

Zircon 燒結에 미치는 添加劑의 影響

金 煥

서울대학교 工大 窯業科
(1978년 1월 15일 접수)

Effect of Minor Additives on Sintering of Zircon

Hwan Kim

Ceramic Dept. Seoul National Univ.

(Received Jan. 15, 1978)

ABSTRACT

Effects on the sintering of zircon by minor additives such as Al_2O_3 , MgO and CaO were studied at $1450^\circ C \sim 1550^\circ C$ for 30 minutes.

Shrinkage, compressive strength, bulk density and apparent porosity of sintered specimens were measured in relation to content of minor additives and temperature. Mineral constitutions of the sintered specimens were identified with X-ray diffractometer. And microstructures of the sintered specimens were observed by scanning electron microscope.

The results obtained were as follow.

- 1) Effect of the minor additives such as Al_2O_3 , MgO and CaO on the sintering of zircon was related to reaction between added oxide and silica by dissociation of zircon.
- 2) Zircon did not dissociate at $1550^\circ C$, but it did slightly on the specimen added by Al_2O_3 5 wt% at $1550^\circ C$.
- 3) Sintering of zircon was promoted by the addition of MgO , ($Al_2O_3 + CaO$) and ($MgO + CaO$), then, this phenomenon was due to the formation of liquid phase.

1. 緒 言

zircon은 熱膨脹係數가 적고 용융 slag에 대한 耐侵食性이 強하여 最近 這塊用 耐火物의 主原料로 많이 使用되고있다¹⁾.

그러나 zircon은 高溫에서 分解를 일으킬뿐만 아니라^{2,3)} 燒成時에 燒結性이 좋지않아 耐火物로 使用中 氣孔內에 slag 및 溶鋼이 浸透되어 低融點 化合物을 生成하거나 分解의 促進으로 인한 組織의 弱화로 耐食性이 低下하는 결집이 있다^{4,5)}

zircon의 燒結性을 增進시키기 위한 手段의 하나로 여러種類의 成分을 添加하여 그 效果를 檢討한 研究는

現在까지 많이 이루어져 왔으며⁶⁻¹⁰⁾ 그中 燒結性에 좋은 效果를 나타내는 成分은 一般的으로 zircon의 分解를 促進하는 傾向을 나타내고 있다.

그러나 이와같이 燒結性을 增進시키면서 分解를 促進하는 成分이라도 또다른 第2의 成分을 同時에 添加함으로써 高溫에서 安定한 化合物을 生成시켜 matrix部分의 強化를 이루기 위하여 本實驗에서는 Zircon을 基本으로 Al_2O_3 및 MgO 의 單獨添加와 第2의 成分으로 CaO 를 同時에 添加한 試料에 對하여 配合比率와 燒成溫度에 따른 生成物의 量的關係를 X-線의 檢討하고 微構造觀察 및 物理的 性質을 測定하여 比較하였다.

2. 實驗方法

2.1 原料

zircon 은 壕州天然産으로 zircon sand 및 zircon flour 를 2N-HCl 로 處理하여 鐵分을 除去한後 水洗, 乾燥하였으며 zircon sand 는 800°C 의 電氣爐에서 1時間 煨燒하였다. 微量添加劑인 Al_2O_3 , MgO 및 CaO 와 粘結劑로서의 arabic gum 은 關東化學社製 特級試藥을 使用하였으며 zircon 의 化學組成 및 粒度分布는 Table 1 과 Fig. 1 에 表示한 바와 같다.

