

Slag-Quartz- Na_2CO_3 계의 Foam 형성에 관한 연구

박 현 수 · 김 증 희 · 천 성 순

한국 과학원 재료공학과
(1976년 6월 11일 접수)

A Study on Foam Formation of Slag-Quartz- Na_2CO_3 System

Hyun-Soo Park, Chong-Hee Kim and Soung-Soon Chun

Dept. of Material Science, KAIS
(Received June 11, 1976)

ABSTRACT

Foam formation of Slag-Quartz- Na_2CO_3 system was investigated. The foaming agent used was sulphide and sulphate compounds which are present in the slag. The microstructures and x-ray analysis of foam slag, the effect of composition and particle size of slag on the formation temperature, and foam size and distribution of slag foam were studied.

The increment of Na_2O in the slag batch composition decrease the initial foam formation temperature and enhance the foam growth. The formation of temperature and soaking time had pronounced effect on the foam growth and increasing the glass phase in the slag foam.

I 서론

고로(blastfurnace) slag의 주된 특성은 높은 결정화력^{1,2)}과 수경성³⁾(hydraulicity) 및 불순물에 의한 광화제⁴⁾ 효과등을 열거할 수 있다. 본 연구 실험은 slag의 높은 결정화력과 slag에 함유된 유황 화합물이 분해될때 생기는 $\text{gas}^5)$ 를 이용하여 유리 용액 온도보다 낮은 온도에서 slag-foamed glass를 만들고자 시도하였다. 현재 사용되고 있는 보온 단일재인 foam glass는 유리 분말에 gas형성제를 혼합하여 연화점 이상의 온도에서 소결시켜 만들고 있다^{6,7)}. 그러나 본 실험에 시는 batch 혼합물의 직접소결로 여러 단계의 공정을 거치지 않고 slag-foamed glass를 만들고자 시도하였다. foam형성제는 slag에 함유된 유황 화합물의 분해로

생성되는 $\text{gas}^5)$ 를 이용하였으며 foam의 안정성을 높이기 위하여 유리 형성 산화물인 SiO_2 를 규석으로 첨가하였고 용제로 Na_2O 성분으로 Na_2CO_3 를 첨가하였다. 이때의 조성과 Slag 입자의 크기 및 온도가 foam형성에 미치는 영향에 관하여 연구하였다.

II. 실험방법

(1) 원료와 batch 혼합물

slag-foamed glass의 원료로 또한 증합계철에서 생산되고 있는 고로 slag와 SiO_2 함량이 높은 김천 규석과 소다회를 용제로 사용하였다. Na_2O 양의 변화가 foam형성 온도에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 Slag의 양을 전체 batch의 55%로 고정하고 규석과 소다회의 양을 변화시켰다. 즉 Na_2O 성분을 4%에서

Table I. Chemical composition of slag and quartz

raw materials chemical composition	slag			quartz
	slag (1)	slag (2)	slag (ave)	
SiO ₂	wt(%) 32.8	wt(%) 34.12	wt(%) 33.46	wt(%) 99.5
TiO ₂	0.47	0.23	0.35	
Al ₂ O ₃	16.9	16.41	16.6	0.08
Fe ₂ O ₃	0.75	0.79	0.77	
CaO	39.5	39.8	39.7	0.02
MgO	6.20	6.26	6.22	
MnO	0.72	0.13	0.42	
S	0.72	0.66	0.71	
Ig loss	2.28	2.34	2.29	
total	100.38	100.54	100.44	99.6

Table II. Batch formulae and chemical composition

batch formulae chemical composition	A-1	A-2	A-3	A-4
	slag 55 quartz 41 Na ₂ O 4	slag 55 quartz 39 Na ₂ O 6	slag 55 quartz 37 Na ₂ O 8	slag 55 quartz 35 Na ₂ O 10
	wt(%)	wt(%)	wt(%)	wt(%)
SiO ₂	59.20	57.20	55.22	53.23
TiO ₂	0.19	0.19	0.19	0.19
Al ₂ O	9.02	9.02	9.02	9.02
Fe ₂ O ₃	0.43	0.43	0.43	0.43
CaO	21.97	21.96	21.96	21.96
MgO	3.45	3.45	3.45	3.45
MnO	0.23	0.23	0.23	0.23
Na ₂ O	4.00	6.00	8.00	10.00
S	0.39	0.39	0.39	0.39
total	98.84	98.83	98.85	98.86

10%까지 증가시키고 규석은 41%에서 35%까지 감소시켰다. slag와 규석의 화학성분 분석치는 table I 과 같고 batch 혼합물의 화학 성분비는 table II 와 같다.

