

## 카올린-磷酸鹽-물系의 高溫特性에 關한研究

朴 金 詮, 張 桦 壽

漢陽大學校 無機材料工學科

(1981年 10月 8日 接受)

## A Study on High Temperature Properties of Kaolin-Phosphate-Water Systems

Keum-Churl Park and Young-Jae Jang

Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang Univ.

(Received October 8, 1981)

### ABSTRACT

This study deals with the high temperature (600–1350°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 and firing temperature. Firing shrinkage, creep test, DTA, TGA, and X-ray diffraction patterns were also measured in order to investigate the factors of strengthening.

The resules of the experiments are as follows:

1. Linear shrinkage of kaolin-phosphate systems become larger as the firing temperature rise, and generally in the firing temperature of 600°C and 1000°C the test pieces with phosphate binder show larger than Kaolin-Water system in linear shriukage and reversed trends were found at 1200°C and 1350°C.
2. Cold M.O.R. of kaolin-phosphate systems show higher trends in strength as the firing temperature rise. Comparing M.O.R. of test pieces after firing at 1350°C, the mixture of phosphoric acid-mono aluminum phosphate, and phosphoric acid mono ammonium phosphate systems show higher strength than kaolin-mono aluminum phosphate system which widely used, and it shows highest strength when the mole ratio of phosphoric acid and mono ammonium phosphate is 1:1 among the test pieces of kaolin-phosphate systems.
3. The refractoriness of kaolin-phosphate systems are more deteriorated than Kaolin-Water system, and generally, the more addition of phosphate, the lower the refractoriness, however in the range of 4–8% phosphate addition, the difference of the fusion temperature is about 70°C.
4. The test pieces of T<sub>1</sub> and T<sub>2</sub> in creep test were same or even higher than kaolin-water system when 6% of phosphoric acid-mono ammonium phosphate was added to kaolin.
5. In case where the phosphoric acid-mono ammonium phosphate was added to kaolin in mole ratio 1:1 the cold M.O.R., after firing at 1350°C, refractoriness and T<sub>2</sub> in creep test show better results than kaolin-mono-aluminum phosphate system which is widely used.
6. Phosphoric acid and mono ammonium phosphate react with kaolin in temperature over 1000°C, and it forms aluminum phosphate.

## I. 緒 言

磷酸鹽中에는 融點이 높고, 常溫近方에서 硬化性을 가진 것이 많으므로 耐火物의 結合劑로 널리 利用되고 있으며<sup>(1)(2)</sup>, 著者<sup>(3)</sup>는 結合劑로 磷酸, 第1磷酸알루미늄, 第1磷酸암모늄, 磷酸-第1磷酸암모늄系, 磷酸-第1磷酸암모늄系 水溶液을 각각 325 mesh 以下의 카울린에 加熱을 때 600°C 까지의 低溫硬化特性을 調査한 바 있다.

本研究는 이들 磷酸鹽-카울린系 素地의 1000°C-1350°C 燃成物에 對한 特性을 追究한 것으로 燃成線收縮率, 冷間 쭉임 強度, 耐火度, 荷重 軟化點, X線回折, 示差熱分析, 加熱 重量變化 關係를 調査하였다.

## II. 實驗方法

### 1. 使用 試料

實驗에 使用한 카울린은 Table 1과 같이 河東產 桃色 카울린을 濕式으로 체 가름하여 325 mesh 下豆 粒度를 調整한 것이며 磷酸은 Showa Chemical Co. 製, 第1磷酸암모늄은 kanto Chemical Co. 製의 1級 試藥이고, 第1磷酸알루미늄은 Omoto Chemical Co. 製商品 “100p”이다.

Table 1. Chemical Composition, Particle Size and True Density of Kaolin.

Chemical Composition (Wt %)	Particle Size(μ) Distribution(%)	True Density (g/cm³)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO MgO K <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> O Ig. loss	-44 -30 -20 -10 +30 +20 +10	
41.18 43.31 1.08 0.33 0.52 0.58 0.08 13.14	10.1 13.3 21.5 55.1	2.46

### 2. 試片의 製造

#### (1) 試片의 組成

冷間에서의 쭉임強度 試驗用과 高溫荷重 下에서의 變形 試驗用 試片의 組成은 Table 2와 같으며, 카울린-磷酸鹽系의 示差熱分析, 加熱重量變化, X線回折分析用 試料는 加熱에 따른 磷酸鹽 變化가 感知되도록 Table-2의 磷酸鹽 添加量 보다는 離게 각각 20Wt%로 하였다. (Table-2)

#### (2) 試片의 製造

冷間 쭉임強度 測定用 試片은 混練 素地를 10×10×100mm의 크기로, 熱間荷重 下에서의 變形 試驗用 試片은 外徑 50mm, 內徑 10mm, 높이 50mm의 圓筒形으로, 또한 磷酸鹽의 加熱에 따른 相變化를 調査하기 爲한 X線回折分析用 試片은 지름 30mm, 높이

