

## 週期循環溫度下의 鹽基性煉瓦의 線狀變化

R. C. PADFIELD, C. R. BEECHAN and R. D. THWAITE

加熱 冷却을 되풀이 하였을 때 鹽基性 煉瓦가 永久膨脹하는 性向을 制御力 負荷時와 未負荷時에 있어서 調査하였다. 溫度는 特히 Initial Creep 溫度以下의 溫度로 하는데 力點을 두어 開放爐 天蓋部 벽들의 熱變化度에서 典型的으로 經驗할 수 있는 範圍에 걸쳐 週期循環시켰다.

物理的, 歛物學的 性質에 미치는 結果的 影響을 檢討하여 鹽基性 天蓋部의 屈縮 (Buckling) 問題와 關聯시켰다.

耐火 高強度 鹽基性 煉瓦로 된 開放爐 天蓋部의 早期 屈縮現象은 그 經濟的 成果를 얻는데 있어서 主된 障害이었다. Padfield가 發案한대로 鋼被鹽基性 煉瓦로 만들어진 天蓋部에 있어서 膨脹의 一次的 要因은 벽들에 입힌 鋼被의 酸化膨脹이었다. 이의 解決方案은 鋼被를 아주 얇게 버리던가 그 두께를 줄이는 것이었다. 그러나 이 밖에도 鹽基性 天蓋에서 屈縮을 일으킬 수 있는 또 다른 2種의 膨脹要因이 存在할 수 있었으니 벽들이 얇아지기 때문에 天蓋部의 平均溫度 上昇으로 일어나는 熱膨脹과 溫度나 大氣의 週期變換으로 일어나는 鹽基性 煉瓦의 永久生長이 그것이다.

熱膨脹力을 補填하는데 必要한 対応點은 有用한 데이타로부터 算出할 수 있으므로 우리의 研究는 週期循環溫度때문에 일어나는 永久生長의 調査를 目標로 하였다.

永久生長은 著名의 英國 研究員에 依하여 調査된바 있으나 그들이 發表한 데이타는 이 生長이 開放爐 天蓋部에서 일어나는 溫度循環條件과 壓縮力下에서 塩基性 煉瓦에 發生하는지의 與否를 明示하지는 못하였다.

循環溫度下에서 塩基性 煉瓦의 生長性을 測定하기 爲하여 J.R. Kreglo, Jr<sup>2</sup>에 依해서 記述된바 있는 負荷試驗爐와 通常의 礫돌試驗法을 使用하였다. 一部 本試驗에서 採取한 溫度는 開放爐天蓋部에 있는 塩基性 礫돌의 現用 熱變化度를 代表할 수 있는 範圍에 걸쳐 週期變換시켰다. 또 礫돌은 酸化條件下에서 負荷, 無負荷로 還元條件下에서는 無負荷로 週期變換시켰다.

끝으로 永久生長과 關聯, 微細構造變化를 測定하기 爲하여 開放爐天蓋部에서 採取한 礫돌은 勿論 實驗室에서 試驗에 使用한 塩基性 礫돌도 鈹物學的으로 調査하였다.

實驗室 試驗分 礫돌은 負荷, 無負荷의 두 條件下에서 모두 永久的으로 膨脹하였다. 비록 負荷된 標本의 線膨脹은 負荷의 方向으로는 弱化되었으나 負荷時의 全體的膨脹은 無負荷時의 礫돌이 나타내는 그것과 거의 같은 것이었다.

永久生長 現象은 循環溫度條件下的 岩形標本에서 觀察한 二次 尖晶石의 增加때문이라고 할 수 있다.

使用한 礫돌의 酸化鐵汚染 熱表面外에서는 二次 尖晶石의 增加를 觀察할 수 없는 事實은 使用中의 礫돌에 永久生長이 總體的으로 일어나는 것이 아님을 示唆하는 것으로 開放爐天蓋의 屈縮을 助長하는 힘이 못된다고 할 수 있다.

二次 尖晶石의 形成은 使用한 塩基性 礫들의 熱表面에 極히 近接한 部分에 集中的으로 일어나는 것으로 보아 이 部分에 있어서의 어떠한 結果的 永久生長이라도 필링 (Peeling = 접질이 벗겨지는 듯한 現象)을 助長할 것이다.

