

炭化珪素—粘土—Kaolin Chamotte 系の

燒結에 미치는 첨가제 Al_2O_3 의 영향

白龍赫, 朴鍾勳*

全南大工大, 朝興耐火工業社*

(1979年11月2日 接受)

Effect of Al_2O_3 as Additives on the Sintering of SiC-Clay-Kaolin Chamotte System.

Yong-Hyuck Baik and Jong-Heun Park*

College of Eng. Chonnam National Univ.

Cho-Heung Refractory Co. *

(Received Nov. 2, 1979)

ABSTRACT

The sintering characteristics of the SiC-Clay-Kaolin chamotte system were studied by addition of Al_2O_3 for the manufacture of silicate-bonded silicon carbide refractories at $1350^\circ C$.

The sinterability of SiC-Binder mixture was measured by apparent porosity and compressive strength. And its mineral compositions were identified with X-ray diffractometer.

The following results were obtained;

- 1) Optimum amount of mixed clay (Al_2O_3 40wt% mixed) as a binder was about 25wt%
- 2) Appropriate mixing ratio of mixed Kaolin chamotte (Al_2O_3 40wt% mixed) was about 30wt% in the clay-Kaolin chamotte binder.
- 3) Variation of apparent porosity and compressive strength of sintered SiC-binder mixture fired at $1350^\circ C$ were due to the sinterability of clay.

1. 서 론

탄화규소는 넓은 온도범위에서 높은 기계적 강도를 가지며, 경도가 커서 내마모성이고, 열전도율이 크고 열팽창계수가 작으므로 열충격저항이 크며 분해온도가 높으므로 각종 내화물, 연마재, 전기저항 발열체등에 넓게 사용되고 있다. 그러나 국내에서는 아직도 탄

화규소가 생산되고 있지 않고, 연마지립, 위생도기소성용 분판의 형태로 수입되고 있는 실정이므로 한번 사용되었던 것의 재활용과 또 앞으로 이를 국산화 할 때의 생산가격면을 감안하면 이에 관한 연구가 필요하리라 생각된다.

탄화규소질 내화물의 제조방법으로는 구산염결합, 질화규소결합, 자기결합등으로¹⁾ 구분하고 있으나 이는 특

수한 용도에 따라 탄화규소의 특성을 살리기 위한 것이고 성능상으로 보아서는 규산염결합이 좋은 편은 아니나 파열 탄화규소제품의 재활용면을 생각하고 또 생산 가격면이나 용도면에서 볼때 규산염결합 탄화규소내화물을 고려할만 하다.

鈴木弘茂는 탄화규 소결체의 산화에 미치는 질토 결합체의 영향²⁾, 탄화규소의 산화에 미치는 혼입 불순물의 영향³⁾, 탄화규소 소결체의 산화에 미치는 K₂O-Al₂O₃-SiO₂ 계 결합체의 영향⁴⁾ 등에 관하여 연구 보고한 바 있다. 국내에서는 위생도기 소성용 규산염결합 탄화규소질 봉판의 제조에 관한 연구로서 점토, Kaoiln, 장석, Diaspore 및 Andalusite 등을 규산염원료로 사용한 연구 보고^{5),6)} 등이 있다.

본 연구에서는 우선 목질점토에 mullite 화 반응성을 높이기 위하여 Al(OH)₃를 Al₂O₃의 원료로 첨가하여, 입도조절된 탄화규소에 혼합하고 소성하여 결합체 내부에 mullite 결정을 생성 시키므로써 양호한 소결조건을 구명할 후, 진주 Kaolin chamotte 에도 역시 Al(OH)₃를 Al₂O₃ 원료로 첨가하여 완전하게 mullite 화 되는 조건을 찾아 이 조건으로 Kaolin chamotte 와 Al(OH)₃의 혼합물을 점토에 첨가시키 탄화규소의 소결에 미치는 영향을 연구 점토 하였다.

