

카올린-磷酸鹽-물系의 低溫 特性에 關한 研究

朴 金 詮, 朴 根 達
漢陽大學校 無機材料 工學科
(1981年 9月 3日 接受)

A Study on Low Temperature Properties of Kaolin-Phosphate-Water Systems

Keum-Churi Park and Keum-Won Park
Dept. of Inorganic Materials Eng. Hanyang Univ.
(Received Sept. 3, 1981)

ABSTRACT

This study deals with the low temperature (25°C - 600°C) properties of Kaolin-Phosphate-water systems. Phosphoric acid, mono aluminum phosphate, mono ammonium phosphate, the mixture of phosphoric acid and mono aluminum phosphate, and the mixture of phosphoric acid and mono ammonium phosphate were used to characterize the M.O.R. of the systems with to quantity of phosphates, curing time, and firing temperature. Firing shrinkage, viscosity, surface tension, DTA, TGA, and X-ray diffraction patterns were also measured in order to investigate the factors of strengthening.

The results of this study were summarized as follows:

1. The M.O.R. of kaolin-phosphate systems were stronger than that of Kaolin-water system at room temperature or low temperature (25°C - 600°C). Though it was increased according to the longer curing time, the higher temperature, and the more addition of phosphate, the M.O.R. were decreased in the case of 10 wt% phosphate addition in the system of phosphoric acid, mono aluminum phosphate and phosphoric acid-mono aluminum phosphate.
2. When the concentration of Phosphate was at 4 wt%, the M.O.R. of specimen cured at 25°C and added to the phosphoric acid was strongest among the specimens in added to the others phosphates. Whereas, when the concentration of phosphate was above 6wt%, the M.O.R. of specimen cured at 25°C and added to the phosphoric acid-mono ammonium phosphate system cured at 25°C was the strongest.
3. The M.O.R. of the specimen heated, in the temperature range of 150°C - 1600°C , and added to the mixture of phosphoric acid-mono aluminum phosphate system or phosphoric acid-mono ammonium phosphate system was stronger than that of specimen added to Phosphoric acid, mono-aluminum Phosphate or mono-ammonium phosphate alone.
4. The bonding force of phosphate binders was more closely related to surface tension than viscosity and it tended to be inversely proportional to surface tension. The bonding force after heating treatment seemed to be caused by the change of structure of phosphate according to heating.

1. 緒論

磷酸鹽이 耐火物의 結合劑로서 利用되기 始作한 것은 1940年頃 부터이며 1950年까지는 Kingery¹⁾에 依해, 또 그 後부터 1977年頃까지는 Cassidy等²⁾에 依하여 각各總括 報告된 바 있다. 磷酸鹽 結合剤는 磷酸, 第1磷酸알루미늄, 磷酸암모늄, 磷酸의 크롬알루미늄鹽, 알친티 메타磷酸, 요소磷酸等 많은 種類가 使用되고 있으며 이 中 磷酸과 第1磷酸알루미늄이 不燒成 耐火brick들, 不定形 耐火物 等에 가장 널리 쓰여지고 있다. 磷酸鹽이 耐火物의 結合剤로 關心의 對象이 되는 것은 높은 熔融溫度를 가지고 있으며, 常溫 또는 加熱로 低温에서 硬化하는 特性이 있기 때문이다. 磷酸鹽의 低温에서의 結合作用은 酸性磷酸鹽에 따른 것이며, 가장 適合한 結合은 이온半徑이 일맞게 작은 弱鹽基性 또는 中性이온이 磷酸의 水素와 置換되어 不規則構造를 갖는 酸性磷酸鹽으로 알려져 있다³⁾.

本研究는 磷酸, 第1磷酸알루미늄, 第1磷酸암모늄의 水溶液과 磷酸-第1磷酸알루미늄, 磷酸-第1磷酸암모늄의 水溶液의 低温에서 微粒 카울린과의 結合作用에 關한 것이며, 磷酸鹽의 添加量, 常溫에서의 養生時間, 養生溫度變化에 따른 카울린-磷酸鹽-물系試片의 噎強度를 測定하고, 試片의 強度關係를 磷酸鹽水溶液의 粘度, 表面張力 및 試片의 線變化率 그리고 카울린-磷酸鹽系의 示差熱分析, 加熱重量變化, X-線回折分析 結果와 關聯시켜 考察한 것이다.

2. 實驗

2-1) 使用材料 및 試片의 調成

實驗에 使用한 材料中 카울린은 河東産 桃色카울린을 325 mesh 以下로 濕式 세가를 하였으며 그 化學組成은 Table. 1과 같고 粒度分布는 Table. 2와 같다.

그리고 實驗에 使用한 磷酸鹽 中 磷酸은 日本 Showa

Table 1. Chemical compositions of kaolin.

composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Ca-O	Mg-O	K ₂ O	Na ₂ O	Ig-loss
wt(%)	43.31	41.18	1.08	0.33	0.52	0.58	0.08	13.14

Table 2. Particle size of kaolin.

particle size(μ)	-44	-40	-30	-20	-10
wt(%)	5.6	4.5	13.3	21.5	55.1

Table 3. Compositions of batch.

