

## 굴뚝각으로부터 제조된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 내화물의 특성

류수착·박홍채\*

밀양산업대학교 재료공학과

\*부산대학교 무기재료공학과

### Characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO Refractory Prepared from Oyster Shells

Ryu Su Chak and Park Hong Chae\*

Department of Materials Engineering, Miryang National University, Miryang 627-130,

\*Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735

(1997년 7월 28일 받음, 1997년 11월 11일 최종수정본 받음.)

**초 록** 알루미늄과 하소된 굴뚝질의 소결반응에 의해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 내화물이 제조되었다. 치밀화과정에서의 CaO의 영향과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 소결체의 특성을 고찰하였다. 소결체의 미세구조와 EDS 결과로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 화합물을 확인하였다. 1450℃에서 열처리한 소결체는 2.87g/cm<sup>3</sup>의 부피비중과 12.03%의 겉보기 기공율을 가지며 압축강도는 312kg/cm<sup>2</sup>이었다. 1400℃에서 소결체의 열팽창 계수는 6.55K × 10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>이었다.

**Abstract** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO ceramics were prepared by reaction sintering of alumina and calcined shells of oyster. The influence of CaO additives on the densification processes and the properties of sintered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO was investigated. Microstructure and EDS of sintered compacts showed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO compound phases. The properties of sintered compacts after firing at 1450℃ had bulk density of 2.87g/cm<sup>3</sup>, and apparent porosity of 12.03% and compressive strength of 312kg/cm<sup>2</sup>. And the thermal expansion at 1400℃ was 6.55K × 10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>.

### 1. 서 론

과거 수차례 금속 및 세라믹스 공업에 적용시키기 위해서 CaO 내화물의 연구개발이 이루어져 왔다. 특히, 고용점을 가진 저가원료라는 장점으로 인하여 내화물의 활용에 대한 연구가 활발했었다. 그러나 불행히도 물과 접촉시 발생하는 수화현상으로 인하여 산업화 및 그 활용이 매우 힘들었다. 따라서, 알루미늄과 페라이트와 같은 전기적 세라믹스 공업에 내화물로서 널리 사용되었다. 그러나 알루미늄은 전기세라믹스와의 상호반응성으로 인하여 짧은 수명과 고가라는 단점을 가지고 있다. 최근에, 일본, 폴란드 및 이집트 등에서 CaO 내화물의 연구가 재개되면서 세계적으로 CaO내화물의 활용성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

최근 연구결과에 의하면 저가의 원료비를 가진 CaO내화물은 AOD 와 VOD 철강용기에서 중요한 역할을 담당하고 있다고 보고되어졌다<sup>1-7)</sup>. 또한, 순수한 CaO의 소결시 비정상적인 입자성장으로 인하여 낮은 상대밀도와 높은 기공율을 가지며 1700℃ 이하의 온도에서 우수한 수화저항성<sup>1,8)</sup>을 가진 CaO내화물의 제조가 힘들다고 보고되어졌다. 따라서 본 연구에서는 내화물 제조원으로 CaO와 알루미늄 분말을 이용하고 특히, CaO분말은 수산양식업에서 폐기된 굴뚝질을 활용하여 제조하였다.

본 연구의 목적은 양식 굴뚝질에서 제조된 CaO와 알루미늄 분말을 이용하여 내화물을 제조함으로써 제조단가를

낮추고 물성향상을 도모하며 연안해양의 오염을 줄일 수 있는 가능성을 파악하고자 한다.

### 2. 실험 방법

출발물질로는 알루미늄과 굴뚝질분말을 사용하였다. 굴뚝질분말은 남해고성에서 채취하였고 알루미늄분말은 일본 산을 사용하였다. 이들분말의 화학적 분석치는 표 1에 나타내었다.

