

Kyanite - Al 혼합물의 Mullite화 반응

박 정 현 · 배 원 태* · 유 재 영
연세대학교 요업공학과
*경상대학교 재료공학과
(1986년 1월 22일 접수)

Mullitization of Kyanite - Al Mixture

Jeong-Hyun Park, Won-Tae Bae* and Jae-Young Yoo
Dept. of Ceramic Eng., Yon Sei University.
*Dept. of Material Eng., Gyeong Sang National Univ.
(Received 22 Jan., 1986)

ABSTRACT

As the other silicate minerals such as kaolinite and pyrophyllite, kyanite ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) is transformed to mullite and free silica or glassy phase at high temperature.

Therefore Al_2O_3 is commonly added to kyanite in order to increase the mullite-yield.

In case of Al_2O_3 -addition, mullite-yield depends on the reactivity of added Al_2O_3 with free silica, which occurs from transformation of kyanite or exists as accessory minerals.

It is well known that addition of activated Al_2O_3 yields more mullite than that of α - Al_2O_3 -addition.

In this experiment, instead of Al_2O_3 , Al powder is added to kyanite to utilize the aluminothermal reaction of Al powder in reaction of mullite-formation.

1. 서 론

Sillimanite 광물중 mullite의 함성온도가 가장 낮으며, 공업용 내화재로 많이 사용되는 kyanite¹⁾를 주원료로 하여 Al 금속분말을 Al_2O_3 공급원으로 첨가시킨 후, 1350~1750°C의 온도범위에서 mullite를 합성하여, mullite의 결정형태, 결정성장과정, 생성량을 조사하였다. 이 때 사용된 Al 금속분말은 Al이 산화되면서 미세한 Al_2O_3 입자로 되기 때문에 미

세한 Al_2O_3 의 첨가와 같은 효과를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 Al이 산화되면서 높은 발열반응을 하기 때문에 Al_2O_3 를 직접 첨가한 것보다 더 좋은 반응성을 기대할 수 있다.

Mullite의 생성 및 잔존 Al_2O_3 의 확인과 결정형태 및 성장과정의 관찰은 각각 X-선 회절과 SEM을 사용하였으며, 생성량의 정량은 40% HF 용액에 대한 용해도 차를 이용해 조사하였다.

Table 1. Chemical Composition of Kyanite.

Component	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Alkalines	Ig. Loss
wt. %	56.5	40.0	1.0	1.0	0.5	0.5	trace	0.3
Total	96.5		3.0					0.3

II. 실험

1. 출발 물질

1.1 Kyanite

미국 Virginia가 산지인 kyanite를 74 μ m (200 mesh) 이하로 건식 분쇄하여 사용하였다. 화학조성은 Table 1과 같으며, kyanite가 주광물이고 소량의 α -quartz를 함유하고 있다.

1.2 Al 금속분말

Al 금속분말이 전량 Al_2O_3 로 산화된다는 가정하에 Al_2O_3 공급원으로 사용하였으며, Al 금속분말은 일본 HAYASHI Pure Chemical Co. 제품으로 분말의 형상은 불규칙한 원판형이었고, 화학성분은 Table 2와 같다.

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 Activated Al_2O_3

일본 HAYASHI Pure chemical Co. 제품으로 순도 99.5%의 Chromatography 용 특급시약이며 주된 결정상은 γ - Al_2O_3 이다.

2. 시편제조 및 소성

Kyanite와 Al_2O_3 공급원을 mullite조성인 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 에 맞추어 평량하여 건식으로 2시간 동안 균일하게 혼합하였다. kyanite 단미와 혼합된 분말 시료는 강경화 steel mould (dia. 11.2mm, h. 2.5mm) 로 원판형 시편을 제조하였으며, 성형압은 250kg/cm²로 하였다. 성형된 시편은 Super Kanthal 발열체를 사용한 muffle furnace에서 승온 속도 300 $^{\circ}C/hr$ 로 가열하여 1350 $^{\circ}C$ 에서는 24시간, 1500 $^{\circ}C$ 에서는 5시간 동안 유지시킨 후 노내에서 자연 냉각시켰다. 그리고, 내화도 시험용 산소-아세틸렌 gas를 사용하여 승온 속도 500 $^{\circ}C/hr$ 로 가열하여 1600 $^{\circ}C$, 1700 $^{\circ}C$, 1750 $^{\circ}C$ 에서 각각 1시간 유지시킨 후 노내에서 자연 냉각시켰다.

3. 실험 내용

3.1 X-선 회절분석

소성 시편을 분쇄한 후 200mesh ($\leq 74\mu$ m) 통과분을 X-선 회절분석 장치 (RIGAKU, 일본)를 사용하여 분석하였다.

