

## 탄화규소질 내화판에 있어서 내산화 첨가제의 영향

이 준 근

한국과학기술연구소 요업재료연구소  
(1980년 9월 5일 접수)

### The Effects of Various Anti-Oxidation Additives in Silicon Carbide Refractory Saggars

June-Gunn Lee

KIST Ceramic Materials Lab.  
(Received Sept. 5, 1980)

#### ABSTRACT

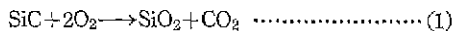
This paper deals with the clay-bonded silicon carbide refractory saggars in terms of its oxidation resistance. Oxidation is one of the major causes of failure in silicon carbide refractory saggars during its services. Various anti-oxidation additives are coated on or added into silicon carbide refractories and their effects are studied while other conditions are equal. Several conclusions can be derived for optimum anti-oxidation additive as:

1. The additive should wet each silicon carbide grain completely during its firing.
2. The additive should have high viscosity at temperatures around 1,350°C where most silicon carbide refractory saggars are being used.
3. The additive should have ability to absorb or desorb oxygen depending on the local atmosphere inside of saggars during its service.
4. The addition should be kept as minimum as possible to prevent any "sweating" or "bloating" phenomena.

#### 1. 서 론

점토결합의 탄화규소질 내화판이란 일반적으로 70~90%의 탄화규소입자 (0.2~3.0mm)와 10~30%의 점토로 결합된 내화판을 말하는 것으로 주로 1,200~1,350°C의 온도 범위에서 애자, 워생도기, 노벨트 등의 소성용 saggars로 사용된다.

점토 결합의 탄화규소질 내화판을 실지 사용하는 데 있어서 야기되는 큰 문제점의 하나는 다음 반응으로 일어나는 탄화규소 자체의 산화분해이다.



이 반응을 열역학적으로 고찰해 볼 때, 1,327°C (1,600°K)에서 그  $\Delta G^*$  (standard free energy of formation)이 -227 Kcal/mole이다. 즉, 탄화규소는 산화에

대단히 약한 물질로써 산화분위기 하에서 쉽게 SiO<sub>2</sub>로 바뀌게 된다. 그러나 탄화규소가 일반적으로 내산화성이 높다고 알려져 있는 것은 반응속도면에서인 것이다. 즉 탄화규소가 일단 산화되면 탄화규소는 SiO<sub>2</sub>의 얇은 피막을 형성하게 되어 산소의 공급이 차단되고 따라서 산화도 거의 중지가 되는 것이다. 이 과정후의 산화반응은 SiO<sub>2</sub>의 결정구조를 통한 산소의 느린 확산에 의해서만 일어나게 된다. 그러나 내화판을 실지 현장에서 승온, 냉각의 계속적인 cycle로 사용하게 되면 탄화규소와 SiO<sub>2</sub>사이의 열팽창 계수 차이로 SiO<sub>2</sub>피막이 탄화규소 표면에 밀착되지 않고 떨어져거나 균열이 생긴다. 이런 이유로 해서 탄화규소질 내화판은 사용 중 계속적으로 산화가 일어나게 되는데 이와 같은 산화현상은 내화물의 특성에 큰 영향을 미친다. 첫째 산화에

의해 침비중이 3.2인 탄화규소가 침비중이 2.3 정도로 낮은 cristobalite 상태의 SiO<sub>2</sub>로 주로 바뀌게 됨으로 약 39%의 부피증가가 따르게 된다. 점토결합의 탄화규소질 내화판의 경우는 산화에 의해 형성된 cristobalite가 주위의 불순물들과 silicate를 형성하게 되는데 이 silicate 역시 탄화규소 보다는 침비중이 낮아서 그 결과는 마찬가지로이다. 그러나 여러가지 불순물을 포함한 대부분의 silicate는 고온에서 viscosity가 충분히 낮아서 주위의 open pore로 잘 흘러 들어가는 경우도 있다<sup>(2)</sup>.