(2) 입자분리와 혼합

미분해된 slag 를 sieve 로 입자분리하여 125 μ ~63 μ 범위를 취하였고 이를 표준체 널로 4 가지 종류로 분류하였다. slag 는 상온에서 흡착성이 있기 때문에 입자분리할때 sieve 에 부착되기 쉽고 또 입자가 뭉쳐서 잘 빠지지 않으므로 특별한 주의를 하여 입자분리하였다. 혼합은 균일성을 갖도록 하기 위하여 acetone 을 사용하여 ball mill 에 넣어 혼합하였다.

(3) 소성

혼합된 시료 50g를 지름이 5cm인 원통형 유리 용해

용 도가니에 넣고 예열후 750°C로 유지된 전기로에서 4°C/min의 가열속도로 승온하였다. 또 foam이 형성된 온도에서 10분간 유지한후 자연냉각시켰다.

(4) 시편

Foam의 크기와 분포를 조사하기 위하여 소성된 sample 중심부에서 1cm 두께의 시편을 만들어 거베를 사진을 만들었으며, 광물상의 변화를 조사하기 위하여 X-ray 회절 분석하였다. 또 미세조직의 변화를 관찰하기 위하여 소성된 sample를 각각 bakelite에 mounting 하여 grinding과 polishing를 거쳐 2% HF 용액에서 10초 1.1 염산용액에서 30초동안 etching 한후 광학 현미경으로 미세조직을 관찰하였다.

III 실험결과 및 고찰

(1) slag의 무게 감량

분쇄된 고로 slag (105~88 μ) 5g를 취하여 alumina 질 자재 도가니에 넣고 각 온도에서 30분간 유지한후 감량된 무게를 측정하여 figure I에 도시하였다. 1100°C에서 무게 감량은 1.5wt%정도이었고 1200°C에서는 약 3wt%이었다. slag의 무게 감량은 수분과 황화물 기타 미량의 휘발성분으로 생각되며 G. V. Rezenko⁹⁾가 1200°C에서 slag-batch의 무게 감량을 측정한 결과와 비슷하였다. 또 slag 내의 황화물 손실에 대한 박기형석¹⁰⁾의 연구 결과에 의하면 slag 입자가 74~63 μ 인 경우 1100°C에서 2시간 가열한 결과 전체 황화물의 98%가 손실되었으며 4시간후에는 황화물 손실이 거의 일어나지 않았다고 보고하고 있다. C. J. B. Fincham¹⁰⁾ 등의 연구 결과에 의하면 slag 속의 황화물은 주로 sulphide 형태로 존재한다고 보고되었다. 이러한 sulphide의 분해 반응을 A. K. Biswas¹¹⁾ 등의 보고에

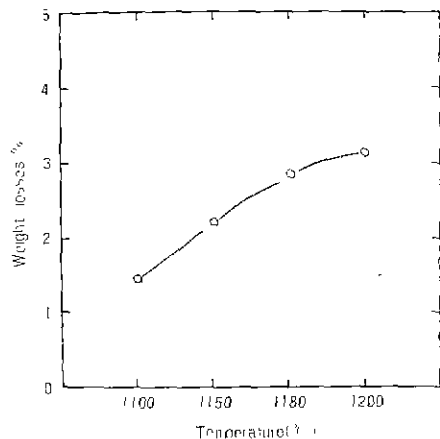
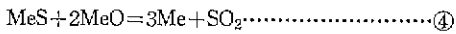
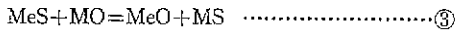
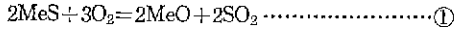


Fig. 1. Weight losses of slag during isothermal heating (30 min. soaking)

의하면 다음과 같이 이루어진다고 보고하였다.



위의 반응식에서 SO₂ gas 발생은 ①, ④와 같고 산소 공급이 충분할때 분해 반응은 더욱 촉진된다.

