

Enstatite 素地에 미치는 添加劑의 影響

李 應 相 · 吳 昌 燮
漢陽大學校 無機材料工學科
(1983年 11月 15日 接受)

A Study on the Effect of the Additive the Enstatite Body

Eung-Sang Lee and Chang-Sup Oh
Dept. of Inorganic Material Eng. Han Yang Univ.
(Received 15 Nov., 1983)

ABSTRACT

The effect of additives, ZrO_2 and TiO_2 , on the enstatite body the composition of which was $MgO \cdot SiO_2$ has been closely investigated on the physical properties and microstructure. ZrO_2 and TiO_2 as additives were added by weight 5, 10, 15, 20, 25% and 1, 2.5, 5, 10, 20% respectively to the mixture ($MgO : SiO_2 = 1 : 1$), and fired at the temperature ranging from $1300^\circ C$ to $1450^\circ C$ and $1275^\circ C$ to $1375^\circ C$. Increasing the addition of ZrO_2 to 20%, the physical property became better. In case of TiO_2 , the sample containing 20% TiO_2 had a best effect on the enstatite body. The optimum firing range proved to $1425^\circ C$ for ZrO_2 and $1325 \sim 1350^\circ C$ for TiO_2 . The effect of ZrO_2 and TiO_2 addition, on the thermal expansion was observed not to be remarkable.

1. 序 論

Enstatite 素地는 $MgO-SiO_2$ 系 素地의 한 종류로 투광성과 白色度, 유전손실이나 力率이 낮아서 고주파 절연체나 고급 식기류에 적합하며, 열팽창율이 작아서 열충격 저항이 큰 특성을 지니고 있다⁽¹⁾⁽²⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾.

$MgO-SiO_2$ 系의 상평형관계에 관한 연구는 Bowen 과 Anderson 에 의해 시작되었는데⁹⁾ 그후 Hall 과 Insley 에 의해 Forsterite ($2MgO \cdot SiO_2$), Enstatite ($MgO \cdot SiO_2$) 가 생성된다는 것이 밝혀졌다¹³⁾.

$MgO-ZrO_2-SiO_2$ 3 성분계에 대해서는 1930 년에 Rees 와 Chesters 가 3 성분계 化合物로 $4MgO \cdot ZrO_2 \cdot SiO_2$ 를 추출해냈고¹⁰⁾, Roussin 과 Chesters 는 2 가지 3 성분계 化合物 $MgO \cdot ZrO_2 \cdot SiO_2$ 와 $4MgO \cdot ZrO_2 \cdot SiO_2$ 가 존재한다고 결론지었다¹⁴⁾. 그러나 Pennsylvania 주립대학 연구팀은 $MgO-ZrO_2-SiO_2$ 3 성분계에서 생성되는 結晶

相은 monoclinic-zirconia, Cubic-zircon, Cristobalite, Periclase, Forsterite, Enstatite 일뿐 3 성분계 化合物은 생성되지 않았다고 발표하였으며¹⁵⁾, Foster 또한 3 성분계 化合物은 발견하지 못했고, $1400^\circ C$ 부근에서 3 성분계의 완전한 固相반응이 진행된다는 것을 확인하였으며 Clino-Enstatite 와 Zircon 의 분해응용이 있을 것이라고 추측하였다³⁾.

$MgO-TiO_2-SiO_2$ 3 성분계에 대한 상평형의 관계는 F. Massazza 와 E. Sirchia 에 의해 밝혀졌다⁷⁾.

본 연구에서는 Enstatite 素地에 ZrO_2 와 TiO_2 의 첨가량을 변화시키면서, 첨가량의 변화와 燥成溫度의 변화에 따라 나타나는 結晶相의 변화에 대하여 조사하였다. 또한 ZrO_2 와 TiO_2 의 첨가가 Enstatite 素地의 燒結에 미치는 영향과 열팽창율, 선수축율, 흡수율, 미세구조등을 조사하였다.

