

2007년 8월

碩士學位論文

材料에 따른 高溫 Alumina 耐火物
Matrix가 燒結特性和
高溫 Bending에 미치는 影響

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

裴 志 秀

材料에 따른 高溫 Alumina 耐火物
Matrix가 燒結特性과
高溫 Bending에 미치는 影響

Sintering Characteristics of High Alumina Refractory and Its
Effect on High Temperature Bending for Different Material
Composition.

2007 年 6 月 日

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

裴 志 秀

材料에 따른 高溫 Alumina 耐火物
Matrix가 燒結特性과
高溫 Bending에 미치는 影響

指導教授 이 길 흥

이 論文을 工學碩士學位申請 論文으로 提出함.

2007 年 6 月 日

朝鮮大學校 大學院

尖端部品素材工學科

裴 志 秀

배지수의 碩士學位 論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 백 승 남 印

委 員 朝鮮大學校 教授 강 조 원 印

委 員 朝鮮大學校 教授 이 길 흥 印

2007 년 6 월 일

朝鮮大學校 大學院

목 차

List of tables	iii
List of figures	iii
ABSTRACT	v
제1장 서론	1
제2장 이론적 배경	
2-1. Alumina-Mullite질 유도구	3
2-2. 내화물용 원료의 특성	
2-2-1. Silica	4
2-2-2. Alumina	9
제 3 장 실험방법	
3-1. 원료분말의 준비	18
3-2. Matrix 합성시편의 제조	19
3-3. 고온 Bending 시편의 제조	20
3-4. 특성 측정 평가방법	
3-4-1. 겉보기 비중과 부피비중	22
3-4-2. 기공율과 흡수율	23
3-4-3. 하중연화(Softening under load)	24

제 4 장 실험결과 및 고찰	26
제 5 장 결 론	50
References	51

List of Tables

Table 2.1. Chemical Composition of Refractory materials	4
Table 3.1. Raw material for test	18
Table 3.2. The mixture ratio of Matrix	20
Table 3.3. The mixture ratio of testing specimen for high temperature bending	21

List of Figures

Fig. 2.1. The temperature of silica transformation	6
Fig. 2.2. Hexagonal close-pac structure of α -Alumina	10
Fig. 2.3. Refractoriness with composition of the Al_2O_3 - SiO_2 system	13
Fig. 2.4. Phase diagram for the Al_2O_3 - SiO_2 system	17
Fig. 3.1. The test method of high temperature bending	25
Fig. 4.1. The sintering shrinkage with sintering temperature	27
Fig. 4.2. The sintering bulk density with sintering temperature	28
Fig. 4.3. Microstructure of raw material(alumina+kaolin Matrix) with sintering temperature(1450°C, 2hr)	29
Fig. 4.4. Microstructure of raw material(alumina+kaolin Matrix) with sintering temperature(1550°C, 2hr)	30

Fig. 4.5. Microstructure of raw material(alumina+kaolin Matrix)	
with sintering temperature(1650°C, 2hr)	31
Fig. 4.6. Microstructure of raw material(alumina+silica matrix)	
with sintering temperature(1450°C, 2hr)	32
Fig. 4.7. Microstructure of raw material(alumina+silica matrix)	
with sintering temperature(1550°C, 2hr)	33
Fig. 4.8. Microstructure of raw material(alumina+silica matrix)	
with sintering temperature(1650°C, 2hr)	34
Fig. 4.9. Microstructure of raw material(alumina+clay matrix)	
with sintering temperature(1450°C, 2hr)	35
Fig. 4.10. Microstructure of raw material(alumina+clay matrix)	
with sintering temperature(1550°C, 2hr)	36
Fig. 4.11. Microstructure of raw material(alumina+clay matrix)	
with sintering temperature(1650°C, 2hr)	37
Fig. 4.12. Microstructure of raw material(alumina+silica fume matrix)	
with sintering temperature(1450°C, 2hr)	38
Fig. 4.13. Microstructure of raw material(alumina+silica fume matrix)	
with sintering temperature(1550°C, 2hr)	39
Fig. 4.14. Microstructure of raw material(alumina+silica fume matrix)	
with sintering temperature(1650°C, 2hr)	40
Fig. 4.15. XRD pattern of testing specimen(alumina+kaolin matrix)	43
Fig. 4.16. XRD pattern of testing specimen(alumina+silica matrix)	44
Fig. 4.17. XRD pattern of testing specimen(alumina+clay matrix)	45
Fig. 4.18. XRD pattern of testing specimen(alumina+silica fume matrix) ...	46
Fig. 4.19. The test of high temperature bending with matrix	47

ABSTRACT

Sintering Characteristics of Matrix of High Alumina Refractory and Its Effect on Bending for Different Material Composition.

Bae Ji-su

Advisor : Prof. Lee Kil-hong Ph. D.

Department of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

The results test by adjusting various raw materials and composition conditions for the evaluation of the evaluation of the bending characteristics of Alumina-mullite refractories are as the follows.

1) We have confirmed that the sintering was carried out relatively well even at the temperature of 1550°C and composition reaction of Mullite was well accomplished when we used Kaolin and Clay as the raw materials of Matrix but the sintering temperature must have been over 1650°C When we used fine powder of Silica fume.

2) Matrix specimen that has used silica as raw material was poor in sintering at the temperature less than 1650°C and composition reaction of Mullite was also indicated as low and Mullite composition was not generated at the temperature of 1450°C. Silica fume wite relatively more fine powder showed similar feature but the level of sintering and mullite was higher.

3) We could confirm through the results of measuring the Bending characteristics of Alumina-mullite refractories at high temperature by differentiating raw materials and

supplies of the usage of Matrix, that fine powder of Silica used as raw materials and supplies showed good characteristics of bending at high temperature and we believe this is because high temperature liquefied materials generated by the impact of impurities contained in raw materials and supplies are greatly affecting the high temperature bending.

제 1 장 서 론

내화재료 또는 내화물(refractory materials)이란 고온공업에서 이용되는 고열에 의해 용융하기 힘든 비금속 무기질의 요업재료를 총칭하는 것으로서 1000-1200℃에서 불연성인 고온재료(high temperature materials)나 내열세라믹(refractory ceramics)과는 구별하는 경우도 있다. 예전에는 내화도 SK26이상의 것을 내화물이라고 했는데 이것은 반드시 요로(窯爐)에 사용했을 때의 내구성을 보증하는 것은 아니다. 내화물의 성능은 견딜 수 있는 온도만을 기준으로 할 수도 없으며 사용되는 분위기가 산화성인가 환원성인가 또는 로내에서 분진, slag, 유리 등과 접촉여부에 따라 다르므로 여러 가지 조건을 고려하지 않으면 정확한 정의를 내리기 어렵다.

내화물의 진가는 상대적으로 정해지는 것이므로 그 사용조건에 적합한 재료를 선택하고 합리적으로 활용함으로써 발휘할 수 있다. 아무리 우수한 내화물이라도 모든 용도에 대하여 만능적인 것은 아니므로 공업요로의 종류나 사용조건에 따라 종류가 다양해진다.

일반적으로 내화물은 철강, 비철금속, cement, 유리, 요업 등의 고온처리를 필요로 하는 공업 부분의 요로나 boiler, 폐기물 소각로 등에 사용되고 있으며, 이러한 열 설비는 그 종류가 매우 다양하여 사용되는 내화물의 품질, 형태, 형상 또한 매우 복잡하고 다양하다. 그리고 용도상으로 요로 축조에 사용하기 편리하도록 형상을 갖추어 만든 내화물을 내화벽돌(refractory brick)이라고 하며, 요로의 내부에서 피소성물을 안전하게 적재하여 열처리하기 위하여 사용되는 내화물을 요도구(kiln furniture)라고 한다.

여러 가지 특수 내화물이 제조되고 있지만 전체 내화물 중에서 가장 생산량이 많은 내화물은 $Al_2O_3-SiO_2$ 계의 내화물이다. $Al_2O_3-SiO_2$ 계 광물 중 가장

안정된 결정은 mullite이며 alumina와 함께 고온에서 잘 견디는 재료이다.

세라믹부품의 열처리에 사용되는 요도구(kiln furniture)중 1600℃ 이상에서 사용되는 alumina-mullite질 내화물은 고온에서 열적으로 안정적이며, 고온에서 사용 중 휨(bending) 발생이 없어야 하는 특성을 지니고 있다.

alumina-mullite질 내화물 골재재료는 fused alumina와 fused mullite가 사용되고 미분의 matrix로는 평균 입경 1~5 μ m의 calcined alumina와 kaolin이 주로 사용되고 있다. 구조적으로는 고밀도충전이 되도록 입도가 조절된 골재가 matrix로 사용되고, 미분의 matrix인 alumina와 kaolin은 열처리 과정에서 소결^(1~2)이 되면서 mullite 조성을 가진 matrix가 형성되므로^(3~4) 열 충격에 강하고, 고온 bending에 견딜 수 있는 요도구를 만들 수 있다.

열충격 저항성이 좋고, 내 creep성이 높은 alumina-mullite질 요도구의 물성개선을 위해서는 최적화된 골재의 종류, 입도 선정과 함께 matrix의 조성이 매우 중요하다⁽⁵⁾.

본 연구에서는 내화물의 matrix의 조성을 이루는 화학성분이 원재료에 의해 결정되기 때문에^(6,7) 성분상 주로 Al₂O₃와 SiO₂로 구성된 matrix를 SiO₂공급원 원재료를 중심으로 조사하여 몇 가지 원재료를 선정하여 matrix 소결시험을 실시하고, matrix 소결시험의 결과를 검토한 다음 이를 이용한 alumina-mullite질 내화물의 고온 bending의 특성에 대하여 연구하였다.

제 2 장 이론적 배경

2-1. Alumina-Mullite질 요도구

본래 고알루미나 내화물이란 Al_2O_3 가 90%이상이고 SK가 40이상인 것을 말하나 일반적으로 고알루미나질 내화물이란 점토의 주성분인 Al_2O_3 가 45%이상으로 정의하며, Al_2O_3 가 99%의 알루미나질 내화물에 이르기까지 그 종류는 다양하다. 고알루미나질 내화물의 사용범위는 철강을 비롯한 유리, 시멘트, 석회, 소각로, 세라믹소결로 등 거의 모든 요로(kiln)에 사용된다.

고알루미나질 내화물은 α -alumina 및 mullite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)중심으로 구성되어있고, 내화물로서 특징은 이들 광물상에 영향을 받는다.

α -alumina는 팽창곡선이 직선적이고, 기계적 강도가 크며, 열전도율, 내침식 저항성 및 비중이 크다는 등의 특징이 있다. mullite는 $Al_2O_3-SiO_2$ 2성분계 상압하에서 존재하는 유일한 안정된 화합물로서, α -alumina에 비교하여 내침식 저항성은 약하지만, 열팽창률이 낮아 열적인 변화에 안정적이다.

세라믹 부품을 소성할 때에는 피소성물을 적재할 때 사용하는 내화물인 요도구(kiln furniture)를 사용하여야 한다. 특히 1600℃이상에서 사용되는 요도구는 주로 alumina-mullite질 내화물로 이루어져 있다. 고온에서 열처리 시 피소성물을 보호하고 균일하게 소성할 수 있기 위해서는 고온용 요도구는 열충격 저항성, 열간강도, 열전도율이 커야하고, 내화도가 높고, 열팽창수축이 적어야하며, 열간 변형이 없어야 하는 성질이 요구된다.

2-2. 내화물용 원료의 특성

내화물의 분류방법은 내화연와와 같이 내화물을 일정한 형으로 성형해서 사용하는 형상에 의한 분류법과 성형하지 않고 mortar와 같이 부정형의 상태로 사용하는 것으로 분류하기도하며 화학적 조성에 따라 산성내화물, 염기성내화물, 중성내화물로 분류하기도 한다. 조성에 의한 내화물의 분류는 표2-1과 같다.

Table 2.1 Chemical Composition of Refractory materials

분류	종류	주요화합성분	주요조성결정
산성 내화물	규석질	SiO ₂	cristobarite
	반규석질	SiO ₂ · Al ₂ O ₃	tridymite, quartz
	납석질	SiO ₂ · Al ₂ O ₃	mullite
	샤모트질	SiO ₂ · Al ₂ O ₃	mullite
중성 내화물	고알루미나질	Al ₂ O ₃ SiO ₂	mullite, 코란담
	탄소질	C	graphite
	탄화규소질	SiC	탄화규소
	크롬질	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , MgO, FeO	크로마이트, 스피넬
염기성 내화물	퀴르스테라이트질	MgO SiO ₂	퀴르스테라이트(페리크레이스)
	크롬마그네시아질	MgO Cr ₂ O ₃	크로마이트(페리크레이스)
	마그네시아질	MgO	페리크레이스
	도로마이트질	CaO MgO	페리크레이스

2-2-1. Silica

규석질 내화물이란 silica(SiO₂)를 주체로 한 내화물이다. silica는 천연적으로 괴상, 입상, 분상으로 산출되는데, 그 대표적인 것이 규석(矽石 ; quartz), 규사(矽砂 ; quartz sand), 규조토(矽藻土 ; diatomaceous earth)이고 단결정(Mono-crystal)으로 크게 성장한 것이 수정(水晶 ; rock crystal)이다. 그중에서 공업원료로서 가장 중요시되는 것은 규석과 규사이다.

천연적으로 산출되는 silica에는 ① 무정형(無定形) 규사, ② 석영(石英; 비중 2.64~2.65), ③ cristobalite(비중 2.32~2.33), ④ tridymite(비중

2.27~2.33) 과 같은 종류가 있다.

1) Silica의 변태

silica는 Si와 O가 공유결합성과 이온결합성을 공유한 결합 형태에 의해 형성된 사면체 구조를 기본으로 하여 형성되어 있다. 즉 SiO_2 를 화학식으로 하고, 산소이온이 사면체의 꼭지점에 위치하여서 Si이온이 사면체의 중점에 위치한 단위구조를 형성하게 된다. 그리고 사면체의 4개의 꼭지점 중 몇 개가 다른 사면체의 꼭지점과 공유하느냐에 따라, 각기 다른 silica구조가 형성된다.

망목형 구조를 갖는 silica는 온도변화에 따라 여러 가지의 동질이상형을 나타낼 수 있다. Fig. 2.1에서 완급부호로 기입되어 있는 바와 같이 2상(相)사이에는 ① 전이속도가 완만한 느린형 전이(sluggish type inversion)와 ② 전이속도가 급격한 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 형 전이($\alpha \rightleftharpoons \beta$ type inversion)가 있다.

Silica의 결정형을 보면 quartz(석영), tridymite, cristobalite의 세 가지 형이 있으며, 각각의 형에는 고온형(high form)인 β 형과 저온형(low form)인 α 형으로 표시되고 있다. 상온에서 가장 안정된 결정형은 α -quartz인데, 이 α -quartz를 가열하면 573°C 에서 β -quartz가 되는데, 이 β -quartz는 573°C 이하로 냉각되면 즉시 α -quartz가 된다. 이와 같이 $\alpha \rightarrow \beta$ 전이는 전이(inversion)하는 속도가 빨라서 전이온도 이하에서는 저온 형만이 존재하고 전이온도 이상에서는 고온 형만이 존재한다. 그런데 Silica는 이 $\alpha \rightarrow \beta$ quartz의 전이가 일어날 때 매우 큰 용적변화(volume change)가 일어나서 이때 균열이 가기 쉽다.

