

용융 알루미늄에 의한 점토결합 카올린 샤모트의 침식에 관한 연구

박 정 현 · 이 승 주

연세대학교 요업공학과

(1980년 11월 8일 접수)

A Study on Corrosion Behavior of the Clay-Bonded Kaolin Chamotte by Molten Aluminum

Jeong-Hyun Park, Seung-Joo Lee

Dept. of Ceram. Eng. Yonsei Univ.

(Received Nov. 8, 1980)

ABSTRACT

To investigate the corrosion behavior of the clay-bonded kaolin chamotte by molten aluminum, the mixture of 20 wt% fire clay and 80 wt% kaolin chamotte was prepared and fired in the temperature range 900~1200°C.

The specimens fired at each temperature were reacted with molten aluminum at 900°C.

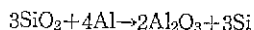
The results obtained in this experiment are as followed.

- 1) It was confirmed through X-ray diffraction analysis that the clay-bonded kaolin chamotte exposed to molten aluminum suffered penetration by the reaction of aluminum with silica forming alumina and metallic silicon.
- 2) Penetration was independent whether the silica existed as free or one component of mullite.
- 3) Penetration of the specimen fired at 900°C was negligible while the others fired above 1000°C showed remarkable penetration.
- 4) Penetration rate at 900°C was parabolically increased with the holding time as in the case of metal oxidation.

1. 서 론

구산 알루미늄 내화물은 값이 싸고 원료가 풍부하며, 일반적으로 좋은 물성을 가지고 있기 때문에 흑연 도가니의 골재등 알루미늄 용융용 내화물 등에 많이 사용되고 있다. 그러나, 구산 알루미늄 내화물은 용융 알루미늄에 의하여 화학적 반응에 의한 침식이 일어나며, 이러한 침식에 대하여 여러 연구가 이루어져 왔다.

특히 K. J. Brondyke¹⁾는 단순히 내화물내의 SiO₂ 성분과 용융 알루미늄이 반응하여 알루미늄과 실리콘이 생성됨을 밝혔으며,



이러한 반응은 다른 연구자들에 의하여 서로 확인된 바있다²⁻⁶⁾.

따라서 본 연구에서는 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C에서 소성된 점토결합 카올린 샤모트 도가니에 알루미늄을 용융시켜 그 침식현상을 관찰한은 물론, 침식생성된 물질을 X-선 회절 분석을 이용하여 확인함과 동시에, 금속현미경과 SEM 등을 이용하여 소성온도에 따른 점토내의 kaolinite의 전이로 생성되는 free-silica의 존재와 침식과의 관계를 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1 사용 원료

본 실험에서 사용한 원료는 카올린 샤모트(경남 진

Table 1. Chemical Compositions of Kaolin chamotte and Kibushi clay

(wt%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig·loss
Kaolin Chamotte	52	45	2	0.1	0.1	0.3	0.1	0.3	—
Kibushi Clay	48	34	0.87	—	0.60	0.15	0.66	0.36	15.66

