

AlSiCa(Al_2O_3 -SiC-C)계 내화물 재료에 관한 연구: (I) 국산 chamotte로부터 원료분말합성

심광보, 주 경*, 오근호

한양대학교 세라믹공정연구센터, 서울, 133-791

*영도기술연구소, 서울, 134-012

On the study of AlSiCa(Al_2O_3 -SiC-C) refractories: (I) Synthesis of raw material using domestic chamotte

Kwang Bo Shim, Kyoung Joo* and Keun Ho Auh

Ceramic Processing Research Center, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*YoungDo Research Institute, Seoul 134-012, Korea

요 약 하동고령토($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 출발원료로하여 AlSiCa내화재 원료를 합성하였다. 하동고령토와 탄소분말을 혼합하여 수소분위기하에서 반응시킨 결과, 1300°C 에서 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiC}$ 복합체가 합성되기 시작하여 1400°C 에서 완전히 합성되었고, 이때 SiO_2 에 대한 최적carbon량은 mole비로 1:4이었다. 합성시 알루미나 용기에 탄소분말을 충전시키지 않을 때는 미합성부분이 없이 밝은 녹색을 띤 β -SiC (cubic form)를 형성함을 확인하였다.

Abstract AlSiCa powders were prepared from the domestic Hadong Kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). As a result of the reaction of Hadong Kaolin and carbon powder at reducing atmosphere, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiC}$ composite started to form at 1300°C and completed at 1400°C . The optimum amount of carbon was 1:4 in mole ratio. It was found that only bright-green β -SiC phase forms when the mixture was packed without carbon powder in alumina crucible.

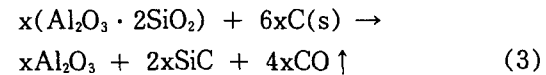
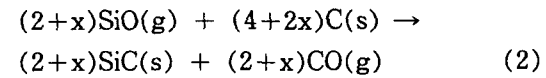
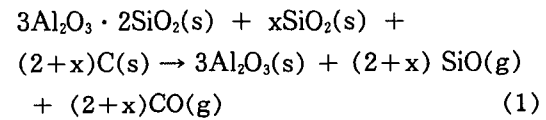
1. 서 론

AlSiCa(Al₂O₃-SiC-C)계 내화물은 제철·제강산업에서 고로통제 및 torpedo ladle car 등의 내화재 및 내화구조재로 사용된다. fire clay 내화물인 Al₂O₃-SiC 내화물은 대체적으로 불균일한 미세구조를 형성하고, 기공이나 틈새(cracks)들이 결정입계에 존재하여 강도를 저하시킨다. 이러한 다공성 구조는 불순물등의 침투를 야기하여 쉽게 침식·파괴되는 원인이 되는 한편, 미세결정의 경계면에 형성되는 유리상은 고온강도 및 열전도도를 저하시킨다. 또한, cristobalite상으로 존재하는 SiO₂를 포함하게 되므로, 고온에서 silica가 유리화하여 강도를 저하시키고 이상팽창현상으로 cracking을 유발하게된다. 이러한 결점을 보완하기 위해서 corundum (Al₂O₃)과 silicon carbide(SiC)가 상호성장조직(inter-growth texture)를 형성하는 Al₂O₃-SiC계 내화물 재료의 연구가 진행중이다.

Kaolin의 열적상변태는 Brindley등[1-6] 여러 연구자들에 의해서 연구되었고, 일반적인 상변태 경로는 Table 1과 같다. Kaolin의 열적 상변태 최종생성물인 mullite내의 SiO₂와 SiO₂분말을 carbon과 혼합하여 가열하면,

carbothermal reduction반응에 의해 SiC가 생성된다. Lee와 Cutler[7]에 의하면 1350℃~1500℃사이에서 SiO₂(s)는 carbon(s)과 반응하여 SiO(g)와 CO(g)로 변화한다고 보고한 바 있고, 이 SiO(g)가 carbon(s)과 기상-고상반응을 하여 SiC(s)가 생성된다[8-10].