Constituents Sample No.	water	H ₃ PO ₄	NH ₄ H ₂ PO ₄	(H ₂ PO ₄) ₃	Kaolin
W	20	—	—	—	80
4 P	16.67	3.33	—	—	80
6 P	14.89	5.11	—	—	80
8 P	13.04	6.96	—	—	80
10 P	11.11	8.89	—	—	80
4 A	16.67	—	—	3.33	80
6 A	14.89	—	—	5.11	80
8 A	13.04	—	—	6.96	80
10 A	11.11	—	—	8.89	80
4 N	16.67	—	3.3	—	80
6 N	14.89	—	5.11	—	80
4 P ₁ N ₁	16.67	1.53	1.8	—	80
6 P ₁ N ₁	14.89	2.35	2.76	—	80
8 P ₁ N ₁	13.04	3.20	3.76	—	80
10 P ₁ N ₁	11.11	4.09	4.80	—	80
4 P ₂ N ₁	16.67	2.10	1.23	—	80
6 P ₂ N ₁	14.89	3.22	1.89	—	80
8 P ₂ N ₁	13.04	4.38	2.58	—	80
10 P ₂ N ₁	11.11	5.60	3.29	—	80
4 P ₁ A ₁	16.67	0.78	—	2.55	80
6 P ₁ A ₁	14.89	1.20	—	3.91	80
8 P ₁ A ₁	13.04	1.64	—	5.32	80
10 P ₁ A ₁	11.11	2.10	—	6.79	80
4 P ₂ A ₁	16.67	1.27	—	2.06	80
6 P ₂ A ₁	14.89	1.95	—	3.16	80
8 P ₂ A ₁	13.04	2.66	—	4.30	80
10 P ₂ A ₁	11.11	3.39	—	5.50	80

Chemical Co. 製 1級試藥, 第1磷酸암모늄은 Kanto Chemicals Co. 製 1級試藥이며 第1磷酸 알루미늄은 Omoto Chemicals Co. 製 商品 “100P”이다.

2-2) 試片의 製造

試片은 再現性와 흡손으로 成形하는 條件을 勘案하여 되도록 低壓으로 プレス成形하였으며, Table. 3과 같은 組成이 되게 카울린에 물 또는 磷酸鹽水溶液을 加하고 잘 混合한 後 20 kg/cm²의 壓力を 주어 金屬製 mold에서 10×10×100 mm²의 크기로 成形하였다.

2-3) 養生 및 燒成

硬化의 涼時效果를 調査하기 为해서 成形試片을 25°C±0.5°C로 調整된 恒溫槽에서 一定時間까지 繼續 養生시켰으며, 硬化의 温度影響을 보기 为한 試片은 25°C±0.5°C의 恒溫槽에서 24時間 維持시킨 後 間接加熱式 抵抗爐에서 60°C/hr의 速度로 徐徐히 昇溫시켜 所

定의 最高溫度에서 2時間 維持시킨 다음 壓內에서 徐徐히 冷却시켰다.

2-4) 特性 测定

(1) 試片의 線變化率

試片의 線變化率은 다 같이 mold에서 脫型한直後의 濕試片의 길이를 基準으로 한 길이 方向의 線變化率을 测定하였다.

(2) 結合體의 粘度

調製 直後의 磷酸鹽水溶液과 調製한 磷酸頭水溶液을 試片의 烧成條件과 같이 105°C까지 昇溫시켰다가 冷却한 것의 粘度를 Brookfield Viscometer로 测定하였다.

(3) 結合劑의 表面張力

調製 直後의 磷酸鹽水溶液의 表面張力은 Du Nouy Type Surface & Interfacial Tensionmeter를 使用하여 测定하였다.

(4) X-線回折分析

磷酸鹽 또는 磷酸鹽—카울린 系의 變化를 調査하기 为了 粉末法에 依한 X-線回折分析을 하였으며 이때 새로 생긴 鍛物相이 感知되도록 磷酸鹽의 添加量은 試片組成보다는 過量인 20 Wt %로 하였다.

(5) 示差熱分析 및 加熱重量變化

試片의 热化學變化를 알기 为了 카울린, 第1磷酸 알루미늄, 第1磷酸암모늄 单味와 80 Wt % 카울린—20 Wt % 磷酸鹽 系의 示差熱分析과 加熱重量變化를 調査하였다.

(6) 精密強度

試片의 精密強度는 KSL 3503에 順해서 测定하였으며 각각 5개의 試片의 平均值을 取하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3-1) 線變化率

25°C에서 養生시킨 試片의 養生時間과 線變化率의 關係는 Fig. 1과 같고, 25°C에서 24時間 養生後 加熱한 試片의 加熱溫度에 따른 線變化率은 Fig. 2와 같다.

Fig. 1을 보면 磷酸鹽의 添加量이 같을 境遇 養生時間이 길수록 線收縮率은 增加하고 있으며, 를 반으로 成形한 것은 磷酸鹽을 添加한 것보다 線收縮率이 크며, 磷酸—第1磷酸알루미늄 系를 添加한 것은 磷酸—第1磷酸암모늄 系를 添加한 것보다 線收縮率이 크게 나라고 있다.

또한 養生時間이 같을 境遇에는 磷酸鹽의 添加量이 增加할수록 線收縮率은 增加하고 있으나, 第1磷酸알루미늄은 添加量이 8 Wt %까지는 添加量이 增加할 수

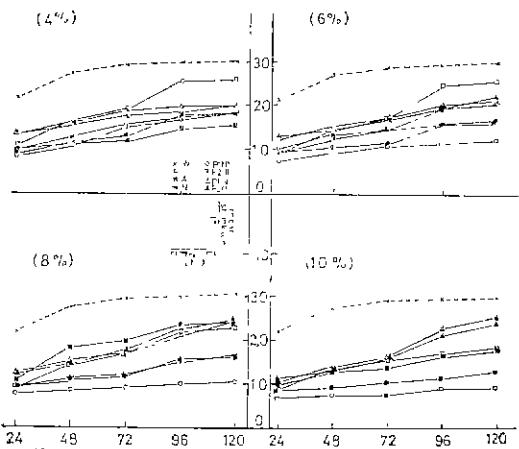


Fig. 1 Linear shrinkage of the test pieces with curing time.