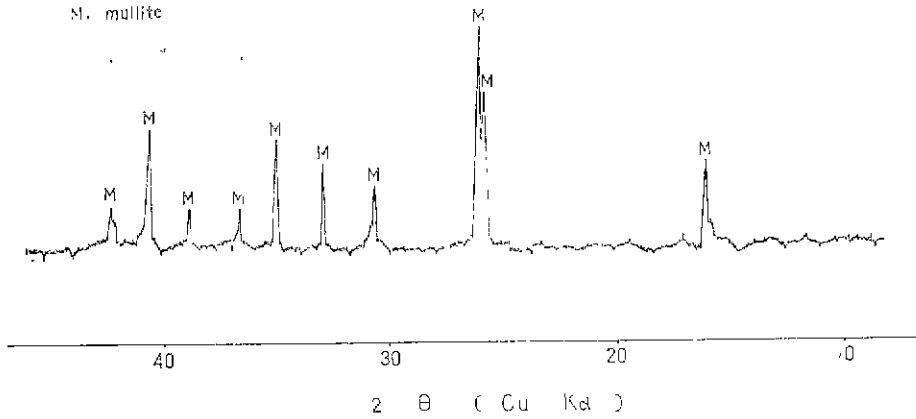


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of kaolin chamotte

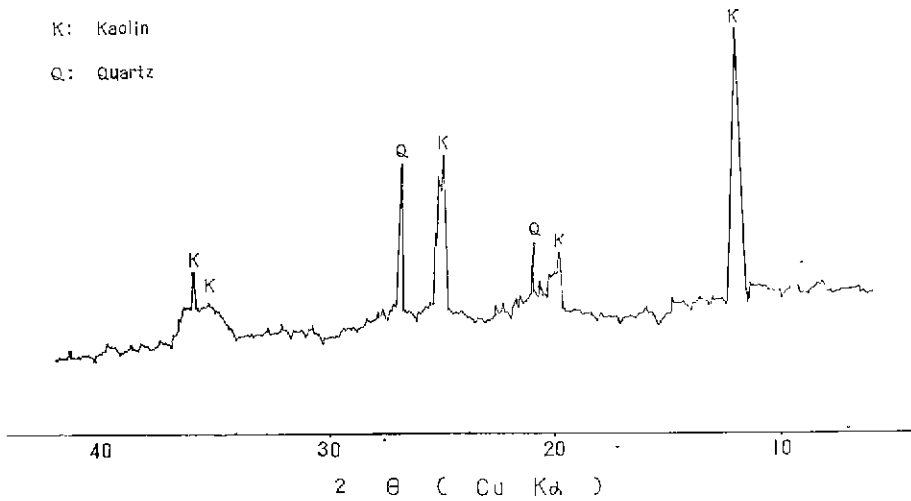


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of kibushi clay

주네화)와 목결점토로서 그 화학조성 및 X-선 회절 곡선은 Table 1. 및 Fig. 1.2와 같으며 점토의 DTA 곡선은 Fig. 3과 같다. X-선 회절 분석에 의하여 카올린 사모트에 존재하는 SiO₂는 mullite의 한 성분이나 무

결정 상태를 알 수 있으며, 점토는 주광물이 kaolinite임을 나타내고 있다.

2-2 실험도가니 제작

실험도가니용 소지는 카올린 사모트(80wt%)와 목결

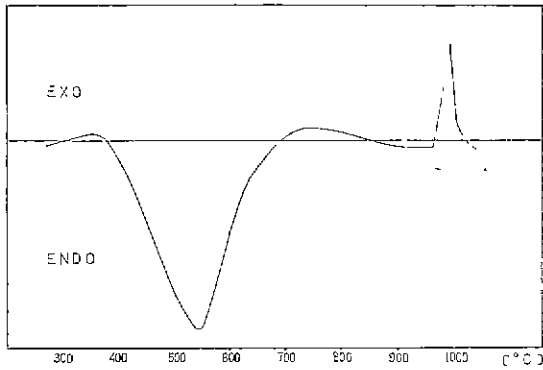


Fig. 3 DTA curve of kibushi clay

점토(20wt%)로 하였으며, 입도는 조립 (18~35mesh) 40%, 중립 (35~100mesh) 20%, 미립 (100mesh 통과분) 20%와 점토 20%를 취하여 건조상태에서 충분히 혼합한 후, 수분을 약 8% 첨가하였다. 이렇게 만든 혼합물 250g을 달아서 도가니형 금속틀에 넣고 유압프레스로 200kg/cm²의 압력을 주어 외경 6cm, 높이 5cm, 내경 3cm, 25cm, 길이 3cm의 실험도가니를 성형하였으며, 충분히 건조시킨 후 siliconite 전기저항로에서 각 온도별로 소성하였다. 이때의 온도상승속도는 250°C/hr 이며, 최종온도 유지시간은 1hr 트 하였다.