한편, 점토와 carbon과의 반응으로부터 Al₂O₃-SiC합성에 관한 연구는 Bechtold와 Cutler[11]에 의해 수행되었는데, 1360℃~1500℃사이에서 아르곤 또는 N₂ 가스 분위기에서 다음과 같은 반응경로를 도출하였다.



점토는 1250℃에서 mullite상으로 상전이를 하며, 1350℃부터는 반응식(1)에 따라

Table 1
Thermal phase transition of kaolin

Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·2H ₂ O (Kaolinite)	500~600℃	Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ +2H ₂ O (Metakaolinite)
2(Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂) (Metakaolinite)	980℃	Si ₃ Al ₄ +O ₁₂ +SiO ₂ (Al-Si spinel)
3(Si ₃ Al ₄ O ₁₂) (Al-Si spinel)	1250℃	2(3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)+5SiO ₂ (Mullite) (Cristobalite)

mullite상내의 SiO_2 와 자유 SiO_2 는 주위 carbon과 반응하여 $\text{SiO}(\text{g})$ 를 생성하고, 반응식 (2)에 따라 $\text{SiO}(\text{g})$ 는 주위의 carbon으로 확산되어 나가 Al_2O_3 주위에 whisker상인 SiC 를 생성한다고 알려져 있다.

본 연구에서는 국산 chamotte와 carbon을 출발원료로하여 환원분위기에서 반응시켜 Al_2O_3 - SiC 계 내화물을 합성하는 기구(mechanism)를 연구하여, 경제적으로 Al_2O_3 - SiC 계 내화물을 제조하고자 한다. 실험내용은 1) Al_2O_3 - SiC 복합체의 원료합성, 2) 산화반응 그리고 3) 소결특성으로 나뉘어 수행하였는데, 2)와 3)에 대한 결과는 따로 보고하기로 한다. 하동고령토($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 800°C 에서 하소하여 결정수를 제거한 후 얻어진 chamotte($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)와 carbon을 혼합하여 환원분위기하에서 $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ 에서 반응시켜 Chamotte 중의 SiO_2 에서 SiC 를 합성하였다.

2. 실험 과정

출발원료로는 chamotte로서 국산 하동고령토를 800°C 에서 30분간 하소시킨 후, 분쇄하여 200 mesh를 통과한 chamotte와 activated charcoal carbon 분말 (Junsei Chemical Co, Ltd., extra-pure)을 사용하였다. 하동고령토의 화학조성을 Table 2에 나타내었다.

chamotte($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)내의 SiO_2 와 carbon의 mole비를 1:4와 1:5로 칭량하여,

마노유발에서 ethyl alcohol을 매체로 하여 3시간 동안 습식혼합하였다. 혼합후 충분히 건조된 분말은 40 MPa의 성형압으로 실린더형(직경 15 mm, 길이 10 mm) 시편을 제조한 후, 알루미늄용기에 carbon과 함께 충전시키거나 혹은 시편만을 놓고 가열하였다.

이 충전된 알루미늄용기를 튜브로의 알루미늄관 중앙부(고온부)에 위치시키고, 공기를 제거시키기 위해 10분간 질소가스($50 \text{ cm}^3/\text{min}$)를 유입시킨 후, 수소가스($20 \text{ cm}^3/\text{min}$)를 흘려주었다. 발열체로서는 MoSi_2 (Super Kanthal)를 사용하였으며, 온도제어는 Pt/Pt-13Rh 열전대를 장착한 Eurotherm Controller로 $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도까지 정확히 제어했으며, 알루미늄관내의 온도차는 $\pm 3^\circ\text{C}$ 로 조절하였다.

