

## 蠟石粉碎物の 充填性이 그 燒結性에 미치는 영향

\*池 應 業·崔 相 旭·柳 泰 源

仁何大學校

(1977년 11월 30일 접수)

### Effect of Packing Characteristics on the Sintering Properties of Pyrophyllite

Ung-Up Chi\*, Sang-Wook Choi, Tae-Won Ryu

\*Aju Institute of Technology Inha University

(Received Nov. 30, 1977)

#### ABSTRACT

Three kinds of specimen, consisting of the graded pyrophyllite particles alone, a substituent of 8 percent fire clay for the finer portion ( $F_2$ ) of it, and 0.8 percent inorganic binder-added composite were prepared under the following conditions respectively: moisture content=4.5~5.0%, forming pressure=250kg/cm<sup>2</sup> and sintering temperature=1,000~1,300°C.

The various properties such as modulus of rupture, apparent porosity, bulk specific gravity, pore size and pore distribution were measured in order to collaborate with sintering phenomena.

The results obtained are as follows:

- (1) Apparent porosity is gradually decreased with rising the sintering temperature to 1,250°C.
- (2) The binder-added specimen showed the lowest value in porosity.
- (3) The optimum sintering temperature of specimens was considered to be 1,250°C
- (4) The wider differences between pore volumes of specimens could be obtained by method of mercury penetration porosimeter than by the conventional method for porosity.

#### I. 緒 論

耐火벽돌의 높은 機械的強度와 耐侵蝕性을 얻기 위해서는 原料의 粒度分布를 조절하여 耐火物의 氣孔率을 감소시킴으로써 組織의 緻密성을 꾀하는 경향이 있다<sup>1)</sup>.

더욱이 粉碎物의 充填性은 粒子의 크기, 粒子의 모양 및 粒度分布에 의하여 결정되고 이들의 相關性에 대한 理論의 추고와 實驗의 관찰이 많이 보고되었는데<sup>2-6)</sup> 潤石直幸<sup>6)</sup>은 燒結體의 氣孔率 및 機械的強度等에 대하여 充填度 및 成形條件과 관련하여 研究하였고

J. H. Koenig<sup>7)</sup>은 粒度分布와 粒子 모양이 燒結體의 性質에 중요한 영향을 미치는 要素라고 보고한 바 있다. D. R. Wilder<sup>8)</sup>는 燒結을 일으키게 하는 힘이 粒子의 크기와 깊은 관계가 있다고 했고 Norton<sup>10)</sup>은 燒結 과정에서 礦物組成의 變化, 相轉移, 粒子의 表面積 감소, 表面自由에너지의 감소 및 物質移動이 생기고 粒子가 서로 연결되어 밀폐기공도 형성되며 氣孔의 크기, 氣孔의 모양 및 氣孔率 등이 變化하면서 緻密體가 이루어진다고 하였다. D. W. Budworth<sup>11)</sup>는 多孔體를 燒成할 때 생성되는 밀폐기공 및 개방기공의 量的變化를 表面에너지로서 설명하였고 氣孔의 크기, 氣孔의

\*아주공과대학

모양 및 기공의 分布狀態를 측정하는 방법에 대하여 N. F. Astrury<sup>12)</sup>가 높은 전해질 용액이 시편의 모세관 기공에 흡수되는 속도를 측정하여 기공의 크기, 분포 상태를 관찰했는데 A. Waston<sup>13)</sup>과 D. G. Beech<sup>14)</sup>는 水銀壓入장치를 이용하여 측정하였으며 그 밖에 電子顯微鏡에 의한 직접 관찰방법도 있다.

본 연구에서는 池應業等<sup>15)</sup>에 의하여 연구된 바 있는 국산 납석-粉碎物의 연속입자 충전성이 燒結體에 미치는 영향에 대하여 比重, 氣孔率, 機械的強度, 氣孔의 크기 및 氣孔의 分布等과 관련시켜 연구하였다.

