

不燒成 Ladle 用 耐火物에 關한 研究 —Sling mass의 特性을 中心으로—

朴金喆, 韓文熙
漢陽大學校, 無機材料工學科
(1978年 11月 12日 接受)

A Study on Unburned Refractory for Ladle —Especially for sling mass—

Keum-Churl Park, Mun-Hi Han
Department of Inorganic Material Engineering, Hanyang University
(Received 12 November 1978)

ABSTRACT

The Purpose of this study was to produce domestic stamping materials; sling mass which could be used as unburned refractory for iron melt ladle. Batch compositions were based on Belgian Ladelite; mineral compositions were composed of 84 wt% of quartz and 16 wt% of clay, and particle sizes were divided into 12 wt% of 1410/297 μm , 18wt% 297/149 μm , 20wt% of 149/74 μm , 11wt% 74/44 μm and 39wt% 44 μm under.

The effect of variable batch compositions were also investigated such as substitution of pyrophyllite or industrial grade alumina for quartz and of zircon for portion of quartz and clay, increase of clay and addition on sericite.

Samples were pressed at 100kg/cm² with 7.4wt% of water or 7.4wt% of 4 wt% PVA solution.

Dried and Fired properties of samples such as linear shrinkage, apparent porosity, modulus of rupture, refractorness and corrosion resistance to blast furnace slag were investigated.

The results are summarized as follows.

1. Dried samples are shrinked, but fired at 700-1400°C expanded. Samples fired at 700-1000°C and 1200-1400°C tended to expand with increasing of firing temperature, but fired at 1000-1200°C tended to shrink with increase of firing temperature.
2. Apparent porosity of samples fired at 700°C is increased, but fired at 1200-1400°C decreased with increasing of firing temperature.
3. Modulus of rupture of samples fired at 700°C is decreased, but fired at above 700°C increased with increase of firing temperature.
4. Dried samples with 7.4 wt% of 4 wt% PVA solution better improve modulus of rupture than with 7.4 wt% of water, but the firing strength of the samples fired at 700-1000°C is showed reversely.
5. In quartz-clay system, mineral phases of samples fired at above 1200°C are consisted of α -quartz, α -cristobalite and mullite. Respectively as firing temperature was rising up, Intensity of α -cristobalite and mullite is increased.
6. Quartz-Kibushi clay system, Kimcheon quartz (substitution of portion of industrial grade alumina for quartz) Hampyeong clay system and pyrophyllite-clay system are better in corrosion resistance to blast furnace slag

than burned pyrophyllite brick.

7. 84 wt% of pyrophyllite-16wt% of clay system is superior in modulus of rupture and corrosion resistance to blast furnace slag to 84 wt% of quartz-16 wt% of clay system.

I 緒 論

slinger machine에 의한 용탕, 용탕용 ladle의 內張施工 방법은 西獨, 日本等地에서 一般의인 方法으로 採用되고 있다. (1)~(11) 이 machine의 機構(9)(6)는 高速으로 迴轉하는 impeller의 遠心力을 利用하여 stamp材를 ladle과 中間들의 사이에 投射하여 充填成形토록 한것이다. slinger machine에 의한 施工 방법은 工期의 短縮, 築爐工의 減縮, 爐材費의 切下, 그리고 mortar를 使用하지 않는 一體構造等의 長點이 있는 것으로 알려져 있다. (1)(2)

本 研究는 國內 粗鋼生産量의 急增과 國際 競爭力強化 趨勢를 勘案할때 slinger 工法의 採擇은 考慮할만하다고 보고 이 工法에 使用되는 stamp材 卽 sling mass를 國內原料로 開發하기 爲한 것이다.

sling mass로는 silica sand系, Zircon系, 高 Alumina系 및 이들의 混合系 등이 開發되고 있으나(1)(3)(8)~(10) 本 研究에서는 silica Sand系를 主對象으로 하되 Belgium 産 Ladelite의 鑛物組成과 粒度를 基本으로 하고 이를 他 鑛物과 代置한 效果도 追究하였다.

또한 sling mass는 ladle에 內張되어 熔湯이 注入되면 mass層에는 溫度不均配가 생기고 溶湯의 壓力과 浸蝕을 받게되므로 各 溫度에서의 線變化率, 絶보기氣孔率 및 격인 強度를 測定하는 한편 高溫에서의 鑛物相, 耐蝕性 및 耐火度를 追究하여 sling mass로서의 基本資料를 얻었다.

II. 實驗方法

2-1. 使用原料

slinger machine으로 施工된 silica sand系 stamp材는 Belgium産 Ladelite 또는 이와 類似한 것이며 Ladelite의 組成과 粒度(1)는 Table-1과 같다. 따라서 本 研究에서는 silica sand系 mass의 鑛物組成과 粒度를 Table1과 같은 Ladelite를 基準으로 하였으며 使用한 原料의 特性은 Table-2와 같다.

2-2. 原料의 調整

Table 1에서 Ladelite의 主鑛物은 α-quartz와 Kaolin이고 粒度는 1410μ 以下 이나 粘土鑛物은 그중 44μ 以下の 粒子中에 包含된 것으로 보고 粘土類는 44μ 以下로 濕式篩分했다. 그리고 珪石 및 代置鑛物의 一部는 Table3~4와 같이 Ladelite의 構成粒度中 粘土占有分을 뺀 나머지의 粒度分布에 맞게 調整하였으며 各 原料의 44μ 以下の 粒度分布은 Fig.1과 같다.

2-3. 試片의 製造

slinger 工法에서 成形壓은 100kg/cm² 程度에 該當하며 mass의 水分은 約 8wt%가 좋다하브르(1) Table3~5와 같은 詢合物은 金屬틀에서 100kg/cm²의 成形壓으로 試片을 製造하였다. 試片의 치수 및 形狀은 乾燥, 燒成, 性狀究明用은 1×10×0.9cm인 棒狀이고, 浸蝕試驗用은 1×4cmφ의 圓盤形이다.