다시 가열을 계속해서 870°C 가 되면 β -quartz는 β -tridymite로 전이하는데 이 전이는 속도가 매우 느려서 전이온도 이하에서는 tridymite의 양이 많아질 뿐 quartz도 존재하게 된다. 이와 같이 주형간의 전이는 속도가 매우 느리고 또 일단 전이한 것은 전이온도 이하로 냉각해도 quartz로 되돌아가지 않

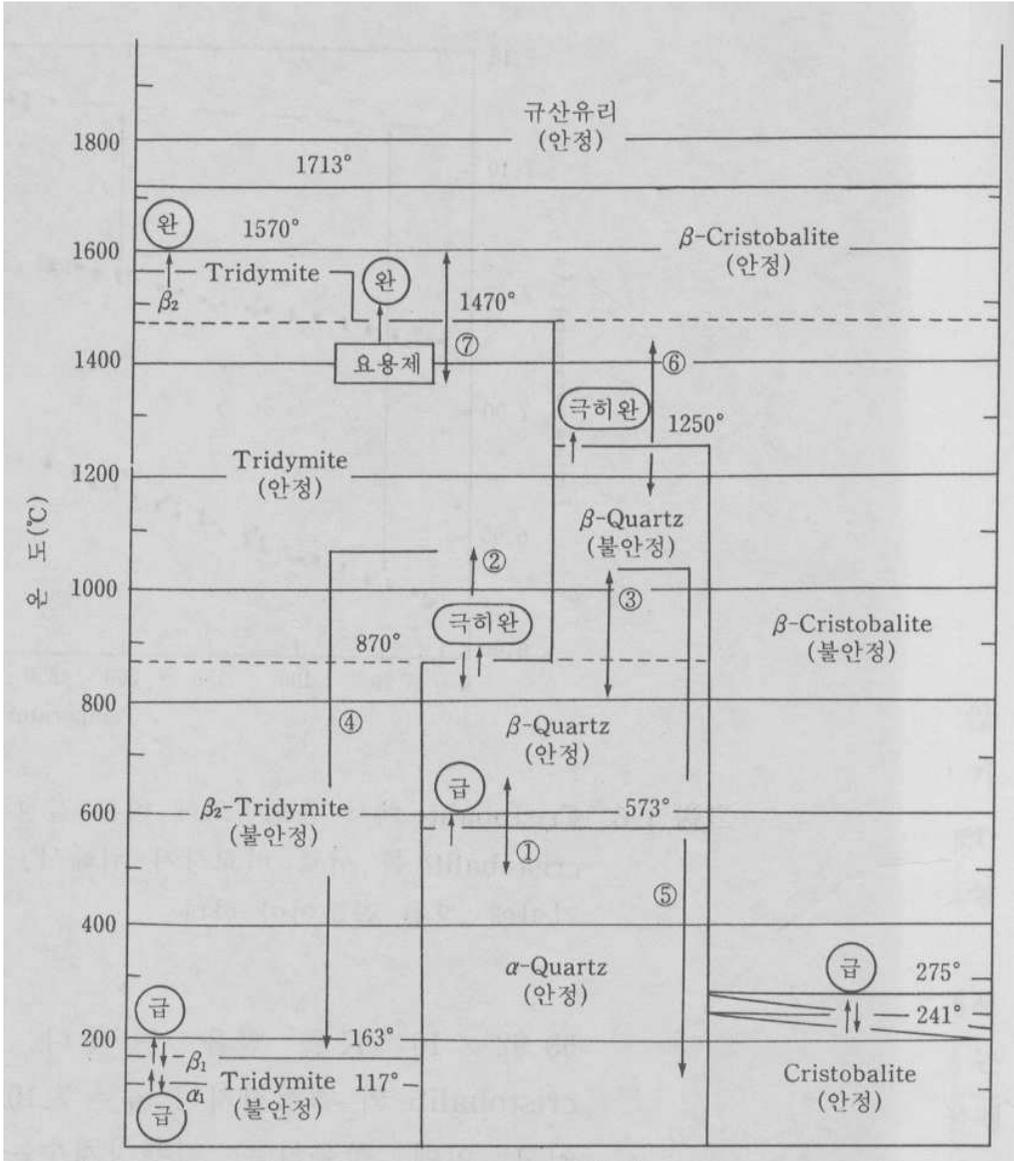


Fig. 2.1. The temperature of silica transformation

고 tridymite로 계속 남게 된다. 다시 가열온도를 더 높여서 1470°C 이상이 되면 cristobalite로 전이하는데 이 전이도 주형간의 전이이므로 속도가 매우 느리고 또 거의 비가역적이라고 할 수 있다. 이와 같이 해서 생겨난 β -tridymite나 β -cristobalite는 전이온도 이하로 냉각되어도 quartz가 되지 않고 각각의 $\alpha \rightarrow \beta$ 전이온도에 따라서 α -tridymite 또는 α -cristobalite로 전이한다.

2) 규 석

규석(silica stone)은 무수규산(無水硅酸, SiO_2)으로 되어 있는 괴상의 규산질 원료의 총칭이다. 규석은 광물학적으로 여러 가지로 분류되고, 지닌 특성도 여러 가지이다. 규석은 대개의 경우 결정학적으로는 α -quartz로 되어 있으며 silica성분의 공급원으로 이용되고 있는데, 순수성이나 결정상태 및 불순물의 수반상태에 따라서 처리방법, 정제방법 및 용도가 정해진다. 가장 널리 이용되고 있는 규석은, 백규석인데 이것은 색이 희고 비교적 순도가 높아서 도자기, 규소, Fe-Si의 원료, 세라믹스의 원료 및 내화물로 많이 쓰인다. 다만 조직이 치밀해서 분쇄하기가 곤란한데 규석을 그대로 분쇄하기 보다는 일단 900~1000°C에서 하소(煨燒; calcination)하여 조직을 이완시켜서 분쇄하는 것이 분쇄하기도 용이하고 분쇄물의 입도도 비교적 균일하게 되는 등 분쇄효과가 좋아서 미리 하소(煨燒)한 다음에 분쇄하는 것이 일반적이다.

규석벽돌은 적백규석을 원료로 하고 2%정도의 CaO를 결합제로 첨가해서 제조된 벽돌이다. 소성 중 원료에 함유된 Fe_2O_3 및 CaO는 석영 입자와 반응해서 결합조직을 만들고 석영은 규산(SiO_2)의 고온형 변태인 cristobalite 및 tridymite로 전이한다. 이러한 전이는 원료의 종류, 불순성분의 함유량, 소성조건에 따라 다르다. 규석벽돌은 하중연화점이 높고 영구수축성이 없으므로 각종 요로의 천장 구조에 사용되고 열전도도가 비교적 커서 가스레토르트 등에 사용

된다.

규석을 분쇄해서 비중선풀, 자력선풀, 부유선풀, 화학선풀 등을 거쳐서 99.99% SiO₂ 이상까지의 순수한 조성의 규사입자를 만들 수 있는데, 이렇게 선풀해서 내화물 등의 세라믹스를 만드는 원료로 쓰고, 적당한 순도와 입도로 하여서 유리의 원료로도 쓴다. 그리고 유리의 원료로 쓰는 규석분으로 만든 것을 은사라고 부른다.

3) 규 사(quartz sand)

규사에는 천연규사와 인조규사가 있다. 각종의 암석이 긴 세월동안 자연의 풍화작용을 받아 점차 붕괴하여 사상(砂狀)으로 된 것이며 각종 암석중에서 장석은 가장 풍화되기 쉬우며 수분과 결합하여 점토로 되고 화강암 등에서 사상(砂狀)으로된 석영은 그대로 사립(砂粒)으로서 규사립으로 되며 이들이 붕괴된 규사, 점토 기타의 운모 등의 혼합물에 압류되어 하천에 의하여 운송되어 저지대에 표적광상으로 된다. 또는 해류에 의하여 수세되어 천연규사로 된다. 천연규사는 퇴적물이며 대부분 해변이나 강가에 둥근 입자로 퇴적되어 있다. 이밖에 화강암의 풍화지역에 점토와 함께 침적한 모래가 있다.

해변이나 강가에 퇴적된 규사는 일반적으로 규석보다 불순물의 함유가 많지만 퇴적량이 많아서 주로 많이 쓰인다. 점토와 함께 퇴적한 규사는 점토와 분리해서 쓰인다. 이러한 규사의 성질은 일반적으로 둥근 입자로 되어 있지만 입자의 크기, 입자의 모양, 순도가 일정하지 않기 때문에 입도나 순도에 따라서 용도가 여러 갈래로 나뉜다.

규사의 주요한 용도를 보면 판유리를 비롯한 유리원료용, 시멘트원료용, 시멘트가공제품 배합용, 제강용, 주물사용, 연마제용, 내화물용 등 여러 가지가 있다. 이 중에서 가장 품질이 문제시되고, 입도나 화학조성 등 여러 가지 원료로서의 조건에 엄격한 제한이 있는 것은 판유리, 병 유리와 같은 유리공업용

비롯한 일반유리공업에 쓰이는 규사이다.

2-2-2. Alumina

알루미늄과 산소와의 화합물인 산화알루미늄(aluminum oxide; Al_2O_3)을 공업적으로는 alumina라고 한다. 천연으로는 결정광물인 코런덤(corundum ; 鋼玉)으로 산출되고, 또 순수한 코런덤이 착색된 루비와 사파이어 등으로 존재 하며, α -산화알루미늄, β -산화알루미늄 등이 있다.

1) Alumina의 성질

alumina는 분자량이 101.96이고 비중이 3.965이며, 용융점이 2080°C 인 백색의 분말로서 열팽창계수는 8×10^{-6} ($25 \sim 1,000^\circ\text{C}$)이다. 대부분 alumina는 bauxite광물을 원료로 하여 Bayer공정을 통하여 제조되며, 높은 내열성, 내화학적, 내식성, 고강도 등을 구비하고 있어 내마모재, 연마제, 내화물, 전자세라믹, 촉매담체, 섬유 등 광범위하게 사용되고 있다.

alumina는 여러 가지 형태를 가진 것이 알려져 있는데, 수산화알루미늄을 300°C 이하로 가열하면 생기는 α -산화알루미늄은 순수하고 가장 안정된 형태이다. 이밖에 알칼리를 약간 함유하는 β -산화알루미늄수화물을 탈수하여 생기는 결정성이 나쁜 γ -산화알루미늄 등도 알려져 있다.

alumina 가운데 가장 안정한 변태생성물인 α - Al_2O_3 는 corundum구조라고 불리는 M_2O_3 형(M: metal)산화물의 대표적인 구조중의 하나이며 그 구조는 Fig. 2.2와 같다. 즉 원자는 조밀육방구조(hexagonal close-packed structure)로 ABAB형으로 배열하고 단위격자 중에는 각 층에 3개씩 6층으로 되어있다.

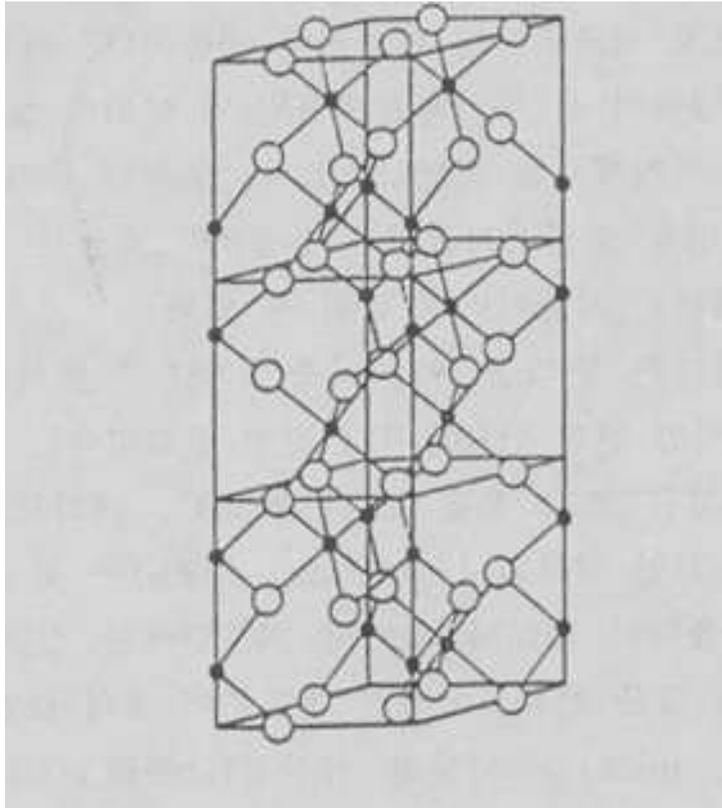


Fig. 2. 2. Hexagonal close-packed structure of α - Alumina

2) Alumina의 제법

alumina를 제조하는 원료광물로는 bauxite광, 명반석(明礬石), 반토혈암(礬土頁岩) 또는 규산염 광물인 점토 등이 있다. 현재 alumina 제조용으로 사용하고 있는 유일한 광석인 bauxite광은 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (diaspore 및 boehmite)와 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (gibbsite 및 bayerite)가 혼합한 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 를 주성분으로

하는 광석의 총칭이며, 불순물로서는 SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , Cr_2O_3 등을 함유하고 있다.

제조법은 산법과 알칼리법으로 대별되는데, 산법에서는 원료를 산에 녹여 분별 결정법에 의하여 알루미늄염으로 만들어 암모니아로 수산화알루미늄으로 바꾼 다음, 소성하여 산화알루미늄으로 만드는데, 이것은 소규모의 것이 많다.

현재 가장 널리 대규모로 사용되는 것은 알칼리법 중 Bayer법이다. 이것은 먼저 bauxite를 배소, 분쇄하여 autoclave 속에서 진한 수산화나트륨(NaOH) 용액과 가열하면 알루미늄산나트륨(NaAlO_2)으로 용액 속에 추출된다. 광석 속의 불순물인 SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 등은 용해되지 않고 침전물(赤泥; red mud)로서 제거된다.

다음에 이 여과액을 물로 희석하고, gibbsite를 가하여 휘저으면 결정이 석출한다. 이것을 여과하여 물로 씻어 얻어진 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 부착수와 결정수가 약 50%의 H_2O 를 함유하고 있으므로 이것을 제거하기 위해서 회전로에서 하소한다. 회전로는 보통 가열과 냉각의 2개의 로체로 되어 있으며, 중유로 가열하여 $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ 에서 하소(calcination)한다. 생성된 고온의 Al_2O_3 는 냉각로로 옮겨 냉각시키면 공업용 알루미나(Al_2O_3)분말이 얻어진다.

