

國產 cokes를 이용한 高級複合耐火材料開發에 관한 研究

李 喜 洙 · 朴 正 鉉 · 吳 英 齊

延世大, 工大 窯業工學科
(1978년 2월 10일 접수)

A Study on Reaction Products between Cokes and Kaolinites

Hcc-Soo Lee, Jeong-Hyun Park, Young-Jei Oh
Ceramic Dept. Yonsei Univ.
(Received Feb. 10, 1978)

ABSTRACT

In order to develop the high refractory composite materials consisting of mullite and carborundum, Hadong kaolin and coal coke were selected as the starting materials.

Silicone carbide crystals formed during the high-temperature reaction between kaolin and coke were detected by X-ray diffraction method and identified by electron diffraction.

The temperature at which the amorphous silicone carbide begins to crystallize could be assumed to be about 1550 °C, which is the lower temperature claimed by others.

I 序 論

本 研究는 kaolin 과 코코크스(coke)를 反應시켜 mullite 와 SiC 가 混在된 高級複合耐火材料를 開發하여 現在 거의 輸入에 依存하고 있는 高級耐火材料를 國產化 하는데 基礎를 이루고자 한다.

熱로 인한 kaolinite 相의 轉移에 對하여 Glass¹⁾, Brindley 등²⁾, Duncan 등³⁾의 研究結果는 다음과 같이 要約 할 수 있다.

約 500°C 에서의 吸熱反應에서는 kaolinite 의 結晶水가 離해되면서 meta-kaolin ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)으로 轉移한다.

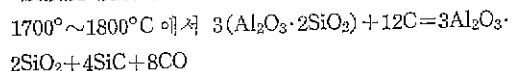
約 925°C 에서의 發熱反應에서는 meta-kaolin 이 大略 $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ 의 組成을 갖는 spinel 構造로 轉移한다.

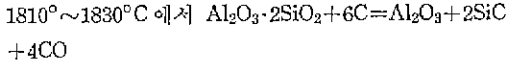
約 1050°C ~ 1100°C 에서의 發熱反應에서는 spinel 構造가 mullite 로 轉移되며 同時에 cristobalite 가 生成되지만 이때 轉移된 mullite 의 Al_2O_3 와 SiO_2 의

mole 比는 3 : 2가 되지 못한다.

1200° ~ 1400°C 에서의 發熱反應에서는 cristobalite 와 mullite 가 繼續 生成되며 이때 mullite 의 Al_2O_3 와 SiO_2 의 mole 比는 3 : 2로 된다.

卽, kaolinite 를 加熱하여 Al_2O_3 와 SiO_2 와의 mole 比가 3 : 2인 mullite 를 生成시키기 爲해서는 적어도 1200°C 以上으로 加熱해야 하며 이때 mullite 와 함께 生成되는 free silica 를 coke 와 作用시켜 carborundum (SiC)를 生成시키므로써 mullite 와 SiC 가 混在된 高級耐火材料를 얻게 된다. 이미 Budnikov⁴⁾⁵⁾⁶⁾은 다음식에 따라 kaolin 또는 粘土를 coke 와 混合하여 加熱한 結果 1700° ~ 1800°C 에서서는 mullite 와 SiC, 1810° ~ 1830°C 에서서는 corundum 과 SiC 가 混在되어 있는 것을 顯微鏡觀察에 의해 確認하였으며 다음 反應과같이 처음에는 非晶質의 SiC 가 生成 되었다가 1800°C 에 이르러서야 結晶質의 SiC 가 形成 된다고 報告하고 있으며 이는 주로 顯微鏡 觀察에 의한 判斷을 根據로 하고 있다.





本 研究에서는 水箴한 河東産 kaolin 을 出發物質로 하여 여기에 coal coke 를 混合 반응시켜 反應生成物로서 mullite 와 SiC 단이 되도록 試圖하였으며 이를 爲한 加熱處理로서 mullite 以外에 生成되는 SiC 를 于先 X-선 회절기(X-ray diffractometer)로 確認한後 다시금 전자 회절(electron diffraction)에 依한 회절형(diffracted pattern)을 解釋하여 그 結晶構造를 더욱 正確하게 把握 함으로써 kaolin 과 석탄코크스(coal coke)를 反應시켜 얻게되는 mullite, SiC 가 混在하는 高級複合耐火材料를 實用性있게 開發하는데 對한 基礎를 마련하고자

企圖하였다.

