

窯業原料로서 明礬石의 利用에 관한 研究(第Ⅲ報)

Mullite質耐火材原料로의 利用

白 龍 赫* · 崔 相 紇**

*全南大學校 窯業工學科 *漢陽大學校 窯業工學科

(1974年 7月 31日接受)

Utilization of Alunite to Ceramic Raw Materials(Ⅲ)

Yong-Hyuck Baik* and Sang-Heul Choi**

*Dept. of Ceramic Eng., Chonnam National Univ., **Dept. of Ceramic Eng., Han-Yang Univ.

ABSTRACT

The possibility of the sources for the manufacture of mullite-rich refractories from the modified domestic alunite was studied. The modifying method of alunite studied were performed by calcination, wet ballmilling, and washing with water.

For synthesis of mullite-rich refractories, the modified alunite with the addition of alumina and Fe_2O_3 as mineralizer was fired at 1350° - $1550^\circ C$, and the following results were obtained:

- 1) The suitable firing temperature range was 1450° - $1500^\circ C$, and adequate amounts of Al_2O_3 and Fe_2O_3 were below 30% and 3~4%, respectively.
- 2) Thermal expansion coefficient proportional to heating temperature was about 5×10^{-6} ~ 10×10^{-7} cm/cm-deg.
- 3) The mineralogical compositions of the sintered specimens were found as mainly mullite and corundum.

I. 緒 論

前報에서 著者들은 國産 明礬石으로 부터 改質된 高 alumina質 原料를 얻고¹⁾, 이를 膨脹 cement, regulated set cement等 cement의 alumina源으로서의 利用 可能性을 檢討하였다²⁾.

本報에서는 이 改質 原料를 mullite質 耐火材料로서의 使用 可能性을 檢討하여 보았다.

Knizek 등³⁾은 明礬石의 性質과 그 利用에 關한 研究에서 Al_2O_3 50~60%를 加하고 $1500^\circ C$ 燒成에서 mullite가 生成하며 Al_2O_3 60~70%를 加하면 high-alumina 耐火物로서 適當함을 報告 하였으며, 素木⁴⁾도 이에 對

하여 檢討하였다.

SiO_2 - Al_2O_3 계의 mullite化에서 鐵化劑로는 Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 등 또는 이들의 混合物이 良好한 效果를 보이고 있다^{5,6)}

Smitt⁷⁾은 $Al_2O_3:SiO_2$ 의 比가 0.4~2.4인 범위에서 燒成溫度를 바꾸어 가면서 燒成物의 組成을 檢討하여 mullite-corundum-glass 關係를 研究 하였다.

國內에서도 mullite質 耐火匣에 對한 研究⁸⁾, 高 alumina 質 耐火物 原料로서 紅柱石의 利用⁹⁾에 對한 研究 등이 行하여졌다.

本 研究에서는 改質된 明礬石 原料에 工業用 Al_2O_3 를 加하고, 鐵化劑로서 Fe_2O_3 를 使用하여 그 添加量

및 燒成溫度를 바꾸어 가면서 燒成하여 燒成物의 物性들을 檢討하였고, mullite 生成을 X-線廻折 分析 및 현미경으로 관찰 하였다.

2. 實驗 方法

2-1) 試片 製造

改質한 明礬石 原料¹⁾에 工業用 Al₂O₃를 10%(wt)에서 50%까지 10% 간격으로 加하고, 各各에 對하여 鐵化劑로 Fe₂O₃(一級試藥)를 1%(wt)에서 5%까지 1%간격으로 添加 混合하여, steel mold에서 250kg/cm²의 壓力으로 3.5×5.0×1.0(±0.2)cm피케 成形하여 乾燥한 후 silicone 電氣爐에서 250°C/hr의 溫度上昇率로 燒成하여 1350°, 1400°, 1450°, 1500°, 및 1550°C에서 各各 2時間 유지 시킨후 自然冷却시켜 試片²⁾을 만들었다.

改質 明礬石 原料¹⁾의 化學分析值의 X線 回折分析 結果는 다음과 같다.

