

알루미나와 실리케이트 액상간의 반응에 따른 $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 상의 성장 및 용해 거동

박상엽, 백용균*

강릉대학교 재료공학과, 강릉, 210-702

*한국과학기술원 무기재료공학과, 대전, 305-702

Growth and dissolution behaviour of $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ phase by reaction between alumina and silicate liquid phase

Sang Yeup Park and Yeong Kyeun Paek*

Department of Materials Engineering, Kangnung National University, Kangnung 210-702, Korea

** Department of Materials Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
Taejon 305-701, Korea*

요 약 알루미나 고상소결체와 CaMgSiO_4 간의 반응에 따른 반응상들의 성장 및 용해 거동을 1600°C 에서 열처리 시간을 변화하여 고찰하였다. 열처리시 알루미나는 CaMgSiO_4 액상에 용융되어 중간 반응상인 $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 최종 반응상인 MgAl_2O_4 스피넬 형성이 관찰되었다. 중간상인 $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 결정은 성장 모양과 용해 모양이 뚜렷하게 구분되었다.

Abstract The growth and dissolution behaviour of reaction phase was studied during dissolution reaction between sintered alumina and CaMgSiO_4 at 1600°C for various times. The formation of $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, an intermediate reaction phase, and MgAl_2O_4 spinel, the final reaction product were observed during dissolution reaction of alumina into CaMgSiO_4 liquid phase. The growth and dissolution shape of $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, an intermediate phase, was quite different.

1. 서 론

산화성 내화물이 실리케이트 용액과 반응하여 해리되는 것을 용해(dissolution)라 하

며 균일 용해과정과 불균일 용해과정으로 분류한다[1]. 균일 용해과정은 고상이 액상에 녹아서 반응상을 형성하지 않는 것을 의미하며 공용(congruent) 또는 직접 용해과정으로도 알려져 있다. 한편, 불균일 용해과정이란 고상이 액상에 녹아서 한개 이상의 반응상들을 형성하는 경우로 비공용(incongruent) 또는 비간접 용해과정으로 알려져 있으며 반응상을 통한 물질이동은 계면에서의 반응 속도 및 원소의 확산 속도가 용해과정의 속도를 제어한다.

알루미나와 실리케이트 액상간의 불균일 용해반응에 관한 연구는 주로 속도론적인 관점과 반응생성물을 위주로 되어 왔으며 실리케이트 액상의 화학적 조성에 따라 다양한 반응물이 형성된다는 것이 보고되었다[1-6]. Oishi등[2]은 알루미나가 Ca-Al 실리케이트 용액과 반응시 알루미나 표면에서 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 생성됨을 관찰하였으며, Kennedy[5]는 Al_2O_3 및 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 내 화물이 Mg-Ca-Al 실리케이트 용액과 반응시 MgAl_2O_4 와 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 생성됨을 관찰하였다. Sandhage와 Yurek[6]은 알루미나 단결정과 Ca-Mg-Si-Al-O 용액을 이용한 용해 연구에서 알루미나와 용액의 계면에서 MgAl_2O_4 스피넬층이 형성되는 것을 관찰하였다. 이러한 연구들은 주로 알루미나가 용액과 반응하여 생성되는 반응상들의 현상학적인 관찰과 분석에 초점을 맞추고 있으며 용해반응에 다른 반응상들의 성장 또는 용해 모양에 관한 연구는 부족하다.

본 연구에서는 알루미나와 CMS(CaMgSiO_4)간의 용해반응을 열역학적 및 속도론적 관점으로 분석하고 용해반응에서 생성되는 반응상의 성장형상과 용해형상에 대해 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