### 試驗 計劃과 結果

#### 循環溫度 負荷試驗法

二種의 商標를 갖는 商用耐火 矽酸鹽 接結 塩基性礫들과 三種의 商標로 된 直接接結 塩基性礫들로 부터 切断한 標本( $4\frac{1}{2} \times 2 \times 1$  in.)을 實驗室 電氣負荷試驗爐에서 週期 循環溫度處理하였다.

矽酸鹽接結礫들이라 함은 그 内部에 있어서 크롬과 페리크레이스 (Periclase) 核粒을 붙이는 主相이 矽酸鹽으로 되어있다는 뜻이다. 直接接結礫들에 있어서는 크롬과 페리크레이스 核粒사이해 캄모양의 接結이 主相을 이루고 있다. MgO 含量의 增加順位로 配列한 礫들의 化學造成이 Table 1에 表示되어 있다.

다음과 같은 溫度範圍에 걸쳐서 酸化條件을 週期變換한 各礫들 標本에 對해서 線膨脹 및 體積膨脹을 調査하였다.  $1,900^{\circ} \sim 2,900^{\circ}$ ,  $1,780^{\circ} \sim 2,550^{\circ}$ ,  $1,780^{\circ} \sim 2,300^{\circ}$ ,  $1,500^{\circ} \sim 2,000^{\circ}$ ,  $1,000^{\circ} \sim 1,500^{\circ}F$ . 一群의 標本은 坩堝爐内部의 還元條件下에서  $2,240^{\circ} \sim 2,580^{\circ}F$  로부터 週期變換시켰고 焰管개스의 一酸化炭素는 變換中 4~8%를 維持하였다.

모든 標本은 日間 3회의 比率로 25회의 週期를 거쳤으며 每週期當 加熱에 3時間, 冷却에 5時間 所要되었다. 一群의 標本은  $2,300^{\circ}F$  以下の 溫度範圍에서 75 psi의 負荷, 未負荷를 반복하였다. 25週期 循環의 前後에 있어서 可塑性, 多孔性, 嵩密度의 變化率을 測定하였다.  $1,900^{\circ} \sim 2,900^{\circ}$ 와  $1,780^{\circ} \sim 2,300^{\circ}F$

사이에서 無負荷로 50週期循環을 거친  $1 \times 1 \times 6$  in짜리 一羣에  
對해서는 永久生長과 耐熱強度를 測定하였다. 耐熱強度는 Padfie-  
ld<sup>1</sup>가 記述한바 있는 橫力負荷試驗으로 測定하였다.

모든 標本의 微示構造는 標準法으로 研磨作成한 断面을 使用하여  
檢査하였다.

#### 週期循環溫度 試驗과 鈹物學的 分析의 結果

$1,780^{\circ}$ 로부터  $2,300^{\circ}$ F까지 週期循環하는 溫度處理를 받은 塩  
基性 礫들 標本의 線膨脹은 生長이 負荷, 無負荷 標本에서 일어날  
수 있음을 示唆하는 것이다. 50%  $MgO$  硅酸鹽 接結 礫들의 線膨  
脹을 나타내는 Fig. 1의 커어브는 다른 塩基性 礫들에서도 흔히  
볼수 있는 典型的인 것이다. 비록 그 程度의 差는 있으나 直接  
接結 礫들과 硅酸鹽 接結 礫들은 다같이 75 psi. 負荷에 있어서  
 $2,300^{\circ}$ F의 極點에 到達하기 前에 수그러지기 始作한다.

그러나 典型的인 硅酸鹽 接結 礫들을 對象으로 한 Fig. 1의 커어  
브가 나타내는 바와 마찬가지로 週期循環이 始作된 뒤로 生長도  
始作되어 나중에는 初期의 減退를 오히려 超過하게 된다.

無負荷 및 負荷 標本에 關한 曲線의 多變性은 生長性向에 가리워  
질 나타나지는 않으나 아직도 크렘 (Creep)이 일어나고 있다는  
証拠라 볼 수 있다.

