

高爐슬라그의 利用에 關한 研究(I) (슬라그유리의 結晶成長)

李 鎔, *池應業, 韓基成, 崔相旭
仁荷大學校 工科大学 窯業工學科
*亞洲工科大学
(1978년 9월 11일 접수)

A Study on the Utilization of Blast Furnace Slag (I) (Grain-Growth of Slag-Glass)

Jhun Rhee, Ung-Up Chi*, Ki-Sung Han, Sang-Wook Choi
Dept. of Ceramic Eng, Inha Univ.
*Ajou Institute of Technology
(Received Sept. 11, 1978)

ABSTRACT

The batch compositions and physical properties of slag-ceramics were studied with respect to their formability from the molten state and conditions of nucleation and crystal growth treatment. The selected batch compositions for nucleation and growth studies were slag, 56%; silica sand, 28%; $\text{Na}_2\text{O} + \text{MgO}$, 8% and $\text{TiO}_2 + \text{chromite}$, 8%.

The optimum nucleation condition was the temperature of 750°C with 6 hrs. holding time and the optimum growth condition was the temperature of 975°C with zero holding time. The slag-ceramics prepared under the above conditions showed the best developed microtexture. The grown crystals were identified as diopside with the average grain size of $5.7 \mu\text{m}$, and the amount of crystal grown were about 53% by weight. The prepared specimens of slag-ceramics showed the microhardness, $793 \text{kg}/\text{mm}^2$; MOR, $1,050 \text{kg}/\text{cm}^2$ and thermal expansion coefficient, $85 \times 10^{-7} \text{cm}/\text{cm}/^\circ\text{C}$ ($25^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$).

I. 結 論

結晶性유리는 1739년 프랑스의 化學者 M. Reaumer가 모래와 석고의 混合物 속에 유리병을 묻고 가마 안에 넣은 다음 오랜 時間동안 加熱해서 처음 만들었다고 報告되고 있으나 실제 오늘날의 glass-ceramics에 대한 基礎理論의 定立은 1903年 Tammann이 유리를 냉각시키는 과정에서 結晶이 생긴 현상을 발견한 이후부터라 할 수 있다. 이때부터 結晶性 유리에 대한 研究가 꾸준히 전개^{1,2)}되어 왔으나 1950年代에 들어와서 Stookey³⁾에 의하여 glass-ceramics를 제조하는 技術이 理論의인 바탕 위에서 개발되었다.

高爐의 副産物인 슬라그와 雜砂를 이용한 slag-ceramics의 제조는 소련, 영국등의 몇몇 나라에서 研究되어왔으나⁴⁻⁸⁾ Stookey의 理論과 技術³⁾을 應用하는데 불과하였다. Slag-ceramics의 주요한 제조공정은 슬라그 유리調合物の 熔融, 結晶核의 生成 및 結晶의 成長 등으로 나누고 있는데 이들 중 가장 중요한 結晶核을 生成시키는 데 決定的인 역할을 하게되는 造核劑에 관한 연구가 가장 많고 그 대표적인 것을 보면 크롬鐵鑛-산화티탄⁶⁾, 산화철-탄소⁷⁾, 산화크롬-유황⁹⁾, 유화당간⁸⁾ 및 불화물^{5,8)}등에 관한 것이 있다. 結晶核生成 및 結晶成長의 最適條件을 究明하는 方法에 있어서는 DTA^{6,7,16,17)}, XRD^{8,10,11,14,15)}, EM^{12,13,15,17)} 및 dilato-

metry^{6,7,16,17}) 등이 있고 이 외에도 高爐슬라그의 最適化學組成¹⁸, 熔融物의 高溫粘度^{9~24} 및 그 測定方法^{25,26}, slag-ceramics의 結晶定量方法^{10,11,12,15} 등에 관하여도 많은 연구가 보고된 바 있다.

슬라그를 이용하여 만든 slag-ceramics는 그 特性이 우수하여 高強度 또는 耐磨耗性이 요구되는 곳에 새로운 工業 및 建築材料로 이용되고 있으나 실제 그 제조에 있어 여러 變數들의 精密한 조절이 필요하기 때문에 工業化에는 많은 어려움이 따른다.

본 연구에서는 國內의 高爐슬라그와 矽砂를 이용하여 slag-ceramics를 제조하는데 있어 그 基礎가 되는 슬라그유리의 原料調合比의 決定, 熔融條件, 結晶核의 生成 및 結晶成長 등에 대한 最適條件을 究明하는 등시에 이들에 관한 이론적인 고찰을 시도하였다.

II. 實驗方法

1. 原料

本 研究에 있어서 유리調合物에 사용될 主原料는 浦項綜合製鐵에서 副生되는 高爐슬라그 및 안면도産 矽砂를 썼으며 融劑로서는 試藥級의 Na_2CO_3 및 MgO , 造核劑로서는 試藥級의 TiO_2 와 필리핀産 크롬鐵鑛을 각각 사용하였다.

여기서 사용한 高爐슬라그, 矽砂 및 크롬鐵鑛의 化學組成은 Table 1 과 같다.

2. 組成의 決定

2-1. 豫備組成

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials.

Materials	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	Na_2O	K_2O	S	Ig. loss
Slag	34.70	14.80	—	0.50	—	40.10	6.00	0.50	0.80	0.60	0.70	—
Quartz sand	94.62	2.62	—	0.40	—	0.12	0.21	—	0.29	1.12	—	0.37
Chromite		15.26	6.53	42.79	—	28.47	—	6.94	—	—	—	—

Table 2 Batch Compositions of Slag-Ceramics for the Preliminary Tests.

(%)

Series	Subgroup	Basic batch		Flux		Nucleant	
		Slag	Sand	MgO	Na_2O	TiO_2	Chromite
1	1-1	65.71	26.29	0.80	3.20	1.20	2.80
	1-2	"	"	"	"	2.80	1.20
	1-3	"	"	3.20	0.80	1.20	2.80
	1-4	"	"	"	"	2.80	1.20

Slag-ceramics의 最適原料調合比를 구하기 위하여 1次的인 豫備實驗으로부터 좋은 結果가 期待되는 유리形成劑(slag+sand)—融劑($\text{MgO} + \text{Na}_2\text{O}$)—造核劑($\text{TiO}_2 + \text{chromite}$)의 3機能別로 組成範圍를 定하고 그 範圍 내에서 10개 點의 液열법 組成에 대하여 實驗하였다 (Fig. 1).