II. 實驗方法

1. 사용原料

사용한 납석原料는 不純物이 적고 SiO<sub>2</sub>의 함량이 비교적 많은 납석을 원료로 사용하였으며 일반 공장에서 耐火物 製造를 위해 粉碎한 것을 임의로 채취하여 3.5 mesh 체를 통과한 것을 試片제조에 사용하였다. 시료의 化學分析, 耐火度 및 比重을 측정할 결과는 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical Composition and Physical Properties of Phyrophyllite

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	RO	Ig. loss	SK	True sp. gr.	True sp. gr. (fired at 1250°C)
72.70	21.65	0.33	1.00	4.32	29	2.67	2.72

2. 試料의 配合 및 混水量의 決定

池應業等<sup>15)</sup>에 의하여 발표된 바 있는 결과에 따라 납석 粉碎物을 C<sub>1</sub>(5.66~2.83mm), C<sub>2</sub>(2.83~1.19mm), M<sub>1</sub>(1.19~0.50mm), M<sub>2</sub>(0.50~0.21mm), F<sub>1</sub>(0.21~0.053mm), F<sub>2</sub>(0.053mm 이하) 6種의 粒子크기로 分離한 다음 각 粒子를 組合한 것중에 가장 充填率이 높은 (80.5%)<sup>15)</sup>  $\bar{C}(\frac{C_1+C_2}{2})$ ,  $\bar{M}(\frac{M_1+M_2}{2})$ ,  $\bar{F}(\frac{F_1+F_2}{2})$ 의 等量混合物의 比率이 50:25:25로 섞은 연속입자혼합물을 실험에 사용하였다. 여기에 0.8%의 인산 규산소다를 결합제로 첨가한 시료(B)와 첨가하지 않은 시료(S). 납석 微粉인 F<sub>2</sub> 8%대신에 점토를 넣고 결합제 0.8% 넣은 시료(CB)에 각각 3~6%의 물을 섞어 250 kg/cm<sup>2</sup>의 成形壓으로 成形하여 成形體의 specific bulk volume을 측정하고 理論氣孔率을 계산하였는데 그 결과는 Fig. 1 및 Fig. 2와 같다.

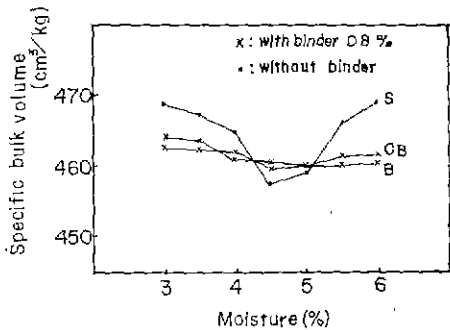


Fig. 1. Effect of Moisture on Specific Bulk Volume.

이 그림에서 specific-bulk volume은 결합제를 첨가한 두 경우 水分 5%일때 가장 낮았고 결합제를 첨가하지 않

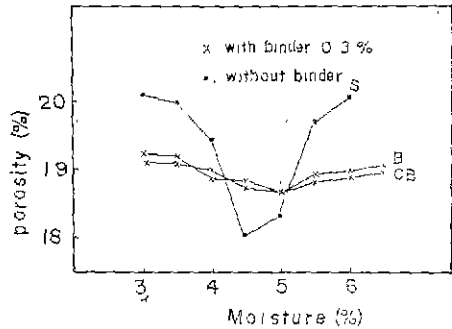


Fig. 2. Effect of Moisture on Porosity. (by calculation).

은 경우 水分 4.5%일때 가장 낮았다. 氣孔率도 전과 같은 水分량에서 각각 가장 낮은 값을 나타내었으며 두 특성 모두 결합제를 첨가한 편이 각 混水量에서 큰 차이를 보이지 않으나 결합제를 넣지 않은 시편은 수분의 첨가량에 따라 큰 변화를 보여 주었다. S-試片의 경우 混水量이 적으면 粒子間 또는 型壁과의 마찰이 커서 充分히 壓縮되지 않을 뿐 아니라 腔型시켰을 때 原料-물-공기系의 壓縮物이 多少 膨脹되기 때문에 specific bulk volume과 氣孔率이 크고 混水量이 적당할때 成形壓에 대한 粒子間 또는 벽과의 마찰이 적고 彈性에 의한 膨脹도 없어 두 특성은 감소되어 最密 充填物이 된다. 물의 量이 더 增加될때는 그 增加量만큼 全부피가 增加되는 현상을 나타낸다고 생각된다. 그러나 binder가 첨가된 B와 CB-試片은 含水규산염의 용액을 포함하고 있어 그것이 減摩劑의 역할을 하게 되어 적은 水分량에서도 成形壓에서 充填이 比較的 잘 이루어 지고, 많은 水分량에서는 binder 自身の 結晶水가 필요함으로 水分增加量만큼 全부피의 增加가