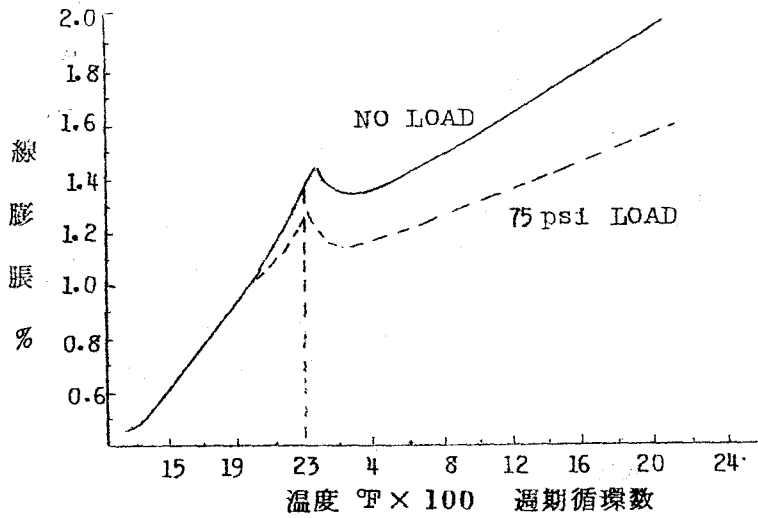


Fig. 1. 1,780°~2,300°F에 있어서 週期變換하는 50% MgO 礫들의 膨脹  
 膨脹은 週期循環期間中 2,300°F에서 測定한 것임.

Table 1. 鹼基性礫들의 化學造成

MgO 級 크롬 鈹 (%)	硅酸鹽 接 結		直 接 接 結		
	50 T	50 P	60 T	75 P	80 T
MgO	53	53	64	74	80
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21	18	15	11	9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	8	10	5	6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	17	6	8	3
CaO	1.2	0.9	1.6	0.8	0.6
SiO <sub>2</sub>	3.4	3.0	2.5	1.5	1.0

Note: T = Transvaal; P = Philippine.

熱變換의 前後에 있어서 標本의 研磨 断面은 循環標本의 内部에  
 있어서 硅酸鹽脈과 크롬 鈹粒 境界 둘레에 二次尖晶石 沈澱이 增加

되었다는 사실을 보여준다. 二次尖晶石의 增加는 矽酸塩 및 尖晶石 接結型과 Philippine 이나 Transvaal 크롬-아그네이트로 만들어진 二種을 包含하여 酸化条件下에서 循環處理된 모든 標本에 일어났다

二次尖晶石은 矽酸塩 接結벽들의 商用加熱中 發生하며 商用 直接接結의 主要結合이다. 그러나 商用加熱中 發生한 이 二次尖晶石은 크롬-아그네이트核과 接觸한 矽酸塩 溶液으로부터 沈澱하는 角形結晶의 特徵이 있다.

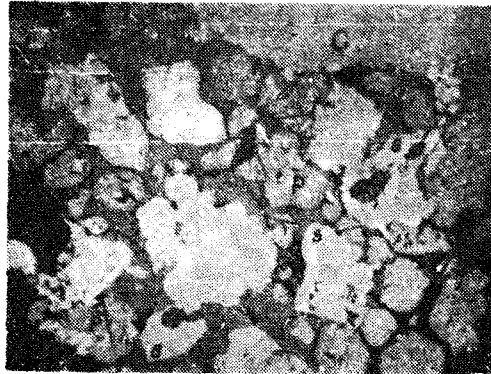


Fig. 2. Philippine 크롬-아그네이트로 만들어진 未使用 矽酸塩 接結 크롬-아그네이트 사이트 不溶性物 二次尖晶石 (S)는 商用 加熱中 生成되며 角形 結晶으로 沈澱한다. O = 크롬-아그네이트과 P = 페리크라이스 結晶 (反射光; × 155)

이 結晶은 Fig. 2에 例示한 矽酸塩 接結標本에는 少量이 보이나 Fig. 3에 例示한 直接接結 標本에서는 좀 더 많이

보인다. Hayhurst와 Laming<sup>7</sup>에 依해서 發表된대로 矽酸塩相은 商用 加熱中 液体이고 尖晶石相은 徐徐히 冷却시키는 途中 이 液相 矽酸塩으로부터 沈澱한다. 이 結晶化의 樣相은 完製 벽들에서 흔히 觀察할 수 있는 所謂 二次尖晶石 結晶때 문이다.

矽酸塩相이 假想 液体가 되는 溫度 以下の 溫度에서 熱循環中 形成되는 二次尖晶石 生長은 相異한 構造를 갖는다. 이 尖晶石은 Anhedra1 外辺으로 初期에 沈澱한것과 區別할 수 있다.