3.2 전자현미경 관찰

주사 현미경은 일본 HITACHI H-600 Model SEM을 사용하였으며, 소성 시편은 30% HF 용액에 30초 동안 산처리 한 후, Au 진공증착기로 증착한 다음 관찰하였다.

3.3 HF 용액에 의한 Mullite 정량

소성 시편을 분쇄하여 325mesh ($\leq 44\mu$ m)를 통과시킨 후, 0.4g을 취하여 40%HF 용액 12cc와 함께 폴리에틸렌 용기 속에 넣은 다음 0 $^{\circ}C$ 에서 6시간 동안 진동, 방치시킨 것을 회석, 여과, 강열하여 잔량을 평량하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Al 금속분말의 산화

Al 금속분말의 DTA 곡선은 Fig. 1³⁾과 같다. Al 금속분말은 590 $^{\circ}C$ 부근에서 발열반응을 하며 산화가 시작됨을 알 수 있다. 이 때 일어나는 산화반응은 주로 Al 금속 표면에 비정질 산화막이 형성되는 것으로 생각되며, 640 $^{\circ}C$ 부근에서의 흡열반응은 Al의 용융을 나타낸다. 그 후 계속적인 산화가 진행되다가 940 $^{\circ}C$ 부근에서의 강한 발열반응을 일으키며 급격한 산화가 일어나는데, 이는 용융된 Al의 증기압이 어느 정도 포화된 상태에서 이미 형성된 표면 산화막과의 열팽창계수 등의 차이로 산화막이 붕괴되면서 용융 Al이 급격한 산화를 일으키는 것으로 생각된다. 1200 $^{\circ}C$ 부근에서의 발열반응은 미산화 Al의 산화내지는 앞서 형성된 δ - Al_2O_3 , ϵ - Al_2O_3 ,

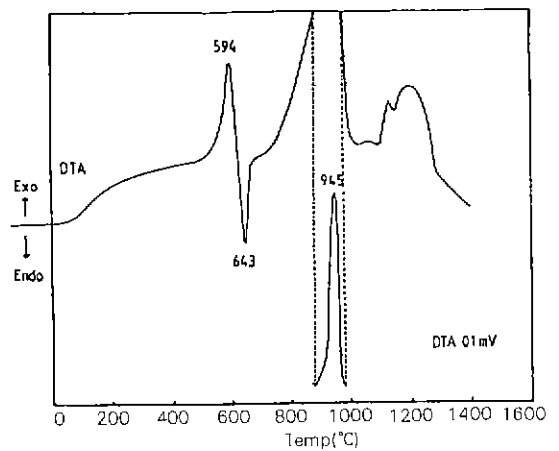


Fig. 1. DTA curve of Al powder heated in air (Ref. 3).

β - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 등이 α - Al_2O_3 로 전이⁴⁾하는 것으로 생각된다.

2. X-선 회절분석

Kyanite는 1100°C 부터 mullite로 전이되기 시작하며, 약 1410°C 에서는 mullite와 silica, 혹은 유리상으로 완전히 전이된다. 1350°C 에서 소성한 시편의 경우, kyanite 단미에서는 mullite 외에 α -quartz와 α -cristobalite가 확인되었다. kyanite-Al혼합물에서는 mullite 외에 α - Al_2O_3 와 α -cristobalite가 미반응 상태로 잔존하고 있었으나, kyanite-activated

Al_2O_3 혼합물의 경우는 kyanite도 완전히 분해되지 않았을 뿐만 아니라 α -quartz도 α -cristobalite로 전이되지 않고 있음을 알 수 있다(Fig. 2). 이는 activated Al_2O_3 의 γ - Al_2O_3 가 α - Al_2O_3 로만 전이한 반면, Al을 첨가한 경우는 Al이 산화되면서 발생하는 강한 산화열로 인해 α -quartz가 α -cristobalite로의 전이를 일으킨 것으로 생각된다. 1500°C 에서 소성한 kyanite단미의 경우는 mullite단미가 확인되었

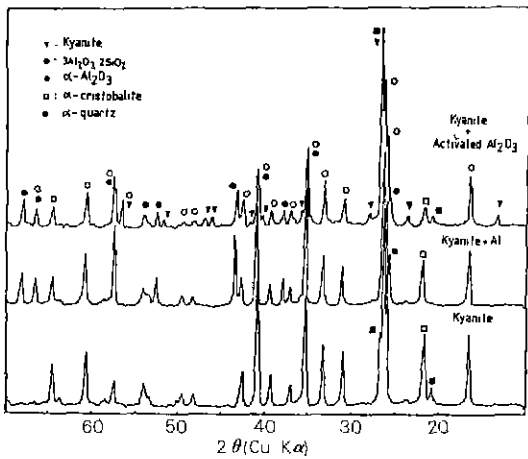


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of each specimen fired at 1350°C for 24hrs.

