

## 高爐슬라그의 利用에 關한 研究 (Ⅱ)

(天然原料를 利用한 Slag-Ceramics)

池應業, 李 銓\*, 韓基錫\*, 李載洛

亞洲大學校 工科大学 化學工學科

\*仁荷大學校 工科大学 窯業工學科

(1980年 12月 30日 接受)

---

## A Study on the Utilization of Blast-Furnace Slag (Ⅱ)

(Slag-Ceramics with Natural Minerals)

Ung-Up Chi, Jhun Rhee\*, Ki-Suk Han\*, Jae-Rock Lee

Dept. of Chemical Eng., Ajou Univ.

\*Dept of Ceramic Eng., Inha Univ.

(Received Dec. 30, 1980)

### ABSTRACT

A glass-ceramics based on blast-furnace slag, with some additives to the theoretical diopside composition in order to control properties of mother glass and the heat treatment conditions, has been investigated. The raw materials in this study were blast-furnace slag, serpentine, feldspar and quartz as mother glass ingredients. Titanium dioxide and chromite were used as the nucleating agents.

Batch compositions of the prepared glasses and ceraming conditions were found by trial and error method. The optimum conditions were confirmed by analyzing several measured physical properties such as density change during heat treatment, microhardness of slag-ceramics prepared, viscosity change of glass at heat treatment temperatures, nucleation density change, dilatometric properties, differential thermal analysis, identification of the grown crystal and crystal sizes.

The batch composition feasible to prepare slag-ceramics was 40% of blast-furnace slag, 25% of serpentine, 18% of feldspar and 17% of silica sand. Three percent titanium dioxide and 1% chromite of the mother glass were added as nucleating agents.

The ceraming conditions under which the slag-ceramics having considerably good properties can be developed found as: "The glass was heated at 750°C for 2 hours for nucleation, and the temperature was raised up to 1,000°C with a rate of 0.75°C/min for crystal growth."

### I. 緒 論

高爐슬라그를 利用하여 만드는 slag-ceramics의 出發原料인 高爐슬라그는 高爐의 操業을 위하여 管理<sup>1~6)</sup>되

이 副産되므로 그 組成은 別 變動이 없겠으나 CaO의 含量이 많으므로 이를 利用한 slag-ceramics의 製造에 는 많은 難點이 따른다. 그러나 slag-ceramics는 그 製造에 關한 研究가 소련을 비롯한 몇몇 나라<sup>7~12)</sup>에서 이

루어져 왔는데, 그 物性이 매우 우수하여 高强度 또는 耐腐蝕性이 要求되는 곳에 새로운 工業材料로서 利用되게 되었다. 특히 소련에서는 Slagsital<sup>7,8,10</sup>이 開發되어 建築材料로서 大規模産業으로 發展成長되었다.

우리나라에서도 高爐슬라그를 利用한 slag-ceramics의 製造 및 物性에 關한 研究가 뒤늦게나마 시작될만 있으나<sup>14-16</sup> 著者들은 第1報<sup>14</sup>에서 高爐슬라그와 硃砂의 調合物에 融劑로서  $Na_2CO_3$  및  $MgO$ 를 添加한 組成에 대하여  $TiO_2$  및 크롬鐵鱗을 起核劑로 사용한 slag-ceramics에 關한 研究를 報告하였다. 第1報에서 全體組成을 (slag+sand) - ( $Na_2O+MgO$ ) - ( $TiO_2+chromite$ )의 3成分으로 區分하여 可能인 領域에 걸쳐서 熔融一起核-結晶成長을 위한 熱處理-物性의 調查過程을 實驗을 통한 試行法에 의하여 研究를 遂行하였다. 第2報인 本 研究의 遂行에 있어서는 國產天然原料를 利用하여 미리 目的하는 鐵物相을 成長시키기 위한 組成 및 熱處理의 調節方法을 實驗의으로 究明함으로써 slag-ceramics로서의 微細組織을 얻는데 必要한 基礎實驗值를 찾는 것을 主目的으로 하였다.

이와같은 目的에 따라서 특히 本 研究에서 主로 다루는 事項들은 다음과 같다.

1. 母유리의 組成은 diopside 結晶이 最多量으로 析出하는 範圍에서 다룬다.
2. 유리의 安定性을 維持토록 한다.
3. 起核劑로서는 2酸化티타늄과 크롬鐵鱗을 사용한다.
4. 起核現象을 母유리의 粘性과 關連시켜서 考察토록 試圖한다.
5. 母유리 및 slag-ceramics의 物性과 起核 및 結晶成長을 위한 熱處理條件 相互間의 關連性을 實驗的으로 究明하고 理論的으로 考察한다.

## II. 實 驗

### 1. 試料의 準備

#### 1-1. 原料

本 研究에 使用한 原料는 浦項鐵廠에서 副生되는 高爐슬라그, 廣川産 蛇紋石, 安養産 長石, 安眠島産 硃砂, 필리핀産 크롬鐵鱗, 試藥級의  $MgO$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $H_3BO_3$ ,  $CaF_2$ 이며 이들중 슬라그, 蛇紋石, 長石, 硃砂, 크롬鐵鱗은 pot mill에서 충분히 微粉碎하여 120mesh 以下가 되게 하였으며 그들의 化學組成은 Table 1과 같다.

#### 1-2. 熔融

乾燥原料를 各各 調合比로 0.1gr 까지 秤量한 後 pot mill에서 10時間 동안 충분히 混合하였고, 實驗室用

가압기코퍼 約 40gr씩 500kg/cm<sup>2</sup>의 壓力으로 成形하여 直徑 45mm, 두께 10mm의 圓柱形으로 만들었다.