다음으로 산화는 탄소규소질 내화판의 열충격 특성에 큰 영향을 미친다. 탄화규소와 cristobalite나 silicate와 비교해 볼 때, 탄화규소가 열전도율이 크고 열팽창계수가 작으므로 산화가 진행됨에 따라 탄화규소질 내화판의 내열충격성이 나빠지는 것은 당연한 사실이다<sup>(2)</sup>.

세제로, 산화에 따라 내화판 성분중에서 고온 creep에 약한 silicate가 증가되어 사용중 변형이 되는 요인이 된다.

이와 같은 탄화규소질 내화판의 산화에 의해 야기되는 각종 문제점을 줄이기 위해서는 그 제조 공정상 다음의 여러가지 주의점이 필요하다.

1. 성형이 가능한 한, 탄화규소의 미립함량을 줄여 산화되는 표면적을 줄일것.
2. 입도배합 및 성형을 최적조건에서 실시하여 내화판의 open porosity를 최소로 줄임으로 사용중 gas

permeability를 낮게 할것.

3. 결합제 질토가 산화규소의 각 입자를 완전히 둘러싸게 할것.
4. 소성시 거의 증선 분위기 하에서 소성함으로써 소성중의 산화를 최대한 줄일것.
5. 내산화 첨가제를 내화판 표면에 coating하거나 원료 배합에 첨가하여 산화를 방지 내지 감소하도록 할것.

따라서, 점토결합의 탄화규소질 내화판에 있어서 그 내산화성은 주로 위의 몇가지 공정조건에 의해 좌우되게 된다. 위의 주의점들이 잘 고려되어 제조된 내화판은 그 내산화성이 우수할 것이고, 그렇지 않은 경우에는 그 내산화성이 좋지 못하여 이에 수반되는 여러가지 사용상의 문제점들이 야기될 것이다. 보고된 바<sup>(3,4)</sup>에 의하면 양산 시판되고 있는 각종 점토결합의 탄화규소질 내화판이 그 제조회사에 따라 그 내산화성이 판이하게 다르다는 것이 나타났는데 이 결과도 위의 주의점들이 얼마나 중요한가를 실증하고 있다. 이 중 다른 사항들은 많은 보문도 있고 실지 제조회사에서 잘 지켜지고 있으나 내산화첨가제에 대해서는 보고된 바가 있다. 이 보문은 다른 제조건들이 같을 때 각종 내산화첨가제가 점토결합의 탄화규소질 내화판에 어떻게 영향을 미치는가에 대하여 연구하였다.

2. 원료 및 실험방법

Table 1. Properties of SiC Grains.

Property		Grain size	-8+24 mesh	-30+90 mesh	-150 mesh
Chemical Composition (wt%)	SiC		98.30	98.60	98.00
	C		0.22	0.21	0.61
	Si		0.67	0.47	0.37
	SiO <sub>2</sub>		0.45	0.26	0.74
	Fe		0.008	0.005	0.012
Supplier			ESK	ESK	ESK

Table 2. Properties of Clay

Name	Yakusa	Chemical Composition (Wt%)	SiO <sub>2</sub>	50.3
Deposit	Japan		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29.8
Mineral Form	Kaolinite		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0
Particle Size	-200 mesh		CaO, MgO	0.75
SK	34'		Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O	0.88
Color	Grey		Ig Loss	14.10

Table 3. Properties of Anti-Oxidation Additives.

No.	Additive	Composition(wt%)	Supplier	Remarks
1	Water Glass No. 1	SiO <sub>2</sub> 38, Na <sub>2</sub> O 18, H <sub>2</sub> O 44	—	Deflocculant
2	Borax	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O >99%	Wako Pure Chemical Ind.	Reagent Grade
3	SiC-7	SiC 81.8, Fe 1.5 Others 16.7	G. Abrasive Co. U. S. A.	Dust-collector Fine
4	Mn-Slag No. 1	SiO <sub>2</sub> 26.5, MnO <sub>2</sub> 41.0, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 31.2, Others 1.3	Ferro Corp. U. S. A.	
5	Mn-Slag No. 2	SiO <sub>2</sub> 35, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20, MnO <sub>2</sub> 15, Others 30	Korean Alloy Co.	
6	Pyrex	SiO <sub>2</sub> 81.0, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.0, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O 4.0	Corning U. S. A.	