各 點에서의 subgroup을 다시 4種으로 나누었는데 基本유리調合物 : 融劑 : 造核劑의 比率이 무게比로 80~92: 4~10: 4~10되게 混合하여 40개의 調合物을 만들었다 (Table 2).

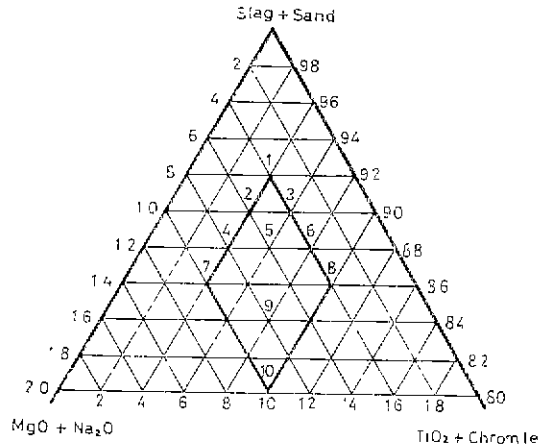


Fig. 1 Batch compositions of slag ceramics for the preliminary tests.

高爐 슬라그의 利用에 關한 研究 (1)

Series	Subgroup	Basic batch		Flux		Nucleant	
		Slag	Sand	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	Chromite
2	2 - 1	64.29	25.71	1.20	4.89	1.20	2.80
	2 - 2	"	"	"	"	2.80	1.20
	2 - 3	"	"	4.80	1.20	1.20	2.80
	2 - 4	"	"	"	"	2.80	1.20
3	3 - 1	64.29	25.71	0.80	3.20	1.80	4.20
	3 - 2	"	"	"	"	4.20	1.80
	3 - 3	"	"	3.20	0.80	1.80	4.20
	3 - 4	"	"	"	"	4.20	1.80
4	4 - 1	62.86	25.14	1.60	6.40	1.20	2.80
	4 - 2	"	"	"	"	2.80	1.20
	4 - 3	"	"	6.40	1.60	1.20	2.80
	4 - 4	"	"	"	"	2.80	1.20
5	5 - 1	62.86	25.14	1.20	4.80	1.80	4.20
	5 - 2	"	"	"	"	4.20	1.80
	5 - 3	"	"	4.80	1.20	1.80	4.20
	5 - 4	"	"	"	"	4.20	1.80
6	6 - 1	62.86	25.14	0.80	3.20	2.40	5.60
	6 - 2	"	"	"	"	5.60	2.40
	6 - 3	"	"	3.20	0.80	2.40	5.60
	6 - 4	"	"	"	"	5.60	2.40
7	7 - 1	61.43	24.57	2.00	8.00	1.20	2.80
	7 - 2	"	"	"	"	2.80	1.20
	7 - 3	"	"	8.00	2.00	1.20	2.80
	7 - 4	"	"	"	"	2.80	1.20
8	8 - 1	61.43	24.57	0.80	3.20	3.00	7.00
	8 - 2	"	"	"	"	7.00	3.00
	8 - 3	"	"	3.20	0.80	3.00	7.00
	8 - 4	"	"	"	"	7.00	3.00
9	9 - 1	60.00	24.00	1.60	6.40	2.40	5.60
	9 - 2	"	"	"	"	5.60	2.40
	9 - 3	"	"	6.40	1.60	2.40	5.60
	9 - 4	"	"	"	0	5.60	2.40
10	10 - 1	57.14	22.86	2.00	8.00	3.00	7.00
	10 - 2	"	"	"	"	7.00	3.00
	10 - 3	"	"	8.00	2.00	3.00	7.00
	10 - 4	"	"	"	"	7.00	3.00

2-2. 製造된 試片의 外觀 및 組織의 觀察

Table 2 의 40개 調合物에 대하여 각각 熔融, 成形 核生成 및 結晶成長의 實驗過程을 거쳐 試片을 製造하였다. 이들 試片에 대하여 變形狀態 및 色狀을 肉眼으

로 觀察하고 試片을 鑄鐵製 刮刀형 鑄型으로 鑄造된 鑄 知할 수 있는 硬度의 切斷面의 組織狀態를 觀察하였으며 그 結果를 Table 3 에 나타내었다.

Table 3. Observed Results of Slag-Ceramics Prepared from the Preliminary Batch Compositions.

Subgroup	Color	Deformation	Texture	Sensible hardness
1-1	Gd	D ₁	T ₀	H ₀
1-2	Gd	D ₀	T ₀	H ₀
1-3	Gd	D ₁	T ₀	H ₀
1-4	Gd	D ₀	T ₀	H ₀
2-1	Gd	D ₀	T ₀	H ₀
2-2	Gd	D ₀	T ₀	H ₀
2-3	Gd	D ₁	T ₀	H ₀
2-4	Gd	D ₀	T ₀	H ₀
3-1	Gd	D ₀	T ₀	H ₀
3-2	Gd	D ₀	T ₀	H ₀
3-3	Gd	D ₀	T ₀	H ₀
3-4	Gd	D ₁	T ₀	H ₀
4-1	B	D ₁	T ₁	H ₁
4-2	B'	D ₀	T ₀	H ₀
4-3	B'	D ₁	T ₁	H ₁
4-4	G	D ₁	T ₀	H ₁
5-1	B	D ₁	T ₁	H ₁
5-2	B	D ₀	T ₀	H ₀
5-3	B	D ₂	T ₂	H ₁
5-4	G	D ₁	T ₀	H ₁
6-1	B	D ₂	T ₂	H ₃
6-2	G	D ₀	T ₀	H ₀
6-3	B	D ₂	T ₂	H ₁
6-4	G	D ₁	T ₀	H ₀
7-1	G	D ₁	T ₁	H ₁
7-2	G	D ₀	T ₀	H ₀
7-3	G	D ₂	T ₁	H ₁
7-4	D _w	D ₂	T ₁	H ₁
8-1	G	D ₂	T ₂	H ₂
8-2	G	D ₁	T ₁	H ₁
8-3	G _w	D ₃	T ₃	H ₃
8-4	G _w	D ₃	T ₂	H ₃
9-1	G	D ₂	T ₂	H ₃
9-2	G	D ₁	T ₁	H ₂
9-3	G _w	D ₃	T ₃	H ₃
9-4	G _w	D ₃	T ₃	H ₃
10-1	G	D ₂	T ₂	H ₃
10-2	G _y	D ₁	T ₂	H ₂
10-3	G _w	D ₃	T ₃	H ₃
10-4	G _w	D ₃	T ₃	H ₃

Letters represent G: grey, Gd: dark grey, Gw: white grey, Gy: yellowish grey, B: brown.