Table 2. Composition of batch

Constituents Sample No.	Water	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Al(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	Kao- lin
W	20.00	—	—	—	80
4P	16.67	3.33	—	—	80
6P	14.89	5.11	—	—	80
8P	13.04	6.96	—	—	80
4A	16.67	—	3.33	—	80
6A	14.89	—	5.11	—	80
8A	13.04	—	6.96	—	80
4P1A1	16.67	0.78	2.55	—	80
6P1A1	14.89	1.20	3.91	—	80
8P1A1	13.04	1.64	5.32	—	80
4P2A1	16.67	1.27	2.06	—	80
6P2A1	14.89	1.95	3.16	—	80
8P2A1	13.04	2.66	4.30	—	80
4P1N1	16.67	1.53	—	1.80	80
6P1N1	14.89	2.35	—	2.76	80
8P1N1	13.04	3.20	—	3.76	80
4P2N1	16.67	2.10	—	1.23	80
6P2N1	14.89	3.22	—	1.89	80
8P2N1	13.04	4.38	—	2.58	80

30mm의 圓柱狀으로 각각 20kg/cm<sup>2</sup>로 加壓 成形하였다.

#### (3) 試片의 燃成

成形된 試片은 25°C의 怪溫器 内에서 24時間 養生시킨 後, 電氣抵抗爐에서 60°C/hr의 升溫速度로 燃成하고 각각 所定의 最高溫度에서 2時間씩 維持시켰다.

#### 3. 特性 測定

##### (1) 쭉임 強度

試片의 쭉임 強度(R)는 燃成 後 冷却시킨 試片을 使用하여  $R = \frac{3WL}{2BD^2}$ 의 關係에서 求했으며, 여기서 W는 破壞 荷重, L은 支持臺의 中心 距離, B는 試片의 너비, D는 試片의 두께로 取했다.

##### (2) 燃成線 收縮率

燒成前 後의 試片의 길이를 測定하여  $100(L_2-L_1)/L_1$ 의 關係에서 求했으며 여기서  $L_1$ 은 燃成前,  $L_2$ 는 燃成 後 冷却시킨 試片의 길이이다.

##### (3) 热間 荷重 下에서의 變形率

1500°C에서 2時間 燃成시킨 試片에 2kg/cm<sup>2</sup>의 壓力を 加하고 再加熱하는 過程에서 試片의 높이 變化率을 測定하였으며, 裝置는 日本 優空 理工(株) DLCR-1500 VH形을 使用하였다.

##### (4) 耐火度

耐火度는 KSL 3113에 準해서 測定하였으나 耐火度의 差가 僅少하였으므로 Seger Cone番號 하나 사이의

熔倒 狀態를 8 等分하여 그 熔倒 狀態로 부터 熔倒 溫度를 比例 關係로 算出하였다.

### (5) 热化學 變化

試料의 热化學 變化는 示差熱分析, 加熱重量變化, X線 回折分析으로 判斷하였다.

## III. 實驗 結果 및 考察

### 1. 烧成 線 收縮率

試片의 烧成 溫度에 따른 線 變化率 關係는 Fig. 1-a, 1-b, 1-c 와 같다. 여기서 보던 試片의 線 收縮率은 烧成 溫度의 增加에 따라 커지고 있으나, 물 단으로 成形한 試片의 線 收縮率은 大體로 烧成溫度 600°C~1000°C 間에서는 磷酸鹽을 加해서 成形한 것 보다 작고, 1200°C~1300°C 間에서는 磷酸鹽을 加한 것 보다 크게 나타나고 있다. 또한 磷酸鹽을 加하여 成形한 試片의 烧成 線 收縮率은 大體로 烧成 溫度 600°C~1000°C 間에서는 磷酸鹽의 添加量이 많아질 수록 커지고 있으며, 烧成 溫度 1200°C~1350°C 間에서는 磷酸鹽 添加量이 많아질 수록 작아지고 있다. 이와같은 實實들은 烧成 溫度가 높아 점에 따라서 試片의 烧結이 進行될을 말해 주고 있으나, 大體로 磷酸鹽은 물 단을 加했을 때 보다 600°C~1000°C 間에서는 카울린 또는 그가 热的 變化를 한 粒子를 보다 近接시키는 傾向을 나타내고, 1200°C~1350°C 間에서는 그 粒子들의 近接을 抑制시키는 傾向이 있음을 立證하고 있다.

### 2. 热化學 變化

示差熱分析, 加熱重量變化 曲線으로 確認된 600°C에서 1000°C 近方까지의 狀況을 보면 Table 3 과 같다.

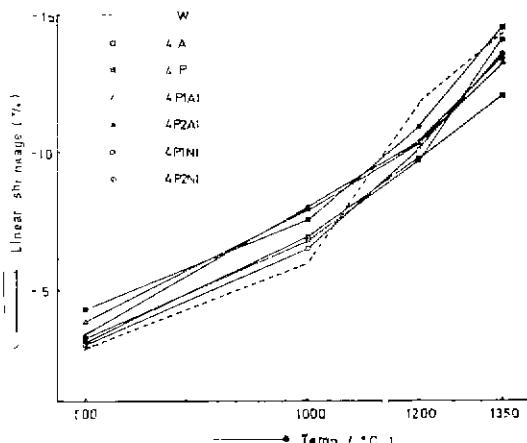


Fig. 1-a Linear shrinkage of the test pieces with firing temperature.

