

산화물 및 비산화물 Microfiller의 첨가가 저시멘트 알루미나 캐스타블의 특성에 미치는 영향

이승재 · 이상완*

원전연료(주) 기술연구소

*포항제철 기술연구소

(1995년 5월 19일 접수)

Influence of Various Oxide and Nonoxide Microfillers on the Thermomechanical Properties of Alumina Based Low-Cement-Castables

Seung-Jae Lee and Sang-Wan Lee*

Korea Nuclear Fuel Co. Ltd. R & D Center

*Technical Research Lab., POSCO

(Received May 19, 1995)

요 약

Al₂O₃를 주성분으로 하는 Low-Cement-Castable(LCC)에 활성 알루미나, ZrO₂, Al₂TiO₅, ALON(5AlN·9Al₂O₃), Si₃N₄ 및 SiC등의 다양한 산화물 및 비산화물 계통의 첨가제를 microfiller로 사용하였다. 각 캐스타블의 고온 특성(열간강도, 하중연화거동)과 광물상 등을 관찰하였으며, 그밖에 내열충격성 및 내부식성 시험도 수행되어졌다. 위의 결과를 토대로 microfiller 각각의 특성이 LCC의 전반적 특성에 미치는 영향을 알아보고 나타난 특성들을 기존 비정질 실리카("Microsilica")함유 LCC와 비교하였다. 활성 알루미나, ZrO₂ 및 ALON(5AlN·9Al₂O₃) 함유 LCC는 비정질 실리카 함유 시편과 비교하여 1000°C 이상에서의 열간강도(HMOR)가 월등히 높았으며, 하중연화거동(softening behaviour under load) 및 내열충격성도 우수하였다. Al₂TiO₅를 microfiller로 5% 함유한 캐스타블은 용융 알루미늄에 전혀 부식되지 않았다.

ABSTRACT

Several oxide (ZrO₂, Al₂TiO₅, reactive Al₂O₃) and nonoxide (SiC, Si₃N₄, "ALON" (5AlN·9Al₂O₃)) additives were used as a microfiller for alumina based LCC (Low-Cement-Castable). High temperature properties (HMOR, softening under load) and the phase changes of developed LCC on various sintering temperatures were examined. In addition, thermal shock test and corrosion test were accomplished. Based on these data the effects of each microfiller on the properties of LCC were established comparing to those of the commercial LCC with amorphous silica as a microfiller. The castables, containing reactive alumina, ZrO₂ and "ALON" (5AlN·9Al₂O₃) as a first portion, exhibited considerably higher HMOR-values over 1000°C, better creep behaviour, and thermal shock resistance than those of castables with amorphous silica. The LCC with 5% Al₂TiO₅ showed no corrosion against molten aluminum.

Key words: Low cement castable, Alumina, Microfiller, Thermomechanical properties

1. 서 론

많은 산화물과 비산화물(carbide, nitride)은 정확한 입자크기를 선택하고 물과의 반응성을 조절하면 저시멘트 캐스타블(Low Cement Castable, LCC) 및 초저시멘트 캐스타블(Ultra Low Cement Castable, ULCC)의 micro-

filler로서 사용되어 질 수 있다¹⁾ 현재까지 일반적으로 널리 보급되어지고 있는 microfiller로는 초미분 실리카, 알루미나, 공해문제로 인해 부분적으로만 사용되는 산화크롬분말 정도이다. 한편 Banerjee²⁾는 알루미늄을 골재로 한 LCC에 Al₂TiO₅, ZrSiO₄, SiC, Si₃N₄, TiB₂ 및 ZrB₂ 등을 첨가하였을 때 특성이 향상됨을 보고하였다.

Table 1. Chemical Compositions of Raw Materials

Composition (wt.-%)	5AlN·9Al ₂ O ₃	SiC	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	ZrO ₂	Remarks
Aluminum oxynitride	99.50	—	—	0.05	0.03	—	0.35	—	—	—	N=6.00
Aluminum titanate	—	—	53.80	7.90	0.20	0.05	0.20	2.10	32.75	3.00	
Zirconium oxide	—	—	0.07	0.18	0.06	0.09	—	3.13	0.19	96.93 (+HfO ₂)	
Amorphous silica	—	—	0.21	99.00	0.10	0.20	0.12	0.12	<0.01	—	
Reactive alumina	—	—	99.50	0.03	0.04	0.03	0.20	0.20	—	—	
Tabular alumina	—	—	99.50	0.06	0.05	—	0.20	—	—	—	
Alumina cement	—	—	80~81	0.10	—	18~19	—	—	—	—	
Silicon carbide	—	93.50	—	2.90	—	0.08	C=29.75				
Silicon nitride	N=37.51, O=0.92										

본 연구에서는 점점 다양해 가는 산업용 소재에 대한 요구에 따른 적합한 소재의 개발 및 적용에 그 목적을 두고, 구조 요업재료 분야에서 여러가지 뛰어난 물성으로 관심을 끌고 있는 산화물(Al₂TiO₅, ZrO₂, reactive Al₂O₃)과 SiC, Si₃N₄ 및 "ALON"(5AlN·9Al₂O₃)의 LCC의 microfiller로서의 적합성 여부를 분석하였다. 또한 전반적인 물리적 특성 및 열간격임강도, 열충격시험, 침식시험등을 통해 개발된 LCC와 기존 Microsilica 함유 LCC에 대한 특성을 비교하였다.

2. 실험방법

2.1. 사용원료

주골재 및 결합재료는 소결알루미나와 고알루미나 시멘트("Secar 80"/Lafarge Fondu International, France)가 사용되어졌고, 미분(45 μm 이하)으로는 상용의 비정질 실리카("Microsilica"/ELKEM, Norway) 및 활성 알루미나("A17"/Alcoa, USA) 외에 Al₂TiO₅("ATM3"/Dynamit Nobel, Germany), ZrO₂("PSM"/Huels Troisdorf AG, Germany), 5AlN·9Al₂O₃("ALON"/RUMICO FEUERFEST BAUSTOFFE GmbH, Germany), SiC 및 Si₃N₄가 사용되었으며, 각각의 주요 화학성분은 Table 1과 같다.

2.2. 시편제조

시험에 사용된 캐스타블 시편은 26.PRE(The European Federation of Refractories Producers)-Recommendation, Part 1에 따라 제조하였으며, 각 단계의 세부실험조건은 다음과 같다.

2.2.1. 혼련

Table 2. Batch Compositions of Castables (Part)

Component \ Castables	S, A, AT, Z, AN, SC, SN
Tab. Alumina (<6 mm)	88
Alumina-Cement	7
Microfiller #	5
Deflocculent	0.05
Water*	4.3~6.0

(#): S=Amorphous Silica, A=reactive Al₂O₃, AT=Al₂TiO₅, Z=ZrO₂, AN=AlN·9Al₂O₃, SC=SiC, SN=Si₃N₄

(*): The amount of mixing water is based on the solids.

