

## AlSiCa( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C)계 내화물 재료에 관한 연구:(II) 합성원료의 산화 및 소결 특성

심광보, 주 경\*, 오근호

한양대학교 세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

\*영도기술연구소, 서울, 134-012

## On the study of AlSiCa( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C) refractories:( II ) Oxidation and sintering of the synthesized powders

Kwang Bo Shim, Kyoung Joo\* and Keun Ho Auh

*Ceramic Processing Research Center (CPRC), Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

*\*YoungDo Research Institute, Seoul 134-012, Korea*

요 약 국산 하동고령토로부터 AlSiCa의 주원료인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC계 내화물 원료를 합성하는 데는 성공하였으며, 합성된  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC 합성분말의 산화반응을 검토하였다. 공기중에서 산소와 반응시켜 SiC가  $\text{SiO}_2$ 로 산화될 때 필요한 활성화 에너지는  $\Delta G=74.86$  KJ/mol 이었으며, 수소분위기에서 1500℃ 및 1600℃에서 상압소성한 결과 vaporization 현상때문에 소결특성이 좋지 않았다. whisker-SiC상태로 합성되는 이 복합체는 AlSiCa의 고온내화벽돌이외의 고온구조용 재료로 응용될 수도 있다.

Abstract It was succeeded in synthesizing the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC refractory powders, which is main raw material of AlSiCa, from the domestic Hadong Kaolin. The oxidation reaction of the synthesized  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC powder was examined. The activation energy for SiC in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC powder was calculated to be  $\Delta G=74.86$  KJ/mol in air, however the poor sinterability of the powders is thought to be due to the vaporization of SiC in  $\text{H}_2$  atmosphere. The formation of the whisker-SiC gives the possibility in use for high temperature structural material over high temperature refractory brick.

## 1. 서 론

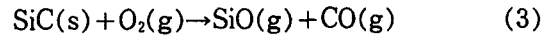
$Al_2O_3$ -SiC-C(AlSiCa)계 내화물은 제철·제강용, 금속제련용, 유리용융등 다양한 산업현장에서 로(furnace)의 내벽재료로서 사용되는 세라믹 내화재료이다[1]. 이전의 논문[2]에서는 국산 chamotte와 carbon을 출발원료로 하여 환원분위기에서 반응시켜  $Al_2O_3$ -SiC계 내화물을 합성하는 기구(mechanism)를 확립한 연구결과를 발표한 바 있다. 즉, 하동고령토( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ )를 800°C에서 하소하여 결정수를 제거한 후 얻어진 chamotte ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ )와 carbon을 혼합하여 환원분위기하에서 1300°C~1400°C에서 반응시켜 Chamotte 중의  $SiO_2$ 를 SiC로 환원하고, chamotte중의 잔류  $Al_2O_3$ 는 미반응상태로 석출되므로  $Al_2O_3$ -SiC복합체를 합성할 수 있었다.

본 연구에서는 합성된  $Al_2O_3$ -SiC복합체의 고온안정성을 검토하기 위하여 공기중에서 산화시켜 복합체중의 SiC의 산화실험을 행하였고, 또한 이 원료의 소결특성을 조사하였다.

SiC의 산화에 관한 연구는 Costello와 Tressler[3]의 여러 연구자[4-6]에 의해 연구되었다. SiC의 산화에 대한 자유에너지 변화는 “음의 값” 변화이기 때문에 열 역학적으로 불안정하다. 그러나, 상온에서는 반응속도가 매우 느리기 때문에 실제로 안정하다. SiC의 산화반응은 주위 산소의 potential에 따라 능동적 산화와 수동적 산화로 나눌 수 있다[4]. 높은 산소분압에서는 “수동적”산화가 일어나며, SiC 표면에서는 반응식 (1)에 따라 SiC 산화막이 형성되고,



또한, 낮은 산소분압에서는 “능동적”산화가 일어난다.



그러나, Gulbranson과 Jansson[5]은 능동적 산화는  $3 \times 10^{-4}$  atm 정도의 낮은 산소분압과 1400°C 정도의 온도에서 일어난다고 보고한 바 있다.

