

## Al-Kaolin 혼합물의 Mullite 화 반응

박정현 · 조정식 · 배원태  
 연세대학교 공과대학 요업공학과  
 (1983년 2월 7일 접수)

### Mullitization of Al-Kaolin Mixture

Jeong-Hyun Park, Jeong-Sik Cho and Won-Tae Bae  
 Department of Ceramic Engineering, Yonsei University  
 (Received Feb. 7, 1983)

#### ABSTRACT

This research is aimed to synthesize the mullite by adding Al powder instead of  $Al_2O_3$  to kaolin. Specimens fired at 1400, 1450 and 1500°C were compared, in their X-ray diffraction patterns, quantitative analysis of mullite formed and fine microstructures, with those containing reactive  $Al_2O_3$ , activated  $Al_2O_3$  as alumina source. The experiment of Al oxidation was also performed by measuring the weight increase of specimens. Two different shapes of mullites, acicular and chunky, were observed by SEM and the yield of mullites were increased by the order of adding activated  $Al_2O_3$ , reactive  $Al_2O_3$  and Al powder to kaolin.

#### I. 서 론

kaolin 은 고온에서 mullite 와 free silica 로 전이되므로, mullite 의 생성량을 높이기 위해서는 free silica 에 해당되는 양의 alumina 를 첨가하여 소성하게 된다. 그러나 첨가 alumina 의 일부가  $\alpha-Al_2O_3$  로 잔존한다든지, 혹은 kaolin 에 존재하는 불순물로 인해 유리상이 생길으로써 mullite 생성량에 영향을 미치게 된다<sup>1-3)</sup>.

본 연구는 kaolin-alumina 혼합물에서 mullite 생성량을 높이기 위한 실험으로서 하동 kaolin (도색)에  $Al_2O_3$  공급원으로 Al 금속분말을 사용하였으며, 같은 조건하에서 reactive alumina, activated alumina 등을 사용한 경우와 비교 검토하였다. mullite 의 생성 및 잔존  $\alpha-Al_2O_3$  는 X-선 회절로, 결정형태는 SEM 으로 확인하

였으며, mullite 의 생성량 비교는 HF 40% 용액에 대한 용해도차를 이용했다.

#### II. 실험방법

##### 1. 출발물질

##### 1.1. 하동 kaolin (도색)

325 mesh 를 통과하도록 수비하였으며 Andreasen Pipette 을 사용하여 측정된 평균입경은 약  $10\mu m$  이다. 화학성분은 Table 1 과 같으며 meta-halloysite 가 주광물이고 불순물로 소량의 quartz 를 함유한다.

##### 1.2. Al 금속분말

일본 KANTO Chemical Co. 제품으로 불규칙한 원판모양의 분말형상을 가지며 체분석으로 인한 평균 입경은 약  $43\mu m$  이고 화학성분은 Table 2 와 같다.

Table 1. Chemical Composition of Hadong Pink Kaolin

Component	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Ig. Loss
Wt %	44.3	37.1	1.30	0.14	0.24	0.22	0.57	0.18	15.1
Total	81.4		2.65						15.1

Table 2. Chemical Composition of Al Powder

Component	Al	Si	Cu	Fe	As
Wt %	99.3	0.5	0.05	0.6	0.00005

1.3. Reactive Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

독일 GIULINI Chemie 사 제품으로 순도 99.2%의 품업용 calcined alumina 이며 주된 결정상은 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이고, 그들의 product data 에서 제시한 평균입径은 3.5 μm 이다.

1.4. Activated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

일본 HAYASHI Pure Chemical Co. 제품으로 순도 99.5%의 chromatography 용 1 급시약이며 주된 결정상은 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이고, 계분석으로 행한 평균입径은 약 50 μm 이다.

2. 시편제조

kaolin 과 alumina 공급원들을 mullite 조성 (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)에 맞게 평량하여 Mortar and Pestle 에서 전식으로 2 시간동안 균일하게 혼합한 분말상의 시료를 지름 11.2mm 의 hardened steel mould 를 사용하여 250kg/cm<sup>2</sup> 의 압력으로 가압성형하여 두께 3mm 의 시편을 만들었다. 성형된 시편은 Super-kanthal 발열체를 사용한 box 형 muffle furnace 에서 200°C/hr 로 승온하여 최고 온도에서 5 시간 유지시킨후 로내에서 자연냉각시켰다.