(2) X-ray 회절 분석과 미세조직

Slag-batch A-2와 A-3를 여러 온도에서 소성한 후 X-ray 회절 분석을 하였으며 그 결과를 figures 2, 3에 도시하였다. Slag의 주된 광물상인 melilite 결정은 두 batch 모두 1150°C 이상의 온도에서는 거의 검출되지 않았고 대신 wollastonite 결정을 검출할 수 있었다. 규석의 주 peak는 1100°C 이상에서 거의 소멸되었으나 1200°C까지도 적은 peak를 관찰할 수 있었다. Wollastonite 결정 생성이 용이했던 것은 slag-batch 조성과 Na₂O 첨가 효과로 생각할 수 있다. O. Farkas¹²⁾는 slag조성에 열기산화물의 첨가 비율이 50%인 경우 slag 혼합물의 결정구조는 metasilicate(Si₃O₆⁶⁻, Si₄O₁₂⁸⁻)의 형태의 구조를 이룬다고 하였다. S. Scholes¹³⁾의 보고에 의하면 slag 유리의 결정화에 있어서 Na₂O 첨가

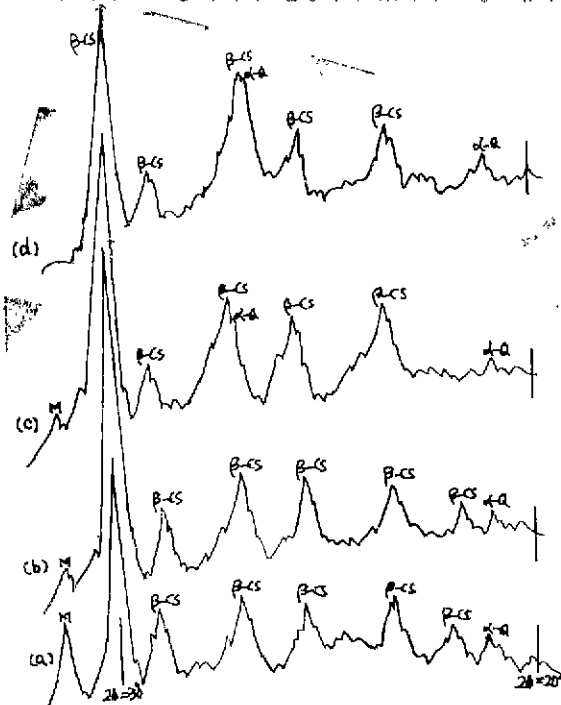
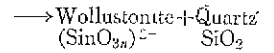
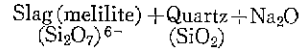


Fig. 2. X-Ray diffraction patterns of slag batch (A-2)
 (a) 1100 C.; 30 min, (b) 1150 C., 30 min,
 (c) 1180 c., 10 min. (d) 1200 C., 10 min.
 M; melilite, β-CS; wollastonite. α-Q: quartz

량이 6%인 경우 wollastonite 주 결정을 볼 수 있으며 L. Legar, J. Bray¹⁴⁾ 등의 alkali earth silico aluminate 유리에 있어서도 Na₂O 첨가는 wollastonite 결정 생성이 용이해짐을 보이고 있다. 본 실험에서 wollastonite 결정 생성은 slag의 주광물인 melilite 고용체와 첨가한 규석 및 Na₂O에 의하여 이루어진다고 생각된다.



Wollastonite 현미경 조직은 Hideo Minato¹⁵⁾씨가 조사 연구한 바와 같이 침상형의 결정 구조를 figure 5에서 볼 수 있고 slag의 주 광물인 melilite 결정은 zonal 형태를 이루고 있는 모양을 figure 4에서 알 수 있다.