Table 2의 조합과 같이 평량한 원료 중 먼저 미분(45 μm 이하)만을 3분 정도 혼합한 후 주골재와 함께 다시 3분동안 진식혼합하였다. 다음 적당한 양의 수분을 결정하고 총수분량의 2/3 정도로 2.5분 동안 습식으로 혼합한 후 다시 나머지 물을 첨가하여 2.5분 동안 혼합하였다.

2.2.2. 성형

혼련된 시료를 4분간 진동성형하여 시편을 제조하였다.

2.2.3. 양생, 건조, 소성

성형된 시편은 20℃로 일정하게 고정된 항온습습조(상대습도 95%)에서 24시간 양생하고, 탈형한 후 다시 같은 조건에서 24시간동안 양생하고 이 시편을 110℃에서 24시간 건조시켰다. 소성후 물성 변화를 관찰하기 위한 시편은 각 소성온도에서 12시간 유지하여 제조하였다. 소성시 승온속도는 28.PRE-Recommendation에

Table 3. Batch Compositions of Pastes for XRD

Component \ Paste	AT	Z	AN	SC	SN
Tab. Alumina (<45 μm)	52	52	52	52	52
CA-Cement	28	28	28	28	28
Al ₂ TiO ₅	20				
ZrO ₂		20			
5AlN·9Al ₂ O ₃			20		
SiC				20	
Si ₃ N ₄					20

의거하여 아래와 같이 조절되었다.

1200℃까지 : 5℃/min
 1200℃ 이상 : 2℃/min

2.3. 측정 및 분석

2.3.1. 광물 상 분석

첨가한 미분의 알루미늄 미분 및 알루미늄 시멘트와의 반응들을 통한 상변화를 파악하기 위하여 Table 2 중 미분(45 μm 이하)에 해당하는 성분만으로 paste 형태의 시편을 제조하여 XRD로 각 소결온도에 따른 광물성분 변화를 측정하였다. 각 시편의 성분을 Table 3에 나타내었다.

2.3.2. 열간강도(Hot bending strength) 및 하중연화저동(Softning behaviour under load) 측정

열간강도 및 하중연화저동 측정을 위해 각각 육면체 (25×25×125 mm) 및 원통형(외경 : 50 mm, 내경 : 12.5 mm, 높이 : 50 mm)의 시편을 제작하였으며(Table 2의 조성 참조), 제작된 시편은 열간강도의 경우 각 시험온도에서 12시간, 하중연화시험에서는 1500℃에서 12시간 미리 소성한 후 PRE-Recommendation III 25(PRE/R18) 78 및 German norm DIN 51053, Sheet 1에 의해 실험을 수행하였다.

2.3.3. 용융 알루미늄에 대한 내침식성 측정

Table 2의 조성을 갖는 LCC 시편들 및 비정질 실리카, 또는 활성 알루미늄을 함유하는 LCC의 용융알루미늄에 대한 내침식성을 측정하기 위하여 도가니법(DIN 51069, part 2)에 의한 침식 시험을 수행하였다 시험하고자 하는 LCC로 사각 실린더 형태(60×60×67 mm, 구멍높이 : 40 mm, 구멍지름 : 30 mm)의 시편을 성형한

후, 이를 1000℃에서 12시간 소성하여 도가니를 제조하였으며 이 도가니 구멍속에 고순도 알루미늄(Al 99.99)을 채워 넣었다. 실험은 950℃에서 150시간 동안 아르곤 분위기에서 수행하였다.

2.3.4. 내열 충격시험(Thermal shock resistance)

DIN 51062(part 1)과 ASTM C 1100-88에 따라 내열 충격시험을 행하였다. Table 2의 조성에 따라 제작된 25×25×67 mm 크기의 시편을 각각 1000℃ 및 1400℃에서 12시간 동안 소성하였다. 각 시편들은 950℃의 노내에 15분동안 유지시킨 후 꺼내어 물에 3분 동안 급냉시키고 매회 균열 형성 및 전파등을 육안으로 관찰하였으며, 매 2회 급냉마다 sonic flow time과 sonic velocity를 계산하였다. 매회 측정을 마친 시편은 110℃에서 약 30분 가량 건조시킨 후 다시 950℃로 유지된 노에 넣어 위와 같은 과정을 30회 반복하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미세성분의 상변화

소성온도에 따른 상변화 관찰 결과를 Table 4~8에 나타내었다

시편 SC에서는 미세분 SiC가 1000℃부터 산화하기 시작하며, 산화생성물 SiO₂는 cristobalite 형태로 존재하거나 시멘트 성분과 반응하여 일부 CaO-Al₂O₃-SiO₂계 저융물(공융점 : 1170℃)을 형성한다. 1300℃부터는 SiC의 산화가 두드러지면서 CaO-Al₂O₃-SiO₂계 저융점물질의 양이 증가함과 동시에 cristobalite와 소결알루미늄의 반응에 의해 mullite가 생성된다(Table 4). 시편 SN에서도 Si₃N₄의 산화가 800℃에서 시작하여 1200℃에서 급격히 증가함으로써 CaO-Al₂O₃-SiO₂계 저융점물질의 생성을 초래한다. Mullite 형성은 시편 SC 경우와 같이 1300℃ 부근에서 일어나기 시작한다(Table 5).

5AlN·9Al₂O₃ 첨가 paste(AN)의 경우 aluminium oxynitride(γ-ALON)가 1000~1200℃의 온도범위에서 완전히 α-Al₂O₃로 산화되며, calciumaluminates는 CA→CA₂→CA_n와 같이 변화한다(Table 6).

Al₂TiO₅ 첨가 paste(AT) 중 aluminium titanate는 1000~1200℃ 사이에서 분해되며 1300℃에서는 완전히 α-Al₂O₃와 Rutil(TiO₂)로 분해된다. Al₂TiO₅의 분해로 인해 생성된 Al₂O₃는 1300℃ 이상에서 시멘트 중의 CA₂ 성분과 반응하여 CA_n를 형성한다(Table 7).