2. 실험 방법

1) 사용 원료

본 실험에서 결합제로 사용한 점토는 목질점토를 수비한 것이며, 점토 및 Kaolin chamotte 의 mullite 화에 첨가한 Al₂O₃ 원료로는 Al(OH)₃ 1급시약⁷⁾ (日本, 鳥久藥品社)을 사용 하였다. (以後 本論文에서 Al(OH)₃의 각함량을 Al₂O₃를 기준으로, Al₂O₃로 표시하였다.) 골재인 탄화규소는 日本 昭和電工(株)製 B급이다. 사용한 점토, 진주 Kaolin chamotte 및 탄화규소의 화학 조성과 X-선 회절분석 결과를 Table 1 및 Fig. 1에 나

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials.

Materials	wt%					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig. loss
Kibushi Clay	50.98	31.82	1.56	0.30	0.16	15.03
Kaolin Chamotte	50.17	46.05	1.95	0.75	0.42	
Silicon Carbide	tr.		Free Fe 1.0	Fixed carbon 5.0	SiC 87	

타내 있으며 수비된 점토와 분쇄된 Kaolin chamotte의 입도분포 측정 결과는 Fig. 2에 나타 내었다.

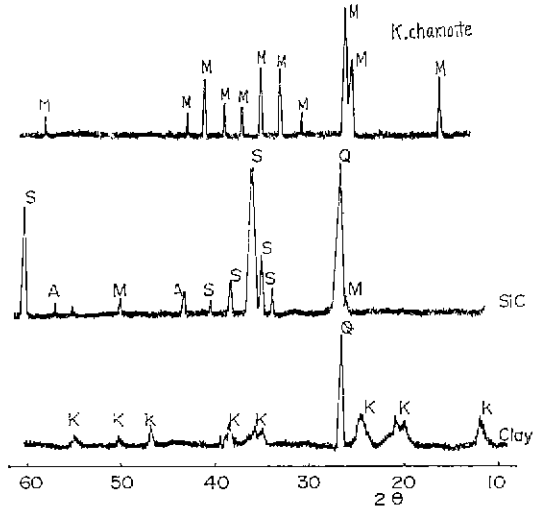


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of raw materials. (M: Mullite, A: α-Al₂O₃, S: SiC, Q: Quartz, K: Halloysite)

본 실험에서 측정된 기공율 및 압축강도의 값은 소성시편 4개의 평균치로 하였으며 모든 X-선 회절분석의 조건은 CuKα, Ni filter, 30Kv 20mA, scanning speed 2degrees/min 이었다. 또 입도분포 측정은 독일제 Sartorius-Werke type 4610의 침강분석장치를 사용 하였

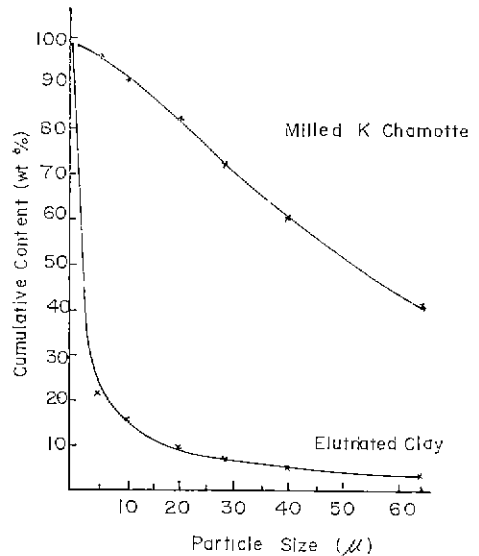


Fig. 2. Particlesize distribution of elutriated Kibushi clay and wet ball milled Kaolin chamotte.

다.