(3) 조성 변화와 foam형성 온도

조성이 변화됨에 따라 foam이 형성되는 온도 범위를 조사하기 위하여 slag batch 혼합물이 액상소결에 의하여 가장 수축이 심했던 온도를 기점으로 하여 약 10°C 간격으로 온도를 상승 시키면서 foam이 형성되는 것을 관찰 하였다. 초기 foam 형성 온도는 구형의

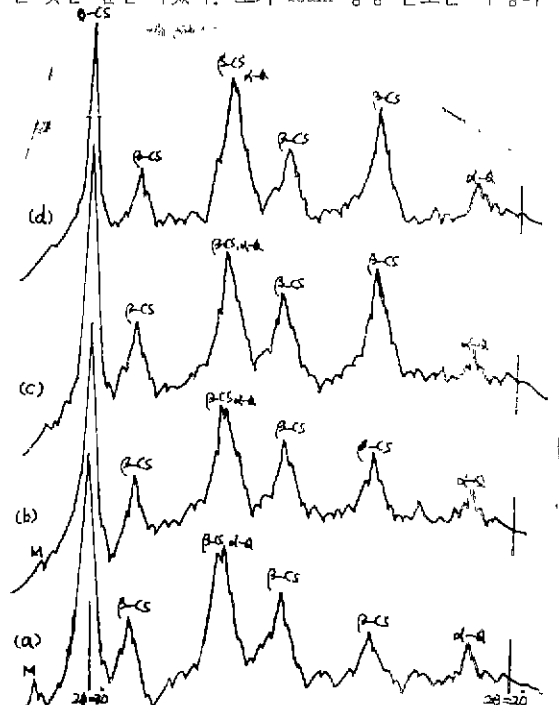


Fig. 3. X-Ray diffraction patterns of slag batch (A-3)
 (a) 1100 C., 30 min. (b) 1150 C., 30 min.
 (c) 1180 C., 10 min. (d) 1200 C., 10 min.
 M; melilite, β-CS; wollastonite, α-Q: quartz.

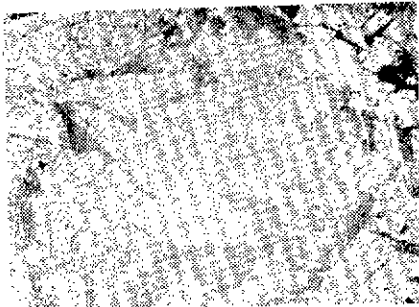


Fig. 4. Microstructure of melilite crystal in slow cooling slag. Magnification X100 Bright field.

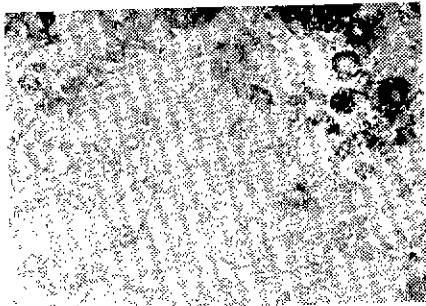


Fig 5 Microstructure of wollastonite crystal in slag-batch. Magnification X 200. Bright field.

foam 이 단들어지고 지름이 1 mm 이상인 것이 생기는 온도를 선택하였다. 또한 foam 이 파괴되는 온도는 소성된 sample 윗쪽에서 foam 의 성장 및 응집에 의하여 터지는 온도를 선택하였으며, 이 결과를 figure 6 에도 시하였다. Na₂O 양이 증가하고 상대적으로 규석의 양이 감소하는 조성변화에 따라 foam 형성 온도는 현저히 지하는 경향을 보이고 있으며 특히 A-1 (Na₂O 4 wt%)과 A-4 (Na₂O 10wt%)조성에서 초기 foam 형성 온도는 거의 100°C 정도 차이를 나타내고 있다. 이와 같은 현상은 slag-quartz-Na₂O 계에서 Na₂O 양의 증가가 초기 액상 생성 온도를 현저히 저하시키고 있음을 암시하고 있다. A. Frölich¹⁶⁾는 1200°C에서 silica 의 용해시간을 첨가한 수석산화물의 비, 즉 Si/O 비를 따라 측정된 결과 silica (Si/O=0.5)는 metasilicate (Si/O=0.33)보다 용해시간이 아주 길다고 보고 하였다. 수석산화물의 양이 증가하면 Si/O의 비는 감소되고 Silica network 의 Si-O 결합이 파괴되어 Si/O 비는 SiO₂ (Si/O=0.5)에서 SiO₄⁴⁻(Si/O=0.25)인 orthosilicate 형태로 변화된다. L.G. Melnichenko¹⁷⁾는 silica 용해반응에서 alkali 산화물의 첨가는 반응 초기 단계에서 orthosilicate 형태로 변화되면서 용해반응이 시작된다고 하였다. 본 실험에서도 Na₂O의 양의 증가는 Si/O