Table3~4의 Sample No에서 S, D, K는 各各 新北, 道岩, 金泉産珪石을 가리키며 Py, S, A, H, M, Z는 各

Table 1. Particle Size Distribution and Composition of Ladelite

Particle Distribution		Chemical Composition		Mineral Composition	
Size (μ)	%	Component	%	Component	%
1420~297	12	Ig. loss	1.92	Quartz	84
297~149	18	SiO ₂	88.61	Kaolin	16
149~74	20	Fe ₂ O ₃	1.38		
74~44	11	Al ₂ O ₃	6.61		
44~2	16	TiO ₂	0.60		
2~	23	CaO	0.85		
		MgO	0.12		
		K ₂ O+Na ₂ O	0.34		

Table 2. Chemical Composition of Raw Materials

Composition Material	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O+ Na ₂ O	Mineral
Quartz (Shinbook)	0.32	96.52	0.95	0.45	0.30	0.10	1.41	α-Quartz
Quartz (Doam)	1.65	89.40	4.77	0.53	0.33	0.12	3.20	α-Quartz, Muscovite
Quartz (kimcheun)	0.19	99.40	0.34	0.27	tr	tr	tr	α-Quartz
Clay (Hampyeong)	0.98	67.88	20.48	2.26	1.50	0.47	6.43	α-Quartz, Albite
Clay (Japan)	11.30	46.55	36.60	2.22	0.42	0.10	2.81	Kaolinite
Pyrophyllite (Henam)	3.91	74.74	14.65	1.19	0.21	5.01	—	Pyrophyllite, α-Quartz
Sericite(Walseung)	4.02	45.01	38.50	1.03	0.12	10.07	—	Sericite
Alumina for technical grade	—	—	98.00	—	—	—	—	Corundum
Blast furnace slag	1.50	31.60	17.30	1.30	41.80 ZrO ₂	5.8	—	
Zircon	0.08	33.52	0.50	tr	65.15	—	—	Zircon, Orthosilicate

Table 3. Batch Composition of the Samples

Composition Sample No.	Quartz		Pyrophyllite		Clay		Binder	
	Shin- book	Doam	Kim- cheun	Henam	Hampyeong	Japan	Water 4wt%	PVA
	1410/297μ	12	1410/297μ	12	-44μ	100		
	297/149μ	18	297/149μ	18				
	149/74μ	20	149/74μ	20				
	74/44μ	11	74/44μ	11				
	-44 μ	23	-44μ	23				
S H W	84	—	—	—	16	—	7.4	—
S H P	84	—	—	—	16	—	—	7.4
S M W	84	—	—	—	—	16	7.4	—
S M P	84	—	—	—	—	16	—	7.4
D H W	—	84	—	—	16	—	7.4	—
D H P	—	84	—	—	16	—	—	7.4
D M W	—	84	—	—	—	16	7.4	—
D M P	—	84	—	—	—	16	—	7.4
K H W	—	—	84	—	16	—	7.4	—
K H P	—	—	84	—	16	—	—	7.4
K M W	—	—	84	—	—	16	7.4	—
K M P	—	—	84	—	—	16	—	7.4
K HPy W	—	—	56	28	16	—	7.4	—
Py H W	—	—	—	84	16	—	7.4	—
Pc H W	—	—	—	*84	16	—	12.0	—

*Particle Size

7/48mesh-62.3% 48/115mesh-10.8%

115/200mesh-2.05% 200/325mesh-12.5% -325mesh-12.35%

Table 4. Batch Composition of the Samples

Composition Sample No	Quartz	Alumina	Zircon	Clay	Sericite	Water 4wt% PVA
	1410/297 μ 12 297/149 μ 18 149/74 μ 20 74/44 μ 11 -44 μ 23	-44 μ 100	-44 μ 100	-44 μ 100	-44 μ 100	
	Kim cheun	Technical		Hampyeong	Walseung	
K-H ₁ -W	82	—	—	18	—	7.4 —
K-H ₂ -W	80	—	—	20	—	7.4 —
K-H ₃ -W	78	—	—	22	—	7.4 —
K-HS ₁ -W	84	—	—	16	0.1	7.4 —
K-HS ₂ -W	84	—	—	16	0.5	7.4 —
K-HS ₃ -W	84	—	—	16	1	7.4 —
K-HS ₄ -W	84	—	—	16	5	7.4 —
K-HA-W	61	23	—	16	—	7.4 —
K-Z-P	61	—	39	—	—	— 7.4

Table 5. Batch Composition of the Samples.

Component Sample No	Quartz	Clay	Water
	Kimcheun	Hampyeong	
K ₁ HW	1410/210 μ 46.2	-44 μ 16	7.4
	210/125 μ 4.2		
	-125 μ 33.6		
K ₂ HW	1410/210 μ 42.0	-44 μ 16	7.4
	177/88 μ 8.4		
	-88 μ 33.6		
K ₃ HW	1410/177 μ 42.0	-44 μ 16	7.4
	177/74 μ 12.6		
	-74 μ 29.4		

各海南鱗石, 月城網張石, 工業用 alumina, 威平粘土, 木節粘土, Zircon을 表示한다. 또한 W는 물, P는 4wt% PVA 水溶液, Pc는 3mm 以下の 粒度인 海南鱗石이다. Sample No PcHW의 成形壓탄은 300kg/cm²이다. 그리고 Table 5에서 K₁HW, K₂HW, K₃HW는 各같이 金泉珪石 84wt%—威平粘土 16wt%—물 7.4wt%系 mass 인데 K₁은 Fig. 2와 같이 金泉珪石만을 試料로하여 測定한 比容積이 0.50cm³/g인 粒度配合 12/65mesh 55wt%—65/115mesh 5wt%—115mesh through 40wt% 되게 粉 粒度를 調整한 金泉珪石을 가리킨다. 그리고 K₂, K₃는 各各 12/80mesh 50wt%—80/170mesh 10wt%—170mesh through 40wt% (比容積 0.50cm³/g), 12/80mesh 50wt%—80/200mesh 15wt%—200mesh through 35wt% (比容積 0.51cm³/g)에 該當하게 粒度를 調整한 金泉珪石이다.