Table 1. Chemical composition of raw materials. (wt. %)

Materials Compositions	Slag	Serpentine	Feldspar	Sand	Chromite
$SiO_2$	33.52	37.9	67.16	94.62	15.26
$Al_2O_3$	15.14	5.1	18.26	2.62	6.53
$Cr_2O_3$	—	—	—	—	42.79
$Fe_2O_3$	0.59	6.3	0.20	0.40	28.47
CaO	42.12	1.1	0.31	0.12	—
MgO	6.02	37.4	0.16	0.21	6.94
MnO	0.43	—	—	—	—
$K_2O$	0.21	0.04	2.38	0.29	—
$Na_2O$	0.62	0.06	7.19	1.12	—
S	0.91	—	—	—	—
Ig. loss	—	11.9	2.81	0.37	—

熔融容器는 알루미늄 磁器도가니(日本化學陶業 SSA-H)를 使用하였으며, 1,650°C 以上에서도 使用 可能한 LPG-압축공기 熔融爐를 直接 設計製作하여 使用하였다. 電氣爐에서 1,150°C로 豫熱된 알루미늄 磁器도가니를 1,150°C로 豫熱시킨 가스爐에 넣고 爐溫이 1,450°C에 도달되면, 900°C로 豫熱된 試料 約 500gr을 數次에 나누어 넣고, 1,550°C에서 45分間 維持하였다.

#### 1-3. 成形 및 試片製造

豫熱爐에서 500°C로 加熱하고 흑연분말을 바른 주철成形板에 유리 熔融物을 따라부어 成形한 다음 이것을 700°C로 昇溫시킨 後 爐內에서 自然冷却하였다. 成形된 유리는 너비가 12×15cm, 두께가 約 10mm이며 이것을 다이아몬드 절단기로 必要한 크기로 잘라 여러 目的의 試片으로 使用하였다.

#### 1-4. Slag-ceramics 組成의 決定

Slag-ceramics의 最適組成을 調查하기 위하여 슬라그 유리試片들을 勾配爐안에 25°C 간격으로 올려놓고 所定의 溫度勾配가 이루어지게 加熱하여 8時間 維持한 다음 꺼내어 放冷하였다.

勾配熱理한 結果를 보면 一般的으로 850~900°C 부근에서 表面變色이 일어난고 高溫에서는 뚜렷하게 外部가 變化됨을 볼 수 있었다. 900°C 以下의 것은 結晶成長이 많이 되지 않았거나 核生成만 된 것으로 判단되어 一律的으로 電氣爐에 넣어 950°C에서 結晶成長시켰다. 勾配爐에서 熱處理된 試片은 肉眼으로 變形狀態 및 色相을 觀察하고, 試片을 剝離形 鋼鑊製 鏡으로

조건에 感知할 수 있는 強度와 破斷面의 組織狀態를 觀察하였다.

우선 1次的으로 第1報<sup>14)</sup>에서 報告한 組成에서 slumping 性을 改善하고, diopside 生成率을 높이기 위하여 硅砂, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분, MgO 분, Na<sub>2</sub>O 분, 起核劑(TiO<sub>2</sub>, 크롬鐵鐵, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>) 등의 添加量을 多樣하게 變化시켜가며 많은 豫備實驗을 實施하고 그 結果를 利用하여 天然鐵物을 使用한 調合物에 대한 實驗을 最終的으로 實施하였다. 슬라그中の CaO의 全量을 diopside로 變換하는데 所要되는 MgO分을 蛇紋石으로 添加하고 그리고도 不足한 SiO<sub>2</sub>分을 長石으로 添加하는 順序로 調合計算한 다음 여기에 硅砂를 4.0~16.0% 添加하여(슬라그:蛇紋石:長石=一定) 유리의 安定性을 調査하는 5개의 基本배치를 調合하였으며, 이들 各各에 起核劑로서 決定한 TiO<sub>2</sub>와 크롬鐵鐵의 添加量을 各各 5, 2%로 固定 調合하여 實驗하였다. (Table 2)

여기서 硅砂 8.0~16.0% 範圍에서 比較의 良好한 結果를 얻었으며, 크롬鐵鐵 2%는 너무 많은 것으로 判斷되었다.

따라서 TiO<sub>2</sub>를 5%, 크롬鐵鐵을 1%로 減量添加하여 實驗하고 그 結果 硅砂 16% 含有 母유리가 가장 좋았으므로, 硅砂 16% 含有 유리에 크롬鐵鐵 添加量을 1%로 固定하고 TiO<sub>2</sub> 添加量의 變化(Table 2)에 따른 效果를 檢討實驗하여 TiO<sub>2</sub>는 3% 添加時가 가장 좋음을 알았다.

그러므로 全 豫備實驗結果에서 슬라그, 蛇紋石, 長石에서 diopside로의 變換이 가장 많이 되는 基本調合에다 유리의 安定性을 위하여 硅砂를 16% 添加한 調合을 最終배치로 하여 起核 및 結晶成長實驗의 試料로 提供하였다.

## 2. 熱處理條件

### 2-1. 起核

1×1×2cm로 準備된 試片을 5°C/min으로 昇溫시켜 600~800°C 溫度區間에서 50°C 間隔으로 한 5개의 溫度와 各各 0.5, 1, 2, 3 및 4時間 維持하는 5개의 時間에서 起核하고 이들을 1.5°C/min으로 昇溫시켜 900°C에서 2時間 結晶을 成長시킨 後 꺼내어 放冷시켰다. 이렇게 얻어진 試片에 대하여 破斷에 의한 感知로서 強度를 豫備調査하고 破斷面의 組織을 觀察함으로써 半定量的인 方法으로 起核條件을 찾는 基準으로 하였다. 그리고 磨片에 대하여 光學顯微鏡 및 電子顯微鏡으로 그 微細組織을 觀察하여 成長한 粒子的 크기 및 모양으로부터 slag-ceramics로서의 可能性을 判斷하였다. 또한 母유리의 試片으로 熱膨脹試驗 및 示差熱分

Table 2. Batch compositions tested using natural minerals.

(wt. %)

Materials Batch No.	Slag	Serpentine	Feldspar	Sand	TiO <sub>2</sub>	Chromite
0000	48.5	30.3	21.2	—	—	—
0400	46.5	29.1	20.4	4.0	—	—
0800	44.6	27.9	19.5	8.0	—	—
1200	42.7	26.7	18.6	12.0	—	—
1600	40.8	25.5	17.7	16.0	—	—
0052	48.5	30.3	21.2	—	5	2
0452	46.5	29.1	20.4	4.0	"	"
0852	44.6	27.9	19.5	8.0	"	"
1252	42.7	26.7	18.6	12.0	"	"
1652	40.8	25.5	17.7	16.0	"	"
0851	44.6	27.9	19.5	8.0	5	1
1251	42.7	26.7	18.6	12.0	"	"
1651	40.8	25.5	17.7	16.0	"	"
1641	40.8	25.5	17.7	16.0	4	1
1631	"	"	"	"	3	"
1621	"	"	"	"	2	"
1611	"	"	"	"	1	"

The batch No. 0000 has the theoretically calculated diopside composition.