Table. 1 Chemical compositions of modified alunite

ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
2.03	48.02	45.19	0.13	--	--	3.12	0.75	0.65

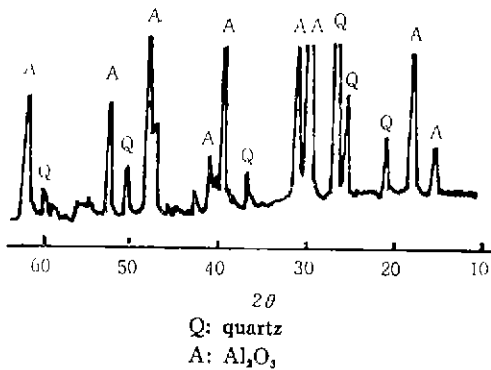


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of modified alunite.

2-2) 吸水率 및 熱間 線膨脹 測定.

各 燒成 試片에 對하여 KS L 3114에 따라 吸水率을 測定하였으며, 押棒式示差熱膨脹計로 常溫에서 부터 1030°C까지의 範圍에서 溫度 上昇率 5°C/min로 熱間線膨脹率을 測定 하였다. 한편 現 國內 陶磁器 工場에서 수입 사용중인 日製 耐火匣의 材質과 比較 하였다.

¹⁾試片表示記號는 다음과 같이 하였다.

Am : Al₂O₃ m% 添加
Fn : Fe₂O₃ n% 添加

2-3) X線 回折分析

燒成 試片에 對하여 X線 回折分析(Cu Kα, Ni filter 30kv 15mA)을 行하여 工業用 Al₂O₃ 및 鐵化劑 Fe₂O₃의 添加量 變化에 따른 生成 鐵物을 檢討 하였다.

2-4) 反射顯微鏡觀察

燒成試片을 研磨한 후 HF로 etching하여 反射顯微鏡으로 生成鐵物을 觀察하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3-1) 吸水率

Al₂O₃ 및 Fe₂O₃ 添加量의 變化와 各 燒成溫度에 따른 吸水率의 變化는, 그 값의 差異는 多少 있으나 大體 類似한 傾向을 나타내고 있다. 一例로 Al₂O₃ 20% 일때 Fe₂O₃添加量의 變化와 各 燒成溫度에서의 吸水率 變化를 Fig. 2에 表示하였고, 1500°C로 燒成한 試料의 Al₂O₃ 및 Fe₂O₃ 添加量에 따른 吸水率의 變化를 Fig. 3에 表示하였다.

Fig. 2에서 보던, 吸水率은 1450°C에 이르러 급격히

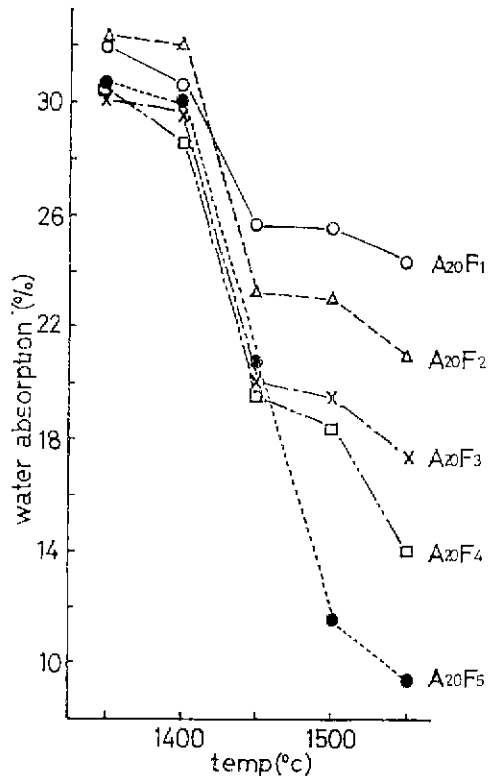


Fig. 2 Water absorption curves of specimens (A₂₀).