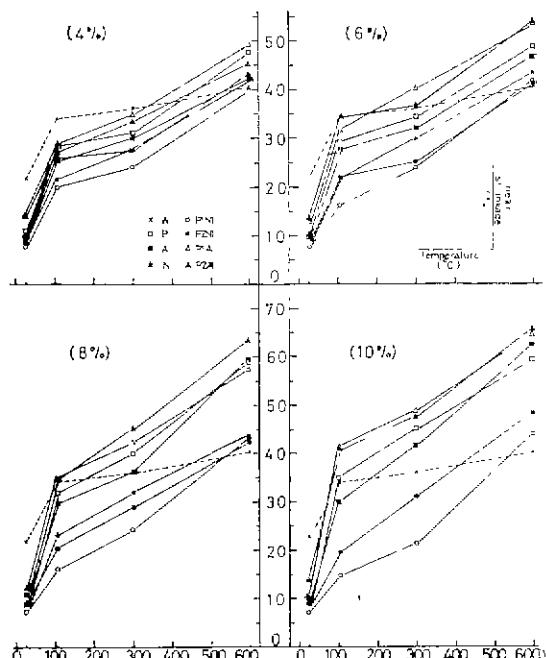


Fig. 2 Linear shrinkage of the test pieces with temperature.

록 線變化率은 增加하나 10 Wt %에서는 오히려 減少하는 傾向이 있다.

Fig. 2에서 보면 磷酸鹽의 添加量이 같을 境遇 加熱溫度가 높을수록 線收縮率은 增加하고 있으며, 大體로 磷酸—第1磷酸알루미늄 系는 磷酸—第1磷酸암모늄 系보다 線收縮率이 크며, 磷酸과 第1磷酸알루미늄의 線

收缩率 徒은 이들의 中間에 드는에, 磷酸은 第1磷酸 알루미늄 보다 級收缩率이 큰 便이다. 그리고 加熱 温度 300°C 에서는 添加量이 6 Wt % 일 때는 磷酸-第1磷酸알루미늄系가, 8 Wt %, 10 Wt % 때에는 磷酸, 第1磷酸알루미늄系가 물 만으로 成形한 試片보다 級收缩率이 크며, 加熱 温度 600°C 에서는 모든 磷酸鹽添加物이 물 만으로 成形한 것보다 級收缩率이 크다. 磷酸-第1磷酸암포늄系는 105°C 에서는 結合劑의 添加量이 적을수록 級變化率은 크게 나타나고 있다.

3-2) 結合劑의 粘度

Fig. 3 은 磷酸鹽水溶液의 調製 直後의 것과 이를 105°C 까지 加熱하였다가 冷却시킨 것의 粘度를 22°C 에서 测定한 것이다. 여기서 보면 粘度는 磷酸鹽의 濃度가 增加할수록 增加하고 있으되, 磷酸-第1磷酸암포늄-물系의 粘度보다 크고, 第1磷酸알루미늄-물系의 粘度는 다른 磷酸鹽-물系에 比해서 가장 크다. 또한 105°C 로 加熱했던 것은 加熱하지 않은 것의 粘度보다 크게 增加하고 있으며, 磷酸鹽의 種類別, 濃度別 粘度는 大體로 加熱 前의 것과 같은 傾向이 있다.

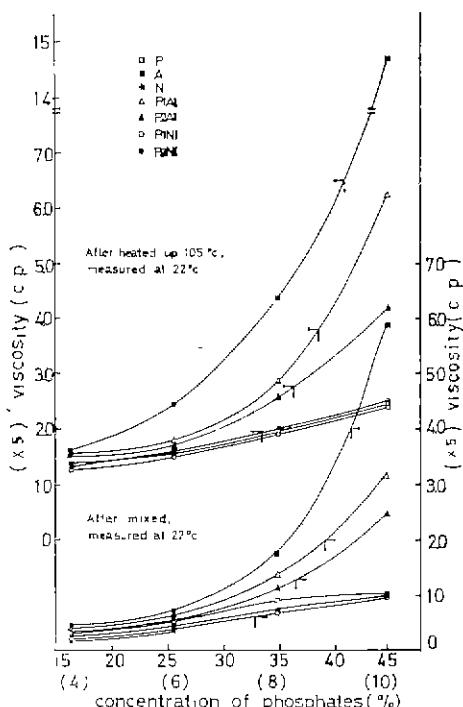


Fig. 3 Viscosity vs. Concentration of Phosphate aq. solution. Parentheses are refer to amount(%) of Phosphate in Sample.

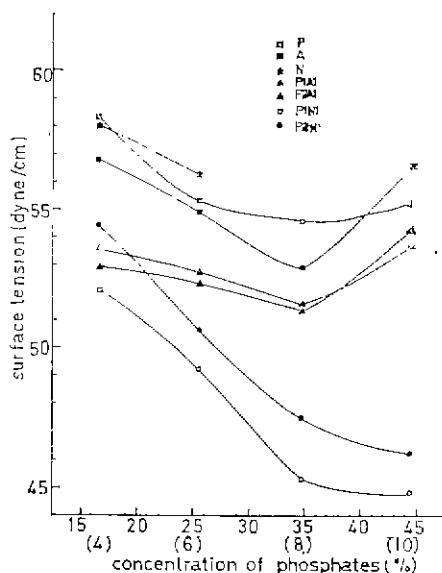


Fig. 4 Surface tension vs. Concentration of Phosphate aq. solution.

Parentheses are refer to amount(%) of Phosphate in sample.