되지 않기 때문에 두 特性의 變化曲線이 S-試片에서 보다 크게 완만한 것으로 생각된다.

3. 試片의 成形

試片을 만들기 위한 試料의 配合를 Table 2와 같이 하여 충분히 혼합한 다음 가로 14cm, 세로 2cm인 mold에서 成形壓 250kg/cm<sup>2</sup>로 加壓成形하였다.

Table 2. Mixing Ratio of Green Body

Specimen	Continuous graded Pyrophyllite (gr.)	Clay (gr.)	Binder (gr.)	Water (gr.)
S	100	—	—	4.5
B	100	—	0.8	5
CB	92	8*	0.8	5

\* 8% of clay mixed in CB-group is a substitution of fine particle (F<sub>2</sub>) in B specimen.

4. 試片의 燒成

成形한 試片을 충분히 乾燥시킨 다음 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C 1250°C 및 1300°C 에서 각각 燒成하였으며 最高溫度에서 1시간 유지시킨후 자연冷却하였다.

5. 物性實驗

5.1 꺾임강도

시편의 꺾임강도시험은 KS L 3110 (내화벽돌의 꺾임강도시험방법)에 따라 행하였다.

5.2 氣孔率 및 부피비중

氣孔率 및 부피비중은 KS L 3114 (내화벽돌의 기공률, 흡수율 및 비중측정방법)에 따라 행하였다.

5.3 氣孔의 分布

氣孔의 크기 및 比容積은 美國 Micromeritics Instrument Co.의 model 900/910인 mercury penetration porosimeter로 4μm와 12μm 두 氣孔에 대하여 측정하였으며 각 試片에 대하여 氣孔의 크기가 차지하는 氣孔의 比容積(cc/gr.)을 다음 식에 따라 계산하였다.

$$\pi^2 p = -2\pi r \sigma \cos \theta \dots\dots\dots(1)$$

$$r p = -2\sigma \cos \theta \dots\dots\dots(2)$$

$$r = -\frac{2\sigma \cos \theta}{p} \dots\dots\dots(3)$$

여기서 r은 氣孔의 반지름, p는 水銀에 加한 壓力, σ는 水銀의 表面張力, θ는 水銀과 固體의 접촉각을 나타내는 기호이고 p를 變化시키에 따라 氣孔의 크기 및 침투한 水銀의 量에 의하여 氣孔의 부피를 求할 수 있다.

pore size를 측정하기 위한 수는 압입법에서 보통 다공질의 물질은 2.2lb/in<sup>2</sup>에서 82μm의 氣孔에 수은이 침투하게 되는데 水銀의 침투로 氣孔의 크기와 空隙間을 측정 할 수 있다. 水銀의 表面張力은 25°C에서 474dyne/cm<sup>19</sup>로 작은 氣孔에 들어가지 않으며 압력을 加하면 튀어나오게 된다. 보통 액체는 고체와 접촉각이 90°보다 커서 고체사이의 빈 공간이나 氣孔에 침투

하게 되는데 水銀은 응집력이 커서 공간이나 기공의 크기를 구하는데 가장 안정하다<sup>19</sup>.

III. 實驗結果 및 考察

1. 꺾임강도

납석단미로 제조한 S-試片, 結合劑를 첨가한 B-試片 및 結合劑와 粘土를 첨가한 CB-試片에 대하여 꺾임강도를 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

이 그림에서 보면 S-試片의 꺾임강도가 모든 燒成溫度에서 가장 낮았고 燒成溫度 1150°C까지는 B-試片이 CB-試片보다 낮은 값이 있으나 1200°C 이상에서는 B-試片이 크게 나타났다. 이 현상은 CB-試片內의 粘土가 低溫에서는 多少 燒結性을 나타내나 1200°C 이상에서는 一部 熔融 및 matrix의 收縮으로 粗粒子인 蠟石의 空隙를 密閉氣孔으로 만들어 주기 때문에 1200°C 이상에서 粘土보다 수축이 작은 蠟石의 微粉으로 된 B-試片쪽이 高溫에서 燒結性과 치밀성을 나타내어 더 큰 強度가 유지 되는 것으로 생각된다.