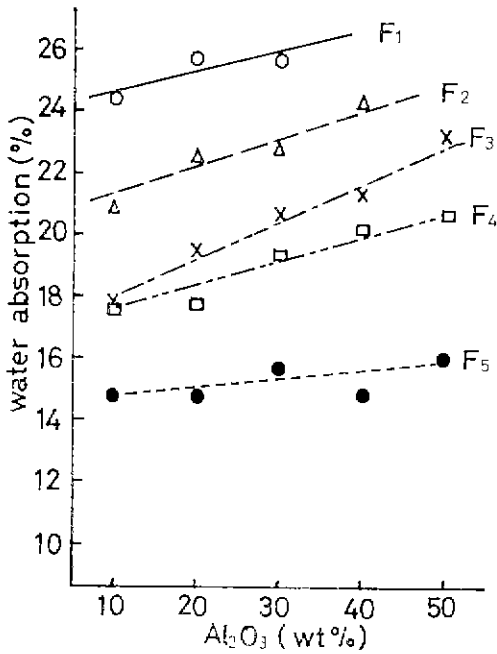


Fig. 3 Water absorption of specimens fired at 1550°C.

減少하고, 1450°C~1500°C의 範圍에서는 吸水率의 減少가 比較的 적었다. 한편 Fig. 3에서는 Fe₂O₃ 添加量의 增加에 따라 吸水率이 계속 減少되나, 3%~4%에서는 減少率이 적고, 5%에 이르르면 다시 급격히 減少하였다.

以上の 結果에서, 적당한 燒成溫度 範圍는 1450°C~1500°C, Fe₂O₃ 添加量 範圍는 3% 以上임을 알수 있다.

3-2) 熱間 線膨脹率

全 試片의 熱膨脹率은 溫度上昇에 따라 거의 直線의 으로 增加 하였으며, 附隨雜物(예를 들면 quartz)의 轉移에 依한 特定 溫度範圍에서의 異常 膨脹, 收縮은 찾아 볼 수가 없었다. 이 測定結果에서 熱膨脹係數를 求하였다. 卽, Fe₂O₃를 3%, 4%, 5%로 各各 固定시키고 이들에 對한 Al₂O₃ 添加量의 變化에 따른 熱膨脹係數를 求하여 Fig. 4~6에 表示 하였다. Fe₂O₃ 3% 添加일때 Al₂O₃ 添加量에 따른 熱膨脹係數의 差異가 比較的 적었고, 改質된 明礬石 原料에 Fe₂O₃만을 添加했을 경우 3~4%일때가 5%일때보다 낮았다. 한편 日製 耐火匣의 熱膨脹係數는 本 實驗의 모든 試片들 보다 높은 값을 나타내고 있다.

3-3) 改質明礬石의 mullite化에 미치는 Al₂O₃ 및 Fe₂O₃의 影響

Mullite單味の 耐火物은 mullite의 針狀結晶이 平行

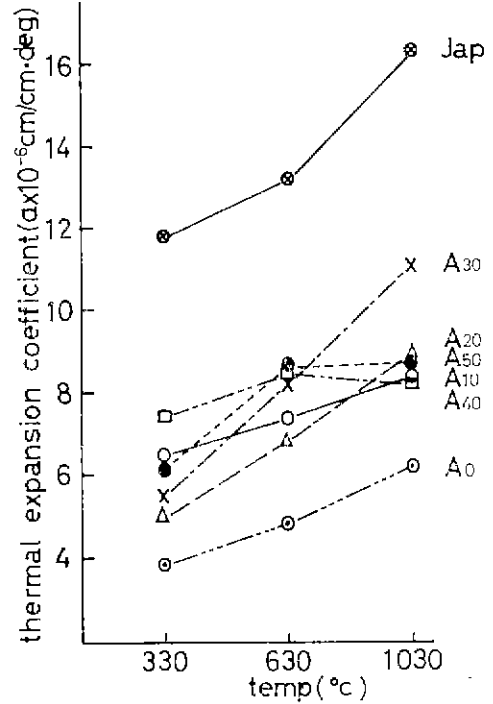


Fig. 4 Thermal expansion coefficient of specimens added Fe₂O₃ 3% and fired at 1500°C.