3-3) 結合劑의 表面張力

Fig. 4 는 調製直後 室溫에서 测定한 磷酸鹽水溶液의 表面張力を 나타낸 것이다. 여기서 보면 磷酸-第1磷酸암포늄系 水溶液의 表面張力은 濃度가 增加할수록 減少하는 傾向을 보이고 있으나, 磷酸, 第1磷酸알루미늄, 磷酸-第1磷酸알루미늄系는 34.80%까지는 磷酸의 濃度가 增加함에 따라서 表面張力은 減少하였다가 44.45% 濃度에서는 表面張力이 오히려 增加하고 있다(Fig. 4).

3-4 X線回折分析

試片의 X線回折圖는 Fig. 5-a, 5-b, 5-c, 5-d, 5-e, 5-f, 5-g, 5-h 와 같다. 여기서 Kaolin은 300°C 까지는 kaolinite 와 muscovite 의 peak 가 뚜렷 하나, 600°C 로 加熱한 것은 이들의 特性 Peak 가 判明하기 어려울 程度로 弱해지고 있으며, 이는 粘土礦物의 热分解 原因으로 解釋된다. 그리고 카울린-磷酸系는 室溫에서 kaolinite 와 muscovite 以外의 特性 peak 가 나타나고 있는데 이는 磷酸의 水和物의 存在에 原因된 것으로 보여진다. 105°C 로 加熱한 것은 $d(\text{\AA})$ 값 6.51, 4.02, 3.51, 3.11, 2.95에서 Pyro 磷酸($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)의 存在가 確認되며, 300°C 로 加熱한 것에서는 $d(\text{\AA})$ 값 3.723, 3.348, 3.058, 2.058, 1.917에서의 弱한 peak 가 meta 磷酸(HPO_3) 存在를 뒷 믿칠하고 있으며 이는 干燥, 加熱

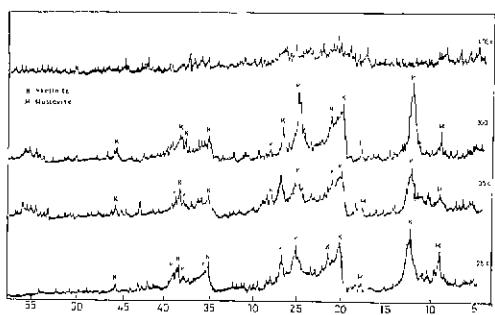


Fig. 5-a X-ray Diffraction Patterns of Kaolin.

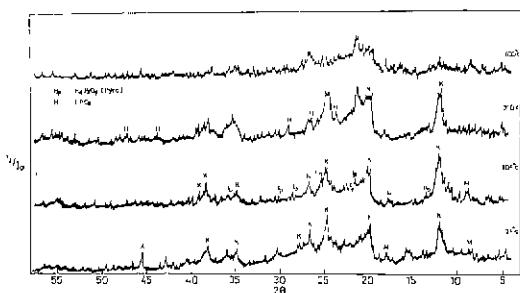


Fig. 5-b X-ray Diffraction Patterns of Kaolin-Phosphoric acid systems.

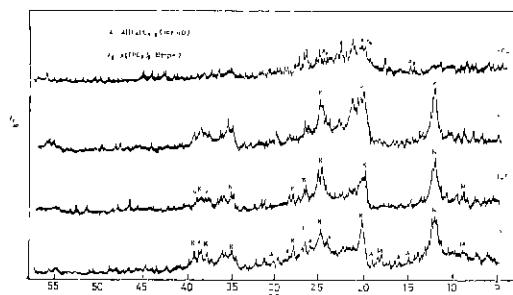


Fig. 5-c X-ray Diffraction Patterns of Kaolin-Monoaluminum Phosphate systems.

에 의해 磷酸의 脱水가 進行됨을 立證하고 있다. 그러나 600°C로 加熱한 것에서는 이들 鎌物의 特性 peak는 確認하기 어렵다. 카올린-第1磷酸알루미늄系에서는 室溫에서 第1磷酸알루미늄(D型)의 特性 peak가 $d(\text{\AA})$ 값 7.50, 6.03, 3.54, 3.50에서 弱하게 나타나고 있으며, 600°C로 加熱한 것에서는 $d(\text{\AA})$ 값 5.505, 4.34, 3.66, 3.00, 2.63, 2.52에서 meta磷酸알루미늄(B型)의

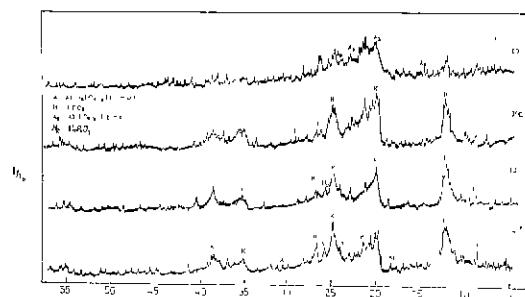


Fig. 5-d X-ray Diffraction Patterns of Kaolin-Mixture of one mole Phosphoric acid and one mole Monoaluminum phosphate systems.

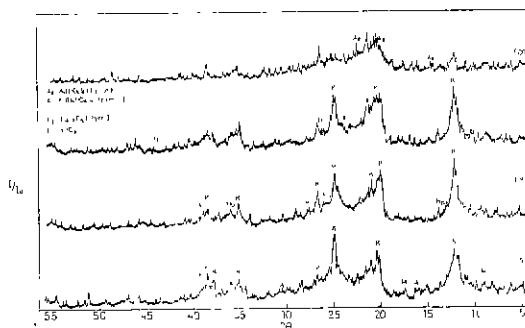


Fig. 5-e X-ray Diffraction Patterns of Kaolin-Mixture of two mole Phosphoric acid and one mole Monoaluminum Phosphate systems.