한편,  $Al_2O_3$ -SiC계의 소결특성에 관한 연구는 Wei와 Becher[7]에 의해서 행해졌는데, 20 vol% SiC whisker를 포함하는  $Al_2O_3$  matrix를 1850°C에서 41MPa로 hot-pressing하여 이론밀도의 99.9%로 소결하는 데 성공한 바 있고, Homeny, Vaughn 그리고 Ferber[8]등은 30 vol% SiC whisker를 포함하고 있는  $Al_2O_3$  matrix를 1900°C에서 30MPa로 hot-pressing 하여 100%의 이론밀도를 얻는 데 성공한 바 있다. 또한, Nedeau[9]는 SiC 분말을 2500°C에서 50MPa로 hot-pressing 하여 이론밀도의 99% 이상으로 소결하였다.

첨가제를 사용한 고상소결의 경우에는, Prochazka와 Scanlan[10]는 2100°C에서 0.5 wt% carbon 및 0.36 wt% boron를 첨가하여 96.4% 이론밀도를 갖는  $Al_2O_3$ -SiC계 소결체를 얻어냈으며, Greskovish와 Rosolowski[11]는 boron과 carbon을 소결조제로 사용할 때 확산에 관련된 표면에너지와 경계에너지와의 관계를 정립하였다. Prochaska[10]등은  $Al_2O_3$ -SiC계 복합체 소결시 물질이동은 저활성화에너지 경로인 표면 확산(surface diffusion) 또는 증발·응축(vaporization and condensation)에 의존하여 neck growth를 일으키나, 수축은 수반되지 않으며, 체적 및 입계확산(volume diffusion

and grain boundary diffusion)기구에 의존하여 기공(pores)을 물질로 채움으로써 체적 수축을 야기한다고 보고한 바 있다. 또한, 높은 입계면(고상-기상)에너지 (grain boundary energy)는 이러한 체적 수축현상을 방해하게 되므로,  $\beta$ -SiC 소결시 boron 은 입계면에너지를 줄이고, carbon 은 표면입자들을 탈산소화시킴으로써 표면에너지를 증가시켜 부피수축을 야기한다고 보고한 바 있다.

## 2. 실험과정

### 2.1. 산화반응

이전의 실험[2]에서 합성한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 시편을 출발원료로 사용하였다. 이 시편은 우선 600°C 에서 10시간 탄화시켜 시편내의 잔류탄소를 제거한 후, 불산 (99 % HF)속에서 상온에서 24시간동안 넣어 잔류했을 가망성이 있는 모든 SiO<sub>2</sub>를 완전히 제거하였다. 불산으로 처리한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 시편은 증류수로 완전히 희석하고 건조한 후, 분쇄하여 200mesh sieve를 통과한 분말을 출발원료로 하였다. 사용한 분말을 X-선 회절분석기로 상분석을 한 결과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 복합체 이외의 상은 포함하지 않음이 확인되었다.

이 출발원료를 적당량 정확히 측정하여 백금도가니에 담고, 튜브로의 알루미나관의 고온부에 놓고 공기중에서 산화반응실험을 행하였다. 반응온도는 1,200°C, 1,300°C 및 1400°C 온도에서 각각 10분~560분 범위에서 반응유지시간을 정하여 산화반응을 시켰다. 이때, 반응전후의 분말의 무게는 항온조에 넣어 수분을 완전히 제거한 상태에서 정확히 측정하였고, 산화시켜 응결된 분말을 X-선 회절분석기로 산화반응정도 (SiO<sub>2</sub>

phase)을 분석하였다.

### 2.2. 소결특성

소결특성실험에서는 소결조제를 넣지 않는 상압소결법(pressureless sintering)으로 합성한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 복합체의 소결특성을 검토하였다. 출발원료는 산화반응실험에 사용된 것과 같은 이전의 연구에서 합성한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 분말을 사용하여, 성형조제를 사용하지 않고 일축가압성형기로 실린더형의 시편을 제조하였다.