2-3 침식 실험

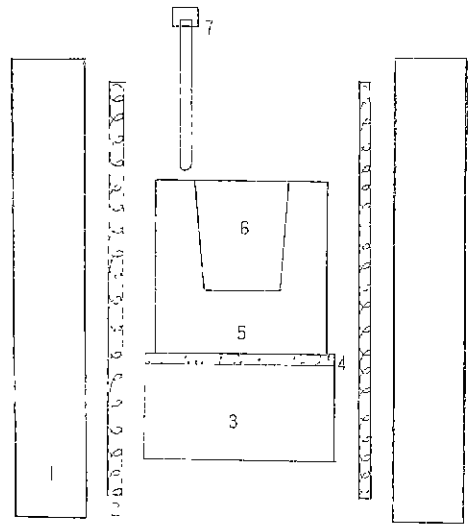
제작된 실험도가니는 건조로에서 24시간이상 충분히 건조시켜 사용하였다. 또한 침식실험에 사용한 알루미늄 (순도 99.6%)은 실험도가니에 알맞게 약 50g의 ingot 으로 만들어 사용하였다.

침식실험은 실험로내의 온도를 침식온도인 900°C로 유지시킨 후 알루미늄 ingot 이 들어있는 실험도가니를 실험로 안에 넣고 침식실험을 행하였다. 침식실험을 마친 후 도가니를 꺼내어 용융상태의 알루미늄을 따라내고 공기중에서 자연냉각하였다. 침식실험장치는 Fig. 4와 같다.

침식이 끝난 도가니를 diamond cutter 로 절단하여, 침식부를 측정한 후 침식부른 별도로 메네이 X-선 회절 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 행한 용융 알루미늄에 의한 점토질합 카울린 샤모트의 침식에 의한 생성물질을 알아보기 위하여, 1100°C에서 소성한 실험도가니를 사용하여 침식실험한 후에 X-선 회절 분석한 결과는 Fig. 5 와 같



1. Insulator
2. Heating element
3. Support
4. Alumina powder
5. Testing crucible
6. Aluminum
7. Thermocouple

Fig. 4 Testing apparatus

다.

반응하기 전에는 mullite 와 α -cristobalite 와 점토에서 측정되었던 α -Quartz 가 발견되나, 침식반응 후에는 α -Al₂O₃ 와 Si 와 Al 의 peak 만이 선명하게 나타나고 있다. 또한, 침식반응 후에 mullite 가 측정되지 않음을 확인함으로써, 용융 알루미늄이 free-silica 와 반응할 수 물론, mullite 등의 SiO₂ 성분과도 반응하였음을 알 수 있다.

이러한 결과는 1953년에 K. J. Brondyke 가 상업적 알루미늄-실리카 내화물에 대한 용융 알루미늄의 영향에 대하여 연구하고 내화물의 SiO₂ 성분의 함량과 침투도와는 일정한 상관관계를 가지고 있지는 않으나, 어떠한 SiO₂ 성분이라도 존재한다면 그 내화물은 용융 알루미늄과 반응한다는 결과와 일치한다. 또한 A. E. Standage 와 M. S. Gani²⁾ 도 이러한 반응을 확인하면서 반응 후에 η -Al₂O₃, θ -Al₂O₃, α -Al₂O₃ 의 알루미늄이 생성될 수 있다고 주장하였으며, K. Prabripataloong 과 M. R. Figgot^{3,4)} 도 역시 이 반응을 확인하고, 진공 상태에서 용융 알루미늄은 SiO₂ 의의 접촉면에서 약간