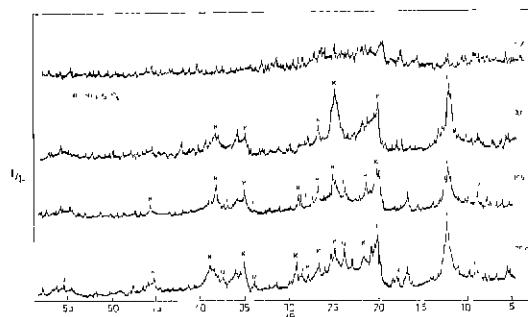


Fig. 5-f X-ray Diffraction Patterns of Kaolin-Monoammonium Phosphate systems.

特性 peak가 確認된다. 그러나, 300°C로 加熱한 것에서는 第1磷酸알루미늄이 非品質로 變한 것⁽⁵⁾인지

5-h)

3-5 示差熱分析 및 加熱重量變化

試料의 600°C 까지의 示差熱分析, 加熱重量變化 曲線은 Fig. 6 과 같다. 여기서 (a)는 카울린 單味의 것으로 80°C 와 500°C 近方에서 吸熱 peak 가 나타나고 있다. 80°C 的 것은 附着水分, 500°C 的 것은 結晶水分의 離脫에 依한 것으로 總重量減少는 24.1%가 되고 있으나, 層間水의 離脫에 따른 120°C~140°C 近方에서의 吸熱 peak 가 없으므로 主礦物을 加水 Halloysite로 解釋하기는 어렵다. (b)는 第 1 磷酸알루미늄의 曲線이며 240°C 와 510°C 에서 각각 13.5%, 5.5%의 重量減少를 隨伴한 吸熱 peak 가 나타나 있고 530°C 近方에는 작은 發熱 peak 가 있다. 吸熱은 第 1 磷酸알루미늄의 2段階脫水⁵⁾ 때문이며 發熱은 meta 磷酸알루미늄

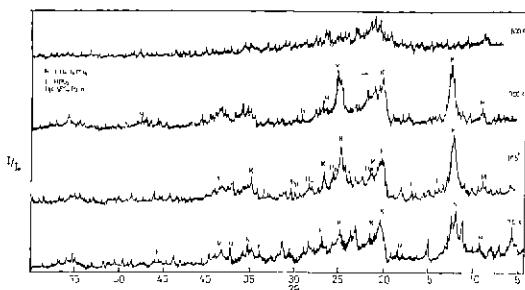


Fig. 5-g X-ray Diffraction Patterns of Kaolin-Mixture of one mole Phosphoric acid and one mole Monoammonium Phosphate systems

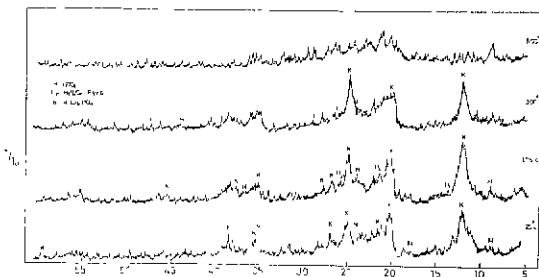


Fig. 5-h X-ray Diffraction Patterns of Kaolin-Mixture of two mole Phosphoric acid and one mole Monoammonium Phosphate systems.

kaolinite 와 Muscovite 以外의 peak 를 確認하기 어렵다. 그리고 카울린-磷酸-第 1 磷酸알루미늄 系에서는 각각 카울린-磷酸, 카울린-第 1 磷酸알루미늄 系에 存在한 物質들이 서로 같이 存在하고 있다. 카울린-第 1 磷酸암모늄 系는 常溫에서의 것과 105°C로 加熱한 것에서는 Kaolinite 와 Muscovite 의 Peak 外에 $d(\text{\AA})$ 값 5.277, 3.739, 3.110에서 第 1 磷酸암모늄의 特性 peak 도 나타나 있다. 300°C로 加熱한 것에서는 第 1 磷酸암모늄의 特性 peak 는 確認하기 어렵고 Kaolinite 와 Muscovite 의 peak 만이 나타나고 있으며, 600°C로 加熱한 것에서는 이것 마저도 確認하기 어렵다. 한편 카울린-磷酸-第 1 磷酸암모늄 系는 카울린-磷酸系와 카울린-第 1 磷酸암모늄系에서 각각 나타났던 peak 들이 確認되고 있다. (Fig 5-a, 5-b, 5-c, 5-d, 5-e, 5-f, 5-g

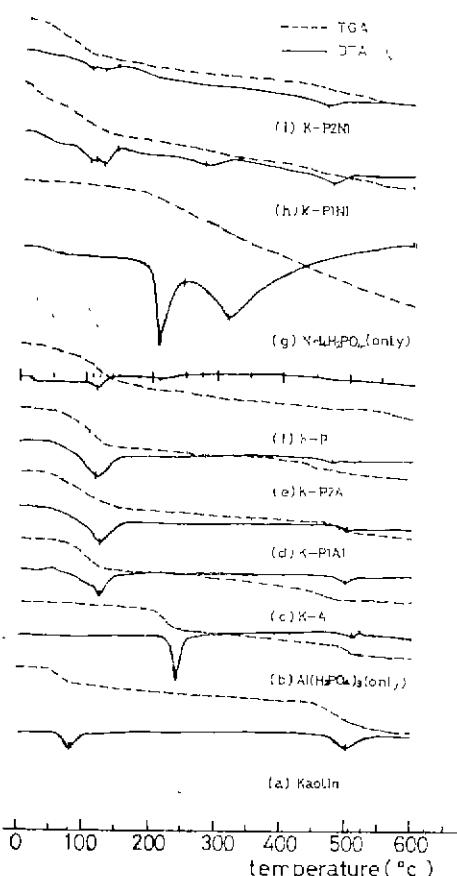


Fig. 6 D.T.A and T.G.A curves of Kaolin and Kaolin-Phosphate systems.