2.1. 원료의 특성

실험에 사용된 탄화규소, 점토 및 내산화 첨가제의 특성은 Table 1, 2, 3에서 보는 바와 같다.

2.2. 시편준비

사용할 점토 결합의 탄화규소질 내화물 시편은 다음의 순서에 의해 준비하였다.

1. 탄화규소 내립 50 wt%, 증립 15 wt%, 소립 20 wt%, 점토 15wt%로 된 원료조합을 20 l 크기의 Hobart mixer에 넣고 약 10분간 고속 혼합하였다. 이때 약 10 wt%의 수분을 첨가하였다.
2. 혼합된 원료조합을 plastic bag에 넣고 약 2일간 숙성하였다.
3. 600 ton hydraulic press에서 23×23×1 cm의 판형으로 성형하였다. 이때 성형압은 500 kg/cm<sup>2</sup>으로 하였다.
4. 성형된 시편은 80°C의 건조로에서 24시간 건조하였다.
5. 건조된 시편은 0.2 m<sup>3</sup>의 propane gas로에서 소성하였는데 최고온도 1,450°C에서 약 2시간 소성하였다.
6. 소성된 시편은 5×5×1 cm의 소형시편으로 절단하여 내산화첨가제의 영향실험에 사용하였다.

2.3. 내산화 첨가제 coating 실험

내산화 첨가제 coating 실험은 다음의 순서로 실시하였다.

1. 포 3의 6개 내산화 첨가제중, water glass No. 1을 제외함 모든 첨가제는 -200 mesh로 milling한후 분말 1g에 물 3 cc를 혼합하여 slurry를 만들었다.

2. SiC -7은 이미 -325 mesh의 미분이었으므로 그대로 slurry를 만들었다.

3. 절향에서 준비된 소형시편(5×5×1 cm)의 양 표면을 준비된 내산화 첨가제 slurry로 brushing에 의해 coating 하였다.

4. 이때, 시편당 각 첨가제 slurry 3g씩을 coating 하였다.

5. 내산화 첨가제로 coating된 시편은 propane gas로에서 1,400°C에서 소성하였다.

6. 소성된 시편은 Fig. 1과 같은 내산화실험 장치에 넣어서 각 내산화 첨가제의 영향을 조사하였다.

7. 이 때, 분위기는 공기 50 vol%—수증기 50 vol%로 하고 total flow rate는 분당 2l로 하였다.

8. 내산화성은 산화를 1,400°C에서 100시간 실시한 후 무게증가를 측정함으로써 비교하였다. 즉 SiC가 SiO<sub>2</sub>로 산화될 때 생기는 50%의 증량증가를 산화경도 측정에도 이용하였다. 산화에 의해 SiO<sub>2</sub>이외에도 SiO gas의 생성가능성도 있으나 모든 산화실험이 높은 oxygen partial pressure하에서 실시하였으므로 SiO의 생성은 무시하였다.

2.3. 내산화첨가제 첨가실험

내산화첨가제의 첨가실험은 다음의 순서로 실시하였다.