II. 實驗方法

1. 出發物質

本 實驗에서 取한 出發物質은 慶南河東産 白色 kaolin 과 迎日化學工業株式會社製 석탄코크스(coal-coke)이다. 前者의 主要 構成礦物은 結晶學的으로 meta-halloysite 이며 여기서 若干의 유리실리카(free silica)가 不純物로 狹雜되고 있다. 이들에 對한 化學組成은 Table 1 과 같으며 D. T. A. 및 T. G. A. 結果는 Fig. 1 Fig. 2 와 같다.

Table. 1 Chemical Composition of Starting Materials

Mat.	Comp. (wt%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Ig loss
Kaolin		46.20	35.30	1.01	1.50	0.44	0.96	0.69	0.12	11.64

Mat.	Comp. (wt%)	Fixed Carbon	Volatile Subs.	Ash	Water
Coke		95.00	2.15	2.62	0.23

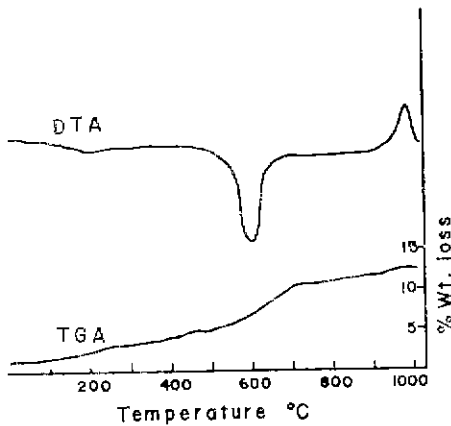
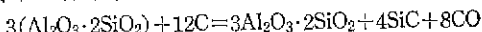


Fig. 1 DTA and TGA curves of the Hedong kaolin

2. 試片製作

kaolin 水箴物 325 mesh 通過分과 coke 60mesh 通過分을 擇하였으며 mullite 와 SiC 生成에 對한 다음 反應式에 立脚하여 理論的 調合을 하였다.



이때 이 調合物의 코크스(coke)의 理論含量은 17.8% 이다. 調合物은 磁製 potmill slurry 內에 裝入하여 再次

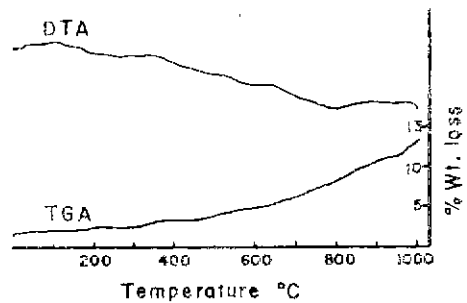


Fig. 2 DTA and TGA curves of the coke

濕式으로 混合 微粉碎하였다. 微粉된 slurry는 一旦 電氣乾燥器에서 110°C로 유지하여 恒量이 될때까지 乾燥시켰다. 다음 成形을 爲하여 約 2%의 水分을 添加한 試料를 金型에 裝入하여 지름 25mm, 두께 4mm 의 disk 型으로 加壓(2 $\frac{1}{2}$ /cm²) 成形하였다. 成形된 試片은 110°C에서 恒量이 될때 까지 完全 乾燥하였다.

3. 燒成 實驗

燒成用 가마로서 1400°C에서 燒成 할 때에는 실라 코니트(siliconit) 電氣가마, 그以上 溫度로 燒成 할 때에는 가스가마를 使用하였다. 이것은 原則으로는 調整

이 容易한 電氣가마를 使用하고자 하였으나 比較의 高溫燒成用 電氣가마는 求할 수 없어 不得已 坩堝가마를 使用하였다.