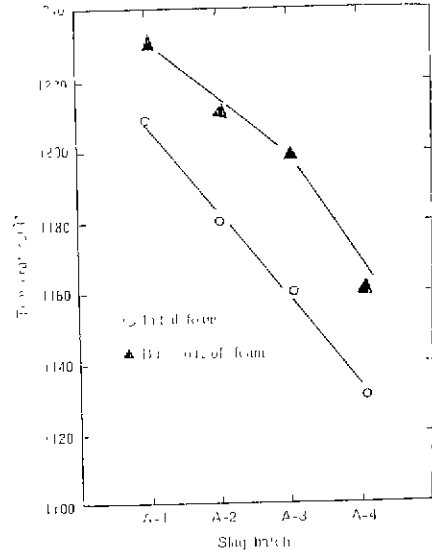


Fig. 6. Effect of Temperature on Foam Formation. Slag Particle Size 88-74 Quartz 74-63μ, 10 min. Soaking.

의 비를 감소시키고 유리화 반응을 촉진하여 초기 액상생성 온도를 현저히 저하시키고 있다.

(4) Slag 입자의 크기와 foam 형성

Slag 입자의 크기가 foam 의 크기에 미치는 영향은 R.L. Fullman¹⁸⁾이 제시한 방법으로 평균 foam 의 크기를 측정하여 figure 7 에 나타냈다. slag 입자의 크기가 감소함에 따라 평균 foam 의 크기는 감소 경향을 보이고 있으며 Na₂O 양이 많은 A-3는 Na₂O 양이 적은 A-2보다 slag 입자의 크기가 125~105μ 범위일때 foam 의 크기는 거의 2배를 나타내고 있다. 그러나 slag 입자가 74~63μ 범위일때는 두 조성 모두 1.3mm 정도의 크기를 나타내고 있다. 이러한 현상은 slag batch 가 유리화(glass)되는 반응 과정에서 생성되는 SO₂의 gas 양과 matrix 를 이루는 유리의 상대적인 양 그리고 이때 유리의 점도에 크게 영향을 받을 것으로 생각된다. W.H. Manning¹⁹⁾등이 slag 내의 sulphide의 분해는 slag 입자가 작은 수록 또 산화 분위기일수록 더욱 촉진 된다고 보고한 바와 같이 본 연구에 있어서도 slag 입자의 크기가 작을수록 foam 형성 이전의 온도에서 sulphide 의 분해가 촉진되어 실제 foam 형성에 기여하는 SO₂ gas 양이 상대적으로 적어지고 있다. Tetsaro Izumitani²⁰⁾등의 연구 결과에 의하면 heterogeneous 계에서 기포생성은 미반응 입자가 유리에 wetting 되는 정도에 따라 달라진다. 기포 생성 에너지 w^{*}는

$$w = \frac{4}{3}\pi r^2 \sigma (2 - \cos\theta) (1 + \cos\theta)^2$$

이때 θ 값이 0 이던 w^* 값이 증가하고 θ 값이 π 에 가까우면 w^* 값은 감소하여 기포 생성은 용이해진다. 따라서 이미 생성된 유리상이 비반응 입자에 완전히 wetting 되면 기포 생성은 어려워지게 되는 것이다. 또한 M. Boffe²¹ 등은 유리 용해 반응에서 batch 성분의 입자가 작을수록 batch 가 용해되는 시간이 짧아진다고 보고하였다. 다음에 Na₂O 양이 많은 A-3 조성에서 slag 입자의 크기가 125~105 μ 일때 평균 foam의 크기가 2.5mm 정도의 높은 값을 갖는 경우는 slag의 주광물인 melilite가 Na₂O와 쉽게 반응하여 유리화 반응이 촉진되며 유리내부의 비가교 산소원자(unbridged oxygen) 수가 증가하여 유리의 점도를 감소시킨다. 그 결과 gas의 확산속도는 점도가 저하됨에 따라 증가함으로 foam 형성이 보다 용이해진다. 또 slag 입자가 큰 경우 foam 형성 온도시 분해된 gas의 양이 증가하여 foam 형성에 기여했을 것으로 생각된다.