합성조건은 1300°C -5시간 및 1400°C -10시간으로 고정하였고, 반응생성물질은 X-선 회절분석기와 주사전자현미경(SEM)으로 분석하였다. 실험과정의 흐름도는 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

반응온도는 1300°C 및 1400°C 에서, 알루미늄용기의 carbon 충전량을 변화시켜 실험을 행하였다. 1300°C 에서 5시간 동안 합성한 시편은 회색바탕에 엷은 녹색을 띠었으나, 이 시편에는 완전히 반응하지 않은 mullite와 자유 SiO_2 상을 포함하고 있음이 X-선 회절분석결과(Fig. 2) 확인되었다. 이것으로

Table 2
Chemical composition of 'Hadong' kaolin

Composition	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	Ig. loss
wt%	45.2	37.5	2.02	0.97	0.51	0.41	13.5

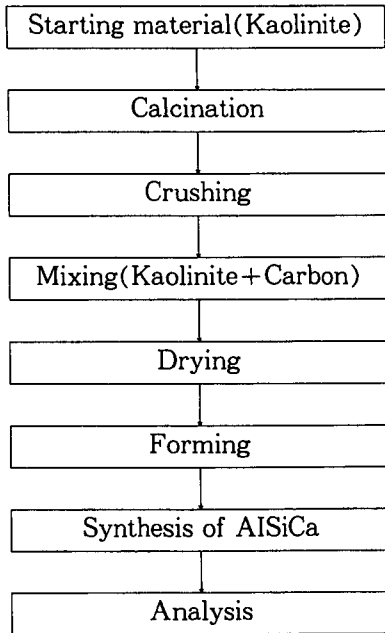
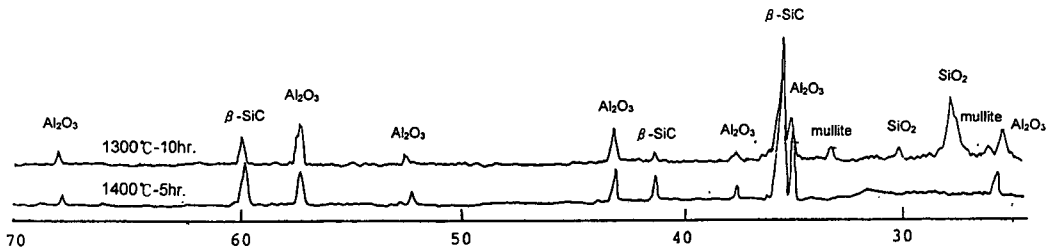


Fig. 1. Flow chart of synthesis process of AlSiCa.

1300℃에서 합성반응은 시작되었지만 완결되지는 않았다는 것을 알 수 있다.

1400℃에서 5시간동안 합성한 시편은 두 가지 다른 형태의 결과를 초래하였는데, carbon과 함께 충전시켜 반응시켰을 때는 시편의 바깥부분에 암갈색부분이 형성되었다. 암갈색부분을 X-선 회절 분석기로 조사한 결과, Fig. 3에서 나타난 것처럼 SiC가 합성되었지만, 아직 반응되지 않은 mullite, 자유 SiO₂ 그리고 mullite가 분해된 Al₂O₃-SiO₂상이 검출되었다. carbon 을 충전시키지 않고 합성시킨 시편은 전체가 밝은 녹색을 띠고 있었는데, Fig. 4에서 보듯이 mullite나 SiO₂ 상을 포함하고 있지 않음이 확인되었다.

이 두 경우를 고찰해 볼 때 carbon분말을 충전시켰을 때 시편내에서 SiO₂와 carbon과의 반응에 의해서 발생된 CO(g)가 주위 carbon분말에 의해 확산돼 나가지 못해, 시



2θ

Fig. 2. XRD patterns of Al₂O₃-SiC heated at different conditions.

편내부 및 외부는 CO(g)분압이 증가되고, CO(g)와 함께 발생된 SiO(g)는 시편의 내부에서 carbon과 반응하기는 하나, 증가된 CO(g)분압때문에 시편의 가장자리에서는 더 이상의 SiO₂가 carbon과 반응하여 SiO(g)를 발생하지 못하므로 mullite상, Al₂O₃-SiO₂, 자유 SiO₂와 미량의 SiC상만이 존재한다고 사료된다. 또한, mole비가 1:5일때도 밝은

녹색부분에서는 Fig. 4에서 보듯이 mullite나 자유 SiO₂는 볼 수 없었다. 따라서, 알루미늄 용기에 carbon을 충전하지 않고 1400℃에서 5시간 합성할 때 완전히 AlSiCa가 합성됨을 알 수 있었다(mole 비=1:4).