2) 실험 방법

결합제인 목질점토에 Al_2O_3 를 첨가하여 mullite 생성의 최적 조건을 구명하고 여기에서 얻어진 양호한 조건으로 입도조절된^{5), 6), 10)} 탄화규소 (14~35 mesh 40%, 35~100 mesh 20%, 100mesh 이하 40%)에 Al_2O_3 가 첨가된 점토를 넣어 탄화규소—점토의 소결에 관한 실험을 하였다. 또한 진주 Kaolin Chamotte 에도 Al_2O_3 를 첨가하여 mullite 생성의 최적조건을 찾은후 이를 점토에 Al_2O_3 를 10~50%의 범위에서 10% 간격으로 첨가하여 탄화규소—Kaolin chamotte—점토의 소결에 미치는 영향을 검토하였다.

2-1) 점토의 mullite 화 실험^{8, 9)}

결합제로 사용한 수비린 목질점토의 mullite 생성 최적조건을 얻기 위하여 점토에 Al_2O_3 를 10~50%의 범위에서 10%간격으로 첨가하여 충분히 혼합한 후 350kg/cm²의 성형압으로 직경 2.54 cm, 높이 0.9~1.0 cm 인 원주형 시편을 성형 하였다. 소성은 siliconite 전기로에서 5°C/min의 승온율로 최고온도 1350°C에서 2시간 유지한 후 노내에서 실온까지 자연냉각 하였으며 이 시편에 대하여 X-선회절분석 및 기공율을 측정 하였다.

2-2) 탄화규소—점토의 소결실험

실험 (2-1)에서 적당하다고 생각되는 Al_2O_3 첨가점토 (목질점토 60%, Al_2O_3 40%)를 입도조절된 탄화규소에 결합제로 5~30%까지 5% 간격으로 첨가하여 500 kg/cm²의 성형압으로 직경 2.54 cm, 높이 2.5±0.2 cm 의 시편⁷⁾을 만들고 역시 siliconite 전기로에서 5°C/min의 승온율로 최고온도 1350°C^{2, 3)}에서 2시간 유지 시킨후 노내에서 실온까지 자연냉각 시켰다. 이들 시편에 대한 기공률 및 압축강도⁵⁾를 측정하여 보았다.

(2-3) Kaolin chamotte의 mullite 화 실험

본 실험에 사용한 진주 Kaolin chamotte 를 200 mesh 이하로 분쇄하여 그대로 X-선회절 분석한 것과, 이들 (2-1)에서의와 같은 방법으로 1350°C에서 제가열한 후 X-선회절분석을 하여 비교 검토하였다.

이때 제가열한 Kaolin chamotte 에는 α -cristobalite peak 가 크게 나타났으므로 이 α -cristobalite 를 완전히 mullite 화 시키기 위하여 이 미분쇄된 Kaolin chamotte 에 Al_2O_3 를 10~50%의 범위에서 10% 간격으로 첨가하여 (2-1)에서의와 같은 방법으로 소성시편을 만들고 이에 대하여 X-선회절분석을 하였다.

2-4). 탄화규소—Kaolin chamotte—점토의 소결실험

(2-3)의 결과에서 Kaolin chamotte 의 α -cristobalite 가 완전히 없어지는 Al_2O_3 의 첨가범위는 약 30% 이상

이라 생각되므로 Al_2O_3 를 40%를 첨가한 Kaolin chamotte 의 혼합물을 목질점토에 10% 간격으로 10%에서 50%까지 첨가하여 충분히 혼합시킨후 (2-1)에서의와 같은 방법으로 성형, 소성하여 만들어진 시편들에 대한 X-선 회절분석을 행하였다.

또한 이 혼합된 점토를 입도조절된 탄화규소에 5~30%의 범위에서 5% 간격으로 혼합하고 (2-2)에서의와 같은 방법으로 성형, 소성하여 시편을 만들었다. 이들 시편에 대하여 기공률 및 압축강도를 측정하고 비교적 좋은 결과를 나타낸 시편에 대하여 X-선 회절분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1) 점토의 mullite 화

수비린 목질점토에 Al_2O_3 를 10~50%의 범위에서 10% 간격으로 첨가하여 1350°C에서 소성한 시편에 대하여 기공율측정 및 X-선회절분석한 결과를 Fig. 3 및 Fig. 4에 나타 내었다.