3. 실험내용

3.1. DTA 분석

Fisher 사 series 200A model 을 사용하였으며 승온속도는 3°C/min 으로 하였다.

3.2. Al 산화실험

Al-kaolin 혼합물에서의 Al 산화율은 Al 이 Al<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O 등의 suboxide 를 거치지 않고 전량 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 로 산화된다는 가정하에서 무게 변화를 평량하여 구하였다. 이때 Al 산화에 의한 무게증가와 kaolin 가열에 따른 무게감소를 고려하였다.

3.3. X-선 회절분석

소성한 시편을 분쇄하여 250mesh 통과분율 Norelco X-ray diffractometer 를 사용하여 동일한 조건하에서 회절분석하였다.

3.4. SEM 관찰

표면미세구조 관찰을 위하여 1400°C, 1500°C 시퀀은 25°C, 40% HF 용액으로 30초간 etching 하였으며, glass 상과 결정상의 상관관계를 관찰하기 위해 1450°C 시편은 etching 하지 않았다. 주사전자현미경은 일본

HITACHI Co. S-450 model 을 사용하였으며 시편은 진공증착기에서 Au 로 증착하였다.

3.5. HF 용액에 의한 mullite 정량

소성시편을 분쇄하여 325mesh 통과분율 0.4gr 을 취한후 25°C, 40% HF 용액 15cc 에 넣어 6 시간동안 진동방치시킨 것을 희석, 여과, 강열하여 잔량을 평량하였다. 0°C 로 가정할 때의 정량은 잔량%에 0°C 의 변환상수 100/83 을 곱하였고, 비교정량을 위해 1500°C 에서의 Al-kaolin 시편의 잔량을 기준으로 하였다.

II. 결과 및 고찰

1. Al-kaolin 의 DTA 분석

Al-kaolin 혼합물의 DTA 곡선은 Fig. 1 과 같이 2 개의 흡열 peak 와 3 개의 발열 peak 가 존재한다. 590°C 의 흡열 peak 와 960°C 의 발열 peak 는 각각 kaolin 의 탈수반응과 Al-Si(1:1) Spinel 형성에 기인된 것으로 사료되며<sup>6)</sup> 640°C 의 발열 peak 는 Al 산화에 의하여 저온에서 형성된 비정질산화막이 η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 로 결정화된 것<sup>7)</sup>을, 670°C 의 흡열 peak 는 Al 의 용융을, 800°C 의 발열 Peak 는 η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 로부터 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 로의 전이현상<sup>8)</sup>을 나타내는 것으로 사료된다.

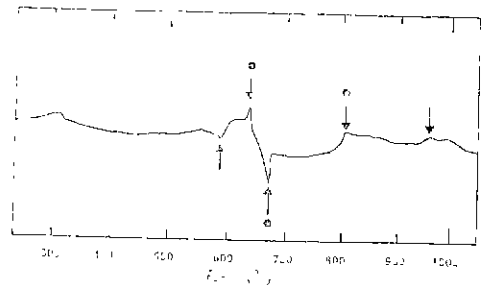


Fig. 1. DTA curve of Al-kaolin mixture

2. Al 산화를

Fig. 2 에 나타낸 것과 같이 저온에서는 비정질산화막의 장벽효과에 의해 낮은 산화율을 나타내다가 700~900°C 범위에서는 용융 Al 과 산화막과의 밀도 및 열팽창계수의 차이로 인해 발생된 crack 및 fracture 를 확산통로<sup>10)</sup>로 하여 산화율이 급격하게 증가하였다. 900°C 이상에서의 산화율은 온도에 비례하여 증가하였다.

Al 산화율은 3 단계를 거치면서 온도에 비례하여 증가하며, 실험온도인 1400°C 이상에서의 산화율은 83% 이상을 나타내었고, 유지시간 및 온도상승에 따라 산화율은 증가하였다.

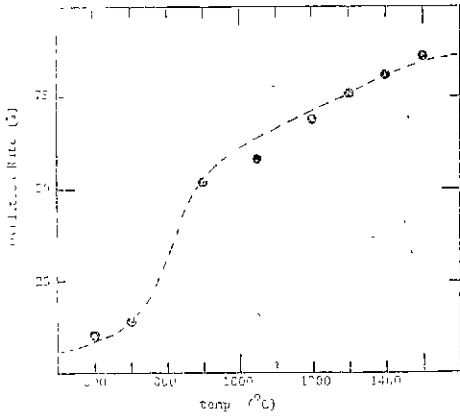


Fig. 2. The oxidation rate for the Al-kaolin specimen sintered for 5hrs at each temperature.