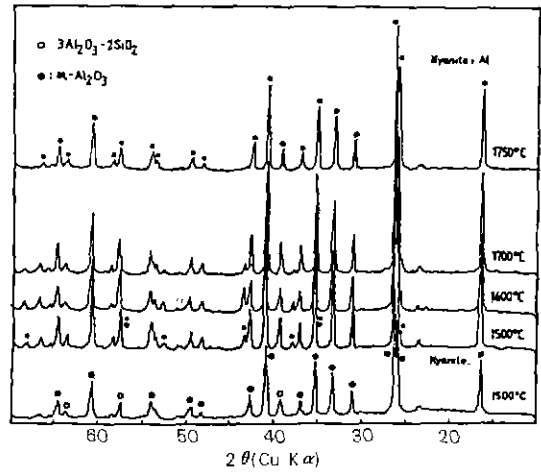


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of kyanite specimen fired at 1500°C for 5hrs and kyanite-Al specimens fired at 1500°C for 5hrs, 1600-1750°C for 1hr

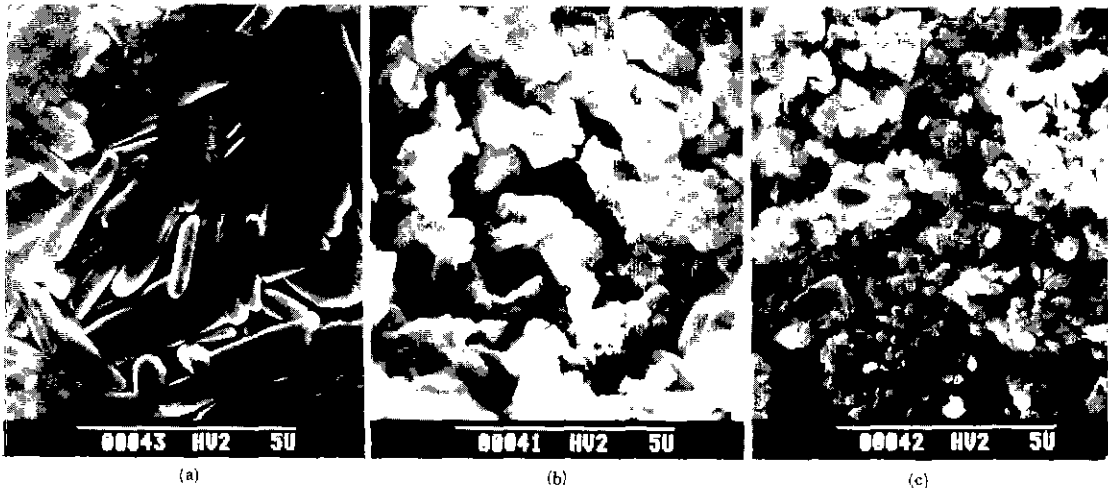


Fig. 4. SEM photographs of each specimen fired for 24hrs at 1350°C. (a) Kyanite (b) Kyanite-Al (c) Kyanite-Activated Al_2O_3