Fig. 3 및 Fig. 4에서 보던 Al_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 기공율이 거의 직선적으로 증가하고 있으며 점토단을 소신하였을때 크게 나타났던 α -Cristobalite 의 peak 는 Al_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 점점 감소하다가 Al_2O_3 의 첨가량이 40%에 이르던 완전히 소멸되었으며 그 이상으로 첨가되면 mullite의 peak 만이 점점 증가하고 있었다.

또한 Al_2O_3 의 첨가량이 약 20%에서 부터는 α - Al_2O_3 가 나타나기 시작하여 Al_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 계속 증가하는 경향을 보이고 있다.

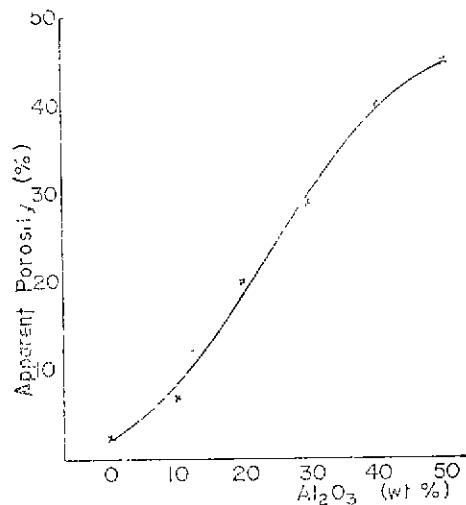


Fig. 3. Effect of Al_2O_3 contents as a additives on porosity of clay- Al_2O_3 mixture sintered at 1350°C.

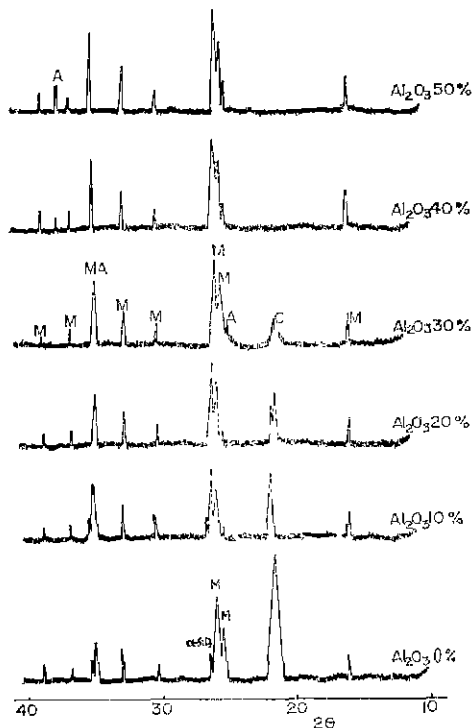


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of specimens added various amount of Al_2O_3 to Kibushi clay, fired at $1350^\circ C$. (M: Mullite, A: $\alpha-Al_2O_3$, C: Cristobalite)

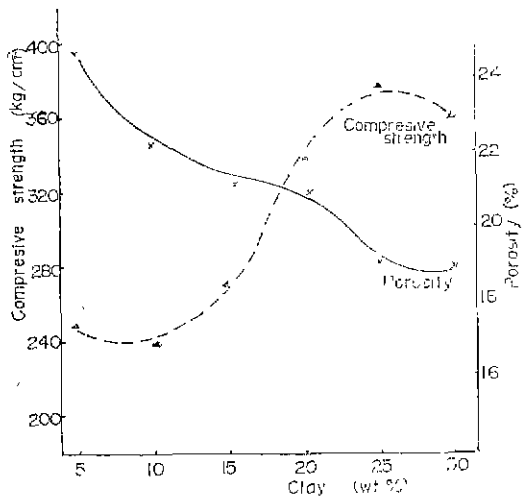


Fig. 5. Effect of clay contents with addition of 40% Al_2O_3 on apparent porosity and compressive strength of SiC-Clay mixture sintered $1350^\circ C$.