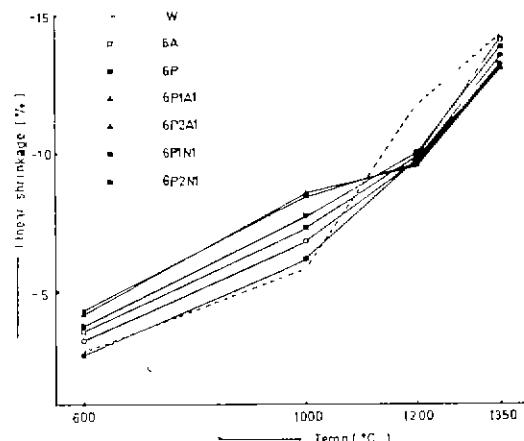


Fig. 1-b Linear shrinkage of the test pieces with firing temperature.

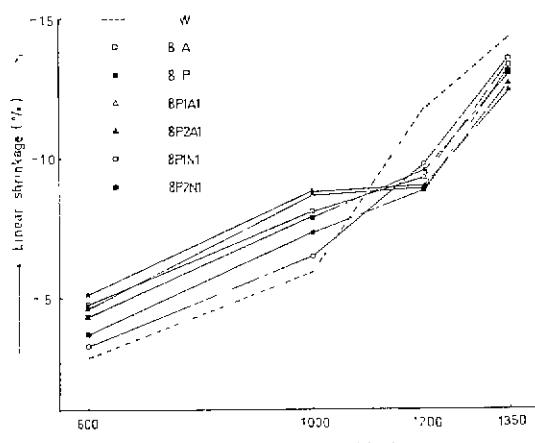


Fig. 1-c Linear shrinkage of the test pieces with firing temperature.

여기서 보면 카울린은 980°C에서 메타카울린의 轉造 變化가 있고, 第1磷酸암모늄(試藥)은 690°C에서 카울린-磷酸系와 카울린에 磷酸: 第1磷酸알루미늄이 1~2:1 를 比한 系를 加한 것은 615°C에서 重量減少가 隨伴되는 吸熱이 있다. 여기서 690°C의 것은 第1磷酸암모늄의 热分解, 615°C는 磷酸의 脱水에 따른 것으로 解析된다.

### 3. 鎌物相

600°C 以上의 溫度에서 烧成한 試片의 結合劑 別 X線 回折圖는 Fig. 2-a, 2-b, 2-c, 2-d, 2-e, 2-f, e-g, 2-h 와 같다.

Table 3. Result of DTA and TGA Above 600°C

Samples	Peak. endo.		Peak. Exo.	
	Temp (°C)	Wt. Loss (%) within peak area	Temp (°C)	Wt. Loss (%) within peak area
Kaolin (only)	—	—	980	—
Al(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (Only)	—	—	—	—
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (Only)	690	19	—	—
K-P	615	7	980	—
K-A	—	—	980	—
K-P1A1	615	2	980	—
K-P2A1	615	2	980	—
K-P1N1	—	—	980	—
K-P2N1	—	—	980	—

\*K; kaolin P; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> A; Al(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> N; NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>

여기서 보면 카울린은 烧成 温度 600°C~1000°C 에서는 카울린 鎌物이나 附隨 鎌物의 热處理 前에 나타낸 特性 peak<sup>(3)</sup>는 判別하기 어려울 程度로 弱해지고, 1200°C 以上에서는 Mullite 와 Cristobalite 의 peak 가 뚜렷이 나타나 있다.

카울린-磷酸系의 경우, 600°C~1000°C 에서는 카울린 鎌物과 附隨 鎌物의 peak 는 거의 찾아볼 수 없고 1000°C 에서는 d(Å) 값 (4.3114, 4.1329, 3.8667, 3.3634)에서 AlPO<sub>4</sub>(Tridymite form)<sup>(4)</sup>의 特性 peak 가 보이며, 1200°C 에서는 Mullite 의 peak 가 카울린 만의 것 보다 작아 지거나 없이진 反面 d(Å) 값 4.05~4.34에서 Tridymite型 AlPO<sub>4</sub>(d(Å): 4.31, 4.13) 와 Cristobalite<sup>(5)</sup> (d(Å): 4.05)의 存在 때문이라고 보아지는 peak 가 커지고 있다.

카울린-第1磷酸알루미늄系에서는 600°C~1000°C 사이에서 카울린 鎌物의 peak 는 거의 없고 600°C 에서는 Martin 等<sup>(6)</sup>이 밝힌 대로 Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (B形)의 特性 peak 가 d(Å) 값 (4.34, 3.6607, 2.998, 2.6292, 2.5218) 에서 나타나고 있으며 1000°C 에서는 AlPO<sub>4</sub>(Tridymite form) 와 Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (B形) 이, 1200°C 에서는 Mullite peak 가 매우 작고 AlPO<sub>4</sub>(tridymite form)의 peak 가 뚜렷하게 나타나 있다.