1250°C에서 燒成된 3試片들의 꺾임강도는 다른 溫度의 것들에 比하여 가장 큰 값이었고 1300°C에서 燒成한 試片들은 오히려 감소된 경향을 보였다. 그리고 binder를 첨가한 B와 CB-試片은 1200~1250°C에서 급격한 強度의 變化를 나타내었으나 binder를 넣지 않은 S-試片은 比較的 적은 變化를 보였다. S-試片을 基準하여 다른 두 試片의 강도를 보면 각 燒成溫度에서 差異를 나타내고 있는데 이것은 binder와 粘土의 添加에 대한 燒結效果로 보이며 특히 1200°C 이상에서는 蠟石 自身の 燒結性이 增加된 경향을 보이나 binder와 粘土를 添加한 試片들의 1200~1250°C에서 급격한 增加는 이 溫度범위에서 가장 큰 燒結效果를 나타내는 것으로 판단된다. 1300°C에서는 試片들의 表面 및 內部에 생긴 細龜裂때문에 1250°C에서 燒成한 試片들보다 오히려 낮은 값을 보였는데 이는 작은位자의 가는 粒子

間에 다른 構成相이 生成되어 이들의 熱膨脹係數, 熱傳導度 또는 彈性率의 差異때문에 龜裂이 생긴 것으로 생각되고 低溫에서는 粗粒子和 微粒子間의 相의 構成에 있어 거의 變化가 없기 때문에 溫度變化에 대한 物性의 差異가 거의 없는 것으로 여겨지나 別도의 연구가 필요할 것으로 본다.

2. 겔보기 氣孔率 및 부피比重

3種의 試片에 대하여 氣孔率을 측정하여 Fig. 4에 나타내었으며 부피비중을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 4를 보면 燒成溫度가 상승됨에 따라 각 試片의 氣孔率은 감소하였고 B-試片의 경우 1000°C의 燒成溫度에서의 것은 예외이나 다른 燒成溫度의 것은 가장 낮은 氣孔率을 나타내었다. 또한 1250°C에서 燒成한 각 試片의 氣孔率이 가장 낮았고 1300°C에서 燒成한 試片은 氣孔率이 증가되었다. 이 현상을 종합해 보면 1250°C에서 燒成함으로써 가장 낮은 氣孔率의 試片을 얻었고 1300°C에서는 龜裂때문에 높은 氣孔의 試片이 얻어졌는데 이는 꺾임강도에서의 경향과 비슷하며 그 原因도 같을 것으로 생각된다.

Fig. 5에서 나타낸 부피比重은 燒成溫度가 상승됨에 따라 다소 불규칙적이지만 증가하여 1250°C의 燒成溫度에서 最大의 값을 나타내고 1300°C의 燒成試片을 감소되는 경향을 보여 주었다.

이상에서 살펴 본 물성에서 1250°C에서 燒成한 試片이 가장 좋았고 이 중에 蠟石과 binder로 된 B-試片이 가장 우수하고 蠟石, 粘土 및 binder로 된 CB-試片이 그 다음이고 蠟石만으로 된 S-試片이 상당한 큰 차이로 가장 나빴다. 따라서 binder의 燒結效果는 크게 나타났으나 수축률이 다른 粘土의 添加는 燒結效果에 오히려 나쁜 영향을 주었다. 이는 充填性이 가장 좋은 粒子混合物의 微粒 代身에 物性이 다른 粘土를 添加하였으나 燒成中에 膨脹收縮의 相異에 의하여 充填性이 나빠진 것으로 생각된다. 그리고 氣孔率이 가장 작은 B-試片(25.7%)이 꺾임강도와 부피비중이 가장 컸고 氣孔率이 가장 큰 S-試片(26.1%)이 꺾임강도와 부피비중이 가장 작아 그 값들의 變化率이 거의 비슷하였는데 이는 各 物性間의 關聯性을 나타내는 것으로 생각된다.