ㄱ) 실리코니트(siliconit) 電氣가마에서의 燒成

안지름이 30mm 인 mullite 製 管狀型 실리코니트(siliconit) 電氣가마에서 6°C/min의 加熱速度로 1400°C까지 加熱한 다음 維持時間을 1, 5, 10時間의 3種으로 燒성한 다음 가마內에서 自然冷却시켰다. 이때 燒成은 試片의 酸化防止를 爲하여 1가압의 窒素를 微量 흘려보냈으며, 使用된 裝置는 Fig. 3 과 같다.

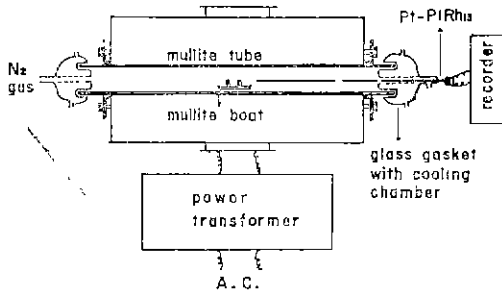


Fig. 3 Schematic diagram of atmosphere control furnace

ㄴ) 酸素-acetylene gas 가마에서의 燒成

1400°C 以上の 高溫燒成을 爲하여 本 가마를 使用했으며 酸化防止를 爲하여 試片을 微粉의 코오크스(coke) 層에 埋沒하여 試行하였다. 이때 溫度測定을 爲하여 試片을 埋沒한 코오크스(coke) 層에 다시 alumina 粉末 層을 깔고 여기에 seger cone 을 擧置하여 測定하였다. 이때 도가내內의 試片의 位置는 Fig. 4 와 같다.

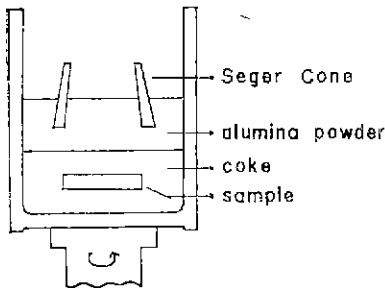


Fig. 4 Arrangement drawing in crucible

III. 實驗結果 및 考察

1. X-線 回折分析

ㄱ) 單味 kaolin

本 實驗에서 使用한 河東 kaolin 의 X-線回折分析 結果, 主要構成礦物은 meta-halloysite 로 나타났으며 化學分析值(Table 1)의 Al₂O₃ 와 SiO₂ 의 wt. %를 mole 比로 計算하면 若干의 유리실리카(free silica)를 含有하고 있으나 X-線 回折分析으로서는 確認할 수 없었다. 單味 kaolin 을 kaolin 과 코오크스(coke)의 混合物로 된 試片과 같은 條件인 窒素雰圍氣下에서 1400°C에서 維持時間을 各各 1, 5, 10時間으로하여 燒성한 後生 kaolin 과 比較한 X-線 回折分析 結果는 Fig. 5 와 같다.

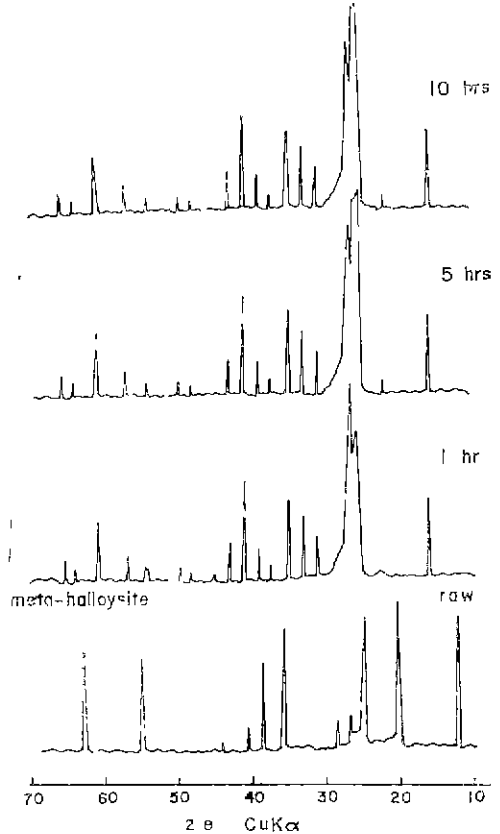


Fig. 5 X-ray diffraction pattern of raw kaolin compared with those of the fired at 1400°C with various soaking time

Fig. 5에서 알 수 있는바와 같이 單味 kaolin 을 1400°C에서 維持時間을 1時間으로 行했을 境遇에는 強度100과 95가 서로 바뀌는 現象을 나타내고 있다.

