

鑛化劑로서 Fe_2O_3 , MnO_2 , CaF_2 및 TiO_2 의 混合物이 Mullite 化에 미치는 영향

백용혁 · *최상훈 · 정창주 · 박현수

전남대학교, 요업공학과

*한양대학교, 요업공학과

(1978년 1월 5일 접수)

Influence of Mixtures Composed of Fe_2O_3 , MnO_2 , CaF_2 and TiO_2 as Mineralizers on Mullitization

Yong-Hyuck Baik, *Sang-Heul Choi, Chang-Ju Chung, Hyun-Soo Park

Dept of Ceramic Engineering, Chonnam National University

*Dept of Ceramic Engineering, Hanyang University

(Received Jan. 5, 1978)

ABSTRACT

The possibility of mullitization from the domestic alunite by adding of Fe_2O_3 - MnO_2 , Fe_2O_3 - MnO_2 - TiO_2 , Fe_2O_3 - MnO_2 - CaF_2 , and Fe_2O_3 - MnO_2 - CaF_2 - TiO_2 mixtures as mineralizers was studied at the temperature range between 1,250°C~1,430°C.

The modifying method of domestic alunite was performed by calcination, wet ballmilling, and washing with water.

The following results were obtained;

- 1) When added of 3.0% Fe_2O_3 plus 1.0-1.5% MnO_2 to modified alunite, the appropriate temperature range of mullite-forming was 1,350°C-1,400°C.
- 2) When added of TiO_2 as mineralizer, the mullite-forming temperature was higher than not added.
- 3) When added of CaF_2 as mineralizer, the synthesized mullite was resolve at the temperature above 1,350°C.

1. 緒 論

SiO_2 - Al_2O_3 系 耐火物에서 중요한 鑛物相이며 그 耐火材의 品質을 左右하고 있는것이 mullite 相이다. 이 耐火材質은 融點이 높고 熱膨脹性이 적으므로 耐spalling mullite 性이 크며 熱間 荷重軟化溫度가 높을뿐 아니라 熔融유리나 鐵滓에 對한 耐蝕性이 우수한 特性을 가지고 있으므로 高爐를 비롯하여 製鐵製鋼用 各種 爐, 및 各種 窯爐에 重要하게 使用되고 있다.

mullite 質 耐火材의 原料로는 kaolin 族鑛物^{1,2)}, sil-

limanite 族鑛物³⁾, diaspor 등이 使用되어 왔으며 鑛化劑로는 Fe_2O_3 , MnO_2 , CaF_2 , TiO_2 등이 양호한 結果를 나타낸다고^{4,5,6)} 보고되어 있다.

國內에서도 mullite 質 耐火物에 對한 연구⁷⁾, 高 alumina 質 耐火物 原料로서 紅柱石의 利用에 關한 연구⁸⁾, mullite 合成과 TiO_2 의 效果에 關한 연구⁹⁾ 등이 行하여 졌다.

本 研究에서는 改質된 alunite⁹⁾에 鑛化劑로 Fe_2O_3 , MnO_2 , CaF_2 , TiO_2 등을 各種比率로 混合 添加하여 그 添加量 및 燒成溫度 變化에 따른 物性을 조사함으로써 이들 鑛化劑가 mullite 化에 미치는 影響을 檢討하였

다. 즉 燒成試片의 氣孔率을 測定하여 燒成溫度 범위를 定하고 X線 回折分析으로 mullite의 生成경향을 확인하였다.

2. 實驗 方法

2.1. 試片 製造

改質한 alunite 原料⁹⁾에 鑛化劑로 Fe₂O₃-MnO₂, Fe₂O₃-MnO₂-TiO₂, Fe₂O₃-MnO₂-CaF₂(1級試藥)를 각각 適當한 比로 混合 添加하여 steel mold에서 250kg/cm²의 壓力으로 dia 2.54cm×height 0.7(±0.1)cm 되게 成形한 후 乾燥하였다. 乾燥된 成形物은 電氣爐에서 250°C/hr의 溫度上昇率로 燒成하였으며 最高燒成溫度는 1,250°C에서부터 20~30°C 간격으로 1,430°C까지 昇하여 各 最高溫度에서 3時間 유지시킨후 電氣爐內에서 自然冷却시켜 試片을 만들었다.

使用한 改質 alunite의 化學分析值 및 X線回折圖는 table 1 및 Fig. 1과 같으며 各種 鑛化劑의 混合 添加比는 table. 2에 表示하였다.