제조된 성형시편은 튜브로의 alumina관 중앙부(고온부)에 위치한 alumina plate 위에 올려놓고, 튜브로내의 분위기를 위하여 질소가스를 50 cm<sup>3</sup>/min 속도로 충분히 주입한 후, 수소가스(20 cm<sup>3</sup>/min)를 흘려보내 줌으로써 환원분위기 상태를 유지하였다. 소결조건은 1500°C와 1600°C에서 각각 2시간 및 10시간동안 유지하였고, 소결후 시편의 미세구조를 주사전자현미경(SEM)으로 분석하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 산화반응 활성화에너지

각 산화반응온도인 1,200°C, 1,300°C 및 1400°C에서의 유지시간 10분~560분 사이를 일정한 간격으로 분할하여 SiC가 SiO<sub>2</sub>로 산화될때의 무게증가를 반응을 (x)로 표시하고 다음식,  $x = \Delta w / w_0$  (여기서  $w_0$ : 반응전 분말내의 SiC 초기무게,  $w$ : 증가된 무게)에 의거하여 계산하였다. Fig. 1에 계산된 x값과 시간(time)과의 관계를 나타내었다. 이 관계는 Jander식을 변형시킨  $[1 - (1 - x)^{1/3}]^2 = K \cdot$

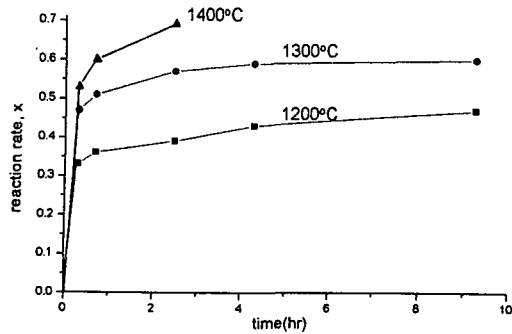


Fig. 1. Oxidation rate(x) of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC powders with the reaction time.

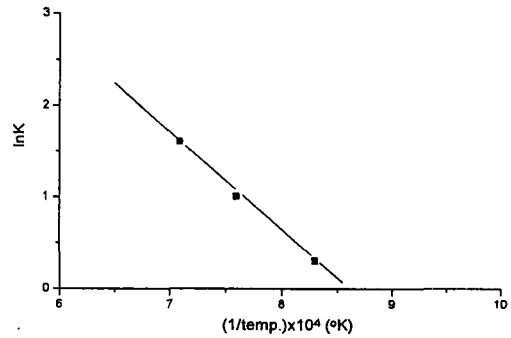


Fig. 3. Dependence of reaction rate constant(K) on temperature.

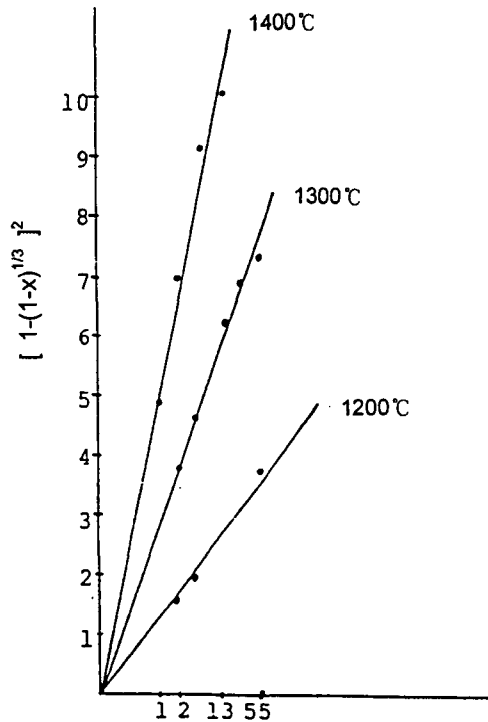


Fig. 2. The plot of  $[1-(1-x)^{1/3}]^2$  versus  $\log(\text{reaction time})$  for oxidation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC powders.

logt에 plotting(Fig. 2)하여, 여기서 얻은 K<sub>T</sub>를 이용하여  $[\ln(K_T)]$ 와  $[1/\text{온도}]$ 의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 위의 그래프에서 기울기를 구함으로써 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 복합체중 SiC의

산화에 필요한 활성화 에너지는 1200°C-1400°C의 범위에서 74.86 KJ/mol 임을 계산하였다. 이러한 활성화에너지 값은 Singhal [6]이 1200°C-1400°C 범위에서 hot pressed SiC의 산화실험으로 얻은 481 KJ/mol 및 Costello 와 Treeler[3]는 건조한 산소분위에서 단결정 SiC 및 hot-pressed SiC를 산화시킨 결과, 1200°C-1400°C에서 120 KJ/mol, 1400°C 이상에서는 300 KJ/mol 이라는 값보다 낮은 값이다. 한편, 본 실험에서는 공기중에서 산화반응을 시켰으므로 수동적 반응식 (1)에 따라 산화가 일어났다고 사료된다.