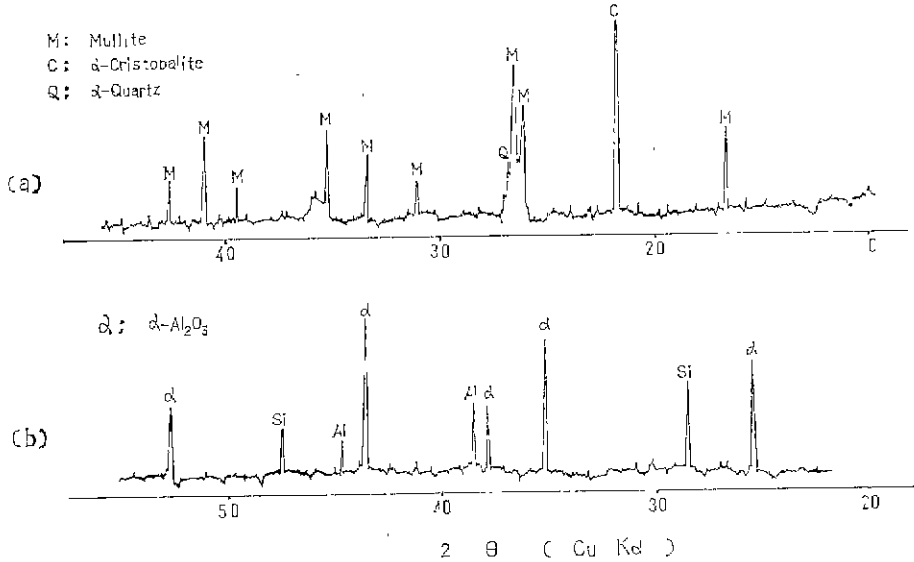


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of samples, (a) not attacked and (b) attacked by molten Al

의 산소라도 존재한다면, 휘발성 산화물인 Al_2O 가 생성되어 증발함으로써 산화물이 없는 접촉면을 형성하며 다른 방해물없이 직접 반응에 참여한다고 밝혔다.

Fig. 6은 침식시간과 침식도의 관계를 나타내고 있다. 여기에서는 침식된 두께가 시간에 따라서 거의 도물선적으로 증가함을 보여주고 있다. 이것은 질형 도가니가 이상적인 표면이나 조성은 가질 수 없으므로 다른 많은 변화요인이 작용하여 약간의 차이는 있을 것이나, "반응속도는 고 반응두께에 반비례한다. 즉 물질이 전달된 확산두께는 \sqrt{t} 에 비례한다."는 포물선 법칙과 일치하고 있다.^{18, 19, 20)}

$$\frac{dx}{dt} = \frac{A}{x}$$

(x =두께, t =시간, A =상수)

그러나, 도가니의 소성온도에 따른 침식의 비교에서는 매우 특이한 결과를 얻을 수 있었다. 즉 900°C에서 소성한 도가니는 용융 알루미늄에 의해 거의 침식되지 않았는데 반해, 1000°C 이상에서 소성한 것은 심한 침식을 나타내고 있었다. 이러한 현상은 점토 단면만으로 만든 도가니의 침식비교실험에서도 같게 나타남을 Fig. 7에서 볼 수 있다. 또한 주원료인 카올린 사모트 단면과 안정된 결정상으로 생각되어진 mullite 단면으로 만든 도가니에서는 Fig. 8과 같이, 1000°C 이상에

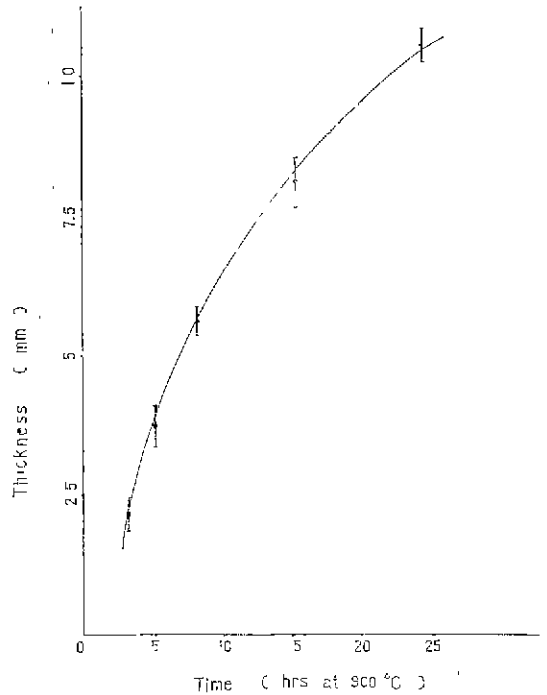
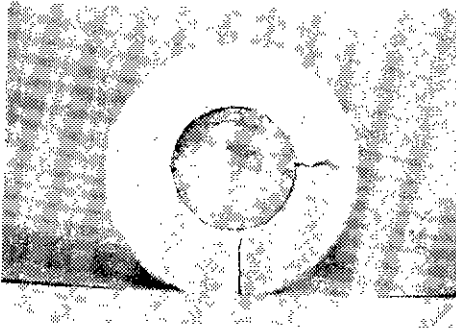
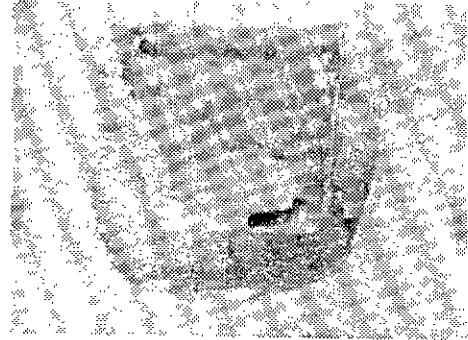