카울린-磷酸: 第1磷酸알루미늄이 1~2:1 를 比인 系를 加할 境遇에도 600°C~1000°C 에서는 카울린 鎌物의 peak 는 거의 보이지 않고, 1000°C 에서 AlPO<sub>4</sub> (Tridymite form) 와 Al(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (B形)의 peak 가 나타나고 있으며, 1200°C 에서는 Mullite 와 Cristobalite 의 peak 가 카울린 만의 것 보다는 조금씩 작아지고 있으

나 磷酸이나 第1磷酸알루미늄을 独獨으로 加한 것 보다는 peak 가 커지고 있고 AlPO<sub>4</sub>의 存在도 確認된다.

카울린-第1磷酸암모늄系는 600°C~1000°C 에서는 카울린 鎌物과 附隨 鎌物의 peak 는 確認하기 어려울 程度로 작아지고, 1000°C 에서는 AlPO<sub>4</sub>(Tridymite form)을 感知할 수 있다. 1200°C 에서는 d(Å) 값 3.867~4.311에서 AlPO<sub>4</sub>와 Cristobalite의 存在 때문으로 보아지는 peak 만이 뚜렷하다.

카울린-磷酸: 第1磷酸암모늄이 1~2:1 를 比인 系를 加한 것 또한 600°C~1000°C 에서는 카울린 鎌物의 特性 peak 는 判別하기 어려우나, 1000°C 에서 AlPO<sub>4</sub>(Tridymite form)가 보이며, 1200°C 에서는 磷酸-第1磷酸알루미늄系와는 달리 Mullite Peak 가 거의 없어지고 있다.

그리고 모든 境遇에 1350°C 에서는 다시 Mullite 와

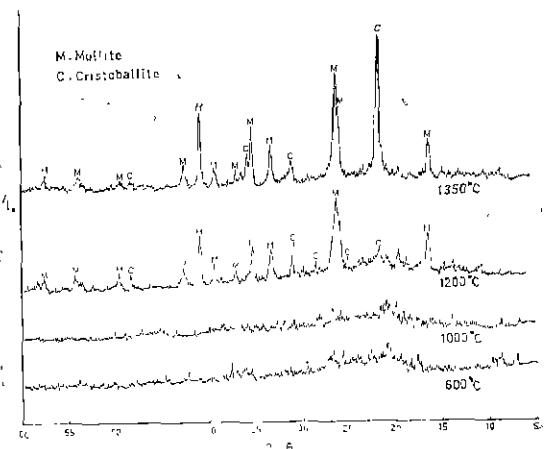


Fig. 2-a X-Ray Diffraction Patterns of Kaolin.

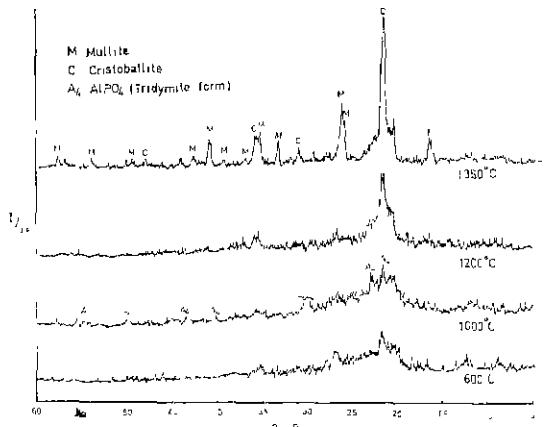


Fig. 2-b X-Ray Diffraction Patterns of Kaolin-Phosphoric acid system.

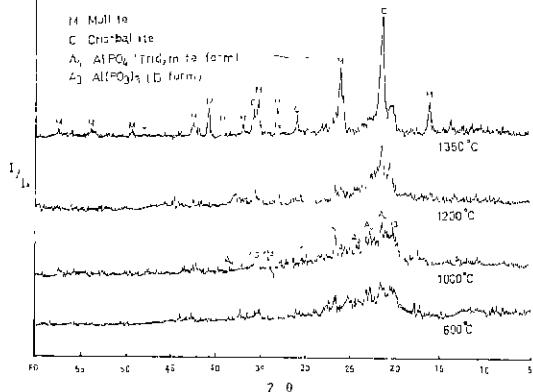


Fig. 2-c X-Ray Diffraction Patterns of Kaolin-mono aluminum Phosphate system.

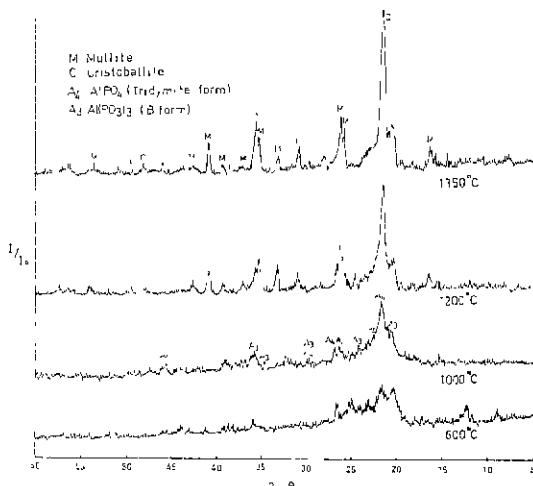


Fig. 2-d X-Ray Diffraction Patterns of Kaolin-mixture of one mole Phosphoric acid and one mole mono aluminum phosphate system.

