

Kaolin-Al 혼합물의 고온 Mullite 화 반응

박정현 · 박찬욱 · 배원태*
연세대학교 요업공학과
*경상대학교 재료공학과
(1984년 8월 8일 접수)

High Temperature Mullitization of Kaolin-Al Mixture

Jeong-Hyun Park, Chan-Ook Park and Won-Tae Bae*

Dept. of Ceramic Eng., Yon Sei University

*Dept. of Material Eng., Gyeong Sang National Univ.

(Received 8 August, 1984)

ABSTRACT

Proper amount of Al_2O_3 must be added to increase the yield of mullite which is formed from free silica decomposed from kaolin. The previous study has suggested that Al powder may be a good Al_2O_3 supply source at 1400~1500°C.

In this study, the application of Al powder is discussed about its mullitization behavior in the higher temperature range of 1500~1750°C, the results of which are compared with those obtained from the reactive Al_2O_3 and activated Al_2O_3 .

The oxidation and reaction stages of Al powder were analyzed by DTA, and crystal growth and morphology of the mullite were observed by SEM, and the yields of the mullite were compared according to their solubilities in HF solution.

I. 서 론

kaolin은 주원료로 하여 mullite를 합성할 경우 Al_2O_3 를 첨가하여 mullite 수율을 높이게 된다. 이러한 경우에 Al_2O_3 를 적절 공급하게 되면, 이것이 미반응 상태로 잔존한다던지, kaolin 내의 불순물의 영향으로 유리상이 형성됨에 따라 mullite의 생성량을 저하시키게 된다¹⁾.

전 보문²⁾에서는 mullite의 수율을 높이기 위하여 Al_2O_3 공급원으로 Al 분말을 첨가하여 1400~1500°C에서 좋은 결과를 얻은 바 있다. 본 연구에서는 1500~1750°C의 고온영역에서의 거동을 관찰하였다. 모든 조건은 가능한 한 전 보문과 같은 조건으로 행하였으며, 주로 mullite의 결정성장 과정과 morphology의 변화

및 생성량을 조사하였다. 열분석을 이용하여 Al 분말의 산화 및 반응과정을 관찰하였고, 40% HF 용액에 대한 용해도 차를 이용하여 mullite의 생성량을 측정하였다. 한편, 결정성장 및 morphology의 변화는 SEM을 이용하여 관찰하였다.

II. 실험방법

1. 출발물질

1.1. 하등 kaolin(도색)

325mesh를 전통하도록 수비한 후 건조, 분쇄하여 사용하였다. X-선 회절분석 결과 halloysite가 주 광물로서 소량의 quartz, muskovite, feldspar를 함유하고 있음을 확인하였다. 화학성분은 Table. 1과 같으며 평균입径은 약 10 μ m 정도이다.

Table 1. Chemical Composition of Hadong Pink Kaolin

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	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

1.2. Al 분말

일본 KANTO chemical Co. 제품으로 불규칙한 원판모양의 형상을 가진다. 화학성분은 Table. 2와 같으며 평균입경은 약 43 μ m 정도이다.

1.3. reactive alumina

독일 GIULINI chemie 사 제품으로 순도 99.2%의 공업용 calcined alumina이며 주된 결정상은 α -Al₂O₃ 이고 평균입경은 3.5 μ m 이다.

1.4. activated alumina

일본 HAYASHI Pure Chemical Co. 제품으로 chromatography 용 1급시약이며 주된 결정상은 γ -Al₂O₃ 이고 평균입경은 약 50 μ m 정도이다.

2. 시편제조

kaolin 과 alumina 공급원들을 mullite 조성에 맞게 평량하여 건식으로 2시간 동안 균일하게 혼합하였다. 혼합된 분말상의 시료를 경화강 몰드를 이용하여 성형압 250kg/cm²으로 11.2mm ϕ , 높이 3mm의 원판형 시편을 제조하였다.

성형된 시편은 350 $^{\circ}$ C/hr의 승온속도로 프로판가스가마에서 소성하여 최고온도에서 5시간 유지시킨 후 가마내에서 자연 냉각시켰다.