3. 氣孔의 分布

1250°C에서 燒成하여 가장 낮은 氣孔率을 얻은 B-試片, CB-試片 및 S-試片에 대하여 44 $\mu$ m와 12 $\mu$ m의 두 氣孔크기에 대하여 比容積을 측정하여 Table 3에 나타내었다.

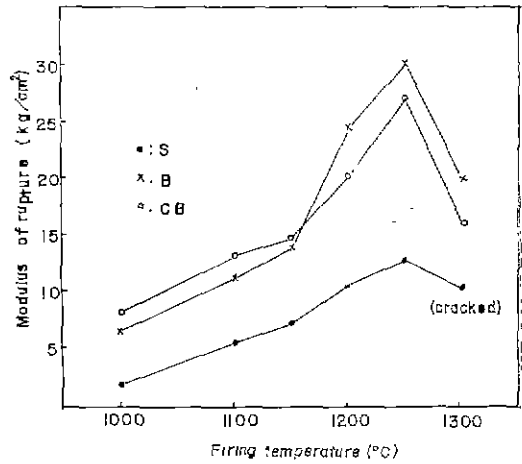


Fig. 3. Effect of Firing Temperature on Modulus of Rupture.

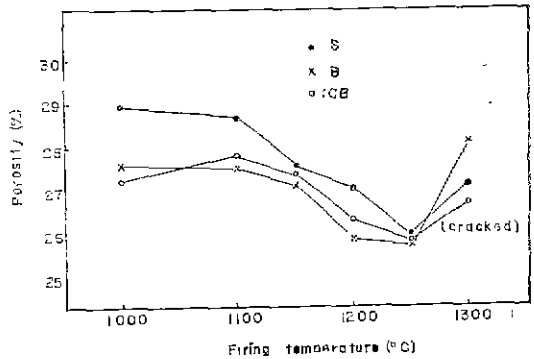


Fig. 4. Effect of Firing Temperature on Porosity.

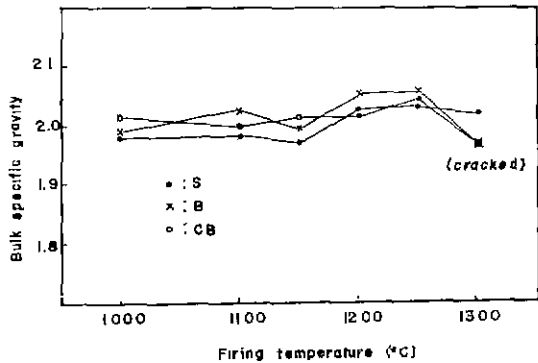


Fig. 5. Effect of Firing Temperature on Bulk Specific Gravity.

Table 3. Pore Size and Pore Volume of Specimens.

Specimen*	Pore size ( $\mu\text{m}$ )	Specific pore volume (cc/gr.)
S	total pore	0.0933
	>44 (open pore)	0.0056
	44~12 ( " )	0.0138
	12>	0.0739
B	total pore	0.0906
	>44 (open pore)	0.0064
	44~12 ( " )	0.0215
	12>	0.0627
CB	total pore	0.0916
	>44 (open pore)	0.0041
	44~12 ( " )	0.0244
	12>	0.0631

\* Specimens were to be sintered at 1250°C

이 표에서 기공의 크기가 44 $\mu\text{m}$ 까지는 S-, B-, CB-시험편이 모두 비슷한 양의 기공부피를 갖지만 12~44 $\mu\text{m}$ 의 범위에서는 S-시험편보다 B-, CB-시험편이 더 많은 기공부피를 포함하고 있다. 12 $\mu\text{m}$  미만의 기공의 크기는 위의 비容積과比重값으로 계산하여 얻은 것으로 S-가 B-, CB-시험편보다 큰 기공부피를 포함하고 있다. 그리고 전체 기공의 69% 이상이 12 $\mu\text{m}$  미만으로 나타나 있는데 이것은 가는 모세관과 밀폐기공이 대부분 차지하고 있음을 보여 주고 있다. 실제 여기서 사용한 장치로써 12 $\mu\text{m}$  미만의 기공을 분석하기는 불가능하였다.