먼저, 채취한 굴뚝질은 표면의 염분을 제거하기 위하여 수세하였고 수세한 후 대기 중에서 건조하였다. 건조한 굴뚝질은 분쇄기를 이용하여 분말화 하였다. 분쇄한 굴뚝질분말을 전기로에서 900℃ 하소처리하여 CaO 분말을 획득하였다. 하소된 굴뚝질 분말과 알루미늄 분말을 혼합기를 이용

Table 1. Chemical composition of calcined shell and alumina powders.

Powders Constituent	SHELL(wt%)	ALUMINA(wt%)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.039
SiO <sub>2</sub>	0.77	
CaO	98.2	
MgO	0.5	
Others	0.5	2

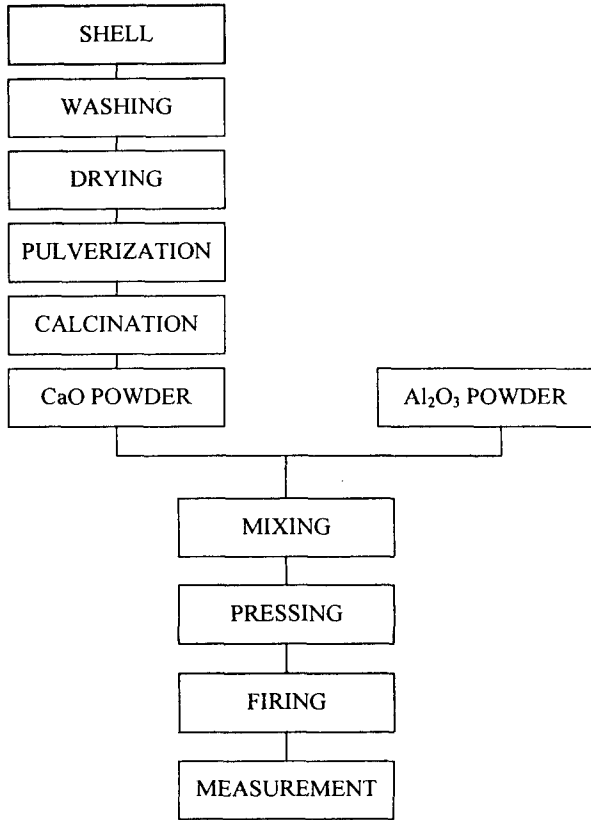


Fig. 1. Flow chat for the preparation of shell and alumina powder.

하여 혼합하였다. 이때, 혼합비는 알루미나 분말 70wt%와 하소처리한 굴껍질 분말 30wt%로 하였다. 이 혼합분말을 250kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 가압성형한 후 전기로에서 1450℃에서 3시간 유지하며 열처리 하였다. 이상과 같은 공정은 그림 1에 나타내었다.

이때, 화학적 조성을 파악하기 위하여 ICP(ICPQ 1000, Shimadzu) 분석을 행하였고 열적거동을 파악하기 위하여 DTA(EXSTAR6000, Seiko, 10℃/min, 1200℃) 분석과 결정상을 파악하기 위하여 XRD(D-Max3, Rigaku사, Cu target) 분석을 행하였다. 그리고 소결체의 미세구조 및 성분을 파악하기 위하여 SEM/EDS(JSM-5400, JEOL) 분석을 행하였고 Dilatometer(Workhorse III, Anter사, 상온-1400℃)을 이용하여 열팽창계수를 측정하였다. 동적재료시험기(8516, Instron, 1000℃)을 이용하여 소결체의 압축강도를 측정하였고 Archimedes법으로 기공률 및 부피비중을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

굴껍질 분말에 대한 DTA 측정결과는 그림 2에 나타내었다. DTA 측정 조건은 10℃/min의 승온속도로 최고온도 1500℃였다. CaCO<sub>3</sub>의 CaO로의 열분해에 의한 발열피크는 710-900℃의 범위에서 관찰되어졌고 중량감소는 약 38%였다. 이러한 결과로 굴껍질을 전기로에서 900℃로 하소처리하여 CaO분말을 획득했다.

