (%)	app. sp. gr.	bulk sp. gr.
130	700	17.5	7.9	2.73	2.22	130	1,100	16.8	7.9	2.57	2.14
200	700	16.2	7.2	2.70	2.24	200	1,100	15.3	7.1	2.56	2.17
300	700	14.8	6.3	2.72	2.29	300	1,100	14.6	6.8	2.56	2.19
400	700	14.8	6.3	2.72	2.29	400	1,100	14.6	7.1	2.56	2.19
550	700	13.9	6.0	2.70	2.29	550	1,100	13.3	6.1	2.56	2.22
130	800	19.2	9.2	2.61	2.16	130	1,200	16.2	7.8	2.58	2.15
200	800	17.7	8.2	2.63	2.17	200	1,200	15.1	7.0	2.58	2.19
300	800	16.9	7.8	2.62	2.18	300	1,200	14.2	6.7	2.56	2.20
400	800	16.3	7.5	2.61	2.19	400	1,200	13.8	6.3	2.56	2.22
550	800	16.1	7.5	2.60	2.19	550	1,200	13.1	6.0	2.56	2.22
130	900	19.0	9.3	2.58	2.09	130	800	23.1	11.5	2.63	2.00
200	900	17.4	8.3	2.56	2.09	200	800	22.9	11.0	2.68	2.03
300	900	16.4	7.6	2.59	2.17	300	800	21.4	10.4	2.69	2.09
400	900	14.9	6.8	2.59	2.21	400	800	21.5	10.4	2.69	2.09
550	900	13.8	6.5	2.59	2.21	550	800	21.5	10.1	2.70	2.12
130	1,000	17.2	8.1	2.57	2.13	manual pressure	1250	24.5	11.9	2.58	1.93
200	1,000	17.1	8.1	2.59	2.15						
300	1,000	15.2	7.1	2.56	2.17						
400	1,000	14.3	6.6	2.55	2.19						
550	1,000	13.5	6.1	2.57	2.22						

폴링抵抗性 시험결과는 Table 5와 같다. 이 표에서 成形壓이 클수록, 또 燒成溫度가 높은 것일수록 스퀴링抵抗性은 좋은 경향을 보였다.

Table 5. Spalling resistance

Forming pressure (kg/cm ²)	Firing temperature (°C)	Weight loss (%)
130	800	1.20
200	800	0.98
300	800	1.20
400	800	0.65
550	500	3.40
550	600	2.50
550	700	1.80
550	800	0.54
550	900	0.40
550	1,000	0.21
550	1,100	0.31
550	1,200	0.31

1.4 侵蝕시험

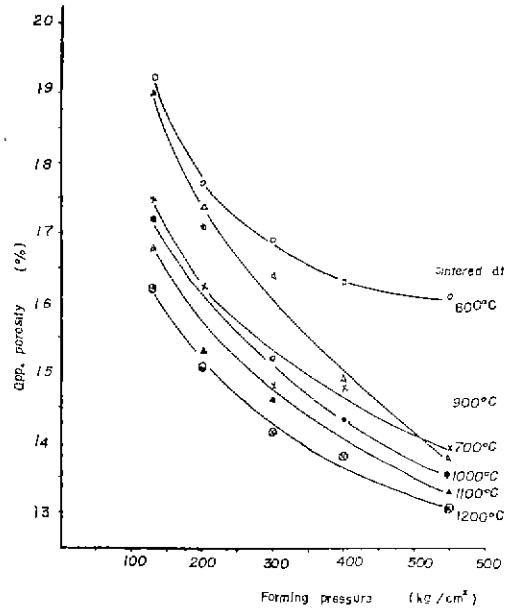


Fig 5. Effect of forming pressure on app. porosity.

成形壓 130kg/cm²~550kg/cm²의 범위에서 제조한 도가니와 200kg/cm² 및 400kg/cm²로 제조한 시중 ladle

벽돌용 배트의 도가니에 대한 slag 侵蝕시험을 한 결과 Table 6과 같다.

Table 6. Corrosive proportions of Crucibles

Crucibles No.	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	N-Co Batch	N-Co Batch
Forming pressure (kg/cm ²)	130	200	300	400	550	200	400
Proportion of corrosion (%)	6.8	5.6	3.2	2.8	2.8	7.6	7.4

이 표에서 成形壓이 증가함에 따라 slag에 의한 侵蝕은 적었으며 비교시험용 도가니보다 侵蝕抵抗이 우수함을 나타내고 있다.

1.5 비교시험용 배트의 성상

(가) 化學成分

비교시험용으로 채택한 시중 ladle 벽돌용 배트의 化學成分을 분석한 결과는 Table 7과 같다. 표에서 보면 Fe₂O₃분이 다소 많으며 SiO₂분이 적은 편이다.

(나) 粒度分布

위의 배토를 건조한 후 표준채로 粒度分析한 결과는 Table 8과 같다. 이 표를 보면 粗粒이 적으며 中粒 및 微粒들이 대부분이었다.

Table 7. Chemical Composition of a conventional ladle batch

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	RO	lg. loss
24.40	66.76	2.96	0.75	5.47

Table 8. Particle size distribution of a conventional ladle batch

particle size (mesh)	3.5~12	12~35	35~70	70~270	-270
Content (%)	2.7	34.2	20.0	21.4	21.7

(다) 粒子充填

시린더 充填法¹³⁾으로 充填한 bulk volume은 543cm³/1,000g로서 充填상태는 좋지 못하였다.