시편은 일본 Sumitomo chemical 사의 알루미나(A-HPS 40) 분말과 시약급의 MgCO_3 , CaCO_3 , SiO_2 분말을 사용하여 제조하였다. 알루미나 분말의 경우 순도는 99.99% 이상이고 평균 입경은 $0.3 \mu\text{m}$ 으로 소결시 균일한 입자 크기를 얻기 위하여 1,000 ppm MgO를 첨가하였다. 알루미나 고상 소결체를 얻기 위하여 금속 다이에서 형상을 유지할 정도의 작은 압력(0.5 MPa)으로 성형한 후 200 MPa 압력으로 냉간 정수압 성형하였다. 알루미나 소결은 발열체가 MoSi_2 인 수직 튜브로를 이용하여 1600°C , 대기중에서 1시간 행하였다. 소결된 알루미나 소결체의 상대 밀도는 98.8%이고 평균 입경은 $2.5 \mu\text{m}$ 이었다. CMS 분말은 MgCO_3 , CaCO_3 , SiO_2 를 조성에 맞게 첨가하여 1400°C 에서 2시간 반응시킨 후 325번($45 \mu\text{m}$) 체를 사용하여 체 거름을 하였다. X-선 회절 시험 결과, 분말은 CMS 단일상으로 구성되어 있었으며 다른 반응물이나 미반응 MgO, CaO, SiO_2 등은 검출되지 않았다.

용해반응 실험을 위하여 백금 도가니 내에 알루미나 소결체(2.2 g)를 2.0 g의 CMS 분말에 묻은 후 1600°C 대기중에서 시간을 변화시켜 열처리하였다. 열처리후 시편은 pusher를 사용하여 열처리 온도에서 상온까지 8분에 걸쳐 냉각후 수냉하였다. 냉각 속도를 빠르게 한 이유는 열처리 온도에서의 미세구조를 보존하기 위한 것이다. 열처리 시편은 SiC 및 다이아몬드 분말을 사용하여 $1/4 \mu\text{m}$ 까지 미세 연마하였다. 각 연마 단계별로 초음파 세척기에서 세척하여 연마시 불순물이 시편에 부착되는 것을 방지하였다.

연마된 시편을 45% H_3PO_4 용액에서 2초간 에칭하여 광학현미경 및 전자 주사현미경

을 통해 미세구조를 관찰하였으며, 조성 분석을 위해 25 keV에서 EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용해반응에 따른 상들의 화학조성 분석

알루미나와 CMS와의 반응시 CMS는 열처리 온도에서 액상을 형성하여 알루미나의 입계를 통해 30분내에 용침되었다. 이처럼 용침 속도가 빠른 것은 액상의 점도가 낮고 ($35\text{CaO} \cdot 15\text{MgO} \cdot 15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{SiO}_2$ 경우 1500°C 에서 2.5 poise) 알루미나와 액상간의 wetting 각도가 0° 에 근접한 것에 기인한다[7].

Fig. 1은 알루미나와 CMS를 1600°C 에서 5.5시간 열처리시 미세구조이다. 미세구조는 용해되지 않은 알루미나와 plate 형태의 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, 및 MgAl_2O_4 스피넬로 구성되어 있다. 이처럼 미용해된 알루미나가 존재하는 이유는 알루미나의 용해가 액상의 부피와 조성에 의존하기 때문이다. EDS 분석 결과

MgAl_2O_4 의 조성은 22.7 wt% MgO-77.2 wt% Al_2O_3 -0.1 wt% CaO로 표준조성 MgAl_2O_4 (28.0 wt% MgO -72.0 wt% Al_2O_3)에 근접하였고, plate 형태의 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 조성은 5.9 wt% CaO -91.5 wt% Al_2O_3 -2.0% SiO_2 -0.6 wt% MgO로 표준조성 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (8.4 wt% CaO % -99.4 wt% Al_2O_3)에 근접하였다. 그림상의 plate 형태의 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 입자 내부에 화살표로 표시된 부분은 EDS 분석 결과 미용해된 알루미나가 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 입자의 빠른 입성장으로 인하여 알루미나 내부에 포획된 것으로 99.7 wt% Al_2O_3 -0.2 wt% MgO-0.1 wt% CaO 조성을 지니고 있었다. 한편 유리 기지상내 미용해된 알루미나는 0.6 wt% MgO를 포함하고 있었으며, 이처럼 첨가된 MgO(0.1 wt%)에 비해 높게 나오는 것은 알루미나 주위의 액상 필름으로 인한 것으로 생각된다. 한편, 액상의 조성을 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 입자 사이와 MgAl_2O_4 입자 사이에서 EDS로 측정된 결과 액상 조성 차이는 크지 않았으며 (1-2)Mg-(38-43)Al-(25-34)Si-(25-35)Ca (wt%) 범위였다. 액상 조성이 초기 CMS 조성에 비해 Mg가 감소된 이유는 액상중의 Mg가 스피넬을 형성하는데 상당량 소모되었기 때문으로 판단되며, 이에 비해 Ca는 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 형성하는데 소모되므로 Mg에 비해 액상중에 다량 존재하는 것으로 판단된다.