3) Alumina의 소결성

alumina의 소결은 그 입자직경이 작을수록 향상된다. 이것은 입자직경이 작으면, 소결 중에 입자의 재배열이 일어나기 쉬워지고 또한 물질 이동의 구동력이 되는 표면에너지가 커지기 때문이다. 현재 제조되고 있는 고 순도 알루미나 분체의 평균 입자 크기는 대부분이 $1\mu\text{m}$ 이하이며, 더욱이 이 범위에서 $0.1\mu\text{m}$ 단위까지 평균입경을 조절한 분체가 제조되고 있다. 그러나 이론밀도에 가까운

소결체를 얻고자 할 경우, 알루미나 분체의 평균 입자 직경을 작게 하는 것만으로는 충분하지 못하다. 왜냐하면 소결속도는 입자 직경에 의존하므로 입자 직경에 큰 분포가 있을 경우 소결시에 불균일한 입자성장이 일어나고 이상입자 성장(abnormal grain growth)이 야기됨으로써, 결정 입자내에 기공부분이 형성되어 충분한 소결밀도를 얻을 수 없다. 또한 성형체 내부의 충전의 불균일도가 소결밀도가 향상되지 않는 원인이 된다. 따라서 투광성이나 기계적 강도가 우수한 알루미나 세라믹스를 얻기 위해서는 원료 알루미나는 미립이며 분산성이 좋고, 가능한 입도분포가 좁은 분체일 것이 요망된다. 각종 고순도 알루미나의 소결밀도와 온도와의 관계는, 입자직경이 작은 알루미나가 저온소결성이 우수하다.

4) Alumina질 내화물

내화물은 공업의 발달과 더불어 내화물의 종류도 많아지고 내화물에 대한 요구 조건이나 특성도 다양화 되어가고 있다. 현재는 모든 공업의 기본 재료라고 해도 과언이 아닐 만큼 여러 가지 특수내화물이 개발되고 있다. 이러한 내화물 중에서 전체 내화물 생산량의 65%가량을 $Al_2O_3-SiO_2$ 계의 내화물이 점유하고 있으며, 각각의 내화물의 성분조성과 내화온도는 Fig. 2.3과 같다. 즉 성분적으로 SiO_2 에 가까우면 산성(酸性), Al_2O_3 에 가까우면 중성(中性)이라고 말할 수 있으며, 보통 SiO_2 92~93% 이상 함유한 내화물을 규산질 내화물이라 하고, Al_2O_3 55%이상의 것을 고 알루미나질 내화물이라 한다.

Al_2O_3 50%이하인 것은 저 알루미나질 내화물이라고 하며, 종류에는 반규석 벽돌, 납석벽돌, 샤모트 벽돌 등이 있고 이것을 총칭하여 점토질 벽돌이라고 한다.

이 계의 내화물원료로는 점토, 내화점토, 납석, 고령토, diaspore, bauxite 등이 있으며, 이것들을 하소하여 chamotte나 합성된 원료인 mullite도 만들어

사용하고 있다. 이와 같은 규산알루미늄 광물들을 소성하여 얻어지는 가장 안정된 결정은 mullite이므로 $Al_2O_3-SiO_2$ 계의 내화물에 있어서 mullite는 가장 중요한 결정으로 간주되고 있다.

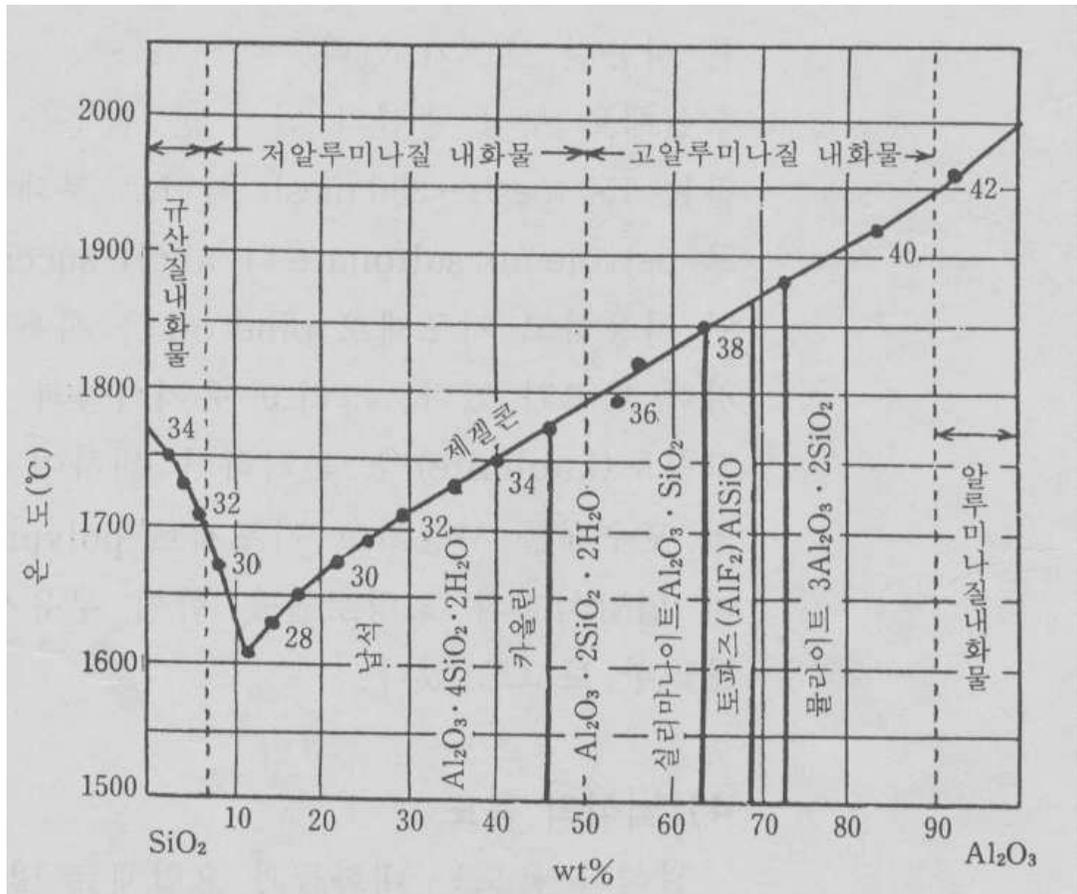


Fig. 2.3. Refractoriness with composition of the $Al_2O_3-SiO_2$ system

5) 점토 (clay)

점토라고 하는 것은 천연산의 미립자(fine particle)의 집합체로 수분을 가하여 습한 상태(wet State)로 하면 가소성(plasticity)을 나타내고 이것을 건

조하면 강성(rigidity)을 나타내며, 적당한 온도로 소성(firing) 하면 소결(sintering)되는 것을 말한다.

그리고 무기재료의 대부분을 차지하고 있는 소결체(sintered material)의 원료는 가소성 부분, 내화성 결정 부분, 용제(flux) 또는 유리상 부분(glass phase)의 3요소로 되어 있으므로, 가소성 부분의 대표적인 원료라고 할 수 있는 점토는 매우 중요한 위치를 차지하고 있는 원료이다.

그러나 점토는 암석이 지표에서 풍화작용을 받아서 생겨나는 것으로, 원암의 종류와 그것의 분해, 변성 과정에 따라서 조성광물이 달라지므로 광물조성 상으로나 화학조성 상으로나 매우 다양하다.

점토광물은 kaolinite · dickite · halloysite 등의 카올린(kaolinite ; $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)계 광물, montmorillonite · bentonite · 산성백토 등의 몬모릴로나이트(montmorillonite ; $Al_2Si_4O_{10} \cdot (OH)_2 \cdot nH_2O$)계 광물 및 illite · sericite · 백운모 등의 일라이트(illite ; $K, H_3O)Al_2(Si, Al)_4O_{10}(H_2O, OH)_2$)계 광물 등 여러 가지가 있으며, 내화점토는 주로 카올린 계 광물을 주성분으로 하고 있다. 구조는 층상구조를 가지고 있으며 Si-O 사면체 구조단위와 Al-O 팔면체 구조단위의 순차적 결합에 의해 형성되어 있다. 따라서 점토를 원료로 쓰고자 할 때에는 충분히 그 점토의 특성을 조사 검토한 다음에 사용하여야 한다.

점토를 세라믹스에서 이용되는 부문에 따라서, 즉 용도에 따라서 대체적으로 구분하면 연와용 점토, 석기점토, 내화점토, 가소성점토가 있다. 세계적으로 유명한 점토는 영국에서 산출되는 ball clay이며 일본에서 산출되는 목질점토도 유명한 점토이다.

① kaolin

kaolin광물은 점토광물을 대표하는 광물로서 흙 속에 많이 포함되어 있다. 이 광물은 고령토(高嶺土)라고 도하며, 경도는 2~2.5, 비중은 2.6이다.

kaolin은 석영, 조면암, 안산암, 화강암 등의 열수작용 또는 풍화작용에 의해서 분해되어 생성된 것이다.

kaolin은 kaolinite, nacrite, dickite, halloysite 등으로 구성이 되어있으며, 국내의 kaolin의 특징은 거의 모두가 halloysite 광물로 구성되어있다는 점이다.

kaolin은 백색인 것과 핑크색을 띠고 있는 것이 있는데, 핑크색 kaolin은 철분의 고용에 의한 착색으로 알려져 있다. 그러므로 일반적으로 백색 kaolin은 주로 도자기의 제조 원료로 쓰이고, 핑크색 kaolin은 주로 내화물용으로 쓰이는데 특히 내화도(refractoriness)가 높은 도색(桃色) kaolin은 kaolin chamotte의 제조용 원료로 쓰이고 있다.

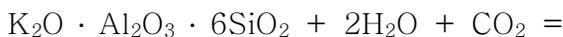
kaolin광물은 가열시의 열적변화를 보기 위하여 시차 열분석(differential thermal analysis, DTA)을 하면 600℃부근에서는 흡열피크가 나타나며, 980℃부근에서는 발열피크가 나타나는 것을 볼 수가 있다.

600℃부근의 흡열피크는 OH기의 형태를 이루면서 결정격자에 들어가 있는 결정수(結晶水)의 탈수에 의한 것으로, 이 반응으로 kaolin족 광물은 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 의 화학식으로 표시되는 meta-kaolin으로 변한다.

980℃ 부근의 피크는 meta-kaolin으로부터 mullite와 γ -alumina가 생기는 반응으로 이때 생기는 γ -alumina는 순수한 alumina가 아니고 SiO_2 가 들어간 일종의 spinel이라고 알려져 있다. 그러나 좀더 높은 온도에서는 이 spinel은 없어지고, mullite와 cristobalite로 변한다.

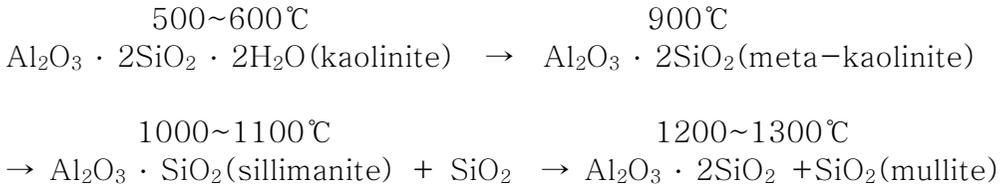
kaolinite의 생성과 열적변화를 보면 다음과 같다.

순수한 kaolinite는 장석류(長石類)의 분해에 의하여 천연으로 산출된다.



이들 kaolin을 가열하면 500~600℃ 부근에서 결정수는 방출하고 계속 가

열하면 소결되어 1200~1300℃에서 완전한 mullite($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_3$)를 생성한다.



6) Mullite

mullite는 매우 높은 용점을 가진 중요한 내화재료이다. 그림 2.4는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계의 평형상태도이다. 상태도에 표시된바와 같이 mullite는 고용체 안에 약간의 과잉 Al_2O_3 를 수용할 수 있다. 따라서 mullite와 alumina의 혼합물은 1840℃이상으로 가열될 때까지 액상을 형성하지 않는다.

$3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ 2성분계에 있어서 상온 압력 하에서 안정하게 존재하는 유일한 화합물인 mullite($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)는 초기에는 천연원료인 kaolin을 주체로 합성하였으나, 다량의 glass상이 공존하였으므로 alumina에 비해 열적, 기계적 성질이 열세했다. 그러나 고 순도 원료를 사용하여 합성한 glass상이 적은 mullite는 고온압축강도, creep 강도 면에서 Al_2O_3 보다 어느 정도 크고 SiC에 필적하는 것이 증명되어, 산화물계의 고온구조 재료로 주목이 되고 있다. 또한 1840℃의 높은 용융점, 높은 하중 연화점, 침상구조의 특성 등은 kiln furniture의 품질을 높이는 주요한 인자로 각광을 받고 있다. 종래의 alumina 세라믹에 비해 열팽창계수가 적기 때문에 열충격에 강하고, 유전율이 낮으므로 절연기관 재료로서의 응용이 되고 있다. 또한 mullite는 사방정계에 속하여 입방정계와 같은 광학적 성질이 기대되지는 않지만 광학적 이방성이 낮기 때문에 분말로 진공 소결하므로 우수한 투광성 mullite를 얻을 수도 있다. 따라서 고순도의 mullite는 마모 기계부품인 롤러, 체인벨트, 고온내열부품인

sagger, satter, 도가니, 보호관과 단열용 부재, 열교환기 및 전기 절연 부품 등으로 이용되고 있다. 또한 가연성 고체 폐기물 처리는 고온에서 소각하게 되는데, 이때 각종 분진이 발생되므로 이를 효과적으로 처리할 수 있는 여과제로서 세라믹스 고온 가스 필터를 이용하며 이외에도 화력발전소에서 배출되는 각종의 분진과 엔진 등에서 발생하는 연소가스의 완전연소를 위한 촉매 물질의 담체로의 응용이 이루어지고 있다

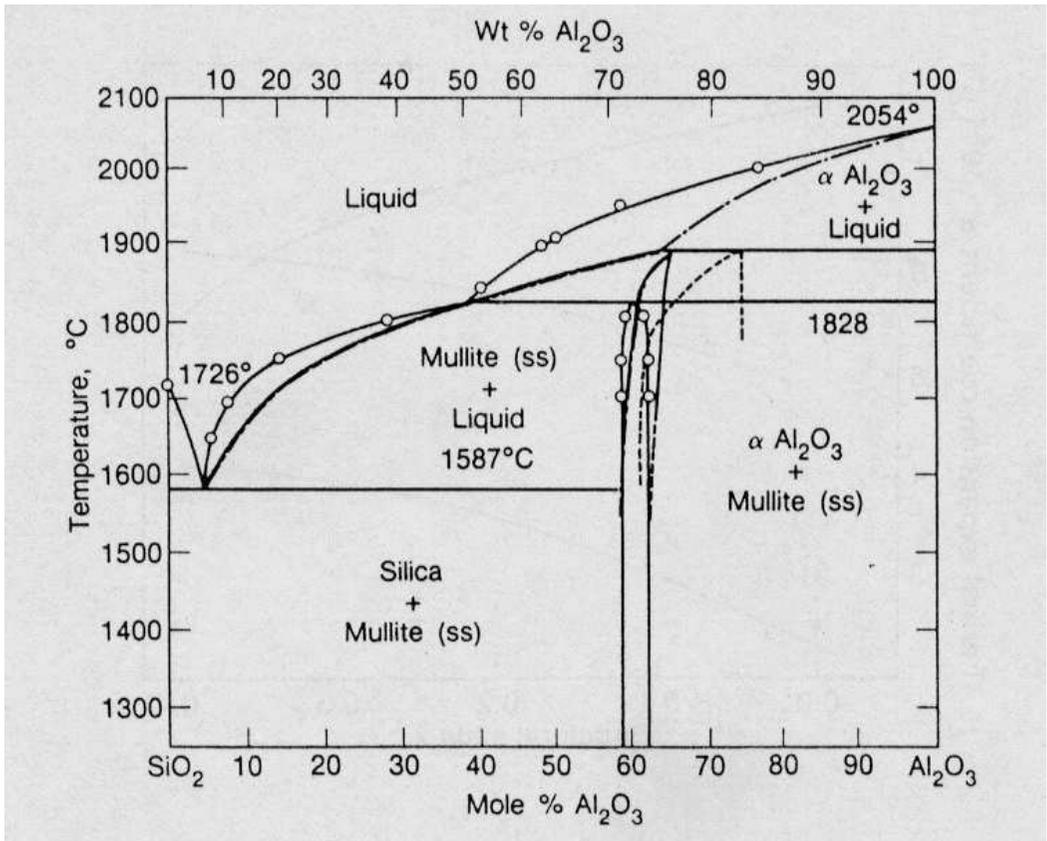


Fig. 2. 4. Phase diagram for the Al_2O_3 - SiO_2 system

제 3 장 실험방법

3-1. 원료분말의 준비

본 실험에서 사용한 원재료(matrix)의 규격 및 성분은 Table 3.1과 같다.