2. 고찰

배토의 混水量과 成形乾燥品の 壓縮強度와의 관계를 나타낸 Fig. 1에서 混水量이 적은 배토에서는 成形壓이 낮은 경우가 높은 경우보다 더 급격한 強度변화가 있었으며 混水量이 다소 많더라도 成形이 가능하였다. 그러나 일반적으로 저압보다 고압 成形品の 強度가 훨씬

늘었다. Fig. 2에서 나타난 바와 같이 混水量 3.5% 미만일 때의 最大成形壓은 대단히 크기 때문에 사용한 프레스의 용량으로서는 측정할 수 없었다.

또 Fig. 3에서 燒成溫度가 700°C 및 800°C인 시편의 壓縮強度가 가장 낮은 값으로 나타났는데 이것은 이 범위의 온도에서 원료의 열분해에 의한 것으로 생각되었다.

500°C와 600°C에서 燒成한 시편은 氣孔率측정 조차 중 물속에서 모두 파괴되었으므로 Fig. 5의 氣孔率曲線 및 Table. 4에 나타내지 못하였다. 이 溫度에서는 binder 만에 의한 약한 결합력으로 粒子들이 결합되어 있어 binder와 潤水와의 상호작용 때문에 시편이 파괴된 것으로 생각되었다. 그리고 700°C 燒成品의 氣孔率曲線은 1,000°C와 900°C의 중간에 위치하고 있어 불규칙한 양상을 나타내고 있다. 700°C에서는 원료의 열분해가 일어나는 초기단계이나 binder의 열적 작용에 의하여 氣孔이 작아지기 때문인 것으로 생각되었다.

비교시험용 시편의 氣孔率은 高壓成形에도 불구하고 20%이상의 큰 값을 나타내었는데 이것은 배토의 粒子 조절이 잘 이루어지지 않고 있기 때문인 것으로 생각되었다.

IV. 結 論

耐用수명이 큰 ladle 벽돌을 제조하기 위하여 불순물이 적고 SiO₂함량이 많은 蠟石분쇄물을 사용하였으며 연속입자 最密充填方法으로 粒度를 조정할 배토에 인산소다와 합수규산의 16%용액을 5%첨가하여 시편을 성형하였고 이때 混水量은 4.5%가 되도록 조정하였다. 이 실험에서 시편의 물성은

1) 成形壓이 클수록 시편의 氣孔率이 작고 부피比重이 컸으며 스텔링抵抗性 및 侵蝕抵抗이 우수하였다.

2) 각종 물성에 미치는 燒成溫度의 영향은 다소 불규칙적이었으며 高溫燒成品일수록 양호한 경향을 나타내었다.

3) 市販되고 있는 ladle 벽돌용 배토로 성형한 시편에 있어서는 氣孔率에 미치는 成形壓의 영향이 크지 않았으며 氣孔率을 20%이하로 내리기가 곤란하였고 手打로 成形한 것은 高溫에서 燒成하여도 氣孔率이 가장 큰 결과로 나타내었다.

4) 본연구용 시편과 市販 ladle 벽돌의 비교시험용 시편의 물성을 시험결과를 비교해 보면 전자가 후자보다 氣孔率 및 slag에 대한 侵蝕抵抗性等이 더 우수함을 나타내고 있다.

引用文獻

- 1) 金琪一, “東萊燧石과 造塊用耐火物” 窯業會誌, 3 (1), 62~67(1966).
- 2) 田中英雄, “Sand slinger에 의한 取鍋築造에 대하여” 耐火物, 24 (7) 13~15, (1972).
- 3) S. H. Short, “Lining teeming ladles by sand slinging” *Trans. Brit. Cer. Soc.*, 71 (5), 135~140 (1972).
- 4) 浜本不二夫 et al., “sand slinger 施工取鍋의 試驗結果(1)” 耐火物, 25(7), 334~337 (1973).
- 5) 谷 哲郎 et al., “Sand slinger process에 의한 取鍋 lining에 대하여” *ibid.*, 338~340(1973).
- 6) 大西穩泰 et al. “Sand slinger process에 의한 取鍋 lining에 대하여” *ibid.*, 341~343 (1973).
- 7) 木村守弘 “Slinger process에 의한 取鍋 lining” *ibid.*, 26 (2), 80~82 (1974).
- 8) 牧口利貞 et al., “cupola用 酸性耐火物의 侵蝕機構에 관한 考察” *ibid.*, 15(11), 214~219 (1962).
- 9) 滑石直幸, 吉野一, “高珪酸質原料의 基本特性에 대하여” 播磨耐火技報, 25 (9), 408~419(1973).
- 10) 廣本健, “低溫燒成取鍋煉瓦의 使用結果” *ibid.*, 25 (8) 909~917(1965).
- 11) 池底業, 韓基成, 崔相旭 “燧石粉碎物의 充填에 관한 研究” 窯業會誌, 10 (3), 161~108 (1973).
- 12) F. H. Norton, “pouring pit refractories” *Refractories 4ed.*, 341~342p McGraw-Hill, N. Y., (1968).
- 13) 吉木文平, “取鍋煉瓦” 耐火物工學, 322~323p (1962).
- 14) Workman, G. M., “Assesment of ladle fire brick quality and performance” *Trans. Brit. Cer. Soc.*, 57, 551 (1958).
- 15) J. A. Roslund, “Quality control of ladle brick” *J. Am. Cer. Soc. Bull.*, 32(3), 78~79 (1953).
- 16) Savioli. F., “The wear of refractories in steel ladles” *Trans. Brit. Cer. Soc.*, 61, 343(1962).
- 17) Bloch, J., “Lining repairing equipment” *Brit. Patent 907007* (1962).