Table. 1 Chemical Composition of Zircon (%)

ZrO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Ig. loss	Total
66.35	32.75	0.64	0.08	tr.	tr.	0.24	0.18	99.24

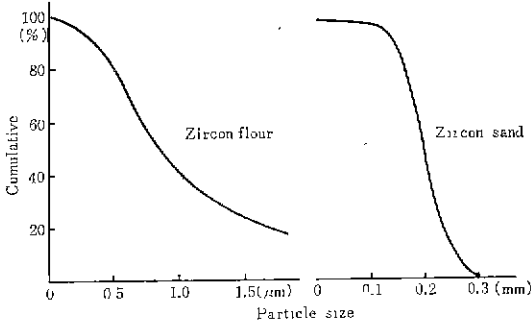


Fig. 1 Distribution of particle size of zircon

2.2 試料의 作成

모든 試料에 對해 zircon sand 와 zircon flour 의 比率을 2:1 로 하였으며 添加物의 量은 全體重量의 1, 3, 5%인 3種類로 區分하여 添加하고 methanol 을 使用 알루미나乳鉢에서 充分히 混合한後, 自然乾燥시켜 混合試料을 만들었다. 다음 이들 試料에 粘結劑로서 3%의 arabic gum 水溶液을 約 2% 加하여 充分히 混合한後 1,200 kg/cm² 으로 20φ×400mm 의 圓柱狀으로 加壓成形하였다.

熱處理는 silicinit 發熱體의 電氣爐에서 5°C/min 의 速度로 最高溫度 1450~1550°C 까지 昇溫하여 所定의 溫度에서 30分間 保持한後 爐內에서 放冷하여 諸測定 用試料로 하였다.

3. 實驗結果

3.1 燒成收縮

1/20mm 精度의 caliper 를 使用하여 測定한 收縮率의 結果를 Table-2 에 나타내었다. 全體的으로 添加量이 1wt% 일 경우 溫度變化에 따라 큰差異는 없으며 특히 Al_2O_3 를 單獨添加한 試料의 경우 添加量과 燒成溫度에 다른 收縮率의 變化는 거의 없었으며, 3wt% 첨가의 경우 가장적인 收縮率을 나타내었다. (Al_2O_3 +CaO) 添加 試料는 添加量의 增加와 燒成溫度가 높아질수록 收縮率은 增加하였다. MgO 의 單獨添加 및 (MgO+CaO) 添加의 試料도 添加量의 增加와 燒成溫度가 높아짐에 따라 收縮率은 (Al_2O_3 +CaO) 添加의 경우보다 현저하게 增加하였다. 한편 MgO 單獨添加와 (MgO+CaO) 添加試料와의 比較에서 燒成收縮은 큰差異를 보이지 않았다.

3.2 壓縮強度

試片의 壓縮強度는 萬能試驗機 (Instron model 1125) 를 使用하여 crosshead speed 2mm/min. 의 條件下에서 測定하였으며 그 結果를 Table 2. 中에 表示하였다.

이들 結果는 前項의 燒成收縮이 增加할수록 壓縮強度도 相對的으로 增加하는 傾向을 나타내었다. 특히 Al_2O_3 單獨添加의 경우 燒成溫度가 높아짐에 따라 多少의 強度는 增加하나 添加量의 變化에는 큰差異를 보이지 않았다.

(Al_2O_3 +CaO) 添加 試料는 燒成溫度보다 添加量增加에 따라 壓縮強度는 현저하게 增加함을 알수있다. 또한 MgO 單獨添加 및 (MgO+CaO) 添加의 試料에서도 (Al_2O_3 +CaO) 添加 경우와 비슷한 結果를 나타내었다.

3.3 겔보기氣孔率 및 부피比重

KS-L 3114 에 따라 測定하였다 (Table 2).

이들 結果와 前項의 燒成收縮 및 壓縮強度의 結果를 綜合하여 판단하면 Al_2O_3 單獨添加의 경우 添加量을 1~5 wt% 까지 變化시켜도 그다지 燒結性은 增大하지 않으나 CaO 와 同時에 添加하면 添加量增加에 따라 겔보기氣孔率을 低下시키고 부피比重을 增大시켜 燒結促進에 매우 有效하였다. 또한 MgO 單獨 및 (MgO+CaO) 添加試料에서도 역시 添加量의 增加에 따라 燒結促進의 效果는 增大되었다.