### 3.2. 산화반응후 상분석

산화반응후의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 분말시편(1200°C-9시간, 1300°C-9시간, 1400°C-2시간 30분)의 X-선회절분석결과를 Fig. 4에 나타내었다.  $2\theta=35.5^\circ$ 에서 나타나는 SiC의 X-선회절강도는 온도가 증가할수록 급격히 감소되고, 1200°C에서 9시간 유지시킨 시편에 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상이 형성되기 시작하였다. 그러나, 이들 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상은 서서히 반응하기 시작하여 1300°C 에서부터 Mullite상을 형성하기 시작하였다. 이것 때문에  $2\theta=43.3^\circ$ 와  $2\theta=57.5^\circ$ 에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 회절강도가 현저히

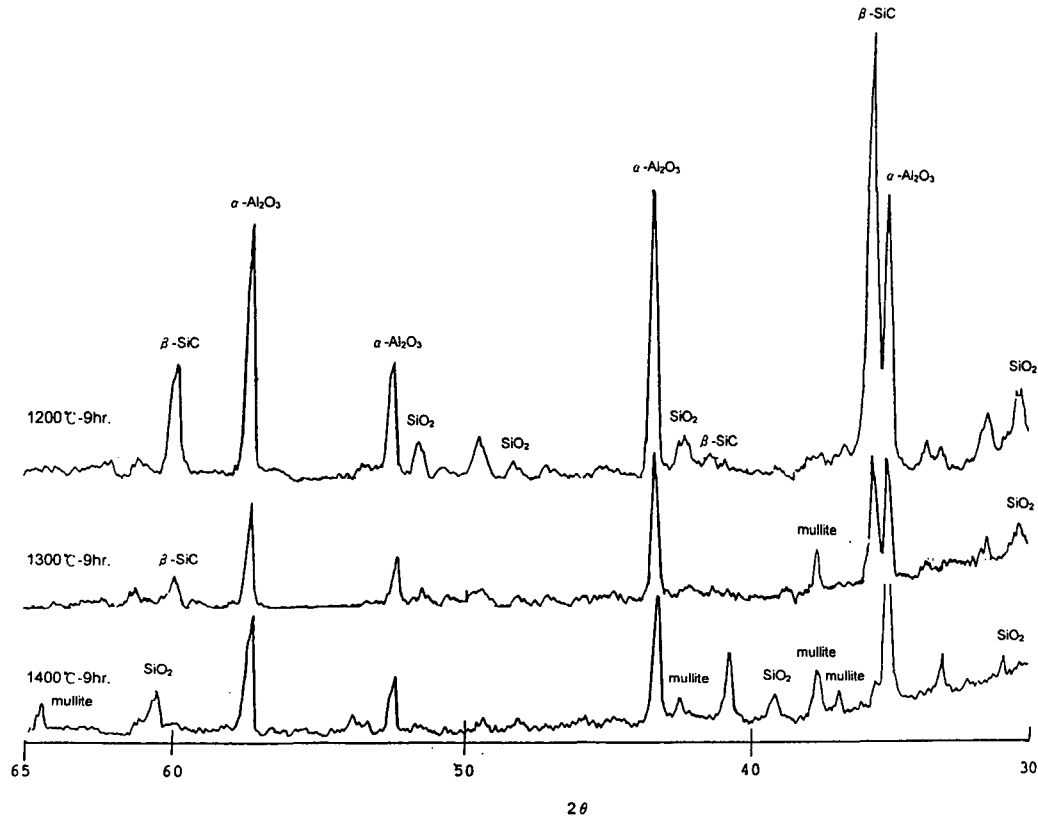


Fig. 4. XRD patterns  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC powders heated at various conditions in air.

감소됨을 알 수 있다.