3-2) 탄화규소-점토의 소결

Fig. 4에서 α -cristobalite가 완전히 소멸되고 mullite 생성에 적당하다고 생각되는 즉, Al_2O_3 를 40% 첨가한 점토를 입조결된 탄화규소에 5~30%의 범위에서 5% 간격으로 혼합하여 $1350^\circ C$ 에서 소성하였다. 소성된 시편에 대한 기공률 및 압축강도를 측정하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 보면 압축강도는 Al_2O_3 첨가점토의 혼합량이 약 15%에서 부터 급격히 증가하기 시작하여 25%에 이르면 최대로 되고 그 이상으로 되면 도리어 완만하게 감소하는 경향을 나타내고 있다. 또한 기공률도 이와 비슷한 경향으로 감소를 나타내고 있다.

3-3) Kaolin chamotte의 mullite화

Kaolin chamotte만을 미분쇄(200mesh 이하)하여 그대로 X-선회절분석한 결과와 이 미분쇄된 분말을 가압 성형하여 $1350^\circ C$ 에서 2시간유지. 재가열한 후 느내에서 상온까지 자연냉각 시킨 시편에 대하여 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 6에 나타 내었다.

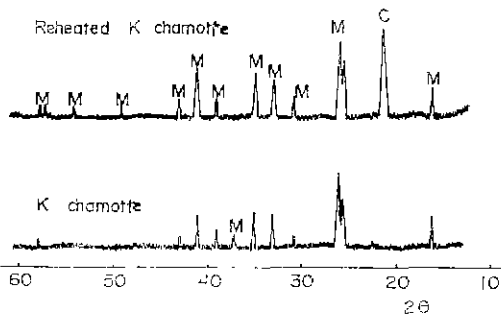


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Kaolin chamotte and reheated Kaolin chamotte at $1350^\circ C$. (M: Mullite, C: α -Cristobalite)

Fig. 6에서 보면 Kaolin chamotte만을 그대로 X-선 회절분석한 것은 mullite의 peak만을 나타내고 있으나 Table 1의 화학조성을 보면 Al_2O_3 와 SiO_2 의 함량비가 mullite의 조성비 보다 SiO_2 함량이 많으므로, 과량의 SiO_2 의 존재상태를 조사하기 위하여 이를 재가열하여 서냉시켜 본 결과 α -cristobalite가 생성된을 알수 있었다.

탄화규소질 내화물의 가열 냉각이 반복될때 α -cristobalite가 생성하게되면 이상팽창등으로 인하여 그 특성을 저하시킬 우려가 있다. 그러므로 생성 가능성이 있는 α -cristobalite를 완전히 mullite화 하기 위하여 Kaolin chamotte에 Al_2O_3 를 첨가하여 $1350^\circ C$ 에서 소성하였으며 이들에 대한 X-선 회절분석 결과는 Fig. 7과 같다.

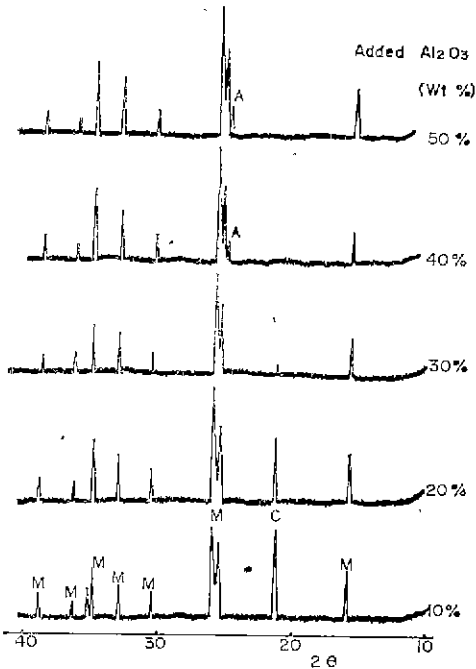


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of specimens added various amount of Al₂O₃ to Kaolin chamotte, fired at 1350°C. (M: Mullite. C: Cristobalite. A: α-Al₂O₃)