ZrO₂ 성분 첨가 paste(Z)에서는 1000℃ 부근에서 미분인 ZrO₂의 안정화를 위해 첨가된 MgO 성분이 Al₂O₃와 반응하여 spinel상이 형성되기 시작한다. 이와같은

Table 4. Reaction Products in the Paste SC

Temperature (°C)	α -A	β -A	α -SC	M	S	CA ₂ S	CA	CA ₂	C ₁₂ A ₇	CA ₆
800	sv	w	sv	—	—	—	w	sw	w	—
1000	sv	sw	v	—	s	sw	w	w	sw	—
1200	sv	—	v	—	w	w	—	sw	—	—
1300	v	—	w	v	w	m	—	—	—	s
1400	v	—	s	sv	w	v	—	—	—	s

Table 5. Reaction Products in the Paste SN

Temperature (°C)	α -A	β -A	α -SN	M	S	Si	CA ₂ S	CA	CA ₂	C ₁₂ A ₇	CA ₆
800	sv	w	m	w	s	sw	sw	w	w	w	—
1000	sv	sw	w	w	m	sw	w	w	w	sw	—
1200	sv	—	sw	sw	v	—	m	—	sw	—	—
1300	v	—	s	s	w	—	v	—	—	—	s
1400	v	—	—	s	w	—	v	—	—	—	s

Table 6. Reaction Products in the Paste AN

Temperature (°C)	α -A	β -A	AN	CA	CA ₂	C ₁₂ A ₇	CA ₆
800	sv	w	v	w	sw	w	—
1000	sv	w	m	w	w	sw	—
1200	sv	w	s	s	v	—	—
1300	sv	w	—	—	v	—	m
1400	sv	w	—	—	w	—	sv

Table 7. Reaction Products in the Paste AT

Temperature (°C)	α -A	β -A	α -AT	β -AT	T	CA	CA ₂	C ₁₂ A ₇	CA ₆
800	sv	w	m	v	sw	w	w	sw	—
1000	sv	w	w	m	sw	sw	w	s	—
1200	sv	sw	—	s	w	—	w	—	w
1300	sv	—	—	—	v	—	sw	—	m
1400	sv	—	—	—	v	—	—	—	v

Table 8. Reaction Products in the Paste Z

Temperature (°C)	α -A	β -A	Z _c	Z _m	Z _t	MA	CA	CA ₂	C ₁₂ A ₇	CA ₆
800	sv	w	sv	v	w	—	w	w	w	—
1000	sv	w	w	sv	m	sw	—	w	—	—
1200	sv	w	sw	sv	v	sw	—	m	—	w
1300	sv	w	—	sv	—	s	—	w	—	v
1400	v	w	—	sv	—	—	—	sw	—	v

Abbreviation:

A=Al₂O₃, C=CaO, α -A= α -Al₂O₃, β -A= β -Al₂O₃ (Na₂O·5Al₂O₃), AN=5AlN·9Al₂O₃, T=rutile (TiO₂), α -AT= α -Al₂TiO₅, β -AT= β -Al₂TiO₅, Z_c=cubic ZrO₂, Z_m=monoclinic ZrO₂, Z_t=tetragonal ZrO₂, MA=spinel (MgAl₂O₄), α -SC= α -SiC, β -SN= β -Si₃N₄, α -SN= α -Si₃N₄, M=mullite (3Al₂O₃·2SiO₂), S=SiO₂, Si=silicon, CA₂S=anorthite (CaO·Al₂O₃·2SiO₂)

Indication for the reflex intensity:

sv=very strong, v=strong, m=middle, w=weak, sw=very weak, s=trace

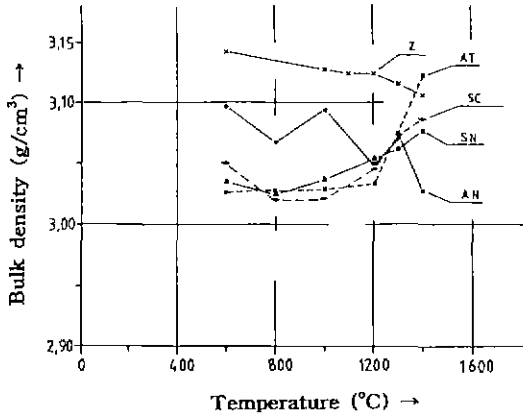


Fig. 1. Bulk density of the alumina based LCC Z, AT, SC, SN and AN.

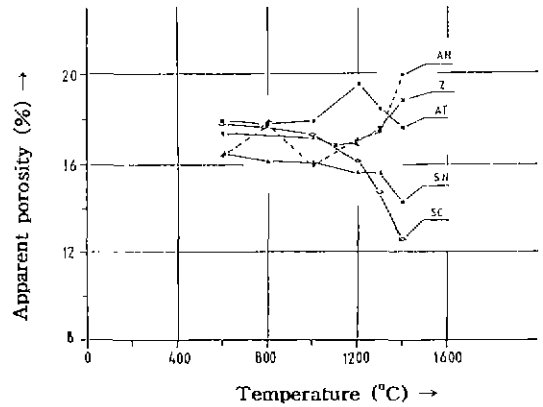


Fig. 2. Apparent porosity of the alumina based LCC Z, AT, SC, SN and AN.

MgO의 상실로 인해 ZrO_2 는 더 이상 안정하지 못하여 단사정 및 정방형 형태로 전이된다. 이후 1300°C 이상의 온도에서는 전량 단사정 형태로 존재한다(Table 8).

3.2. 밀도, 기공율 및 탄성을

밀도, 기공율 및 탄성을 실험 결과들을 Fig. 1~3에 나타내었다.

SiC , Si_3N_4 및 Al_2TiO_5 를 함유하는 캐스타블의 밀도는 비정질 실리카를 함유한 기존 캐스타블(3.03~3.10 g/cm³)²⁾과 거의 동등하였다(Fig. 1). SiC , Si_3N_4 및 Al_2TiO_5 첨가 캐스타블은 소결 과정 중에 생성되는 액상에 의해 1200~1500°C에서 밀도가 크게 증가됨을 볼 수 있었다.

ZrO_2 첨가 시편은 다른 시편들에 비해 상대적으로 높은 밀도를 보이며, 온도 상승에 따른 밀도 변화가 거의 없었다. ALON 캐스타블은 1300°C부터 밀도가 급격히 저하하는데, 이는 이 온도에서부터 ALON이 N_2 방출을 통한 분해를 시작하며 이에 따라 미세조직이 취약화되기 때문으로 생각된다.

또한 실험된 캐스타블들은 전 온도 구간에서 S(비정질 실리카 첨가 표준 시편, 12~15%)³⁾보다 높은 기공율을 보였다(Fig. 2). 이는 본 시험에 사용된 미세성분들이 비정질 실리카에 비해 입도가 크고 형태도 불규칙하므로 혼련 필요 수분량이 많고 또한 충전성도 떨어지기 때문으로 생각된다. Si_3N_4 , SiC 및 Al_2TiO_5 함유 캐스타블에서는 1200°C부터 기공율이 급격히 감소하는데, 이것은 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 계 및 aluminum titanate 계의 액상 생성에 의해 기공 중 일부가 채워지기 때문으로 사료된다.