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

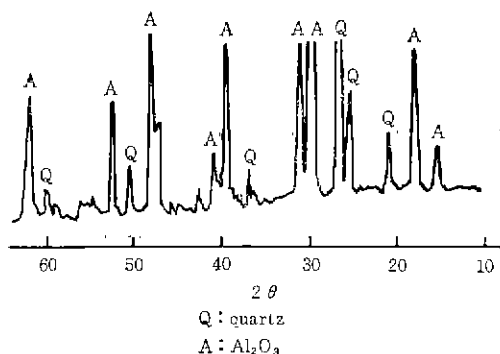


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of modified material

2.2. 氣孔率 測定 및 X線 回折分析

各 燒成溫度에서 燒成된 試片에 對하여 KS L 3114에 따라 氣孔率을 測定하였고 X線 回折分析(Cu Kα)으로 各 鑛化劑의 添加量 및 燒成溫度에 따른 生成鑛物의 變化를 檢討하였다.

Table 2. Batch Composition of Specimens.

Specimen Symbols.	Composition.				
	Fe ₂ O ₃ wt%	MnO ₂ wt%	CaF ₂ wt%	TiO ₂ wt%	modified domestic alunite
FM.	3.0	0.3-2.0			the rest.
FMT ₂	3.0	1.5		1.0-4.0	the rest.
FMC ₃	3.0	1.5	0.7-2.0		the rest.
FMCT ₂	3.0	1.5	1.5	0.5-4.0	the rest.

2.3. mullite의 定量分析

化學的 定量分析方法是 여러가지 方法들이 提示되었으나. 그中 奧田博等¹⁰⁾의 HF溶液에 對한 溶解度差를 이용한 方法에 따라 行하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 氣孔率

(1) 鑛化劑로 Fe₂O₃-MnO₂를 添加한 경우

改質된 alunite에 Fe₂O₃를 3% 무게비로 一定하게 添加¹¹⁾하고 여기에 MnO₂를 여러 比率로 添加하여 試片을 만들고 各 最高溫度에서 燒成한 試片中, 1,350~1,

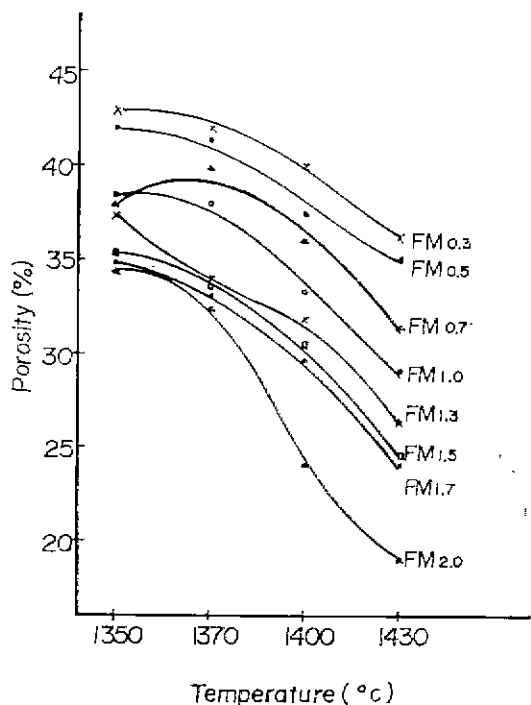


Fig. 2 Variation of porosity of modified alunite specimens added 3% Fe₂O₃ and 0.3-2.0% MnO₂ with increasing the firing temperature.

430°C에서 燒成된 試料의 氣孔率 變化를 Fig. 2에 表示하였다. 1,250°C~1,330°C 범위에서 燒成된 試片의 氣孔率은 溫度의 上昇 및 燒成劑 添加量의 變化에 따른 顯저한 差異를 나타내지 않고 있으므로 이는 表示하지 않았다.

Fig. 2에서 보면 一般的으로 燒成溫度가 높아지고 燒成劑의 添加量이 增加함에 따라 氣孔率이 低下되는 傾向을 나타내고 있다. 즉, 燒成溫度를 보면 1,350°C~1,370°C의 범위에서는 氣孔率의 減少가 比較的 적 있으나 1,400°C에 이르러 급격히 減少하였으며 添加劑의 添加量은 0.3~1.5%에서 계속 크게 減少하였으나 1.5~1.7%에서는 減少率이 적었고 2.0%에 이르러 다시 급격히 減少하였다.