3.2. 용해반응에 대한 열역학적 고찰

알루미나가 CMS 액상과 접촉시에 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 MgAl_2O_4 가 반응상으로 형성되는 용해과정에 대한 반응상들의 안정도를 열역학적 함수인 자유에너지 변화(ΔG_i)와 열역학적 활동도(a_i)를 사용하여 고찰하였다.

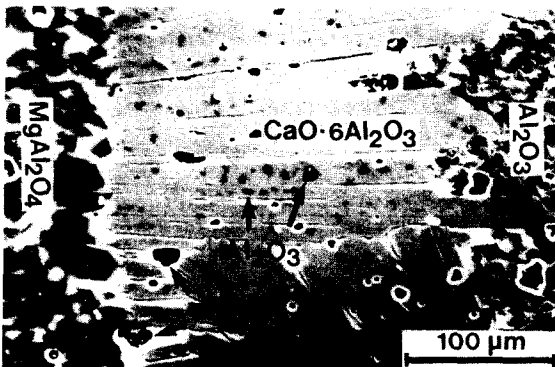
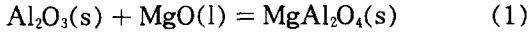


Fig. 1. SEM micrograph showing MgAl_2O_4 and $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_6) grains during the dissolution of Al_2O_3 in a CaMgSiO_4 melt. Specimen annealed at 1600°C for 5.5 h in air.

3.2.1. MgAl₂O₄의 생성

Al₂O₃는 액상중의 MgO와 반응하여 MgAl₂O₄를 형성하며 이때의 반응식은 다음과 같다.



윗 반응에서의 표준 자유에너지 변화(ΔG_1°)는 다음식으로 표시된다.

$$\Delta G_1^\circ = G_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}^\circ - G_{\text{MgO}}^\circ - G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ \quad (2)$$

식 (1)에서 생성물과 반응물간에 열역학적 평형이 유지된다고 가정하면 열역학적 활동도와 표준 자유에너지와의 관계는 다음식으로 표시된다[6].

$$\Delta G_1^\circ = -RT \ln \{a_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} / (a_{\text{MgO}} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3})\} \quad (3)$$

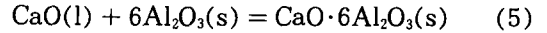
온도범위 1700 K와 1900 K에서의 Al₂O₃와 MgO간의 반응에 따른 ΔG_1° 는 다음과 같다.

$$\Delta G_1^\circ = -16400 - 15.4 T \quad (4)$$

온도 1600°C에서의 ΔG_1° 은 -45244 J/mol 이 됨으로 식 (3)에서 고상으로 존재하는 MgAl₂O₄와 Al₂O₃의 활동도를 1로 가정하여 MgO의 활동도를 구하면 0.055가 되며, 이 값은 Al₂O₃에서 MgAl₂O₄를 형성하기 위한 MgO의 최소 활동도 값으로 볼 수 있다.

3.2.2. CaO·6Al₂O₃의 생성

CaO·6Al₂O₃는 Al₂O₃와 CMS 유리상 간의 CaO간의 반응에 의해 형성되며 반응식은 다음과 같다.