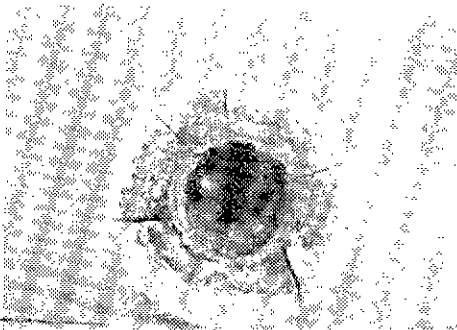
Fig. 6 Thickness vs time for corrosion of testing crucibles fired at 1100°C



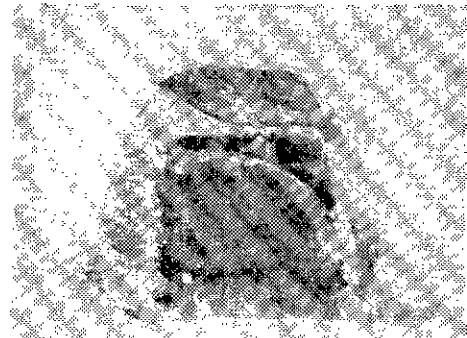
(a) fired at 900°C



(a) kaolin chamotte (100wt%)
fired at 1300°C



(b) fired at 1200°C



(b) mullite (100 wt%) fired at 1300°C

Fig. 7 Photos for corrosion of the clay crucibles at 900°C in 24 hrs

Fig. 8 Photos for corrosion of the crucibles made of (a) kaolin chamotte and (b) mullite at 900°C in 24hrs

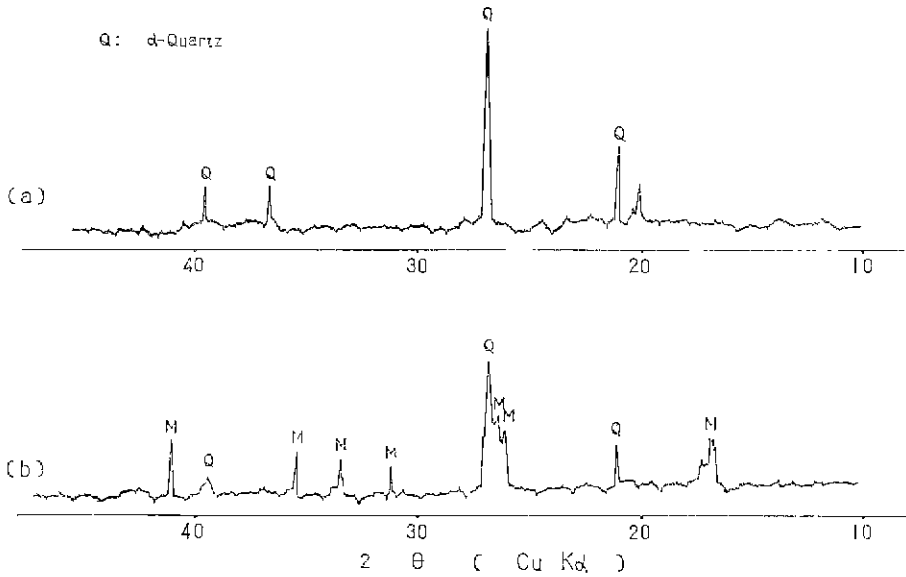


Fig. 9 X-ray diffraction pattern of kibushi clay fired at (a) 900°C and (b) 1200°C