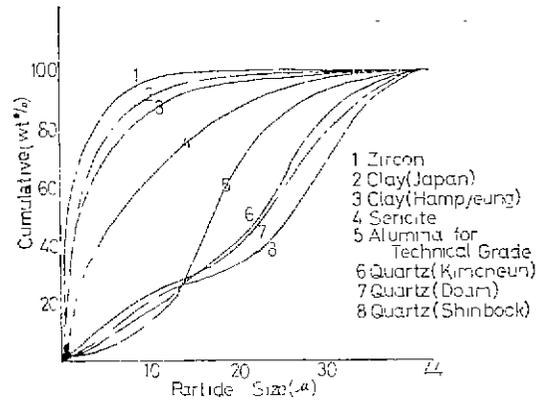


Fig. 1 Particle Size distribution of the raw materials (-325 mesh)

이때 比容積은 Westman⁽¹²⁾이 使用한 形式의 裝置에서 測定하였으며 Fig. 2의 左側斜線 近方의 O標로 表示된 것은 Ladelite의 粒度에 該當하며 比容積은 0.55cm³/g 이다.

2-4. 乾燥 및 燒成性狀

試片의 乾燥性狀 測定은 110±5°C의 電氣乾燥器에서 恒溫이 되게 乾燥한 試片을 對象으로 하였다. 또한 燒成性狀究明에는 700°C, 1000°C, 1200°C, 1400°C에서 各各 2時間 維持시킨 試片을 使用하였으며 燒成爐는 Siliconit를 發熱體로한 電氣爐이다.

試片의 겉보기氣孔率 測定은 KSL 3114에 따르되 使用液體는 煤代身 燈油(比重 0.8)를 使用하고 물로 換

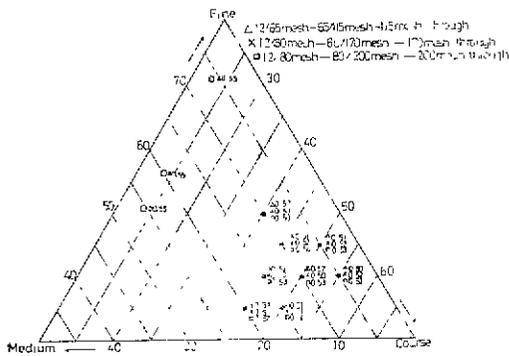


Fig. 2 Bulk specific volume of particles according to the size distribution.

算하였다. 線變化率測定에는 1/10mm까지 읽을수있는 Caliper를 使用하였으며, 絞り強度는 三軸型試驗機로 測定하였다.

2-5. 浸蝕性狀 및 耐火度

浸蝕試驗은 1400°C에서 2時間 燒成한 圓盤形試片의 中央部에 Table 2와 같은 組成의 高爐 slag 0.9g을 0.5 × 1cmφ로 成形하여 놓고 1400°C에서 30分間 維持시킨 後 試片을 半切하여 浸蝕斷面을 調査하였다. 耐火度는 K.S.L. 3113에 따라서 測定하였다.

2-6. 組成發明

原料와 燒成試片의 鑛物相은 X線回析分析으로 判斷 하였으며 이미 使用한 X-ray target는 CuKα이다. 化學 組成은 K.S.L. 3120에 따라서 分析하였다.

III. 實驗結果 및 考察

3-1. 乾燥特性

乾燥試片의 線變化率, 겉보기 氣孔率, 및 絞り 強度 測定値는 Fig. 4a~4b, Fig. 5a~5b, 및 Fig. 3과 같으며 이 結果로부터 다음과 같은 事實을 確認할수 있다.

1). 線變化率

試片은 Fig. 4a~4b와 같이 乾燥됨에 따라서 若干 收縮하며 燒成蠟石벽돌 素地는 0.42%로 第一크고 Ladelite와 비슷한 粒度로 된 sling mass 素地는 0.02~0.21%이다.

2). 겉보기 氣孔率

乾燥試片의 겉보기 氣孔率은 Fig. 5a~5b와 같이 Ladelite와 비슷한 粒度分布인 sling mass 素地는 19.06~34.97%이며, 燒成蠟石벽돌 素地는 17.4%로 가장 작은 값을 나타내고 있다. 그리고 Ladelite를 基準으로한 珪石-粘土系 素地의 氣孔率은 25.90~26.85%인데 比해서 Fig. 2와 같이 Ladelite의 比容積(0.55cm³/g)보다 작

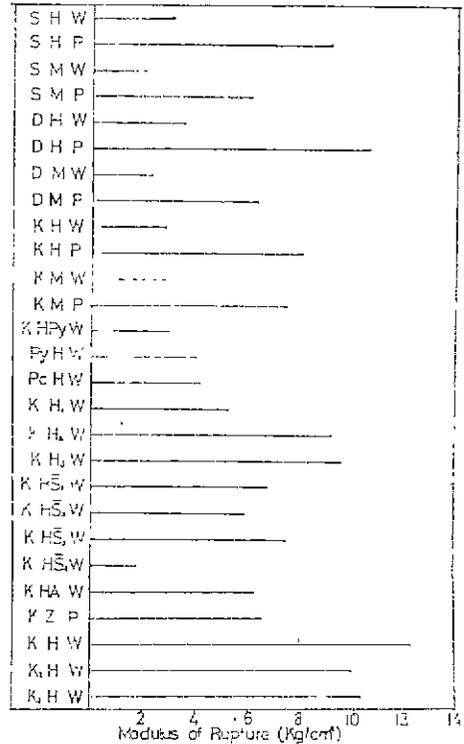


Fig. 3 Modulus of rupture of the dried samples

게 粒度를 調整한 試片은 19.06~21.20%로 減少되고 있다. 또한 珪石-粘土系에서 珪石의 一部를 工業用 alumina로 置換한 것과, 粘土含量과 珪石의 一部를 zircon으로 代換한 系는 겉보기 氣孔率이 33.95%, 34.97%로 높은 값을 나타내고 있다.