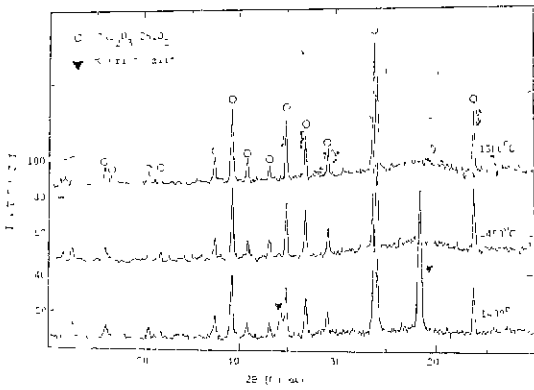


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of kaolin specimens sintered for 5hrs at each temperature.

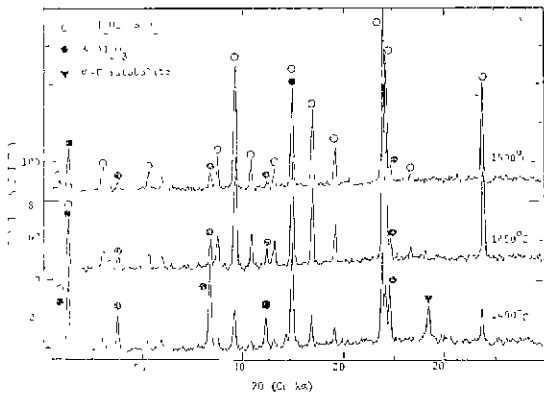


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(activated)-kaolin specimens sintered for 5hrs at each temperature.

3. 고온반응상

kaolin은 결정상<sup>11)</sup> 및 결정드, 분순물의 종류 및 함량<sup>5)</sup>, 가열방법 및 첨가제<sup>2)3)12)</sup> 등에 의해 고온반응상에 차이가 발생한다.

본 실험에서 사용한 하동 kaolin(도색)의 경우 quartz는 1400°C에서 소멸되었고, cristobalite는 1450°C에서 소멸되어 1450°C 이상에서는 mullite만이 확인되었으며 (Fig. 3) mullite 이외에도 silica rich glass가 존재하리라고 추측된다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (activated)-kaolin의 경우 사용한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 주결정상은  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이며 1400°C에서도 cristobalite가 존재하였으나, 1450°C에서는 소멸되었다.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 1500°C까지 존재하였다. (Fig. 4)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (reactive)-kaolin의 경우 반응이 활발하여 cristobalite는 존재하지 않았으며,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 1500°C에서 소멸되었다. (Fig. 5)

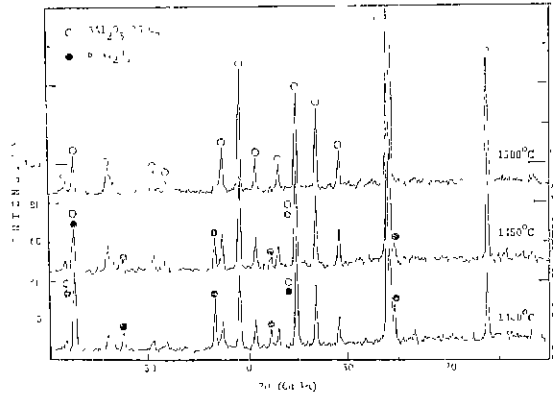


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(reactive)-kaolin specimens sintered for 5hrs at each temperature.

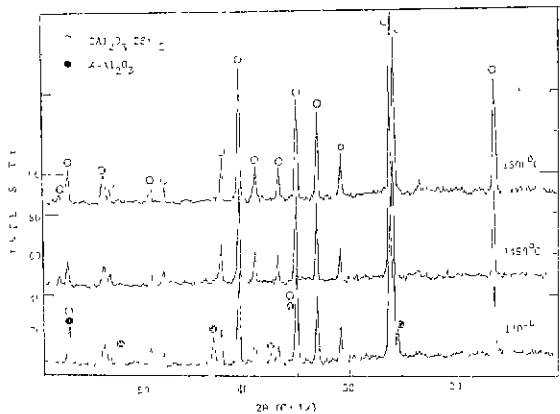


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Al-kaolin specimens sintered for 5hrs at each temperature.