윗 반응에서 표준 자유에너지 변화(ΔG_2°)는 다음식과 같다.

$$\Delta G_2^\circ = G_{\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ - G_{\text{CaO}}^\circ - 6G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^\circ \quad (6)$$

식 (5)에서 생성물과 반응물간에 열역학적 평형이 유지된다고 가정하면 열역학적 활동도와 표준 자유에너지와의 관계는 다음식으로 표시된다.

$$\Delta G_2^\circ = -RT \ln \{a_{\text{CaO}} / a_{\text{CaO}} \cdot (a_{\text{Al}_2\text{O}_3})^6\} \quad (7)$$

온도범위 800 K와 1900 K에서의 CaO와 6Al₂O₃간의 반응에 따른 ΔG_2° 는 다음과 같다 [8].

$$\Delta G_2^\circ = -22200 - 35.7 T \quad (8)$$

온도 1600°C에서의 ΔG_2° 는 -89066 J/mol이 되고 식 (7)에서 고상으로 존재하는 CaO·6Al₂O₃와 Al₂O₃의 활동도를 1로 가정하여 CaO의 활동도를 구하면 0.04가 된다. 이 값은 Al₂O₃에서 CaO·6Al₂O₃를 형성하기 위한 CaO의 최소 활동도 값으로 볼 수 있다.

3.3. 용해반응에 대한 속도론적 고찰

알루미나가 CMS 용액과 반응시 용융반응은 다음의 세가지 부분적인 과정들인, 1) 상경계로의 이온들의 확산, 2) 상경계에서 이온과의 반응, 3) 생성물이 상경계로부터의 벗어남으로 나눌 수 있다. 이 중에서 이온들의 확산 속도가 용해반응을 지배하는 것으로 알려져 있으며, CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 계의 1400°C 이상에서 추적자 확산 실험 결과 확

산계수는 $D_o > D_{Mg} > D_{Ca} > D_{Al} > D_{Si}$ 순으로 보고되어 있다[9]. 따라서 본 용해반응에 있어서는 실리케이트 용액내에서 Mg 이온과 Ca 이온의 확산계수 차이가 반응상인 MgAl₂O₄와 CaO·6Al₂O₃의 생성을 결정하는데 지배적인 역할을 할 것으로 판단된다.

용해반응 초기 상태에서는 알루미나가 CMS 용액과 반응하여 MgAl₂O₄ 상을 생성하며 이를 Fig. 2에 나타내었다. 이 결과는 Mg 이온의 크기가 Ca 이온 크기에 비해 작아서 Mg 이온의 확산 속도가 Ca 이온의 확산 속도에 비해 빠른 것과 CMS 용액내 높은 Mg 이온 농도에 기인하는 것으로 판단된다. Sandhage와 Yurek[6]은 알루미나와 5 wt% MgO를 함유한 CaO·MgO·Al₂O₃·SiO₂ 용액과의 용해 실험에서 알루미나 표면 위에 MgAl₂O₄가 생성되는 것을 관찰하였는데, 본 실험에서의 CMS 용액내 MgO의 농도는 21.39 wt%로 높으므로 MgAl₂O₄의 생성이 용이한 것을 알 수 있다.

Fig. 3 (a)-(c)는 알루미나와 CMS와의 용해 실험에서 열처리 시간에 따른 미세구조 변화를 나타낸 것으로 8시간 열처리시까지

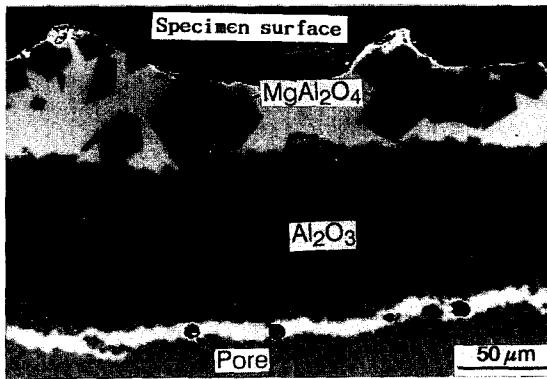


Fig. 2. SEM micrograph showing MgAl₂O₄ grains formed at early dissolution stage of Al₂O₃ in a CaMgSiO₄ melt. Specimen annealed at 1600°C for 0 h in air.