3). 絞り強度

試片의 絞り 強度는 Fig. 3과 같이 Ladelite와 비슷한 粒度로 調整한 素地는 1.59~12.23kg/cm²의 값을 나타내고 있으며, 燒成蠟石벽돌 素地의 값은 4.09kg/cm²이다. 그리고 珪石-粘土系 素地에서 같은 珪石-泥和液系는 威平粘土를 使用한것이 木節粘土를 使用한것보다 強度가 크며, 威平粘土量이 增加할수록 또 1% 示荷의 蠟雲母를 添加하거나 密充填充度配合의 珪石-粘土系 素地일때 強度는 改善되고 있다. 그리고 같은 珪石-粘土系에서는 泥和液으로 물보다 PVA 水溶液을 加한 것이 乾燥強度 增加에 效果가 있다. 이와같은 試片의 乾燥性狀中 珪石-粘土系에서 威平粘土가 木節粘土보다 絞り強度가 큰 理由는 粒度, 겉보기 氣孔率이 거의 같으므로 威平粘土와 木節粘土의 鑛物相의 種類와 吸着 ion等に 따른 粒子間의 界面引力差 때문이라고 생

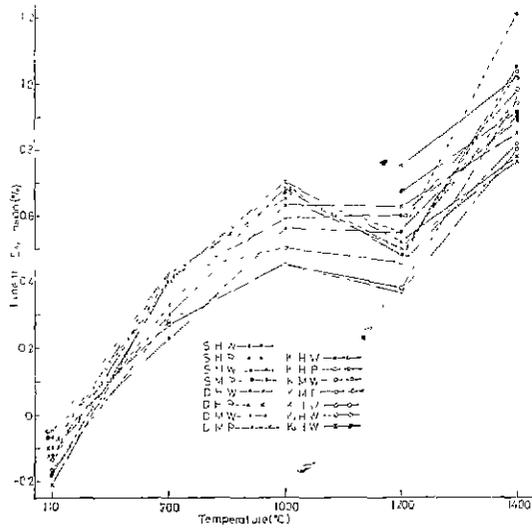


Fig. 4-a Linear expansion of the samples according to drying and firing temperature.

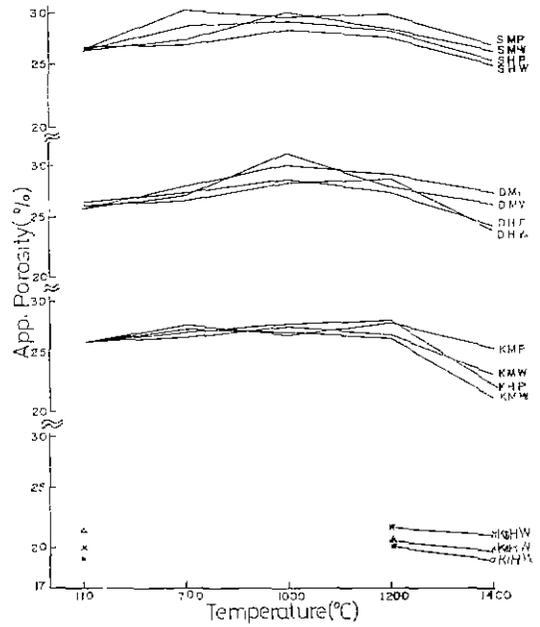


Fig. 5-a Apparent porosity of the samples according to drying and firing temperature

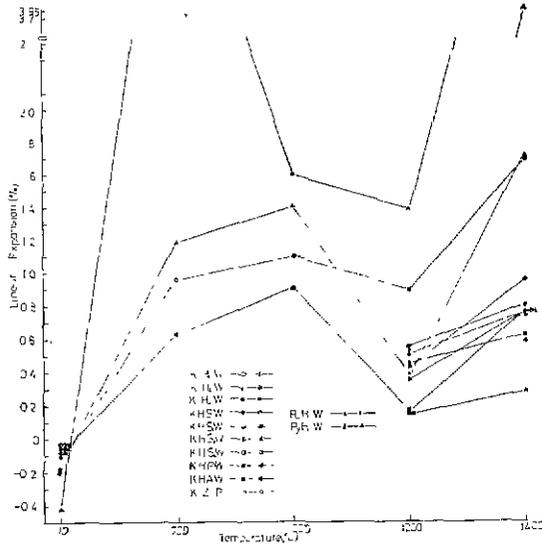


Fig. 4-b Linear expansion of the samples according to drying and firing temperature.

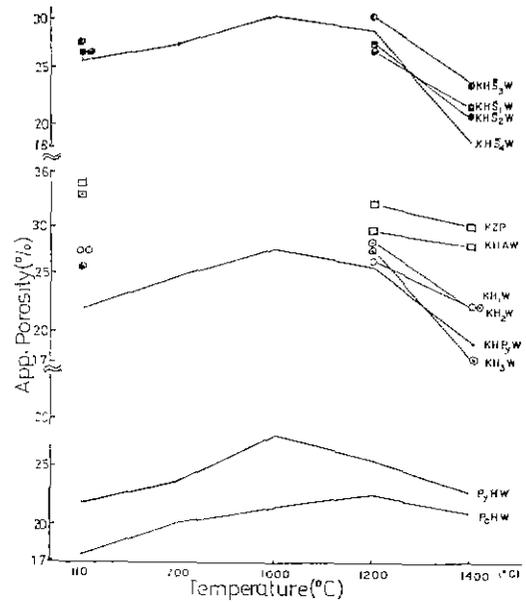


Fig. 5-b Apparent porosity porosity of the samples according to drying and firing temperature.