Al-kaolin의 경우는 activated  $Al_2O_3$ 와 reactive  $Al_2O_3$ 를 사용했을 경우와는 달리 cristobalite는 이미 1400°C에서부터 확인되지 않았으며  $\alpha-Al_2O_3$ 는 1450°C에서부터 확인되지 않았다. (Fig. 6)

이는 Al 입자가 산화되면서 1000°C 이상에서부터 입자의 파괴현상<sup>13)</sup>이 일어나 미세한  $\alpha-Al_2O_3$ 분말을 첨가한 것과 같은 효과를 얻을 수 있기 때문으로 생각되며, 또한 Al이 산화되어 형성된  $\alpha-Al_2O_3$ 는 산화과정 중 발생된 defect<sup>14)</sup>로 인해 free silica와의 반응이 더 활발하였을 것으로 사료된다.

모든 경우에 있어 mullite peak 강도는 온도상승에 비례하여 증가하였으며, alumina 공급원 첨가시에는  $\alpha-Al_2O_3$  peak가 온도상승에 반비례하여 감소 혹은 소멸했다.

4. 미세구조관찰

kaolin 단미의 경우 불순물에 기인된 액상형성으로 침상형 mullite 결정이 형성<sup>14)</sup>되었으며, 온도상승에 따라 mullite 결정이 성장되었다. 1450°C의 etching을 하지 않은 시편에서는 상당량의 glass 질이 mullite 결정을 둘러싸고 있었다.

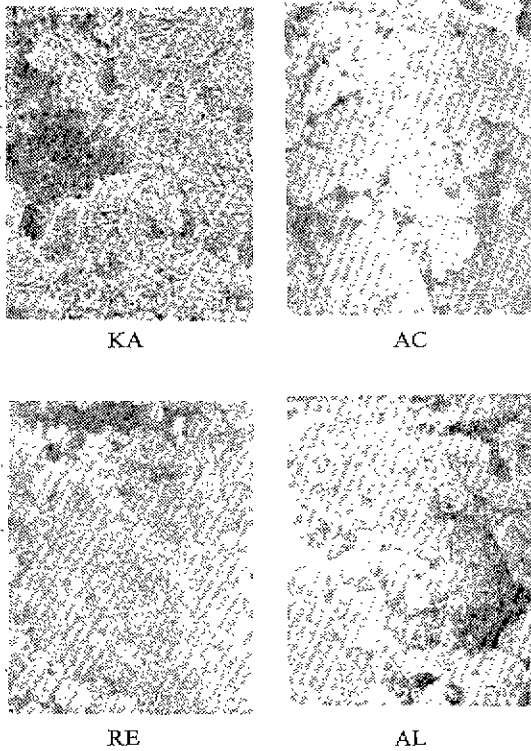


Fig. 7. SEM photographs of each specimen sintered for 5hrs at 1400°C.

$Al_2O_3$ (activated)-kaolin의 경우 1400°C에서는 침상형 mullite와 alumina 입자를 관찰할 수 있으며, 1450°C에서는 alumina 입자에 chunky형 mullite가 생성되었으며, 1500°C에서는 침상형, chunky형 mullite와 미반응  $\alpha-Al_2O_3$ 가 서로 혼재되어 있음을 확인할 수 있었다.

$Al_2C_3$ (reactive)-kaolin의 경우 1400°C에서 alumina 입자에 chunky형 mullite가 생성되어 1450°C까지 alumina 입자 형태가 존재하나, 1500°C에서는 존재하지 않았다.