以上の 結果는 壓縮強度 測定時 生成된 破斷面의 微構造를 電子顯微鏡으로 觀察한 Fig. 2 의 結果와도 一致하고 있다.

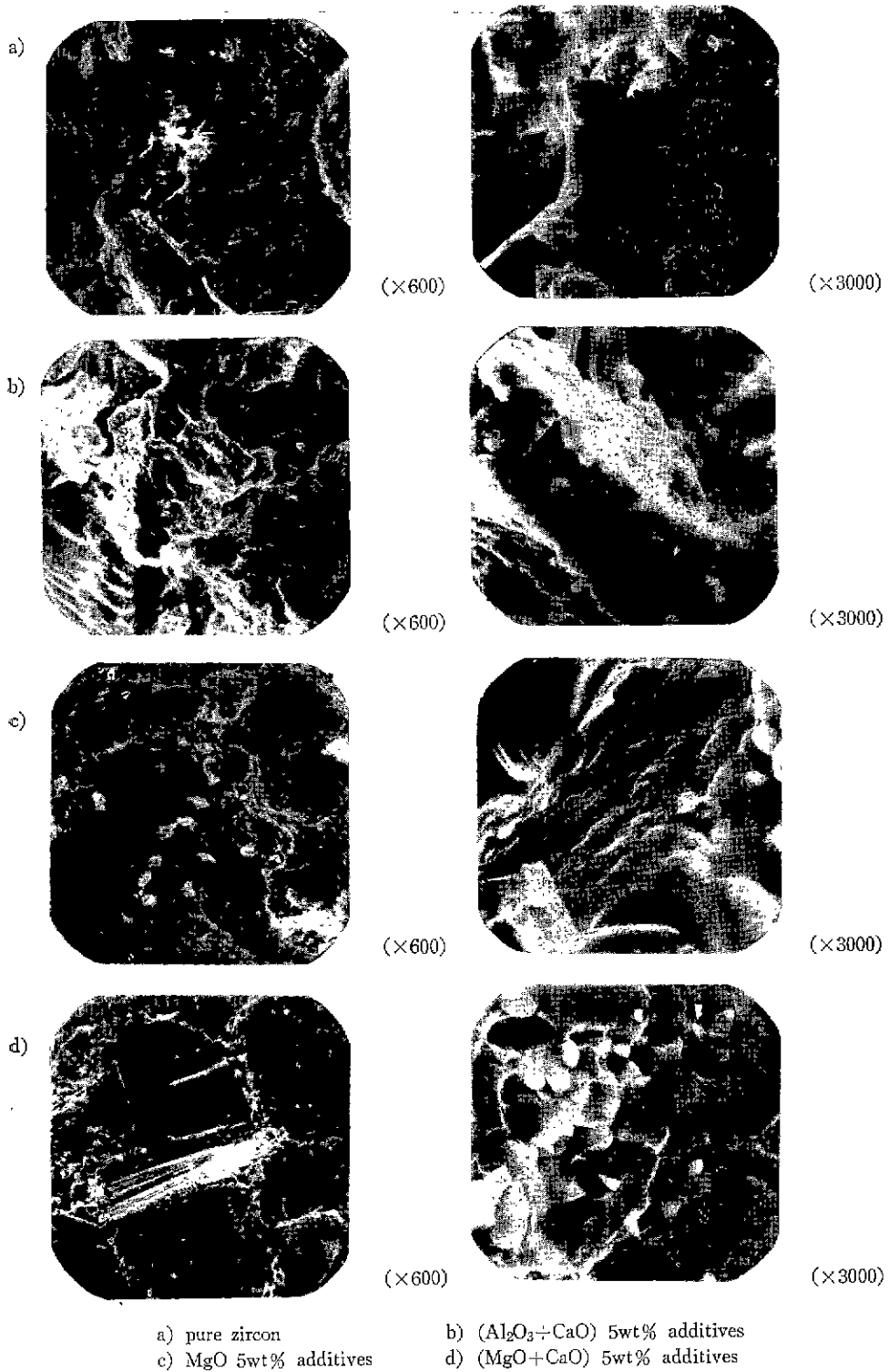


Fig. 2 Scanning electron micrograph of the specimens sintered at 1550°C for 30 minutes.