실험시편들의 탄성율은 S(80~100 kN/mm²)³⁾보다 낮

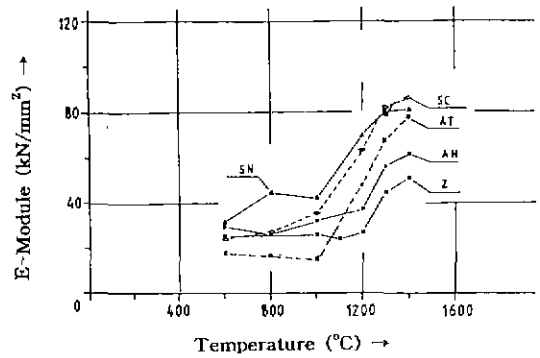


Fig. 3. E-modules of the alumina based LCC Z, AT, SC, SN and AN.

다. 이는 비정질 실리카는 물과의 반응으로 강도를 상승시키는 효과가 있지만 타시편은 이런 효과를 기대할 수 없기 때문이며, 특히 1000°C 이하에서는 S시편이 실험시편들 보다 2~3배 정도 높은 탄성율을 갖는다(Fig. 3). Si_3N_4 , SiC 및 ALON 첨가시편들은 1200~1300°C에서 탄성율 값이 급격히 떨어지는데, 이는 이 온도구간에서 Si_3N_4 , SiC , ALON의 산화/분해가 일어나며 그에 따라 미세구조가 약화되기 때문이다.

3.3. 열간강도

온도에 따른 열간강도 실험 결과들 Fig. 4와 5에 나타내었다.

일반적으로 널리 사용되어지고 있는 S 조합 캐스타블은 열간강도가 1000°C까지는 꾸준히 증가하나 그 이상의 온도에서는 액상 생성으로 인해 열간강도가 급격히

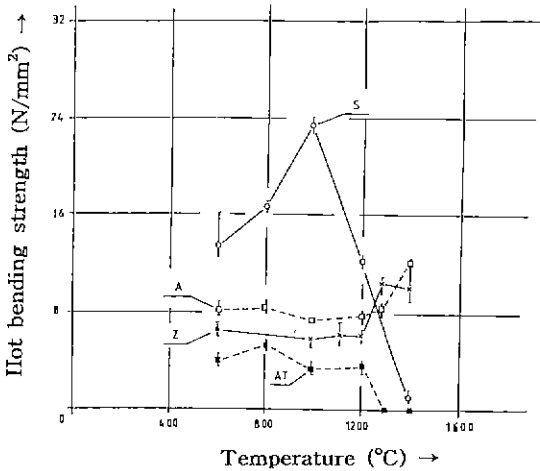


Fig. 4. Hot bending strength of the alumina based LCC S, A, Z and AT.

감소하여 1400°C에서는 매우 낮은 강도를 나타내므로 고온용 내화재로 사용하기에 문제가 있다. 반면에 시편 Z와 A는 측정온도 전구간에서 매우 안정된 열간강도 분포를 보이고 있다(Fig. 4). 시편 A는 1300°C까지 강도 변화가 거의 없으며 1400°C에서 최고강도를 갖는다. 시편 Z는 600에서 1200°C 구간에서 상대적으로 높은 강도를 보이다가 그 이상의 온도에서는 성분간의 지속적인 소결로 강도가 더욱 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 시편들의 소결은 액상의 형성없이 진행된다(예를 들어 $Al_2O_3-ZrO_2$ 계에서는 1700°C 이상에서 액상이 생성되기 시작한다). 시편 AT는 600~1200°C 구간에서도 강도가 낮을 뿐만 아니라 그 이상의 온도에서는 거의 강도를 유지하지 못한다. 이것은 Al_2TiO_5 가 Al_2O_3 와 TiO_2 로 분해되면서 일어나는 전형적인 결합조직의 약화에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 5에는 시편 SN, SC 및 AN의 열간강도 측정 결과를 나타내었다. AN, SC에 비해 SN은 800~1300°C 구간에서 특히 높은 열간강도를 나타내는데, 800°C에서 최대치를 나타내며 그 이상의 온도에서는 강도가 급격히 떨어진다. 이는 앞서 서술한 바와 같이 미세분 Si_3N_4 의 산화에 의한 과도한 액상의 형성에 의한 것으로 생각된다. 시편 SC도 SN과 동일한 이유로 1200°C 이하에서 강도가 급격히 저하하는 것을 볼 수 있다. 시편 AN에서는 측정 전 구간에서 강도의 급격한 저하는 볼 수 없었다.

3.4. 고온 하중 연화거동

고온 하중 연화 시험은 0.2 N/mm²의 하중하에서 수

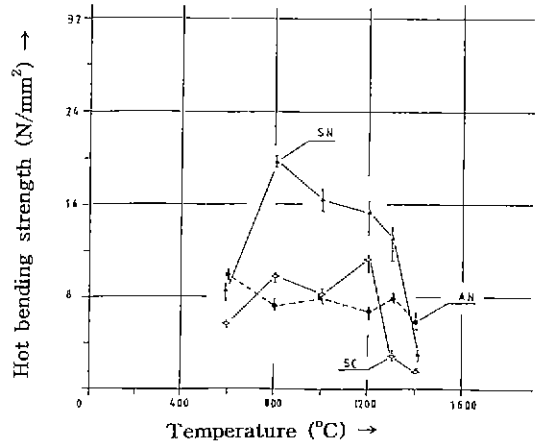


Fig. 5. Hot bending strength of the alumina based LCC SC, SN and AN.

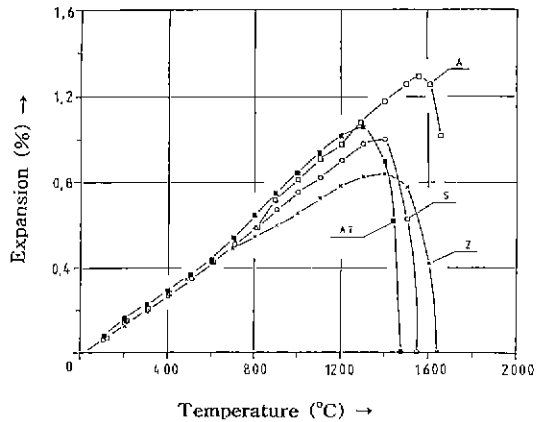


Fig. 6. Softening behavior under load of refractory castables with 5% oxidic additives A, S, AT and Z. (Prefired at 1500°C for 12 h; loading 0.2 N/mm²)

행되어졌으며, 결과를 Fig. 6과 7 및 Table 9, 10에 나타내었다.

열간 강도 결과(Fig. 4)에서 미리 예측할 수 있듯이, 캐스타블 A와 Z는 고온 하중 연화거동에서도 시편 S 및 AT보다 우수하다(Fig. 6). 시편 AT는 1300°C에서 연화가 시작되며, 비정질 실리카 함유 시편 S는 1400°C에서 연화가 시작된다. 위 시편들은 이 온도 이상에서는 급격히 연화하는 것을 볼 수 있다. 이것은 시편 S, SC, 및 SN의 경우 anorthite 성분 함유 액상이, 시편 AT에서는 aluminum titanate 성분의 액상이 형성되어 하중하에 구조가 붕괴되기 때문이다.