Table 3.1. Raw material for test

	제조사	규격	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. loss
calcined alumina	daihan ceramic	2.5 μ m	99.6	0.04	0.04	0	0.06	0.05	0	0.2	0
kaolin	duckyou ceramic	325 mesh	36	49	0.31	0.09	0.07	0.02	0.01	0.04	14.4
silica	duckyou ceramic	500 mesh	0.5	99.2	0.02	0.01	0.01	0	0	0.1	0
clay	kibushi	325 mesh	35.1	45.98	1.06	0.83	0.23	0.21	0.41	0.13	15.32
silica fume	saint-gobain	0.5 μ m	0.13	97.6	0.3	0.03	0.01	0	0	0	ZrO ₂ 1.9
fused alumina	daihan ceramic	1-0.5mm 0.5-0.2mm 0.2-0mm	99.52	0.04	0.05	0.	0.06	0.05	0.05	0.25	
fused mullite	daihan ceramic	0.2-0mm	76.5	23.37	0.03	0.01	0.01	0	0	0.1	0

matrix 합성시험을 위한 원료 조합비율은 mullite의 화학 양론적 비율에 따라 Al_2O_3 72%, SiO_2 28% 조성이 되도록 하였으며, 원료가 가지고 있는 작열감량(灼熱減量 ; Ignition loss)을 감안하여 배합비율을 결정하여 혼합하였다.

matrix 원료의 혼합방법은 내용적 1ℓ의 알루미늄아 불밀에 원료 500g에 물 30wt%와 해교제(解膠劑, 상품명; Sanopco Co. No. 5468)0.6%를 넣고 5시간 혼합하였다. mullite 조성으로 혼합된 matrix slip은 건조 과정에서 입도분리가 일어나지 않도록 $200 \times 200 \times 50\text{mm}$ 내용적의 석고몰드에 부어서 일차로 수분을 제거한 다음 건조기에서 수분을 완전히 제거하였다. 덩어리 상태의 matrix 혼합물은 알루미늄아 유발에서 분쇄한 다음 100mesh 체로 통과시켜 미분의 matrix 분말을 얻었다.

3-2. Matrix 합성시편의 제조

본 실험에서 사용한 matrix 분말의 혼합비율은 table 3.2와 같다. 4가지의 silica(SiO_2)성분을 가진 재료를 원재료로 사용한 matrix 혼합 분말은 3%의 수분을 골고루 혼합하여 사각형 mold($140 \times 25 \times 5\text{mm}$)에 충전한 후 50Mpa로 성형하였다.

성형된 시편은 건조기에서 70°C 로 12시간 유지하여 시편내부의 수분을 제거한 다음 전기로에서 1450°C , 1550°C , 1650°C 로 2시간 유지하여 소성하였다.

Table 3.2. The mixture ratio of Matrix

시편종류 원료명	M-K*	M-S*	M-C*	M-F*
alumina	38%	72%	38%	72%
kaolin	62%	0	0	0
silica	0	28%	0	0
clay	0	0	62%	0
silica fume	0	0	0	28%

* M-K : matrix-kaolin, M-S : matrix-silica, M-C : matrix-clay, M-F : matrix-silica fume

3-3. 고온 Bending 시편의 제조

matrix 합성시험과 함께 matrix를 alumina-mullite질 내화물에 적용하였을 때 고온 bending특성 차이를 시험하기 위하여 matrix와 alumina, mullite 골재를 Table 3.3과 같은 비율로 혼합한 다음 바인더와 물을 고르게 첨가하여 성형이 될 수 있도록 원료를 처리하였다. 이때 사용한 바인더는 poly-vinyl alcohol (PVA ; 상품명, P-05A 0.3%)이며 20%를 물에 용해시켜 혼합하였다.

고온 bending 시험용 시편은 직사각형의 금형(140×25×10mm)으로 제작하였으며, 성형압력은 120 Mpa이었다.

성형된 시편은 건조기(70℃)에서 12시간 건조하여 수분을 제거한 다음 전기로에서 1650℃로 2시간 소결하였다.

**Table 3.3. The mixture ratio of testing specimen
for high temperature bending**

시편종류 조합비	M-K	M-S	M-C	M-F
Matrix 분말	(Alumina + Kaolin) 30%	(Alumina + Silica) 30%	(Alumina + Clay) 30%	(Alumina + Silica fume) 30%
Fused alumina (1-0.5mm)	25%	25%	25%	25%
Fused alumina (0.5-0.2mm)	20%	20%	20%	20%
Fused alumina (0.2mm이하)	10%	10%	10%	10%
Fused mullite (0.2mm이하)	15%	15%	15%	15%

M-K : matrix-kaolin, M-S : matrix-silica, M-C : matrix-clay, M-F : matrix-silica fume

3-4. 특성 측정 평가방법

3-4-1. 겉보기 비중과 부피비중

일반적으로 내화물은 앞서 조직 내부에 기공이나 유리상을 함유하는 것이 보통이므로 복잡한 측정조작에 비해서 참비중을 측정하는 것보다 덩어리 상태로 즉 조직을 부수지 않고 그대로 밀도 또는 비중을 측정하는 방법이 간편할 뿐만 아니라 재료의 실태를 나타내는데 보다 의미가 있다. 덩어리 상태의 시료는 조직 내부로부터 외부에 연결된 기공과 내부에 밀폐된 기공이 있으므로 측정하는 비중에도 그 종류가 있다. 즉 모든 기공을 포함한 외형용적에 대한 것을 부피비중(bulk specific gravity), 또 밀폐기공만을 포함한 용적에 대한 것을 겉보기 비중(apparent specific gravity)이라고 한다.

이상의 두 가지 비중 측정방법은 다음과 같다.

W_1 : 덩어리 상태의 시료를 건조 칭량한 무게

W_2 : 이 시료를 물속에서 3시간 끓인 후 상온까지 냉각하고 물속에서 매단 무게

W_3 : 포수 시료를 물속에서 꺼내어 표면의 과잉수분을拭은 형겅으로 닦아낸 후 칭량한 무게

이들의 값으로부터 겉보기 비중 및 부피비중은 다음 식으로부터 구한다.

$$\text{겉보기 비중}(S_a) = (W_1 - W_2) / W_1 \text{ (소수점 첫 자리)}$$

$$\text{부피 비중} (S_b) = (W_3 - W_2) / W_1 \text{ (소수점 두 자리)}$$

내화물에서 부피비중은 매우 유용한 수치로 치밀화 정도를 판정하는 수단이

되며 또한 축로에 있어 하중을 계산하는 경우에도 기초적인 값이 된다.

3-4-2. 기공율과 흡수율

내화물은 여러 종류의 결정상과 유리상으로 되어 있으나 내부에는 여러 가지 모양과 크기가 다른 기공을 포함하고 있다. 이 기공의 형상, 분포, 전용적비 등은 내화물의 통기성, 열전도율, 강도 등에 직접 관계가 있으며 slag, 용융금속에 의한 침식성, spalling 저항성 등에도 관계가 깊으므로 내화물의 품질을 결정하는 요소가 된다. 이러한 기공은 보통 내화벽돌의 경우 전용적에 대해 12~30%, 단열벽돌과 같은 다공질의 경우 70~80%의 기공을 갖는다. 이와 같은 비율을 기공률이라 부른다. 기공에는 개기공과 폐기공이 있으며 폐기공은 직접 측정이 곤란하므로 개기공 만을 측정한 것을 겉보기 기공률이라 부르며 겉보기 비중 및 부피비중을 측정할 때의 시험조작으로부터 다음 식을 이용하여 계산한다.

$$\text{겉보기 기공율 (Pa, \%)} = (W_3 - W_2) / (W_3 - W_1) \times 100$$

또한 폐기공의 용적 합계와 전용적과의 비를 폐기공율 이라 부르며 다음 식으로부터 계산한다.

$$\text{폐기공율 (Pc, \%)} = ((W_1 - W_2) - W_1/p) / (W_3 - W_2) \times 100$$

여기서 p는 시료의 진비중이다.

그리고 시료의 겉보기 기공이 완전히 물을 흡수하였을 때 시료의 무게에 대한 흡수량이 비율을 흡수율 이라하며 다음 식으로부터 구한다.

$$\text{흡수율}(A, \%) = (W_3 - W_1) / W_1 \times 100$$

이상의 측정에서 일반적으로 물을 사용하지만 물과 반응하기 쉬운 시험체의 경우에는 다른 액체를 사용하여야만 한다.

3-4-3. 하중연화(Softening under load)

압축강도가 상온에서의 파괴강도인데 대하여 내화재료는 상온에서 사용하는 것이 아니며 또 내화도가 단지 연화가 진행하여 자중에 견디지 못하고 용도(熔倒)하는 온도를 측정하는 것인데, 세라믹스의 소결공정에 사용되는 내화물은 고온과 하중을 함께 받는다. 따라서 내화도나 압축강도만으로는 실질적인 연화현상을 알 수 없고 따라서 내화물의 고온작업에서의 적용성을 판단하기에는 미흡하다.

따라서 내화물(kiln furniture)을 실제로 사용하였을 때 즉 하중을 받으면서 고온작용을 받았을 때 연화 붕괴현상(軟化 崩壞現象)의 측정이 필요하다. 고온에서 연화하여 하중에 견디지 못하게 되는 현상을 하중연화라 하고 어느 일정한 하중 밑에서 연화현상이 일어나는 온도를 하중연화온도라고 부른다. 그리고 이 하중연화는 열적성질과 기계적 성질이 밀접하게 결합되어서 나타나는 현상이다.

이 하중연화를 측정하는 방법에는 여러 가지가 있으나 kiln furniture 에서는 주로 고온bending 측정법이 사용되고 있다.

1) 고온 Bending 측정법

내화물이 사용되는 높은 온도를 일정하게 하고 하중을 올려서 하중연화에 의한 휨 정도를 측정하는 방법이다. 이때 온도를 언제나 병기하는데 대개 1600℃ 정도로 한다.

alumina-mullite 내화물 시편의 고온 bending을 비교 측정하기 위하여 Fig. 3.1과 같이 시편위에 500g의 하중을 준 상태에서 1600℃에서 10hr, 20hr, 30hr 유지 후 height gauge로 bending정도를 측정하였다.

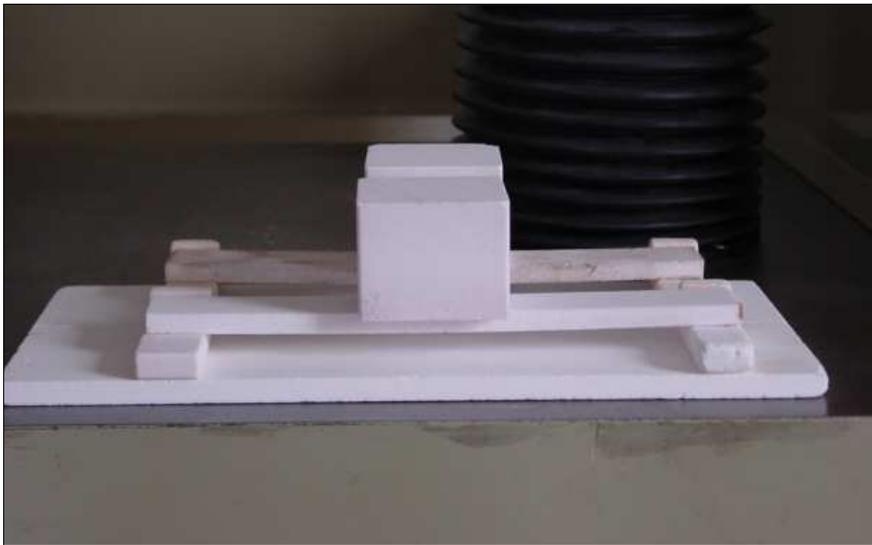
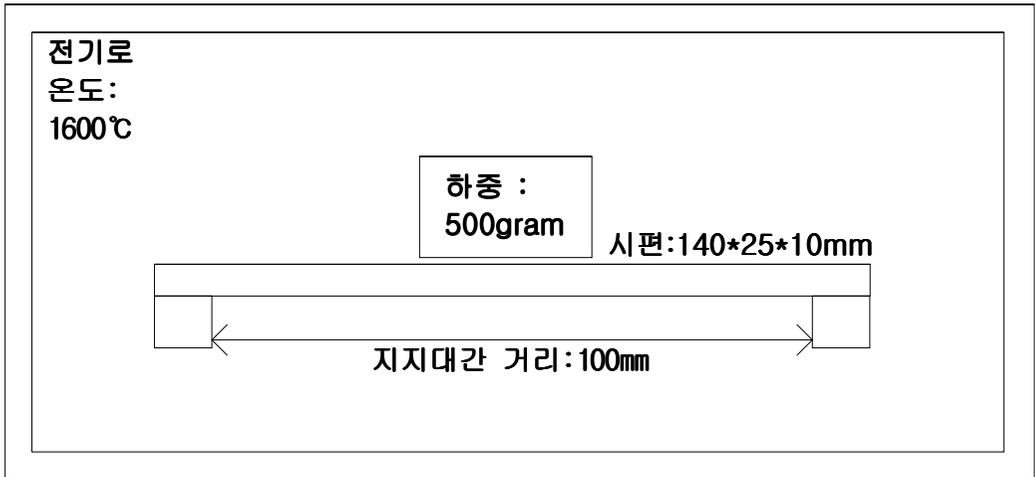


Fig. 3.1. The test method of high temperature bending

제 4 장 실험결과 및 고찰

습식으로 혼합된 matrix분말 성형체를 전기로에서 소성하였을 때 소성 수축율과 시편의 체적밀도(bulk density)를 측정한 값은 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다.