Numerals subscripted represent 0: very poor, 1: poor, 2: good, 3: very good.

2-3. 最適組成

Table 3 으로부터 가장 가능성이 있는 것으로 판단되는 試片은 6, 8, 9, 10의 각 계열 중에서 subgroup 2를 除外한 1, 3 및 4의 subgroup 이었다.

그러나 이들 試片들에 있어서 공통적인 결점은 成形作業性이 不良하고 심한 short 性을 나타내는 것이었다. 이를 시정하기 위하여 기본유리조합비를 슬라그 : 硃砂 = 100:40에서 100:50으로 조정하여 再實驗을 행하였다. 이와 같이 하여 제조정된 조성은 Table 4 와 같으며 그 外觀 및 組織의 觀察結果는 Table 5 와 같다.

이와 같은 再調整實驗의 結果로부터 가장 좋은 結果를 나타낸 試片은 5個이였으며 이중에서 調合비로 보아 가장 유리하다고 생각되는 9-4'를 最適組成으로 선택하여 核生成 및 結晶成長實驗의 대상으로 삼았다.

Table 4. Adjusted Batch Compositions of Slag Ceramics for the Selection of Final Batch.

Series	Sub-group	Basic batch		Flux		Nucleant	
		Slag	Sand	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	Chromite
6	6-1'	58.67	29.33	0.80	3.20	2.40	5.60
	6-3'	"	"	3.20	0.80	"	"
8	8-1'	57.33	28.67	0.80	3.20	3.00	7.00
	8-3'	"	"	3.20	0.80	"	"
	8-4'	"	"	"	"	7.00	3.00
9	9-1'	56.00	28.00	1.60	6.40	2.40	5.60
	9-3'	"	"	6.40	1.60	"	"
	9-4'	"	"	"	"	5.60	2.40
10	10-1'	53.33	26.67	2.00	8.00	3.00	7.00
	10-3'	"	"	8.00	2.00	"	"
	10-4'	"	"	"	"	7.00	3.00

Table 5. Observed Results of Slag-Ceramics Prepared from the Compositions in Table 4.

Subgroup	Color	Deformation	Texture	Sensible hardness
6-1'	G	D ₃	T ₃	H ₂
6-3'	G _w	D ₃	T ₃	H ₂

8 - 1'	G _d	D ₃	T ₂	H ₂
8 - 3'	G	D ₃	T ₃	H ₃
8 - 4'	G _y	D ₁	T ₁	H ₁
9 - 1'	G _d	D ₃	T ₃	H ₂
9 - 3'	G	D ₃	T ₃	H ₃
9 - 4'	G _w	D ₃	T ₃	H ₃
10 - 1'	G _w	D ₂	T ₂	H ₂
10 - 3'	G _w	D ₃	T ₃	H ₃
10 - 4'	G _w	D ₃	T ₃	H ₃

3. 試片製造

3-1. 試料의 準備

크롬鐵鐵은 170mesh 를, 기타 모든 원료는 100 mesh 를 通過시켰으며 건조원료를 각각 調合比로 秤量한 뒤 포트밀에서 10시간 混合한 후 약 500kg/cm²의 壓力으로 成形하여 지름 45mm, 두께 13mm의 圓柱形으로 만들었다. 그 무게는 약 40g이었다.

3-2. 熔融

豫筋組成調合物의 熔融은 국산비화점로질 도가니를, 本實驗用調合物의 熔融은 알루미늄나磁器도가니(日本化學陶業 SSA-H 및 S. O.D.: 88mm, h:72mm, 230ml)를 使用하였다. 알루미늄나磁器도가니는 耐火粘土質耐火匣속에 넣고 耐火匣과 도가니 사이의 空間에 알루미늄가루를 채웠으며 電氣爐에서 徐熱하여 1,450°C까지 豫熱하고 이에 別込로 다른 電氣爐에서 900°C로 豫熱한 試料를 適當量 數次에 나누어 도가니에 넣고 完全히 液狀이될 뒤에 1,450°C에서 30分間 유지한 후 텀스넬봉으로 攪어주고 1時間 더 유지하였다.

3-3. 試片의 製作

유리熔融物은 400~500°C로 加熱해 둔 黑鉛質成形板 위에 쏟아부어 成形한 다음 徐冷上溫度(673°C)보다 약간 높은 溫度로 維持된 電氣爐內에서 自然冷却시켰다. 約 10mm 두께로 成形된 것을 너비 10mm, 길이 20mm가 되게 다이아몬드 切斷機로 잘라 試片으로 만들었다.

3-4. 結晶核生成

最適組成범위 및 核生成溫度를 결정하기 위하여 1차적으로 600~1,050°C의 溫度勾配를 유지할 수 있는 石英管狀爐에 25°C 간격으로 슬라그유리試片들을 올려 놓고 所定의 溫度勾配가 이루어지게 加熱한 뒤 10時間 유지한 다음 꺼내어 방냉시켰으며, 이 結果 最適核生成溫度범위는 700~800°C임을 肉眼으로 판단하였다. 最適組成物에 대한 結晶核의 生成은 700, 725, 750, 775, 800°C에서 2, 4, 6, 8, 10 및 12시간씩 각각 유지시켰다.

3-5. 結晶成長

일단 核生成시킨 試片을 恒溫으로 冷却한 후에 다시 電氣爐에 넣어 900°C에서 3시간 유지하여 結晶成長實驗을 行하였다.

그러나 最適調合物의 試片에 對하여서는 等溫熱處理方法과 勾配熱處理方法의 두가지로 熱處理實驗을 하였다.

即 等溫熱處理方法에서는 試片을 約 4°C/min의 速度로 850, 875, 900, 925, 950°C의 溫度까지 加熱하여 각각 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0시간씩 유지한 다음 徐冷하였다(Fig. 2).

勾配熱處理方法에서는 試片을 0.75°C/min의 速度로 850°C에서 1,200°C까지 加熱하면서 25°C間隔으로 15個 溫度點에서 維持時間을 주지 않고 바로 試片을 꺼내어 700°C로 미리 加熱해 둔 다른 電氣爐에 넣어 徐冷하였다(Fig. 2).