Fig. 5는 1400℃에서 5시간 합성한 시편의 밝은 녹색부분의 SEM사진이다. 그림에서 보듯이 whisker상은 기저상인 Al₂O₃에서 성

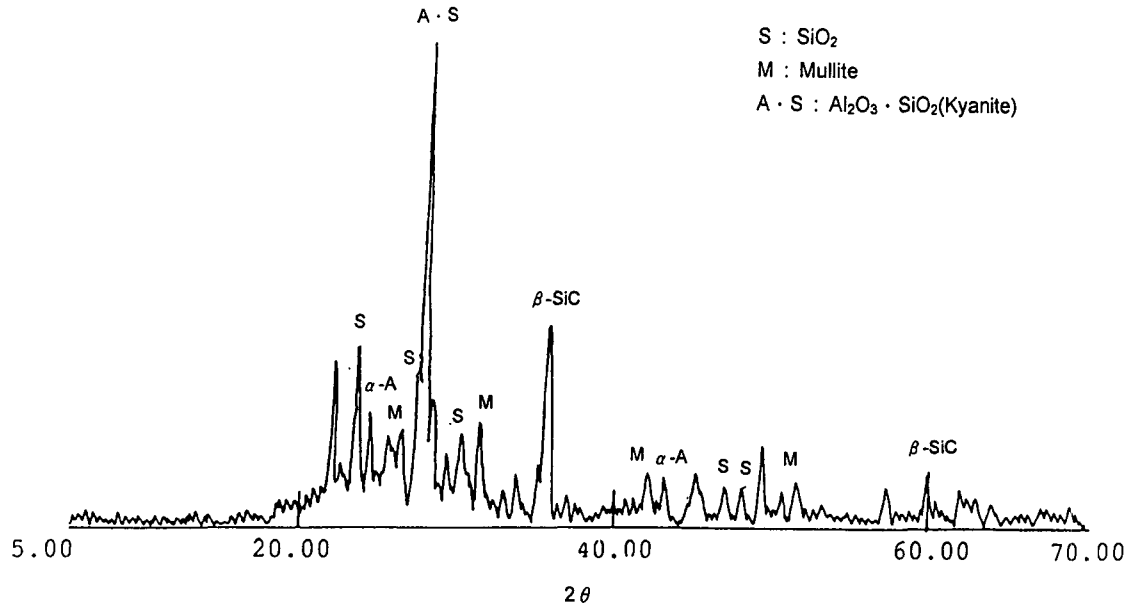


Fig. 3. XRD pattern of the dark-brown part of the Al₂O₃-SiC pellet (mole ratio:1/4) heated at 1400°C for 5 hours in H₂ gas.