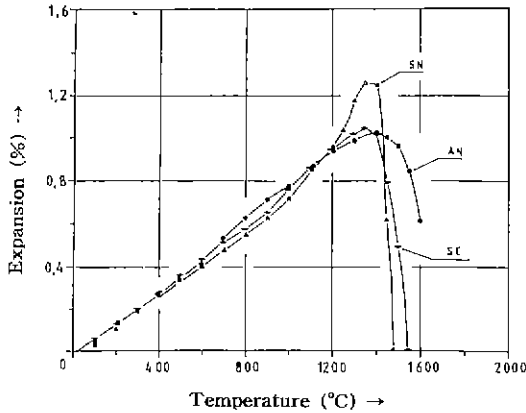


Fig. 7. Softening behavior under load of refractory castables with 5% nonoxidic additives SC, SN and AN. (Pre-fired at 1500°C for 12 h; loading 0.2 N/mm²)

Table 9. Important Check Points in Softning Behaviours of the LCCs A, S, AT & Z

Castables	D _{max} (%)#	T _{0.3} (°C)*	T _{0.5} (°C)	T _{1.0} (°C)
S	1.000	1480	1510	1550
A	1.285	1670	1690	>1700
Z	0.830	1580	1620	1660
AT	1.048	1430	1450	1470

(#) D_{max} (%): maximal expansion of the loaded test body, measurement based on the initial height of the specimen.

(*) T_{0.3}, T_{0.5}, T_{1.0} (°C): temperature at which the loaded test body is compressed from the maximal expansion point (D_{max}) by 0.3, 0.5, 1.0% of the initial height of the specimen separately.

반면 시편 Z는 약 1400°C의 연화점을 갖지만, S시편에 비해 훨씬 완만한 연화곡선을 보여 S보다 우수한 고온 하중 연화거동을 갖고 있다. 또한 Z는 최대 팽창이 가장 작았다. A는 약 1550°C 정도의 높은 연화점을 보였으며 T_{1.0} 값이 1700°C 이상이였다(Table 9 참조). Fig. 7과 Table 10에서 볼 수 있는 바와 같이 SN과 SC는 1400~1500°C의 온도에서 급격한 연화현상을 보이는 반면에 시편 AN은 한층 높은 1600~1700°C 구간에서 연화현상이 일어난다.

3.5. 용융 알루미늄에 대한 침식 거동

Table 10. Important Check Points in Softning Behaviours of the LCCs SC, SN and AN

Castables	D _{max} (%)	T _{0.3} (°C)	T _{0.5} (°C)	T _{1.0} (°C)
SN	1.254	1430	1440	1470
SC	1.040	1470	1500	1540
AN	1.012	1580	1620	1670

용융 알루미늄에 대한 시편들의 침식거동을 도가니법에 의해 알아 보았다. 부식실험 후 반응 및 침투 정도를 확인키 위해 시편을 대각선으로 절단한 후 현미경으로 단면을 관찰하였으며, 결과를 Fig. 8~10 및 Table 11에 나타내었다.

Fig. 8에서 볼 수 있듯이 AT의 내부표면은 용융 알루미늄의 wetting이 전혀 없었다. 이 결과는 Staudt 등의 순수 Al₂TiO₅ 소결체에 대한 실험 결과와 완전히 일치함을 알 수 있다^{5,6}. Z는 내부면이 용융 알루미늄에 의해 완전히 wetting 되었으나, 알루미늄의 침투는 단지 모서리(Table 11 참조, 침투면적 : 77 mm²)에서만 일어났다. 그밖에 부분적으로 얇은 금속석출층을 볼 수 있었다. 위의 두 시편들에서는 반응에 의한 침식은 없었다.

ALON 함유 시편에서는 깊이 10 mm 이하의 침투를 볼 수 있었으며, 깊이 1 mm 정도의 금속 알루미늄 석출층도 역시 볼 수 있었다. SN은 Si₃N₄의 금속 알루미늄에 대한 우수한 내 침식성이 여러 문헌들^{7,8}에 의해 알려져 있음에도 불구하고 측정된 침투면적이 넓어(Table 11 참조, 약 455 mm²) Al이 시편 내부로 상당량 침투되었음을 관찰할 수 있었다. 그밖에 약 1.5 mm 정도의 금속 알루미늄의 석출층도 관찰할 수 있다.

SC 및 S는 용융 알루미늄이 완전히 침투하여 시편 표면까지 관통할 정도로 심하게 부식되었다. 이 현상은 SiO₂와 Al에 의한 환원반응으로 결합조직이 분리되는데 그 원인이 있다고 할 수 있다^{9, 10}. 시편 S에서는 깊이 0.2~1.2 mm 정도의 침투층을 볼 수 있었으며(Table 11 참조), 시편 A와 SC에서는 0.2~0.6 mm 깊이의 침투층 뿐만 아니라 0.4~0.8 mm 정도의 금속석출층도 관찰할 수 있었다.

일반적으로 침식에 영향을 미치는 요인으로는 wettability, 성분간의 화학반응, 기공률 등을 들 수 있는데, SiO₂를 함유하지 않은 시편 AT 및 Z와 A의 경우 침식 정도에서 커다란 차이를 보이는 것은 이 캐스타블들이 함유하고 있는 미분성분들과 용융 알루미늄과의 고유한 상호 계면에너지에 의한 서로 다른 wettability 및 그