Cristobalite Peak 가 뚜렷이 나타나고 있으며 AlPO<sub>4</sub> 의 存在도 確認 된다. 이 事實 들로 미루어 磷酸이나 第1磷酸암보늄은 1000°C 近方에서 메타 카올린이 原子配列을 演化하여 生成할 可能성이 있는 Mullite 核, γ-알루미나, Al-Si Spinel 等<sup>(7)</sup> 高 알루미나 原礦物과 反應하여 AlPO<sub>4</sub> (Tridymite form)을 生成하며 이 反應은 溫度의 上昇으로 더욱 進行되어 카올린이 1200°C 에서 크게 나타냈던 Mullite의 peak 를 消滅시킨 原因의 하나가 되지 않았나 여겨진다.

#### 4. 治開 強度

600°C, 1000°C, 1200°C, 1350°C로 各各 烧成한 試

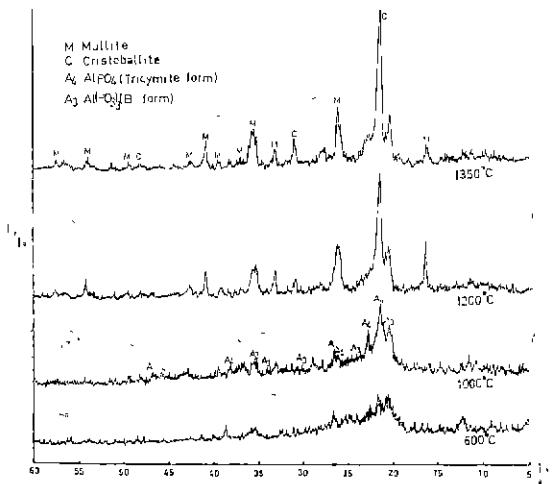


Fig. 2-e X-Ray Diffraction Patterns of Kaolin-mixture of two moles Phosphoric acid and one mole mono aluminum Phosphate system.

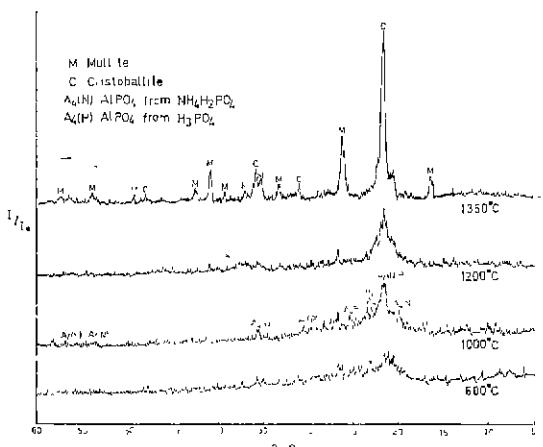


Fig. 2-f X-Ray Diffraction Patterns of Kaolin-mono ammonium Phosphate system.

片을 室溫으로 冷却시켜 測定한 離散 強度는 Fig. 3-a, 3-b, 3-c와 같다. 여기서 보면 烧成 溫度가 높아질수록 各試片의 強度는 크게 나타나고 있는데, 烧成 溫度가 600°C~1000°C 일 때는 물 만으로 成形한 試片의 強度가 磷酸鹽을 加하여 成形한 것 보다 낮고, 1200°C 일 때는 添加量 4~6% 範圍에서는 磷酸鹽 添加物이, 添加 濃度 8% 때는 磷酸, 第1磷酸알루미늄, 磷酸: 第1磷酸알루미늄이 1:1 몰 比인 것을 각각 添加한 것이 물 만으로 成形한 試片 보다 強度가 떨어지고 있다. 1350°C 에서는 磷酸鹽 添加量이 4% 때는 磷酸: 第1磷酸암보늄이 1~2:1 몰 比인 系가, 6%

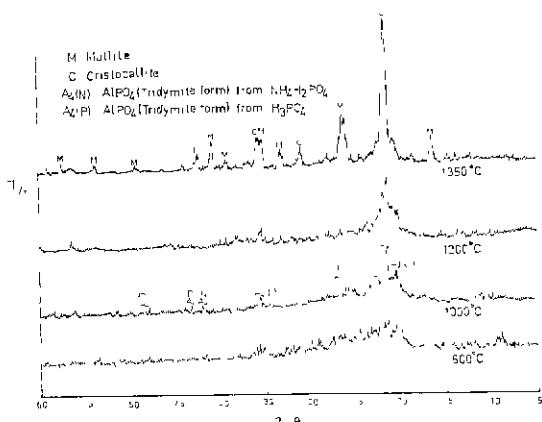


Fig. 2-g X-Ray Diffraction Patterns of Kaolin-mixture of one mole Phosphoric acid and one mole mono ammonium Phosphate system.

