

## Si<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系의 熱膨脹性에 關한 研究

이 종 근 · 이 병 하 · 전 승 관  
한양대 무기재료공학과  
(1980년 9월 4일 접수)

### Study on Thermal Expansion of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System.

Chong-Keun Lee, Byung-Ha Lee, Seung-Kwan Chun

Dept. of Inorganic Material Eng. Han Yang Univ.

(Received Sept. 4 1980)

#### ABSTRACT

Thermal expansion property of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system consisted of Muan clay, Hadong Pink Kaolin and Dangjin Silica was studied.

Specimens were heated at the constant rate of 180°C/hr to the max. temperatures of 1150°C to 1300°C with an interval of 25°C, and matured for 3hrs.

The result of X-Ray diffraction analysis showed that main crystals formed were α-quartz, α-cristobalite and mullite.

Linear thermal expansion was measured at 900°C

The results of the linear thermal expansion were decreased regularly with the increase of the sintering temperature in accordance with the following equation.

$$y=5x+1100^{\circ}\text{C}$$

Where  $x$  is amounts of kaolin (wt%), and  $y$  is temperature of the changing point of linear thermal expansion.

#### I. 緒 論

窯業에 있어서 熱膨脹性은 陶磁器, 耐火物, 유리 등 각分野에서 상당히 重要視되고 있다. 특히 製鋼製鐵工業의 發達로 Ladle에는 높은 熱膨脹性을 갖는 珪酸質 耐火物이 쓰이게 되었다.

따라서 本 研究는 窯業製品 製造時 가장 基本이 되는 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系에서의 SiO<sub>2</sub> 含量에 따른 熱膨脹性의 變化狀態를 檢討하기 위하여 粘土-高嶺土-珪砂의 三成分系를 擇하여 그 중 粘土의 量을 固定시키고 珪砂의 量을 增加시켜가며 各 組成에 따른 熱膨脹性을 알아보았다. 熱膨脹性에 影響을 미치는 要因으로는 結晶의 配列狀態<sup>1)2)3)</sup> 燒成溫度 및 燒成雰囲気<sup>4)</sup> 氣孔率<sup>5)6)</sup>

密度<sup>3)4)7)</sup> 등, 많은 因子가 있으나 本 實驗은 大部分의 因子들을 省略하여 熱膨脹性을 比較 檢討하였다.

#### II. 實驗方法

本 實驗에 使用된 主原料는 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 成分이 比較的 적은 原料中 國內에서 産出되는 務安粘土, 河東 pink kaolin, 唐津珪砂를 使用하였는데 이들의 化學成分은 Table 1과 같다. 粘土와 kaolin은 pot mill에서 24時間 微粉碎하여 74μ以下로 하였다. 이때 kaolin은 燒成時 收縮을 고려하여 600°C서 미리 축소하여 使用하였다.

珪砂는 pot mill에서 50時間 微粉碎하여 53μ以下로 하였다.

Table 1. Compositions of Raw Materials

Minerals	Clay	Kaolin	Quartz
SiO <sub>2</sub>	65.02	43.52	98.92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.74	40.34	0.90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.78	1.21	0.14
CaO	0.14	Tr.	Tr.
MgO	0.80	Tr.	Tr.
Ig. loss	9.18	14.44	

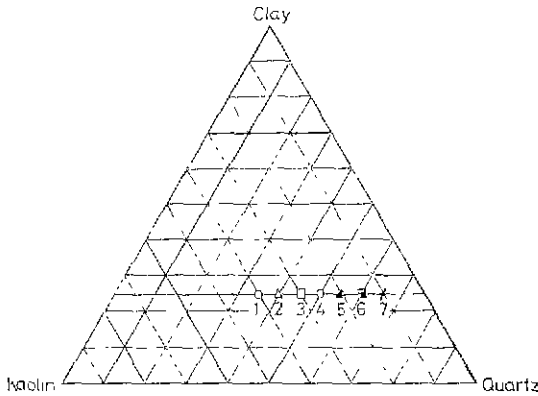


Fig. 1. Composition of the Batch in the Clay-Kaolin-Quartz System.

素地調合은 成形時 粘結劑의 役割과 燒成時 flux의 役割을 할 수 있는 粘土를 素地重量의 25%를 含有하도록 固定하였으며 Kaolin과 珪砂의 量은 SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系에서 熱膨脹에 增進을 가져 오는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 含量을 26%以下로 하기 위하여 Fig.1과 같은 組成으로 調合하였다. 각 調合物은 V-mixer를 使用하여 3時間 동안 混合하였다. 이와같이 混合된 試料을 20g 취하여 素地重量에 對해 8%의 水分을 加한 후 agate-mortar에서 充分히 混練한 다음 지름이 2.62cm인 圓形 mold와 10×1cm인 四角 bar mold에 넣어 200kg/cm<sup>2</sup>의 壓力으로 加壓成形하였다. 이들 試片은 110°C로 유지된 乾燥器에 넣어 恒量이 될때까지 乾燥하였다.