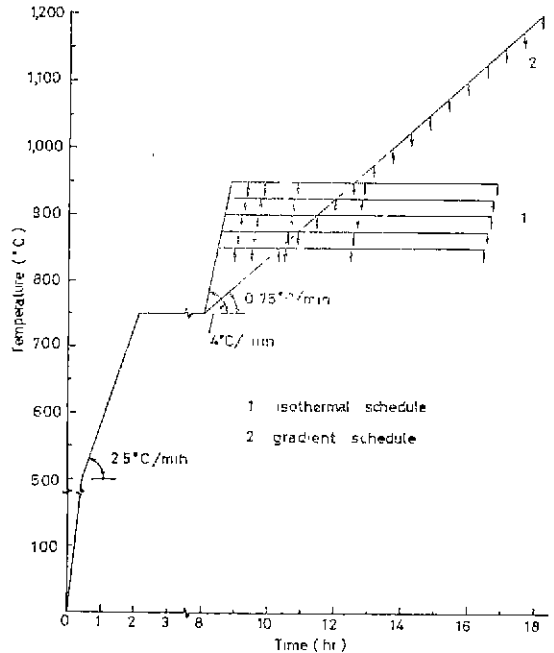


Fig. 2 Heat treatment schedule for slag-ceramics specimens.

4. 物性測定

4-1. X-線回折

成長된 結晶을 감정하기 위하여 slag-ceramics 試片을 알루미늄나 乳鉢로써 粉쇄한 다음 200mesh 통과분을 X-線回折試驗의 試料로 사용하였으며 試驗條件은 Cu K α , time constant 1 sec, count range 2,000 cps, scanning speed 2°/min, chart speed 20mm/min, 2.75 kV, 10mA로 하였다. 또한 slag-ceramics의 成長結晶

량을 定量하기 위하여 基礎유리 및 slag-ceramics 試片에 대하여 X-線回折試驗을 하였는데 이때의 試驗條件은 count range 만을 달리하여 200 cps 로 하였다.

4-2. 微小硬度

용 slag-ceramics 試片을 10×10×2mm 의 크기로 잘라서 한쪽면을 平面이될 때까지 간 다음 이 면이 外部로 向하도록하여 페놀수지 분말로 120°C, 約 600kg/cm² 의 條件으로 1分間 加壓함으로써 成形하고 slag-ceramics 가 있는 면을 SiC 砥粒 320, 600番 및 alundum 砥粒 1,200番 順으로 갈고 이어 酸化크롬 微粒으로 研磨하여 磨片試料로 만들었다. 微小硬度的 測定은 東京試驗機製作所 MVH-2型을 使用하였으며 荷重 100g, 유지시간 30秒, indenting 速度 0.01mm/sec 이었다.

한개의 試片에 대하여 6點을 擇하여 測定한 다음 平均값을 취하였다.

4-3. 薄片組織

각 slag-ceramics 10×10mm 의 試片을 가능한한 얇게 잘라 薄片을 만들었으며 이에 接着劑로는 epoxy樹脂를 使用했으며 試片의 兩面을 酸化크롬 微粒으로 研磨하였다. 이렇게 만든 薄片의 사진은 光學顯微鏡으로 ×500으로 촬영하여 粒子의 크기를 測定하였다.

4-4. 磨片組織

Slag-ceramics 의 磨片의 表面을 1% HF 水溶液과 2% HCl 알콜용액의 混液으로 25分間 부식시켜 表面組織을 SEM 으로 관찰 촬영하였다.

4-5. 쥐임 強度

ASTM C-158-72의 Method B (comparative test for modulus of rupture of glass and glass-ceramics)에 따라서 했으며 이때 試片은 두께 5~6mm, 너비 15mm, 길이 110mm, moment arm 은 30mm, 2支點間의 거리는 85mm이었다.

4-6. 熱膨脹

日本 Naruse's dilatometer (type KD-2)를 使用하였으며 試片은 5×5×10mm이고 加熱速度는 400°C/hr 로 하였다.

III. 實驗結果

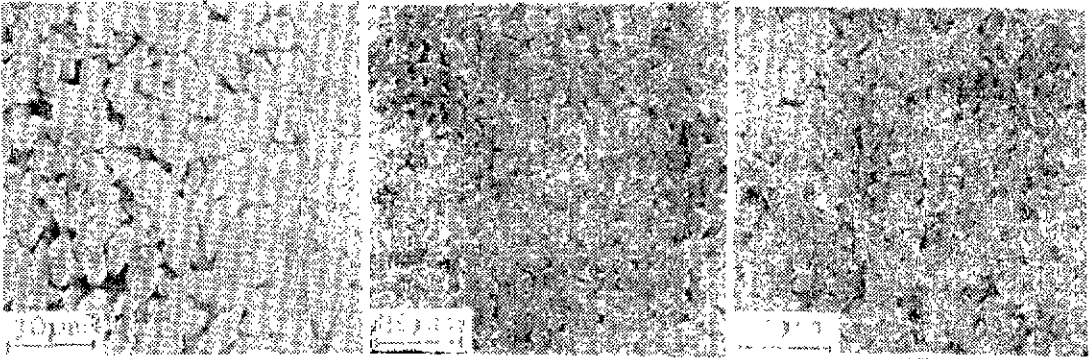
1. 結晶核의 生成

1-1. 電子顯微鏡 觀察

最適組成物도 판단된 9-4'의 組成에 대하여 實驗方法 3-4에 따라 核生成을 시킨 다음 다시 結晶을 成長시켜 電子顯微鏡으로 관찰함으로써 最適核生成條件을 究明하였다.

30種의 試片中에서 肉眼으로 보아 組織 및 結晶成長이 좋지 못한 것으로 판단되는 試片 卽 700°C 및 800°C 에서 6, 10 및 12時間씩 유지한 6種의 試片을 除外한 나머지 24種의 試片에 대하여 磨片을 만들어 4-4에 따라 電子顯微鏡으로 結晶의 사진을 찍어 觀察하였는데 이들중 代表的인 것을 Fig. 3에 나타내었다.

이들 24種의 電子顯微鏡組織으로부터 核生成條件 750°C, 6時間의 試片이 가장 粒子의 크기가 작고 均一하였다.