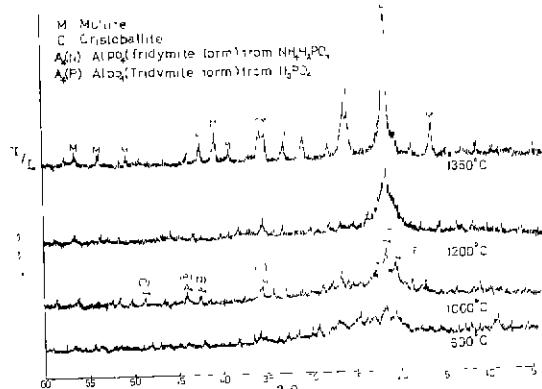


Fig. 2-h X-Ray Diffraction Patterns of Kaolin-mixture of two moles Phosphoric acid and mono ammonium Phosphate system.

때는 磷酸 : 第 1 磷酸암모늄이 1~2:1 를 比인 系, 磷酸 : 第 1 磷酸알루미늄이 2:1 를 比인 系가 물 만으로 成形한 것 보다 強度가 크며, 4~8% 添加量範圍內에서는 磷酸 : 第 1 磷酸암모늄이 1:1 를 比인 系가 가장 큰 強度를 나타내고 있다. 그리고 烧成 温度가 1200°C, 1350°C 때 磷酸의 境遇을 除外하고는 같은 烧成 温度에서 磷酸鹽의 添加量이 增加할 수록 쪼임強度는 增加하고 있다.

一般的으로 가장 많이 使用되고 있는 第 1 磷酸알루미늄은 1350°C에서 濃度가 4%, 6% 일 때는 強度가 가장 낮고 8% 때는 磷酸을 加한 것 다음으로 낮은 값 을 나타내고 있다. 그리고 全 温度, 全 烧成 温度範圍에서 第 1 磷酸알루미늄 보다는 磷酸-第 1 磷酸알루

미늄 系, 磷酸-磷酸암모늄 系가 쪼임 強度가 크게 나타나 있다. 이와같은 쪼임 强度變化와 Fig. 1의 烧成線 收縮率變化關係 그리고 Fig. 2의 X-線 回折分析結果로 미루어 600°C~1000°C 에서는 磷酸鹽은 물 만으로 成形한 것 보다 試片의 構成 粒子 들의 近接, AlPO<sub>4</sub>, Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>의 生成과 같은 反應이 결드리 強度를 크게 하며, 1200°C~1350°C 에서는 磷酸鹽은 물 만으로 成形한 것 보다 試片의 構成 粒子를 近接시키지 못하지만 第 1 磷酸알루미늄 外에 磷酸이나 第 1 磷酸암모늄도 카울린과 反應하여 AlPO<sub>4</sub>를 生成시키고, 生成되었던 Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>(2)</sup>는 1093°C~1299°C에서 메타 磷酸 유리가 된다 하므로 Robert 等의 主張<sup>(2)</sup>과 같이 磷酸鹽은 試片의 主 構成 粒子 周緣에서 메타 磷酸 유리와 微粒 AlPO<sub>4</sub> matrix를 形成 함으로써 보다 큰 強度를 發現한 것으로 解釋된다.

### 5. 耐火度

結合劑의 量額와 量에 따른 試片의 軟化 温度 関係는 Fig. 4 와 같으며 軟化 温度範圍는 1710°C 와 1780°C의 사이에 든다. 그러나 가장 軟化 温度가 높은 것

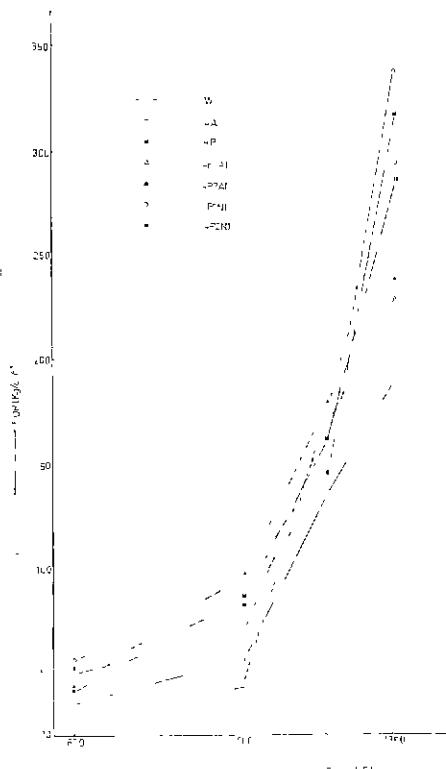


Fig. 3-a M.O.R. of Kaolin-Phosphate systems with firing temperature.