析試驗을 하였으며, 母유리의 粘度를 起核溫度 範圍에서 測定하였다. 그리고 起核된 試片의 密度를 測定하여 이들 各各의 結果를 考索하고 綜合함으로써 最適 起核條件을 찾았다.

### 2-2. 結晶成長

起核條件에서 最適으로 判斷된 溫度와 時間으로 起核시킨 試片에 대하여 2가지 熱處理方法으로 最適 結晶成長條件을 찾아내는 實驗을 하였다.

첫째, 等溫熱處理法에서는 起核溫度로부터 1.5°C/min으로 昇溫시켜 850~1,000°C 사이에서 50°C 間隔으로 4개의 溫度와 各各에서 1, 2, 3, 4時間 加熱 維持하는 4개의 時間을 設定하여 結晶을 成長시켰으며 爐에서 꺼내어 放冷하였다.

둘째, 勾配熱處理法에서는 起核溫度로부터 0.75°C/min으로 昇溫시켜가며 結晶을 成長시키며 850~1,150°C 까지 50°C 間隔으로 7개의 溫度를 包含 所定溫度에 到達하면 바로 試片을 꺼내어 放冷하였다.

## 3. 物性的 測定.

### 3-1. 密度

母유리 및 製造한 slag-ceramics의 密度는 內部組織에 氣孔이 없는 것으로 假定하여 Archimedes原理를 利用하여 密度를 測定하였다.

3-2. 母유리의 粘性

起核溫度(750°C) 부근에서의 母유리의 粘性, 軟化點, 徐冷點 및 스트레인點等を ASTM에서 1967年度에 채택한 바 있는 Beam-bending法<sup>17)</sup>에 의한 粘度計를 直接 製作하여 測定하였다<sup>18)</sup>.

3-3. 微小硬度

東京試驗機製作所 MVH-2型 Vickers 微小硬度計를 使用하였으며 이때의 條件은 荷重 100gr, indenting 速度 0.01mm/sec, 維持時間 30秒이었다.

3-4. 熱膨脹

Naruse dilatometer(type KD-2)를 使用하였으며 試片은 5×5×50mm이고 加熱速度는 300°C/hr로 하였다.

3-5. X-線回折

生成된 鑛物相을 調査하기 위하여 slag-ceramics 試片을 알루미늄아 유말로써 粉碎한 다음 200mesh 通過分을 X-線回折分析의 試料로 使用하였고, 回折條件은 CuKα, 35KV, 15mA, 2,000cps, 20mm/min, 2°/min로 하였다.

3-6. 組織觀察

Slag-ceramics 磨片의 表面을 2% HF 水溶液과 2% HCl 에탄올溶液의 混酸液으로 1.5時間 過腐蝕시켜 表面組織을 光學顯微鏡 및 走査電子顯微鏡으로 觀察촬영하였다.

3-7. 示差熱分析

島津 model type DT-30으로 80mesh 通過 試料에 대하여 起核 및 結晶成長過程에서 일어나는 發熱反應을 試驗調査하였다.

3-8. 結晶化率

結晶化率은 非晶質의 散亂度를 X-線回折器에 의하여 測定하고 다음 式에 따라 計算하였다<sup>19)</sup>.

$$\text{結晶化率 (wt. \%)} = \frac{I_g - I_g}{I_g - I_B} \times 100$$

여기서  $I_g$  = 母유리의 散亂度

$I_g$  = 結晶成長시킨 試料의 散亂度

$I_B$  = 750°C에서 3時間 起核한 다음 1,100°C까지 0.75°C/min로 勻配熱處理한 試料의 結晶化率이 가장 높았으며, 이것의 結晶化率을 90%로 判斷하여 (電子顯微鏡組織高眞을 NIRECO社製 LUZEX 500으로 解析 計算한 散亂度이다.

이때 實施한 X-線回折의 條件은 다음과 같다.

Accelerating voltage : 30kV

Current : 10mA

θ : 29.0°

Counting time : 100sec

3-9. 靱性強度

ASTM C158-72의 Method B<sup>20)</sup>에 따라서 하였으며 이때 試片은 두께 5~6mm, 너비 15mm, 길이 110mm, moment arm은 30mm, 2支點間의 距離는 85mm이었다. 測定은 Instron(model SS-207-EP)을 使用하였으며, crosshead 速度는 2mm/min로 하였다.

III. 結果 및 考察

1. 熱處理-組織-物性

Table 2의 天然原料를 使用한 여러 調合物中 slag-ceramics로서의 開發可能性이 가장 크다고 판단된 調合은 1631이었다. 이 1631 調合物에 대하여 起核·結晶成長을 위한 熱處理條件을 決定하기 위하여 600~800°C, 0.5~4時間의 여러 條件下에서 起核시킨 試片을 等溫熱處理法 및 勻熱熱處理法의 2가지 方法으로 結晶成長시킨 다음 微小硬度, 熱膨脹, 微細組織, 密度, 靱性強度, 示差熱分析, 粘度, 結晶化率 및 結晶相同定等의 物性を 測定하고 解析하였다.

1-1. 起核

Table 3 및 Table 4 에는 各各의 條件으로 起核한 試片을 900°C에서 2時間 等溫結晶成長시킨 試片의 感知強度 및 微小硬度의 測定結果를 나타내었다.

Fig. 1은 1631의 母유리 및 750°C에서 2時間 起核시킨 다음 950°C에서 3時間 等溫熱處理하여 結晶成長시킨 試片의 熱膨脹曲線이다. 이 그림에서 母유리의 轉移溫度(Tg)는 709°C, 上限徐冷溫度(Tu)는 721°C, 變形溫度(Mg)는 735°C였으며, 熱膨脹軟化溫度(Td)는 756°C이었다. 또한 熱膨脹係數는 常溫에서 650°C

Table 3. Sensible hardness of specimens grown at 900°C for 2 hrs. after nucleation as specified.