1. 절술한대로의 탄화규소 내화판 조합에 0.25-5.00wt%의 내산화첨가제를 균일하게 혼합한 후 숙성.
2. 혼합된 원료를 500 ton friction press를 이용하여 35×26×1.5 cm의 내화판으로 성형.
3. 성형된 내화판을 propane gas로에서 최고온도 1,

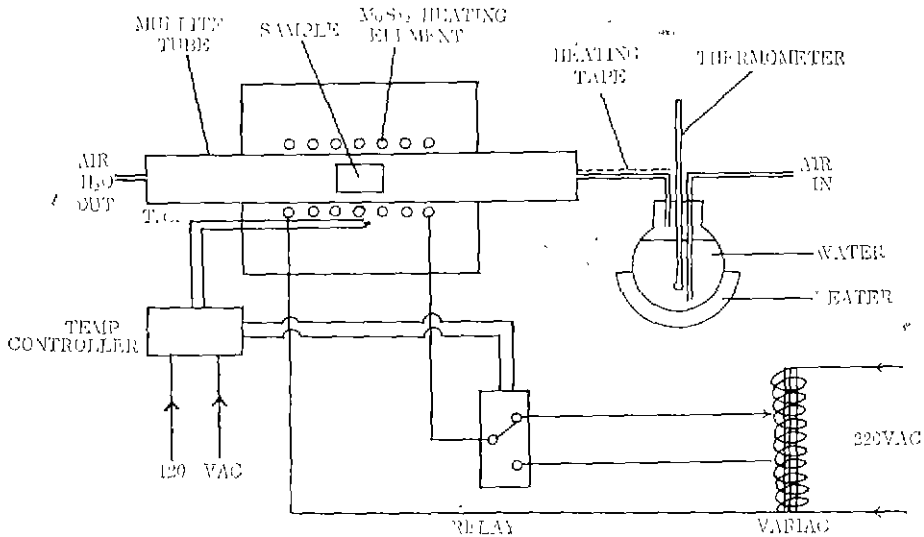


Fig. 1. Test Apparatus for Oxidation Resistance

450°C로 약 2시간 소성.

4. 소성된 시편을 최고온도 1,360°C에서 3시간 soaking 하는 N사의 tunnel Kiln에서 2개월간 field test.
5. 내산화성은 2개월 사용후의 무게 및 길이증가 정도로 측정.

2.5. 특성조사

특성조사에 있어서 시편의 부피비중은 KSL 3114에 의거 조사하였다. 찍임강도는 ASTM-C133에 의거 실온에서 3-point MOR test로 했다. 이때, 시편의 크기는 12×2.5×1 cm로, span의 거리는 10 cm로, 하중 속도는 1 mm/min로 하였다. 시편의 열팽창계수는 Theta사의 Dilatometer (Model FGE 5500)로 측정했는데, 길이 5 cm의 시편으로 상온에서 1,300°C까지의 열팽창선을 구하여 계산하였다. 시편의 하중연화온도 측정은 Endell식 하중연화시험기를 이용하여 KSL 3119에 의거 조사하였다. 이때 시편의 크기는 φ5×5 cm였고 하중은 2kg/cm<sup>2</sup>, 승온속도는 분당 6°C로 하였다. 시편의 macrostructure 및 내산화 첨가제의 wetting 상태 등은 optical microscope에 의해 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 내산화 첨가제 coating의 영향

내산화 첨가제가 효과적으로 사용되기 위한 첫째 조건은 그 첨가제가 탄화규소 내화관을 완전히 wetting 함으로 산소의 공급을 차단할 수 있어야 한다. Table.

4는 각 내산화 첨가제를 탄화규소 내화관에 coating 하여 소성했을 때 그 wetting 정도를 관찰한 결과이다.

Table 4. Wetting Behaviors of Anti-Oxidation Additives.

No.	Additive	Wetting Degree
1	Water glass No. 1	sweating
2	Borax	sweating
3	SiC-7	—
4	Mn-Slag No. 1	complete wetting
5	Mn-Slag No. 2	sweating
6	Pyrex	bloating