의 結晶화 때문으로 解釋된다. (g)는 第 1 磷酸암모늄의 曲線으로 210°C, 310°C에서 각각 13%, 30%의 重量減少를 隨伴한 吸熱 peak가 나타나고 있으며 이는 第 1 磷酸암모늄이 이 溫度領域에서 2段階의 热分解를 隨伴한 構造變化를 일으키기 때문이라고 보아진다. (f)는 카울린 80 wt %—磷酸 20 wt %系의 曲線으로 115°C에서는 크게, 216°C에서는 輕微하게 重量減少를 隨伴한 吸熱 peak가 나타나고 있으며 카울린 만일 때와는 다르다. 115°C의 것은 磷酸水溶液이나 磷酸水和物에서의 脱水이고 216°C에서의 것은 pyro 磷酸의 生成⁶⁾에 따른 것으로 보아진다. (c), (d), (e), (h), (i)는 각각 카울린 80 wt %에 磷酸鹽 20 wt %를 加한 것이며, 試件 記號中 P는 磷酸, A는 第 1 磷酸알루미늄, N은 第 1 磷酸암모늄이며 添字 1, 2는 그 左便 物質의 mole比를 가리킨다. 여기서 보면 다 같이 120°C와 500°C近方에 吸熱 peak가 나타나고 있는데 120°C의 것은 磷酸鹽水溶液의 脱水 때문이고 500°C의 것은 카울린의 構造水離脫 때문이다.

3-6) 경인强度

(1) 常温强度

25°C의 恒溫槽에서 養生시킨 成形試片의 養生時間에 따른 結合劑의 種類와 濃度別 強度關係는 Fig. 7과 같다. 여기서 보면 磷酸鹽이 加해진 것은 불만으로 成形한 것 보다 強度가 크고, 磷酸鹽의 濃度가 一定할境遇에는 養生時間이 길 수록 強度는 增加하고 있다.

그리고 養生時間이 같을境遇에는 磷酸—第 1 磷酸암모늄系는 磷酸鹽添加量이 8 wt %까지는 濃度의 增加에 따라서 強度도 增加하나 10 wt %添加量일 때는 強度는 오히려 減少하고 있으며, 添加量이 4 wt % 때는 大體로 磷酸添加物이 6~10 wt % 때는 磷酸—第 1 磷酸암모늄系가 가장 큰 強度를 보여주고 있다. 또한 磷酸鹽結合劑로 가장 많이 使用되고 있는 第 1 磷酸알루미늄은 磷酸鹽이 카울린에 대해 4 wt %加해질 때는 磷酸—第 1 磷酸알루미늄系, 磷酸—第 1 磷酸암모늄系보다 強度가 떨어지고 磷酸鹽의 添加量이 6 wt % 때에는 磷酸—第 1 磷酸암모늄 2:1 mole比系가 8 wt %, 10 wt %添加 때에는 磷酸—第 1 磷酸암모늄 2:1 mole比系, 磷酸—第 1 磷酸암모늄 1:1 mole比系가 각각 第 1 磷酸알루미늄보다 養生前後를 過해서 強度가 좋다. 常温에서의 이와같은 強度發現은 Fig. 1의 試片의 線收縮率變化와 Fig. 7의 試片의 強度變化와比較할 때, 카울린 粒子의 接近度 보다는 카울린 粒子周圍의 磷酸鹽水溶液의 動向이 크게 影響을 주는 것

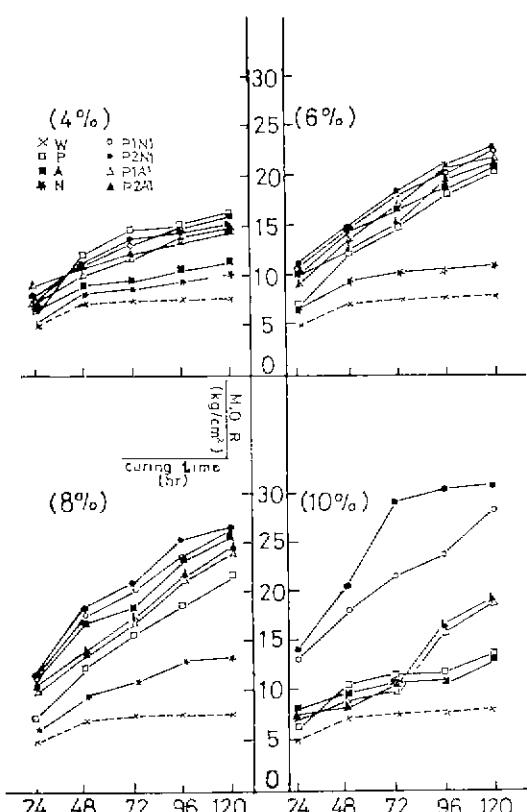


Fig. 7 M.O.R. vs. Curing time of the test pieces at 25°C.

으로 여겨진다.