Holding time (hr.)	Nucleation temp. (°C)				
	600	650	700	750	800
0.5	+	+	+	++	+
1.0	+	+	++	+++	+
2.0	+	++	+++	+++	+
3.0	+	++	+++	+++	++
4.0	+	++	+++	+++	+++

+ : poor    ++ : good    +++ : best

**Table 4.** Microhardness of specimens grown at 900°C for 2 hrs. after nucleation as specified.

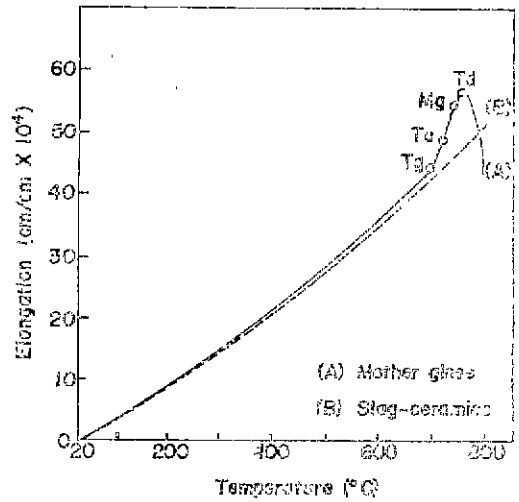
(Vickers : Kg/mm<sup>2</sup>)

Holding time (hr.)	Nucleation temp. (°C)				
	600	650	700	750	800
0.5	689	715	689	698	681
1.0	734	715	707	734	715
2.0	698	698	707	734	707
3.0	707	681	715	715	734

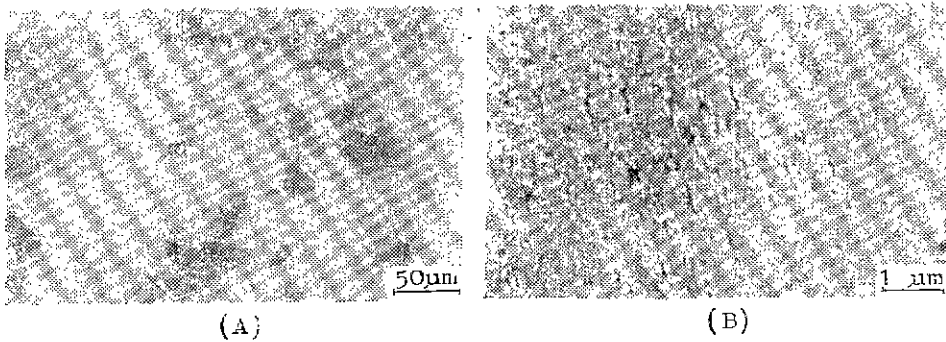
Microhardness of mother glass : 572 Kg/mm<sup>2</sup>

의 範圍에서 各其  $66 \times 10^{-7}$  및  $63 \times 10^{-7} \text{cm/cm}^\circ\text{C}$  로 나타났다.

Table 3 및 Table 4의 條件으로 起核시키고 900°C에서 2時間 結晶成長시킨 試片을 光學顯微鏡 및 走査電子顯微鏡으로 磨片組織高質을 積이 粒子의 數와 크기를 觀察하였다. (Fig. 2)



**Fig. 1** Dilatation curve of 1631.



**Fig. 2** Microstructure of slag-ceramics 1631 (grown at 900°C for 2 hrs).

(A); Optical micrograph, nucleated at 650°C for 4 hrs., polished.

(B); Scanning electron micrograph, nucleated at 750°C for 3 hrs., etched.

이 結果 起核條件에 따라 뚜렷하게 區別할 수 있는 2가지 形態의 微細組織을 觀察할 수 있었다. 그중 하나는 光學顯微鏡으로 觀察할 수 있는 粒子의 크기가 30~70 μm 정도로 크게 成長한 巨大粒子組織이었으며 (Fig. 2A), 다른 하나는 光學顯微鏡으로는 觀察할 수 없고 電子顯微鏡으로 觀察할 수 있는 0.2 μm 정도의 粒子크기로 成長한 微細組織이었다. (Fig. 2B)

微小硬도는 觀察된 微細組織에 關係없이 거의 비슷한 값을 나타내었으며, 感知強度는 起核條件에 다소간의 關聯性이 있음을 알 수 있었다.

Slag-ceramics로서 可能한 組織은 後者의 0.2 μm 크

Holding time (hr.)	Nucleation Temp (°C)				
	600	650	700	750	800
0.5					
1.0					
2.0					
3.0					
4.0					

Range for slag-ceramics microstructural development

**Fig. 3** Range of slag-ceramics microstructure development according to the nucleation conditions.

기의 微細組織으로서 起核條件에 따라 比較的 銳敏한 영향을 나타내었다. Fig. 3은 900°C, 2時間 結晶成長시켰을 때 起核條件에 따라 巨大粒子組織이 된 領域과 微細粒子組織이 된 領域을 나타낸 것이다.

1631의 熱膨脹曲線(Fig. 1)에 의하면 母유리의 變形溫度가 735°C이었으며, McMillan<sup>21)</sup>에 의하면 Mg-點(Pyre<sup>22)</sup>의 Td(756°C)에 該當)보다 約 50°C 높은 溫度가 大略的인 最適 起核溫度로 되어 있으며, 本研究에서도 이 溫度보다 약간 높은 750°C가 最適 起核溫度라는 것이 實驗的으로 밝혀졌다. 이것은 母유리 1631의 組成에는 너무나 많은 附隨成分이 包含되어 있으므로 比較的 純粹한 組成의 경우보다 약간 낮은 熱的 活性이 要求되는 것으로 考察할 수 있을 것이다.