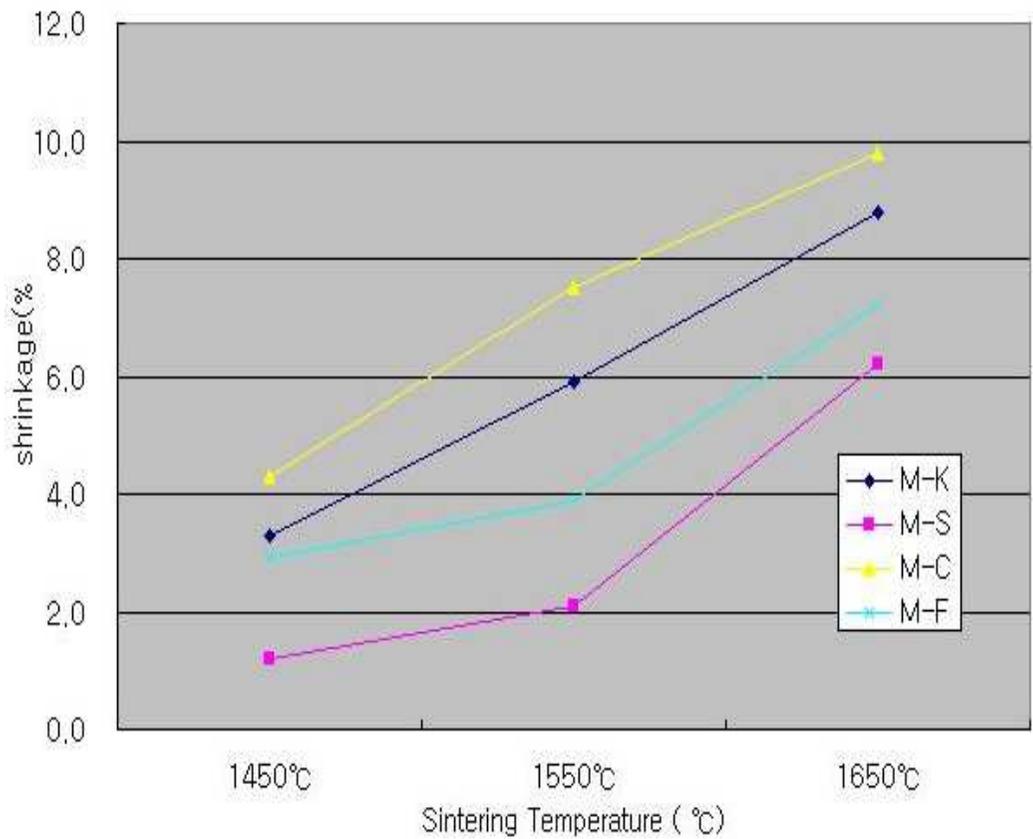
Fig. 4.1에서 소성 수축률을 보면 clay를 사용한 시편의 수축이 1650℃에서 9.7%로 가장 많이 수축하는 것을 알 수 있었으며, 상대적으로 kaolin, silica fume, silica 미분 순으로 수축이 적게 나타나는 것을 볼 수 있었다.

clay, kaolin원료를 사용한 시편이 1450℃에서 수축이 많은 것은 OH기 상태로 결정격자에 존재하는 결정수의 탈수현상에 의한 부피의 감소와, 불순물로 들어있는 저융점 성분들에 의하여 소결이 촉진되었기 때문으로 보인다.

온도에 따라서는 수축이 증가하는 경향을 나타내지만 silica 미분, silica fume을 사용한 시편의 경우 1550℃소성온도와 1650℃소성온도 차이에서 수축률이 크게 차이가나는 것을 볼 수 있었다. 이와 같은 현상으로 보아 silica fume과 silica 미분을 사용한 시편의 경우 소결과정이 1550℃이상에서 빠르게 진행되는 것을 알 수 있다.

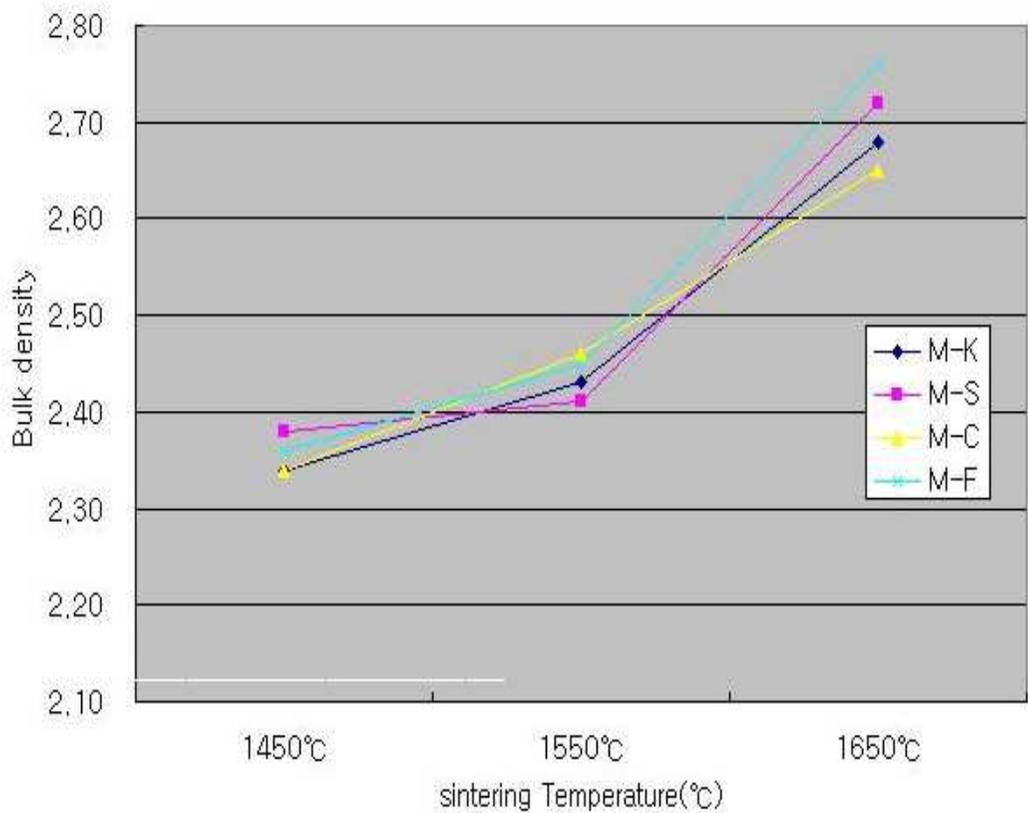
Fig. 4.2의 온도에 따른 bulk density 측정값을 보면 silica fume과 silica 미분을 사용한 시편은 1650℃에서 상대밀도가 많이 올라 간 것을 볼 수 있다.

각 시편의 소결성에서 본다면 저온영역에서는 clay나 kaolin을 사용한 시편이 높은 소결성을 나타내는 반면에 1650℃고온에서 비교하면 silica fume을 사용한 시편이 상대적으로 높은 소결밀도를 나타내었다.



M-K : matrix-kaolin, M-S : matrix-silica, M-C : matrix-clay, M-F : matrix-silica fume

Fig. 4.1. The sintering shrinkage with sintering temperature



M-K : matrix-kaolin, M-S : matrix-silica, M-C : matrix-clay, M-F : matrix-silica fume

Fig. 4.2. The sintering bulk density with sintering temperature

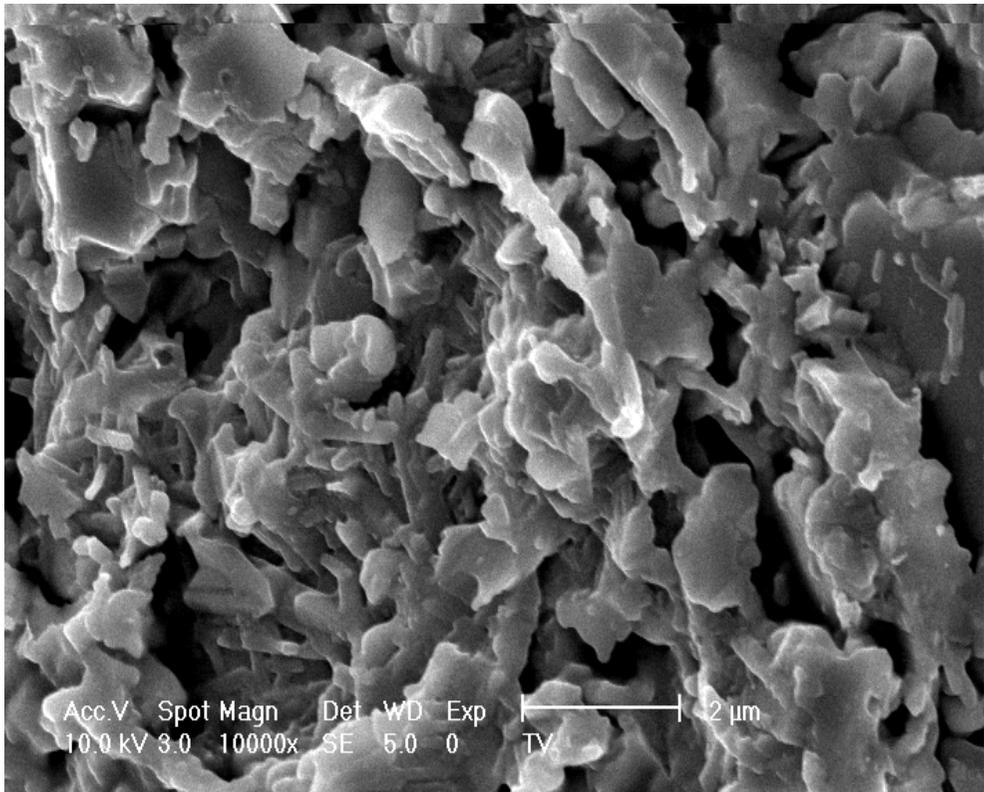
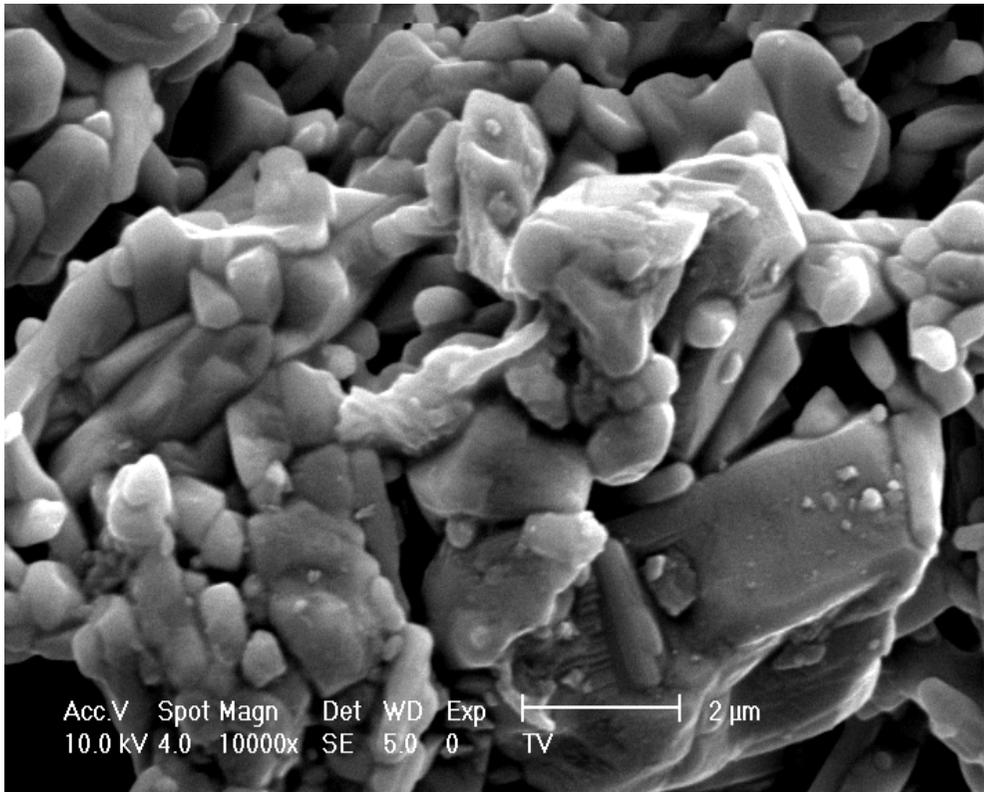


Fig. 4.3. Microstructure of raw material (Alumina + Kaolin Matrix) with sintering temperature (1450°C, 2hr)



**Fig. 4.4. Microstructure of raw material (Alumina+Kaolin Matrix)
with sintering temperature (1550°C, 2hr)**

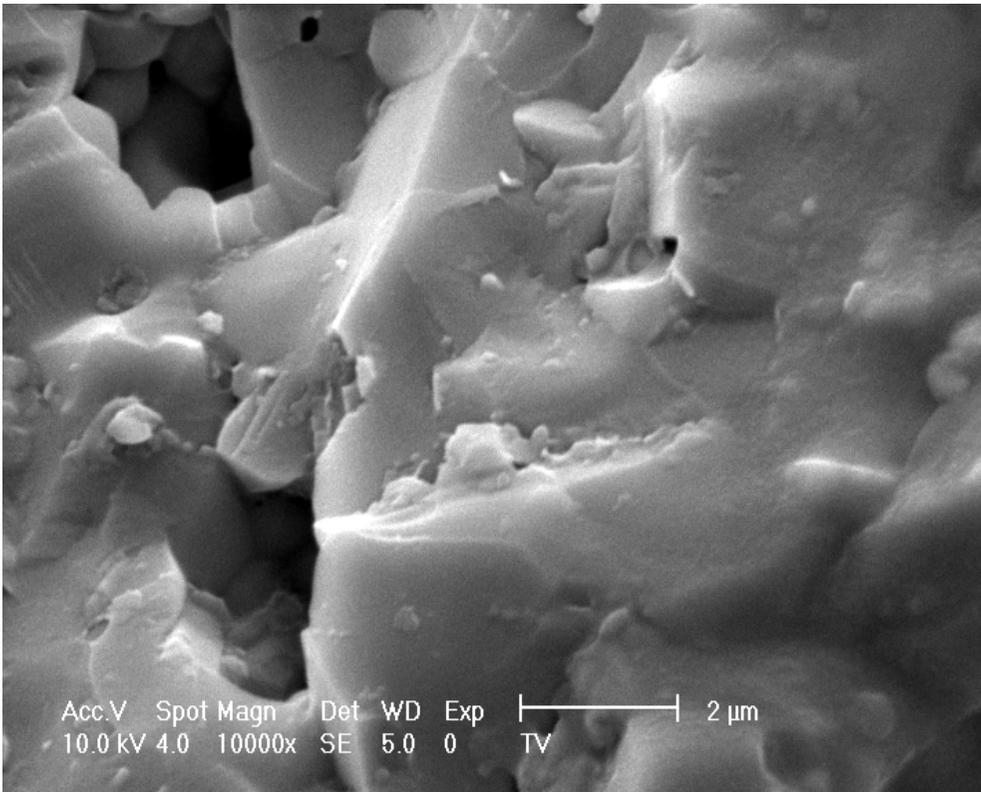


Fig. 4.5. Microstructure of raw material (alumina+kaolin matrix) with sintering temperature (1650°C, 2hr)