Fig. 7에서 Al₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 α-cristobalite의 peak intensity는 점점 작아지며 Al₂O₃가 30% 첨가되면 급격히 감소하다가 40%로 되면 완전히 소멸되어 없어지는 반면 mullite peak는 급격히 증가하고 있다. 이는 mullite의 이온조성에 접근하기 때문이라 생각된다. Al₂O₃를 40% 이상으로 되면 α-Al₂O₃의 peak가 미소하게^{8,9)} 나타나기 시작하고 있다.

3-4) 탄화규소-Kaolin chamotte-점토의 소결

3-3)의 결과에 의하여 Al₂O₃를 40%를 첨가한 Kaolin chamotte의 혼합물을 점토에 10~50%의 범위에서 10% 간격으로 혼합하여 성형한후 1350°C에서 소성한 시료에 대하여 X-선회절분석한 결과를 Fig. 8에 나타 내었다.

또 이 혼합된 점토를 납도조절된 탄화규소에 5~30%의 범위에서 5% 간격으로 혼합하고 (2-2)에서와 같은 방법으로 만들어진 시편에 대하여 기공률 및 압축강도를 측정된 결과는 Fig. 9 및 Fig. 10에 있다.

Fig. 8에서 Al₂O₃가 혼합된 Kaolin chamotte첨가량이 증가됨에 따라 α-cristobalite의 peak는 점점 감소하고 있었으나 완전히 소멸되지는 않았으며 반면

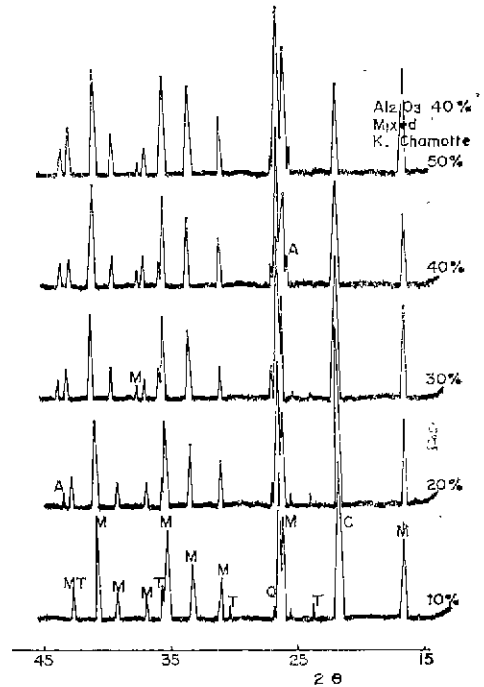


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of specimens added various amount of mixed Kaolin chamotte (Al₂O₃ 40% mixed) to Kibushi clay, fired at 1350°C. (M: Mullite, T: Tridymite, A: α-Al₂O₃, C: Cristobalite. Q: Quartz)