3. 물성 및 기타실험

3.1. 열분석

Dupont 사 Model 990 열분석기를 사용하여 공기분위 기하에서 5 $^{\circ}$ C/min의 승온속도로 0~1600 $^{\circ}$ C의 온도 범위에 걸쳐서 행하였다.

3.2. 물성측정

KSL 3114(내화벽돌의 질보기기공율, 흡수율 및 비증착량법)에 준하여 질보기기공율, 흡수율 및 부피비율을 측정하였다.

3.3. SEM 관찰

미세구조를 관찰하기 위하여 시편을 연마한 후 40% HF 용액에서 30초간 etching 하였다. etching 된 시편을 진공증착기에서 Au를 증착한 다음 관찰하였다.

3.4. mullite 정량

소성된 시편을 분쇄하여 325mesh 체를 통과시킨 후 0.4gr을 취하여 폴리에치렌제용기에 담고 40% HF 용액 12cc를 넣어 0 $^{\circ}$ C에서 6시간 동안 진동방치 시킨것을 희석, 여과, 강열하여 잔량을 평량하였다⁹⁾.

III. 결과 및 고찰

1. 열분석

각 시편들에 대한 열분석 곡선은 Fig. 1과 같으며, 그 결과는 Table 3에 종합하였다.

Al을 첨가한 경우 500 $^{\circ}$ C를 조금 넘게 되면 발열 peak가 시작되어 600 $^{\circ}$ C에서 최고도에 도달하는데, 이것은 Al 분말이 600 $^{\circ}$ C 부근에서 활발한 산화를 시작하는 것으로 생각된다. 650 $^{\circ}$ C에서는 Al의 용융에 의한 흡열 peak를 보이며, 그 이후는 지속적인 산화가 일어나서 924 $^{\circ}$ C에서 매우 큰 발열 peak를 보이게 되는데, 그 범위가 매우 넓어 약 970 $^{\circ}$ C 부근의 Al-Si spinel 및 mullite 형성온도와 겹치게 되므로서, Al이 산화됨과 동시에 free silica와 반응하게 되며, 또한 산화에 의한 발열이 이 반응을 촉진하게 되므로서 reactive alumina나 activated alumina를 첨가했을 때 보다 높은 mullite

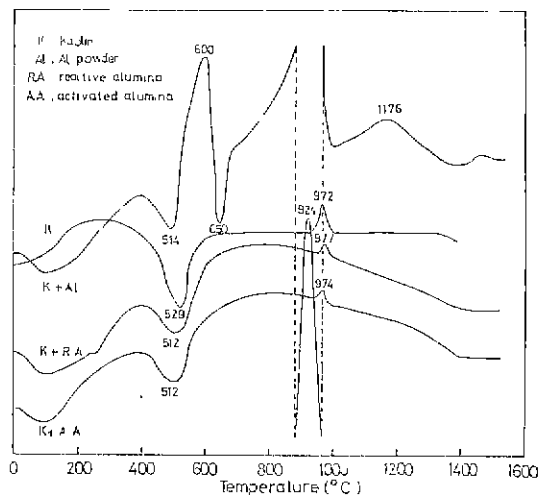


Fig. 1. DTA curves of kaolin with 3 different additives heated in air.

Table 3. The DTA of Kaolin-Al, Kaolin-Activated Alumina, and Kaolin-Reactive Alumina Specimens

Specimen	Temp. (°C)	Reaction	Interpretation
AL	514	Endo.	The dehydroxylation of kaolin
	600	Exo.	The oxidation of Al
	650	Endo.	The fusion of Al
	924	Exo.	The oxidation of Al
	973	Exo.	The formation of Al-Si spinel or mullite
	1176	Exo.	The formation of mullite
AC	512	Endo.	The dehydroxylation of kaolin
	974	Exo.	The formation of Al-Si spinel or mullite
RE	512	Endo.	The dehydroxylation of kaolin
	977	Exo.	The formation of Al-Si spinel or mullite