으로 판단되며, 대부분의 이방성이 큰 육방정계 결정 구조를 지닌 결정이 성장시에 액상으로 인해 비정상적인 성장 거동을 보이는

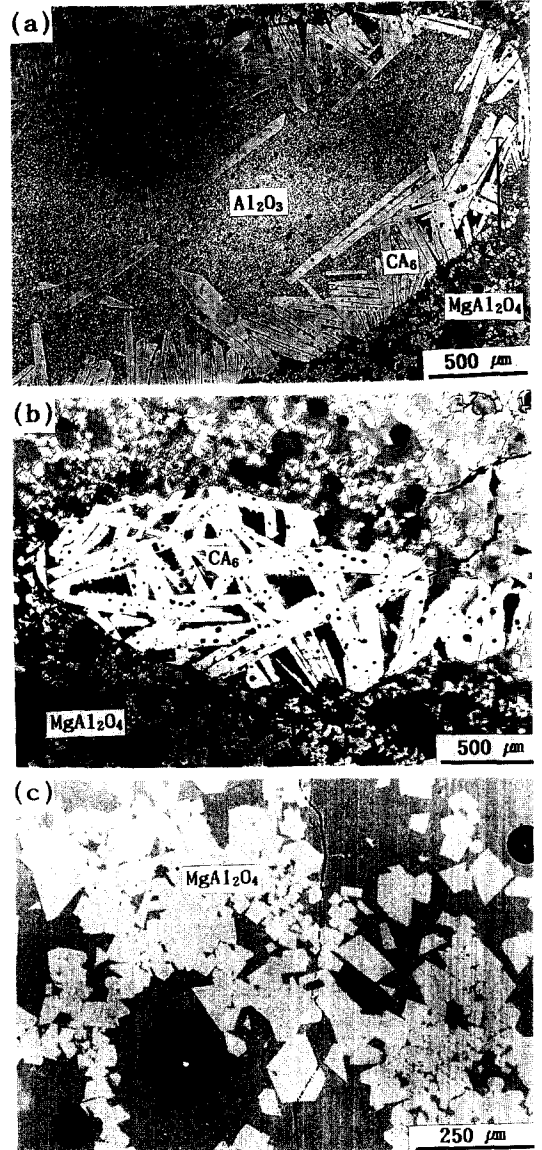


Fig. 3. Optical micrographs showing the evolution of microstructure during the dissolution of Al₂O₃ in a CaMgSiO₄ melt. Specimens annealed at 1600°C for (a) 4 h, (b) 8 h and (c) 13 h.

알루미나는 $MgAl_2O_4$ 와 $CaO \cdot 6Al_2O_3$ 상으로 변태되며 13시간 열처리시 $MgAl_2O_4$ 상으로 완전히 변태된 것을 나타낸다.

$MgAl_2O_4$ 의 생성은 CMS 용액내 Mg의 농도를 고갈시키므로 Al_2O_3 주위에서는 상대적으로 CaO의 농도가 증가되어 $CaO \cdot 6Al_2O_3$ 가 생성되기 용이한 조건으로 된다. Oishi등[2]은 CaO가 풍부한 용액 조성에서 알루미나의 1600°C 용해 실험을 통해 $CaO \cdot 6Al_2O_3$ 상의 생성을 관찰하였으며 상평형도 상에서의 냉각 경로를 통해 이를 입증하였다. 그러나, Sandhage와 Yurek[6]은 본 실험의 용해 조건과 유사한 $35CaO \cdot 5MgO \cdot 20Al_2O_3 \cdot 40SiO_2$ 용액에서 $CaO \cdot 6Al_2O_3$ 의 생성을 관찰하지 못하였는데, 이는 용해 실험시 용액을 알루미나 봉으로 저어주어 용액내 Mg 이온의 조성이 균일하게 유지되었기 때문인 것으로 판단된다.