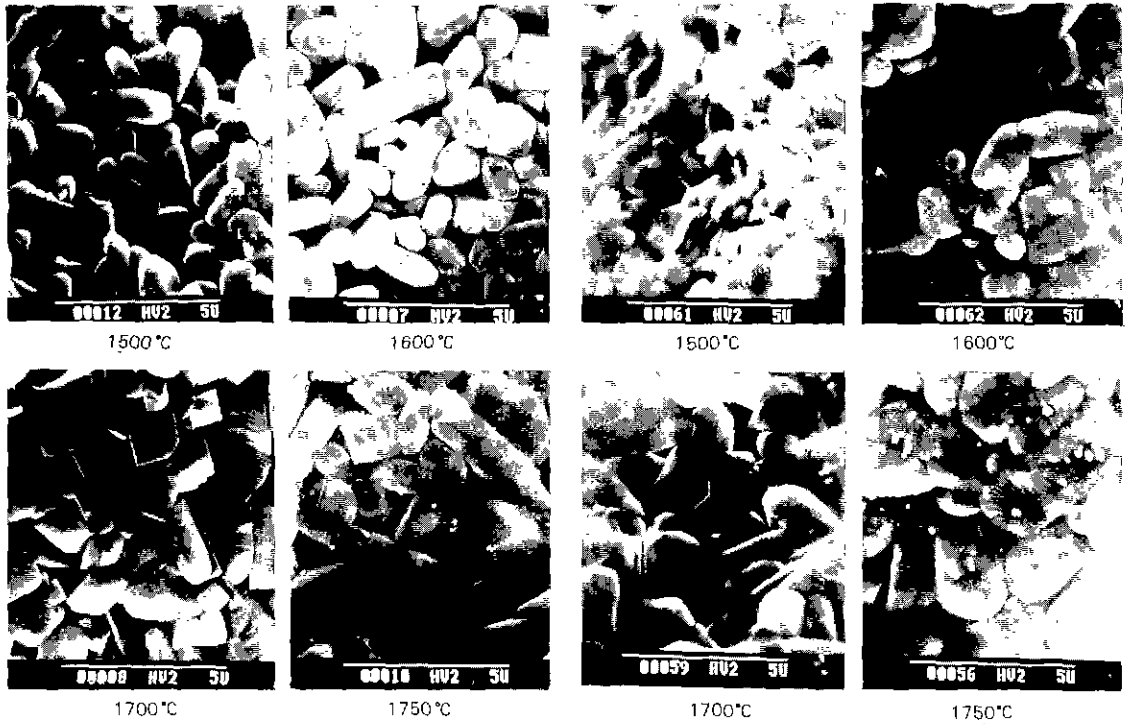


Fig. 5. SEM Photographs of kyanite specimens fired at 1500°C for 5hrs and 1600-1750°C for 1hr.

Fig. 6. SEM photographs of kyanite-Al specimens fired at 1500°C for 5hrs and 1600-1750°C for 1hr.

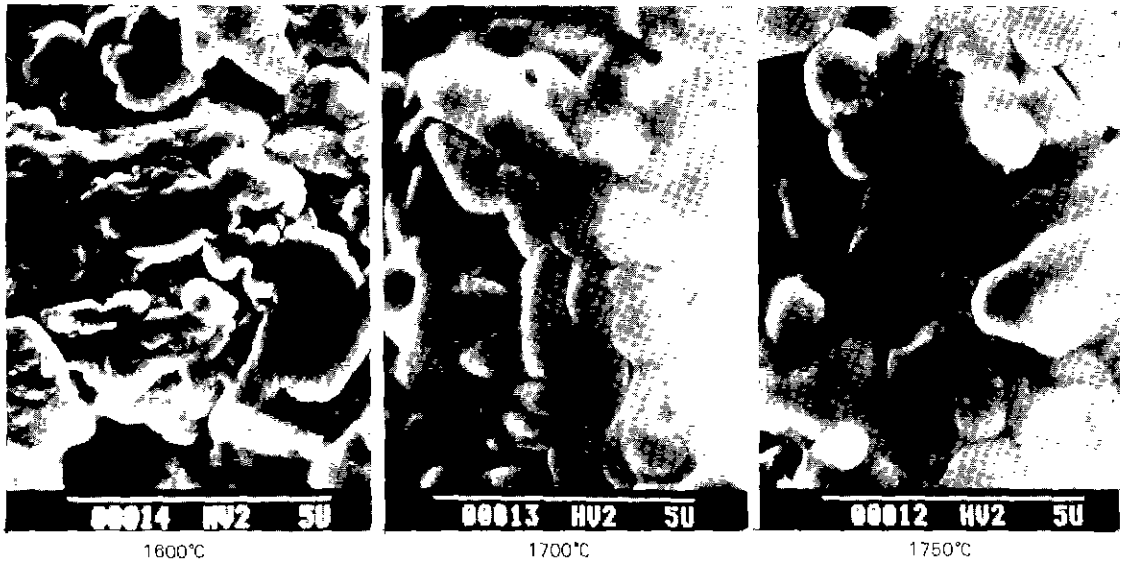


Fig. 7. SEM photographs of kyanite-activated Al₂O₃ specimens fired at 1600-1750°C for 1hr.

으나, kyanite-Al 혼합물은 1700°C 까지도 미량의 α -Al₂O₃가 미반응 상태로 존재하고 있다가, 1750°C에서는 mullite만이 존재하고 있음을 알 수 있다 (Fig. 3).

3. 전자현미경 관찰

Kyanite가 분해되는 온도인 1350°C에서 kyanite 단미는 불순물에 의한 액상 형성으로 인해 침상의 mullite 결정이 형성⁶⁾되었으나, kyanite-Al혼합물은 chunky형의 결정이 형성되었음을 알 수 있다. kyanite-activated Al₂O₃의 혼합물도 역시 chunky형의 결정이 작게 산재하고 있었으며, 주위에는 Al₂O₃입자도 보였다 (Fig. 4).