以上の 結果에서 適當한 燒成溫度 범위는 1,400~1,430°C, 添加劑의 添加量범위는 1.3~1.7%라고 생각된다.

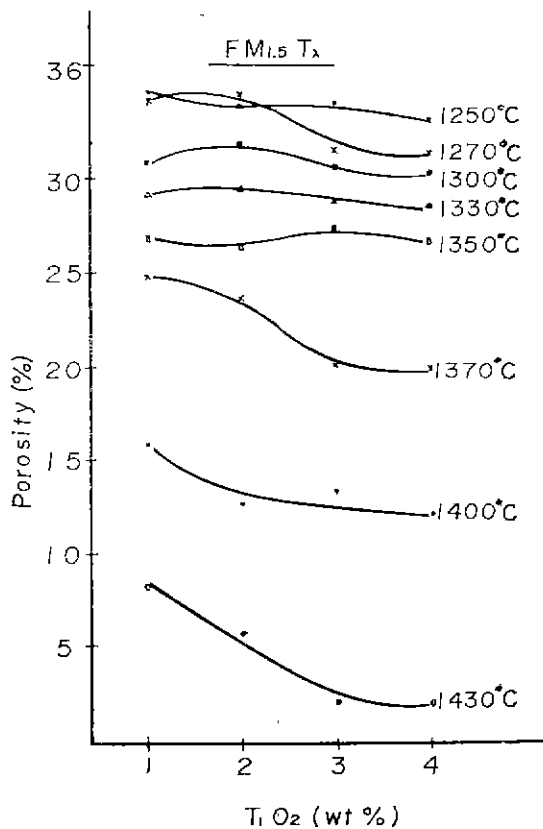


Fig. 3 Variation of porosity of modified alunite specimens added 3% Fe_2O_3 , 1.5% MnO_2 and 1~4% TiO_2 with increasing the firing temperature.

(2) 燒成劑로 Fe_2O_3 - MnO_2 - TiO_2 를 添加한 경우

Fig. 2에서 適當한 燒成劑의 添加量 범위는 Fe_2O_3 를 3%로 一定히 하였을 때, MnO_2 는 1.3~1.7%가 됨을 알았다. 따라서 Fe_2O_3 를 3%, MnO_2 를 1.5%로 一定히 하고 여기에 TiO_2 를 1%에서 4%까지 1%간격으로 添加하여 앞에서와 같은 條件으로 試片을 만든 후 氣孔率을 測定한 結果를 Fig. 3에 表示하였다.

Fig. 3에서 TiO_2 의 添加量의 增加에 따른 氣孔率의 變化를 보면 1,250°C~1,350°C의 범위에서는 큰 영향이 없으나 1,370°C부터는 氣孔率이 크게 減少됨을 볼수있으며 燒成溫度가 1,400°C, 1,430°C로 上昇됨에 따라 더욱 크게 減少하고 있다. 이는 TiO_2 가 高溫에서 燒成劑의 역할을 활발히 하기 때문이라 생각된다.

(3) 燒成劑로 Fe_2O_3 - MnO_2 - CaF_2 를 添加한 경우

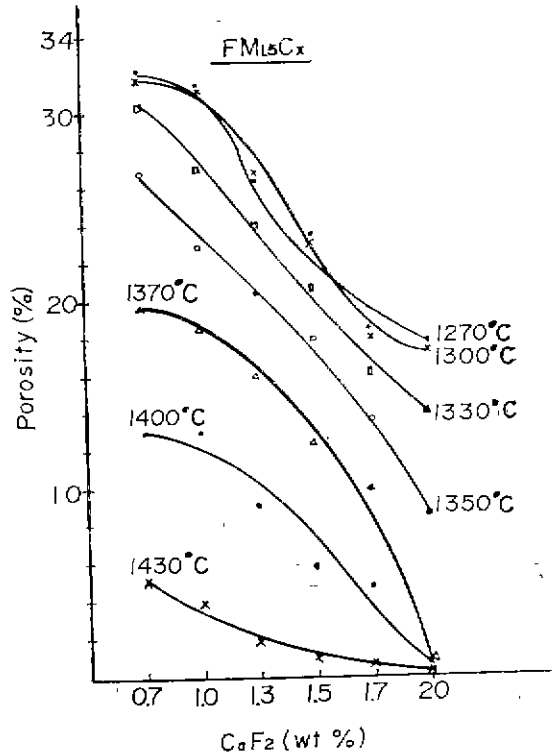


Fig. 4 Variation of porosity of modified alunite specimens added 3% Fe_2O_3 , 1.5% MnO_2 and 0.7~2.0% CaF_2 with increasing the firing temperature.