생성량을 나타내는 것으로 사료된다. 이전의 보고에서는 실험장치와 조건이 달라 800°C와 960°C로 두개의 발열 peak가 생겼으나, 여기서는 924°C에서 이영역을 포함하는 단일의 커다란 발열 peak를 나타내었으며 이는 주로 Al-Si spinel과 mullite의 생성에 기인한다. 1176°C의 발열반응은 잔존 Al이나, 완전히 산화되지 않은 중간산화물들의 산화에 의한 발열반응으로도 볼 수 있으나, 예비실험에서 행한 kaolin-Al의 산화율 측정에서 이온도에서는 산화율의 증가가 거의 없으므로, 고온에서의 mullite 형성⁵⁾으로 보는 것이 타당하리라고 생각된다.

2. 물성측정

흡수율은 kaolin-Al과 kaolin-activated alumina가 1500~1600°C에서 kaolin-reactive alumina보다 높은 값을 보이거나, kaolin-Al의 경우는 1600°C부터 점차 감소하여 1700~1750°C에서는 kaolin-reactive alumina와 같은 낮은 값을 보였다(Fig. 2),

겉보기기공율도 흡수율과 비슷한 경향을 나타내었으며 1600°C 이전까지 높은 값을 보이던 kaolin-Al은 1650°C부터 급격히 감소하여 1700°C부터는 kaolin-reactive alumina와 비슷한 값을 나타내었다(Fig. 3).

부피비중은 kaolin-reactive alumina가 모든 온도에서 가장 높은 값을 보였다. 1500~1600°C에서 낮은 값을 보이던 kaolin-Al은 1650°C에서 급증하여 kaolin-reactive alumina와 비슷한 값을 나타내지만, 1700°C

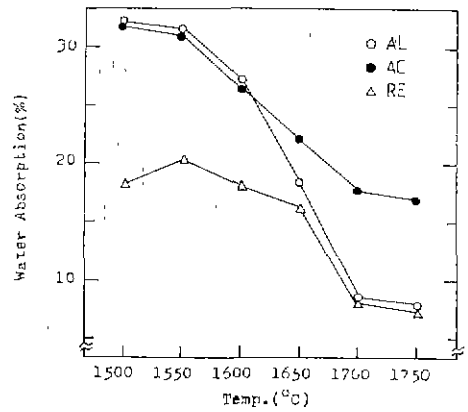


Fig. 2. The water absorption after firing for 5 hrs at each temperature.

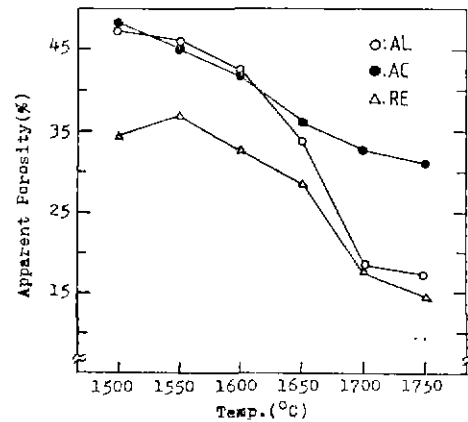


Fig. 3. The apparent porosity after firing for 5 hrs at each temperature.

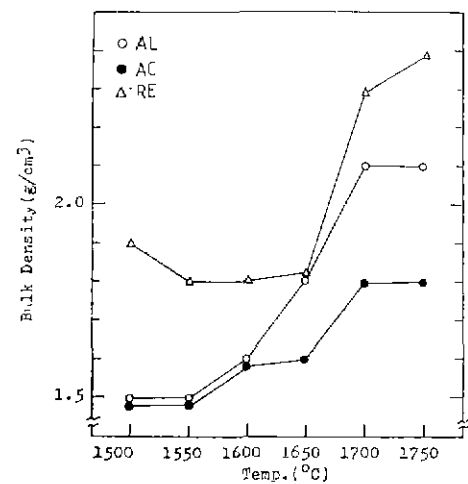


Fig. 4. The bulk density after firing for 5 hrs at each temperature.