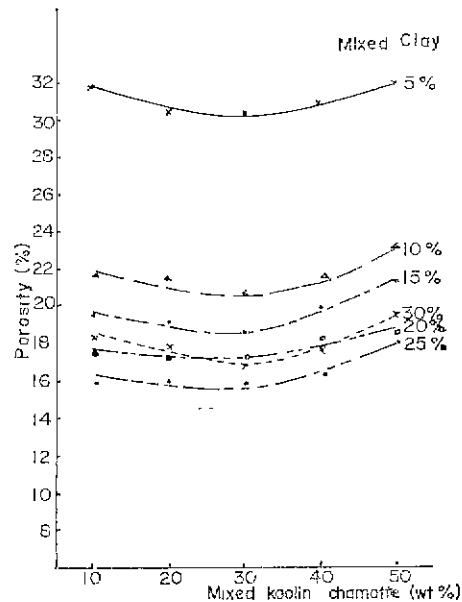


Fig. 9. Effect of mixed clay(40% Al₂O₃ + 60% Kaolin chamotte mixture and Kibushi clay) contents on apparent porosity of SiC mixed clay mixture sintered at 1350°C.

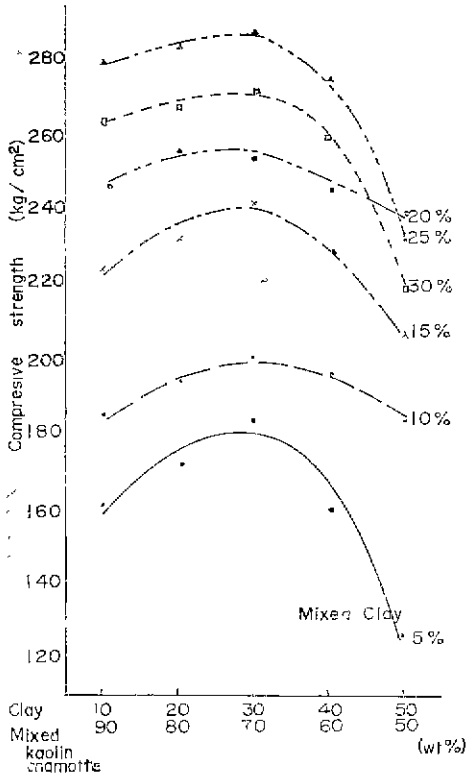


Fig. 10. Effect of mixed clay (40% Al₂O₃ + 60% Kaolin chamotte mixture and Kibushi clay) content on compressive strength of SiC-Clay mixture sintered at 1350°C.

mullite의 peak는 증가하였다. Al₂O₃의 첨가량이 40%가 되면 α-Al₂O₃의 peak가 나타나기 시작하였다.

이 실험에서 잔존하고 있는 α-cristobalite까지 완전히 mullite화 하기 위하여 Al₂O₃를 첨가하지 않은것은 앞의 Fig. 2의 결과로 미루어 보아 점토에 대한 Al₂O₃ 또는 Kaolin chamotte의 첨가비가 크게되면 기공율이 커지는 동시에 압축강도가 저하될 것으로 생각되기 때문이었다.

Fig. 9 및 Fig. 10에서 혼합점토의 첨가량이 변화하는데 따른 기공율과 압축강도의 변화를 보던 첨가량이 25%일때 가장 높은 압축강도와 낮은 기공율을 나타내고 있으며 그 이상으로 되면 도리어 반대의 경향을 나타내고 있다. 또 혼합점토 중에는 Al₂O₃가 혼합된 Kaolin chamotte의 양이 30% (점토는 70%)일때가 가장 좋은 결과로 나타나고 있다. 이 결과를 Fig. 8과 함께 생각해 볼때, 물론 mullite나 α-cristobalite, α-Al₂O₃ 및 matrix 등에 대한 정량적인 값을 가지고 논해야 할

것이나 우선 각 광물의 X-선 peak의 크기 변화만을 가지고 본다면 mullite의 생성량이나 α-cristobalite량의 변화는 소성 시편의 압축강도 및 기공율의 변화와 어떤 뚜렷한 경향이 있는 것은 점토의 소결성에 의하여 물리적인 특성이 결정되어 지는 것으로 생각된다.

Fig. 11은 비교적 좋은 결과를 나타내고 있는 시편 즉, Al₂O₃ 40%를 첨가한 Kaolin chamotte 혼합물 30%와 점토 70%의 혼합물을 탄화규소에 25% 첨가, 소성된 시편에 대하여 X-선회절분석한 것이다.