작된다⁽¹³⁾. 또한 같은 珪石-粘土系에서는 絹雲母를 添加한 것이, 그리고 같은 珪石에서는 粘土를 增量한 것이 격임 強度가 큰 理由는 粒度分布에 多少間差가 있지만, 결보기 氣孔率은 오히려 增加하는 傾向이 있는 것으로 미루어 粒子的 充填狀態보다는 粘土와 絹雲母 등 微粒部分의 礦物組成과 그들, 粒子界面의 引力⁽¹³⁾에

因 때문이라고 보아진다. 그리고 같은 珪石-粘土系에서 珪石의 粒度調整으로 充填度를 좋게하므로써 強度가 커지는 理由는 결보기 氣孔率이 작아지고 있으므로 粒子間의 接觸하는 點 또는 面의 增加가 主要原因이라고 생각되며 PVA 水溶液이 물보다 強度를 增加시킨 것은 PVA의 接着力때문이라고 보아진다.

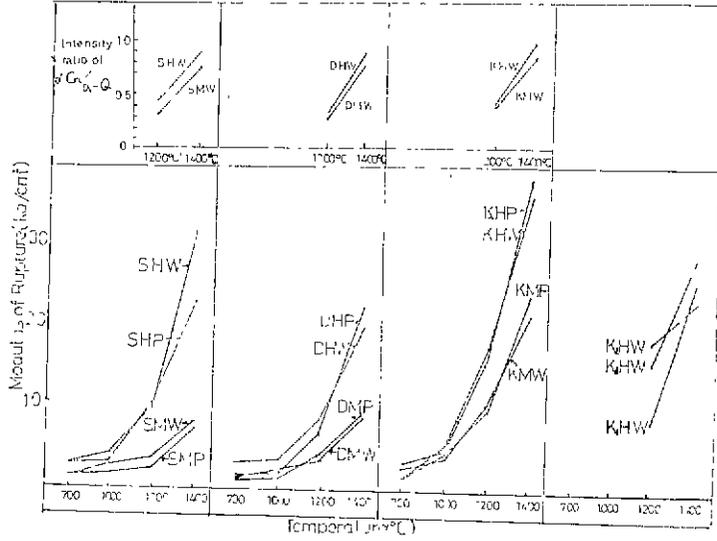


Fig. 6-a Modulus of rupture and intensity ratio of α -cristobalite to α -quartz of the samples according to firing-temperature($^{\circ}$ C)

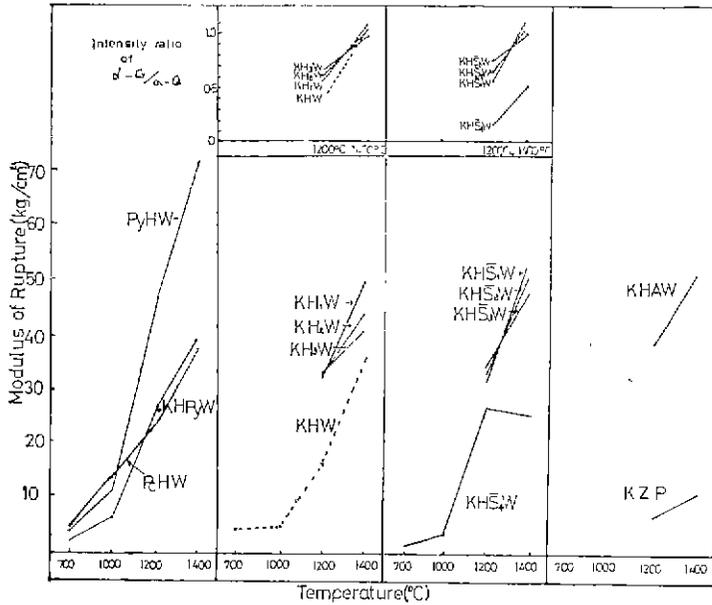


Fig. 6-b Modulus of rupture and intensity ratio of α -cristobalite to α -quartz of the samples according to firing temperature.

3-2. 燒成特性

試片의 700~1400°C에서의 線變化率, 겉보기 氣孔率 및 적임 強度는 Fig. 4a~4b, Fig. 5a~5b 및 Fig. 6a~6b와 같다

1). 燒成 線變化率

試片의 燒成 線變化率은 Fig. 4a~4b와 같으며 試片은 700~1400°C인 溫度範圍에서는 다같이 燒成 線變化率이 (+)값 卽 乾燥試片을 基準으로 하면 膨脹現象을 보이고 있다. 그리고 燒成 蠟石벽돌 素地를 除外하고는, 700~1000°C에서는 溫度가 上昇함에 따라서 燒成 膨脹率이 커지고 있으나 1000~1200°C 間에서는 溫度의 上昇에 따라서 膨脹率이 減少되었다가 1200~1400°C 間에서는 다시 溫度가 上昇함에 따라서 커지고 있다. 그러나 燒成 蠟石벽돌 素地인 PcHW는 700~1200°C 間에서 溫度가 上昇함에 따라 燒成 膨脹率은 減少되고 있으며 sling mass 보다는 膨脹率의 값이 크게 나타나고 있다.

2). 겉보기 氣孔率

겉보기 氣孔率은 Fig. 5a~5b와 같이 珪石-粘土系, 蠟石-粘土系는 700°C로 燒成함에 따라서 다같이 겉보기 氣孔率이 乾燥試片보다 增加하고 있으나, 700~1200°C에서는 規則性이 없고 1200~1400°C 間에서는 또한 다같이 溫度가 上昇함에 따라서 겉보기 氣孔率이 減少하는 傾向을 나타내고 있다. 그리고 Ladelite 보다 比容積이 작게 粒度配合한 金泉珪石-威平粘土系 mass (K₁HW, K₂HW, K₃HW)도 1200~1400°C에서 溫度가 上昇함에 따라서 氣孔率이 減少하는 傾向을 나타내고 있다.