이상에서는 kaolin-reactive alumina 보다 떨어지며, kaolin-reactive alumina, kaolin-Al, kaolin-activated alumina 순으로 작은 값을 나타낸다(Fig. 4).

이상의 결과로 미루어 보면 kaolin-reactive alumina 의 경우는 첨가된 alumina 가 아주 미세하기 때문일 것으로 생각되며, kaolin-activated alumina 의 경우는 그 입자크기가 reactive alumina 보다 월등히 큰 때문인 것

으로 사료된다. 한편 Al 을 첨가할 경우는 가열함에 따라 Al 의 용융, 폭발적 산화등을 거치는 동안 원래 성형했을 때 보다 매우 bulk 한 상태가 되었다가 다시 반응에 의한 소결 및 수축이 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

3. SEM 관찰

1500°C 에서 kaolin-Al 은 mullite 결정의 크기가 약

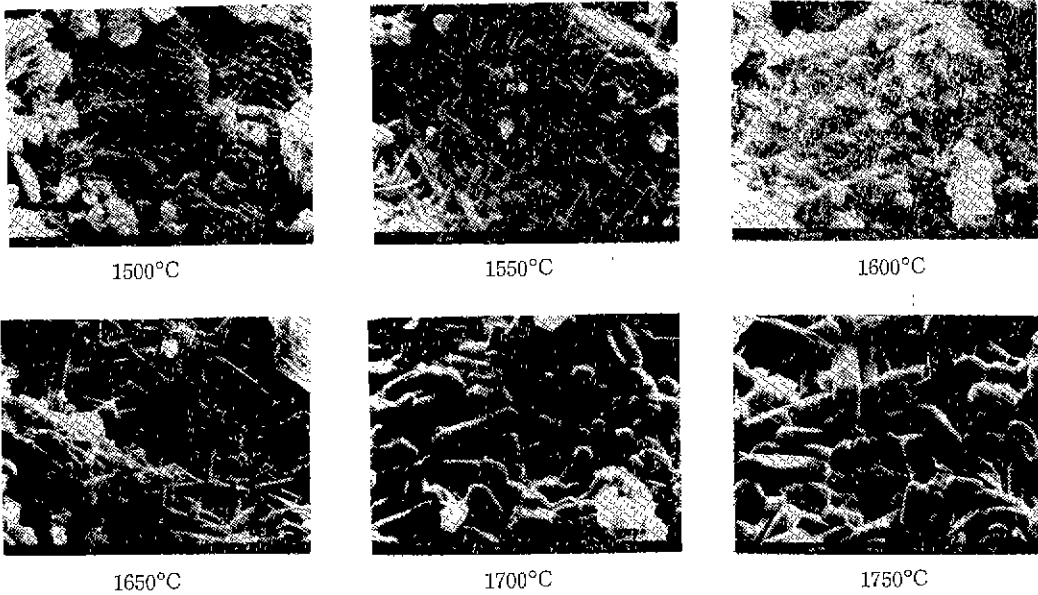


Fig. 5. SEM photographs of kaolin-Al specimens sintered for 5 hrs at each temperature.