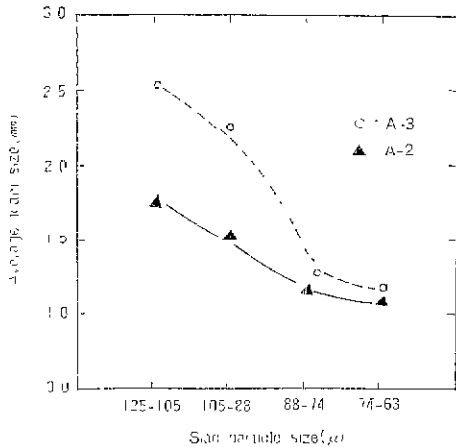


Fig. 7. Effect of slag particle size on average foam size. (Quartz Particle size 74-63 μ) (A-2; 1200 °C. A-3; 1180°C; 10 min. Soaking)

(5) 온도 증가와 foam 형성

소성 온도 변화에 따른 foam 성장을 관찰하기 위하여 Slag batch A-2와 A-3을 선택하여 각 소성 온도에서 10분동안 soaking하였다. 소성된 sample의 단면에서 foam의 크기의 범위를 정하고 그 범위에 해당되는 foam의 수를 센하였다. 헤아릴수 있는 foam의 최저 크기는 지름이 0.4mm 이상의 것만을 세었고 foam의 크기의 범위는 0.8mm 간격으로 하였다. 이 결과를 figures 8, 10에 도시하였다. 이 결과 온도가 증가함에 따라 작은 foam의 갯수가 줄어들고 큰 foam의 갯수

가 증가하고 있는 현상을 A-2, A-3 조성에서 볼 수 있다. A-2 조성에서 초기 foam 형성 온도 1180°C에서 0.4~1.2mm 범위의 foam의 갯수는 13cm²면적당 약 100개였던 것이 1190°C에서는 약 70개로 줄고 1210°C에서 약 30개로 줄었다. 대신 온도가 증가함에 따라 foam의 크기가 큰 것들의 수가 증가하며 특히 1210°C에서는 이러한 현상이 뚜렷하였다. A-3 조성에서도 같은 현상을 볼 수 있으며 특히 1200°C에서 foam의 성장을 뚜렷이 볼 수 있었다. 고온에서 큰 foam이 형성되는 것은 Tetsuro, Izumitani²⁰의 보고와 같이 온도 증가로 인하여 유리의 점도가 저하되고 gas 확산 속도가 증가하여 작은 foam의 gas가 큰 foam의 gas로 이동하여 foam 성장이 촉진되었다고 생각할 수 있다. 또 온도 증가는 slag-batch의 유리화 반응을 촉진하여 전체 유리량을 증가시켜 안정된 foam을 이룬다. 유리량의 증가 경향은 figures 2, 3에서 이미 생성된 wollastonite 결정 peak가 온도 증가에 따라 낮아지고 있는 현상을 볼 수 있으며, 또한 유리의 상대적 양도 현미경 조직의 사진으로 Point count²² 방법에 의하여 측정 한 결과 초기 foam 형성 온도에서는 50%인 것이 온도가 20°C 증가함에 따라 약 60%로 증가하고 있는 것을 관찰한 수 있었다. foam 성장을 촉진하는 또 하나의 가능성은 용융상태 유리 내부의 gas의 용해도가 감소하여 foam 형성에 기여할 수 있는 gas 양의 증가를 생각할 수 있다. K. Papadopoulos²³에 의하면 SO₃ 용해도는 온도 증가에 따라 감소한다고 보고하였다.