앞의 b)에서와 마찬가지로 Fe_2O_3 를 3%, MnO_2 를 1.5%로 一定히 하고 여기에 CaF_2 를 0.7%에서 2%까지

지 0.2~0.3% 간격으로 添加하여 앞에서와 같이 氣孔率을 測定하여 그 結果를 Fig. 4에 表示하였다.

Fig. 4에서 보면 CaF_2 의 添加量이 增加되어 갈수록 또 燒成溫度가 上昇됨에 따라 氣孔率은 減少되고 있다 卽, CaF_2 1%까지는 減少率이 적었으나 1.3%, 1.5%로 되면서 급격한 減少를 나타냈으며 1,370°C 이상에서는 1.5~1.7%에서 緩慢한 減少를 보인후 2%에 이르러서 다시 급격히 減少하여 1%이하의 氣孔率을 나타내고 있다. 이는 CaF_2 가 融劑의 역할을 하기 때문이라 생각된다.

(4) 鑛化劑로 Fe_2O_3 - MnO_2 - CaF_2 - TiO_2 를 添加한 경우

以上的 結果에서 얻은 비교적 적당한 범위라고 생각되는 Fe_2O_3 3%, MnO_2 1.5%, CaF_2 1.5%에 다시 TiO_2 를 0.5%에서 4%까지 0.5% 간격으로 添加하여 앞에서와 같은 條件으로 燒成한후 氣孔率을 測定한 結果를 Fig. 5에 나타내었다.

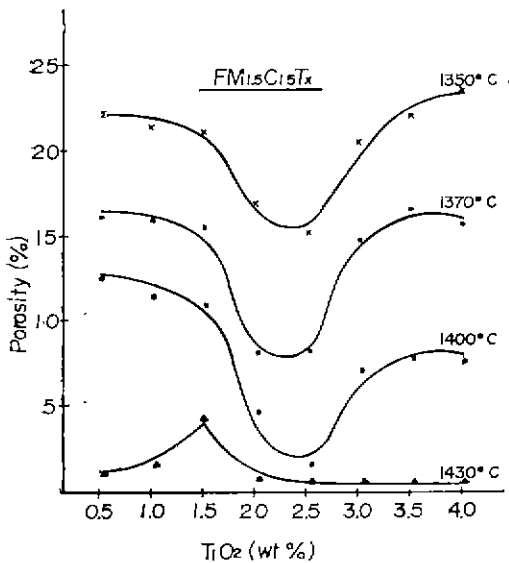


Fig. 5 Variation of porosity of modified alunite specimens added 3% Fe_2O_3 , 1.5% MnO_2 , 1.5% CaF_2 and 0.5~4.0% TiO_2 with increasing the firing temperature.

Fig. 5에서 TiO_2 의 적당한 첨가량의 범위는 2.0~2.5%이며 添加量이 이보다 많거나 적어도 氣孔率은 增加하고 있다. 燒成溫度는 1,370°C~1,400°C의 범위가 적당하리라 생각되며 그 以上으로 燒成溫度가 上昇되면 氣孔率은 1% 이하로 나타나고 있다.

3.2. X線 回折分析

(1) 鑛化劑로 Fe_2O_3 - MnO_2 를 添加한 경우

Fig. 2에서 적당한 燒成溫度는 1,400°C, MnO_2 의 添加量 범위는 1.3~1.7%가 적당하였으므로 一定한 燒成溫度 1,330°C와 1,400°C에서 MnO_2 添加量의 變化에 따른 mullite의 生成關係 및 MnO_2 1.5%일때 燒成溫度 變化에 따른 mullite의 生成關係를 Fig. 6. 및 Fig. 7에 각각 表示하였다.

Fig. 6.에서 보면 우선 1,330°C의 경우 MnO_2 의 添加量이 增加될수록 mullite의 生成量이 계속 增加되고 있으며 1,400°C의 경우 MnO_2 1%까지는 mullite가 增加되고 있으나 그 以上으로 添加量이 增加되면 오히려 약간 減少되면서 α - Al_2O_3 의 生成이 增加되는 경향을 나타내고 있다. 이는 mullite가 消耗되면서 α - Al_2O_3 와 matrix 量이 增加되기 때문이라고 생각된다.