3). 적임 強度

試片의 燒成溫度에 따른 적임 強度의 變化를 圖示하던 Fig. 6a~6b와 같다. Fig. 3과 Fig. 6a~6b에서 보던, 시편은 다같이 700°C에서의 적임 強度가 乾燥試片때 값보다 낮아지고 있으며 珪石-粘土系에서 PVA 水溶液을 使用한것의 적임 強度는 같은 系의 물만을 使用한것보다 오히려 작은값을 나타내고 있다. 그러나 燒成溫度가 1000°C 以上으로 높아짐에 따라서 적임 強度는 커지고 있으나 1000°C에서도 PVA 水溶液을 使用한것은, 물만을 使用한 것보다 強度가 작다. 또한 珪石-粘土系에서는 木節粘土보다 威平粘土를 使用한것이, 또 金泉珪石-威平粘土系에서는 威平粘土를 많이 加한 것과, 0.1~1.0%의 絹雲母를 添加한 것이 같은 溫度에서 燒成強度가 크며, 같은 粘土를 使用하였을때는 '金泉珪石이 큰強度를 나타내고 있다. 또한 金泉珪石의 一部 또는 全部를 海南蠟石으로 代置한것과 珪石 一部

를 工業用 alumina로 代置한 것도 高溫強度를 改善시키고 있다.

4). 鑛物相 變化

試片의 燒成溫度에 따른 鑛物相이 變化는 Fig. 7a~7c와 같다.

珪石-粘土系는 Fig. 7a에서의 같이, 모두 1000°C까지는 α-quartz의 回折特性단이 뚜렷하고, α-Cristobalite의 回折 peak는 確認하기 어렵다. 그러나 1200°C 부터는 α-cristobalite의 回折 peak가 뚜렷하며 燒成溫度가 上昇함에 따라서 그 回折強度는 커지고 있으며, 溫度 上昇에 따른 α-cristobalite의 主 peak (d=4.05Å) 對 α-quartz의 主 peak (d=3.343Å)의 높이比는 Fig. 6-a의 上段에 圖示한것과 같다. 또한 1200°C 以上에서는 mullite의 回折 peak가 確認되고 있다.

Fig. 7-b에서 金泉珪石-威平粘土系에서 珪石의 一部 또는 全部를 pyrophyllite質 蠟石으로 代置한것은 1200°C에서 α-quartz, α-cristobalite 및 mullite의 回折 peak

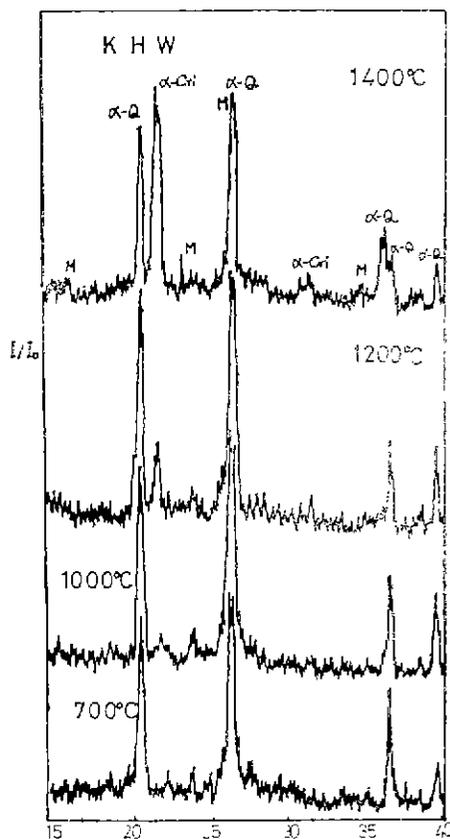


Fig. 7-a Transformation of quartz according to firing temperature

가 確認된다. 그러나 1400°C로 燒成하면 α -quartz의 回折 peak의 높이는 減少되고 α -cristobalite와 mullite의 回折 peak가 커지고 있다. 그리고 珪石-粘土系에서 0.1~1.0%의 Sericite를 添加한 것과 粘土를 增量한 것은 1200°C에서의 α -cristobalite의 peak 높이 對 α -quartz의 peak 높이比는 添加하지 않은 것 보다 크다.

Fig. 7-C에서 金泉珪石-威平粘土系에서 珪石의 一部를 工業用 alumina로 代置한 것은 1200°C 以上에서 α -quartz, α -cristobalite, corundum 및 mullite의 回折 peak가 確認되며, 金泉珪石-zircon系에서는 α -quartz, α -cristobalite, zircon의 回折 peak가 確認된다.

이와같은 結果로 미루어 다음과 같은 事實을 指摘할 수가 있다.

試片을 700°C에서 加熱하면 乾燥메보다는 膨脹하고 겔보기 氣孔率은 增加하며 격임 強度는 減少되는데 이는 石英이 α - β 轉移와 蠟石의 膨脹에 따른 粒子的 配