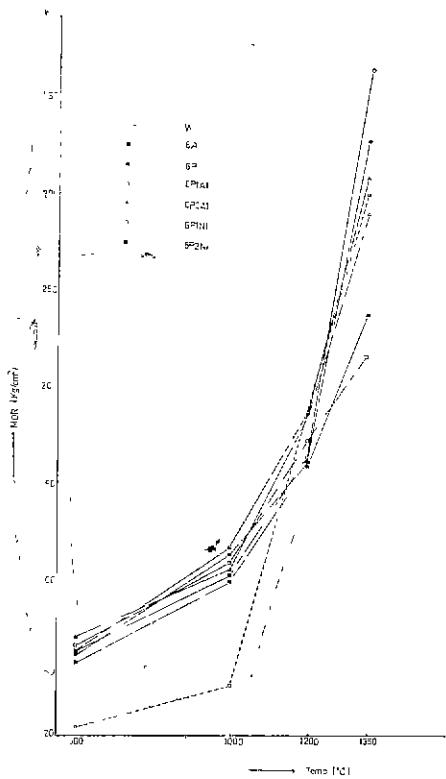


Fig. 3-b M.O.R. of Kaolin-Phosphate systems with firing temperature.

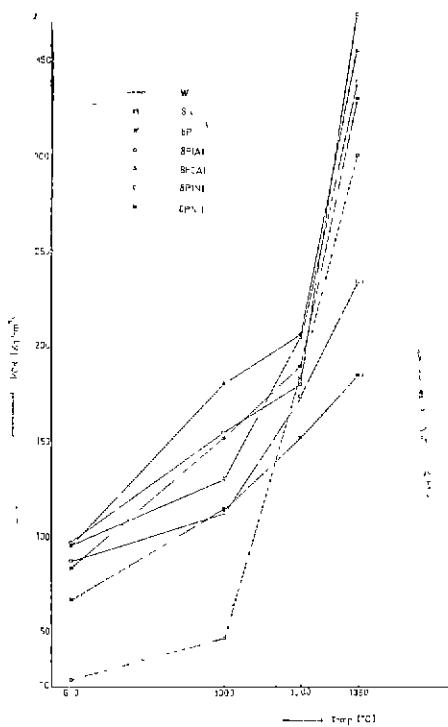


Fig. 3-c M.O.R. of Kaolin-Phosphate systems with firing temperature.

은 물 만으로 成形한 것이고 가장 낮은 것은 磷酸 : 第 1 磷酸알루미늄이  $2:1$  를 比인 것이며, 大體로 磷酸鹽의 添加量이 작은 것이 軟化 渦度가 높게 나타나고 있다. 따라서 磷酸鹽은 高溫에서 카올린 또는 交雜 成分과 反應이나  $\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ 의 熔融 等으로 카올린 單味에 보다 融液의 生成을 促進 시키기도 한다고 보아지며,  $1350^{\circ}\text{C}$  烧成物 中 冷間 強度가 가장 큰 磷酸 : 第 1 磷酸암모늄이  $1:1$  를 比인 系 6% 添加한 것과 가장 많이 實用되고 있는 第 1 磷酸 알루미늄 6% 添加한 것을 比較하면 前者인 磷酸 : 第 1 磷酸암모늄系가 軟化 渦度가  $5^{\circ}\text{C}$  높다.

#### 6. 热間 荷重軟化性

카올린에 對한 結合劑 添加量이 6% 때 結合劑의 種類에 따른 試片의 热間荷重  $2\text{kg}/\text{cm}^2$  下에서의 軟化 變形 關係를 變曲點 近方부터 나타내면 Fig. 5 와 같다. 여기서 보면 渦度( $T$ ) 對 試片의 높이 變化率( $\Delta h$ ) 曲線에서  $d(\Delta h)/dT=0$  인 變曲點 該當 渦度, 即  $T_1$ 은 磷酸 : 第 1 磷酸암모늄이  $2:1$  를 比인 系가 가장 높고

燒酸알루미늄, 磷酸 : 第 1 磷酸암모늄이  $1:1$  를 比인 系, 磷酸 : 第 1 磷酸알루미늄이  $2:1$  를 比인 系, 磷酸 : 第 1 磷酸알루미늄이  $1:1$  를 比인 系, 물, 磷酸 順으로 漸次 낮아지고 있다. 變曲點에서 부터 높이 變化率이 2%인 渦度, 即  $T_2$ 는 磷酸 : 第 1 磷酸암모늄이  $2:1$  를 比인 系가 가장 높고 磷酸 : 第 1 磷酸암모늄이  $1:1$  를 比인 系, 물, 磷酸 : 第 1 磷酸알루미늄이  $2:1$  를 比인 系, 磷酸 : 第 1 磷酸알루미늄이  $1:1$  를 比인 系, 磷酸 : 第 1 磷酸알루미늄이  $1:1$  를 比인 系, 磷酸, 磷酸알루미늄 順으로 漸次 低下되고 있다. 이와 같이 6% 濃度에서 冷間 強度가 가장 높았던 磷酸 - 第 1 磷酸암모늄 系 結合劑가 물 만으로 成形한 試片 보다  $T_1$ 이 높고  $T_2$ 가 높거나 같다라는 事實은 磷酸 - 磷酸암모늄 系 結合劑가 카올린 骨材와 高溫 荷重 下에서 壓縮力에는 安定한 メトリク스를 形成시킬 수 있는 것으로 보아진다.

#### IV. 結 言

本 試驗에서 얻어진 主要 結果는 다음과 같다.