1,780°에서 2,300°까지 25回 週期循環시킨 典型的 矽酸塩

接結 標本의 顯微鏡 写真인 Fig. 4 를 보면 크롬 鈹粒의 境界를 이루고 페리크레아스(Periclase) 結晶을 둘러싸고 있는 白色의 不規則한 尖晶石相이 二次尖晶石 生長을 보여주고 있다.

이와 같은 觀察은 熱循環을 거뒀한 直接接結 標本의 顯微鏡 写真 ( Fig 5 )에서도 볼 수 있다.

熱循環을 거친 塩基性 礫들의 永久膨脹은 定性的으로 形成된 二次尖晶石量의 增加와 關係가 있다. 本試驗에서 採択한 試驗溫度에서 酸化鐵은 容易하게 擴散하며 電子探針分析結果, 크롬粒境界에 있는 二次尖晶石에는 Fe 濃度가 높다는 事實이 確認되었다.

含鐵結晶의 生長現象은 여러 사람에 의해 研究되었으나 Magnesio-wustite

의 單結晶에 關한 Briondhey 와 Schaefer 의 精密 X-線 및 光分析이 가장 首肯이 가는 証拠를 提供하고 있다. 그들의 研究는 Magnesio-wustite 의 固溶液을 1,300°C ( 2,372°F )에서 Magnesioferrite 로 酸化시키면 8.4% ( 低鐵結晶 )에서 21.0% ( 高鐵結晶 )까지 體積膨脹이 일어나는 것을 보여주고 있다.

이 溫度는 週期循環試驗에서 使用한 極點溫度보다 若干 위에 있으나 塩基性 礫들의 假想 矽酸鹽相의 液化溫度보다는 아래이다.

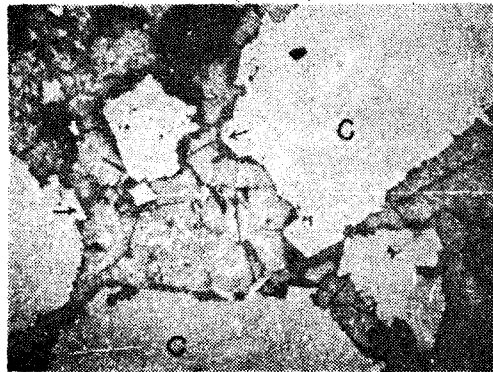


Fig. 3. Transvaal 크롬 鈹石으로 된 未使用 直接接結 塩基性 礫들의 微示構造 商用加熱中 角形 二次尖晶石結晶(화살표)이 크롬粒 (C)의 表面에 形成되었다. ( 反射光 ; × 155 )

또 塩基性 鈦屬物의 商用加熱中에는 二次尖晶石의 平衡形成에 到達하지 못함을 記憶해야 한다. 그러므로 硫酸鹽相의 液化點에 近接하였거나 보다 낮은 循環溫度에서 長期間 熱處理를 繼續하면 二次尖晶石의 沈澱도 더 繼續될 수 있다. 적어도 空氣中에서 熱循環한 塩基性 鈦屬物이 나타내는 永久生長의 一部는 固體狀態에서 二次尖晶石의 沈澱때문이라고 할 수 있다.

二次尖晶石의 沈澱은 循環中 벽돌에 压制負荷力을 주거나 주지 않거나 일어나지만 負荷를 加하면 加한 方向으로의 線膨脹이 작아진다.

Table II 에 나타난 線膨脹數値는 1,500°~2,000°F 만큼 낮은 溫度에서 循環處理한 標本의 生長을 測定할 수 있다는 點을 示唆하고 있다. Table III 에 나타난 바와 마찬가지로 일어난 體積膨脹은 負荷時와 無負荷時에 別로 다르지 않다.

循環試驗 前後에 施行한 可塑性, 多孔性, 嵩密度의 變化率 測定值로 보면 可塑性과 嵩密度는 減少하고 多孔性은 增大한 것을 알게 된다. 多孔性의 增加는 一般적으로 高溫處理할수록 더욱 甚하였다.