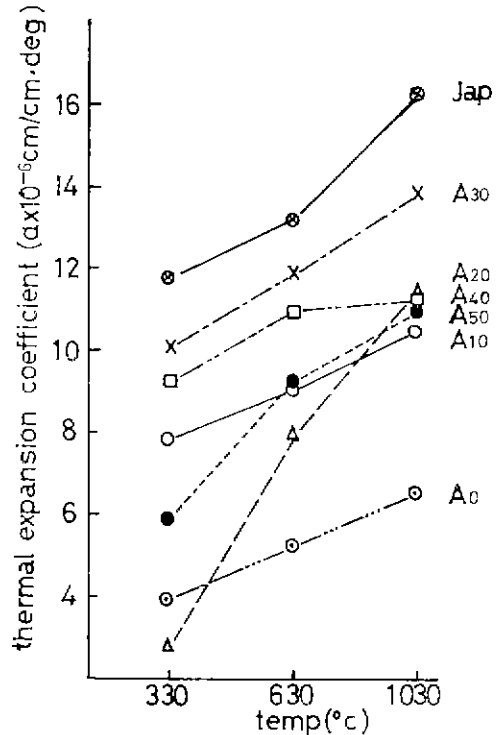


Fig. 5 Thermal expansion coefficient of specimens added Fe₂O₃ 4% and fired at 1500°C.

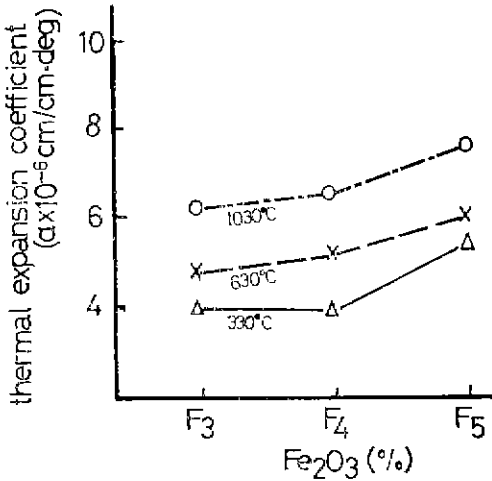


Fig. 6 Thermal expansion coefficient of specimens (A₀).

組織으로 될 가능성이 있어龜裂을 일으키기 쉽고, 또 多量의 glass相 形成은 針狀結晶의 發達은 良好히 지나 耐火物로서는 多量의 glass質 matrix의 存在가 바람직스럽지 못하므로, 調合原料에 適當量의 alumina를 過剩으로 加하여 初晶으로 corundum을 誦出시켜 mullite의 parallel growth를 抑制시키므로써 耐火物로서 바람직스런 二相交錯組織을 얻을수있다. 또 鐵化劑로서 Fe₂O₃는 一部 mullite 結晶中에 固溶體로 含有된다¹⁰⁾.

改質明礬石에 工業用 Al₂O₃ 및 鐵化劑 Fe₂O₃의 添加를 變化하여 燒成하였을 때, 生成物은 主로 mullite, α-Al₂O₃였으며 tridymite, cristobalite의 흔적도 보이고 있다.

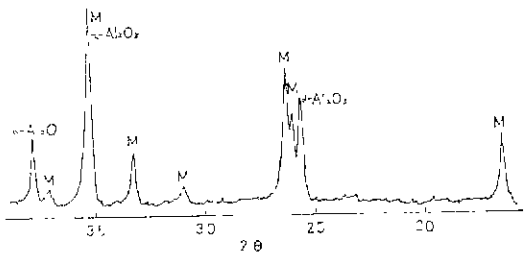


Fig. 7 X-ray diffraction pattern of sintered specimen (A₁₀F₃) at 1500°C.