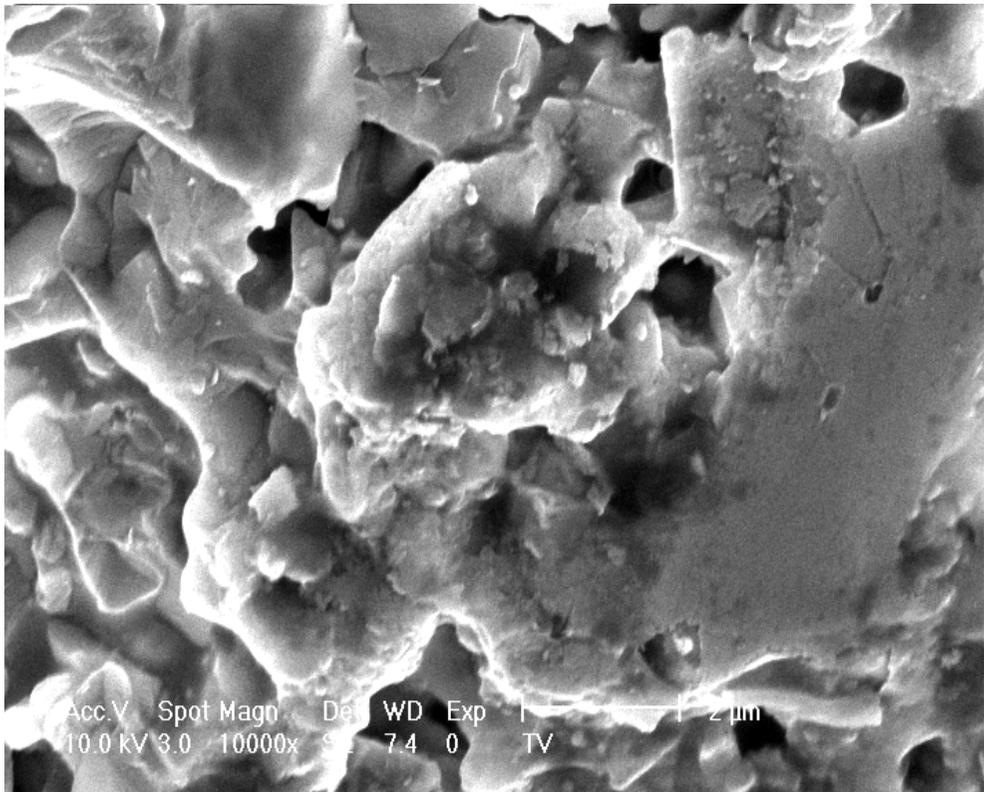


Fig. 4.6. Microstructure of raw material (alumina+silica matrix) with sintering temperature (1450°C, 2hr)

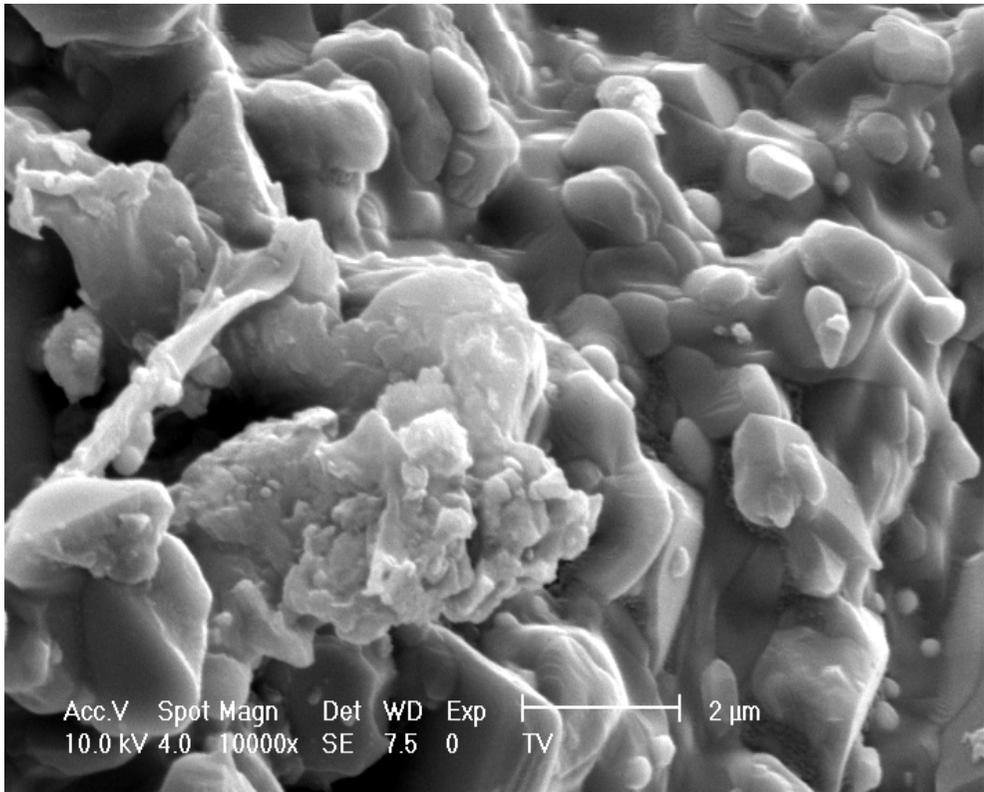
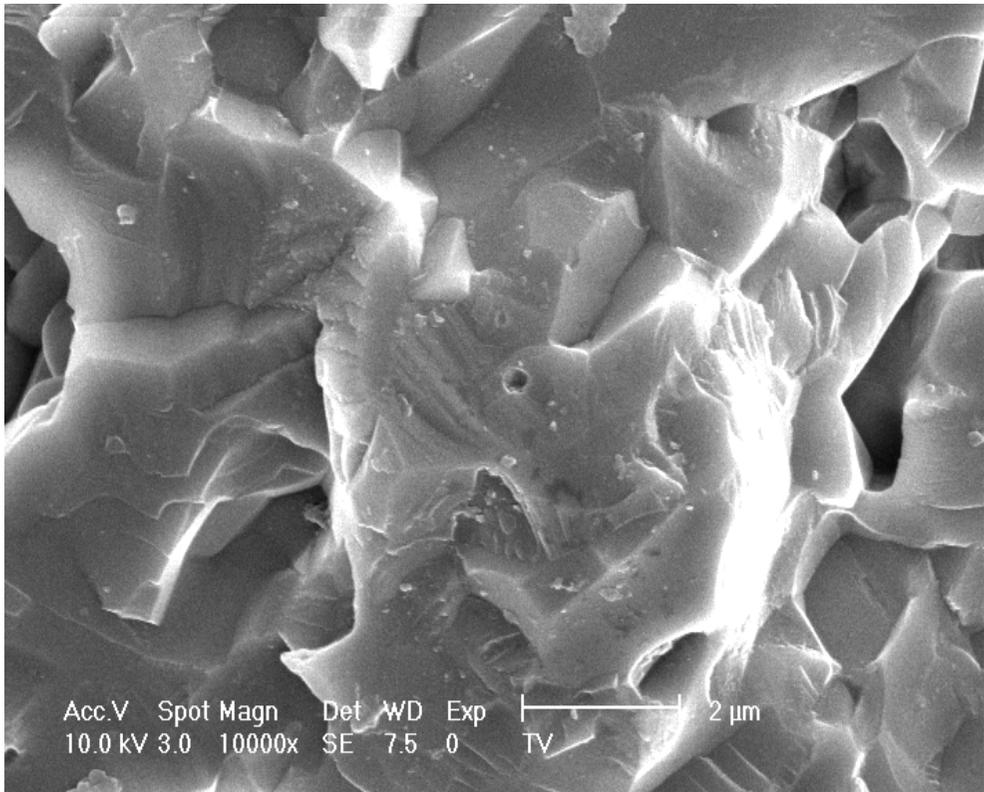
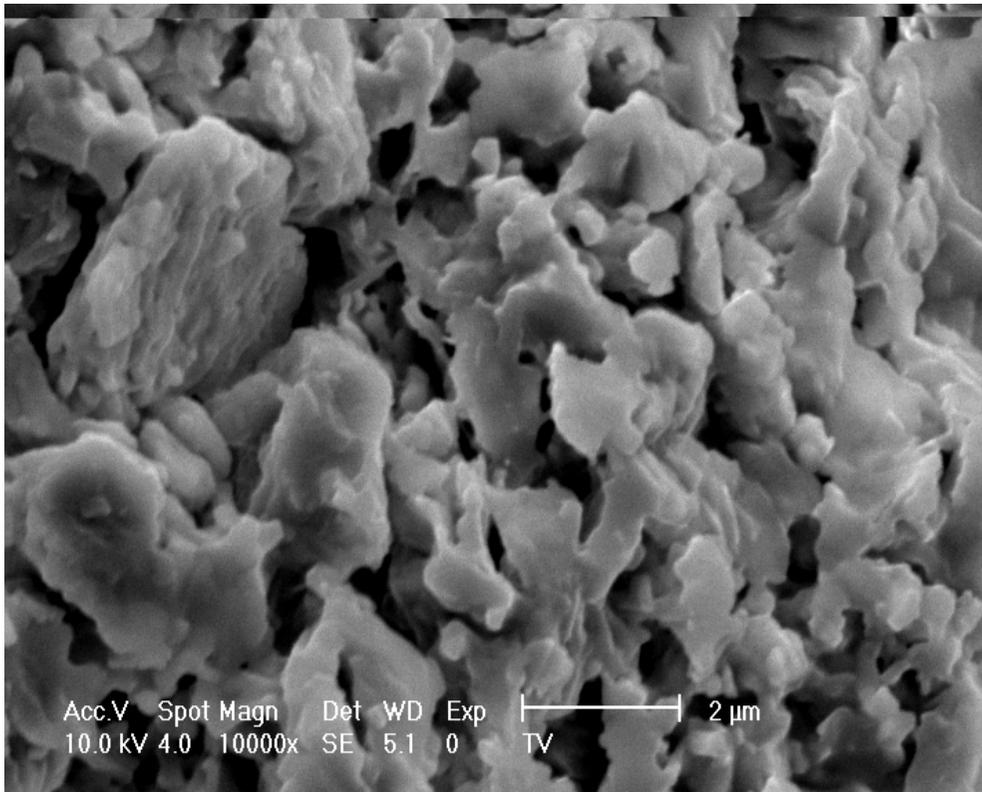


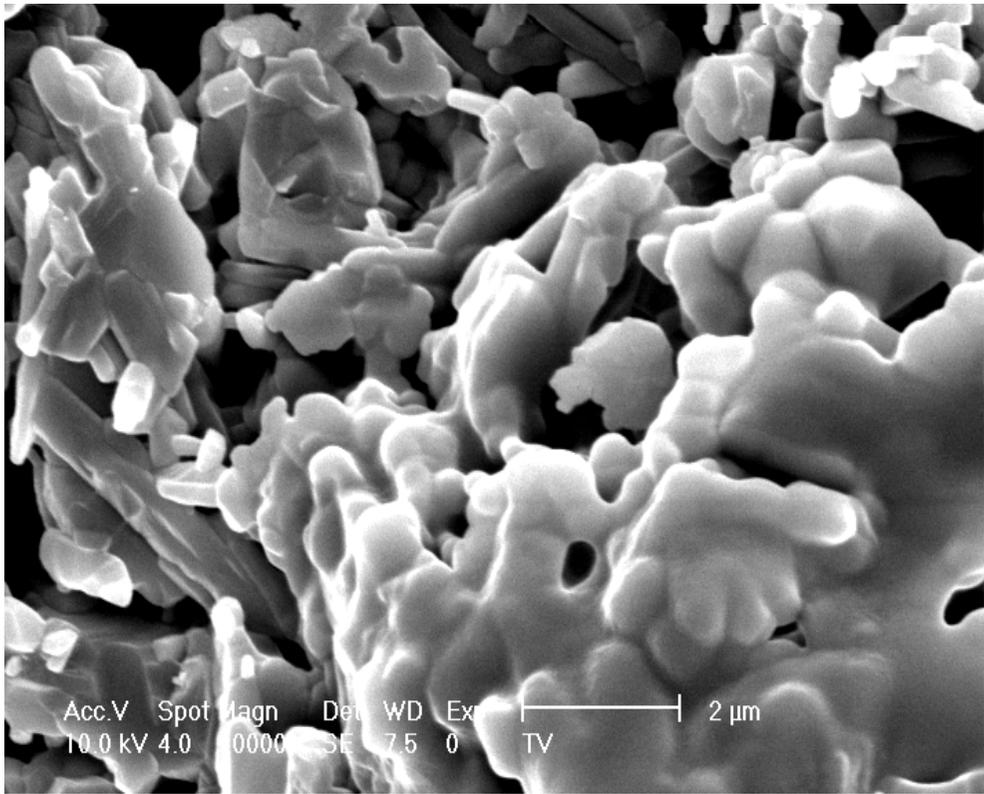
Fig. 4.7. Microstructure of raw material (alumina+silica matrix) with sintering temperature (1550°C, 2hr)



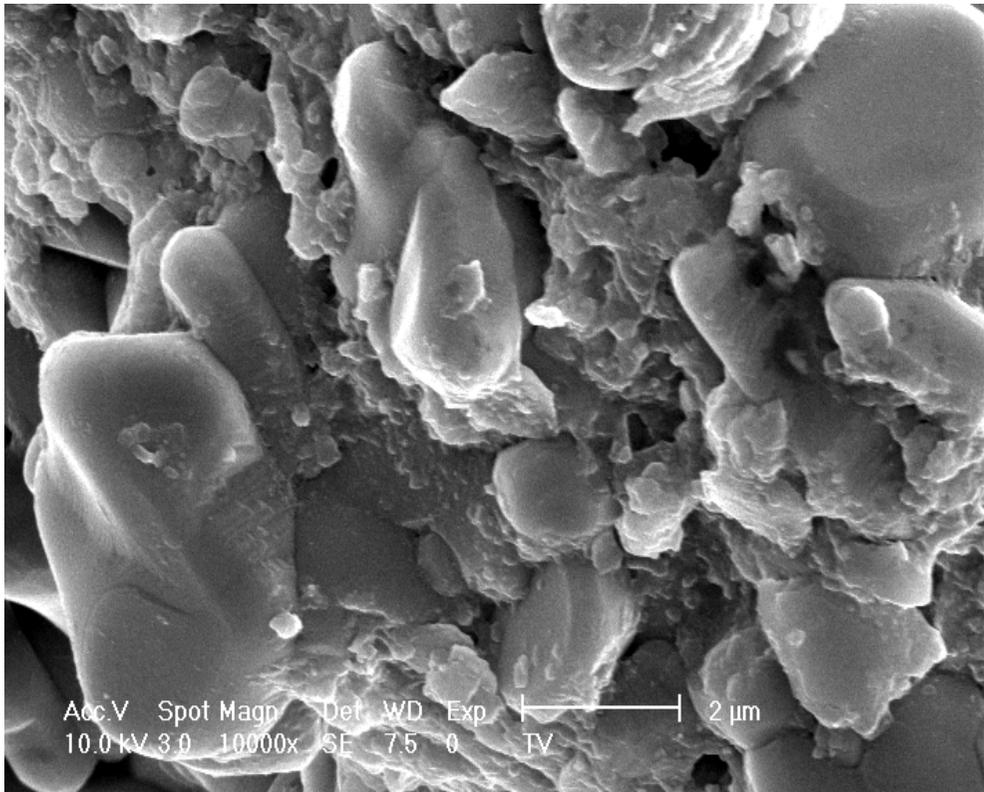
**Fig. 4.8. Microstructure of raw material (alumina+silica matrix)
with sintering temperature (1650°C, 2hr)**