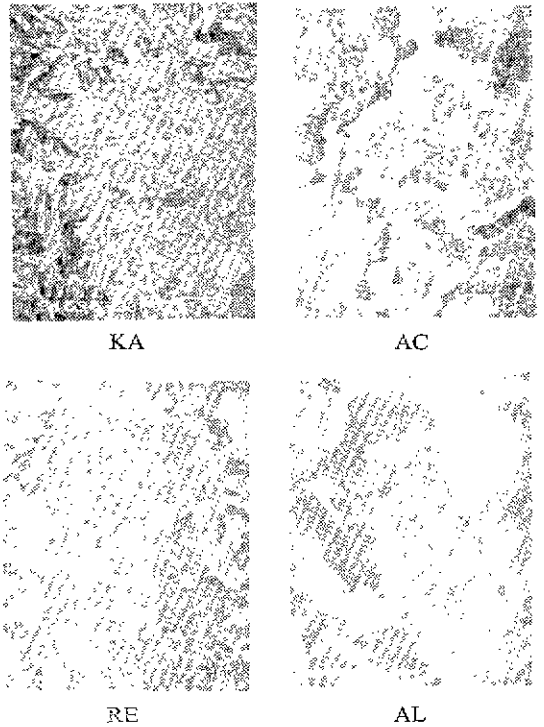


Fig. 8. SEM photographs of each specimen sintered for 5hrs at 1450°C

Al-kaolin의 경우 1400°C에서는 alumina 입자형태가 존재하나 1450°C 이상에서는 존재하지 않았다.

kaolin에 alumina 공급원을 첨가할 경우 공통적인 미세구조는 kaolin 자체에서 형성된 침상형 mullite와 첨가 alumina가 kaolin에서 유리된 free silica와 반응하여 형성된 chunky형 mullite가 존재하고 있다는 것이다.

각 온도에서의 미세구조는 전반적으로 온도상승에 따라 mullite 화가 진행되어 결정성장이 이루어지고 있음

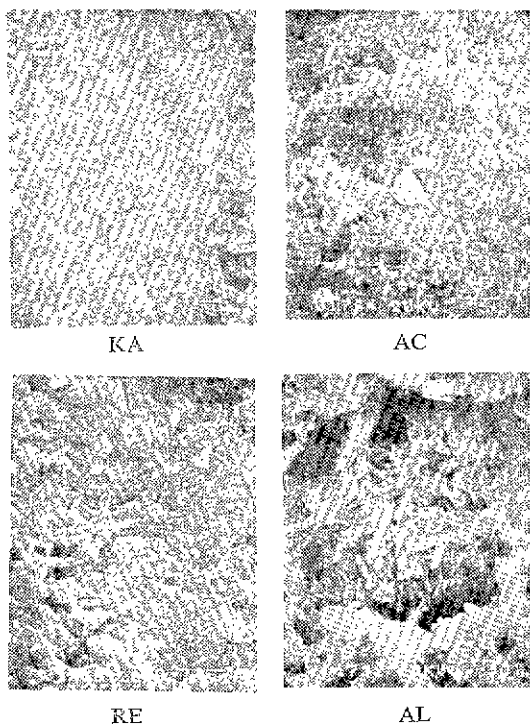


Fig. 9. SEM photographs of each specimen sintered for 5hrs at 1500°C.

은 물론, 첨가 alumina 공급원에 따른 서로 다른 mullite 화반응을 나타내고 있다. (Fig. 7, 8, 9)

#### 5. Mullite 상대경량

Table 3에 mullite 정량 측정결과를 표시하였다. 1400°C에서 소성한 것은 kaolin 단미[KA]와 Al-kaolin [AL]만을 비교하였으며, 1450°C에서 소성한 것은 kaolin 단미, Al-kaolin 및  $Al_2O_3$ (reactive)-kaolin[RE]을, 1500°C에서 소성한 것은 kaolin 단미, Al-kaolin,  $Al_2O_3$ (reactive)-kaolin 및  $Al_2O_3$ (activated)-kaolin [AC]를 비교하였다.

kaolin 단미의 경우 1450°C까지는 mullite 량이 증가하다가 1500°C에서 감소하였는데 이는 mullite 구조내에 존재하는 excess silicon ion들이 온도상승에 따라 발생하는 mullite lattice의 제비열에 의해 내부에서 빠져 나오는 현상<sup>15)</sup>으로 사료된다.