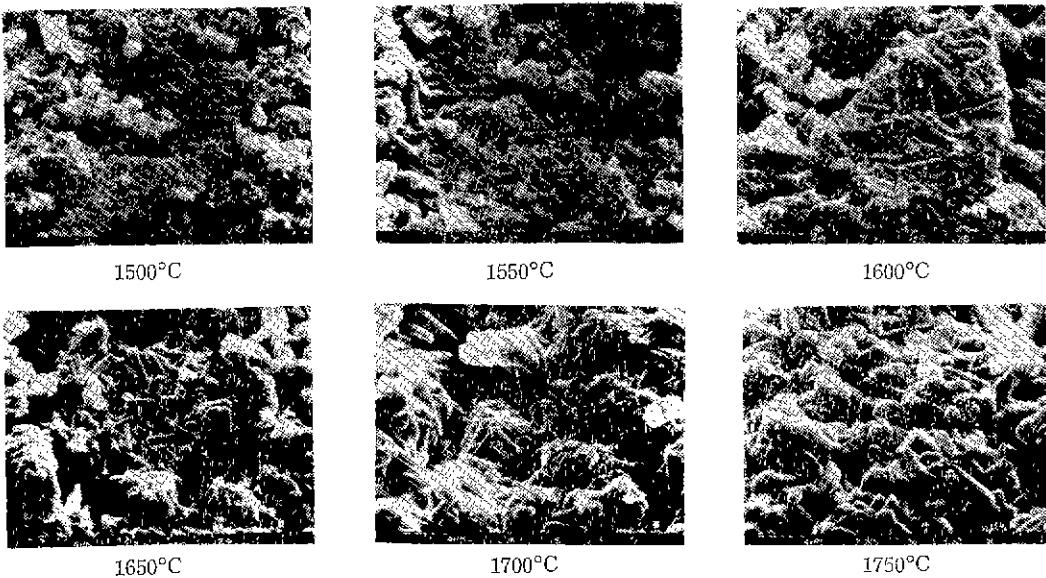


Fig. 6. SEM photographs of kaolin-reactive alumina specimens sintered for 5 hrs at each temperature.

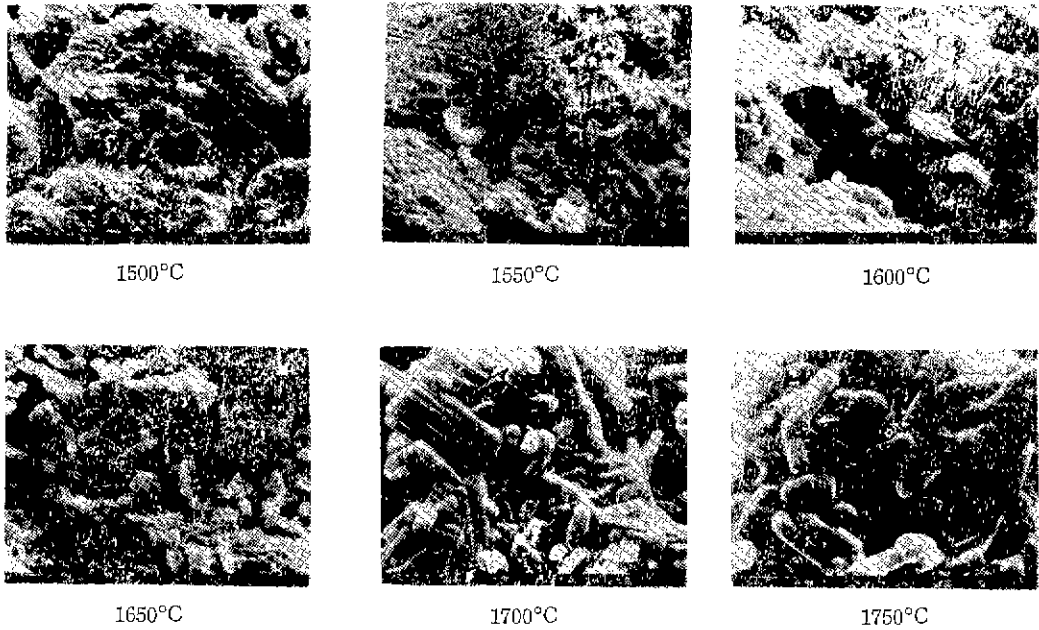


Fig. 7. SEM photographs of kaolin-activated alumina specimens sintered for 5 hrs at each temperature.