Fig. 7은 Al₂O₃ 10%, Fe₂O₃ 3%를 添加하여 1500°C로 燒成한 試片의 X線回折圖이며, Fig. 8에서는 Al₂O₃, Fe₂O₃의 添加量變化 및 燒成溫度 變化에 따른 生成物

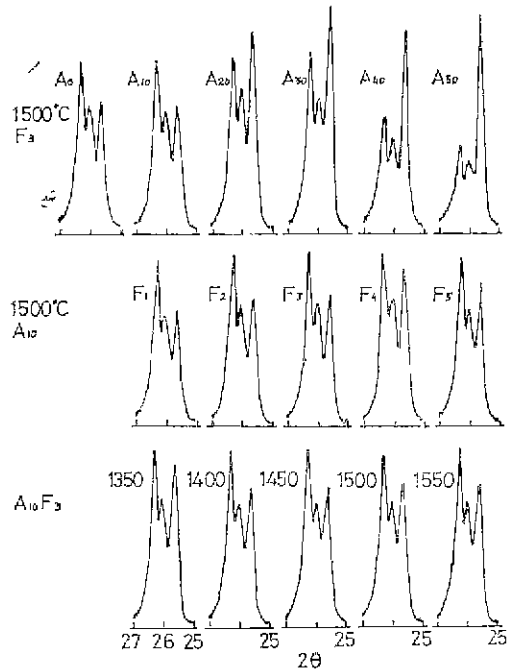


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of sintered specimens in certain angle.

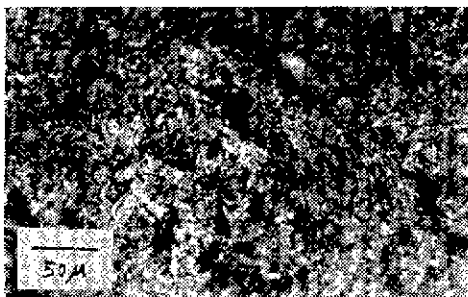
物의 推移를 보여주고 있다.

工業用 Al₂O₃의 添加는 30%程度까지가 適當하며 그 以上의 添加에서는 mullite의 生成보다 corundum의 生成이 더 增大하며, 鐵化劑 Fe₂O₃의 添加는 계속 mullite化를 돕고있으나, 前記한 吸水率, 熱膨脹率등을 考慮할때 3~4%添加가 良好하다고 본다. 또 燒成溫度는 mullite化, 吸水率, 熱膨脹率등을 考慮하여 1450°C ~ 1500°C가 適當하다고 본다.

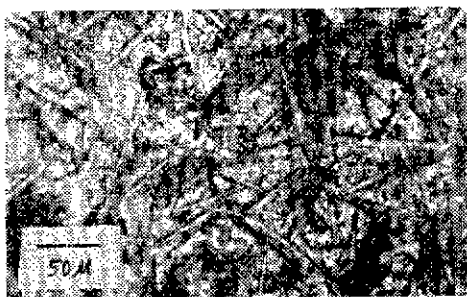
Fig. 9는 燒成試片의 反射顯微鏡觀察 例로서, 사진 (a)에서 粒狀의 corundum과 相互交錯한 柱狀의 mullite 生成을 보이고 있는데, 간혹 사진 (b)에서 보는바와 같이 相當히 큰 針狀結晶生成도 觀察되는데 이는 유리질 속에서 成長한 것으로 보인다. 사진 (c)는 Al₂O₃를 添加하지 않은 試片의 例이다.

Fig. 10은 走査顯微鏡 觀察例로서, 亦는 corundum과 mullite의 生成을 보여주고 있다.

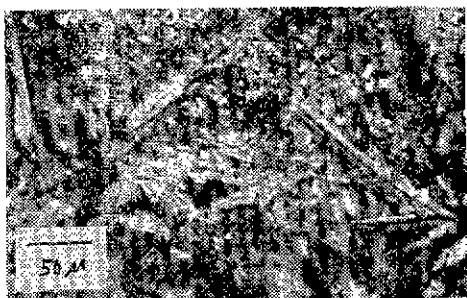
Chaudhuri¹¹⁾는 mullite 結晶生成機構研究에서 生成結晶의 크기分布를 檢討하여 길이 71.1~104.2μ, 폭 13.3~30.2μ의 큰 mullite結晶을 測定하였는데, 이런 큰 結晶은 molten feldspar pool에서 觀察하였다.



a) $Al_{10}F_3$



b) $Al_{10}F_4$



c) Al_9F_4

Fig. 9 Optical micrograph of sintered specimens (1500°C).