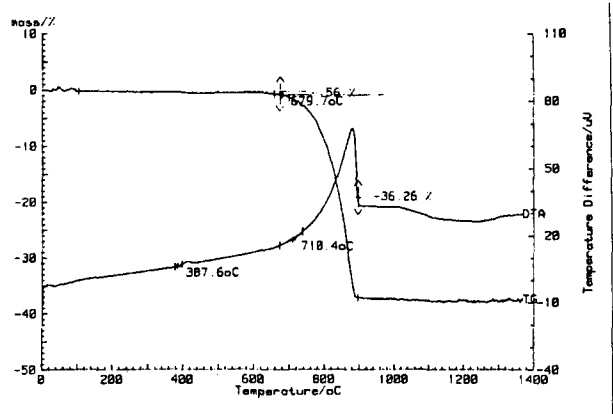


Fig. 2. DTA-TG curve for the shell powder(heating rate 10℃/min)

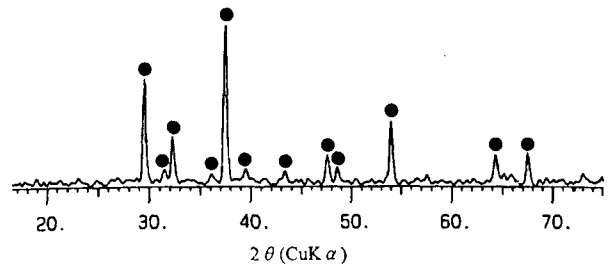


Fig. 3. XRD patterns for the calcined shell powder at 900℃ for 3hrs; (●)CaO

그리고 하소된 분말을 XRD 측정을 하였으며 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 이때, 분말의 X-선 회절패턴에서 CaO 결정상을 확인하였다. 하소된 굴껍질 분말과 알루미나 분말을 각각 30wt%와 70wt%로 하여 혼합기로 혼합한 후 가압성형기로 250kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형한 후 전기로를 이용하여 1450℃에서 3시간 유지하며 열처리하였다. 열처리한 시편에 대한 XRD 측정 결과를 그림 4에 나타내었다.

이 시편의 주요회절 피크는 24.58, 25.24, 28.81, 30.03, 32.41, 32.84, 34.35와 37.38에서 나타났으며 이 피크는 CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(JCPDS, Inorganic Card : 23-1037) 결정상으로 확인되었으며 약간의 CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 결정상을 확인하였다. 1450℃에서 열처리한 시편의 열팽창계수 측정결과를 그림 5에 나타내었다. 열팽창계수의 측정값은 1400℃에서 6.55 × 10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>값을 나타내었다.

그리고 열처리한 시편의 평균 밀도는 2.8711g/cm<sup>3</sup>의 값

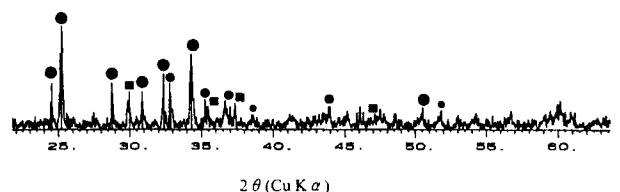


Fig. 4. XRD patterns for the heat-treated sample at 1450℃ for 3hrs; (●) : CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; (■) : CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

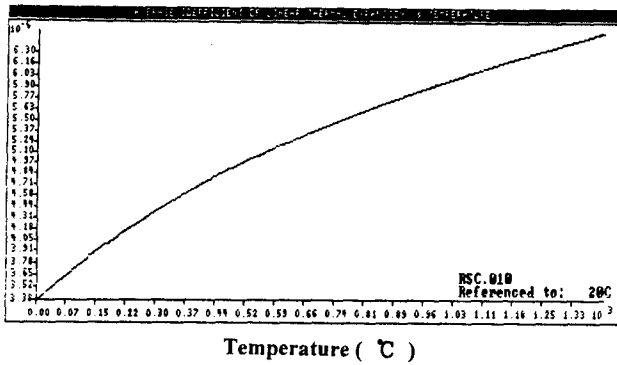


Fig. 5. Thermal expansion test at 1400°C. Specimen was heat-treated at 1450°C for 3hrs.