Table 4의 결과를 고찰해 볼 때, 시편 1, 2, 5번은 첨가제들이 시편 표면의 silicate들과 함께 점도가 낮은 eutectic liquid를 형성한 후, 시편을 전혀 wetting 시키지 못하고 균태균태 반점을 형성하는 “sweating” 현상을 나타내었다. 시편 6번은 “sweating” 현상은 없었으나 pyrex 자체의 점도가 너무 낮고 pyrex 성분중의 vapor pressure가 낮은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 Na<sub>2</sub>O성분의 evaporation으로 “bloating” 현상이 일어났음을 관찰할 수 있었다. 따라서, 내산화 첨가제로 사용이 가능하다고 간주되는 것은 시편 3 및 4번이었는데 둘 다 “sweating” 현상이나 “bloating” 현상이 없이 시편 표면을 완전히 wetting 하고 있었다. 이 두 시편을 optical microscope로 관찰해

본 결과, -325 mesh의 탄화규소 분말로 coating 된 시편 3은 각 탄화규소 입자가 liquid를 형성한 것이 아니고 cristobalite 상태의 SiO<sub>2</sub>로 변화되어 있음이 X-ray diffraction analysis에 의해 밝혀졌다. 따라서, 탄화규소가 SiO<sub>2</sub>로 산화됨에 따라 수반되는 부피증가에 의해 처음 coating했을 때 보다 더욱 치밀하게 시편 표면을 덮고 있었으나 결코 liquid에 의한 완전 wetting 현상은 찾아 볼 수 없었다.

시편 4번은 liquid를 형성했을 뿐만 아니라 전 시편의 표면을 균일하게 완전 wetting을 하고 있었다.

내산화성 실험은 가장 결과가 좋은 시편 3, 4번 및 내산화 첨가제를 coating하지 않은 blank를 동시에 시험하여 비교하였는데 그 결과는 Table 5에서 보는 바와 같다.

Table 5. Effect of Additives on Oxidation

No.	Additive	Oxidation Condition	Weight Gain (%)
0	—	1,400°C-100hr.	2.20
3	SiC-7	"	1.70
4	Mn-Slag No. 1	"	0.75

이 표에서 보는 바와 같이 내산화 첨가제가 coating된 시편 3 및 4번이 blank에 비해 산화에 의한 중량 증가가 적음을 알 수 있다. 또한 완전 wetting이 된 시편 4번이 시편 3번보다 더욱 산화에 의한 중량 증가가 적음이 나타났다.

### 3.2 내산화 첨가제 첨가의 영향

실험실적 내산화성 시험에서 가장 결과가 좋았던 첨가제 Mn-slag No. 1을 선택하여 실지 요업공장에서 사용하는 35×26×1.5 cm의 탄화규소 내화판 제조에 첨가하여 그 영향을 조사하였다. 먼저 최적 첨가량을 결정하기 위하여 Mn-Slag No. 1을 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 wt%씩 첨가한 내화판을 제조하였다. 그 결과 Mn-Slag No. 1의 첨가량이 1.0wt% 이상일 때는 내화판 표면에

심한 "sweating" 현상이 발생하였다. 따라서 Mn-Slag No. 1의 첨가량을 0.5 wt%로 하여 35×26×1.5 cm의 내화판을 100매 제조, 실지 요업공장 tunnel kiln (1,360°C 3시간 soaking)에서 2개월간 field test한 결과는 다음과 같다.

1. 부피비중=2.52(시편 4개 평균)
2. 상온격입강도=250 kg/cm<sup>2</sup>(시편 4개 평균)
3. 열팽창계수=4.4×10<sup>-6</sup>/°C
4. 하중연화온도=1,650°C 이상(T<sub>2</sub>)
5. 산화에 의한 길이 증가=0.71%

이 특성들을 현재수입 사용중인 일본 NGK사의 CatoronA 나 일본 TKR사의 Carbofrax와 비교해 볼 때 제특성이 우수하거나 대등하다는 것을 알 수 있었다 (Table 6 참조).

### 3.3 고찰

전항의 결과들을 분석해 볼 때, 탄화규소질 내화판에 있어서 효과적인 내산화 첨가제가 되기 위해서는 다음의 몇가지 조건들을 만족해야 됨을 알 수 있다.