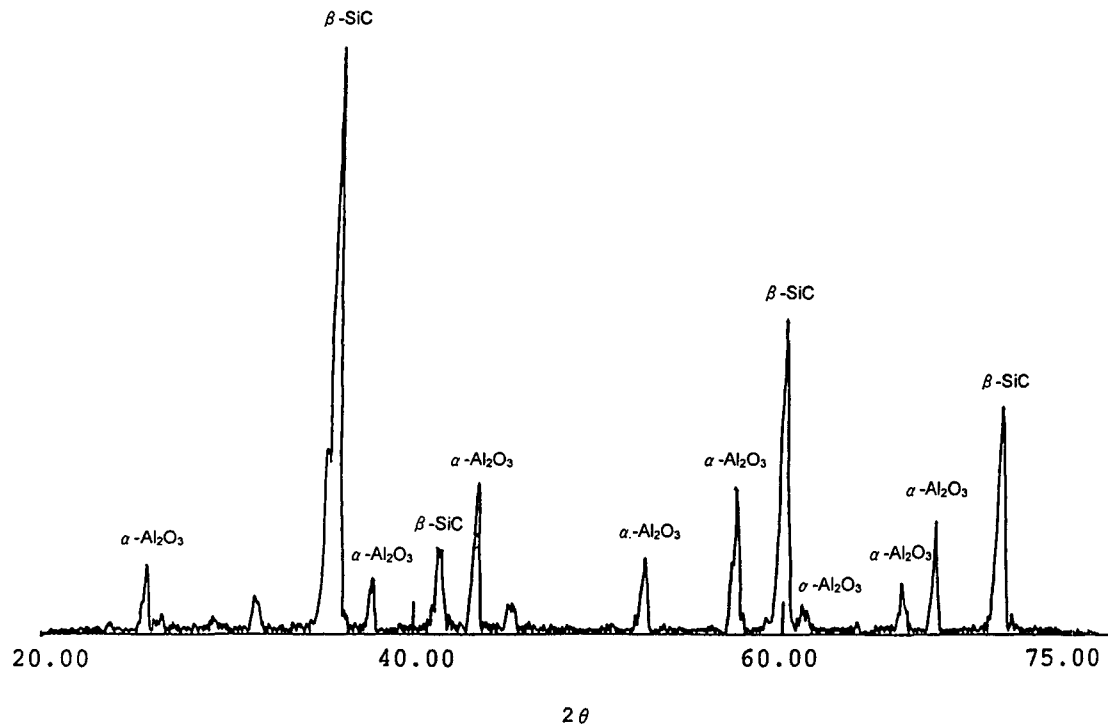


Fig. 4. XRD pattern of the Al₂O₃-SiC pellet (mole ratio:1/5) heated at 1400°C for 5 hours in H₂ gas.

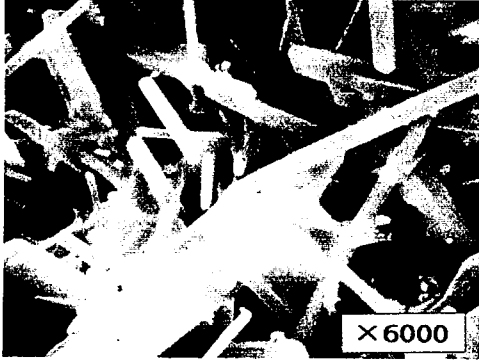


Fig. 5. SEM of β -SiC whiskers in AlSiCa pellet.

장되었음을 알 수 있고, 이러한 사실은 Bechtold와 Culter[11]가 제시한 model로 잘 설명된다.

4. 결 론

하동고령토($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)와 carbon 으로부터 AlSiCa 내화재 원료를 합성하였다. 즉, 하동고령토와 탄소분말을 혼합하여 환원 분위기하에서 반응시킬 때 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 복합체는 1300°C 에서 합성되기 시작하여 1400°C 에서 5 시간 반응시 완전히 합성되었고, 이때 carbon량은 mole비로 1:4이다. 합성시 알루미늄 용기에 탄소분말을 충전시키지 않을 때는 미합성부분이 없이 밝은 녹색을 띤 β -SiC를 형성하였다. 한편, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 의 복합

재료의 SiC 가 whisker상태로 합성되므로 이 복합체는 AlSiCa 의 고온내화벽돌 이외에 고온 구조용 재료로 응용될 가능성이 있다고 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] G.W. Brindley and M. Nakahira, J. Am. Ceram. Soc. 42 (1959) 311.
- [2] G.W. Brindley and M. Nakahira, ibid. (1959) 314.
- [3] G.W. Brindley and M. Nakahira, ibid. (1959) 319.
- [4] G.W. Brindley and H.A. Mckinstry, ibid. 44 (1961) 506.
- [5] J.F. Duncan and K.J.D. Mackenzie, ibid. 52 (1969) 74.
- [6] A.K. Chakraborty and D.K. Ghosh, ibid. 61 (1978) 170.
- [7] J.G. Lee and I.B. Cutler, J. Kor. Ceram. Soc. 14 (1977) 34.
- [8] N. Klingler, E.L. Strauss and K.L. Komarek, ibid. 49 (1966) 369.
- [9] F.K. Van Dijen and R. Metselaar, ibid. 68 (1985) 16.
- [10] S.E. Khalafalla and L.A. Haas, ibid. 55 (1972) 414.
- [11] B.C. Bechtold and I.B. Cutler, ibid. 63 (1980) 271.