負荷試驗標本은 類似한 相對增加를 나타내고 있다. (Table IV)

1,000°로부터 1,500°, 1,500°로부터 2,000° 그리고 1,780°F부터 2,300°F까지 25回 循環處理한 標本의 熱橫力은 別變化 없는 것으로 되어 있다. 1,780°에서 2,300°F까지, 1,900°에서 2,900°F까지 50回 循環處理한 標本은 Table V 에 보인바와 같이 強度가 減少하였다.



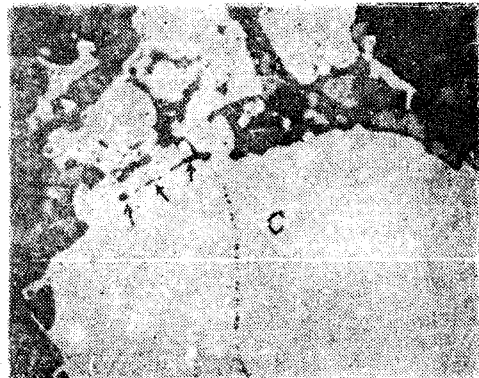
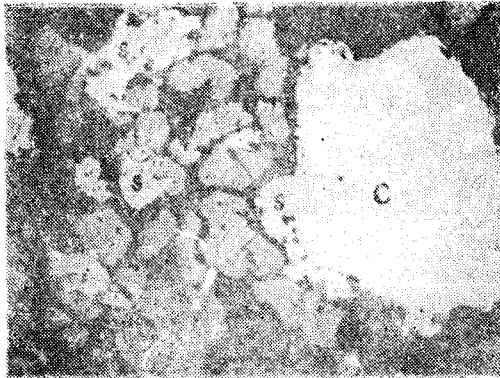


Fig. 4. 크롬산화물 핵(核)과 (C)와  
 벽돌 脈中에 二次尖晶石 沈澱  
 (S)를 나타내는 1,780° ~ 2,300°F  
 의 空氣中에서 循環處理한 硅  
 酸鹽接結 塩基性벽돌.  
 二次尖晶石은 흔히 商用加熱  
 塩基性벽돌에서 볼 수 있는  
 角形外邊을 갖고 있지않다.  
 (反射光; × 155)

Fig. 5. 1,780°와 2,300°F  
 사이의 空氣中에서 循環處理한  
 直接接結 塩基性벽돌.  
 不規則한 空所의 配列 (화살표)  
 이 크롬산화물 (C)의 元境界面에  
 자리잡고 있다.  
 (反射光; × 155)

Table II. 25 회 處理後 塩基性벽돌의 直線的變化

	無 負 荷					75 psi 負 荷				
	硅酸鹽接結		直接接結			硅酸鹽接結		直接接結		
MgO 級	50	50	60	75	80	50	50	60	75	80
크롬산화물	T	P	T	P	T	T	P	T	P	T
1000° ~ 1500°F	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	nil	nil	0.2	0.1	0.1
1500° ~ 2000°F	0.9	0.9	1.5	0.5	0.2	0.7	0.4	1.0	0.3	0.2
1780° ~ 2300°F	1.2	1.0	1.8	0.9	0.8	0.2	0.4	0.5	0.1	-0.3
1780° ~ 2550°F	1.6	1.6	1.4	0.7						
1900° ~ 2900°F	1.6	1.5	1.3	0.4	-0.5					

Note: T = Transvaal; P = Philippine.

Table III. 25回 処理後 塩基性석들의 体積變化

	無 負 荷					75 psi 負 荷				
	矽酸塩接結		直接接結			矽酸塩接結		直接接結		
MgO 級	50	50	60	75	80	50	50	60	75	80
크롬 鈹	T	P	T	P	T	T	P	T	P	T
1000° - 1500°F	n1.1	0.3	n1.1	0.5	1.1	0.1	0.1	0.1	0.9	0.9
1500° - 2000°F	2.8	2.7	5.0	2.5	0.7	2.9	2.3	3.9	1.4	1.0
1780° - 2300°F	3.1	2.5	4.9	2.7	1.6	3.5	2.9	4.8	2.1	2.1
1780° - 2550°F	5.0	5.1	4.1	2.3						
1900° - 2900°F	4.3	5.9	3.3	1.0	-1.9					

Note: T = Transvaal; P = Philippine.