을 나타내었고 그외의 특성들은 표 2에 나타내었다. 또한 표 2에서 알루미나 내화물 생산업체인 남해요업의 페라이트 소결용 내화물로 생산되고 있는 고순도 알루미나 내화물의 특성과 비교하여 보면 부피비중(2.87g/cm<sup>3</sup>), 겉보기 기공율(12%), 흡수율(6%), 열팽창계수(6.55×10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>)는 낮고 압축강도(312kg/cm<sup>2</sup>)는 높은 것으로 나타났으며 이와 같은 결과로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO 내화물의 물성이 시판용 페라이트 소결용 알루미나내화물 보다 상대적으로 우수한 것으로 사료된다.

그리고 소결체의 1000°C에서의 압축강도의 측정결과를 표 3과 그림 6에 나타내었다. 이때, 측정된 시편의 크기는 56×13.7×5.25mm였고 압축강도를 측정할 결과에서 최대

Table 2. Properties of Samples were heat-treated at 1450°C

Properties	Unit	Samples	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> samples*
Bulk density	g/cm <sup>3</sup>	2.87(±0.1)	3.00(±0.1)
Apparent porosity	%	12.0(±5.0)	18.0(±2.0)
Water absorption	%	6.0(±1.0)	9.0(±1.0)
Thermal expansion at 1400°C	K <sup>-1</sup> × 10 <sup>-6</sup>	6.55(±1.0)	8.00(±1.0)
Compressive Strength**	kg/cm <sup>2</sup>	312.0(±10)	142.0(±10)

\* Provided by Namhae Ceramics Co. Ltd., Korea.

\*\* Value at 1000°C.

Table 3. Compression Test at 1000°C for the 30wt% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after sintering at 1450°C for 3h.

Properties	Unit	Sample
Stress at Max. Load	kg/mm <sup>2</sup>	12
Young Modulus	kg/mm <sup>2</sup>	3700
Energy to Break Point	kg-mm	150

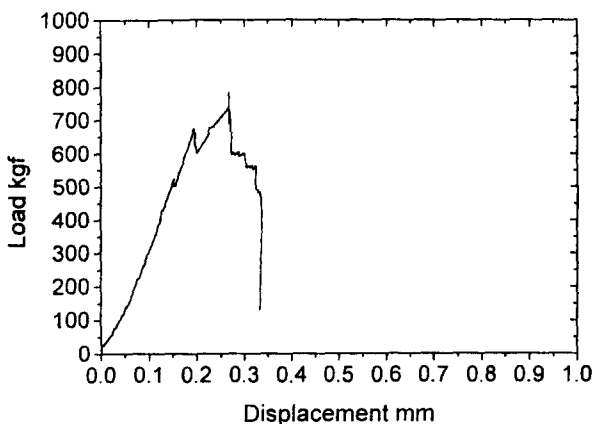
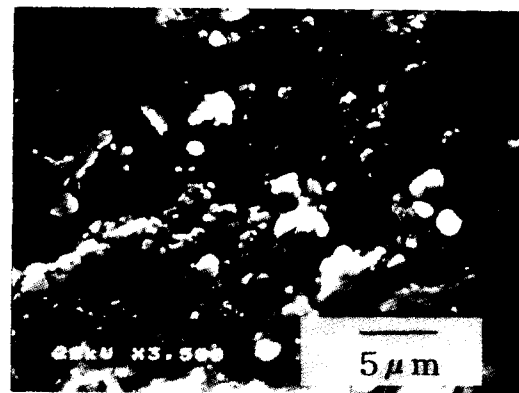


Fig. 6. Compression at 1000°C Specimen was heat-treated at 1450°C for 3hrs.