Table 1. Composition of Raw Materials (Wt. %)

Mineral	MgO Clinker	Talc
SiO ₂	1.85	64.9
Al ₂ O ₃	0.54	2.6
Fe ₂ O ₃	0.34	0.2
CaO	2.22	0.8
MgO	94.32	27.2
Na ₂ O		0.06
K ₂ O		0.04
TiO ₂		Tr
MnO ₂		0.03
Igloss	0.73	4.4

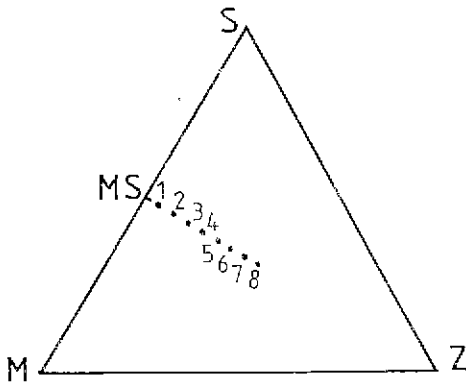


Fig. 1. Batch의 組成

Table 2. Batch Composition

Material	Talc	MgO Clinker	ZrO ₂	TiO ₂
S	MgO 1.59SiO ₂	0.59MgO		
O ₁	"	"	5%	
O ₂	"	"	10%	
O ₃	"	"	15%	
O ₄	"	"	20%	
O ₅	"	"	25%	
T ₁	"	"		1%
T ₂	"	"		2.5%
T ₃	"	"		5%
T ₄	"	"		10%
T ₅	"	"		15%

2. 실험방법

2-1. 출발원료

본 실험에서 사용된 원료는 결정화석과 海水 Magnesia 분말을 사용하였으며 첨가제인 ZrO₂와 TiO₂는 純正 1급시약을 사용하였다.

Talc는 20mesh 이하로 粗粉碎한 후 Ball mill을 사용하여 48시간 습식 微粉碎하였다. 이렇게 해서 얻은 Talc와 Magnesia Clinker를 900°C에서 하소한 후 250mesh 이하로 粒度를 조정하였다.

사용한 原料의 화학 분석치는 Table 1.과 같다.

2-2. Batch의 組成

1. MgO와 SiO₂가 1:1 mole比인 MgO-SiO₂에 ZrO₂의 첨가량이 증가됨에 따라 Enstatite 結晶은 점차 사라지게 되므로 ZrO₂를 5~40%까지 5% 간격으로 첨가하여 생성되는 결정상태를 X-ray 회절 분석으로 조사해 보았다. 각각의 組成은 Fig. 1에 나타나 있는데 ZrO₂를 30% 첨가한 6번 組成까지는 Clino-Enstatite와 Zircon, Forsterite가 생성되나 7번 組成부터는 Clino-Enstatite 결정이 생성되지 않고 Forsterite, Monoclinic-Zirconia, Zircon이 생성되므로 ZrO₂의 첨가량을 25% 이하로 하였다.

MgO-TiO₂-SiO₂계에 대해서는 Clino-Enstatite가 생성되는 범위 내에서 TiO₂의 첨가량을 15% 이하로 결정하였다.

2. Enstatite의 主結晶인 Clino-Enstatite가 조성되도록 하기 위하여 MgO:SiO₂의 Mole比가 1:1이 되도록 Talc와 Magnesia Clinker를 혼합한 후, ZrO₂를 5~25%, TiO₂를 1~15%까지 混合첨가하여 각각 O-Series와 T-Series로 하였다.

각 시료의 組成表는 Table 2.와 같다.

2-3. 시편제작

調습된 모든 시료는 Ball Mill에서 고무製球를 사용하여 3시간 동안 습식 혼합한 후 건조하고 다지 갈발에서 粉碎하여 10×1×0.5cm의 Bar Mold에서 800kg/cm²의 압력으로 성형하였다.

성형된 시편은 SiC 전기저항로에서 Z-Series는 1300, 1350, 1400, 1425, 1450°C, T-Series는 1275, 1300, 1325, 1350, 1375°C의 5단계로 소성한 후 르네에서 자연 냉각시켰다.

2-4. 物性測定

겉보기 비중, 흡수율, 소성 선수축율은 KSL 3114, KSL 4004에 의해 측정하였고, 꺾임강도는 Instron Universal Test Machine으로 抗折荷重을 측정하였으

며 열팽창 계수는 無荷重式 (Dilatometer) 를 사용하여 측정하였다.