이와같은 考察에 따라 glass-ceramics로서 要求되는 충분한 微細構造를 얻기 위하여 粘度를 낮추기 위한 試圖로서 調合 1631에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 및 5.0%를 添加한 調合과 CaF<sub>2</sub> 0.25, 0.50, 0.75 및 1.0%를 添加한 調合에 대하여 豫備實驗을 하였으며, 얻어진 結果에서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.0%를 添加한 母유리(B<sub>3.0</sub>)와 CaF<sub>2</sub> 0.5%를 添加한 母유리(C<sub>0.5</sub>)가 보다 좋은 結果를 나타내었으므로 이들 2種의 組成을 追加하여 實驗하였다.

Fig. 4 및 Fig. 5는 母유리 B<sub>3.0</sub> 및 C<sub>0.5</sub>와, 이들을 各其 750°C에서 2時間 起核시킨 다음 950°C에서 3時間 結晶成長시킨 試片의 熱膨脹曲線을 나타낸 것이다. 이 경우 熱膨脹軟化點(Td)은 母유리 1631에 比하여 B<sub>3.0</sub>의 경우는 11°C 低下되었으며 CaF<sub>2</sub>의 경우는 오히려 5°C 높아졌다.

起核條件에 따른 母유리의 密度變化를 觀察하기 위

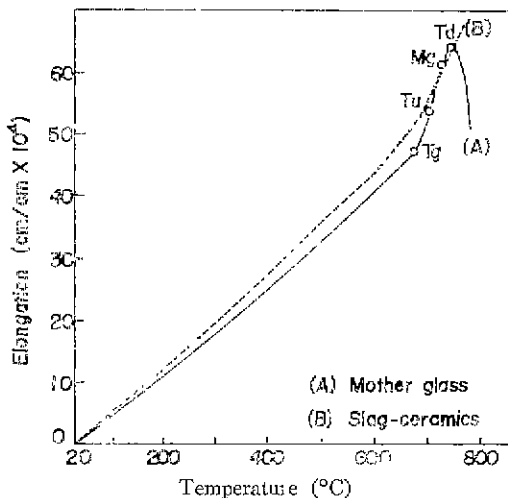


Fig. 4 Dilatation curve of B<sub>3.0</sub>.

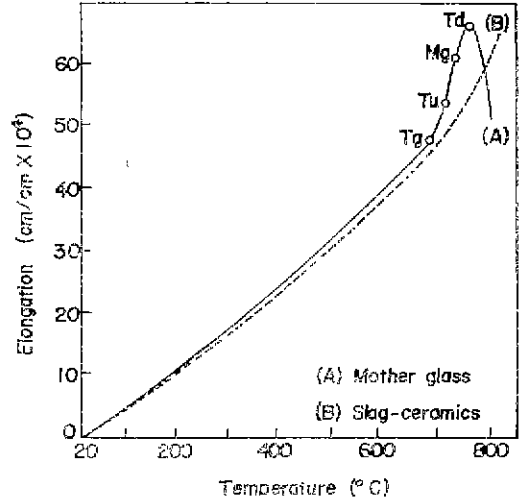


Fig. 5 Dilatation curve of C<sub>0.5</sub>.

하여 600~825°C 範圍에서 25°C 間隔으로 各其 2時間 該當溫度에서 維持한 다음 그 密度를 測定하였다. 그 結果는 Fig. 6과 같다.

Fig. 6에서 보던 約 750°C 附近에서 急激한 密度의 變化를 볼 수 있으며 특히 B<sub>3.0</sub>은 775°C에서 變化가 中止되고 C<sub>0.5</sub>는 800°C 以上에서 變化가 中止되었다. 이와같은 現象은 위에서 考察한 熱膨脹性과 一致하는 것으로 解析할 수 있다.

起核溫度 附近에서의 1631, B<sub>3.0</sub> 및 C<sub>0.5</sub>의 母유리에 대하여 그 粘度를 測定한 結果는 Fig. 7과 같으며, 母유리 1631, B<sub>3.0</sub> 및 C<sub>0.5</sub>의 徐冷點, 스트레인點 및 最適 起核溫度로 推定한 750°C에서의 粘度를 比較하면 Table 5와 같다.

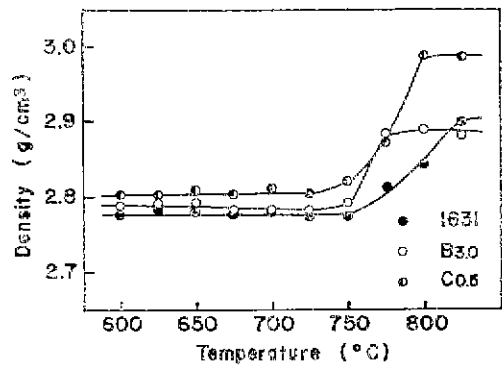


Fig. 6 Density change of mother glasses with heat treatment temperature (holding time; 2 hrs. at each temperature).

起核溫度를 750°C로 固定하였을 경우 原子의 移動 性에 對한 基準을 粘性의 觀點에서 考察할 때 3개의 母유리에 對한 粘度를 比較한 結果 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 添加는 起核에 좋은 效果를 나타내나 CaF<sub>2</sub>는 오히려 좋지 않은 效果를 나타낸다고 볼 수 있을 것이다.

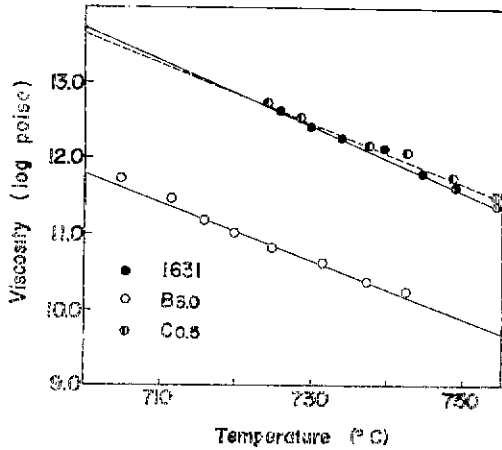


Fig. 7 Viscosities of mother glasses 1631, B<sub>3.0</sub> and C<sub>0.5</sub>.

Table 5. Comparison of viscosities among glasses 1631, B<sub>3.0</sub> and C<sub>0.5</sub>.