#### IV. 結 論

化學成分上 비교적 不純物이 적고 SiO<sub>2</sub> 成分이 많은 납석粉碎物을 압축입자의 最密充填方法으로 配合하여 얻은 치밀한 成形體를 燒成하여 充填性과 燒結性에 대한 실험을 한 결과 다음과 같은 結論을 얻었다.

- 1) 燒成溫度가 높을수록 일반적으로 기공率은 감소하였고 결함제만 첨가한 것이 단이나 粘土를 첨가한 것보다 더 낮은 기공率을 나타내었다.
- 2) 攪拌강도 및 기공率의 값으로 보아 1,250°C 가 最適燒成溫度임을 알았다.
- 3) 最適燒成溫度인 1,250°C 에서 燒成한 3種의 試片에 대하여 기공의 크기 및 비容積 (specific volume)

을 mercury penetration porosimeter로 측정할 결과는 제레식 공기를 측정의 결과 값보다 더 큰 차이를 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 이종근 外: "내화물 공학" 145-149. 요업협회.
- 2) R. L. Coble: "Effect of Particle-Size Distribution in Initial-Stage Sintering" *J. Am. Cer. Soc.* **56**(9), 461-466(1973).
- 3) A. E. R. Westeman, H. R. Hugill: "The Packing of Particles" *J. Am. Cer. Soc.* **13**, 769-799 (1930).
- 4) R. K. Mcgeary: "Mechanical Packing of Spherical Particles" *J. Am. Cer. Soc.* **44**(10), 513-522 (1961).
- 5) C. C. Furnas: Grinding Aggregate Mathematics Relation for Beds of Broken Solids of Maximum Density" *Ing. Eng. Chem.* **23**(9), 1052-1058 (1931)
- 6) 滑石直孝 外: "고 규산질 원료의 특성에 대하여" 耐火物(日) **25**(9) 408-419 (1973).
- 7) J. H. Koenig: Particles Size Distribution of Ingredients vs. Body Properties" *J. Am. Cer. Soc. Bull.* **19**(11), 424-430 (1940).
- 8) "요업공학 Hand Book" 405-410. 技報堂. 昭和 42년.
- 9) D. R. Wilder: "Futher Study of Sintering Phenomena" *J. Am. Cer. Soc.* **38**(2), 66-71 (1955).
- 10) W. D. Kingey: "Intro. to Ceramics" 404, 721-722 (1960).
- 11) D. W. Budworth: "Theory of Pore Closure During Sintering" *Trans. Brit. Cer. Soc.* **69**(1), 29-31 (1970)
- 12) N. F. Astbury: "A New Method for the Study of Pore Size Distribution" *Trans. Brit. Cer. Soc.* **71**(4), 77-85 (1972).
- 13) A. Watson & B. Butterworth: "Studies of Pore Size Distribution" Academic Press. London. 187-199, 201-220 (1967).
- 14) D. G. Beech: "A New Method for the Study of Pore Size Distribution" *Trans. Brit. Cer. Soc.* **71**(4), 87-96 (1964).
- 15) 지응업, 한기성, 최상욱: "납석질 층전에 관한 연구" 요업회지, **12**(2), 33-37 (1973)
- 16) D. Lynn Johnson: "A General Model for the Inte-

- mediate Stage of Sintering" *J. Am. Cer. Soc.* 53(10), 574-577 (1970)
- 17) 지응업, 한기성, 최상욱. "저온소성 납석질 벽돌의 특성에 관한 연구" 요업회지, 12(2), 33-39 (1975).
- 18) Hillar M. Rootare, Carl F. Piezlow: "Surface Areas from Mercury Porosimeter Measurement" *J. Phy. Chem.* 71(8), 2733-2736(1967).
- 19) H. B. Weiser: "A Textbook of Colloid Chemistry" 2nd, John Wiley and Sons, Inc. N. Y. 79 (1949).