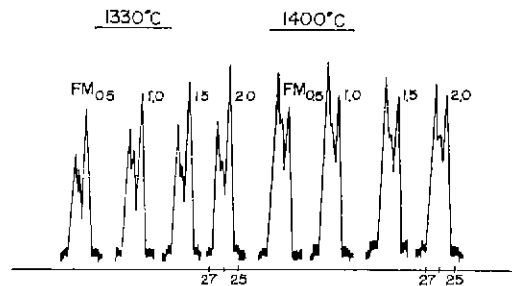


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of specimens, added 3% Fe_2O_3 plus 0.5~2.0% MnO_2 as mineralizer and sintered at 1,330°C and 1,400°C respectively.

Fig. 7.에서는 燒成溫度 1,250°C에서도 벌써 mullite는 生成되고 있으며 燒成溫度가 上昇함에 따라 1,350°C까지는 급격히 mullite 量이 增加되고 있으나 그 以上の 溫度에서는 대단히 緩慢하게 增加하고 있다.

즉 高溫燒成 條件에서는 鑛化劑의 添加量이 制限을 받게 될 것이며, 반대로 低溫燒成 條件으로 하려면 鑛化劑의 添加量이 增加해야 한다는 것을 나타내고 있다.

(2) 鑛化劑로 Fe_2O_3 - MnO_2 - TiO_2 를 添加한 경우

Fig. 3으로부터 적당한 燒成溫度 범위는 1,370°C 이상이라고 생각되므로 Fig. 8에는 一定한 燒成溫度 1,370°C와 1,430°C에서 TiO_2 의 添加量變化에 따른 mullite의 生成關係를 나타내었다.

Fig. 8에서 보면 燒成溫度가 高溫으로 될수록, 또 TiO_2 의 添加量이 增加됨에 따라 mullite 量은 特別한 變化가 없으나 α - Al_2O_3 의 量은 減少되고 있다.

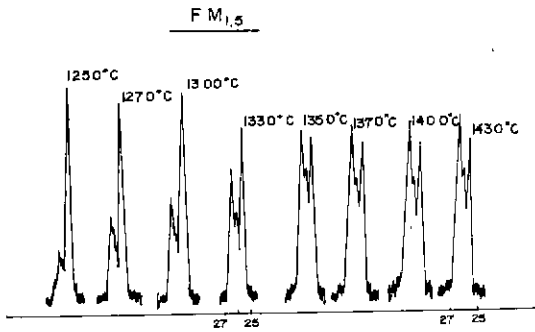


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of specimens added 3% Fe_2O_3 plus 1.5% MnO_2 as mineralizer with increasing the firing temperature.

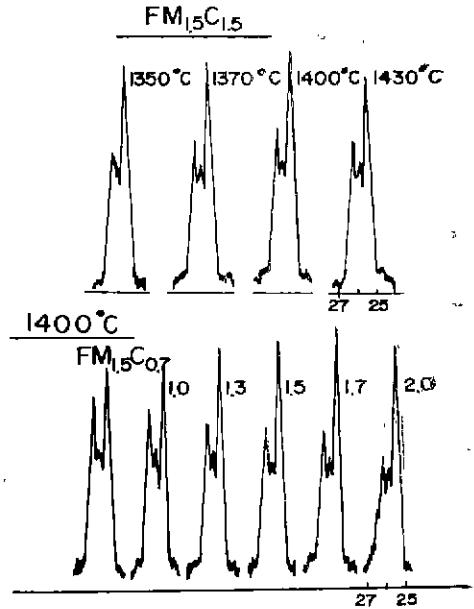


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of specimens added 3% Fe_2O_3 , 1.5% MnO_2 , 1.5% CaF_2 as mineralizer with increasing the firing temperature and added 3% Fe_2O_3 , 1.5% MnO_2 , 0.7~2.0% CaF_2 as mineralizer and sintered at 1,400°C.

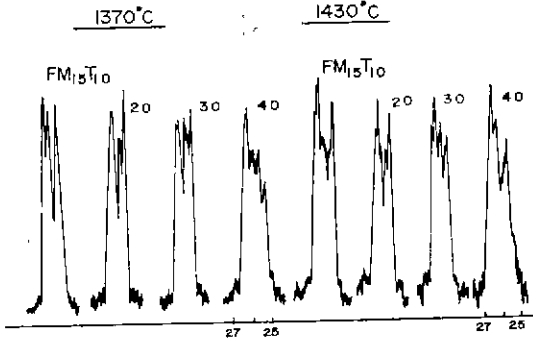


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of specimens added 3% Fe_2O_3 , 1.5% MnO_2 , 1~4% TiO_2 and sintered at 1,370°C and 1,430°C respectively.