Properties Mother glasses	Annealing point (°C)	Strain point (°C)	Viscosity at 750°C (log poise)
1631	715	676	11.56
B <sub>3.0</sub>	695	657	9.88
C <sub>0.5</sub>	721	696	11.70

母유리 1631, B<sub>3.0</sub> 및 C<sub>0.5</sub>에 對하여 起核 및 結晶成長에 對한 熱力學的 考察을 하기 위하여 示差熱分析을 한 結果는 Fig. 8과 같다.

3개의 曲線은 거의 비슷한 發熱 봉우리를 나타내고 있는데 2개의 봉우리는 比較的 뚜렷한 銳利性을 나타내고 있으나 1개의 봉우리는 아주 약한 銳利性을 나타내고 있다. 2개의 銳利한 發熱 봉우리는 各其 910~920°C 및 1,035~1,065°C의 溫度 附近에서 나타나고 있는데 이것은 그 溫度에서의 급격한 結晶成長反應에 起因하는 것이며 750°C 附近에서 일어나는 弱한 發熱 봉우리는 本 研究에서 實驗的으로 判斷되는 起核溫度와 잘 一致하는 것으로 起核反應에 의한 봉우리라고 考察할 수 있다.

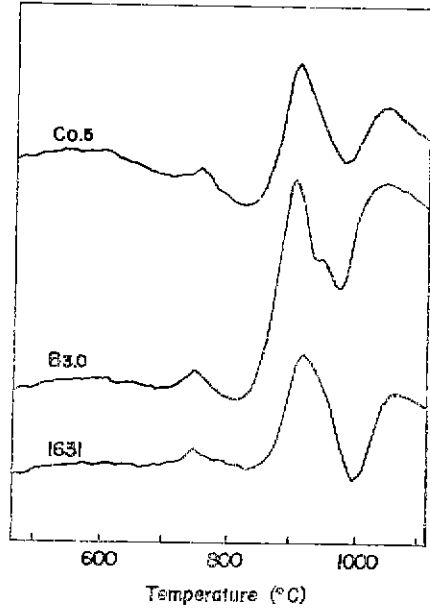


Fig. 8 DTA curves of mother glasses 1631, B<sub>3.0</sub> and C<sub>0.5</sub>.

以上과 같은 感知強度, 微小硬度, 微細組織의 觀察, 熱膨脹曲線, 起核溫度 附近에서의 粘度測定 및 示差熱分析等의 實驗結果를 綜合하여 볼 때 1631, B<sub>3.0</sub> 및 C<sub>0.5</sub>의 起核條件은 750°C 2時間 以上이 適切한 것으로 判斷되었다.

#### 1-2. 結晶成長

母유리 1631, B<sub>3.0</sub> 및 C<sub>0.5</sub>에 對하여 最適 起核條件으로 判斷된 範圍內에서 750°C, 2時間의 單一條件으로 起核시킨 試片을 勾配熱處理方法 및 等溫熱處理方法으로 結晶成長시키고, 이들 試片에 對하여 電子顯微鏡으로 磨片組織의 寫眞을 찍어 粒子의 數과 크기를 觀察하였으며, 代表的으로 1631의 勾配熱處理 結晶成長 試片의 寫眞을 Fig. 9에 나타내었다.

起核溫度에서부터 0.75°C/min의 速度로 勾配熱處理 結晶成長시킨 試片의 微小硬度 測定結果는 Fig. 10과 같다. 그 값은 1,000°C에서 가장 컸으며 1631이 772, B<sub>3.0</sub>이 782, C<sub>0.5</sub>가 734kg/mm<sup>2</sup>이었다.

各溫度에서 2 및 3時間 等溫熱處理 結晶成長시킨 試片의 微小硬度 測定結果는 Fig. 11과 같다. 1631, B<sub>3.0</sub> 및 C<sub>0.5</sub>는 各其 950°C에서 가장 큰 값을 나타내었고, 3時間 成長시킨 것이 보다 좋았으며 이때의 微小硬度는 各其 734, 762 및 762kg/mm<sup>2</sup>이었다. 微小硬度는 結晶成長 熱處理方法 및 添加劑의 種類에 對하여 相當한 影響을 받는 것으로 判斷된다.

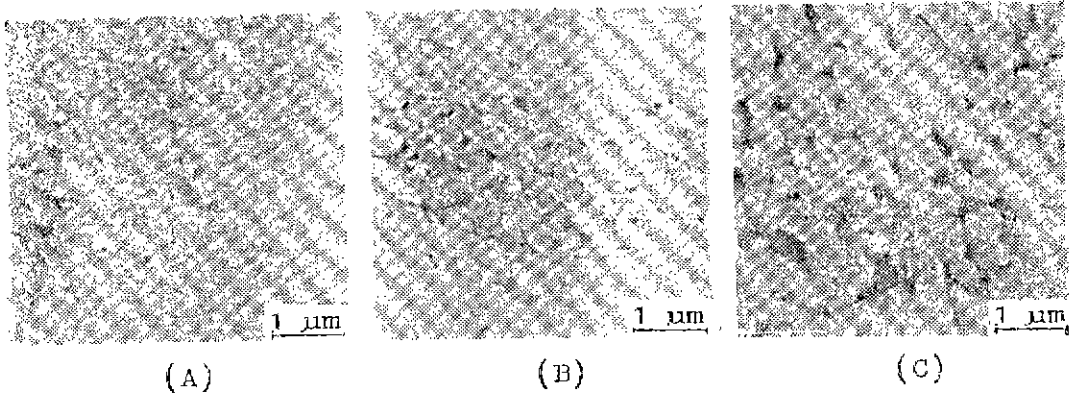


Fig. 9 Scanning electron micrographs of slag-ceramics 1631, prepared by the gradient heat treatment method followed by the nucleation at 750°C for 2 hrs  
(A): grown to 950°C, (B): grown to 1,000°C, and (C): grown to 1,050°C, at a rate of 0.75°C/min respectively.