(A): nucleated at 725°C for 6 hrs, grown at 900°C for 3 hrs.
 (B): " 750°C " "
 (C): " 775°C " "

Fig. 3 SEM's illustrating (B) best microstructure.

1-2. 微小硬度

9-4'의 熔融物에 대하여 核生成溫度, 成長溫度 및 유지時間을 각각 달리한 24種의 磨片의 微小硬도를 測

定한 結果는 Table 6과 같다.

모든 試片의 微小硬도는 730kg/mm² 以上の 값을 나타내었으며 이 結果를 比較하면 725°C에서 6時間동

안 核生成한 試片이 793kg/mm²로서 가장 큰 값을 나타내었는데, 이 값은 基礎유리의 값 596kg/mm² 보다 약 33% 增加한 값이다.

Table 6. Grain Size and Microhardness of Specimens Grown at 900°C for 3 hrs. after Various Nucleation Treatments.

(Unit: μm , Vickers kg/mm²)

Nucleating time, hrs. Properties Nucleation temp. (°C)	2		4		6		8		10		12	
	Grain size	Micro-hardness	Grain size	Micro-hardness	Grain size	Micro-hardness	Grain size	Micro-hardness	Grain size	Micro-hardness	Grain size	Micro-hardness
700	11.3	741	10.8	740	—	—	9.9	734	—	—	—	—
725	9.5	780	8.9	780	9.5	793	7.1	791	6.2	782	6.2	784
750	7.7	745	6.5	751	5.6	753	5.6	764	6.2	768	6.0	772
775	8.3	748	7.3	756	7.3	754	6.2	743	6.2	742	6.2	750
800	10.8	726	10.8	731	—	—	9.5	734	—	—	—	—

2. 結晶의 成長

最適調습 9-4'에 대하여 結晶의 成長溫度를 究明하기 위하여 最適結晶核生成條件으로 판단되는 750°C, 6時間으로 處理한 試片에 대하여 다음 2가지 方法으로 結晶을 成長시켜 光學顯微鏡觀察을 하고 微小硬度 및 靱임強度를 測定하였다.

2-1. 等溫熱處理

結晶核을 生成시킨 試片은 3-5에 따라 等溫熱處理를 하였고 이들中 850°C에서 0.5, 1 및 2時間 유지한 試片과 875°C에서 0.5時間 유지한 다음 試片은 肉眼으로 보아 結晶이 생기지 않은 것으로 판단되어 이들을 除外한 나머지 21種만을 薄片으로 만든 다음 光學顯微鏡사진을 찍어 結晶의 平均치를 測定하고 微小硬度 및 靱임強度를 따로 測定하여 Table 7에 나타내었다.

Table 7. Size of grown Crystals, Microhardness and Modulus of Rupture of Specimens Isothermally Treated(nucleated at 750°C for 6 hrs).

(Unit: μm , Vickers kg/mm², kg/cm)

Growing time (hr) Properties Growth temp. (°C)	0.5			1.0			2.0			4.0			8.0		
	Grain size	Micro-hardness	MOR	Grain size	Micro-hardness	MOR	Grain size	Micro-hardness	MOR	Grain size	Micro-hardness	MOR	Grain size	Micro-hardness	MOR
850	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	694	—	6.3	705	—
875	—	—	—	—	710	—	6.5	727	—	6.5	755	—	6.8	747	—
900	6.1	745	—	6.1	747	—	5.9	748	930	6.1	759	943	6.3	724	—
925	6.1	746	—	5.9	751	—	5.9	767	935	5.7	773	958	6.1	753	—
950	6.3	747	—	6.3	745	—	6.5	748	—	6.5	763	—	6.5	754	—

Microhardness of mother glass: 596 kg/mm²
MOR of mother glass: 589 kg/cm²

이 結果에서 結晶成長條件이 925°C에서 4時間동안 處理한 試片이 結晶의 크기가 5.7 μm 로서 가장 작았고 微小硬度는 773kg/mm², 靱임強度는 958kg/cm²로서 가장 큰 값을 나타내었다.

2-2. 勻配熱處理

3-5의 勻配熱處理方法에 따라 處理한 試片들에 대하여 結晶의 平均치를, 微小硬度 및 靱임強度를 測定하였으며 그 結果를 Table 8에 나타내었다.

Table 8. Size of Grown Crystals, Microhardness and Modulus of Rupture of Specimens of Gradient Treatment. (nucleated at 750°C for 6 hrs)

Max. temp. of treatment(°C)	875	900	925	950	975	1,000	1,025	1,050	1,075	1,100
Grain size (μm)	—	6.1	6.5	6.3	5.7	5.9	6.1	5.9	5.9	6.1
Microhardness (kg/mm ²)	—	701	708	713	777	753	729	717	711	711
MOR (kg/cm ²)	—	—	—	—	1,058	1,029	1,011	—	—	—

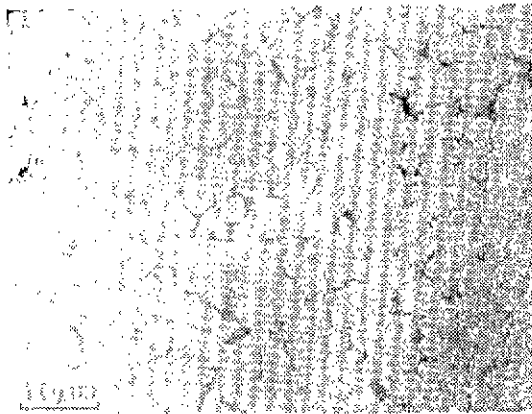
Microhardness of mother glass: 596 kg/mm²

MOR of mother glass: 589 kg/cm²

이 結果 0.75°C/min의 速度로 975°C까지 加熱된 試片이 가장 좋은 物性を 나타내었는데 粒子의 平均지름은 5.7μm, 微小硬度는 777 kg/mm² 그리고 靱性強度는

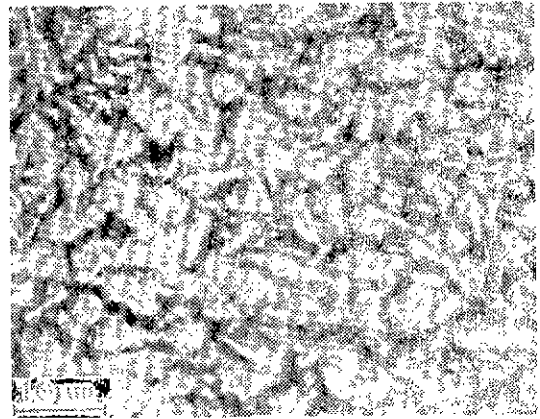
1,058 kg/cm²를 나타내었다.