萬一 mullite를 Al₂O₃와 SiO₂의 比가 正確하게 定해져 있지 않은 solid solution으로 보고, 1200°~1400°C에서는 그 比가 3:2에 接近하는 mulliet가 된다²⁾,

1400°C에서 1時間 維持했을때는 3:2에 近似한 mullite 가 形成되었다가 維持時間이 5時間, 10時間으로 길어 짐에 따라 Al₂O₃와 SiO₂의 比가 3:2가 아닌 mullite solid solution 이 形成되었기 때문에 強度 100과 95에 該當되는 peak 에 變化가 생기지 않았나 생각된다.

이러한 現象을 다시 確認하기 爲하여 維持時間이 1 時間인것과 5時間인것을 Debye Scherrer camera 로 回折시켜 본 結果는 Fig. 6 과 같으며 亦是 強度의 變化를 確認할 수 있었다.

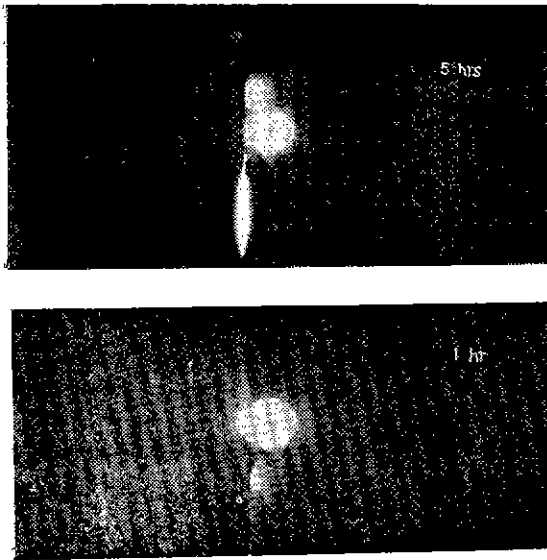


Fig. 6 Debye-Scherrer rings of admixture of kaolin and coke fired at 1400°C in N₂ with different soaking time

ㄱ) 질소雰圍氣에서 1400°C로 燒成한 kaolin 과 코오 크스(coke)의 混合物

kaolin 과 coke 의 混合物을 管狀型 질리코니트(siliconit) 電氣가마에서 질소雰圍氣下 1400°C에서 1時間 5時間 10時間 維持하여 燒成한것에 對한 X-線 回折分析 結果는 Fig. 7 과 같다.

1400°C에서 維持時間을 5, 10時間으로 延長하므로써 유리실리카 (free silica)와 코오크스 (coke)의 反應을 期待했었으나 單味 kaolin 을 燒成했을때와 같은 結果를 나타내고 있다.