(3) 鐵化劑로 Fe_2O_3 - MnO_2 - CaF_2 를 添加한 경우

Fig. 4로 부터 CaF_2 의 적당한 添加量 범위는 1.3~1.7%이고 燒成溫度는 1,350°C 以上이라고 생각되므로 一定한 燒成溫度 1,400°C에서 CaF_2 의 添加量 變化에 따른 mullite 生成關係와 CaF_2 1.5%가 添加된 試料의 燒成溫度 變化에 따른 mullite 生成關係를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9에서 보던 燒成溫度 1,400°C에서 CaF_2 의 添加量이 增加할수록 mullite의 分解가 급격히 일어나면서 α - Al_2O_3 量이 增大되고 있으며 CaF_2 가 2%에 이르면 mullite와 α - Al_2O_3 量이 減少되고 있다. 이는 CaF_2 의 flux化¹²⁾ 작용으로 matrix가 급격히 增加되기 때문이라고 생각된다.

燒成溫度의 영향을 보면, 1,350°C에서 부터 이미 α - Al_2O_3 量이 增大되고 있으나 溫度가 上昇됨에 따라 α -

Al_2O_3 에 對한 mullite의 量的인 比가 점점 增大되어가며 1,430°C에 이르면 氣孔率이 1.0% 以下로 低下되고 mullite와 α - Al_2O_3 의 量도 減少되고 있으므로 matrix의 量이 增加될 것이라고 생각된다.

또 CaF_2 1.5%인 試片에 對한 低溫에서의 鑛物相의 變化를 보기 위하여 1,250°C에서 부터 1,330°C까지 20~30°C 間격으로 燒成된 試料의 鑛物組成을 檢査하여 Fig. 10에 表示하였다.

Fig. 10에서 보던 1,250°C에서 부터 이미 mullite,와 α - Al_2O_3 가 나타나고 있으며 그의 cristobalite, tridymite 등이 存在하고 있다. 이들 cristobalite와 tridymite는 1,300°C까지 一部 存在하고 있으나 1,330°C에 이르면 거의 消滅되고 Mullite와 α - Al_2O_3 만이 存在하고 있다.

CaF_2 를 鐵化劑로 添加할때 mullite의 分解로 α - Al_2O_3 가 增大되고 있으나 이는 mullite의 parallel growth를 抑制시키므로써 二相交錯組織을 얻는다는 意味에서 는 오히려 無妨하리라고 기대도 되나 同時에 增加되는 matrix의 영향이 問題로 될것 같다.

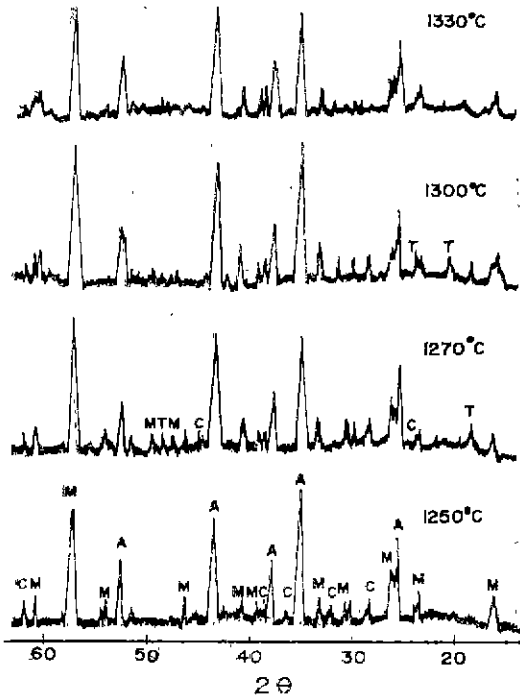


Fig. 10 X-ray diffraction patterns of specimens added 3% Fe₂O₃, 1.5% MnO₂ and 1.5% CaF₂ as mineralizers and sintered at the temperature of 1,250°C to 1,330°C