燒成은 Silicon Carbide發熱體 電氣爐를 使用하여 大氣中에서 行하였다. 이때 加熱速度는 180°C/hr로 하였으며 1150°C부터 25°C 간격으로 1300°C까지를 最高 燒成溫度로 잡아 각각 그 最高溫度에서 3時間 維持시킨 後 自然冷却시켰다. 이때 각 試片은 각 組成에 對

해 한 溫度에서 5個씩 燒成하여 熱間線膨脹率을 測定하여 이들 얻어진 값을 算術平均値로서 定하였다.

燒成收縮은 KSL 4004, 吸水率은 KSL 3114에 의하여 測定하였고 熱間線膨脹率은 KSL 3116-77에 의하여 압분식으로 測定하였으며 鐵物相은 X-線 回折分析法를 使用하여 調査하였다.

### III. 結果 및 考察

#### 1. 吸水率과 收縮率

燒成된 試片들의 燒成結果를 알아보기 위하여 각각 吸水率과 收縮率을 測定하여 본 결과 Fig. 2와 3과 같은 結果를 얻었다.

吸水率은 全 試片이 一般적으로 溫度가 上昇함에 따라 급격한 減少現象을 보였는데 1275°C 이후는 減少現象이 둔화되었다. 收縮率은 각 調合별로 溫度가 上昇함에 따라 급격히 增加하는 傾向을 보이다가 1275°C 이후에서는 增加現象이 별로 없었다. 이는 7가지 調合 모두 1300°C 後에서는 別다른 相의 變化가 無음을 意味한다.

#### 2. X-線 回折分析

powder method로 2θ=5~60°C까지 X-線分析을 하여본 결과 Fig.4에서와 같이 燒成溫度가 낮은 곳에서는 α-quartz와 α-cristobalite만 보이며 mullite는 존재

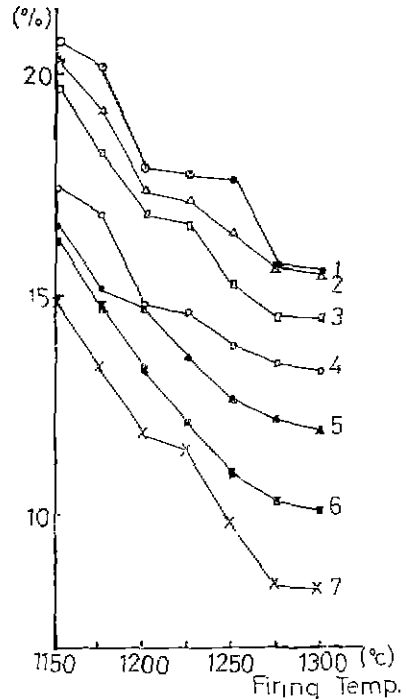


Fig. 2. Absorption of the Samples.

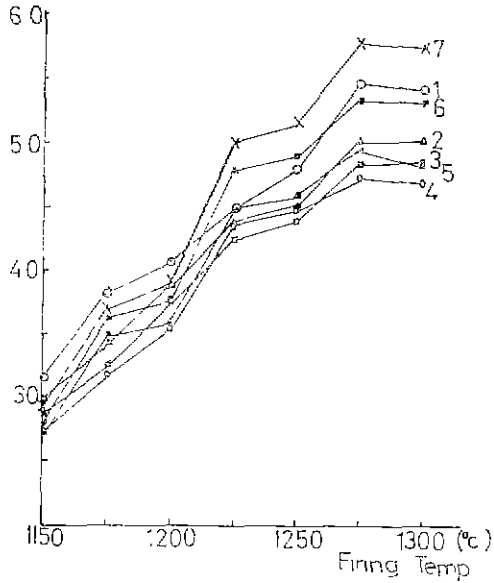


Fig. 3. Linear Shrinkage of the Samples.

만 보이다가 燒成溫度가上昇함에 따라 mullite 生成이 뚜렷이 나타났다. 따라서 本試片을 1300°C 까지 燒成하였을때 生成結晶은 α-quartz, α-cristobalite 와 mullite 뿐이다.

3. 熱間線膨脹率

熱間線膨脹率을 測定하여 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림에서 각 組成 모두 870°C 以上の 溫度에서는 線膨脹率의 增加가 미세함을 알 수 있다. 이러한 現象은 熱膨脹에 있어서 quartz는 600°C까지는 급증하다가 그 이후는 減少하며 cristobalite는 400°C 이후 부터는 미세한 增加를 보이고 있고 mullite는 溫度가上昇함에 따라 미세한 增加現象을 나타내고 있는데 기인한 것으로 보여진다.