2-5. 微細構造

X-ray 회절분석과 편광 현미경으로 소성된 각 試片의 結晶相과 미세구조를 검토하였다. X-ray 회절분석時의 조건은 다음과 같다.

Simatzu VD-1

Cu-target, Ni-filter, 30kV-15mA : GM. Full Scale : 100c/s Scanning speed : 4°C/min, Chart speed : 40mm/min

3. 結果 및 考察

3-1. 吸水率

ZrO₂를 첨가한 경우 Fig. 2와 같이 전반적으로 낮은 값을 보였으며, 1425°C 까지 온도가 올라감에 따라 급격히 감소하고 있으나 1425°C 이상에서는 큰 변화가 없는 것으로 보아 凝結이 어느 정도 진행된 것으로 보였다. ZrO₂의 첨가량 변화에 따른 큰 차이는 없으나, 20%, 25% 첨가한 O₄와 O₅가 낮은 값을 보였다.

TiO₂를 첨가한 경우, Fig. 3에서 보듯이 표준 시편보다는 상당히 낮은 값을 보였으며 온도가 상승함에 따라 완만한 감소 추세를 나타냈다. 1350°C에서는 T₄, T₅가 낮은 값을 나타내지만 1375°C에서는 오히려 흡수율이 증가하고 있는 것으로 파서 素地가 過燒되어 전체적으로 氣孔이 증가한 것으로 보인다.

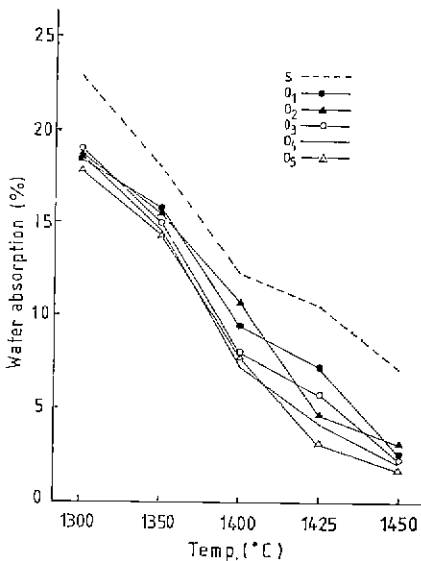


Fig. 2. Water absorption of Enstatite body added ZrO₂

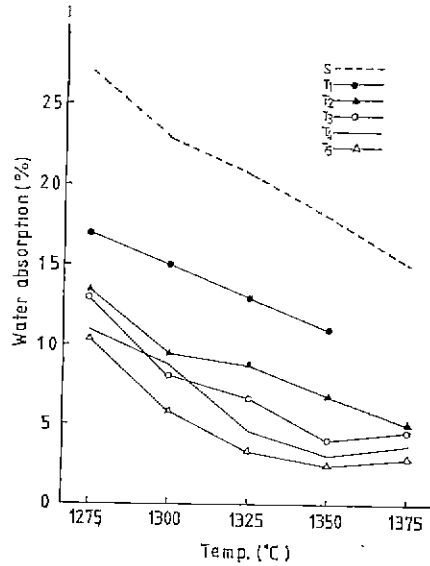


Fig. 3. Water absorption of Enstatite body added TiO₂

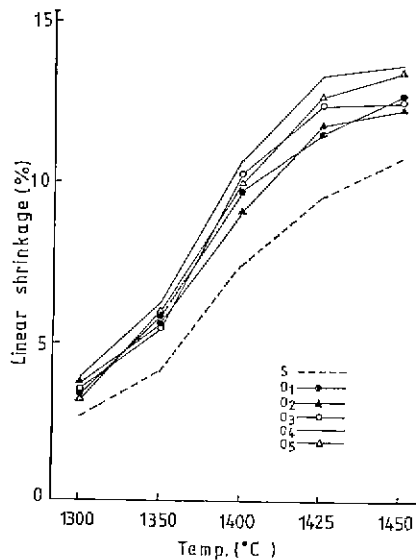


Fig. 4. Linear Shrinkage of Enstatite body added ZrO₂

3-3. 선수축율

素地의 수축은 neck 領域에서 빈 공간으로 液相이 이동하는 것과 粒子의 일부가 液相을 형성하는데 그 원인이 있으며, 흡수율과 같이 소결의 진행 정도를 알 수 있다¹⁶⁾.