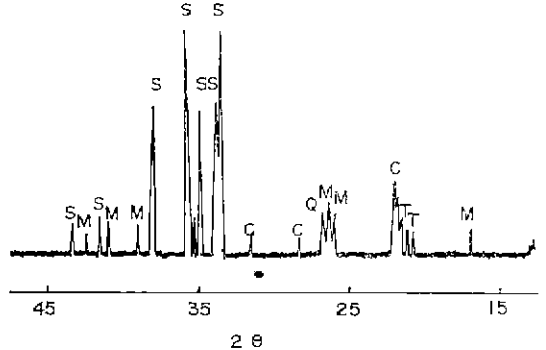


Fig. 11. X-ray diffraction pattern of specimen added 25% of mixed clay [30% (40% Al₂O₃ + 60% Kaolin chamotte) + 70% Kibushi clay] to silicon carbide, fired at 1350°C. (M: Mullite, S: SiC, T: Tridymite, C: Cristobalite, Q: Quartz)

Fig. 11에서 주 피크강도는 골재로 사용한 α-SiC였고 결합재에서 생성되었다고 생각되는 부수광물로서는 mullite와 α-cristobalite 및 tridymite로 되어 있었다. 이는 앞의 결합재의 mullite화 실험 결과와 일치하고 있다.

4. 결 론

탄화규소-점토-Kaolin chamotte계에서 결합재의 소결특성을 소성온도 1350°C에서 연구한 결과는 다음과 같다.

탄화규소의 결합재로서—

- 1) Al₂O₃를 40% 첨가한 혼합점토만의 사용량은 25%일때가 양호 하였다.
- 2) Al₂O₃를 40% 혼합한 Kaolin chamotte의 첨가량이 30%인 혼합점토의 사용량도 25% 일때가 양호 하였다.
- 3) 탄화규소-Kaolin Chamotte-점토계 스결체의 압축강도 및 기공율은 1350°C의 소성온도에서는 주로 점토의 소결성의 영향을 받는다고 생각된다.

참 고 문 헌

- 1) 素木洋一, セラミツク外論(2) p167-168 (1966)
- 2) Hiroshige SUZUKI "Influence of Clay Binders on the Oxidation of Sintered Silicon Carbide Bodies" *yogyo-Kyokai-shi* 67(7) 221-226 (1959)
- 3) Hiroshige SUZUKI "Effects of Impurities on the Oxidation of Silicon-Carbide Powders" *ibid* 67(6) 189-195 (1959)
- 4) Hiroshige SUZUKI "Effects of Bonds in the System $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ on the Oxidation of Silicon-Carbide Bodies." *ibid*, 67(8) 251-257 (1959)
- 5) Ung up Chi "Studies on manufacturing Silicon Carbide Refractory Setter" *J. Korean Cer, Soc.*, 6(2) 100-113 (1969)
- 6) 崔錫珍 "炭化珪素耐火物製造에 關한 研究" 全南大工大 工業技術研究誌 Vol. 11. 1-16 (1975)
- 7) 白龍赫 外 "炭化珪素-Mullite 化 粘土의 燒結에 關한 研究" *ibid*. Vol. 16 115-121 (1979)
- 8) Chong Keum Lee 外 "A Fundamental Study on Synthesis of Mullite" *J. Korean Cer, Soc.*, 10(2) 68-76 (1973)
- 9) Yong-Hyuck Baik "Influence of Mixtures Composed of Fe_2O_3 , MnO_2 , CaF_2 and TiO_2 as Mineralizers on Mullitization" *ibid* 15(1) 9-15 (1978)
- 10) Niino, Yasuei Okumura, Sosuke, "Silicon carbide refractory materials" Japan kokai 76 76, 311 (CICD 4B35/56) 01 Jul. 1976.