이들中 薄片組織 및 磨片組織의 代表的인 것은 Fig. 4 에 실었다.



(A)

(A): polished section



(B)

(B): thin section

Fig. 4 Photomicrographs of slag-ceramics 9-4' nucleated at 750°C for 6 hrs, grown to 975°C by 0.75°C/min.

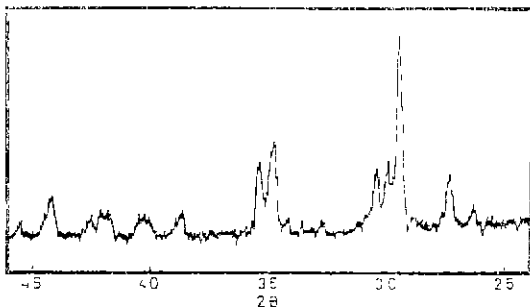
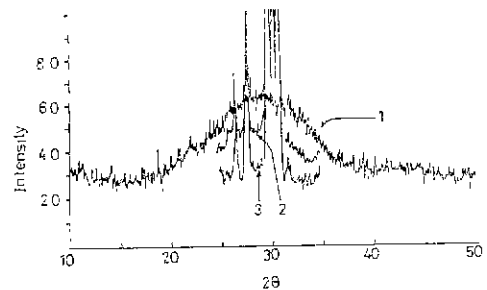


Fig. 5 X-ray diffraction pattern of slag-ceramics 9-4' nucleated at 750°C and grown at 925°C (Cu Kα).



1: mother glass
2: nucleated at 750°C 6. hrs, grown at 850°C 4 hrs.
3: " ; " 925°C 4 hrs.

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of mother glass and slag-ceramics 9-4'.

3. 結晶의 種類 및 定量

9-4'의 組成을 750°C, 6時間으로 核生成處理하고 925°C, 4時間 結晶成長處理한 slag-ceramics 에 대한 X-線回折試驗의 結果는 Fig. 5 와 같다.

또한 核生成 및 結晶의 成長을 시키지않은 9-4'의 基礎유리의 核生成 및 結晶成長處理(850°C 및 925°C)를 한 試片에 대하여 X-線回折試驗을 하여 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 5로부터는 slag-ceramics 내에 存在하는 主物들이 diopside(CaO·MgO·2SiO₂)임을 確認하였고 여기서 成長한 結晶의 重量百分率을 Fig. 6으로부터 Field^{10,11}의 方法으로 計算하였는데 850°C에서 4時間 成長시킨 試料에서는 約 28%(wt)이었으며 925°C에서 4時間 成長시킨 試料는 約 53%(wt)이었다.

4. 熱膨脹

室溫에서 750°C까지 9-4'基礎유리의 熱膨脹을 測定한 結果는 Fig. 7 과 같다. 이 그림으로부터 計算한 9-4'基礎유리의 熱膨脹係數는 80×10⁻⁷cm/cm/°C(室溫~650°C)이었다. 이 熱膨脹曲線에서 變形溫度(Mg-point)는 696°C로 判定되었으며 이 溫度보다 50°C 높은 溫度를 核生成最適溫度로 본다^{16,17} 本 研究에서 判定한 核生成 最適溫度(750°C)와 잘 一致함을 알 수 있었다.

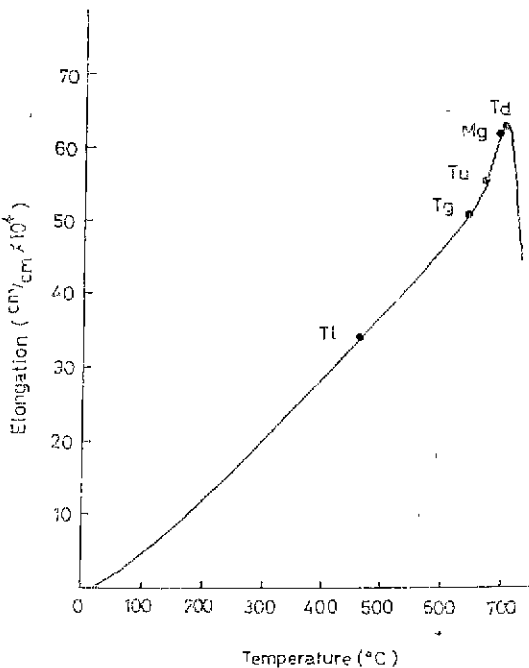


Fig. 7 Dilatometry of mother glass 9-4'.

IV. 考察

슬라그유리의 核生成 및 結晶成長을 研究하기 위하여 原料調合범위론 슬라그 57.14~65.71%, 矽砂 22.86~26.29%, MgO 0.80~8.00%, Na₂O 0.80~8.00%, TiO₂ 1.20~7.00% 및 크롬鐵鱗 1.20~7.00%로 하이 實驗한 結果 最適組成으로서는 슬라그 56.00%, 矽砂 28.00%, MgO 6.40%, Na₂O 1.60%, TiO₂ 5.60% 및 크롬鐵鱗 2.40%로 判定되어 이것으로부터 試片을 製造하여 本 研究의 대상으로 삼았다.

最適組成을 決定하는데 있어서는 試片을 製造할 때 그 調合熔融物의 均質性 및 成形能을 기준으로 하였으며 또한 製造한 試片에 대하여 核生成을 600~1,050°C 溫度범위에서 實施하고 875°C 이하의 試片들을 900°C에서 3時間동안 結晶成長시킨 다음 試片의 變形狀態, 內部組織 및 破壞性등을 肉眼 또는 感覺으로 判定하였다. 調合에 있어서 造核劑로 사용한 크롬鐵鱗이 2.8%를 초과할 경우에는 不混和現象을 나타내었는데 이것은 Davies⁶⁾의 研究結果와 거의 일치하는 값으로서 크롬鐵鱗의 溶解限界로 생각된다. 또한 熔融物을 成形할 때에 슬라그 100에 대하여 矽砂 40 이하에서는 溫度降下에 따라 粘性이 급격히 增加하는 short 性은 심하게 나타나 成形이 거의 불가능하였다. 그러나 矽砂를 50으로 增加하였을 때에는 short 性이 減少하여 成形能 이 향상되었으며, 融劑로서 添加한 MgO 및 Na₂O의 量을 增加하였을 때에도 역시 成形能은 향상되었다.