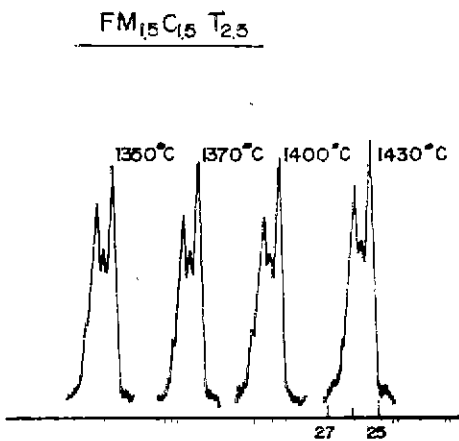


Fig. 11 X-ray diffraction patterns of specimens added of 3% Fe₂O₃, 1.5% MnO₂, 1.5% CaF₂, 2.5% TiO₂ as mineralizers and sintered at the temperature of 1,350°C to 1,430°C.

(4) 鑛化劑로 Fe₂O₃-MnO₂-CaF₂-TiO₂를 添加한 경우, Fig. 5에서 TiO₂의 적당한 첨가량 범위는 2.0~2.5%, 燒成溫度는 1,370~1,400°C의 범위가 적당하다고 생각되므로 Fig. 11에는 TiO₂의 첨가량을 2.5%로 一定히하고 燒成溫度를 變化시키는데 따른 mullite의 生成關係를 Fig. 12에는 燒成溫度를 1,400°C로 一定히하고 TiO₂ 첨가량의 變化에 따른 mullite의 生成關係를 나타내었다.

Fig. 12에서 TiO₂의 添加量이 增加될수록 α-Al₂O₃량이 減少되는 반면 mullite의 量이 增加됨을 나타내

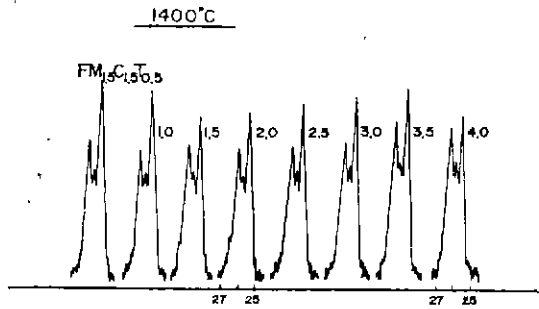


Fig. 12 X-ray diffraction patterns of specimens added of 3% Fe₂O₃, 1.5% MnO₂, 1.5% CaF₂, 0.5~4.0% TiO₂ as mineralizers and sintered at 1,400°C

고 있으며 TiO₂ 4%에서는 약간 減少하고 있다. 또 Fig. 11에서 TiO₂를 2.5% 첨가하였을때 1,350~1,400°C의 燒成溫度 범위에서는 뚜렷한 차이가 없었으나 1,430°C에 이르러 mullite가 급격히 증가하고 있다. 이는 Murthy⁴⁾가 지적한 대로 TiO₂가 固溶體를 이루는 溫度범위는 1,400~1,600°C의 高溫범위를 가지고 있기 때문이다.

mullite를 生成시킬 목적으로 Fe₂O₃, MnO₂, CaF₂ 등의 鑛化劑를 添加할때 그 添加量이 증가되거나 또는 燒成溫度의 上昇으로 因하여 組織內에 α-Al₂O₃와 matrix의 量이 증가될때는 TiO₂를 添加함으로써 어느 정도 양호한 결과를 얻을 수 있을 것이라 생각된다.

3.3. 몰라이트의 化學的 定量分析

몰라이트의 定量分析에는 Fig. 3의 結果로 부터 鑛化劑로 Fe₂O₃ 3%, MnO₂ 1.5%, 및 TiO₂ 3%가 添加된 試料을 1,250°C~1,430°C의 溫度범위에서 燒成된 試料에 對하여 行하였으며 그 結果를 table 3에 나타내었다.

이 分析結果가 어느정도 실험오차를 갖고는 있으나

燒成溫度가 1,350°C 以上으로 되면 약 30% 정도 以上의 mullite 量이 生成되고 있으며 燒成溫度가 上昇됨에 따라 mullite 量은 尙량씩 증가하고 α-Al₂O₃ 量은 반대로 감소하고 있음을 보여주고 있다.

Table 3. Mineral Compositions of Specimens Fired at 1,250~1,430°C.