Fig. 4에서 ZrO₂를 20% 첨가한 O₄가 전체적으로

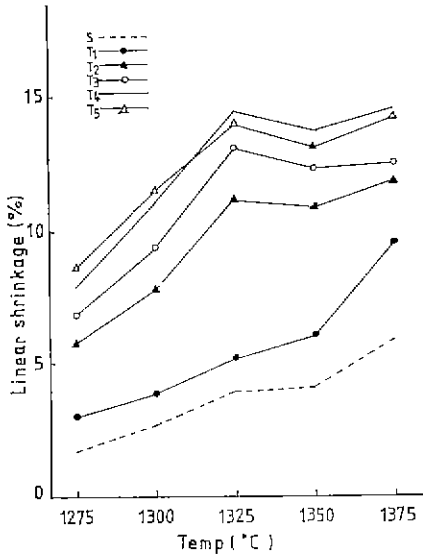


Fig. 5. Linear Shrinkage of Enstatite body added TiO₂

높은 선수축율을 보였으며, ZrO₂의 첨가량 변화에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 燒結이 진행되어 素地 内の 기공이 어느 정도 glass matrix에 의해 채워지는 1425°C부터는 선수축율이 크게 변하지 않았다.

Fig. 5에서 TiO₂를 첨가한 경우는 1325°C까지는 급격히 상승하다가 1350°C에서는 오히려 감소되는데 이것은 界面을 따라 過量 生成된 유리질 Matrix에 의한 영향이라고 생각된다¹⁷⁾. 첨가제를 넣지 않은 표준 시편은 상당히 낮은 선수축율을 보였는데, 이 온도 범위에서는 소결이 되지 않은 것으로 보인다.

3-4. 결보기 비중

ZrO₂의 경우 Table 3. 과 같이 첨가량의 증가에 따라 약간씩 증가하고 있으며 1425°C에서 가장 높은 값을 보였다.

Table 4. 에서 TiO₂를 2.5%, 15% 첨가한 T₂, T₅는 1325°C에서, 5%, 10% 첨가한 T₃, T₄는 1300°C에서 가장 높은 값을 보였다. 이것은 T₂, T₅가 1325°C에서 T₃, T₄는 1300°C에서 가장 높은 強度를 나타냈던 것과 잘 일치하였다.

3-5. 썩임 強度

썩임 강도는 ZrO₂를 첨가한 경우 Fig. 6에서 보듯이 1425°C에서 가장 높은 값을 보였다. ZrO₂를 5%, 10% 첨가한 O₁, O₂와 표준시편은 1450°C에서 급격히 強度가 떨어지는 것으로 봐서 燒結溫度 범위가 좁다는

Table 3. Apparent bulk density of Enstatite body added ZrO₂

Temp. (°C)	1300	1350	1400	1425	1450
S	3.05	3.07	3.09	3.14	3.13
O ₁	3.15	3.16	3.19	3.26	3.17
O ₂	3.23	3.25	3.26	3.29	3.25
O ₃	3.32	3.34	3.36	3.39	3.37
O ₄	3.38	3.42	3.43	3.47	3.44
O ₅	3.42	3.47	3.50	3.53	3.51

Table 4. Apparent bulk density of Enstatite body added TiO₂

Temp. (°C)	1275	1300	1325	1350	1375
S	3.03	3.05	3.06	3.08	3.08
T ₁	3.07	3.07	3.07	3.08	3.14
T ₂	3.08	3.12	3.15	3.14	3.11
T ₃	3.08	3.18	3.10	3.10	3.08
T ₄	3.11	3.19	3.15	3.11	3.07
T ₅	3.08	3.13	3.17	3.11	3.09

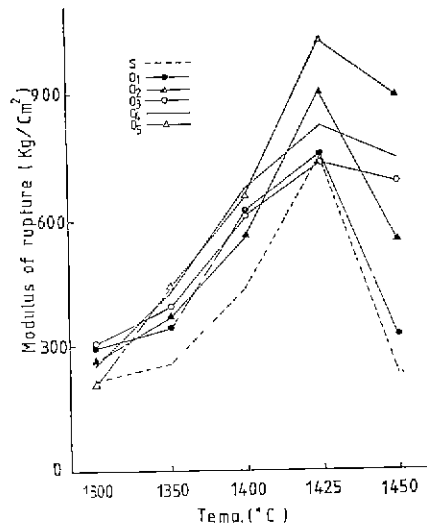


Fig. 6. Modulus of rupture of Enstatite body added ZrO₂

것을 알 수 있었다¹⁷⁾. 또한 ZrO₂의 첨가량이 증가함에 따라 결차 높은 강도를 보였다.