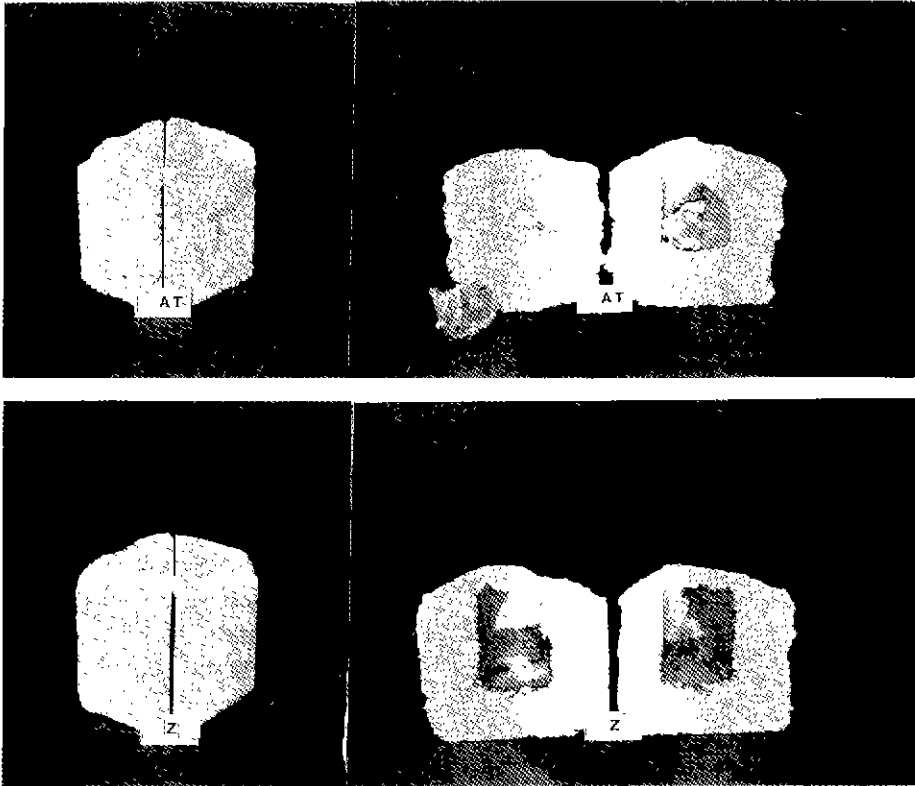


Fig. 8. AT- and Z-crucibles after corrosion test at 950°C-150 h in argon-atmosphere. (right: cut section, left: outside skin)

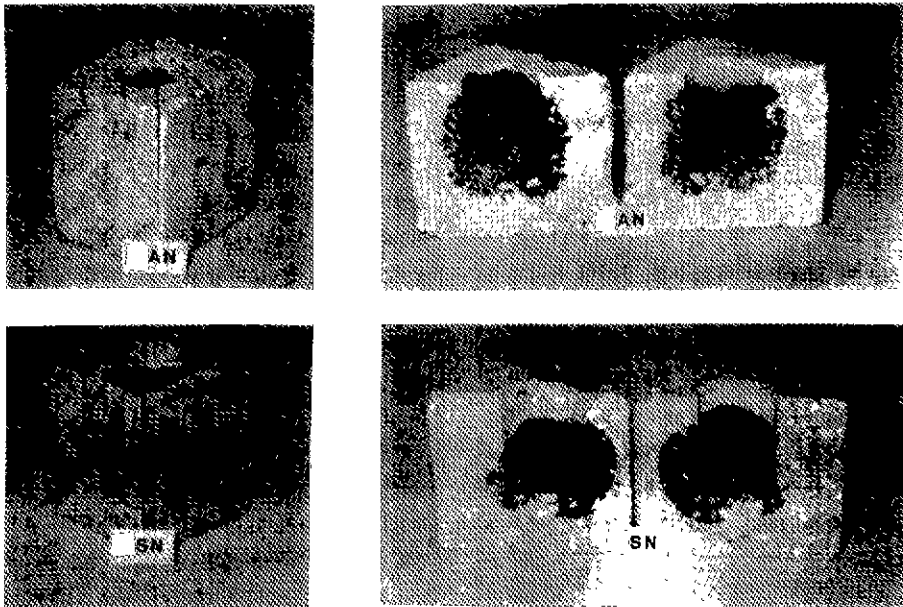


Fig. 9. AN- and SN-crucibles after corrosion test at 950°C-150 h in argon-atmosphere. (right: cut section, left: outside skin)

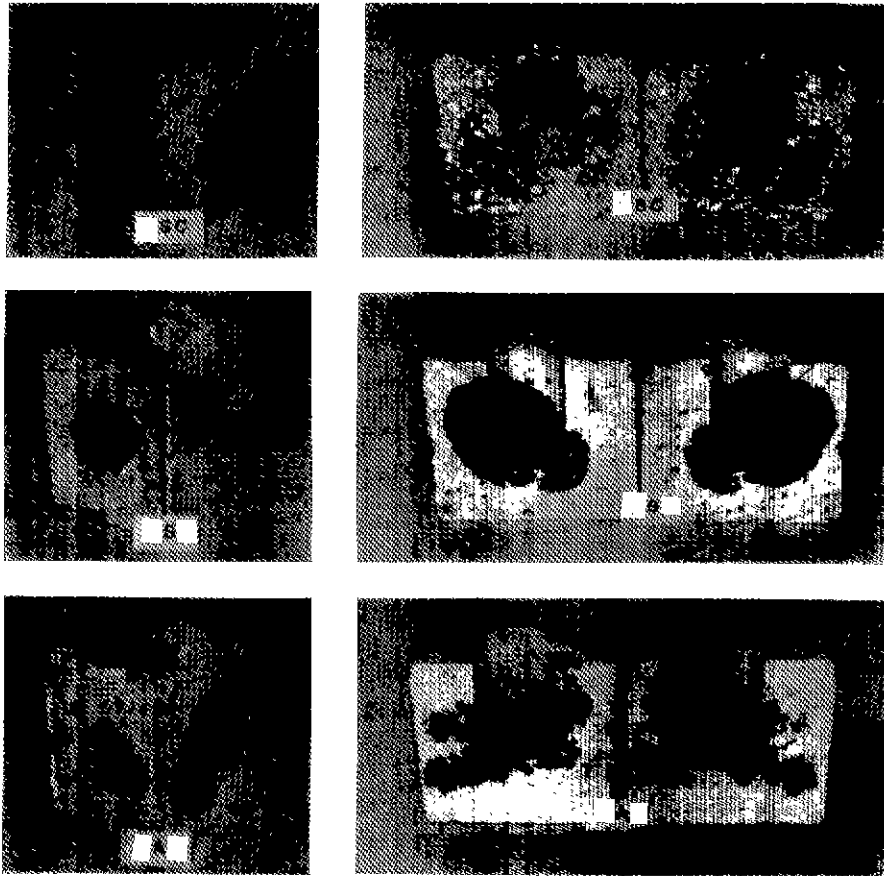


Fig. 10. SC-, S- and A-crucible after corrosion test at 950°C-150 h in argon-atmosphere. (right: cut section, left: outside skin)

Table 11. Summary of the Corrosion Test

Characterization	A	S	Z	AT	AN	SN	SC
Penetration area (mm ²)*	912	925	77	0	571	455	1033
Depth of reaction zone (mm)	0.6	1.2	-	-	-	-	0.2
Evaluation of corrosion resistance according to DIN 51069, part 2	A, S, SC: Strong corrosion SN, AN: Middle corrosion Z: Very weak corrosion AT: No corrosion						

(*): The infiltrated area is based on the cut section area.

에 따른 침투성에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 AT를 제외한 모든 시편에 있어서 3상의 경계(시편 내부-용융 알루미늄-가스 분위기)에 얇고 균일한 Al₂O₃ 층을 관찰할 수 있었다. 이것은 액체 상태의 알루미늄이 대기중의 산소 및 내화물 재질(예: SiO₂)이나 수분과 강

하게 반응(2Al+3H₂O=Al₂O₃+3H₂)하여 버섯형태("mushroom" 혹은 "cauliflower")의 산화물을 형성하기 때문으로 생각된다¹¹⁻¹³.