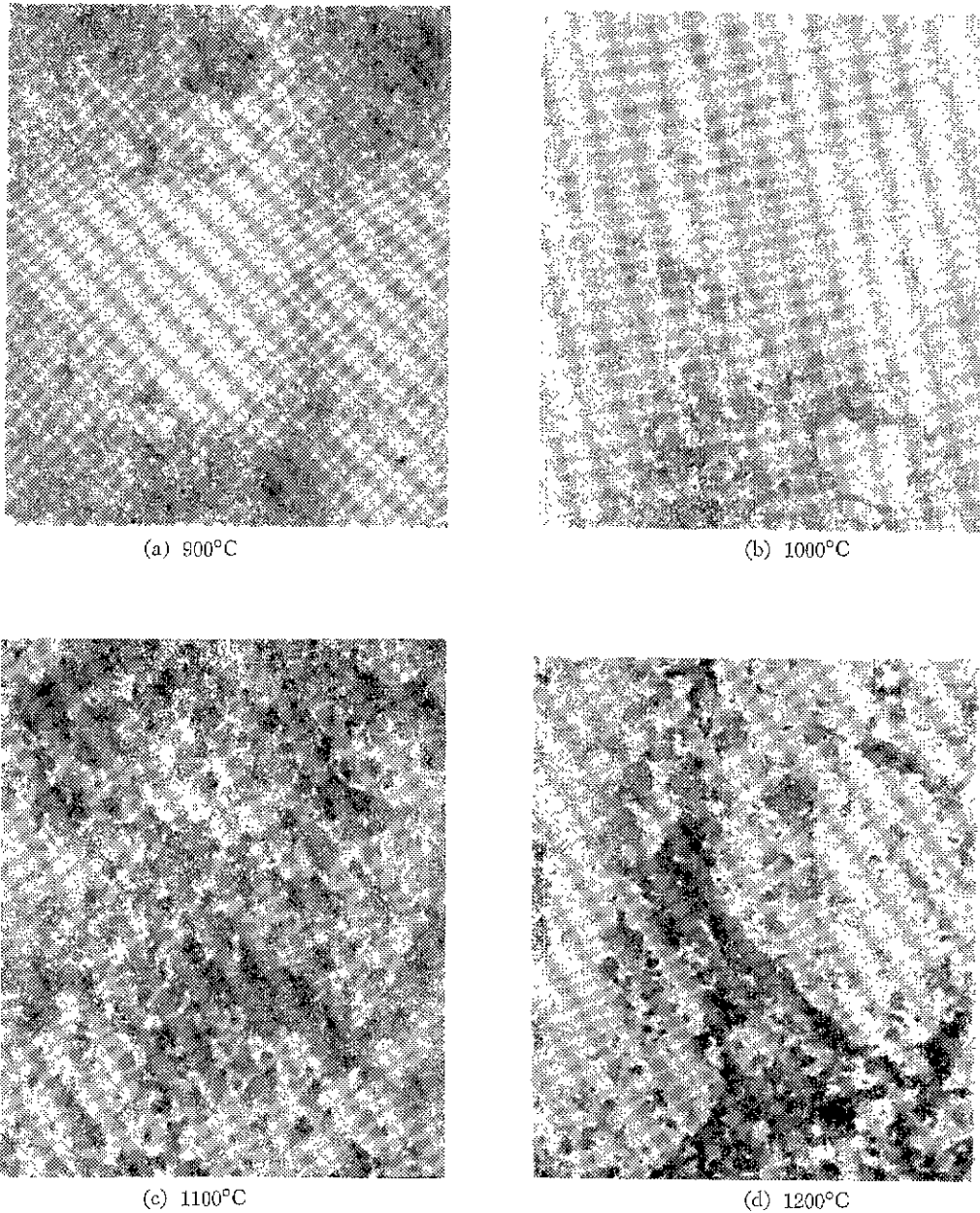


Fig. 10 Photomicrographs of kibushi clay fired at 900, 1000, 1100, and 1200°C ($\times 100$)

서 소성한 점토결합 카올린 샤모트 도가니와 비슷한 침식 현상을 보이주었다.

이러한 결과는 용융 알루미늄에 의한 점토결합 카올린 샤모트의 침식에 있어서 카올린 샤모트는 별로 영향을 주지 못하며, 소성온도에 따른 점토의 구조변화

가 침식과 관계 있음을 알 수 있다.