核生成條件을 究明하기 위하여 일차적으로 600~1,050°C의 溫度勾配實驗으로부터 700~800°C를 가능한 核生成溫度범위로 설정하여 維持時間을 2~12時間으로 변화시켜 造核實驗을 실시한 다음 900°C에서 3時間 結晶成長하여 結晶粒子의 크기 및 微小硬度를 측정하였다. 粒子의 크기는 5.6~11.3 μm로 변화하였으며 微小硬度는 726~793kg/mm² 사이로 나타났다(Table 6). Table 6에 의하면 750°C에서 造核시킨 試片이 가장 작은 粒子크기를 나타내었고 維持時間은 4~8時間의 경우가 가장 작은 粒子로 成長하였다. 또한 微小硬度는 모든 條件下에서 基礎유리의 값, 596kg/mm²보다 상당히 向上된 結果(max. 33%)를 나타내었으나 造核溫度 및 維持時間의 변화에 따른 微小硬度의 差는 그다지 크지 않았다. 그러나 일반적으로 725°C 및 750°C에서 造核處理한 試片이 비교적 높은 微小硬度를 보여 주었다. 또한 이들 試片에 대한 微組織을 走査電子顯微鏡으로 관찰하였는데(Fig. 3) 粒子의 크기와 微小硬度의 結果로부터 기대한 것과 같이 750°C, 6時間 造核處理한 試片이 가장 良好한 微組織을 보여 주었다.

結晶의 成長條件을 究明하기 위하여 等溫熱處理 및

勾配熱處理實驗方法을 채택하였는데 이것은 結晶成長 現象이 熱處理方法에 따라 變하기 때문에 두 方法을 比較하기 위해서였다. 750°C, 6時間 造核處理한 試片들을 等溫熱處理에 있어서는 850°C~950°C 사이에서 0.5~8.0時間동안 成長시켰으며 勾配熱處理에 있어서는 850~1,200°C에서 維持時間없이 成長시켰다. 이 結果 成長한 結晶粒子的 크기는 等溫熱處理에서는 5.7~6.8 μm 이었고 勾配熱處理에서는 5.7~6.5 μm 로 나타났다 또한 微小硬度는 前者의 경우 694~773kg/mm² 이었고 後者の 경우 701~777kg/mm² 이었다(Table 7 및 8). 이들 結果를 분석하면 等溫熱處理에 있어서는 900°C 및 925°C에서 각각 2 또는 4時間 成長處理한 試片이 가장 良好하였고 勾配熱處理에서는 975°C에서 處理한 것이 가장 良好하였다. 그리고 이들 試片에 대한 靱性強度를 比較하면 前者의 경우는 약 940kg/cm² 이었으며 後者の 경우는 약 1,050kg/cm² 이었다. 두 處理方法을 종합적으로 比較할 때 勾配熱處理方法이 더 좋은 結果를 나타내었다. 靱性強度 1,050kg/cm²의 값은 他研究者⁵⁾의 結果와 比較할 때 대체로 良好한 強度이었다.

結晶成長速度에 대한 考察을 하기 위하여 等溫熱處理方法에 의한 結晶粒子 크기를 維持時間에 따라 관찰하면 0.5時間 維持하였을 때(925°C) 6.1 μm 이었으며 1.0, 2.0, 4.0 및 8.0時間 維持하였을 때에 큰 差를 볼 수 없었는데 이와 같은 現象은 주어진 溫度에서 成長處理한 다음 急冷하지 않고 700°C로 維持한 爐에 試片을 옮겨서 徐冷한 때 基因하는 것으로 생각된다.

本 研究에서 對象으로 한 最適組成 9-4'의 核生成溫度 750°C와 等溫熱處理에 의한 結晶成長溫度 925°C는 他研究의 結果^{4,6,8)}와 比較할 때 組成差異는 있으나 대체로 근사한 溫度值이었으며 McMillan¹⁶⁾과 Löcsei¹⁷⁾가 제안한 熱膨脹曲線으로부터 最適核生成溫度를 추정하는 方法에 따라 측정한 變形溫度보다 50°C 높은 값을 취하였을 때는 本 實驗에서 決定한 核生成溫度와도 잘 일치하였다.

成長된 結晶은 X-線回折試驗으로 부터 diopside로 판명되었으며 結晶量을 定量하기 위하여 Field^{10,11)}의 方法을 이용하였는데 그 結果는 53%로 나타났다. 이 값은 측정한 slag-ceramics 試片의 密度 3.0 g/cm³ 및 基礎유리의 密度 2.8 g/cm³을 diopside의 理論密度 3.3 g/cm³과 對比하여 slag-ceramics의 氣孔率을 0.0으로 보고 計算하였을 때 잘 일치하는 것으로 나타났다. 또한 最適組成 9-4'의 化學組成으로부터 얻을 수 있는 理論上的 diopside 量과도 잘 일치하는 값이다.

本 研究에서는 주로 slag-ceramics의 工業化에 필요한

기초적 條件인 最適의 組成, 核生成溫度, 結晶成長溫度 및 熱處理方法등을 究明하는데에 일차적인 노력을 하였으며 核生成 및 結晶成長에 영향을 미치는 熔融도가나 侵蝕成分, 熔融유리의 均質化 및 粘度등과 結晶成長의 速度 및 核生成에 필요한 活性에너지등에 관한 계속적인 研究가 필요한 것으로 생각된다.

V. 結 論

高爐에서 副生되는 슬라그를 이용하여 slag-ceramics를 제조하는데 있어서 그 基礎條件이 되는 슬라그유리의 最適調合比, 最適核生成條件, 最適結晶成長條件, 成長結晶相 및 結晶量등을 究明하였으며 제조된 slag-ceramics의 試片에 대하여 여러가지 物性を 측정하였다. 얻어진 結果를 요약하면 다음과 같다.

(1) 가장 우수한 物性を 갖는 slag-ceramics의 原料調合百分比는 基本유리原料로서 슬라그 : 矽砂=56.0 : 28.0, 融劑로서 Na₂O : MgO=1.6 : 6.4 및 造核劑로서 TiO₂ : 크롬鐵酸=5.6 : 2.4 이었다.