ㄴ) 酸素-acethylene 개스가마에서 燒成한 kaolin 과 코오크스(coke)의 混合物

kaolin 과 코오크스(coke)의 混合物을 酸素-acethylene gas 가마에서 SK 26, SK 30, SK 32 로 燒成한 結果는

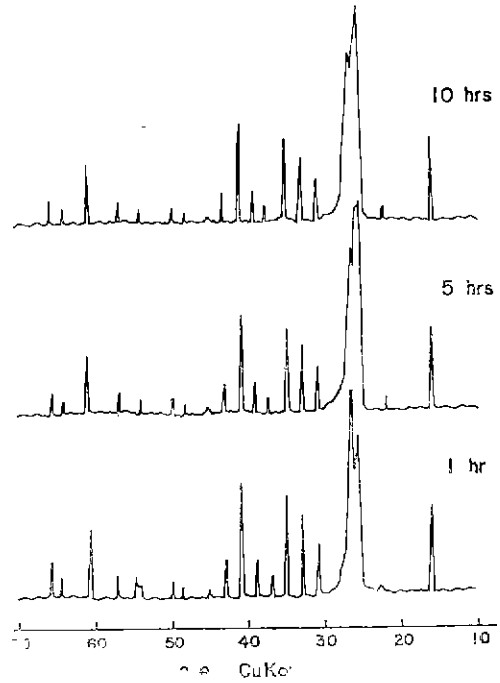


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of admixture of kaolin and coke fired at 1400°C in N₂ with various soaking time

Fig. 8의 X-線 回折分析 結果에서 알 수 있는 바와 같이 SiC의 強度100에 該當되는 $d=2.52\text{\AA}$ 의 peak 가 SK 26에서 燒成한 試片에서부터 나타나기 始作하여 燒成 溫度가 SK 30, SK 32로 높아짐에 따라 peak 가 커지고 있음을 알 수 있다.

지금까지 kaolin 의 유리실리카 (free silica)와 코오 크스(coke)의 反應은 1500°C~1600°C로 알려져 있으나 이때는 非晶質의 SiC 이며 溫度가 높아짐에 따라 中間生成物을 거쳐 1800°C에 이르러야 비로소 結晶質의 SiC 가 생긴다⁴⁾ 하지만 本 實驗에서는 SK 26에서 燒成한 kaolin 과 코오크스(coke)의 混合物에서 SiC의 peak 가 確認되어 SiC 結晶의 生成溫度는 1800°C 보다 훨씬 낮은 것으로 생각된다.

2. 電子顯微鏡 觀察 및 回折分析

電子顯微鏡에 依한 實驗은 SK 32에서 燒成한 試片에 對해서만 行하였으며 X-線 回折分析에서는 SiC의 強度 100에 該當되는 $d=2.52\text{\AA}$ 단이 確認되었으므로 本 實驗에서는 SiC 粒子를 찾아내어 回折시켜 (SAD, Selected Area Diffraction) 그 結晶學的 構造를 究明코자 하였다.

本 實驗에서 使用한 電壓은 120kV 로 모서리의 길이

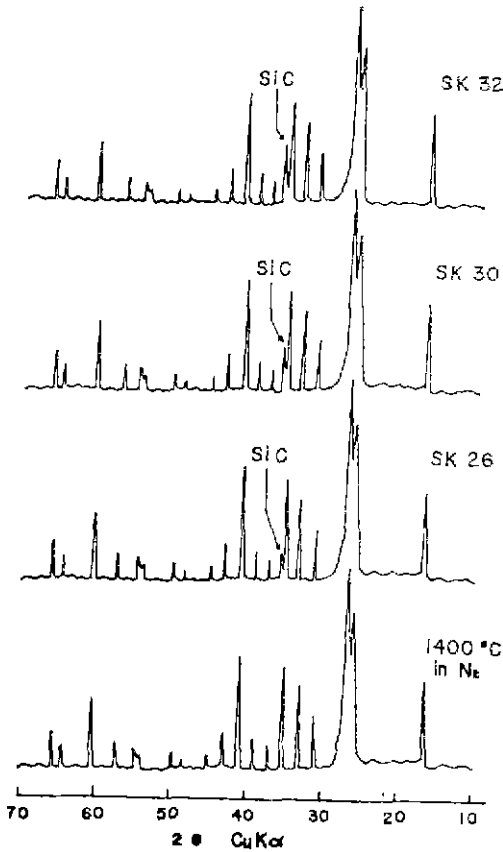


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of admixture of kaolin and coke fired at various temperature

가 $0.2 \times 0.05 \mu\text{m}$ 인 粒子的 크기까지 確認이 可能하며⁷⁾ 萬一 kaolin 의 유리질리카 (free silica) 와 코크스 (coke) 가 反應하여 SiC 가 생겼다면 SK 32 에서 維持時間을 거의 갖지 못했으므로 粒子的 두께가 120kV 의 電壓으로도 充分히 透過 할 수 있을 程度로 작으리라 생각된다.