3.6. 내열충격시험(Thermal shock resistance)

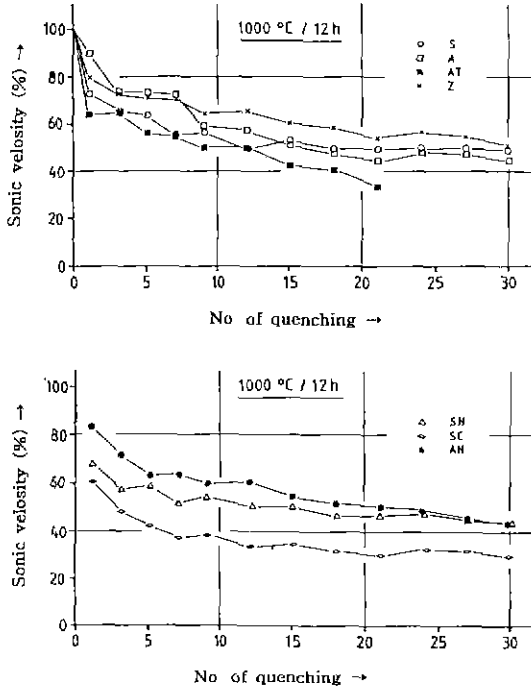


Fig. 11. Change of sonic velocity for water quenching at 950°C. (1000°C/12 h pre-fired)

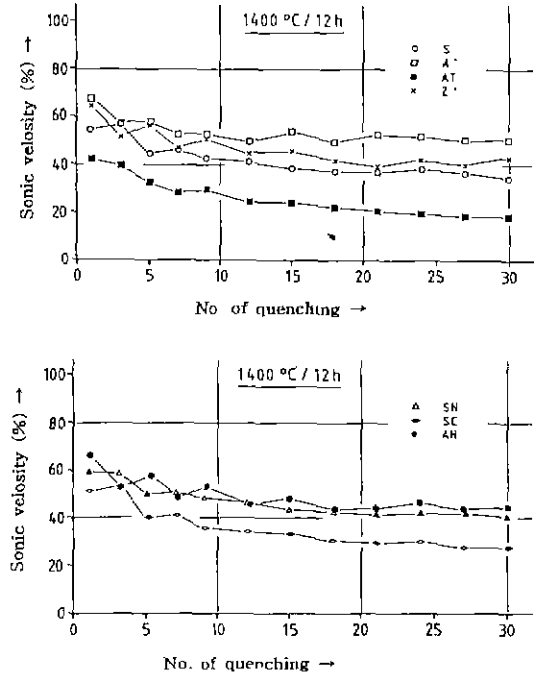


Fig. 12. Change of sonic velocity for water quenching at 950°C. (1400°C/12 h pre-fired)

일반적으로 열충격시험은 시편의 파괴되는 시점까지의 급냉횟수 및 급냉 후 시편의 외관 변화등을 내열충격성의 판정기준으로 한다. 본 실험에서는 열충격의 횟수에 따른 sonic velocity의 변화를 측정하여 Fig. 11 및 12에 나타내었으며, 동시에 매 급냉 후 시편 외형상의 변화를 육안으로 검사한 후 특징도 기록하였다 반복되는 급격한 온도 변화를 줄 때 일어나는 sonic velocity의 저하는 시편내부의 불균일한 온도 분포에 따른 응력의 발생으로 인한 균열의 생성 및 전파에 근원을 두고 있다. 이런 급냉처리에 따른 sonic 진행시간의 지연은 생성된 균열으로 말미암아 전파가 통과하는 경로가 길어짐을 의미한다²⁴⁾.

육안 검사 결과에 의하면 AT(1000°C 소성)를 제외한 모든 시편들이 30 차례의 실험 수행 후에도 형태를 유지하였으며, 1000°C 소성된 시편들이 1400°C 소성된 시편들 보다 적은 폭의 sonic velocity 변화를 보였다. 전반적으로 A, Z와 AN은 S, AT, SN 및 SC보다 우수한 내열충격성을 나타냄을 알 수 있다.

일반적으로 Al_2TiO_5 세라믹스는 우수한 내열충격성을 갖는 것으로 알려져 있지만, 본 실험에서는 AT의 경우 1000°C 소성 시편 뿐만 아니라 1400°C 소성 시편에서도

가장 큰 sonic velocity의 변화를 볼 수 있었고, 1000°C 소성품은 21회 급냉 후 표면에서 골재가 떨어져 나갔으며, 24회 급냉 후 시편이 파괴되었다. 1400°C 소성한 시편 AT는 9회 급냉 후 미세한 균열이 생성되었으며, 30회 급냉 후 시편구조가 매우 취약해졌다. AT 시편들의 경우 대형 균열은 볼 수 없었으나 많은 수의 미세균열들을 관찰할 수 있었는데, 이 미세균열들은 일반적으로 Al_2TiO_5 소결체에서는 내열충격성에 유리하게 작용하나, 본 실험용 시편의 경우 열간강도가 너무 낮아, 즉 입자간의 결합력이 너무 작아 미세균열이 균열 전파를 저항하기에 앞서 파괴가 먼저 일어나기 때문에 내열충격성도 낮은 것으로 생각된다.

1000°C에서 소성된 A, Z 및 AN에서는 21회 급냉 후 국부적으로 표면의 골재가 떨어져 나오는 현상을 관찰할 수 있었는데, 이는 이 시편들의 소결성에 비해 소성온도가 너무 낮았기 때문으로 생각된다. 시편 SC(1400°C 소성품)와 S(1000°C 소성품)에서는 각각 27회 및 9회 급냉 후 대형 균열이 형성된 것을 볼 수 있었는데, 이는 시편에 형성된 유리상들이 시편의 조직을 치밀하게 만들어서 열 충격시 온도 변화에 따른 시편내부의 유리 성분과 결정성분과의 열팽창률 차이로 인해 균열이 형

Table 12. Summary of the Results for Thermal Shock Resistance

Microfiller	Surface description		Order ranking*
	Prefired at		
	1000°C/12 h	1400°C/12 h	
Amorphous silica	5 [#] Hair cracks formation on surface 9 Crack progress over edge Small splitt of edge 12 Crack growth	9 Hair cracks formation on surface 15 Slight prolongation of hair crack	III*
Reactive alumina	15 Hair cracks round grains 21 Loosen of individual grains on surface	21 Hair cracks formation on surface 24 Hair crack growth	I
Al ₂ TiO ₅	21 Strong loosen of individual grains on surface 24 Piece brake out	9 Many fine cracks on surface 12 Further crack branch out 30 With hand crushed	IV
ZrO ₂	21 Loosen of individual grains on surface	27 Hair cracks formation round grains	I
Si ₃ N ₄	15 Hair crack formation on surface 24 Crack prolongation	15 Hair cracks formation round grains	II
SiC	15 Hair crack formation on surface 21 Slight growth of hair crack	5 Hair cracks formation 9 Strong crack formation Crack growth and prolongation 27 Crack progress over edge Edge splitt	III
ALON (5AlN·9Al ₂ O ₃)	21 Loosen of individual grains on surface 27 Strong loosen of grains on surface	No visual change on surface up to 30th quenching	I