생성된 $MgAl_2O_4$ 는 열처리 시간 증가에 따라 성장되고 있으며, $CaO \cdot 6Al_2O_3$ 상은 시편의 중심 부근인 미용융된 알루미나를 향해 연속적으로 성장하고 있다(Fig. 3 (a)). $CaO \cdot 6Al_2O_3$ 의 입자 크기는 4시간 열처리시 약 300 μm 으로 $MgAl_2O_4$ 에 비해 성장 속도가 빠른 것을 알 수 있다. 이처럼 $CaO \cdot 6Al_2O_3$ 의 성장 속도가 빠른 것은 결정 구조가 육방정으로 되어 이방성 결정 성장을 하기 때문 것과 유사한 성장 기구를 나타내는 것으로 판단된다[10]. $CaO \cdot 6Al_2O_3$ 의 성장은 알루미나가 모두 용융되는 8시간 열처리 조건에서 끝나게 되며(Fig. 3 (b)), 이후로는 성장된 $CaO \cdot 6Al_2O_3$ 결정간의 상호 충돌과 용액내로의 용해반응으로 인하여 최종적으로는 $MgAl_2O_4$ 와 용액만이 존재하는 미세구조를 나타내게 된다(Fig. 3 (C)).

3.4. $CaO \cdot 6Al_2O_3$ 결정의 성장 모양과 용해 모양

$CaO \cdot 6Al_2O_3$ 의 결정의 크기는 8시간 열처리 시간까지 열처리 시간 변화에 따라 변동 없이 대략 300 μm 을 유지하고 있는데, 이는 $CaO \cdot 6Al_2O_3$ 의 성장과 용해가 동시에 발생되기 때문으로 판단된다. Fig. 4 (a), (b)에 $CaO \cdot 6Al_2O_3$ 의 성장 모양과 용해 모양을 나타내었다. $CaO \cdot 6Al_2O_3$ 의 성장은 알루미나 방향으로 일어나고 있으며 각진 모양을 하고 있는 반면, $CaO \cdot 6Al_2O_3$ 의 용해는 $MgAl_2O_4$

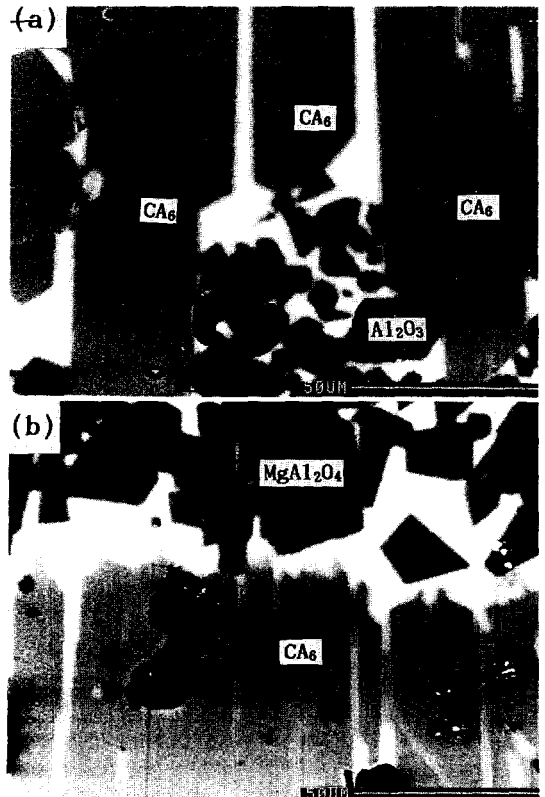


Fig. 4. SEM micrographs showing (a) faceted growing front of CA_6 grains toward Al_2O_3 and (b) irregular dissolving front of CA_6 toward $MgAl_2O_4$. Specimen annealed at 1600 °C for 5.5 h in air.

방향으로 일어나고 있으며 매우 불규칙한 모양을 하고 있다. 이방성의 차이로 인하여 각진 모양을 지닌 결정에서 성장면은 singular 계면을 지니기 때문에 계면에서의 kink 밀도 또는 전위 등과 같은 결함의 농도에 의존하여 결정 성장 속도가 결정된다. 이러한 경우 결정 성장 기구는 2차원적 핵생성 및 성장 또는 나선 전위 성장을 하게되며, 계면에서의 반응 속도가 성장 속도를 지배하게 된다 [11].