Fig. 7에서 1300°C까지는 표준 시편보다 월등히 높은 강도값을 보이나, 1375°C에서는 TiO₂를 1% 첨가

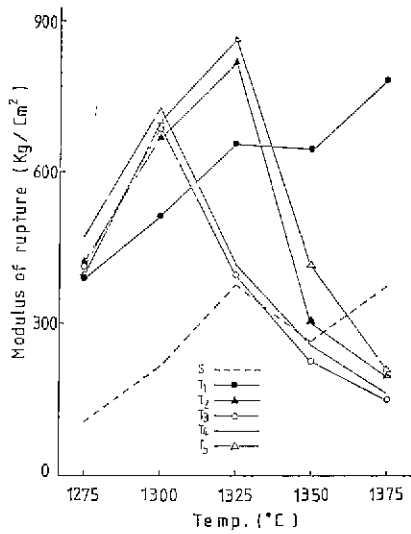


Fig. 7. Modulus of rupture of Enstatite body added TiO_2

한 T_1 을 제외하고는 오히려 낮은 값을 보이는 것으로 봐서 표준시편의 燒結溫度는 $1375^{\circ}C$ 이상일것으로 생각된다. $1300^{\circ}C$ 에서 T_3 , T_4 가 그리고 $1325^{\circ}C$ 에서 T_2 , T_5 가 가장 높은 값을 보이는 것은 前述한 겉보기 비중이 T_2 , T_5 에서 가장 큰 값을 보이는 것과 잘 일치하였다.

3-6. 열간 선팽창

열간 선팽창에는 結晶의 배열상태, 燒成溫度, 燒成分위기, 氣孔率, 密度등 많은 要因이 있다⁹⁾.

Fig. 8은 ZrO_2 를 25% 첨가한 O_5 와 표준시편에 대한 열간 선팽창율인데, ZrO_2 의 첨가가 Enstatite 素地の 열팽창에 미치는 영향은 크지 않으며 燒成온도에 따라서도 차이가 없었다. 열팽창 계수는 $1425^{\circ}C$ 에서 소성한 것이 8.10×10^{-5} 의 값을 갖는데 이같은 열팽창계수로 말미암아 Enstatite 소지는 열충격에 강한 성질을 갖게 되는 것으로 추측되었다.

Fig. 9는 T_4 와 표준시편에 대한 열간 선팽창율인데, $1325^{\circ}C$ 에서 燒成한 것이 큰 값을 보이는 것으로 봐서 結晶이 잘 발달된 것으로 나타났다. TiO_2 의 첨가도 열팽창에 대해서는 큰 영향을 주지 않는 것으로 보이며 열팽창 계수는 $1300^{\circ}C$ 에서 소성한 T_4 가 9.20×10^{-5} 의 값을 보였다.