Fig. 9는 온도변화에 따른 점토의 구조변화를 알아보기 위한 X-선 회절 분석결과로서 900°C에서 소성한 점토는 주로 α -Quartz peak가 뚜렷하나, 1200°C에서 소성한 것은 mullite가 생성되어 있음을 알 수 있다.



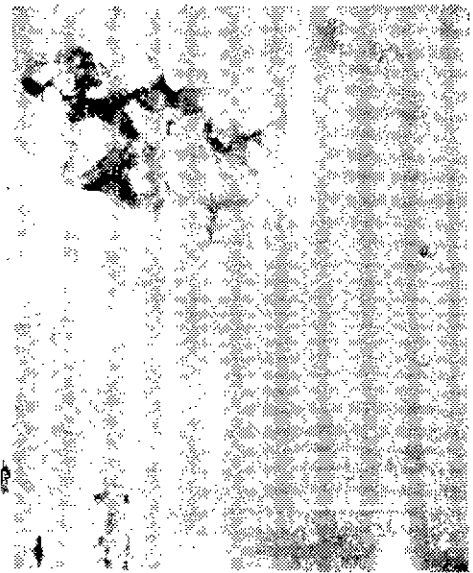
(a) 900°C



(b) 1000°C



(c) 1100°C



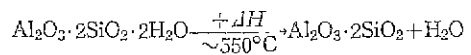
(d) 1200°C

Fig. 11 SEM photographs of kibushi clays fired at 900, 1000, 1100, and 1200°C (×4000)

즉 점토의 주광물인 Kaolinite 광물의 온도 따른 구조 변화가 용융 알루미늄과의 반응에 영향을 주고 있다고 생각된다.

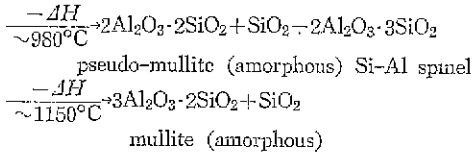
일적 변화에 따른 Kaolinite의 결이에 관하여서는 많은 학자들이 연구하였으나,¹⁶⁻¹⁷⁾ 이것을 다음과 같이 간

략히 정리할 수 있다.



kaolinite

meta-kaolinite



또한, A. K. Chakraborty와 D. K. Ghosh¹²⁾는 Kaolinite의 DTA 곡선과 함께 온도와 NaOH에 의해 추출된 SiO₂ 양을 비교하였는데 약 980°C에서의 발열 peak를 정계로 무정질의 SiO₂가 많이 추출됨을 밝히고 있다. 따라서 용융 알루미늄에 의한 점토결합 카올린 사모트의 침식은 약 980°C에서 meta-kaolinite에서부터 분해되어 나오는 무정질의 SiO₂로부터 크게 영향을 받게 되는 것으로 사료되며, 이러한 사실은 별도로 행한 점토 단미만의 실험으로 더욱 확실하게 되었다. Fig. 10은 점토 단미물 각각 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C에서 소성하여 금속현미경으로 관찰한 것이다. 900°C에서 소성한 것은 α-Quartz만이 독립적으로 분포되어 있는데 반해, 1000°C 이상에서는 free-silica가 생성되어 점점 연속적으로 분포되어 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 Fig. 11의 SEM 사진으로 확실하게 보여준다. 900°C에서와 1000°C 이상에서의 침식이 확연히 차이가 나는 것은 이러한 free-silica의 생성 및 그 연속적인 분포에 기인된다고 얻어진다.

결론은 카올린 사모트의 입자들은 들러 싸고 있으며, 1000°C 이상에서는 점토내의 free-silica가 생성되어 연속적으로 분포되어있어, 용융 알루미늄에 의하여 1차적으로 점토내의 free-silica와 반응한후 mullite 등에 있는 SiO₂ 성분과 침식반응하며, 용융 알루미늄이 고밀도의 침식층을 형성하면서 계속적으로 확산침투되어 새로운 반응에 참여한다고 추정된다.