Wagner[12]는 동일한 구동력하에서의 성장 속도가 용해 속도에 비해 크다는 것을 계면에서의 용질의 평형 농도와 과포화 농도의 차이로 설명하였으며, 이는 액상 소결시 LSW 이론인 평균 입자경을 기준으로한 임계 입자 반경을 근거로 하여 얻어진 결론이다. 한편, singular 계면 반응에 의한 결정 성장과 용해과정에서는 성장시에는 에너지 장벽이 존재하고 용해시에는 에너지 장벽이 존재하지 않으므로 성장보다 용해가 빠르다는 보고도 있다[13]. 그러나, 본 실험에서 관찰된 CaO·6Al₂O₃ 결정의 성장 속도와 용해 속도를 비교한다면 Fig. 3 (b)에서 나타난 것과 같이 용해 속도 보다는 성장 속도가 빠른 것을 알 수 있다.

CaO·6Al₂O₃ 결정의 성장 모양과 용해 모양은 하나의 결정에서 뚜렷하게 구분되어 성장형은 방향성을 지닌 각진 모양으로 용해 모양은 매우 불규칙한 형태를 나타내고 있다. Frank[14]에 따르면 각진 모양을 지닌 결정면이 용해시 방향성을 유지하는 다면체 형태로 유지되지 않는다고 예측하였다. 즉, 결정의 용해 모양은 각진 모양을 벗어난 불규칙한 모양을 지닐수 있다는 것을 의미하며, 본 실험에서 관찰된 CaO·6Al₂O₃ 결정의 용해 모양은 용해에 수반되는 화학적 구동력 하에서 불규칙한 모양을 보이게 되어 Frank

가 예측한 이론에 부합된다.

4. 결 론

알루미나와 CMS 용액과의 용해 실험은 중간 반응상으로 MgAl₂O₄와 CaO·6Al₂O₃가 생성되었으며 최종 반응상은 MgAl₂O₄로 되는 비공용 용해 과정을 나타내었다. 용해 반응시 중간 반응물로 생성된 CaO·6Al₂O₃는 미용용된 Al₂O₃ 방향으로 성장하는 동시에 최종 반응 생성물인 MgAl₂O₄ 방향으로 용해되는 것이 관찰되었다. CaO·6Al₂O₃ 결정의 성장면은 각진 모양을 지녔으며 용해되는 결정면의 모양은 불규칙하게 되어 Frank가 이론적으로 예측한 용해 모양을 나타내었다.

참 고 문 헌

- [1] A. Cooper Jr. and W.D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 37.
- [2] Y. Oishi, A.R. Cooper Jr. and W.D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc. 48 (1965) 88.
- [3] B.N. Samaddar, W.D. Kingery and A. R. Cooper Jr., J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 249.
- [4] J.L. Bates, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) C-55.
- [5] C.R. Kennedy, Ceram. Eng. Sci. Proc. 2 (1981) 1156.
- [6] K.H. Sandhage and G.J. Yurek, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) 478.
- [7] J.S. Machin, T.B. Gees and D.L. Hanna, J. Am. Ceram. Soc. 35 (1952) 322.
- [8] B. Hallstedt, J. Am. Ceram. Soc. 73

- (1990) 15.
- [9] E.F. Osborn et al., Trans. Met. Soc. AIME 200 (1954) 33.
- [10] C. Kooy, Sci. of Ceramics 1 (1962) 21.
- [11] D.D. Lee, S.J.L. Kang and D.N. Yoon, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) 803.
- [12] C. Wagner, Z. Electrochem. 65 (1961) 581.
- [13] J.P. Hirth and G.M. Pound, Progress in Material Science Vol. 11 (1963) 87.
- [14] F.C. Frank, Z. Phys. Chem. Neue Folge 77 (1972) 84.