Table. 2 Several Physical Properties of Fired Specimens by Addition of Oxide

Added Oxide	wt (%)	1450°C×30min firing				1500°C×30min firing				1550°C×30min. firing			
		Firing Shrink-age (%)	App. Porosity (%)	Bulk sp. gr.	Comp. strength (kg/cm ²)	Firing shrink-age (%)	App. Porosity (%)	Bulk sp. gr.	Comp Strength (Kg/cm ²)	Firing shrink-age (%)	App. Porosity (%)	Bulk sp. g..	Comp. strength (Kg/cm ²)
No. Addition		0.17	26.74	3.44	218	0.30	26.65	3.42	221	0.33	26.64	3.47	222
Al ₂ O ₃	1	0.17	26.21	3.47	287	0.23	27.15	3.44	335	0.33	26.20	3.54	636
	3	0.17	26.35	3.41	184	0.19	26.50	3.38	254	0.19	27.41	3.37	461
	5	0.17	26.96	3.35	136	0.23	26.76	3.36	286	0.33	28.08	3.37	477
Al ₂ O ₃ +CaO	1	0.33	25.94	3.44	636	0.36	25.34	3.35	684	0.33	26.55	3.41	712
	3	0.33	24.35	3.49	1,550	0.50	24.63	3.41	1,750	1.00	23.25	3.46	1,993
	5	0.66	22.55	3.53	2,260	1.00	22.35	3.42	2,340	1.16	21.13	3.49	2,920
MgO	1	0.66	24.98	3.48	1,200	0.99	25.23	3.48	1,225	0.99	24.04	3.54	1,368
	3	0.66	24.20	3.51	1,344	1.33	24.48	3.50	1,419	2.16	20.28	3.68	1,540
	5	0.83	23.78	3.54	1,408	1.83	24.25	3.52	1,466	3.45	16.40	3.77	1,547
MgO+CaO	1	0.99	23.13	3.50	1,100	0.99	25.40	3.47	1,114	1.16	24.74	3.51	1,209
	3	1.66	20.40	3.64	1,336	1.83	22.34	3.58	1,603	1.99	22.14	3.59	1,897
	5	2.33	17.43	3.66	1,680	2.33	19.08	3.66	1,682	3.16	16.70	3.74	1,957

3.4 X線回折

前述한 바와같이 zircon은 高溫燒成하면 一部가 ZrO₂와 SiO₂로 分解하며 그때 本實驗에서 添加된 酸化物的 高溫反應으로 새로운 化合物의 生成이 기대된다. 試料는 X-線回折分析의 檢出限界를 고려하여 添加量이 5wt%인 1,550°C 燒成試料만을 X線回折分析하여 生成物을 檢討하였다.

이들 結果를 Fig. 3에 나타내었고 測定條件은 Table. 3과 같다.

Fig. 3의 結果에서 zircon單味만의 試料는 1550°C 燒成의 경우에도 zircon의 回折線만이 나타나 分解는 일어나지 않고 있음을 알수있다. Al₂O₃를 單獨添加한 試料는 極히 微量의 ZrO₂ (Baddeleyite)와 mullite 그리

Table. 3 Operating Conditions for X-ray Analysis.