Al-kaolin의 경우 온도상승에 따라 mullite 량이 증가하였으며, 1500°C에서  $\alpha-Al_2O_3$ 가 존재하는  $Al_2O_3$ (activated)-kaolin 보다 mullite 량이 많음을 알수 있다.  $Al_2O_3$ (reactive)-kaolin의 경우 1500°C에서의 mullite 양은  $\alpha-Al_2O_3$ 가 존재하는  $Al_2O_3$ (activated)-

Table 3. The Residual Percentage of each Specimen in 40% HF Solution at 25°C

Temp. (°C)	Specimen	Residual percent	Mullite yield (at 0°C)	Relative intensity
1400	KA	31.6	36.7	47
	AL <sup>#</sup>	52.1	60.6	77
1450	KA	37.1	43.1	55
	AL	61.3	71.3	91
	RE <sup>#</sup>	51.3	59.7	76
1500	KA	36.0	41.9	53
	AL	67.5	78.5	100*
	RE	59.9	69.7	89
	AC <sup>#</sup>	61.6	71.6	91

<sup>#</sup>specimens containing  $\alpha-Al_2O_3$  in its X-ray diffraction patterns

kaolin 보다 실질적으로는 많을 것으로 사료된다.

mullite 생성량은 kaolin,  $Al_2O_3$ (activated)-kaolin,  $Al_2O_3$ (reactive)-kaolin, Al-kaolin 순으로 증가하였다.

#### IV. 결론

kaolin을 주원료로 mullite를 합성할 경우, mullite 생성량을 높이기 위해  $Al_2O_3$  대신 Al 금속분말을 사용하여 1400, 1450, 1500°C에서 소성한 실험결과 Al은 800°C 이상에서부터  $\alpha-Al_2O_3$ 로 전이되며, 약 1000°C부터는 미세한  $\alpha-Al_2O_3$ 로 되어 free silica와 반응하기 때문에 activated  $Al_2O_3$ 나 reactive  $Al_2O_3$ 를 사용했을 때 보다 mullite 생성량이 높다.

#### 참 고 문 헌

1. Lee Chong-Keun, Han Sang-Mok, Cho Hang-Keun and Kim Cheol-Young, "1. A Study on the Manufacture of the Chamotte and Refractory Brick by a Domestic Kaolin, 2. A Fundamental Study on Synthesis of Mullite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **10**(2) 61-73 (1973).
2. Jang Sung-Do, Jung Hyung-Jin and Moh Kyung-Hwa, "Formation of Mullite and Effect of TiO on Mullitization," *ibid.*, **13**(4) 2535 (1976),.
3. Pranab Das, "Role of Magnesium Compounds on Mullitization of Clay-Alumina Mixtures," *Trans...*

- Brit. Ceram. Soc.*, 78(6) 113-118 (1979).
4. 橋本謙一, 浜野健也, セラミックスの基礎, pp.208-211. 共立出版株式会社, 1975.
  5. J. F. Duncan and K. J. D. Mackenzie, "Kinetics and Mechanism of High-Temperature Reactions of Kaolinite Minerals," *J. Am. Ceram. Soc.*, 52(2) 74-77 (1969).
  6. G. W. Brindley and M. Nakahira, "The Kaolinite-Mullite Reaction Series: 1. A Survey of Outstanding Problems, 2. Metakaolin, 3. The High Temperature Phases," *ibid.*, 42(7) 311-324 (1959).
  7. M. S. Hunter and P. Fowle, "Natural and Thermally Formed Oxide Films on Aluminium," *J. Elec. Chem. Soc.*, 103(9) 482-485 (1956).
  8. W. C. Sleepy, "Oxidation of Molten High Purity Aluminium in Dry Oxygen," *ibid.*, 108(12) 1097-1102 (1961).
  9. P. H. Duvigneaud, "Existence of Mullite without Silica," *J. Am. Ceram. Soc.*, 57(5) 224 (1974).
  10. C. R. Barrett, W. D. Nix and A. S. Tetelman, The Principles of Engineering Materials, PP. 180-182, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1973.
  11. T. W. Campos, H. D. S. Santos and P. D. S. Santos, "Mullite Development from Fibrous Kaolin Mineral," *J. Am. Ceram. Soc.*, 59(7-8) 357-360 (1976).
  12. M. Bulens, A. Leonard and B. Delmon, "Spectroscopic Investigations of the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence," *ibid.*, 61(1-2) 81-84 (1978).
  13. Kim. Hai-Doo, Private Correspondence, Department of Ceramics, College of Engineering, Yonsei University, 1982.
  14. A. M. Alper, High Temperature Oxides, Part 4: Refractory Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics, PP. 37-76, Academic Press, New York, 1971.
  15. P. S. Nicholson and R. M. Fulrath, "Differential Thermal Calorimetric Determination of the Thermodynamic Properties of the Kaolinite," *J. Am. Ceram. Soc.*, 53(5) 237-240 (1970).