**Fig. 4.9. Microstructure of raw material(alumina+clay matrix)
with sintering temperature (1450°C, 2hr)**



**Fig. 4.10. Microstructure of raw material(alumina+clay matrix)
with sintering temperature (1550°C, 2hr)**



**Fig. 4.11. Microstructure of raw material(alumina+clay matrix)
with sintering temperature(1650°C, 2hr)**

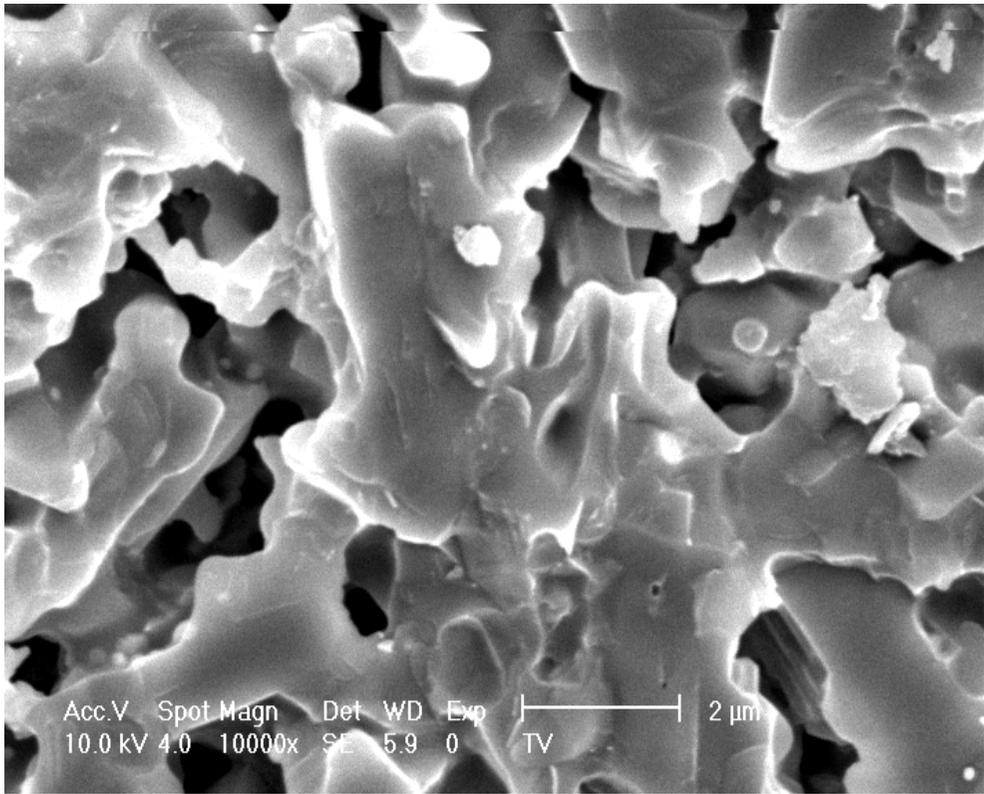


Fig. 4.12. Microstructure of raw material(alumina+silica fume matrix) with sintering temperature(1450°C, 2hr)

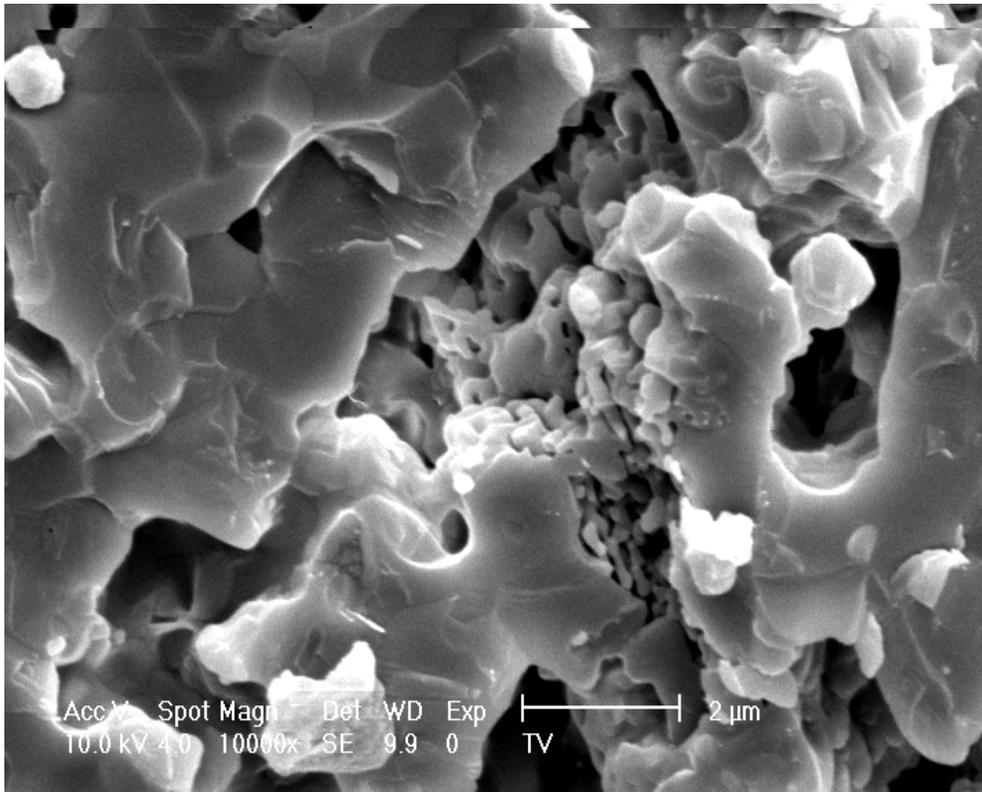


Fig. 4.13. Microstructure of raw material(alumina+silica fume matrix) with sintering temperature(1550°C, 2hr)

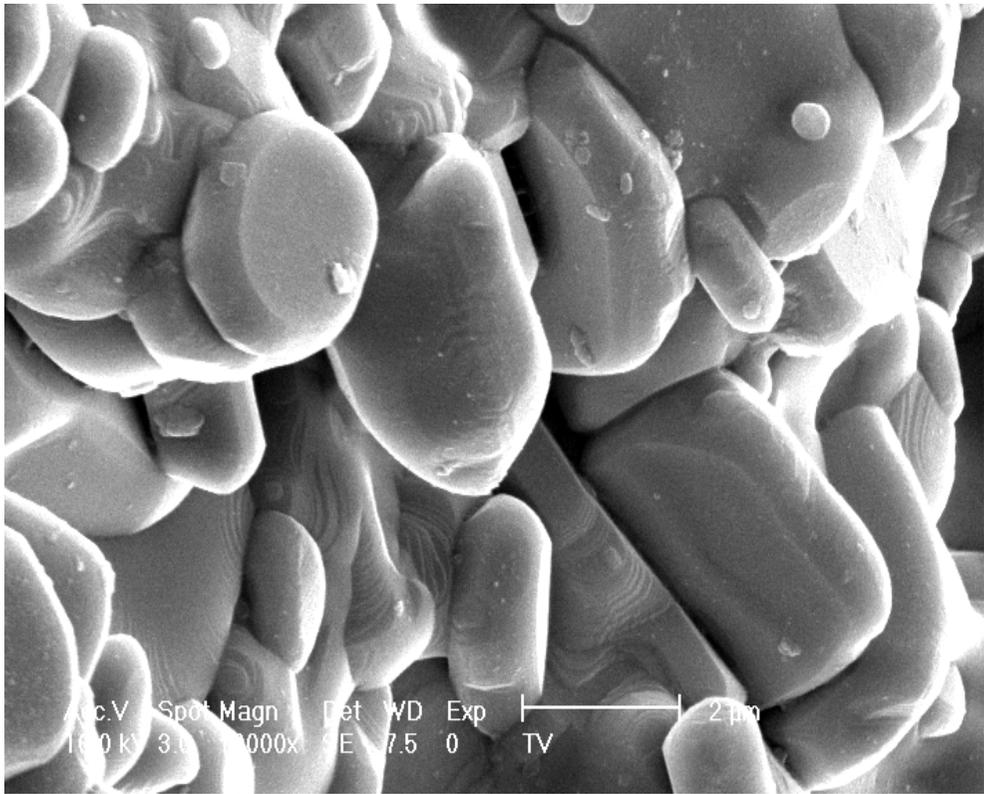


Fig. 4.14. Microstructure of raw material(alumina+silica fume matrix) with sintering temperature(1650°C, 2hr)

Fig. 4.3 ~ Fig. 4.13은 온도별로 소성한 matrix 시편의 미세조직을 관찰하기 위하여 파단면을 전자현미경으로 관찰한 사진이다.

Fig. 4.3 ~ Fig. 4.5는 kaolin을 사용한 시편으로 1450°C에서는 조직내부에 많은 기공이 보이며, kaolin으로부터 생성된 것으로 보이는 길이 2 μm 정도의 침상의 mullite결정이 나타났다. 1550°C에서는 mullite결정의 성장이 많이 이루어진 것으로 보이나, 아직까지는 많은 기공이 존재하는 것을 볼 수 있다. 1650°C의 시편에서는 소결이 잘 이루어져서 치밀한 조직을 보였다.

Fig. 4.6 ~ Fig. 4.8은 silica를 사용한 시편으로 1450°C에서 kaolin 시편에서 보이는 침상의 mullite의 생성은 보이지 않았으며, 1550°C에서는 소결이 상당부분 진행되어 결정성장을 볼 수 있다.

Fig. 4.9 ~ Fig. 4.11은 clay를 사용한 시편으로 kaolin을 사용한 시편과 유사한 형태의 소결조직을 나타냈다.

Fig. 4.12 ~ Fig. 4.14는 silica fume을 사용한 시편으로 1450°C, 1500°C에서 소결은 진행되었으나, 많은 기공이 조직내부에 포함하고 있었으며, 1650°C의 소결조직을 보면 다른 시편과 다르게 결정성장 형태가 약간 등근형태의 입자들이 보였다.

전체적으로 미세조직을 관찰한 결과 1450°C, 1550°C에서는 초기 소결단계로 기공이 많고 결정립성장이 많이 되지 않는 상태를 나타내었다.

1650°C 소성한 시편의 미세조직은 결정립이 5 μm 정도로 성장하였으며, 기공율이 많이 낮아진 것을 볼 수 있었으나, 결정립의 형태 및 균질한 정도에서는 시편마다 차이를 나타내었다.

kaolin과 clay를 사용한 시편은 1450°C에 matrix에서 침상(針狀)의 mullite입자들이 나타났으며, 1550°C에서는 침상(針狀)의 mullite입자가 상당히 성장된 것을 볼 수 있었다. 1650°C에서는 소결 다 진행된 것으로 보이며, 내부에 기공이 많이 잔존하는 것을 볼 수 있다.

silica 미분말과 silica fume을 사용한 시편은 1550°C까지 뚜렷한 침상의

mullite입자가 구별되지 않았으며, 1650℃에서 상대적으로 기공이 적고, 치밀한 조직을 갖는 것으로 보인다. 따라서 Fig. 4.2의 소결 밀도 그래프에서처럼 1650℃에서 열처리 하였을 때에는 소결밀도가 kaolin과 clay를 사용한 시편보다 더 높게 나타나는 것으로 보인다.

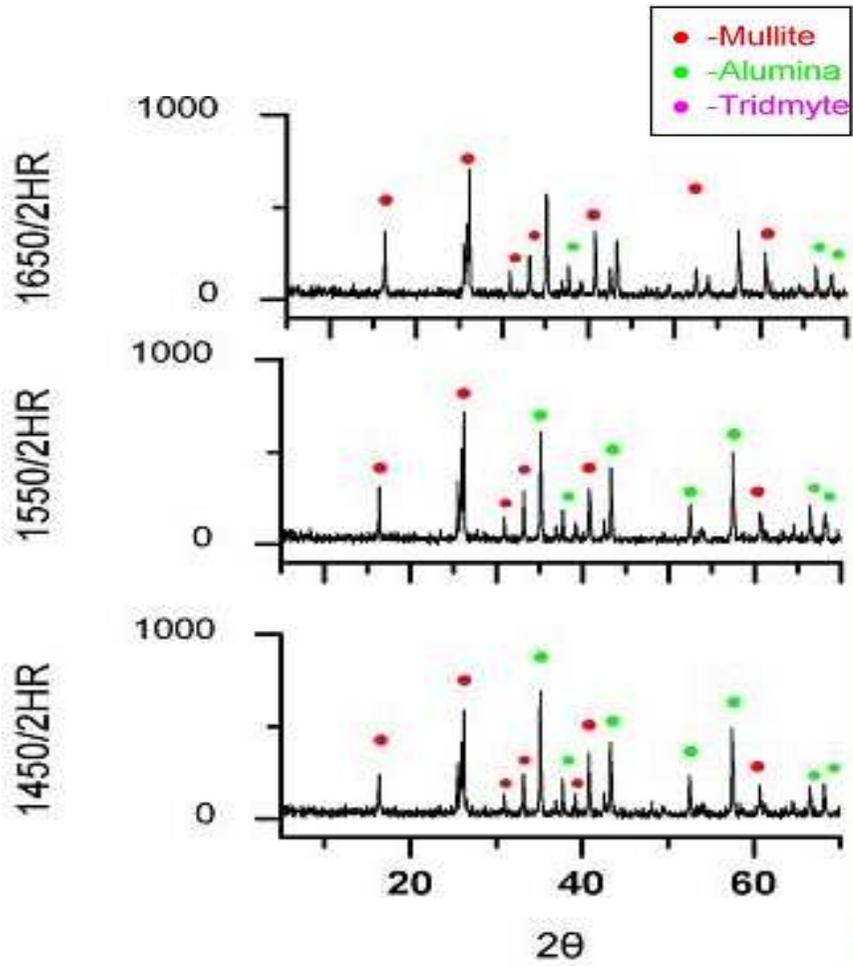


Fig. 4.15. XRD pattern of testing specimen (alumina+kaolin matrix)

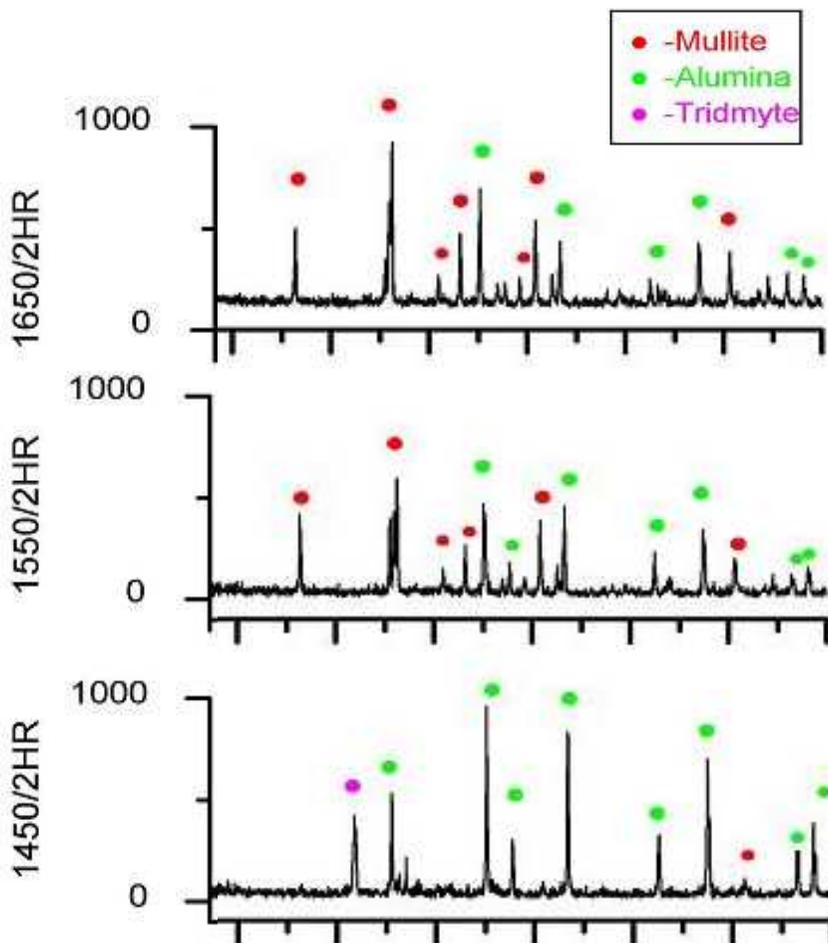


Fig. 4.16. XRD pattern of testing specimen (alumina+silica matrix)