Table 4. The Residual Percentage of each Specimen in 40% HF Solution at 0°C

Temp (°C)	Specimen	Residual ash(gr)	Residual percent. (%)	Relative Intensity
1500	AL	0.34686	86.7	97
	AC	0.31800	79.5	89
	RE	0.32576	81.4	91
1550	AL	0.35116	87.8	99
	AC	0.34559	85.4	97
	RE	0.34444	86.1	97
1600	AL	0.34889	87.2	93
	AC	0.34430	86.1	97
	RE	0.34306	85.8	96
1650	AL	0.35259	88.1	99
	AC	0.34450	86.1	97
	RE	0.34491	86.2	97
1700	AL	0.35622	89.1	100
	AC	0.34661	86.7	97
	RE	0.34919	87.3	98
1750	AL	0.35610	89.0	100
	AC	0.34707	86.8	97
	RE	0.34931	87.3	98

2 μm 정도로서 reactive alumina 나 activated alumina 를 첨가한 것에 비해 결정의 크기가 크며 침상의 결정 이 잘 발달하여 있다. 1550°C 에서 1650°C 사이에서도 같은 경향을 보여 주고 있으며 Al 을 첨가한 경우 그 결정이 다른것 보다 잘 성장하여 1600°C 에서 약 4 ~ 5 μm 에 이른다. 한편 결정의 굵기도 점차 굵어진다. 1700°C 이상에서는 kaolin-Al 의 경우는 완전한 mullite 결정상상을 이루어 침상형의 결정이 굵어 지면서 결정 간의 소결이 일어나고 있음을 보여주며, 크기는 1700°C 에서 약 7 ~ 8 μm 정도였다(Fig. 5, 6, 7).

이상의 결과에서 알 수 있듯이 Al 을 첨가한 것이 온도가 상승함에 따라 reactive alumina 나 activated alumina 를 첨가한 것에 비하여 보다 더 활발한 mullite 건정상상을 보여 주며 mullite 결정의 크기는 온도가 50°C 상승함에 따라 약 2배의 증가를 보였다.

4. mullite 경량

40% HF 용액에 의한 mullite 의 경량결과를 Table. 4 에 나타내었다. Al 을 첨가한 것이 모든 온도영역에서 가장 높은 mullite 생성량을 보였으며, 1600°C 부터는 mullite 화가 거의 이루어 진 것을 알 수 있다. activated alumina 와 reactive alumina 를 첨가한 경우는 1500°C 까지는 mullite 의 생성량이 낮은 편이나 1550°C 이상에서는 거의 비슷한, 높은 mullite 생성량을 나타

내었다.

IV. 결 론

1500~1750°C의 고온영역에서 kaolin을 주원료한 mullite의 합성에서, kaolin-Al의 혼합물을 kaolin-reactive alumina, kaolin-activated alumina와 비교실험한 결과는 다음과 같다.

- 1) kaolin-Al이 가장 높은 mullite 생성을 및 결정성장율을 보였다.
- 2) Al은 공기분위기하의 924°C에서 폭발적 산화가 일어나면서 산화된 Al이 free silica와 반응하게 되며, 산화될 때의 높은 열이 반응을 촉진하여 mullite의 생성율을 높여주는 것을 알 수 있었다.
- 3) kaolin-Al에서 mullite 결정은 온도가 상승함에 따라 활발한 결정성장을 하게 되는데, 1500°C에서 약 2 μm , 1600°C에서 약 4~5 μm , 1700°C 이상에서 약 7~8 μm 의 크기를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Jang Sung-Do, Jung Hyung-Jin and Mo Kyung-Hwa, "Formation of Mullite and Effect of TiO_2 on Mullitization," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **13**(4), 25-35(1976)
2. Jeong-Hyun Park, Jeong-Sik Cho and Won-Tae Bae, "Mullitization of Al-Kaolin Mixture", *ibid.*, **20**(2), 123-28(1983)
3. 荷本謙一, 浜野健也, セラミックスの基礎 pp. 208~11 井立出版株式会社, 1975.
4. Hiroaki Yanagida and F. A. Kroger, "The System Al-O," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(12), 700-06(1968).
5. F. H. Norton. Fine Ceramics; Technology and Application, pp. 240-44, McGraw-Hill Book Company, New York, 1970.