하중응력은 12.0kg/mm<sup>2</sup>, 영율은 3700kg/mm<sup>2</sup>이었고 파괴점 에너지는 150.0kg-mm 나타내었다. 1450°C에서 열처리한 시편의 SEM 및 EDS 측정결과를 그림 7(A)에 나타내었고 이 시편을 1300°C에서 thermal etching한 후 관



Element	Atom%	Wt%
Al-K	76.04	66.12
Ca-K	23.96	31.88
<b>Total = 100.00%</b>		

Fig. 7(A). Scanning electronic micrograph of the heat-treated pallet at 1450°C for 3hrs.



Element	Grain (a)		Grain Boundary (b)	
	Atom %	Wt %	Atom %	Wt %
Al-K	78.56	71.15	77.69	70.10
Ca-K	21.44	28.85	22.31	29.90
	Total = 100.00%		Total = 100.00%	

Fig. 7(B). Scanning electronic micrograph and EDS results of the heat-etched pallet at 1300°C.

찰한 SEM 및 EDS 측정결과를 그림 7(B)에 나타내었다. 입자의 크기는  $5\mu\text{m}$  이하였고 입계에 미세기공을 관찰할 수 있었고, 또한 입계와 입내에 유사한 정성적 중량비를 관찰할 수 있었다. SEM과 EDS관찰에서 CaO(30wt%)와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (70wt%)의 초기 혼합비와 유사한 소결체의 중량비를 나타내었고 전체적으로 육각형과 유사한 형태의 입계의 관찰에서 폐각에서 제조된 CaO가  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 기질내에 고용된 형태를 유지하고 있음을 알 수 있다.

이상과 같은 결과에서 연안 환경 오염원인 굴껍질 분말을 이용하여 CaO를 제조하고 이를 페라이트 소결용 알루미늄 내화물제조에 첨가함으로써 열팽창계수를 낮출 수 있었으며 압축강도를 향상시킬 수 있었다. 또한 연안 환경 오염을

감소시킬 수 있으며 대부분 수입에 의존하는 알루미늄 내화물 원료의 절감에도 기여하리라 사료된다.

#### 4. 결 론

CaO 원으로 굴껍질을 사용하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO 내화물을 제조하였다. 굴껍질을 900°C로 하소처리하여  $\text{CaCO}_3$  분해반응에 의해 98.2wt%의 순도를 가진 CaO 분말을 제조하였다. 1450°C에서 3시간 열처리한 시편은  $\text{CaAl}_2\text{O}_7$ 과  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ 의 소결반응 물질이었고 입자크기는  $5\mu\text{m}$  이하로 미세기공을 가지고 있었으며 1450°C에서 3시간 소결한 CaO- $\text{Al}_2\text{O}_3$  화합물은 CaO를 첨가하지 않은 현재 생산되고 있는 페라이트 소결용  $\text{Al}_2\text{O}_3$  내화물보다 흡수율, 압축강도 및 열팽창계수 등 우수한 물성을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. S. Yoshino, M. Hayase, and H. Susimoto : Taikabutsu(Refractory), 1979, 31, 574-580.
2. S. Yoshino, M. Hayase, and H. Susimoto : Taikabutsu(Refractory), 1980, 31, 518-524.
3. N. Nameish, T. Ishibashi, and Y. Yokoyama : Taikabutsu(Refractory), 1981, 33, 661-665.
4. T. Yamamoto, S. Tanaka, and K. Sasaki : Taikabutsu(Refractory), 1982, 34, 216-221.
5. F. Nadachowski : Preprints of First Int. Conf. on Refractories, Tokyo, 1983, 518-531.
6. N. Nameish, T. Ishibashi, and Y. Yokoyama : Taikabutsu(Refractory), 1984, 36, 46-48.
7. L. Xintian, Z. Yaohe, S. Baolu, and J. Weiming : Ironmaking Steelmaking, 1992, 19, 221-225.
8. L. Xintian, and H. Tiecui, British Ceramic Transaction, 1994, 93, 4, 150-153.