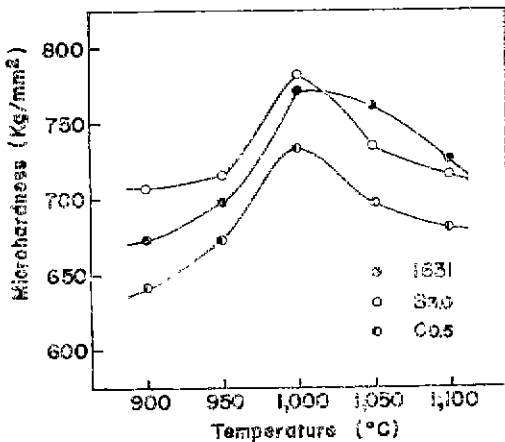


Fig. 10 Microhardness change of 1631, B<sub>3.0</sub> and C<sub>0.5</sub> specimens with gradient heat treatment at a rate of 0.75°C/min (nucleated at 750°C for 2 hrs.).

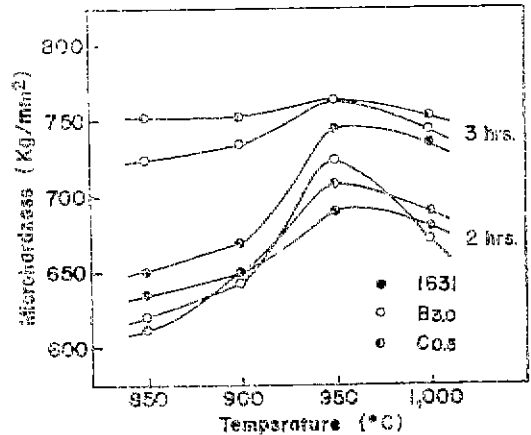


Fig. 11 Microhardness change of 1631, B<sub>3.0</sub> and C<sub>0.5</sub> specimens with isothermal heat treatment at a duration of 3 hrs. (nucleated at 750°C for 2 hrs.).

實驗方法 II, 3-8項에 따라 母유리 1631에 대하여 測定한 非晶質 散亂度( $I_B$ )는 6,548,500 counts 이었으며, 計算된  $I_B$ 는 5,108,800 counts 이었다. 이들 값과 測定한  $I_B$  값으로부터 計算된 結晶化率을 Table 6에 실었으며, 實驗方法 II, 3-9項에 따라 母유리, 1631을 勾配熱處理方法으로 製造한 slag-ceramics에 대하여 測定한 靱입強度를 Table 6에 실었다.

Table 6은 勾配熱處理方法에서 各 成長最高溫度에 따른 物性의 變化를 綜合적으로 나타낸 것으로서, 微小硬度 및 靱입強度는 1,000°C에서 最大值를 나타내

고 있으며 成長溫度가 올라갈수록 低下現象을 보여 주고 있다. 粒子의 크기는 成長溫度가 上昇됨에 따라 점점 增加하는 傾向을 나타내며 結晶化率도 또한 增加하여 成長溫度가 1,100°C일때 가장 높은 값을 나타내고 있다. 이와같은 結果로부터 1,000°C가 最適 成長溫度라고 判斷할 수 있었으며, 이 보다 낮은 溫度에서는 結晶成長이 아직 不安全한 狀態에 놓여 있고 이 보다 높은 溫度에서는 작은 結晶들이 서로 融合져서 더 큰 結晶으로 成長하여 粗大화된 結果라고 考察할 수 있다. 卽 測定된 微小硬度 및 靱입強度는 成長한 結晶



**Table 6.** Effect of max. temp. reached on some important properties of slag-ceramics prepared by the gradient heat treatment method at a rate of 0.75°C/min, followed by nucleation at 750°C for 2 hrs. specimen: 1631

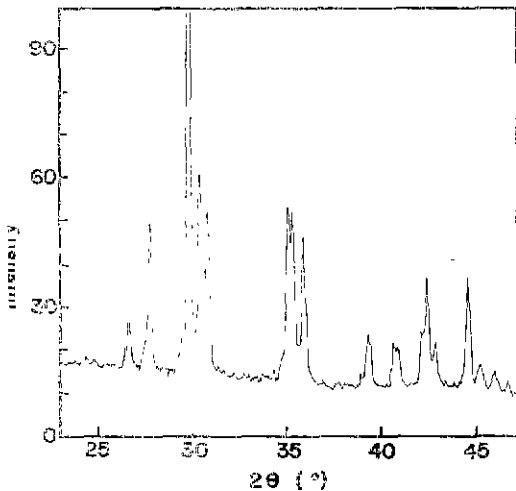
Max. temp. reached (°C)	900	950	1,000	1,050	1,100
Nucleation density ( $\times 10^{-13}/\text{cm}^2$ )	14.24	10.16	8.14	2.70	0.80
Grain size ( $\mu\text{m}$ )	0.19	0.21	0.23	0.33	0.50
Crystallinity (%)	78	84	87	89	90
Microhardness (Kg/mm <sup>2</sup> )	673	698	772	762	724
Modulus of rupture (Kg/cm <sup>2</sup> )	—	945	976	953	—

Microhardness of mother glass; 572 Kg/mm<sup>2</sup>.  
MOR of mother glass; 564 Kg/cm<sup>2</sup>.

이 比較的 安定한 狀態에 놓여 있는 同時에 그의 數 및 크기가 適當하여 微細도가 잘 發達된 1,000°C에서 가장 높은 값을 나타내는 것으로 判斷할 수 있다.

2. 析出 鑛物相

試料 1631, B<sub>3.0</sub> 및 C<sub>0.5</sub>의 X-線回折圖은 다같이 同一 鑛物相을 나타냈으며 그중 試料 1631의 것을 代表하여 Fig. 12에 실었다. 鑛物相을 同定하여 본 結果 生成된 鑛物相은 diopside 單一種으로 判明<sup>23)</sup>되었으나 結晶化率의 決定 實驗結果와 綜合하여 보면 diopside의



**Fig. 12** X-ray diffraction pattern of slag-ceramics 1631 (nucleated at 750°C for 2 hrs. and grown at 950°C for 3 hrs.).

사슬부분을 Al가 一部 置換하고 修飾이온에 Na, Al, Fe, Ti 등이 들어간 Augite<sup>24)</sup> 내지 Omphacite<sup>25)</sup>로 推定함이 타당할 것으로 思料된다.