1. 첨가제는 소성동안 액상을 형성하여 탄화규소질 내화판을 완전 wetting하여 산소가 탄화규소와 접촉하는 것을 차단할 수 있을 것.
2. 그러나 만일 이 액상의 양이 지나치게 많거나 그 점도가 너무 낮으면 내화판이 고온에서 liquid grain boundary phase에 의해 creep 현상을 일으키게 될 것이다. 뿐만 아니라 액상의 양이 많을 경우 결합제인 점토와 함께 저융점의 액상을 형성하여 표면으로 밀려나오는 "sweating" 현상이 일어나게 된다. 따라서 첨가제는 내화판을 사용하는 온도에서 액상을 형성하되 그 점도가 높아야 될 것이고 그 양은 가능한 최소로 하여야 할 것이다.
3. 총 6가지 첨가제중 Mn-Slag No. 1이 가장 내산화성이 좋은 첨가제로 나타난 것은 위의 두 가지 조건을 다 만족하기 때문인 것으로 간주된다. 또 한가지 장점은 Mn-Slag No. 1이 Mn이나 Fe와 같은 trans-

Table 6. Properties of Various SiC Plates.

Property	No. 4	Cataron-A	Carbofrax
Maker	KIST	NGK, Japan	TKR, Japan
SiC Content	82-85%	83.5	86-90
Volume Density	2.52g/cm <sup>2</sup>	2.53	2.60
MOR (25°C)	250kg/cm <sup>2</sup>	210	—
Thermal Exp. Coeff.	4.4×10 <sup>-6</sup> /°C	5.0×10 <sup>-6</sup>	4.7×10 <sup>-6</sup>
Softening Point under Hot-Load	1,650°C	1,650°C	1,800°C
Oxidation Resistance	Good	Good	Good

ition metal로 이루어졌다는 사실이다. 즉 이들 transition metal들은 주위의 oxygen partial pressure에 따라서 다양한 산화물을 형성할 수 있다. 분위기가 산화 분위기일 때는 산소를 받아들여서  $MnO_2$ 나  $Fe_2O_3$ 와 같이 금속 : 산소의 비율이 낮은 산화물을 형성하고 분위기가 환원분위기일 때는  $Mn_3O_4$ 나  $FeO$ 와 같이 그 비율이 높은 산화물을 형성함으로써 산소가 탄화규소의 표면에 확산되어 들어가는 것을 막을 수 있을 것으로 간주된다.

#### 4. 결 론

1. 6개의 내산화 첨가제를 시험해 본 결과 Mn-Slag No. 1이 가장 우수함을 알았다.
2. Mn-Slag No. 1이 질토결합의 탄화규소질 내화물에 서 내산화 첨가제의 역할을 하는 것은 이 첨가제가 탄화규소 내화판을 완전히 wetting하여 산소의 공급을 차단하는 데 그 주원인이 있는 것으로 본다.
3. Mn-Slag No. 1을 이용하여 수입중인 일본제 탄화규소질 내화판과 대등하거나 우수한 특성의 내화판을

제조할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. E. H. P. Wecht, "Dissociation of Silicon Carbide in Silicate-Bonded Refractories," *Ber. Dt. Keram. Ges.*, 55(10), 469-471 (1978).
  2. R. N. Kleiner and S. T. Buljan, "The Use of phase diagrams in Development of Silicates for Thermal Shock Resistant Application," *Phase Diagrams Vol. V* (ed. by A. M. Alper), Academic Press, N. Y. (1978).
  3. K. K. Kappmeyer. et al., "Investigation of Silicon Carbide Brick," *Ceramic Bulletin*, 34(12), 1060-64 (1966).
  4. J. Hayakawa and T. Isshike, "Oxidation Resistance of Oxide Bonded Silicon Carbide Refractories," *Refractories*, 31, 394-400(1978).
- \* 본 연구에 조력한 박태희 연구조원(KIST 오석재료 연구실)에 심심한 감사를 드린다.