4. 결 론

본 침식실험의 결과와 고찰로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 용융 알루미늄과 1000°C 이상에서 소성된 점토결합 카올린 사모트 내의 SiO₂ 성분은 반응하여 α-Al₂O₃와 Si가 생성되며, 이러한 반응에 의하여 고밀도의 중간층을 형성하면서 침식이 진행된다.
- 2) 일단 침식이 되었을 때, 실리카가 단독으로 존재하건, mullite의 한 성분으로서 존재하건 침식의 정도는 비슷하였다.
- 3) 900°C에서의 침식율은 금속산화의 경우와 마찬가지로 시간이 따라서 거의 포물선적으로 증가하였다.
- 4) 900°C에서 소성된 점토결합 카올린 사모트 도가니는 거의 침식되지 않으나, 1000°C 이상에서 소성된

도가니는 현저한 침식을 나타내었으며, 이런 현상은 점토내의 Kaolinite가 900°C에서는 아직 meta-kaolinite로 존재하여 free-silica가 생성되지 않으나, 1000°C 이상에서는 meta-kaolinite가 분해하여 free-silica가 생성되어 연속적으로 분포되기 때문으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. K. J. Brondyke, "Effect of Molten Aluminum on Alumina-Silica Refractories." *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**(5), 171-174. (1953).
2. A. E. Standage and M. S. Gant. "Reaction Between Vitreous SiO₂ and Molten Al." *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(2) 101-105 (1967).
3. K. Prabripataloong and M. R. Piggott, "Reduction of SiO₂ by Molten Al". *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**(4), 184-185 (1973).
4. K. Prabripataloong and M. R. Piggott, "Thin Film Studies of the Reduction of SiO₂ by Al," *ibid.* 177-180 (1973).
5. Chisato Marumo and J. A. Park. "Reactions and Wetting Behavior in the System AuSi-α-Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(5-6), 273-277 (1977).
6. G. W. Brindley and M. Nakahira. "The Kaolinite-Mullite Reaction Series: I," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**(7), 311-314 (1959).
7. G. W. Brindley and M. Nakahira, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series: II," *ibid.* 314-318 (1959).
8. G. W. Brindley and M. Nakahira, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series: III," *ibid.* 319-324 (1959).
9. G. W. Brindley and H. A. McKinstry, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series: IV." *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(10), 506-507 (1961).
10. A. J. Leonard, "Structural Analysis of the Transition Phases in the Kaolinite-Mullite Thermal Sequence," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(1-2), 37-43 (1977).
11. A. K. Chakraborty and D. K. Ghosh, "Reexamination of the Decomposition of Kaolinite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4), 165-166 (1977).
12. A. K. Chakraborty and D. K. Ghosh. "Comment on Interpretation of the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence from Infrared Absorption Spectra," *J.*

- Am. Ceram. Soc.*, 61(1-2), 90-21 (1978).
13. A.K. Chakraborty and D.K. Ghosh, "Reexamination of the Kaolinite to Mullite Reaction Series," *ibid.* 170-173 (1978).
 14. M. Bulens, A. Leonard, and B. Delmon, "Spectroscopic Investigations of the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence," *ibid.*, 81-84 (1978).
 15. A.K. Chakraborty, "Formation of Silicon-Aluminum Spinel," *J. Am. Ceram. Soc.*, 62(3-4), 120-124. (1979).
 16. T.W. Compas, Helena de Souza Santos, and Persio de Souza Santos, "Mullite Development from Fibrous Kaolin Mineral," *J. Am. Ceram. Soc.*, 59(7-8), 357-30 (1976).
 17. P.P. Budnikov and A.M. Ginstling, Principles of Solid State Chemistry (Reactions in Solids), Gordon and Breach Science Pub., New York, pp.371-377 (1968).
 18. P.P. Budnikov and A.M. Ginstling, *ibid.*, pp. 135-206 (1968).
 19. J.S. Anderson and K.J. Gallagher, "Kinetics and Mechanism of Reactions in the Outmost Layers of a Crystal," in Reactivity of Solids, Elsevier Publishing Co., pp.222-233 (1961).
 20. R.E. Carter, "Kinetic Model for Solid State Reactions," *J. Chem. Phys.*, 34(6), 2010-2015 (1961)