Target	Cu
Voltage & Current	32.5Kv 10mA
Diversing slit	1°
Riversing slit	0.3mm
Full scale	1,000cps
Time constant	2sec
Scanning speed	2°/min.
Chart speed	20mm/min.
Filter	Ni

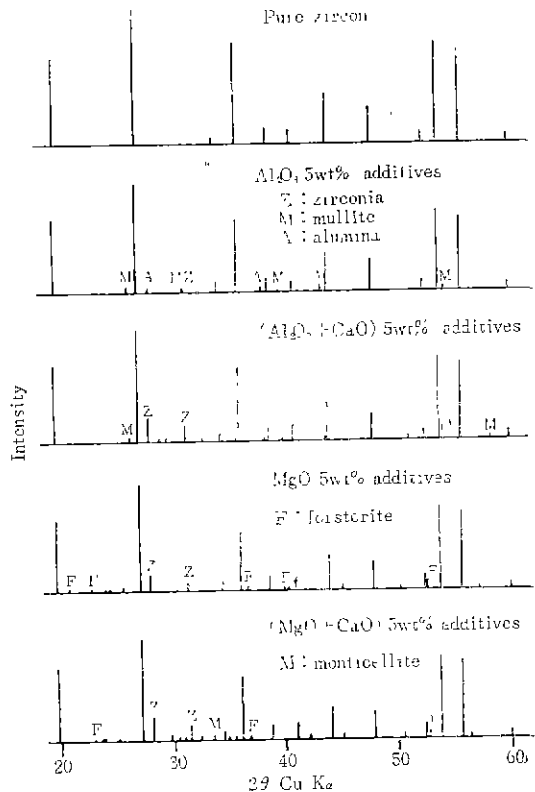


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the specimens sintered at 1550°C for 30 minutes

크 Al_2O_3 가 存在하나 SiO_2 의 回折線은 나타나지 않고 있다.

(Al_2O_3+CaO) 添加試料에서는 ZrO_2 의 回折線이 뚜렷하게 나타나지만 mullite 의 生成量은 Al_2O_3 單獨添加試料보다 多少적게 나타내었다. 그밖의 生成物은 添加量이 微量인것을 고려할때 X線回折分析만으로 正確한 判斷이 어려우나 $CaO-Al_2O_3$ 系 $CaO-SiO_2$ 系 및 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系의 化合物¹⁷⁾로 推定되는 작은 回折線이 存在하였다.

MgO 單獨添加試料는 Al_2O_3 單獨添加試料보다 훨씬 많은 量의 zircon 이 分解하여 生成된 ZrO_2 와 forsterite 의 回折線이 나타나 있다^{14,15)}. ($MgO+CaO$) 添加試料는 (Al_2O_3+CaO) 添加試料보다 分解量은 적으나 MgO 單獨添加試料보다 多少많은 量의 zircon 이 分解하며 共存化合物 역시 forsterite 外에 微量의 monticellite 가 存在한다. 그러나 以上の 모든 試料에서 zircon 의 分解에 따른 SiO_2 의 回折線은 나타나지 않았다.

4. 考 察

zircon 의 固相分解 溫度에 對하여는 여러가지로 報告되어 있으나¹⁶⁾ 本實驗의 X線回折分析 結果에 依하면 zircon 單味の 試料는 1550°C 에서도 分解를 일으키지 않고 있으며 이러한 分解溫度의 差異는 zircon 의 純度等에 基因한 것으로 推定된다. 그러나 Al_2O_3 , MgO 및 CaO 를 添加하게 되면 1550°C 以下の 溫度에서도 zircon 의 分解가 促進된다는 것을 확인 하였다.