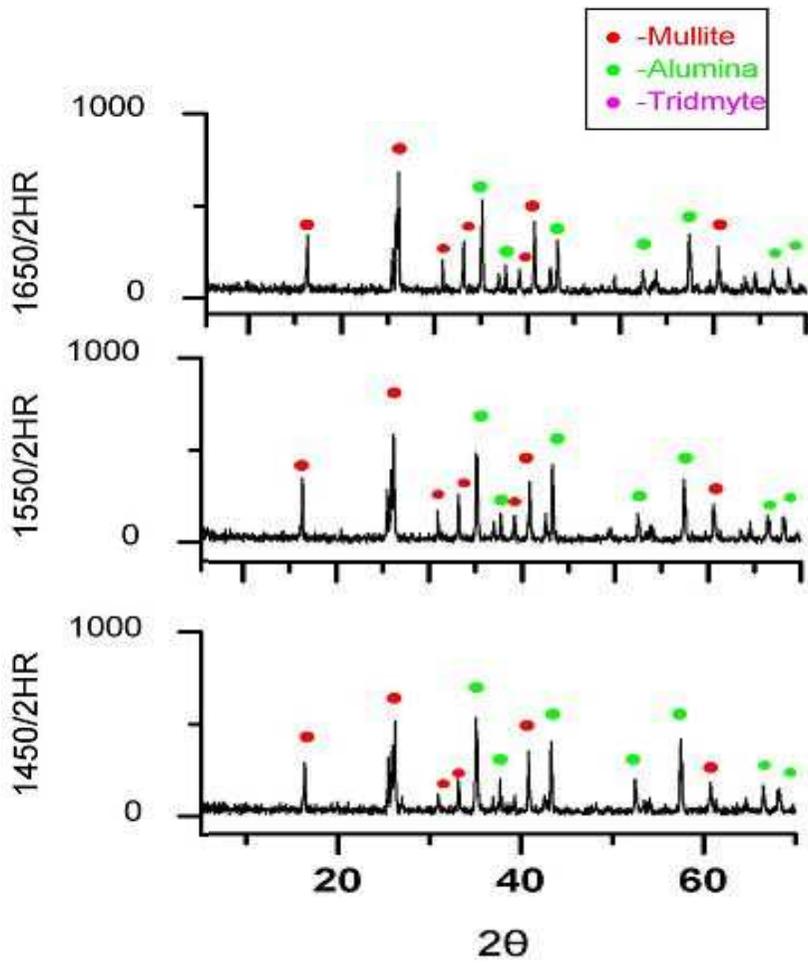


Fig. 4.17. XRD pattern of testing specimen (alumina+clay matrix)

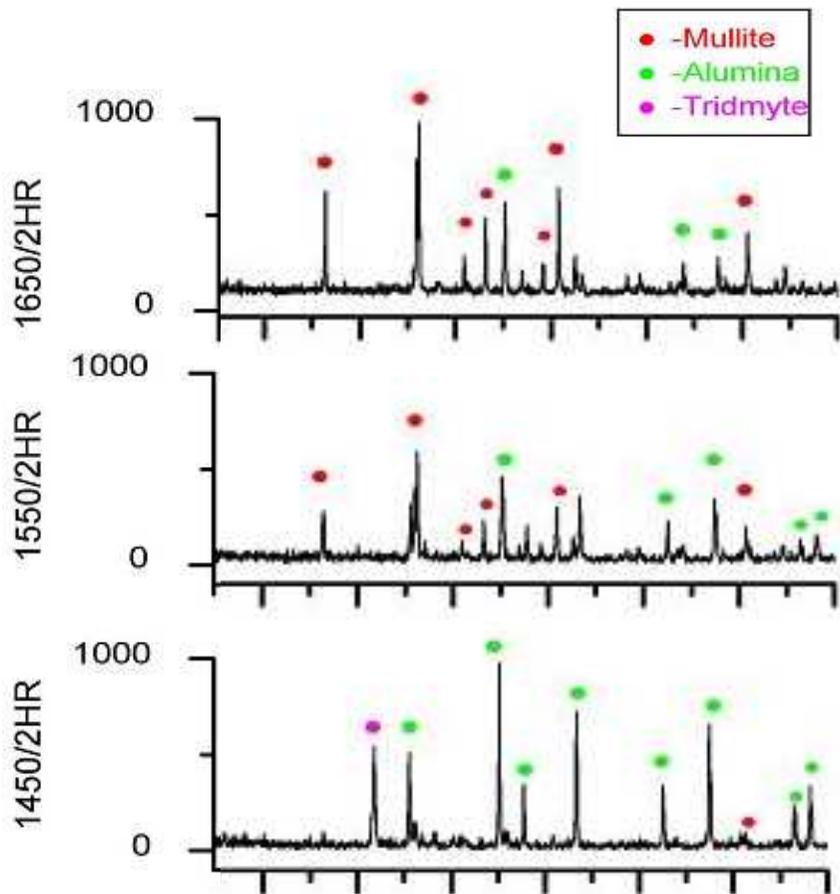
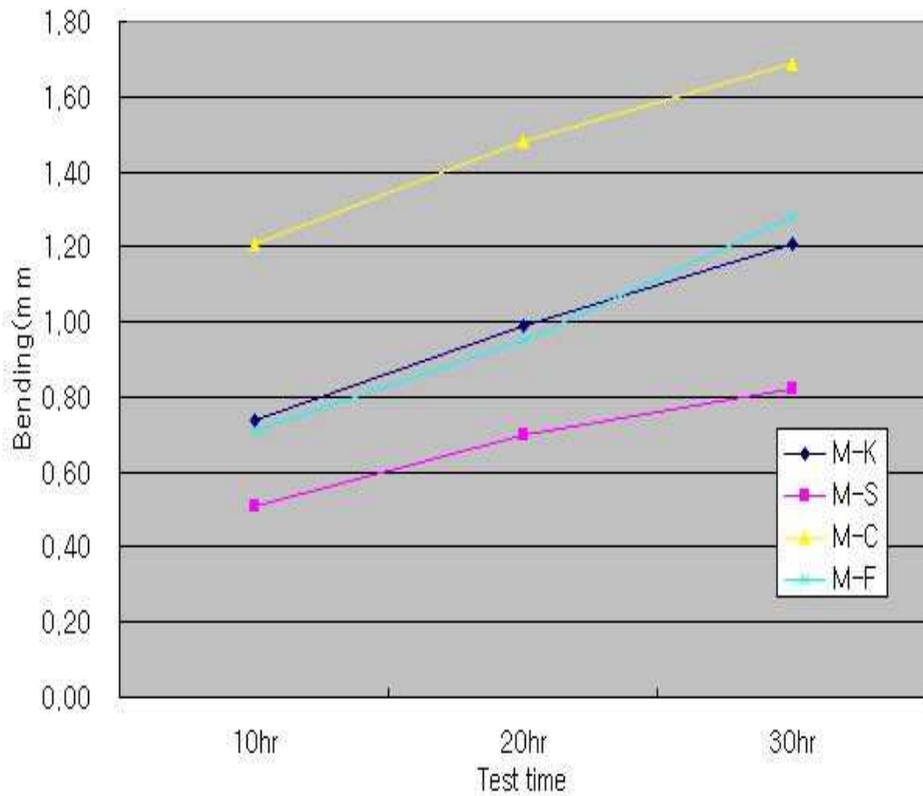


Fig. 4.18. XRD pattern of testing specimen
(alumina + silica fume matrix)



M-K : matrix-kaolin, M-S : matrix-silica, M-C : matrix-clay, M-F : matrix-silica fume

Fig. 4.19. The test of high temperature bending with matrix

각 matrix 소결편의 소결성의 차이와 함께 mullite의 합성 정도 비교하기 위하여 XRD분석을 한 값을 Fig. 4.15에서 Fig. 4.18까지 나타내었다. 1450°C 소성온도에서 보면 kaolin과 clay를 사용하는 것이 mullite합성이 낮은 온도에서 더 잘되는 것으로 나타났으며, kaolin에 비하여 clay를 사용한 시편이 mullite합성정도가 더 높은 것으로 나타났다. 이는 kaolin보다 clay가 불순물이 많기 때문에 불순물에 의한 광화제작용으로 mullite합성반응이 낮은 온도에서도 잘 이루어진 것으로 보인다. silica 미분말과 silica fume을 사용한 시편은 1450°C 소성온도에서는 mullite합성이 거의 일어나지 않는 것으로 나타났으며, silica는 tridymite상태로 존재하는 것을 알 수 있었다.

1550°C 소성온도에서는 전체적으로 mullite peak intensity 많이 증가하였으며, silica 미분말과 silica fume 시편에 남아있는 tridymite peak 는 존재하지 않는 것을 확인 할 수 있었으며, 1650°C 소성온도에서는 mullite peak intensity가 alumina에 비하여 상당히 높아진 것을 알 수 있었다. 그리고 kaolin과 clay를 사용한 시편의 경우에는 1550°C 소성한 XRD패턴과 큰 차이는 없는 것을 볼 수 있었다. 이는 silica 미분말과 silica fume을 사용한 시편의 경우에는 1650°C소성온도에서 mullite 합성이 활발하게 이루어진 것을 알 수 있었으며, kaolin과 clay을 사용한 시편의 경우 1650°C보다 낮은 온도인 1550°C에서도 mullite합성이 활발하게 이루어진 것을 알 수 있다.

그리고 1650°C 소성온도에서도 대체로 alumina peak가 남아있는 것을 확인할 수 있었는데 이는 원재료로 사용한 alumina 입도가 mullite합성반응이 충분히 이루어지게 하기에는 입도가 너무 굵었기 때문으로 보인다.

Fig. 4.19는 원재료를 달리하여 혼합한 matrix와 alumina, mullite 골재를 혼합하여 alumina-mullite 내화물 시편을 제작하여 1600°C 온도에서 500g의 하중은 올린 상태에서 10시간, 20시간, 30시간 유지하여 고온

bending 정도를 측정한 결과이다.

clay를 사용한 시편이 가장 bending정도가 많은 것을 볼 수 있었는데 이는 matrix의 mullite, alumina 결정상외에 불순물 함량이 높아서 유리상을 많이 함유하기 때문으로 보인다. 상대적으로 다른 원재료에 비해 불순물함량이 낮은 Silica 미분말을 사용한 시편은 다른 시편에 비해 고온 bending이 가장 적은 값을 나타내었다. 따라서 고온 bending특성에는 원재료에 들어있는 불순물의 함량이 크게 작용하는 것으로 고찰되었다.

제 5 장 결 론

alumina-mullite질 내화물의 고온 bending 특성을 평가하기 위하여 다양한 원재료와 조성조건을 변경시켜 matrix 합성시편과 bending 시편을 제작하여 matrix의 소결시험과 고온 bending 특성시험을 수행하였다. 본 연구에서 얻어진 주요결과는 다음과 같다.

1) matrix의 원료로 kaolin과 clay를 사용하였을 때에는 1550℃에서도 소결은 대체로 잘 이루어지고 mullite 합성반응도 잘 이루어지지만, silica 미분말과 silica fume를 사용하였을 때의 소결온도는 1650℃이상 이어야 함을 확인하였다.

2) 원재료로 silica를 사용한 matrix시편은 1650℃ 이하에서는 소결도가 낮고, mullite합성반응도 낮게 나타났으며, 1450℃에서는 mullite합성이 이루어지지 않았으며, 상대적으로 입도가 미분인 silica fume도 비슷한 양상을 나타냈지만, 소결정도와 mullite화는 더 높은 것을 알 수 있었다.

3) matrix의 사용 원재료를 달리 하여 alumina-mullite내화물의 고온 bending을 측정한 결과 원재료로 silica 미분을 사용하는 것이 고온 bending에는 양호한 것으로 나타났으며, 이는 원재료에 들어있는 불순물 영향으로 생성되는 고온액상물질이 고온 bending에 크게 작용하는 것으로 고찰되었다.

References

1. Brindley and Nakahira, "The kaolinite–Mullite Reaction Series: I, II and III", *J. Am. Ceram. Soc.*, 42(7) 311–324(1959).
2. Comeforo, Fisher and Bradley, " Mullitization of Kaolinite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 31(9) 254–259(1948).
3. S. Kanzaki and H. Tabata, " Sintering and Mechanical properties of Stoichiometric Mullite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(1) C6–C7(1985)
4. S. H. Risbud and J. A. Pask, " Mullite Crystallization from $\text{SiO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3$ Melts", *J. Am. Ceram. Soc.*, 61 (1–2) 63–67(1978)
5. P. Lessing, R. Gordon and K. Mazdiyasn, " Creep of Polycrystalline Mullite ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 58(3–4), 149(1975)
6. I.A. Aksay and J.A. Pask, "Stable and Metastable Equilibria in the System $\text{SiO}_2\text{–Al}_2\text{O}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.*, 58(11–12) 507–512 (1975).
7. A. P. S Rana, O. Aiko and J. A. Pask, " Sintering of Alpha–Alumina/Quartz and Alpha–Alumina/Cristobalite Related to Mullite Formation", *Ceram. Int.*, 8, 151–153(1982)

저작물 이용 허락서

학 과	첨단부품소재 공학과	학 번	10012031	과 정	석사
성 명	한글: 배 지 수 한문 : 裴 志 秀 영문 : Bae Ji Su				
주 소	광주광역시 서구 풍암동 664-6 동부센트레빌 103-202호				
연락처	E-MAIL : yjc87@chollian.net				
논문제목	한글 : 혼합 원료에 따른 고온 Alumina 내화물 Matrix가 소결특성과 고온 Bending에 미치는 영향				
	영문 : Sintering characteristics of matrix of high alumina refractory and its effect on bending for different material composition.				
<p>본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.</p> <p style="text-align: center;">- 다 음 -</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함 2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함. 3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함. 4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함. 5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함. 6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음 7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함. <p style="text-align: center;">동의여부 : 동의(○) 반대()</p> <p style="text-align: center;">2007년 6월</p> <p style="text-align: center;">저작자: 배 지 수 (인)</p> <p style="text-align: center;">조선대학교 총장 귀하</p>					