試料의 準備는 Leimer⁸⁾ 와 Schimmel⁹⁾ 에 依해 110°C 에서 恒量乾燥시킨후 微量을 butanol 용액에 넣어 粒子가 하나 하나 分離되도록 오랫동안 攪拌하여 懸濁液으로 한다음 白金線으로 된 ring 을 使用하여 collid 膜이 입혀진 specimen grid 위에 懸濁液을 噴방을 필어 트린 후 自然乾燥하였다.

Fig. 9 는 SK 32 에서 燒成한 試片의 粒子 가운데 두께가 比較的 작은것을 擇하여 回折시킨것으로서 각 ring 의 반지름 (r) 을 測定함으로써 d 값을 求하여 지금까지 알려진 SiC 變態중 α -SiC 와 一致함을 確認하였다.

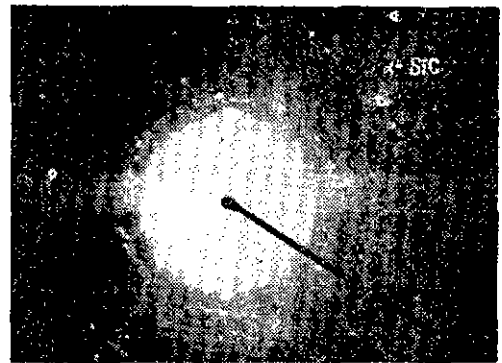
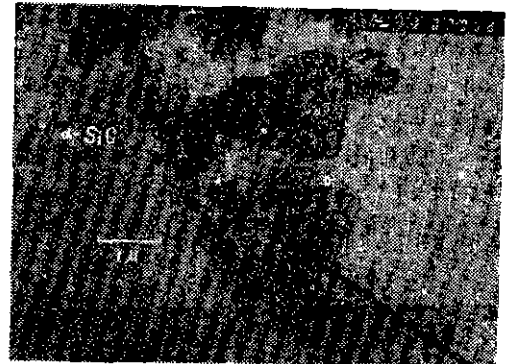


Fig. 9 Electron diffraction pattern of α -SiC

Table. 2 Calculated Values of Ring Diagram Compared with Those of α -SiC.

Int.	r(mm)	d(Å)	α -SiC(Form VI) ASTM. 2-1042	
			d(Å)	I/I ₁
st.	28.2	2.53	2.53	100
st.	29.5	2.41	2.38	60
w.	32.3	2.21	2.18	30
w.	35.5	2.01	2.00	20
m.	43.0	1.66	1.64	20
w.	45.8	1.56	1.54	80
st.	48.4	1.47	1.43	30
st.	57.0	1.25	1.31	70
m.	58.0	1.23	1.26	30

$\lambda \cdot L = 71.35$

Table 2 는 ring diagram 의 測定值과 α -SiC (Form VI) (ASTM 2-1042) 의 d 값과를 比較한 것이다. 회절형 (diffracted pattern) 이 Debye-Scherrer ring 으로 나타나고 있음은 粒子 自體가 아주 微細하여 環개의 結晶이

되지 못하고 있을뿐만 아니라 ring의 強度가 一定치 못함것으로 보아 몇개의 微細한 粒子들이 互개의 結晶으로 成長하기 直前に 서로 接쳐 있는것으로 生覺된다. 卽, kaolin의 유리실리카(free silica)와 코오크스

(coke)가 反應하여 SiC가 生成될때 非晶質 SiC가 中間生成物을 거쳐 第一 互개 生기는 SiC 結晶이 α-SiC가 아닌가 생각된다.

Table. 3 Calculated Values of Diffracted Pattern Compared with Those of SiC (2H).