(2) 結晶核의 生成條件은 微小硬度의 最大値(793kg/mm²)로 본다면 725°C에서 6時間 유지한 것이지만 電子顯微鏡으로 磨片을 觀察한 結果로는 750°C에서 6時間 유지한 것이 粒子的 크기가 작고(5.7 μm) 均一하여 가장 좋았다. 이 溫度는 熱膨脹曲線으로부터 測定한 變形溫度에 50°C를 加算한 溫度와 잘 일치하였다.

(3) 結晶의 成長條件은 勾配熱處理한 것에 있어서는 0.75°C/min의 速度로 975°C까지 加熱한 試片이 다른 溫度까지 加熱한 試片보다 微小硬度(777kg/mm²) 및 靱性強度(1,058kg/cm²)에 있어 가장 큰 값을 나타내었으나 等溫熱處理한 試片에 있어서는 925°C에서 4時間 유지한 試片의 物性(微小硬度 732kg/mm², 靱性強度 958kg/cm²)이 가장 좋았다.

(4) 제조한 slag-ceramics內에서 成長된 主鐵物은 diopside이었으며 그 含量은 化學組成上 最大値인 약 53%로 측정되었다.

(5) slag-ceramics의 熱膨脹係數는 85×10⁻⁷cm/cm/°C(常溫~700°C)로 측정되었다.

本 研究는 1977年度 文敎部의 政策研究課題의 研究費로 이루어졌으며 이에 謝意를 표한다.

References

1. G. W. Morey; "Devitrification of soda-lime-silica glasses", *J. Am. Cer. Soc.*, **13**(10), 683-713 (1930).
2. Howard R. Swift; "Some experiments on crystal growth and solution in glasses", **30** (6), 165-69 (1947).

3. S. D. Stooky; Corning glass works, U. S. pat. 2,920,971, Jan. 12 (1960).
4. S. Klemantaski, B. Kerrison; "Slagceram A new constructional materials", *Chem. Ind. Oct.*, 1745-53 (1966).
5. Stafford Scholes; "Glass ceramics in U. S. S. R." *Glass Ind.*, May, 14-32; Jun., 12-14; Jul., 12-13; Aug., 8-9; Sept., 8-30; Oct., 14~15 Nov., 20-21; Dec., 10-11 (1974).
6. M. W. Davies, B. Kerrison, W. E. Gross, M. J. Robson and D. F. Wichall; "Slagceram: A glass ceramic from blast furnace slag", *J. Iron and Steel Inst.*, Apr., 348-70 (1970).
7. Hazeldean G. S. F., Wichall D. F., "Effect of chemical composition on nucleation and crystallization of slag based glass ceramics," Brit. Steel Corp. (Open Rep.), CH/32/72 pp. 11 (1972).
8. S. R. Richards, A. T. Hart, P. G. Lanigan, F. W. Frazer; "Crystallization of glass ceramics from glasses based on blast furnace slag", *J. Austr. Cer. Soc.*, **12** [1], 7-12 (1976).
9. Kruchinin Yu. D., Kuzina T. V.; "Combined effect of chromic oxide and sulfur on the crystallization of iron containing slag glasses of pyroxene composition", *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Matr.*, **10** (5), 954-5 (1974).
10. S. M. Ohlberg, D. W. Strickler; "Determination of percent crystallinity of partly devitrified glass by x-ray diffraction", *J. Am. Cer. Soc.*, **45**(4), 170-71 (1962).
11. J. E. Field; "X-ray study of proportion of crystalline and amorphous components in stretched rubber", *J. Appl. Phys.*, **12** (1), 23-34 (1941).
12. Gerald B. Carrier; "Electron microscopic technique for determining the percent crystallinity of glass ceramics materials", *J. Am. Cer. Soc.*, **47** (8), 365-67 (1964).
13. D. E. Doherty, R. R. Leombruno; "Transmission electron microscopy of glass ceramics", *Ibid.*, **47** (8), 368-70 (1964).
14. Eric M. Hofer; "X-ray analysis of strain and crystallite size in glass-ceramics", *Ibid.*, **48** (8), 438-39 (1965).
15. P. E. Doherty, D. W. Lee, R. S. Davis; "Direct observation of the crystallization of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses containing TiO_2 ", *Ibid.*, **50** (2), 77~81 (1967).
16. P. W. McMillan; "Glass-ceramics", Academic Press. London, pp. 91~99 (1964).
17. B. Löcsei; "Molten silicate and their properties". Chemical Publishing Co. Inc., New York. pp. 66-66 (1970).
18. E. F. Osborn, R. C. Devries, K. H. Gee, H. M. Kraner; "Optimum composition of blast furnace slag as deduced from liquidus data for the quaternary system $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ", *Journal of metals*, 33-45, Jan. (1954).
19. E. T. Turkdogan, P. M. Bills; "A critical review of viscosity of $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ melts", *Am. Cer. Soc. Bull.*, **39** [11], 682-87 (1960).
20. J. E. Rapp, C. L. Babcock; "Rapid method for approximating viscosity-temperature data in the range 10^{12} to 10^{14} poises", *Ibid.*, **46** (8), 741-44 (1967).
21. J. S. Machin, D. L. Hanna; "Viscosity studies of system $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: I, 40% SiO_2 ", *J. Am. Cer. Soc.*, **28** [11], 310-16 (1945).
22. J. S. Machin, Tin Boo Yee; "Viscosity studies of system $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: II. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ", *Ibid.*, **31** (7), 200-04 (1948).
23. J. S. Machin, Tin Boo Yee, D. L. Hanna; "Viscosity studies of system $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: III, 35, 45 and 50% SiO_2 ", *Ibid.*, **35** (12), 322-25 (1952).
24. J. S. Machin, Tin Boo Yee; "Viscosity studies of system $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: IV, 60 and 65% SiO_2 ", *Ibid.*, **37** (4), 177-86 (1954).
25. E. H. Fontana; "A versatile parallel-plate viscometer for glass viscosity measurements to 1,000°C", *Am. Cer. Soc. Bull.*, **49** (6), 594-97 (1970).
26. H. E. Hagy; "Experimental evaluation of beam-bending methods of determining glass viscosities in the range 10^8 to 10^{15} poises", *J. Am. Cer. Soc.*, **46** (2), 93-97 (1963).