### 3.3. 소결특성

1500°C에서 2시간동안 소성한 시편은 절반이 짙은 녹색을 띤 표면층을 갖고 있었으며 나머지는 소결이 일어나지 않았다. 1600°C에서 10시간 소결한 시편의 표면에서는 whisker 상이 성장해 돌출해 있었으며, 시편 내부는 기공을 많이 포함하고 있었다. 소성 전후의 무게 측정결과, 무게감소가 심하였는데, 이는 1600°C에서  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC 복합체 내부의 SiC가 분해하여 기화함으로써 내부에 많은 기공을 형성하였다고 사료된다. 이러한 사실은 X선 회절분석결과 SiC의 산화현상이

없었다는 것으로 증명할 수 있는 데, SiC가 기화하여 시편표면에 SiC whisker 층을 발달시켰다고 사료된다. 1600°C 온도에서 수소분위기하에 소결시킨 시편표면에 SiC whisker가 성장하여 서로 얽혀있는 모습이 이러한 설명을 뒷받침 해 준다(Fig. 5).

### 4. 결 론

이전의 연구[2]에서 합성한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC 복합체를 공기중에서 산소와 반응시켜 SiC가  $\text{SiO}_2$ 로 산화될 때 필요한 활성화 에너지는  $\Delta G = 74.86 \text{ KJ/mol}$  으로 비교적 우수한 고온 안정성을 보여주었으나, 수소분위기에서

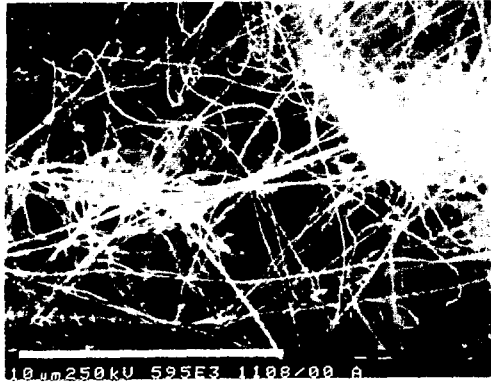


Fig. 5. SEM of pressureless sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC at  $1600^\circ\text{C}$  for 10 hours in  $\text{H}_2$  gas, showing the SiC whisker entangled.

$1500^\circ\text{C}$  및  $1600^\circ\text{C}$ 에서 상압소성한 결과 vaporization 현상 때문에 내부는 더 다공질 구조를 형성하여 소결특성이 좋지 않았다. 그러나, 국산 하동고령토로부터 AlSiCa의 주원료인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC계 내화물 원료를 합성하는데는 성공하였으며, 향후 소결특성향상을 위한 연구로 경제적인 AlSiCa 원료를 제조할 수 있을 것으로 사료되는 한편,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC의 복합재료내의 whisker-SiC상태로 합성되므로 이 복합체는 AlSiCa의 고온내화벽돌이외의 고온구조용 재료로 응용될 수도 있다고 사료된다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] M. Karakus, Featured Articles in Refractories Application (Dec. 1996) p. 8-9.
- [ 2 ] 심광보, 주경, 오근호, J. Korean Ass. Cry. Growth (1997) 인쇄중.
- [ 3 ] A. Costello and R.E. Tressler, J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986) 81.
- [ 4 ] J.E. Antill and J.B. Warburton, Corrosion Sci. 11 (1971) 337.
- [ 5 ] E.A. Gulbransen and S.A. Janson, Oxid. Met. 4 (1972) 181.
- [ 6 ] S.C. Singhal, J. Mat. Sci. 11 (1976) 1246.
- [ 7 ] G.C. Wei and P.F. Becher, Am. Ceram. Soc. Bull. 64(1985) 298.
- [ 8 ] J. Homeny, W.L. Vaughn and M.K. Ferber, Am. Ceram. Soc. Bull. 67 (1987) 333.
- [ 9 ] J.S. Nadeau, Ceramic Bulletin 52 (1973) 170.
- [ 10 ] S. Prochazka and R.M. Scanlan, J. Am. Ceram. Soc. 58 (1974) 72.
- [ 11 ] C. Greskovich and J.H. Rosolowski J. Am. Ceram. Soc. 59 (1976) 336