1450°C~1550°C 에서 燒成收縮率을 zircon 單味試料와 比較하여 볼때 Al_2O_3 를 單獨으로 添加한 경우 物理的性質은 크게 改稱되지 않았다. 이러한 結果는 Al_2O_3 添加로 因해 一部 zircon 의 分解를 일으키지만 그 때 分解反應에 依해 生成된 SiO_2 와 添加된 Al_2O_3 와의 共融點이 1595°C 이므로¹⁷⁾ 本實驗에서의 燒成溫度인 1550°C 에서는 液相을 形成하지 않고 固相反應만으로 X線回折分析 結果에서 나타난 微量의 mullite 가 生成하고 또한 이들이 塊狀으로 存在하므로 基因하여 부피 比重 역시 增加되지 않은 것으로 推定된다. (Al_2O_3+CaO) 添加 試料의 경우 ZrO_2 의 回折線이 뚜렷하게 增加한것은 CaO 가 Al_2O_3 보다 zircon 의 分解를 크게 促進함을 알수 있으며 그 때 生成되는 mullite 의 量은 Al_2O_3 單獨添加 보다 多少적은 量이지만 Fig. 3(b)의 微構造寫眞으로 미루어 液相이 生成되었음을 보여준다. 또한 液相의 量이 微少하여 X線回折分析으로 生成物을 正確히 區別할수 없으나 이는 CaO 同時添加에 따른

$CaO-Al_2O_3$ 系, $CaO-SiO_2$ 系 및 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系의 低融點 (1550°C 以下) 化合物이 生成된 것으로 推定할 수 있다.

MgO 單獨添加 및 ($MgO+CaO$) 添加 試料에서도 역시 (Al_2O_3+CaO) 添加 試料와 같이 zircon 의 分解를 促進하며 또한 이들 添加物은 分解에 依해 生成된 SiO_2 와 反應하여 forsterite 및 $CaO-MgO-SiO_2$ 系의 低融點 化合物을 生成하여 液相을 이루어 Fig. 3 (c)(d)의 微構造觀察 結果에서와 같이 液相燒結에 依해 燒結性을 增進시킨 것으로 推定되며 특히 Fig. 3 (d)에서는 固相分解로 因한 壁面이 잘 나타나 있다¹⁵⁾.

한편 zircon 이 分解을 일으킨 試料에서 X線回折分析 結果, SiO_2 鑛物은 나타나지 않는 事實로 보아 分解에 依해 生成된 SiO_2 는 添加物과의 反應으로 새로운 化合物을 生成하였거나 餘分의 SiO_2 가 存在한다면 이들은 非晶物質로 存在하는 것으로 推定된다.

以上の 結果를 綜合하여 判斷할때 zircon 의 燒結을 促進하는 것은 分解된 SiO_2 와 添加된 化合物과의 反應 生成物이 이루는 液相生成溫度에 依하여 決定지워지는 것으로 推定할 수 있다.

5. 結 論

zircon 燒結에 미치는 Al_2O_3 , MgO 單獨添加 및 CaO 와의 同時添加에 따른 影響에 對하여 zircon 과 添加劑와의 反應 및 微構造觀察로 檢討한 結果를 整理하면 다음과 같다.

1) zircon 單味는 1550°C 에서도 分解를 일으키지 않으나 Al_2O_3 , MgO 및 CaO 의 添加에 依하여 1550°C 이하에서도 分解가 促進된다.

2) Al_2O_3 單獨添加의 경우 zircon 의 分解로 生成된 SiO_2 와 固相反應에 依하여 mullite 를 生成하나 燒結性은 크게 向上되지 않으며 (Al_2O_3+CaO) 添加 試料에서는 mullite 外에 液相의 生成으로 燒結性이 크게 增대된다.

3) MgO 및 ($MgO+CaO$) 添加 試料에서는 forsterite가 主로 生成되며 그와 $CaO-MgO-SiO_2$ 系의 低融點 化合物이 生成되므로 燒結性이 增대된다.

4) zircon 分解 試料에서 SiO_2 鑛物은 X線回折線에 나타나지 않으며 이는 添加物에 依해 化合物生成에 消費되었거나 非晶質로 存在하는 것으로 推定된다.

以上과 같이 zircon 燒結을 促進하는 것은 分解에 依해 生成된 SiO_2 와 添加物과의 反應에 따른 化合物의 液相形成溫度에 依해 크게 影響 받는다.

本研究은 文教部 學術研究助成費의 지원으로 遂行되
었으며 文教部 當局에 甚甚한 謝意를 表하는 바이다.