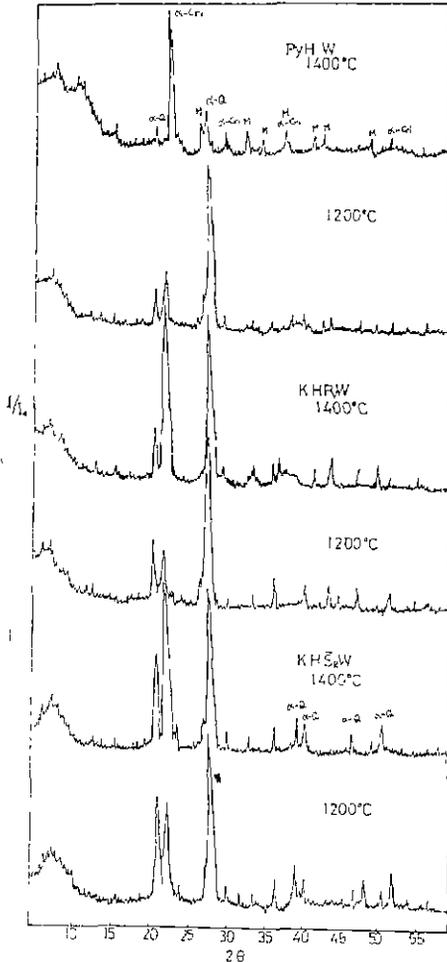


Fig. 7-b X-Ray diffraction patterns of the samples

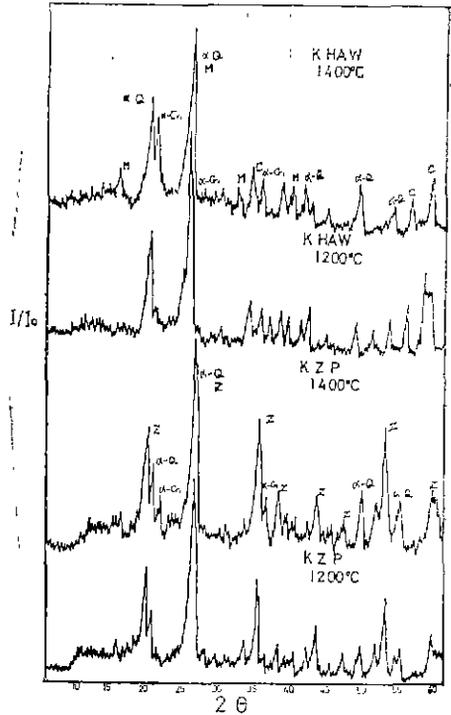


Fig 7-c X-Ray diffraction patterns of the samples

列狀態變化가 主된 原因이라고 생각된다. 그리고 珪石-粘土系에서 PVA 水溶液을 使用한 것이 물만을 使用한 것보다 700°C에서 強度가 低下되고 氣孔率이 增加된 것은 PVA의 燒成으로 發生한 gas가 粒子間의 結合, 配列에 役割하였다고 보아진다.

또한 700~1000°C間의 膨脹性은 石英의 轉移와 蠟石의 膨脹性에 따른 粒子配列의 變化가 主原因인 것으로 생각할 수 있다. 그리고 1000~1200°C에서의 膨脹率減少傾向은 X線回折 結果로 보아서는 α -quartz의 一部가 보다 低比重인 α -cristobalite로 轉移되지만 同時에 mullite도 生成되며 그만큼 系의 燒結反應이 進行되었다는 根據도 되므로 高溫反應의 結果라고 보아진다. 1200~1400°C의 膨脹率 增加는 보다 많은 量의 α -cristobalite가 生成되고 그로인한 比容積變化가 가장 큰 原因이 되지 않는가 생각된다.

그러나 700~1200°C에서의 이와같은 膨脹率變化와 겔보기 氣孔率變化의 不規則性關係에도 不拘하고 격임 強度는 溫度의 上昇에 따라서 커진 것으로 보아 이 溫度領域에서는 前述한 粒子들의 比容積이나 配列狀態變化 보다는 燒結反應의 進行도가 보다 強度에 큰 影響을 미친다고 보아진다. 그리고 이 溫度領域에서 겔보

기 氣孔率을 支配하는 粒子的 配列은 珪石의 轉移, 粘土의 高溫反應外에 이들의 燒結反應의 進行差異等으로 複雜한 樣相을 나타낸 것으로 思料된다.

1200~1400°C에서는 겉보기 氣孔率은 減少되고 격임 強度는 增加하는 傾向이 나타나고 있으므로 粒子配列의 安定化와 더불어 燒結이 進行되어 組織의 緻密化가 이루어진 것으로 보아진다. 또한 珪石-粘土系에서 珪石을 蠟石으로 代置한 것이 強度增加에 効果가 큰 理由는 pyrophyllite 質蠟石의 燒結性이 좋은 點이 主原因 이라고 생각된다. 珪石-粘土系에서 sericite를 添加한 것과 粘土量을 增加한 것이 強度가 增加한 것은 sericite와 粘土가 보다 系의 燒結作用에 役割하였기 때문 이라고 보아진다.

5). 耐蝕性

高爐 slag가 試片을 浸蝕시키는 樣相은 Fig. 8 a의 例와 같고 溶解部分과 浸潤部分을 合한 面積은 Fig. 8 b와 같다.

여기서 보면 珪石-粘土系에서 粘土로서 木節粘土를 使用하면 威平粘土를 使用한것보다 浸蝕面積이 작아지고 있다. 또한 金泉珪石-威平粘土系에서는 珪石의 一部를 工業用 alumina로 代置한 것과, 珪石을 蠟石으로 完全히 代置한 것은, 耐蝕性이 改善되고 있으며 特히 蠟石-粘土系는 耐蝕性이 顯著하다. 珪石-粘土系에서 粘土量의 增加와 絹雲母의 添加는 耐蝕性을 若干改善한것 같이 보이나, 絹雲母 添加量이 過多하면(5%) 오히려 나빠지고 있다. 燒成蠟石벽돌의 耐蝕성과 比較하면 珪石-木節粘土系, 金泉珪石(一部工業用 alumina 代置)-威平粘土系, 蠟石-粘土系가 그 보다 耐蝕性이 좋다.

이와같은 事實中 比較的 뚜렷하게 나타난 것으로 珪石-粘土系에서 粘土로 威平粘土를 使用한 것보다 木

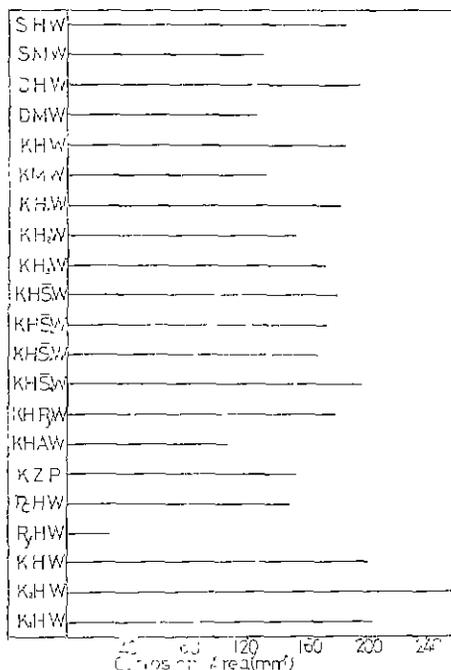


Fig. 8-b Corrosion area of the samples.