3-7. 微細構造

Fig. 10은 ZrO_2 를 25% 첨가한 O_5 를 관찰한 500배의 현미경 사진이다. $1300^{\circ}C$ 에서 소성한 것은 粒子가

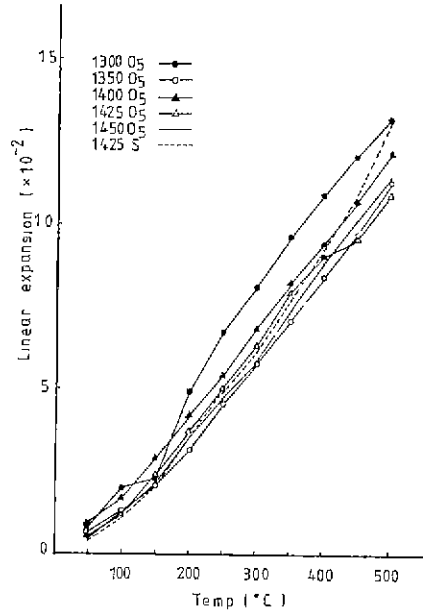


Fig. 8. Thermal expansion of Enstatite body added ZrO_2

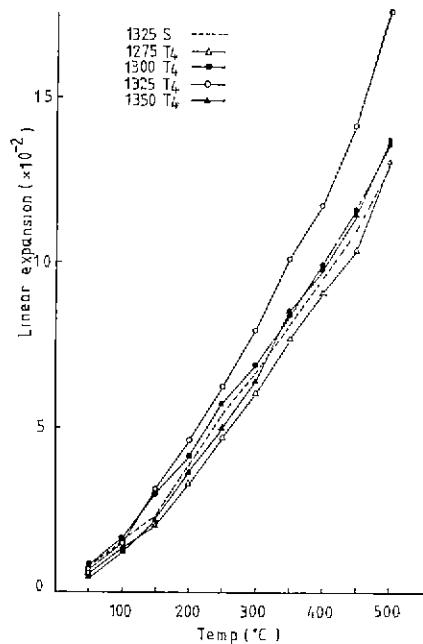


Fig. 9. Thermal expansion of Enstatite body added TiO_2

큰데 비해서 燒成溫度가 올라갈 수록 粒子가 微細하고 疎密해져 소결이 잘 진행된 것을 볼 수 있었다. 이것은 強度나 겉보기 비중이 $1425^{\circ}C$ 에서 가장 높은 값을

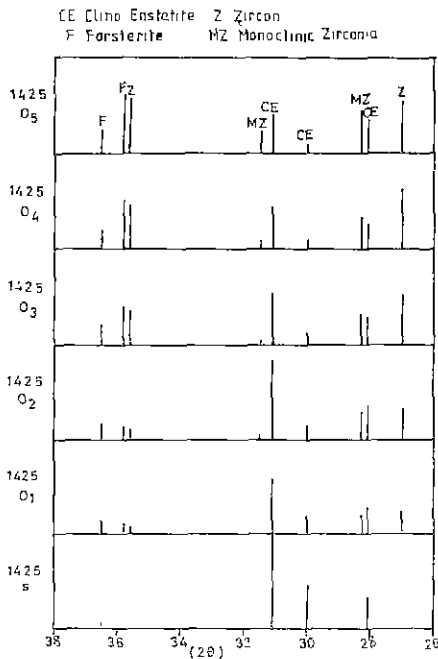


Fig. 12. X-Ray diffraction pattern of Enstatite body added ZrO₂

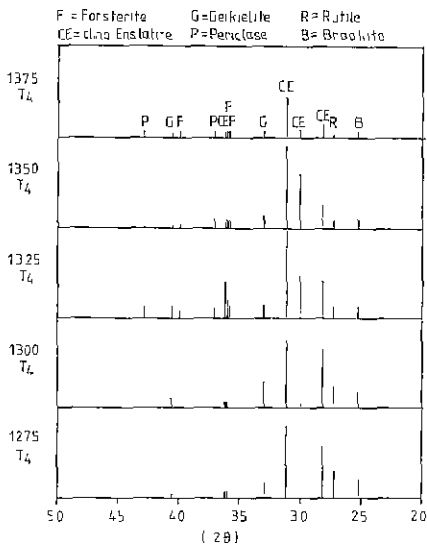


Fig. 13. X-Ray diffraction pattern of Enstatite body added TiO₂

므로 Enstatite 素地에는 25% 이하가 적절하다.

2. TiO₂를 첨가한 경우, 10% 첨가된 것이 強度面에서는 조금 떨어지나 소성온도가 낮고 미세구조에 있

이 치밀함을 보여주며 제반 物性도 우수하였다.

3. 최적 소성온도는 ZrO₂를 첨가한 경우 1425°C이며, TiO₂를 첨가한 경우는 1300~1325°C인 것으로 나타났다.