(*): I corresponds to the best and IV to the worst valuaton

(#): from the sonic velocity and the crack formation (visual test)

(\$): No. of quenching

성되어 시편의 소성(plastic)거동에 큰 영향을 미쳤기 때문으로 생각된다. 1400°C에서 소성한 AN은 30회의 열 충격에도 눈에 띄일 만한 변화를 관찰할 수 없었다. 상기 실험의 결과를 Table 12에 요약하였다.

4. 결 론

Microfiller로서 다양한 산화물 및 비산화물 첨가체의

사용이 저시멘트 캐스타블의 특성에 미치는 영향을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al₂TiO₅, SiC 및 Si₃N₄를 미세분으로 함유한 캐스타블의 밀도는 600~1400°C 구간에서 비정질 실리카를 함유한 캐스타블과 동등하였으며, ZrO₂, "ALON"(5AlN·9Al₂O₃) 함유 시편은 상대적으로 우수하였다. 실험된 모든 캐스타블들은 전 온도 구간에서 비정질 실리카를 함유한 캐스타블과 비교하여 높은 기공율을 보였고, 단

성율은 낮았다.

2. ZrO₂나 활성 알루미늄을 microfiller로 함유한 캐스타블의 열간강도는 소성 중에 액상이 형성되지 않으므로 1400°C까지는 저하가 없었으며, Al₂TiO₅ 함유 시편의 경우 Al₂TiO₅의 열분해에 의한 조직붕괴로 인해 1300°C 이상에서의 열간강도 측정이 불가능했다. ALON 캐스타블은 400~1400°C 구간에서 6~10 N/mm²의 거의 일정한 열간강도를 보였다. 또한 SiC 및 Si₃N₄ 함유 시편은 SiC와 Si₃N₄의 산화에 의해 SiO₂ 함유 저융점 액상에 생성되어 1200~1400°C에서 급격한 열간강도의 저하를 보였다.

3. 활성 알루미늄, ZrO₂ 및 ALON 함유 캐스타블은 비정질 실리카 함유 시편에 비해 현저하게 우수한 고온하중 연화거동을 나타내었으며, 이 시편들의 연화는 대략 1600~1700°C의 높은 온도에서 일어났다. SiC와 Si₃N₄ 함유 캐스타블은 약 1400°C부터 고온연화가 현저히 일어났으며, Al₂TiO₅를 미세성분으로 하는 캐스타블은 1300°C 이상의 하중연화거동이 매우 취약하였다.

4. 용융 알루미늄에 대한 침식실험 결과 Al₂TiO₅ 첨가 캐스타블은 용융 알루미늄에 전혀 부식되지 않는 극히 우수한 부식거동을 보였으며, ZrO₂ 첨가 캐스타블의 경우 내부식성이 다른 시편에 비해 상대적으로 우수했다. ALON 첨가 캐스타블과 Si₃N₄ 함유 캐스타블의 용융 알루미늄에 대한 내부식성은 실험 시편 중에서 중간 정도로 평가할 수 있으며, SiC, 활성 알루미늄 및 비정질 실리카 함유 캐스타블들의 알루미늄에 대한 내침식성은 매우 취약하였다.

5. ZrO₂, 활성 알루미늄 및 ALON 첨가 캐스타블은 우수한 내열충격성을 보였고, Si₃N₄ 함유 캐스타블은 상대적으로 중간정도의 열충격 저항성을 나타냈다. 이에 반해 비정질 실리카, SiC 및 Al₂TiO₅ 함유 캐스타블의 내열충격성은 약하였다.

REFERENCES

1. J.P. Kiehl, V. Jost, and BAB Clavaud, "Zementmischung," *Franz Patentschrift*, **7**, 622-344 (1976)
2. S. Banerjee, "High Performance Refractory Ceramics," *Refractories for Metals Handling*, 24. Annual Symposium on Refractories, **May**, 19-20 (1988).
3. U. Schuhmacher, "Untersuchung an Zementarmen und Ultrazementarmen Korund-feuerbetonen," Thesis RWTH Aachen, (1988).
4. O.L. Wood, E.M. Ravinovich, and D.W. Johnson, "Preparation of High Silica Glasses from Colloidal Gels: III. Infrared Spectrophotometric Studies." *J Am Ceram Soc.*, **66**, 683-699 (1983).
5. T. Staudt, "Eigenschaften, Korrosionsverhalten und Moegliche Anwendungen von Geschmolzenem Aluminiumtitanat," Thesis RWTH Aachen, (1988).
6. H. Nink, H. Keller, and A. Krauth, "Keramische Werkstoffe fuer das Giessen und Schmelzen von Aluminium und Aluminiumlegierungen," *Giesserei*, **64**, 282-283 (1977).
7. L. Lay, "Corrosion Resistance of Technical Ceramics." National Physical Laboratory.
8. E.H. Deliso. and V.L. Hammersmith, "Testing Refractories for Molten Aluminum Contact," *Am Ceram. Bull.*, **62**, 804-808 (1983).
9. K.J. Brondyke, "Effect of Molten Aluminum on Alumina-Silica Refractories," *J Am. Ceram Soc.*, **36**, 171-174 (1953).
10. G. Gelsdorf, and K. Kreuels, "Infiltration von Aluminium in Ungeformten Feuerfesten Erzeugnissen," *Inter Ceramic-Proc. XXIII Int'l. Colloq. on Refr.*, **30**, 315-324 (1981).
11. G. Routschka, and A. Majdic, "Feuerfeste Baustoffe fuer die Nichteisenmetallindustrie im Spiegel der Literatur," *Radex-Rundschau*, **4**, 263-301 (1980).
12. B. Clavaud, and V. Jost, "Refractories Used in Melting Furnaces for Aluminium Alloys," *UNITECR '89 Proc.*, 1194-1206 (1989).
13. S.N. Lischka, "Einfluss Unterschiedlicher Dotierungen auf Eigenschaften und Gefuege von Al₂TiO₅-Werkstoffen," Thesis RWTH Aachen, (1989).
14. W. Kroenert, and A. Boehm, "Temperaturwechselverhalten Tonerdereicher Feuerfester Steine im Bereich hoher Temperaturen," *Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2928*, (1980).