그런데 Fig. 7에 表示된 常温에서 24時間 養生한 試片의 強度를 磷酸鹽水溶液의 種類와 濃度에 따라 圖示하면 Fig. 8과 같고 이는 磷酸鹽水溶液의 粘度變化關係(Fig. 3)보다는 表面張力의 變化關係(Fig. 4)와 關聯성이 있게 보인다. 即 磷酸鹽水溶液의 種類가 같을境遇, 試片의 強度는 表面張力가 작을 수록 크게 나타나고 있으며 大體로 強度는 磷酸鹽水溶液의 表面張力와 反比例關係에 있다. 이와같은 事實은 카울린의 表面張力を γ_S , 카울린—磷酸鹽水溶液界面의 表面張力を γ_{SL} , 磷酸鹽水溶液의 表面張力を γ_L 이라 할 때, 試片과 磷酸鹽水溶液의 接觸角(θ)는 $(\gamma_S - \gamma_{SL})/\gamma_L = \cos \theta$ 로 定義되며⁷⁾, 磷酸鹽水溶液의 表面張力와 比例關係에 있으므로 常温에서의 試片의 強度는 카울린과 磷酸鹽水溶液의 性質(Wetting)特性의 尺度인 接觸角에 反比例를 喻示하는 듯 하다. 한편 磷酸—第 1 磷酸알루미늄, 磷酸—第 1 磷酸알루미늄系가 10 wt %添加 때 強度가 低下되는 것은 磷酸과 第 1 磷酸

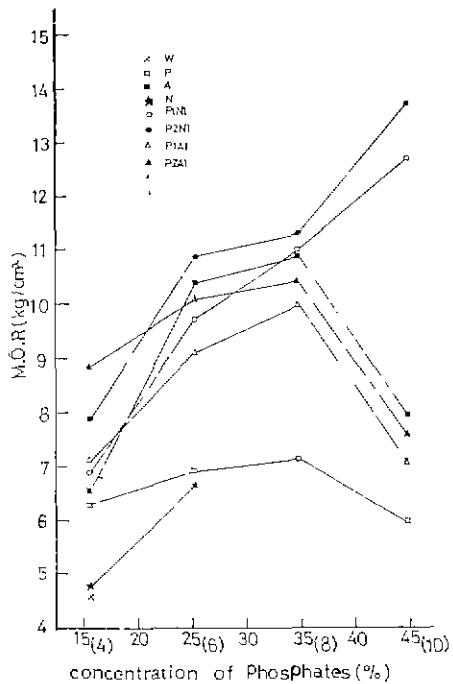


Fig. 8 M.O.R. of the test pieces after 25°C 24 hr. Curing vs. Concentration of Phosphate aq. solution. Parentheses are refer to amount(%) of Phosphate in Sample.

루미늄이 높은 吸濕性을 가지고 있으므로 過量 使用하면 養生時水分이 蒸發되었다가 다시水分을 吸濕하는 現象^⑥도 韶드린 것으로 思料된다.

(2) 加熱強度

Fig. 9는 加熱溫度의 變化에 따른 強度를 濃度別로 表示한 것으로써 加熱溫度가 높아짐에 따라서 強度는 增加하며, 같은 加熱溫度에서는 磷酸鹽의 添加量이 많아질 수록 強度가 增加하고 있다. 그리고 磷酸鹽을 加한 試片의 加熱溫度에 따른 強度增加率을 보면 25°C ~ 105°C 間에서 가장 크게 나타나 있고 다음으로 큰 것은 300°C ~ 600°C 間이며 105°C ~ 300°C 間에서의 強度增加率은 이들에 크게 미치지 못하고 있다. 磷酸鹽을 添加한 것은 물 만으로 成形한 것 보다 強度가 크며, 물 만으로 成形한 것은 300°C ~ 600°C 間에서 強度增加率이 크게 나타나 있다.

또 磷酸鹽의 添加量이 一定할 時遇 105°C ~ 600°C 間에서의 結合効果를 比較해 보면 磷酸이나 第1磷酸알루미늄, 第1磷酸암모늄의 單獨 水溶液보다는 磷酸과 第1磷酸알루미늄이나 第1磷酸암모늄을 混合한 狀態의 것이 좋은 効果를 나타내며, 磷酸鹽 添加量 6wt %

때는 磷酸:第1磷酸알루미늄 1~2:1 mole 比系의 것 이 105°C ~ 600°C 범위에서 가장 높은 強度를 나타내고 있으나 磷酸鹽 添加量이 각각 4Wt %, 8Wt %, 10Wt %일 때는 加熱溫度에 따라 磷酸:第1磷酸암모늄 1~2:1 mole 比系의 것과 強度값이 서로 交錯되어 優劣를 가리기 어렵다. 이와같은 強度 發現 現象은 물 만으로 成形한 試片의 Fig. 2에 나타난 收縮率 增加傾向과 Fig. 9의 強度增加傾向을 比較할 때 모든 試片이 25°C ~ 105°C에서 甚한 收縮率 變化가 있었음에도 磷酸鹽結合劑를 使用한 것만이 큰 強度 增加率을 나타낸事實은 磷酸 및 磷酸鹽의 段階적인 脫水와 造膜性^⑨, 카울린-磷酸間의 水素結合等^⑩의 結合性 때문이라고 보아진다. 또한 300°C ~ 600°C 間에서는 물만으로 成形한 試片은 收縮率 變化는 거의 없음에도 不拘하고 強度는 溫度가 上昇함에 따라 커지고, 磷酸鹽 添加量이 많을수록 溫度가 上昇할수록 線收縮率과 強度가 增加하는事實은 Fig. 5의 X線回折圖, Fig. 6의 示差熱·加熱重量分析曲線 들로 미루어 다음과 같이 解釋할 수가 있다. 카울린 素地의 強度는 收縮을 同伴하는 乾燥過程에서와 같이 카울린 粒子의 近接으로 커지기도 하지만, 매타카울린의 生成過程과 같이 結晶缺陥이 생길 때는 收縮이 거의 없는 狀態에서도 더 크게 나타나며 이 때 카울린 粒子周緣에 磷酸鹽이 存在하면 收縮이 進