4. 열간 선팽창은 본 실험범위 내에서는 ZrO₂나 TiO₂의 첨가에 큰 영향을 받지 않으며, 열팽창계수는 $8.10 \times 10^{-5} \sim 9.20 \times 10^{-5}$ 정도의 값을 나타내, 높은 열충격 저항값을 가질 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. Physical Chemistry of firing steatite Ceramics, R.L. Stone, *J. Am. Ceram. Soc.*, **26**(10), 333~34 (1943)
2. Talc as a body material, C.W. Parmelee and G.H. Boldwin, *Trans. Am. Ceram. Soc.*, **15**, 532-546 (1913)
3. A study of solid-state reaction in the ternary system MgO-ZrO₂-SiO₂, W.R. Foster, *J. Am. Ceram. Soc.*, 302~05 (1951, Oct.)
4. Reactions in the system TiO₂-SiO₂ Revision of the phase diagram, R.W. Ricker, F.A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 271~79 (1951, Sep.)
5. Notes on the constitution of steatite, Hans Thumaller and A.R. Rodriguez, *J. Am. Ceram. Soc.*, **25**(15), 443-50 (1942)
6. Zone characteristics of steatite bodies, L.E. Thiess, *J. Am. Ceram. Soc.*, **20**(9), 311~14(1937)
7. Phase diagram of MgO-SiO₂-TiO₂, Franco Mossazza and Efsia Sirchia, *Chim. Ind. (Milan)*, **40**, 446(1958)
8. Introduction to Ceramics, W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, 589-611
9. The binary system MgO-SiO₂, N.L. Bowen and Olaf Anderson, *Am. J. Sci. (4th series)*, **37**, 487-500 (1914)
10. Preliminary investigation of the MgO-SiO₂ series, W.J. Rees and J.H. Chesters, *Trans. Ceram. Soc.*, (Engl.) **29**(5) 309-16 (1930)
11. Ceramics for decorative purpose, Teruko Tsuji, Japan, 6334 (1956, July)
12. Manufacture of a white porcelain body of high translucency and high strength. Nippon Toki, Japan 233, 440 (1972, Mar)

13. Phase diagram for Ceramists F.P. Hall and Herbert Insley *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**(11, part 11) 152pp, (1947)
14. A further investigation of the magnesia-zircon series based on X-ray and microscopic examination, A. L. Roussin and J. H. Chesters, *Trans. Ceram. Soc. (Engl.)* **30**(6), 217-24 (1931)
15. Quarterly progress report on the investigation of refractory materials, R. Beetle, H. McKinstry, J. L. Bachman, N. R. Thielke, F. A. Hummel and E. C. Henry, School of mineral industries, Report No. 15, Pennsylv. st. College, Feb. 15, (1948)
16. 磁器 素地の 物性に 미치는 陶石添加의 영향. 李應相, 林大永, *J. Korea Ceram. Soc.*, **19**(3) 215-22 (1982)
17. 高周波用 絶縁材料로서의 Forsterite 磁器에 관한 研究(I) 李應相, 黃聖淵, *J. Korea Ceram. Soc.*, **18**(1), 13-22 (1981)

99.6% Pure Magnesia.

Martin Marietta 는 99.6% 의 MgO 를 생산했다고 한다. Magchem 특제 MgO는 Powdered Grade 나 Granular Grade 로 쓸 수 있는데 특히 Granular Grade 는 고 반응 성을 지니며, 치밀하고, 결합재나 다른 첨가제가 필요없어 먼지나지 않게 다루거나 한정된 저장상태를 요하는 공정에 유용하다. 이 제품은 고순도이기 때문에 Ca, Fe, Si와 같은 특정한 불순물에 극히 민감한 공정에 유용하다.

(*Am. Cer. Soc. Bull.*, **63**(2), 1984)

High Purity Silver Flake.

Handy & Harman Chemical Products Center에서는 총 알칼리금속이온 40ppm 이하, Cl⁻ 이온 10ppm 이하의 고속도 은박편을 개발하였다. Silflake 241이라 불리는 이 박편은 대부분의 유기물에서 쉽게 Wetting하며 nondilutable system에서 낮은 점도를 나타낸다. 전도성 에폭시, cermet 와 고분자 후막, 그리고 콘덴서의 단자 등에 응용될 수 있다.

(*Am. Cer. Soc. Bull.*, **63**(2), 1984)