生成結晶面에서 보면, 870°C 이상에서는 溫度가 增

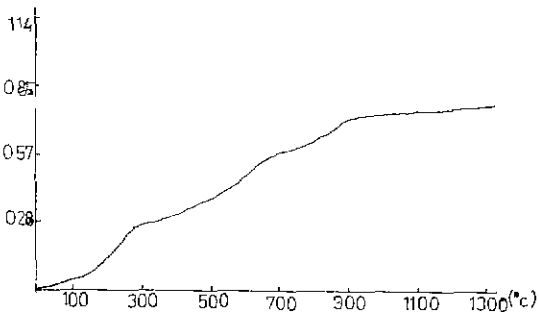


Fig. 5. Thermal Expansion of the Sample No. 4 fired at 1225°C

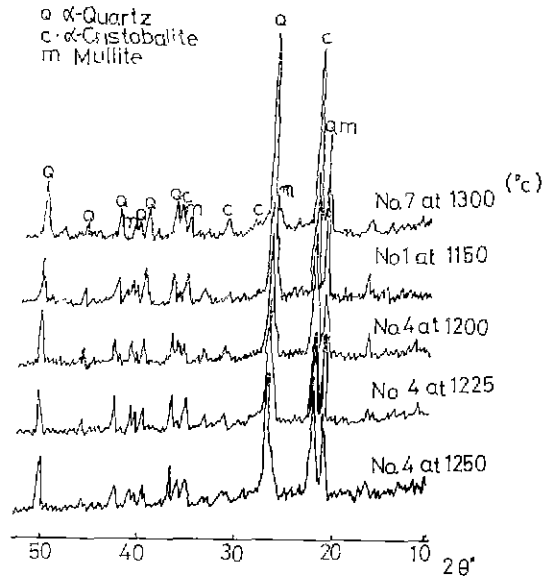


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of samples

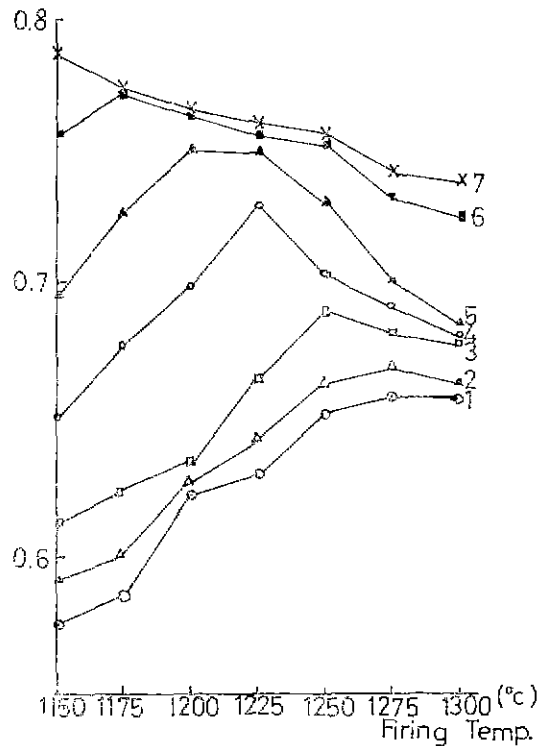


Fig. 6. Linear Thermal Expansions of the Samples at 900°C.

가함에 따라 quartz의량은減少하며 cristobalite와 mullite의량이增加하는데 기인한 것으로 보여진다. 또한 900°C에서 燒成溫度變化에 따른 組成별 熱間線膨脹率關係를 보면 Fig. 6에서와 같이, 熱間線膨脹率의增加에서 減少로의 變換溫度는 7번만 불확실하며 나머지는 모두 Kaolin의 重量%에 비례함을 알 수 있다. 즉 이들 變換溫度를 이으면 kaolin의 重量%와 線膨脹率의 變換點의 溫度와는 slope가 5이며 intercept가 1100인 직선 관계에 있음을 알 수 있다.

$$즉 y=5x+1100$$

여기서  $x$ 는 kaolin의 重量%이고  $y$ 는 線膨脹率의 變換點의 溫度이다.

#### IV. 結 論

粘結劑로서 粘土를 25%로 固定한 後 Kaolin과 珪砂의 量을 變化시키는데 따른 熱間線膨脹率은 常溫에서 870°C까지는 일률적으로 增加하다가 그 이후는 미세한 增加만을 나타내고 있다. 또한 900°C에서 燒成溫度變化에 따른 組成별 熱間線膨脹率의 變換溫度( $y$ )는 kaolin의 重量%( $x$ )와  $y=5x+1100$ 의 關係가 있었다.

#### 參 考 文 獻

- 1) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to ceramic", John Wiley & Sons, Inc. p. 581-644 (1976)
- 2) E. Ruh and R. W. Wallace. "Thermal Expansion of Refractory Brick" *Bull. Amer. Ceram. Soc.* 43, [2] p. 52-56 (1963)
- 3) M. Cross, B. A. Lewis. J. K. Forster and G. A. Carter, "Strain Generation During the Firing of Dense Silica Shapes" *Refractories J.* [1] p. 10-22. (1978)
- 4) P. K. Bhaumik, "Aspects of bloating fireclay re-ractories" *Refractories, J.* 7/8 [4] p. 26-28, (1979)
- 5) E. A. Monroe, "Reaction Between Firing Ladle Bricks and Basic slags" *J. Amer. Ceram. Soc.* 42, [7] p. 387-390 (1963)
- 6) W. F. Ford, "The Theoretical Effects of Brick Composition on Ladle Life" *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 57, p. 565-572 (1958)
- 7) T. D. E. Reeves and P. Payne "Refractories performance in mixers and Ladles" *Refractories J.* 7/8 p. 12-18, (1976)