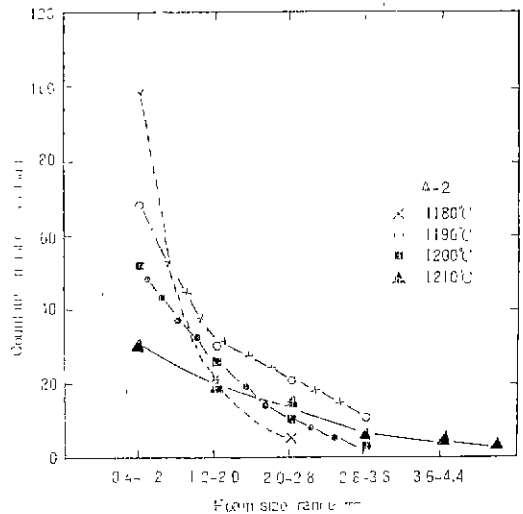


Fig. 8. Effect of temperature on foam size distribution (Each temperature: 10 min. Soaking)

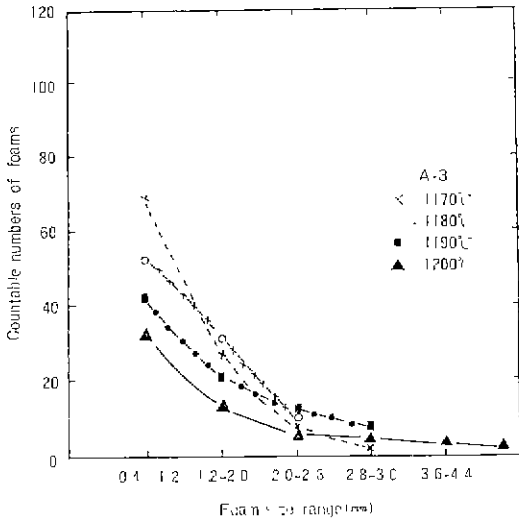


Fig. 9. Effect of temperature on foam size distribution (A-2) (a) 1180°C. (b) 1190 C. (c) 1200 C. (d) 1210 C.

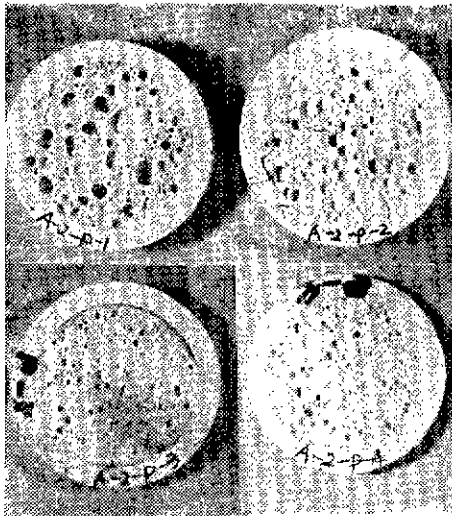


Fig. 10. Effect of temperature on foam size distribution (each temperature; 10 min. Soaking)

IV 결론

고로 slag 를 주 원료로 하여 slag foamed glass 를 만들었으며 이때 foam 의 생성은 slag 내의 유화 화합물이 분해하여 생긴 gas 로 이루어졌으며, 결정상으로 wollastonite 와 α-quartz 가 존재했고 약 50% 이상이 유리상으로 되어 있다. 본 실험에서 얻은 결론은

① 조성 변화에 있어서 Na₂O 양의 증가는 foam 형성 온도를 저하시키고 유리의 점도를 저하시켜 gas 의 확산

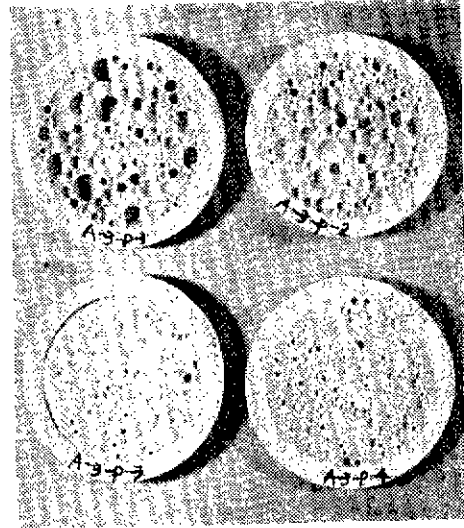


Fig. 11. Effect of temperature on foam size distribution- (A-3) Each temperature; 10 min soaking. (a) 1170 C (b) 1180 C (c) 1190 C. (d) 1200 C.

속도를 빠르게 함으로써 foam 성장을 촉진하였다.

② slag 입자의 크기에 따라 평균 foam 의 크기는 크게 영향을 받으니 slag 입자가 클 경우는 foam 형성 온도에서 gas 방출이 많아지고 유리량이 증가하여 큰 foam 이 생성되었고 slag 입자가 작은 경우는 작은 foam 들이 생성되었다.