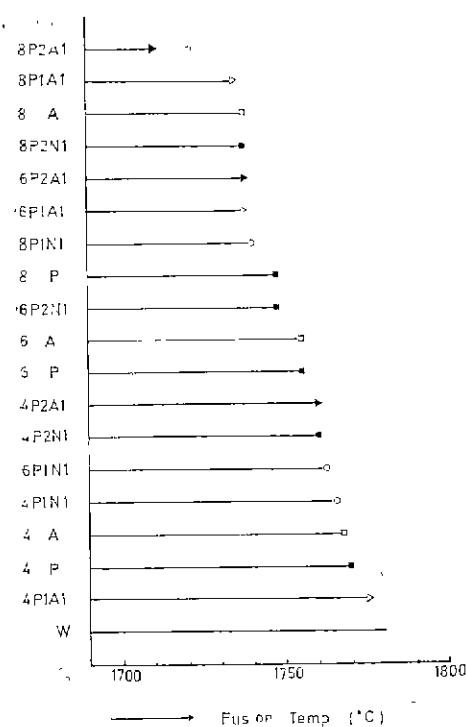


Fig. 4 Fusion temperature of the test pieces.

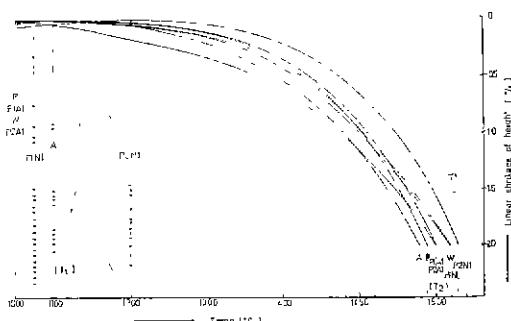


Fig. 5 Results of the creep test. (Kaolin-Phosphate systems)

1. 카울린-磷酸鹽系試片의 線收縮率은 烧成溫度의 增加에 따라 커지고 있으며 大體적으로 600°C와 1000°C에서는 磷酸鹽을 結合剤로 使用한 것이 물만으로 成形한 것 보다 收縮率이 크고 1200°C, 1350°C에서는 反對 現象을 나타내고 있다.

2. 카울린-磷酸鹽系試片의 冷間 爪임 強度는 烧成溫度가 높을 수록 커지고 있으며, 1350°C로 烧成한 것의 爪임 強度는 가장 높이 實用되고 있는 第1磷酸알루미늄 보다 磷酸-第1磷酸암모늄系와 磷酸-第1磷酸알루미늄系가 크다. 그리고 1350°C에서 烧成한 카울린-磷酸鹽系의 試片中 가장 冷間 強度가 큰 것은 磷酸: 第1磷酸암모늄이 1:1를 比인 것이다.

3. 카울린에 磷酸鹽을 加한 試片의 耐火度는 물만으로 成形한 것에 比해서 低下되고 있으나, 大體 磷酸鹽의 添加量이 많을 수록 耐火度는 높아지고 있으나 磷酸鹽添加量 4~8%範圍內에서 그 軟化 減度差는 70°C程度이다.

4. 카울린에 磷酸-第1磷酸암모늄系結合剤를 6%加한 試片의 荷重軟化 減度  $T_1$ ,  $T_2$ 는 물만으로 成形한 것과 같거나 오히려 높게 测定되었다.

5. 카울린에 磷酸: 第1磷酸암모늄이 1:1를 比인 것을 加한 試片은 1350°C 烧成後의 冷間 爪임 強度, 耐火度, 荷重軟化 減度面에서 높이 實用化되고 있는 第1磷酸알루미늄系 보다 優秀하다.

6. 磷酸, 第1磷酸암모늄은 1000°C以上에서 카울린과 反應하여 正磷酸알루미늄을 生成한다.

## 文獻

- W.D. Kingery, "Fundamental study of phosphate bonding in refractories I, literature review," *J. Am. Ceram. Soc.* 33(8) 239-241 (1950)
- J.E. Cassidy, "Phosphate bonding then and now," *Am. Ceram. Soc. Bull.* 55, (7) 640-643(1977)
- K. C. Park, Y. J. Chang, K. W. Park, "A study on the low temperature properties of kaolin-phosphate-water systems."
- ASTM CARD No. 20-44, 45 AlPO<sub>4</sub>(Tridymite form)
- ASTM CARD NO. 11-695 SiO<sub>2</sub>(Cristobalite low)
- Martin J. O. Hara, Jules J. Duga and Herbert D. Sheets Jr. "Studies in phosphate Bonding," *Am. Ceram. Soc. Bull.* 51(7) 590-595(1972)
- B. Yoshiki, Refractories "3. Silica-Alumina refractories", p298-300. Gihasha (1963)
- A. Nishikawa Monolithic refractories "phosphoric acid and phosphate bonders" p107. Japan phibrico CO. Tokyo (1979)
- Robert E. Fisher "Hot strength of phosphate Bonded Refractory Plastics" *Am. Ceram. Soc. Bull.* 56, 7 (1977)