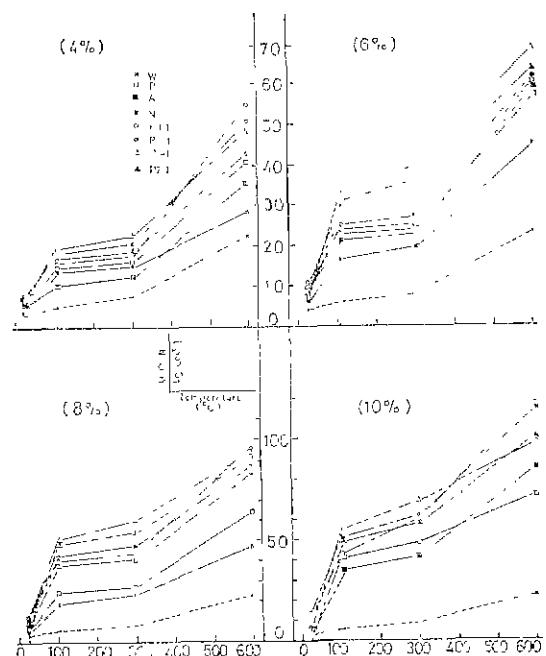


Fig. 9 M.O.R. vs Temperature of the test pieces.

行되면서 보다 강도는 커진다. 游度의 上昇에 따른 磷酸鹽과 카울린간의 결합력은 磷酸鹽의 脱水, 重合, 高溫型 磷酸鹽으로 變化, 카울린에 含有된 不純成分과의 反應, 카울린粒子와의 界面結合 外에 카울린 粒子를 近接시킨 減摩擦効果도 걸드리지 않는가 想된다. 그리고 磷酸, 第1磷酸알루미늄, 第1磷酸암모늄 반의 水溶液 보다 磷酸에 第1磷酸알루미늄이나 第1磷酸암모늄을 混合한 것이 強度發現에 効果의 原因은 磷酸과 磷酸鹽이 热分解될 때 서로 結晶缺陷이 생기고¹¹⁾ 이를의 相互作用이 結合力を 보다 크게 해주는 것이 아닌가 이거친다.

4. 結論

本研究에서 얻어진 主要結果는 다음과 같다.

1. 카울린—磷酸鹽 系의 25°C 常溫 및 105°C~600°C 低溫에서의 꺾임強度는 카울린—물 系 보다 크며, 養生時間이 길 수록, 加熱 游度가 높을 수록, 磷酸鹽 添加量이 增加할 수록 增加하지만, 磷酸, 第1磷酸알루미늄, 磷酸—第1 알루미늄系에서는 10 wt % 添加 때에는 오히려 強度의 低下 現象이 나타났다.
2. 25°C에서 養生한 試片의 強度는 磷酸鹽의 濃度가 4 wt % 때는 大體로 磷酸水溶液의 것이 6 wt %以上 인 態度에는 磷酸—第1磷酸암모늄水溶液의 것이 가장 크게 나타나고 있다.
3. 105°C~600°C에서 加熱한 試片의 꺾임强度는 磷酸, 第1磷酸알루미늄, 第1磷酸암모늄의 單獨 水溶液보다 磷酸—第1磷酸알루미늄系, 磷酸—第1磷酸암모늄系 水溶液을 使用한 것이 크다.
4. 磷酸鹽 結合劑의 結合力은 成形後 24時間 養生시킨 同種의 磷酸鹽을 基準으로 삼을 때 磷酸鹽 水溶液의 黏度보다는 表面張力과 關係가 크고, 大體로 表面張力에 反比例하는 傾向이 있으므로, 加熱處理後의 結合

力은 磷酸鹽의 加熱變化에 따른 構造變化가 原因이 된 것 같다.

參考文獻

1. W. D. Kingery, "Fundamental Study of phosphate Bonding in Refractories: I, Literature Review." *J. Am. Ceram. Soc.*, 33 (8) 239~241 (1950)
2. J. E. Cassidy, "Phosphate Bonding Then and Now." *J. Am. Ceram. Soc., Bull.*, 56(7) 640~43 (1970)
3. W. D. Kingery, "Fundamental Study of Phosphate Bonding in Refractories: II Cold Setting properties," *J. Am. Ceram. Soc.* 33(8) 242~247 (1950)
4. A. Nisikawa et. al., "Monolithic refractories," P. 101 Japan Plibrico Co. Tokyo Japan. (1979)
5. M. J. OHara, J. J. Duger and H. D. Sheets, Jr. "Studies in Phosphate Bonding." *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 51(7) 591(1972)
6. A. Nisikawa et. al. "Monolithic refractories," P. 102 Japan Plibrico Co. Tokyo Japan, (1979)
7. T. Kubo, Y. Mizuwada, Y. Nakagawa, S. Hayakawa, "Fine particles theories and applications." p. 349 Maruzen Co. Tokyo Japan (1964)
8. A. Nisikawa et. al. "Monolithic refractories, p. 100, 106 Japan Plibrico Co. Tokyo Japan (1979)
9. A. Nisikawa et. al. "Monolithic refractories," p. 106, Japan Plibrico Co. Tokyo Japan (1979)
10. W. D. Kingery, "Fundamental Study of Phosphate-Bonding in Refractories: II, Cold-Setting properties," *J. Am. Ceram. Soc.* 33(8) 245~247 (1950)
11. T. Kubo, Y. Mizuwada, Y. Nakagawa, S. Hayakawa, "Fine particles theories and applications" p. 375~377 Maruzen Co. Tokyo Japan (1964)