또 改質明礬石原料에는 若干의 alkali가 含有되어 있는데, 이는 mullite의 生成量을 增加시키리라 본다⁹⁾.

4. 結 論

改質된 明礬石 原料에 工業用 Al_2O_3 를 10%에서 50%까지 加하고, 鑄化劑로 Fe_2O_3 를 1%에서 5%까지 添加하여 1350°C에서 1550°C까지 50°C간격으로 燒成 하므로써, mullite質 耐火材料로서의 使用可能性을 檢討한 結果는 다음과 같다.

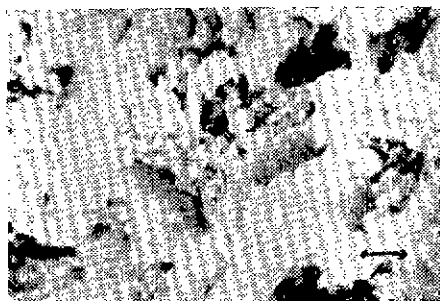


Fig. 10 Scanning electronmicrophotograph of sintered specimen ($Al_{10}F$, at 1400°C)

1) 改質明礬石등 原料를 使用하여 mullite質 耐火材料을 얻기 爲한 最適 燒成溫度範圍는 1450°C~1500°C이며, Al_2O_3 는 30%以內, 鑄化劑 Fe_2O_3 는 2~5%정도가 적당하였다.

2) 熱膨脹率은 溫度上昇에 따라 거의 直線적으로 增加하고 있으며, 330°C~1030°C의 範圍에서 約 $5 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6} \text{cm/cm deg}$ 로, 現在 輸入 使用中인 耐火匣 材質에 比하여 훨씬 낮다.

3) 燒成試片의 構成鑄物은 主로 mullite 및 $\alpha-Al_2O_3$ 이며 tridymite, cristobalite의 흔적이 보이고 있다.

References

- 1) 崔相紘, 白龍赫, 朴哲元, “窯業原料로서 明礬石의 利用에 關한 研究(I)” 窯業會誌, 9(3), 43(1972).
- 2) 崔相紘, 朴哲元, 徐一榮, 白龍赫, “窯業原料로서 明礬石의 利用에 關한 研究(II)” 窯業會誌, 10(2), 74(1972).
- 3) J. O. Knizek and H. Futter, “The Refractory Properties of Alunite” *Trans. Brit Ceram. Soc.*, 49, 202, 224, 251, 258, 260(1950), CA 44, 7503a, 45, 1316d.
- 4) 奈木洋一, 鈴木早惠子, “明礬石의 諸性質과 窯業原料로서의 利用에 關한 研究” 日窯協誌, 74(5), 166(1966).
- 5) K. G. Skinner, W. H. Cook, R. A. Potter and H. Palmour III, “Effect of TiO_2 , Fe_2O_3 and Alkali on Mineralogical and Physical Properties of Mullite Type and Mullite Forming Al_2O_3 - SiO_2 Mixtures,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 36, 349(1952).
- 6) 이종근, 한삼득, 조항근, 김철영, “몰라이트 합성에 關한 기초적 연구” 日窯協誌, 10(2), 67(1973).

- 7) S. P. Smitt-Fogelovic, "高알루미나 耐火物의 相組成變化" *Ogneupory*, **33**(12), 49(1968); 日窯協誌, **77**, 抄 84(1969).
- 8) 池應業, 梁之鉉, 池亨健 "Mullite質耐火匣製造에 關한 研究", 窯業會誌, **6**(2), 92(1969).
- 9) 安永弼, 崔權, "高알루미나 質原料로서 澁川産 紅柱石의 利用에 關한 研究", 窯業學會誌 **11**(1), 19, 23 (1974).
- 10) W. E. Brownell, "Subsolidus Relations between Mullite and Iron Oxide" *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 226(1958).
- 11) S. P. Chaudhuri "Influence of Mineralizers on the Constitution of Hard Porcelain" (*Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **53**, 251(1974).

고찰

本 研究 第 II 報 (窯業會誌 **10**(2), 74 (1973))의 Fig. 1은 잘못 되었으므로 아래의 같이 바로 잡습니다.