IV. 結 論

高爐슬라그를 基本組成으로 하고 이것에 天然産 蛇紋石, 長石 및 硅砂를 調合한 유리組成에 起核劑로서 2酸化티타늄 및 크롬鐵鑛을 添加한 slag-glass의 核生成 및 結晶成長에 關한 基礎研究를 遂行한 結果 얻어진 結論은 다음과 같다.

1. 浦項綜合製鐵에서 副生되는 高爐슬라그에 풍부한 國産 蛇紋石, 長石 및 硅砂를 混合하고 起核劑로서 2酸化티타늄 및 크롬鐵鑛을 利用하여 比較的 物性이 良好한 slag-ceramics를 試驗製造할 수 있었다.
2. Slag-ceramics로서 開發할 수 있는 可能性이 가장 많다고 判斷된 調合은 高爐슬라그 40%, 蛇紋石 25%, 長石 18% 및 硅砂 17%였으며 이 組成에 起核劑로서 2酸化티타늄 3% 및 크롬鐵鑛 1%를 添加한 것이었다.
3. 最適 起核條件은 750°C에서 2時間 熱處理하는 것이었으며, 最適 結晶成長條件은 勾配熱處理方法에서는 起核溫度인 750°C에서부터 0.75°C/min 程度의 昇溫率로 1,000°C까지 成長시키는 것이었고, 等溫熱處理方法에서는 950°C에서 3時間 成長시키는 것이었다.
4. 同유리의 主要物性은 다음과 같다.

- 軟化點; 740°C
- 徐冷點; 715°C
- 스트레인點; 676°C
- 密度; 2.80g/cm<sup>3</sup>
- 750°C에서의 粘度;  $3.63 \times 10^{11}$  poises
- 熱膨脹係數;  $66 \times 10^{-7} \text{cm/cm/}^\circ\text{C}$  (常溫~650°C)
- 微小硬度; 572kg/mm<sup>2</sup>
- 취입強度; 564kg/cm<sup>2</sup>

5. 製造한 Slag-ceramics의 主要物性은 다음과 같다.

- 密度; 2.99g/cm<sup>3</sup>
- 粒子크기; 0.2 $\mu\text{m}$
- 造成된 核數;  $8.14 \times 10^{13}/\text{cm}^3$
- 結晶種; Augite, Omphacite
- 熱膨脹係數;  $63 \times 10^{-7} \text{cm/cm/}^\circ\text{C}$  (常溫~650°C)
- 微小硬度; 772kg/mm<sup>2</sup>
- 취입強度; 976kg/cm<sup>2</sup>

後記

本 研究은 産學協同財團의 産學協同研究助成費로 이루어졌기에 이에 謝意를 表하는 바이다.

## 引用文獻

1. E. F. Osborn et al., "Optimum composition of blast furnace slag as deduced from liquidus data for the quaternary system  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ", *Journal of metals*, 33 (1954).
2. E. T. Turkdogan et al., "A critical review of viscosity of  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  melts," *Am. Cer. Soc. Bull.*, 39 (11), 682 (1960).
3. J. S. Machin et al., "Viscosity studies of system  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ : I, 40%  $\text{SiO}_2$ ", *J. Am. Cer. Soc.*, 28 (11), 310 (1945).
4. J. S. Machin et al., "Viscosity studies of system  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ : II,  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ", *Ibid.*, 31 (7), 200 (1948).
5. J. S. Machin et al., "Viscosity studies of system  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ : III, 35, 45 and 50%  $\text{SiO}_2$ ", *Ibid.*, 35 (12), 322 (1952).
6. J. S. Machin et al., "Viscosity studies of system  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ : IV, 60 and 65%  $\text{SiO}_2$ ", *Ibid.*, 37 (4), 177 (1954).
7. S. Klemantaski et al., "Slagceram. A new constructional material," *Chem. Ind. Oct.*, 1745 (1966).
8. 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).
9. M. W. Davies et al., "Slagceram: A glass ceramic from blast furnace slag", *J. Iron and Steel Inst.*, Apr., 348 (1970).
10. Hazeldean et al., "Effect of chemical composition on nucleation and crystallization of slag based glass-ceramics", *Brit. Steel Corp.* (Open rep.), CH/32/72, 11 (1972).
11. S. R. Richards et al., "Crystallization of glass-ceramics from glasses based on blast furnace slag", *J. Austr. Cer. Soc.*, 12 (1), 7 (1976).
12. A. G. Pincus, "Soviet building with slag-sital", *Glass Ind.*, Jan., 6 (1972).
13. Kruchinin Yu. D. et al., "Combined effect of chromic oxide and sulfur on the crystallization of iron containing slag glasses of pyroxene composition", *Izv. Akad. Nauk. U. S. S. R. Neorg. Matr.*, 10 (5), 954 (1974).
14. J. Rhee et al., "A study on the utilization of blast-furnace slag (I): Grain-growth of slag-glass", *J. Kor. Cer. Soc.*, 15, 157 (1978).
15. S. H. Chang et al., "Crystallization mechanism of slag-based glass in  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  system", *J. Kor. Cer. Soc.*, 17, 20 (1980).
16. S. H. Chang et al., "A study on the physical properties of slag-based glass-ceramics", *J. Kor. Cer. Soc.*, 17, 27 (1980).
17. ASTM Designation C 598-72, "Standard method of test for annealing point and strain point of glass by beam bending", part 17, 538 (1967).
18. H. E. Hagy, "Experimental evaluation of beam-bending method of determining glass viscosities in the range  $10^8$  to  $10^{15}$  poises". *J. Am. Cer. Soc.*, 46, 95 (1963).
19. S. M. Ohlberg et al., "Determination of percent crystallinity of partly devitrified glass by X-ray diffraction", *J. Am. Cer. Soc.*, 45 (4), 170 (1962).
20. ASTM Designation C 158-72, "Standard method of flexure testing of glass (determination of modulus of rupture)", part 17, 104 (1967).
21. P. W. McMillan, "Glass-ceramics", Academic Press, London (1979).
22. L. D. Pye et al., "Introduction to glass science", pp. 12, Plenum Press, New York (1972).
23. ASTM card No. 11-654, 19-239.
24. ASTM card No. 3-623.
25. ASTM card No. 17-522.