1500-1750°C의 온도 범위에서 kyanite 단미는 1350°C에서 약 2.0~3.4 μ m의 크기를 갖고 있던 침상이 길이 성장보다는 굵기 성장이 더욱 활발하여 각주(角柱)형으로 성장하여 1750°C에서 결정의 크기는 약 3.0~5.0 μ m 정도이었다 (Fig. 5).

Kyanite-Al 혼합물은 kyanite 단미와는 달리 침상은 나타나지 않았으며, chunky형으로 형성, 그 성장이 활발함을 알 수 있었다. 1350°C에서 약 1.2 μ m 크기의 결정이 점차 성장하여 1500°C에서는 약 2.5 μ m까지 성장하다가, 1750°C에서는 약 5 μ m 크기로 굵게 성장하여 소결되는 것을 볼 수 있다 (Fig. 6). kyanite-activated Al₂O₃ 혼합물의 경우는 chunky형의 결정이 성장하였지만, 온도 상승에 따른 결정 성장이 미약하여 1750°C에서는 약 2.6~3.8 μ m 정도였다. (Fig. 7). 이와같이 kyanite-Al 혼합물의 시편이 kyanite-activated Al₂O₃ 혼합물의 시편보다 온도 상승에 따른 결정 성장도 활발하였으며, 표면 상태도 더욱 치밀함을 알 수 있다.

4. HF에 의한 Mullite 정량

HF 용액에 의한 mullite 정량 결과는 Table 3과 같다. kyanite 단미의 경우는 소성 온도에 따른 mullite 생성량의 차이는 별로 없음을 알 수 있는데 이는 Fig. 3에서 확인된 바와 같이 이미 1500°C에서 mullite와 유리로 전이 했기 때문에 온도 상승 효과는 단지 mullite 입자 성장만을 촉진시켰을 뿐 mullite 수율에는 영향을 미치지 않은 것으로 생각된다. 이에 반해 kyanite-Al 혼합물은 Fig. 3에서 확인된 것 처럼 1700°C 까지도 α -Al₂O₃가 존재하다가 1750°C에서야 비로소 mullite화 반응이 끝났기 때문에 소성 온도가 상승하면서 mullite 생성량이 증가하는

Table 3. The Residual Percentage of each Specimen in 40% HF Solution at 0°C

Temp (°C)	Specimen	Residual Percent	Relative Intensity
1500	KY	77.06	85.5
	KYA	87.39	97.0
	KAC	80.22	89.0
1600	KY	78.81	87.4
	KYA	87.87	97.5
	KAC	86.71	96.2
1700	KY	78.38	87.0
	KYA	90.00	99.8
	KAC	87.57	97.2
1750	KY	78.40	87.0
	KYA	90.14	100.0
	KAC	87.85	97.5

(KY; Kyanite, KYA; Kyanite-Al, KAC; Kyanite-Activated Al₂O₃)

것으로 생각할 수 있다. 그리고, mullite 생성량은 전온도 범위에서 kyanite-Al, kyanite-activated Al₂O₃, kyanite 순으로 증가하였다.

IV. 결 론

Kyanite-Al 혼합물의 mullite화 반응에 관한 실험 결과는 다음과 같다.

1. Kyanite에 첨가한 Al은 kyanite에 부수 광물로 존재하는 α -quartz의 α -cristobalite로의 전이를 도와 mullite의 수율을 높여 1750°C에서는 약 90%의 mullite 생성률을 얻을 수 있었다.

2. Kyanite-Al 혼합물의 mullite결정 형태는 kyanite 단미의 침상과는 달리 chunky형으로 발달하였으며 1750°C에서 입자의 크기는 약 5 μ m이었다.

참 고 문 헌

1. J. W. Greig, "Formation of Mullite from Kyanite, Andalusite, and Sillimanite", *J. Am. Ceram. Soc.*, 8 (8) 465-84 (1925).
2. 稿本謙一, 浜野健也, *セラミックスの基礎*, pp. 208-11, 共立出版株式会社, 1975.
3. 박정현, 전병세, "첨가된 알루미늄 분말의 산

- 화가 알루미늄나 소결에 미치는 영향(Ⅱ. 공기중, 1600-1800°C)", *요업학회지*, **20** (3) 259-65 (1984).
4. 田部浩三, 清山哲郎, 筒木和雄, 金属酸化物と複合酸化物, pp. 72, 講談社, 1978.
5. B. L. Metcalfe and J. H. Sant, "The Synthesis, Microstructure, and Physical Properties High Purity Mullite", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **74**, 193 (1973).