③ 온도가 foam 성장에 미치는 영향은 유리의 양을 증가시키고 foam 성장을 촉진하였다.

References

1. A. Pincus: "Soviet-Building with Slag-Sitall." *Glass Ind*, 47(1), 6-9. 47(2)18, 19, 32, (1972).
2. K. T. Bondarev: "Slag-Sitall-A Material of the Future." *IX. In. Cong of Glass. Vol. 2.* 1237-50, (1971).
3. W. Kramer: "Blast furnacc Slag and Cements", *IVth Inter. Symp. Chem. Cement, Vol.2*, paper VIII-2 washington, (1960).
4. R. Persson: "Blast-Furnace Slag as a Raw material for Glass Melting and Refining", *Glass Ind* 47(10), 537-539, 579. 583-584(1966).
5. C. J. B. Fincham, F. D. Richardson: "A stoichiometric Combustion Method for the Determination of Sulphur in Slags", *J. of the Iron and steel Inst.* No. 9, (1952)

6. 이 희수, 이 응상 : “多泡硝子제조에 관한 연구”, 요업회지, **3**(1), 117(1966).
7. B. K. Demidovich et al: “A New Production Line for the Manufacture of High Quality Foam Glass,” *Glass-Ceramics*, **29**(10). (1972).
8. G. V. Rezenko, L. A. Zhunina: “Investigation of Glass and Formation in a slag-containing Batch”, *Glass and Ceramics*, **25**(5~6), (1971).
9. 박 기형 : “The Effect of slag Particle Size on the Crystallization and the Foam-Formation in Slag-Containing Batch”, *M.S. Thesis*, KAIS, Seoul, (1976).
10. C. J. B. Fincham et al: “Behaviour of Sulphur in Silicate and Aluminate melts”, *Proc. Roy. Soc.*, London, **A223**(1152), 40-62, (1954).
11. A. K. Biswas, G. R. Bashforth: “The physical Chemistry of Metallurgical Process”, Chapman and Hall. London, (1962).
12. O. Forkas: “Untersuchungen zur Ausbildung der Zusammen Setzung Von Hochofenschlacken mit Hohen Entschwefelungs Vermögen und Niedriger Viskosität.” *Freiberger Forschungshefte*, Reihe B, 106, 43-75.
13. S. Scholes, “Glass-Ceramics in U. S. S. R.”, *Glass Ind*, **55**(7) (1974).
14. L. Legar et al, “An Experimental Study of the Controlled Crystallization of Alkali-Earth Silico-Aluminate Glasses”. *Glass Tech.* **7**(4) (1966).
15. H. Minato, “Mineral Composition of Blast Furnace Slag” *Vth Inter. Symp. Chem. Cement* Vol. 4, SP-IV-110, Tokyo (1968)
16. A. Frölich: “Particle Size of the Raw Material and Its Influence on the Courses of Glass Fusion” *Acta Polytech.* No. 51, 36 (in English), (1949).
17. L. G. Melnichenko: “Formation of Glass Structure during the Melting Process.” The structure of glass, Vol. I, Consultant Bureau, New York, (1960).
18. R. L. Fullman. “measurements of Particle Size in Opaque Bodies”, *AIME, J. of metals*, No. 3, (1953).
19. W. H. Manring et al. : Reduced Sulphur Compounds as Metting and Refining Aids for Flini-Soda-Lime Glasses,” *Glass Ind*, **48**(7), (1967).
20. T. Izumitani, R. Terai: “Formation and Growth of Bubbles in the Process of Glass Metting.” Advanced in Glass Technology. Vol. 1, (1962).
21. M. Boffe et al “The Influence of the Size of Raw Materials on the Rate of Melting of Glass,” *Glass Tech.* **3**(4), (1962).
22. G. B. Carrier: “Electron Microscopic Technique for Determining the percent Crystallinity of Glass Ceramics Materials.”, *J. of Amer. Ceram. soc.*, **47**(8), (1964).
23. K. papadopoulos: “The Solubility of SO₂ in Soda-Lime-Silica Melts”, *Physics and Chemistry of Glasses*, **14**(3) (1973).