References

- 1) 吉木文平: 耐火物工學 p. 438 (1962) 技報堂
- 2) C. E. Curtis, H. G. Sowman: "Investigation of the thermal dissociation, reassociation and Synthesis of Zircon," J. Amer. Ceram. Soc., **36** (6) 190-198 (1953)
- 3) 宗宮重行, 上原伸一, 沖川伸司: "Decomposition of Zircon sand by Addition of MgO under Heated Conditions" 耐火物(日) **22**(10) 446-449 (1970)
- 4) 宮武和海, 仙波喜美雄, 細川周明: "Quality Improvement of Zircon Brick for Ladle," 耐火物(日) **20**(9) 417-419 (1968)
- 5) 大庭宏, 福岡弘美, 中島千代太: "Studies on corrosion of casting pit Refractories by slag" (7th Report) 耐火物(日) **22**(5) 200-204(1970)
- 6) E. P. Hyatt, C. J. Christensen and I. B. Cutler: "Sintering of Zircon and Zirconia with the Aid of Certain Additives Oxides" Am. Ceram. Bull., **36** (8) 307-309 (1957)
- 7) 小林弘旺, 尾山竹滋: "Effect of Addition of Alpha and Beta Alumina on Some Properties of Fired Zircon Refractories" 耐火物(日) **24**(2) 54-62(1972)
- 8) 小林弘旺, 尾山竹滋: "Effects of Addition of various Complex Oxides on Sintering of Zircon at 1500°C" Ibid., **24**(9) 392-398 (1972)
- 9) 榎月徹, 田中嘉一郎, 中澤泰朗: "Effects of of the Minor Additions of Various Oxides on the Dissociation of Zircon" 窯協, **80**(12) 489-497 (1972)
- 10) 菅井幹天, 藤盛敬一, 内藤隆一, 平野眞一, 宗宮重行: "Effect of Titania Addition on Sintering of Zircon Bodies" Ibid., **81**(6) 249-258 (1973)
- 11) 小林弘旺, 尾山竹滋: "Effect of Addition of Certain Chromium Compounds on Some Properties of Zircon Brick" Ibid., **81**(9) 359-368 (1973)
- 12) 小林弘旺, 尾山竹滋: "The Effect of Addition of (CrO₃+MgO) aqua on Making of Zircon Brick" Ibid., **83** (8) 373-379 (1975)
- 13) 菅井幹夫, 佐原良太郎, 平野眞一, 宗宮重行: "Effects of the Addition of TiO₂-SiO₂ and TiO₂-Al₂O₃ on Sintering of Zircon Bodies" Ibid., **84**(3) 125-136 (1976)
- 14) D. Hossian and N. H. Brett: "Phase Equilibria in Ternary System Containing Zirconia and Silica. The System MgO-ZrO₂-SiO₂." Trans. Brit. Ceram. Soc., **68**(4), 145-150 (1969)
- 15) R. F. Wilfrid: A study of solid-State Reaction in the Ternary system MgO-ZrO₂ SiO₂" J. Amer. Ceram. Soc., **34**(10) 302-305 (1951)
- 16) Erik Rosen and Arnulf Muan; "Stability of Zircon in the Temperature range 1180 to 1376 °C" J. Amer. Ceram. Soc., **48**(11) 603-604 (1965)
- 17) E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. McMurdic: "Phase Diagrams for Ceramists" Amer. Ceram. Soc., SiO₂-Al₂O₃: Fig. 314, SiO₂-MgO: Fig. 266. SiO₂-CaO: Fig. 237. CaO-Al₂O₃: Fig. 231 CaO-MgO-SiO₂: Fig. 598 CaO-Al₂O₃ SiO₂: Fig. 631
- 18) A. Hilliard and V. H. Stott: "Cleavage in heat treated Zircon". Trans Brit Cer. Soc., **48** (4) 143-152 (1949)