Direction	Period	D(mm)	r(mm)	d(Å)	SiC (2H) ASTM. 19-1138		h ₁ k ₁ l ₁	h ₂ k ₂ l ₂	gem.	cal.
					d(Å)	hkl				
1	2	27.6	13.8	2.67	2.67	100	100	010	60	60
2	2	27.6	13.8	2.67	2.67	100	100	110	30	30
3	2	48.0	24.0	1.54	1.54	110	100	210	19.2	19.1
4	1	36.8	36.8	1.00	1.01	210				

λL=36.846

$$d = \frac{\lambda \cdot L}{r} \cos\psi = \frac{h_1 h_2 a^2 + k_1 k_2 b^2 + l_1 l_2 c^2}{\sqrt{(h_1^2 a^2 + k_1^2 b^2 + l_1^2 c^2)(h_2^2 a^2 + k_2^2 b^2 + l_2^2 c^2)}}$$

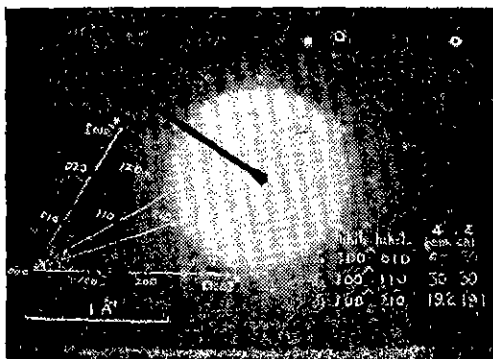
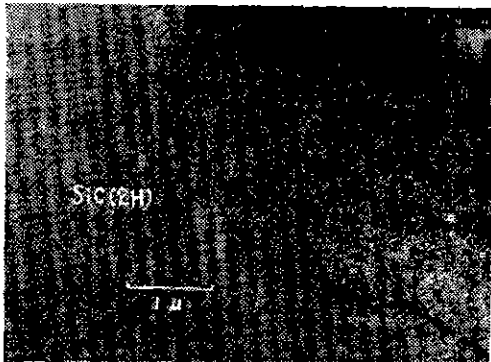


Fig. 10 Electron diffraction pattern of SiC(2H)

Fig. 10은 比較的 粒子의 두께가 두꺼운 것을 擇하여 回折시켜 본 것이며, Table 3은 회절점 (diffracted points)

를 解析 한 것이다.

Fig. 9와는 달리 規則的인 配列을 갖는 회절점 (diffracted points)을 나타내고 있어 完全한 互개의 結晶體임을 보여주고 있다. 方向 1과 2를 軸[101]*과 [011]*로 擇하여 定한 d값과 各 軸間의 角度가 測定値와 計算値가 잘 一致하고 있어, SiC(2H) (ASTM 19-1138)로 確認 할 수 있었다.

結局 本 實驗에서는 전자회절 (electron diffraction) 方法에 의해 2種類의 SiC를 確認 할 수 있었으며 非晶質의 SiC가 α-SiC를 거쳐 安穩한 狀態의 SiC (2H) 型이 되지 않나 생각된다.

3. 殘存 炭素含量의 測定

kaolin과 코오크스(coke)의 混合物에 含有되어 있는 炭素含量은 17.8%이며, 燒成된 混合物의 炭素含量을 測定함으로써 燒成中 몇%의 炭素가 kaolin의 유리실리카 (free silica)와 反應을 했는지 알 수 있게 되므로 各 條件에서 燒成한 kaolin과 코오크스(coke) 混合物의 殘存炭素含量을 測定했으며 그 結果는 Table 4와 같다.

1400°C에서 燒成한 試片에 있어서 維持時間을 5時間 10時間으로 늘임에 따라 殘存炭素含量이 늘고 있음은 1時間 維持했을 때 생긴 非晶質의 SiC가 다시 分解되기 때문이라고 생각 할 수 있으며 X-線 回折圖 (Fig. 8)에는 나타나 있지 않으나, 1時間 維持한 燒成 試片에 있어서는 17.8%에서 12.484%를 減 約 5% 以上の 炭素가 이더 유리실리카 (free silica)와의 反應에 關與하고 있음을 알 수 있다.

Table. 4 Variation in Carbon Content of Admixture of Kaolin and Coke.