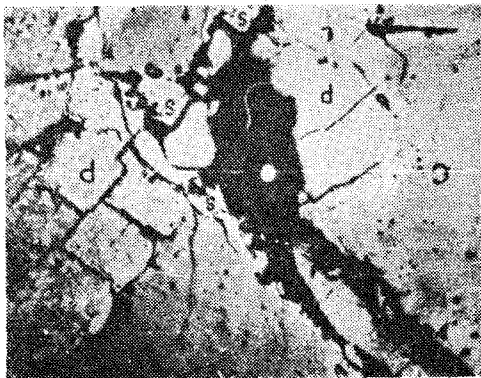


Fig. 6. 角形二次尖晶石 (S), 크롬 鈹 (C) 및 再結晶 된 Pektolase 結晶 (P)을 나타내는 使用한 塩基性 석들의 典型的 熱表面寫眞에서 熱表面은 下向임. (反射光; × 155)



Fig. 7. 酸化鐵汚染이 적은 部分을 보여주는 使用한 塩基性 석들 矽酸塩 濃度가 若干 增加한 外에는 석들 構造가 未使用 天蓋 석들의 것과 本質的으로 같다.

使用한 석들

開放炉 天蓋部에 使用했던 矽酸塩接結 및 直接接結 塩基性 석들의

研磨斷面의 微示構造는 二次 Magnesioferrite-magnetite 尖晶石生成이 熱表面으로 부터 1/2인치 以內의 좁은 鐵含量이 많은 部分에 일어나는 것을 보여주고 있다. (Fig. 6)

또한 Periclase 粒의 顯著한 再結晶化가 일어나며 비록 鐵分이 많은 部分의 膨脹이 熱表面의 生長을 助長할 수 있으나 生長은 天蓋의 膨脹보다는 熱表面의 Peeling 으로 說明할 수 있다. 또 結晶性 石灰-마그네시아 硅酸鹽의 높은 濃度가 使用한 벽들의 새 尖晶石形成部 바로 뒤쪽에 나타난다. 이 部分은 鐵分の 汚染이 別로 되지않고 있다.

熱表面의 뒤쪽의 같은 距離에 나타나리라고 期待되는 溫度範圍에서 循環處理한 實驗室試驗標本에서 觀察한 形態의 二次尖晶石生成은 일어나지 않는다.

Fig. 7 에 보인바와 마찬가지로 硅酸鹽이 많은 部分으로 부터 冷表面까지는 使用한 塩基性벽들이 比較的 달라진바 없다. 商用加熱벽들에서 典型的으로 發生하는 外에는 二次尖晶石의 形成은 없다.

使用한 塩基性 天蓋벽들內部 鐵分이 많은 尖晶石部分 뒤쪽의 微示構造는  $2,240^{\circ} \sim 2,580^{\circ}F$  의 範圍에서 還元條件으로 循環處理한 實驗室加熱 釜들의 内部와 大端히 恰似하다. (Fig. 8)

다만 實驗室標本 僅少하게 膨脹했고 酸化條件에서 循環處理한 類似標本에서 볼 수 있었던 二次尖晶石 沈澱이 없을 뿐이다. 또한 이 標本에서 分명한 것은 酸化含鐵 Periclase 粒子에서 흔히 發見되는 Magnesioferrite 沈澱이 減少했다는 것이다.

이러한 結果는 開放爐 天蓋部에 있는 塩基性벽들의 内部가 아마도 낮은 酸素壓下에 있어서 二次尖晶石生成을 助長하는 酸化條件이 되지못함을 示唆한다.

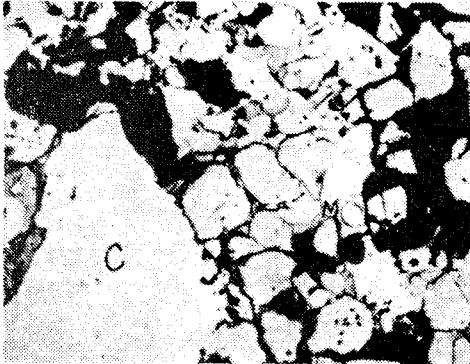


Fig. 8. 2,240°F와 2,580°F 사이의還元條件下에 있어週期循環하는 塩基性煉瓦 二次尖晶石이 크롬粒(c)辺에는生長하나 矽酸塩脈(M)에는 없다.