Mineral Firing temp,	Mullite (%)	α-Al ₂ O ₃ (%)	Glass phase (%)	Total
1,250°C	16.87	40.95	40.43	98.25
1,270°C	15.34	39.23	43.23	97.80
1,300°C	18.25	42.03	40.85	101.13
1,330°C	25.02	40.62	30.36	96.00
1,350°C	31.23	40.57	32.62	104.42
1,370°C	33.58	39.30	30.12	103.00
1,400°C	36.02	36.35	32.79	105.16
1,430°C	34.57	33.37	30.06	98.00

結 論

鑛化劑로 Fe₂O₃, MnO₂, CaF₂, 및 TiO₂ 를 改質된 alunite 에 여러 添加比로 添加하여 1,250°C 에서 1,430°C 까지 燒成하면서 mullite 合成의 적당할 條件을 檢討한 結果는 다음과 같다.

- 1) Fe₂O₃ 를 3%로 一定히하고 여기에 MnO₂ 를 添加할때 燒成溫度 1,400°C 에서는 MnO₂ 1%, 1,350°C 에서는 MnO₂ 1.5%가 적당하였다.
- 2) Fe₂O₃ 를 3%, MnO₂ 를 1.5%로 一定히하고 여기에 TiO₂ 를 添加할 때 燒成溫度가 1,370°C 에서 1,430°C 로 上昇함에 따라 mullite 量은 變化가 없으나 α-Al₂O₃ 量은 減少하고 있으며 TiO₂ 는 比較的 高溫에서 鑛化劑의 구실을 활발히 한다고 생각된다.
- 3) Fe₂O₃ 를 3%, MnO₂ 를 1.5%로 一定히하고 CaF₂ 를 添加할때 燒成溫度 1,400°C 에서 CaF₂ 의 添加量이 증가될수록 mullite 는 적어지면서 α-Al₂O₃ 가 增加되며 CaF₂ 2%에 이르면 mullite 와 α-Al₂O₃ 가 同時에 감소된다. CaF₂ 1.5% 添加時 1,250°C 에서 부터 mullite 와 α-Al₂O₃ 가 tridymite 및 cristobalite 와 같이 나타나고 있으나 1,330°C 에 이르면

他 鑛物은 없어지고 mullite 와 α-Al₂O₃ 만이 存在한다.

- 4) Fe₂O₃ 3%, MnO₂ 1.5%, CaF₂ 1.5%로 一定히하고 여기에 TiO₂ 를 添加할 때 TiO₂ 의 量이 增加될수록 (3.5%까지) α-Al₂O₃ 는 감소되고 반면에 mullite 의 量은 增加하고 있다.

Reference

1. J.K. Lee, "A study on manufacture of mullite refractory by domestic kaolin" MOST Report R-72-5 Korea (1972)
2. Brindley and Nakahira "The Kaolinite-Mullite Reaction Series I, II, and III" J. Am. Ceram. Soc., 42(7) 311-324 (1959)
3. 安永弼, 崔龍, "高알루미나質 耐火物 原料로서 漣川産 紅柱石의 利用에 關한 研究(III)" 窯業學會誌 11(3) 27 (1974)
4. M.K. Murthy "X-ray Study of the Solid Solution of TiO₂, Fe₂O₃ and Cr₂O₃ in Mullite (3Al₂O₃·2SiO₂)" J. Am. Ceram. Soc., 43 (5) 267 (1960)
5. K.G. Skinner, W.H. Cook, "Effect of TiO₂, Fe₂O₃ and Alkali on Mineralogical and Physical Properties of Mullite Type and Mullite Forming Al₂O₃-SiO₂ Mixtures." J. Am. Ceram. Soc., 36, 349 (1953)
6. 李鍾根外 "몰라이트 합성에 관한 기초적 연구" 窯業學會誌 10(2), 67(1973).
7. 池應業外 "Mullite 質 耐火匣 製造에 關한 研究" 窯業學會誌 6(2), 92(1969).
8. 毛慶華外 "몰라이트合成과 TiO₂ 의 效果에 關하여" 窯業學會誌 13 (4) 25~35 (1976)
9. 白龍赫, 崔相紘, "窯業原料로서 明礬石의 利用에 關한 研究(I)" 窯業學會誌 9 (3), 43 (1972)
10. 田賀井秀夫編, 無機合成材料とその應用 p. 233~234 化學工業社 (1970).
11. 白龍赫, 崔相紘, "窯業原料로서 明礬石의 利用에 關한 研究 (III)" 窯業學會誌 11(3), 33(1974).
12. A.R. Cooper, "Dissolution in Ceramic Systems (I)" J. Am. Ceram. Soc., 47(1) 37 (1964).