節粘土를 使用한 것이 耐蝕性이 좋고 또 珪石의 微粒部를 工業用 alumina로 代置한 것이 좋은 理由는 그 化學組成으로 미루어 微粒部分이 高 alumina質 SiO₂-Al₂O₃系로 되었기 때문이라고 보아진다.

6). 耐火度

試片의 耐火度는 Table 6와 같이 基本成分系는 SK27~36이다.

Table 6. Refractoriness of the Samples

Sample No.	Refractoriness (s. k)
S H W	30
S M W	29
D H W	31
D M W	31
K H W	30
K M W	29
K HPy W	27
K H ₅ W	29
K HA W	32
K Z P	36 ⁺
Py H W	28

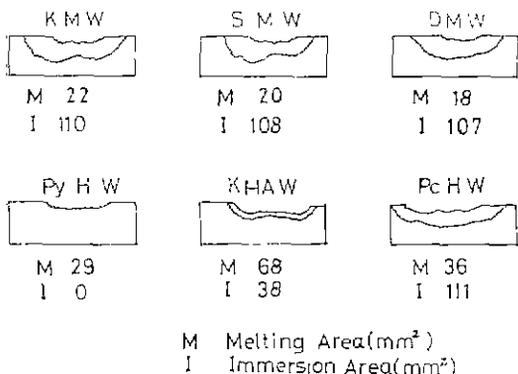


Fig. 8-a Corrosion figure of the samples.

IV. 結 論

珪石 84wt%—粘土 16wt%系와, 珪石의 一部를 蠟石 또는 工業用 alumina로 置換한系 絹雲母添加系, 蠟石—粘土系 및 珪石—zircon系 sling mass用 素地를 7.4 wt%의 물 또는 4wt% PVA 水溶液으로 100kg/cm²의 壓力下에서 成形한 試片의 特性研究에서 얻어진 結果는 다음과 같다.

- 1) 乾燥試片은 若干 收縮되지만, 700~1400°C로 燒成한것은 乾燥試片 보다 膨脹되었다. 700~1000°C, 1200~1400°C 間에서는 溫度가 上昇함에 따라 膨脹하나, 1000~1200°C에서는 溫度가 上昇하면 收縮하는 傾向이 있다.
- 2) 걸보기 氣孔率은 700°C로 加熱하면 增加하고 1200~1400°C에서는 減少한다.
- 3) 韌性 強度는 700°C로 加熱하므로써 오히려 減少되지만 700°C 以上에서는 溫度의 上昇에 따라서 增加하는 傾向이 있다.
- 4) 4wt%-PVA 水溶液을 使用한것의 乾燥強度는 물만 使用한것 보다 크나, 700~1000°C에서의 燒成強度는 오히려 좋지않다.
- 5) 珪石—粘土系는 1200°C 以上の 燒成溫度에서 α -quartz, α -cristobalite, mullite가 主鑛物이며 溫度가 높아질수록 α -cristobalite와 mullite 生成量이 많아진다.
- 6) 耐蝕性은 珪石—木節粘土系, 金泉珪石 (一部 工業用 alumina로 代置)—咸平粘土系, 蠟石—粘土系가 燒成蠟石벽돌보다 좋다.
- 7) 強度와 耐蝕性으로 볼때 珪石 84wt%—粘土 16wt%系 보다 蠟石 84wt%—粘土 16wt%系가 좋다.

參 考 文 獻

- 1) M. Kimura, H. Kyoda, Y. Namba "On Quality Characteristics of Belgian Ladelite and Change in It's Properties Observed after Service" *Refractories*, Japan 158. 23 p. 127~129 (1971)

- 2) 大庭 宏, 若林 明等 "Slinger 施工" 耐火物工學의 展開 日本 耐火物技術協會, p. 356 (1977)
- 3) M. Tate "Operating Result of Ladle Lining by slinger Process" *Refractories*, Japan 203. 26 p. 515~524(1974)
- 4) T. Fujita, K. Fujii "Ladle Lining by Slinger Machine" *Refractories*, Japan 203. 26 p. 525~529 (1974)
- 5) N. Nameishi, H. Yoshino "On Monolithic Ladle Lining" *Refractories*, Japan 203. 26 p. 530~534 (1974)
- 6) K. Hiragushi, H. Fukuoka, H. Yaoi "Analysis of Slinging Sand Behavior by High Speed Camera" *Refractories*, Japan 203. 26 p. 534~540. (1974)
- 7) T. Ohnishi, T. Haraguchi, H. Sugawara "Operating Result of Slinger Process in Ladle Lining" *Refractories*, Japan 203. 26 p. 540~543 (1974)
- 8) K. Furumi, K. Semba; T. Shintani, S. Hara "Some Consideration on Silica Zircon Mass—especially in Corrosion and Crack Appearance" *Refractories*, Japan 203. 26 p. 543~545 (1974)
- 9) T. Hayashi, H. Kyouden, Y. Nonba "Slinger Process for Ladle Lining VII. Test Result of High Refractoriness Sling Masses" *Refractories*, Japan 203. 26 p. 566~572 (1974)
- 10) K. Misaki, H. Yamaura "Sling Masses of Pouring Ladle" *Refractories*, Japan 218. 28 p. 124~125 (1976)
- 11) T. Ohtani, T. Miwa "Report of the Sling Mixes and Lining Method for the Ladle" *Refractories*, Japan 218. 28 p. 117~123 (1976)
- 12) Westman, A. E. R. and Hugill "The Packing of Particles" *J. Am Ceram. Soc* 13. 767 (1930)
- 13) Norton. F. H "Dry Strength" Element of Ceramics Addison-Wesely Pub Co. In C America p. 112~114 (1957)