### 結 論

開放炉天蓋部에서採取한 塩基性벽돌 標本과 實驗室試驗標本の 鈮 物學的研究 및 循環溫度 負荷試驗에서 測定한 塩基性벽돌의 膨脹을 基礎로 아래와 같은 結論을 얻었다.

1. 空氣中 循環溫度處理하면 負荷, 無負荷間에 加熱塩基性벽돌은 生長한다. 이 生長은 1,500~2,000°F 와 같은 낮은 範圍에서 도 일어난다.

2. 循環溫度處理한 矽酸塩 및 直接接結 塩基性벽돌 兩쪽 모두다 크롬鈮粒 境界를 따라 生成하는 二次尖晶石은 永久生長을 助長하게 된다.

3. 生長結果 多孔性은 增加하고 可塑性의 變化度는 減少하여 耐熱強度가 結局 減少한다.

4. 二次尖晶石 生成이 使用한 벽돌의 全部分에 일어나지 않는다는 事實은 이러한 形態의 生長이 天蓋屈縮을 일으키기에 充分할 만큼 일어나지 않는다는 것을 示唆하고 있다.

그러므로 塩基性 天蓋의 設計에 永久生長에 對한 補償策은 必要 없는 것이다. 使用한 塩基性벽돌의 標本에서 二次尖晶石 生成은 熱表面에 가까운 部分에 集中되므로 生長現象은 Peeling 을 助長할 可能性이 있다.

Table IV. 25回 循環處理後 塩基性礫들의 見掛多孔性の 變化

接 結 MgO 級	無 負 荷					75 psi 負荷				
	硅 酸 塩		直 接			硅 酸 塩		直 接		
	50	50	60	75	80	50	50	60	75	80
크 肅 鉞	T	P	T	P	T	T	P	T	P	T
循環前の多孔性(%)	20	20	17-18	20	17	20	20	17-18	20	17
循環後の百分率増加										
1000° - 1500°F	1.0	0.5	3.0	1.0	1.2	0.5	1.0	3.5	2.5	1.2
1500° - 2000°F	9.5	7.7	23.4	6.6	4.7	10.2	8.4	17.7	17.2	5.3
1780° - 2300°F	13.3	9.8	24.3	6.5	9.3	11.5	10.7	19.0	5.5	7.9

Note: T = Transvaal; P = Philippine.

Table V. 循環後 塩基性礫들의 熱横力強度의 變化

直 接	크 肅 鉞	MgO級	横力負荷 psi	失敗温度 °F		
				循 環 前	50回循環後	
					1780°-2300°	1900°-2900°
硅酸塩	T	50	25	2900° NF	2900° NF	2900° NF
硅酸塩	P	50	25	2900°	2720°	2720°
直 接	T	60	25	2900° NF	2820°	...
直 接	P	75	25	2900°	2690°	2625°
直 接	T	80	25	2818°	...	...

Note: T = Transvaal; P = Philippine; NF = No Failure.

### References

1. R. C. Padfield, "Expansion Problems in the Use of High Strength Basic Brick," *Open Hearth Proc.*, 47, 130-42 (1964).
2. R. G. Richards and J. White, "Phase Relationships of Iron-Oxide-Containing Spinel: I," *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 53 (4) 233-70 (1954).
3. W. F. Ford and J. White, "Mechanical Properties of Basic Refractories at High Temperatures," *ibid.*, 56, 309-30 (1957).
4. James White, "Recent Research in Refractories at the University of Sheffield," *Refractories J.*, 36 (3) 60-74 (1960).
5. J. R. Kreglo, Jr., "Measuring Deformation of Refractories Under Load," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 43 (2) 122-24 (1964).
6. R. C. Padfield, "Hot Strength of Basic Brick," *ibid.*, 44 (7) 237-40 (1965).
7. A. Hayhurst and J. Laming, "Structure of Chrome-Magnesite Refractories at high Temperatures," *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 62, 989-1003 (1963).
8. G. W. Brindley and W. L. Schaefer, "Volume Changes of Magnesiowustite Crystals in Oxidation-Reduction Cycles," *ibid.*, 63 (1) 31-38 (1964).
9. W. L. Schaefer and G. W. Brindley, "Oxidation of Magnesiowustite Single Crystals: I," *J. Phys. Chem. Solids.* 24 (7) 919-25 (1963).