	Condition	Carbon Content (%)
fired at 1400°C in N ₂ with various soaking time	1hr soaking	12.484
	5hrs soaking	14.330
	10hrs soaking	16.658
fired at various temperature	SK 26	13.268
	SK 30	13.140
	SK 32	12.083

SK26, 30 및 32에서燒成한試片의境遇는溫度가 높아짐에 따라殘存炭素含量이 줄어들고 있으며 高溫에서燒成했음에도不拘하고殘存炭素含量이比較的 많은것은 最高溫度에서維持時間이 거의 없었기 때문인 것으로 생각된다.

4. 結 論

水嶽한 河東 kaolin 과 純도가 比較的 높은 석탄코크스(coal coke)를 高溫에서 反應시킴으로써 mullite 와 SiC 가 混在된 高級複合耐火材料를 開發코자 하는 本研究로 부터 다음과 같은 結論을 얻을 수 있었다.

1. kaolin 과 코크스(coke)가 反應하여 mullite 外에 結晶質의 SiC 가 生成되기 始作하는 溫度는 約 1550°C (SK 26 은 1580°C 이나 實際 試片의 燒成溫度는 약간 낮으리라 사료됨)로서 Budnikov 등이 主張한 1800°C 보다 상당한 差異를 보이고 있으며
2. 本 研究에서는 2 種의 SiC 變態를 電子顯微鏡回折方法에 依해 確認 할 수 있었으며 萬一 SiC가 非晶質狀態에서 中間生成物을 거쳐 安定한 結晶質이 된다면 α-SiC 를 거쳐 安定한 SiC (2H)型으로 되리라 추정하며
3. 約 1550°C 以上에서 生成된 mullite는 溫度가 높아짐에 따라 強度 100과 95에 該當되는 peak 에 變化를 일으키고 있지 않으므로 約 1550°C 以上の 溫度에서 코크스(coke)의 酸化를 防止하며, 이 溫度를 維持시킬 수 있다면 mullite 와 SiC 가 混在된 高級複合耐火材料를 國產 kaolin 과 코크스(coke)를 利用하여 開發 할 수 있으리라 믿는다.

本研究는 1977年度 産學協同財團의 學術研究費로 遂行되었으며 이에 深甚한 謝意를 表한다.

또한, 本研究의 遂行에 있어서 電子顯微鏡 實驗을 協助해 주신 서울大學校 産業技術研究所 材料實驗室 여

러분께 深甚한 謝意를 表하며, 아울러 코크스 試料를 제공해 주신 영일화학에 감사말 드리는 바 입니다.

References

- 1) M. D. Glass. "High Temperature Forms from Kaolinite and Halloysite." *Am. Min.* 39(3-4) 193-207 (1954).
- 2) G. W. Brindley and M. Nakahira. "The Kaolinite-Mullite Reaction Series." *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (7) 311-324 (1959).
- 3) J. F. Duncan, K. J. D. Mackenzie and P. K. Foster. "Kinetics and Mechanism of High-Temperature Reactions of Kaolinite Minerals." *J. Am. Ceram. Soc.*, 52(2) 74-77 (1969).
- 4) P. P. Budnikov and F. Z. Dolkart. "On the Interaction of Kaolin and Coal at High Temperatures." *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de l'URSS* 32 (1) 53-56 (1941).
- 5) P. P. Budnikov und V. I. Chramova. "Feuerfeste Mullit-Karborund-und Korund-Karborundwerkstoffe." (translated) *Doklady Akademii Nauk SSSR* 84(2) 325-328 (1952).
- 6) P. P. Budnikov. "The Technology of Ceramics and Refractories." p. 321-322, The M. I. T. Press. (1964).
- 7) O. E. Readezewski. "Möglichkeiten und Ergebnisse der Bestimmung feinsten Mineralischer Ausscheidungen mit Elektronenmikroskopie und- heugung." *Optik* 31 126-140 (1970).
- 8) L. Reimer. "Elektronenmikroskopische Untersuchungs-und Präparationsmethoden." 2 Aufl. Springer-Verlag. 375 (1967).
- 9) G. Schimmel. "Elektronenmikroskopische Methodik." Berlin 194 (1968).