

## SiC 질 공업용 도자기 개발에 관한 연구

박 정 현, 배 원 태, 권 오 훈\*  
연세대학교 공과대학 요업공학과  
\*한국 에너지연구소 핵연료 설계 연구실  
(1982년 1월 13일 접수)

### Study on the Development of SiC-containing Technical Porecelain Body

Jeong-Hyun Park, Won-Tae Bae and Oh-Hun Kwon\*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

\*Korca Advanced Energy Research Institute, Nuclear Fuel Design Division

(Received Jan. 13, 1982)

#### ABSTRACT

SiC-containing by-product produced from the surface abrasion process of porcelain cores is used as a starting material to develop the SiC-containing technical porecelain bodies.

To prevent the bloating phenomenon of by-product specimen at firing temperature, it is acid treated.

In order to enhance the workability and to lower the firing temperature of bodies, clay is added.

Body containing 25% clay and 75% by-product fired at 1350°C shows extremely high thermal shock resistance and acid resistance.

#### 1. 서 론

탄소피막 고정지항용 자기소체의 제조시 자기소체의 포던연다 과정에서 SiC 연마지립과 연마된 자기소체가 중량비로 약 50:50으로 혼합된 슬러리상태의 부산물을 얻게되는바, 본 실험에서는 이 부산물을 이용한 SiC 질 공업용 도자기를 개발함에 있어 기초자료를 얻고자 한다.

본 실험에서 사용한 부산물은 SiC가 50% 정도 함유되어 있으나, SiC 입자가 미세할 뿐만 아니라 연마된 자기소체로 둘러싸여 있어 예비실험결과 내화물로서의 사용은 불가능한 것으로 판단되어 SiC 질 도자기 개발에 착안하게 되었으며 이러한 SiC 질 도자기에 대해서는 지금까지 E.H. Peter Wecht<sup>1)</sup>가 화학공업에 사용되

는 것을 소개한 정도이다.

시편을 공기중에서 소성 함으로써 SiC 중 일부는 산화되어 SiO<sub>2</sub>가 되지만 SiC 입자를 자기소체의 미분이 둘러싸고 있어 SiC의 산화가 상당히 지연되는 것으로 사료되며 소성된 시편에는 상당량의 SiC가 함유되어 있음을 X-선 회절분석, SEM에 의한 관찰등으로 확인하였다.

#### 2. 실험방법

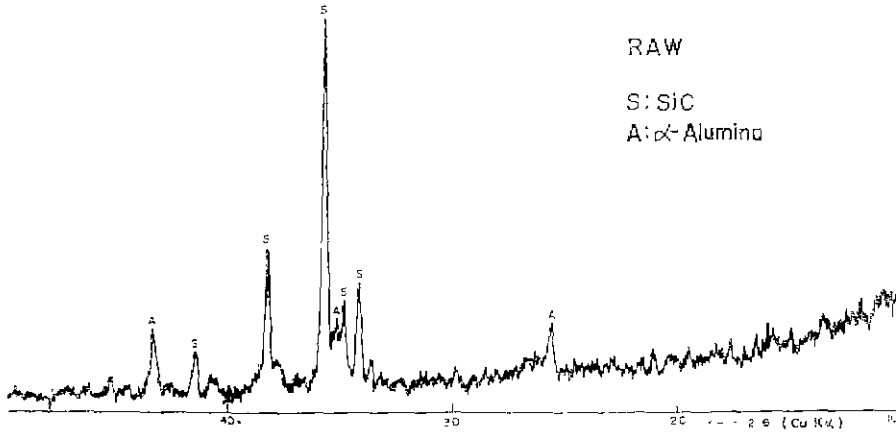
##### 2.1. 시료준비

##### 2.1.1. 부산물

슬러리상태의 부산물은 filter press 과정에서 불순물이 들어갈 염려가 있어 습식으로 105 $\mu$ 체를 통과시킨후 건조, 분쇄 하였으며 고온에서 bloating 현상을 방지하

**Table 1. Chemical Composition of By-product**

Component	BaO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiC
Fraction (Wt. %)	3.5	0.2	0.25	0.05	0.1	12.4	31.6	51.9



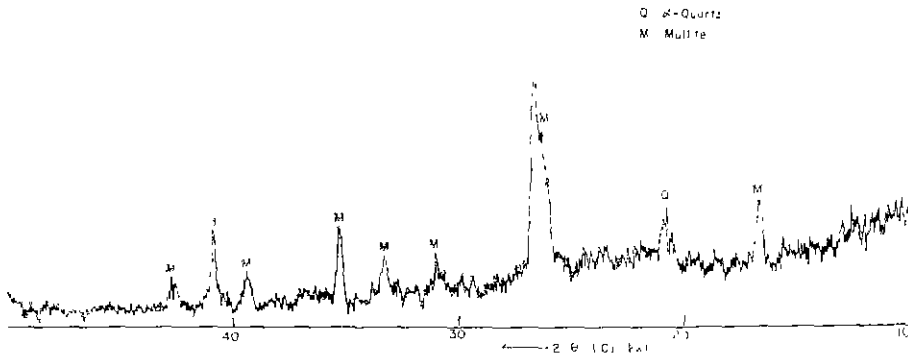
**Fig. 1. X-ray diffraction pattern of by-product**

기 위하여 4% HCl 용액으로 처리하여 사용하였다.  
 부산물의 화학조성 및 X-선 회절분석 결과를 각각 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다.  
 2.1.2. 점토

부산물 담미로서는 소결성이 좋지 않을 뿐만 아니라, 소지의 작업성도 고려하여 점토를 첨가 하였다.  
 점토의 화학조성은 Table 2와 같고, 1200°C에서 소성한 점토의 X-선 회절분석 결과는 Fig. 2와 같다.

**Table 2 Chemical Composition of Clay (Westwald, W. Germany)**

Component	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ig. loss.
Fraction (Wt. %)	54.5	1.3	0.9	0.3	0.4	0.3	1.9	30.3	10.2



**Fig. 2. X-ray diffraction pattern of clay (Westwald, W. Germany) sintered at 1200°C**

2.2. 시편제작

부산물을 점토와 혼합하여 전체중량에 대한 점토의 비율 0~25%까지 5% 간격으로 증가시켰다. 이 혼합물을 균일하게 혼합하기 위하여 물과 반죽하여 배토를

만들고 48시간 숙성시킨후 건조, 분쇄하여 분말상으로 만들었다. 이 분말상의 시료를 steel mold로 100kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 각각 14.4mmφ, 25.4mmφ의 원주상 pellet로 만들었으며, 이때 사용한 press는 CARVER

laboratory press이다.

성형된 시편은 시험목적에 따라 Siliconit 발열체를 사용할 muffle furnace와 tube furnace에서 200°C/hr의 온도상승속도로 가열하여 원하는 온도에서 1시간동안 유지한후 방냉하였다.

Tube furnace는 H<sub>2</sub> 분위기 하에서의 실험을 할때 사용되었고 수소의 유량은 1cc/sec로 고정 하였으며, 시료 단미토서의 산화실험은 그 유지시간이 각각 30분, 60분, 120분, 240분 이었다.

### 2.3. 물성시험

제조된 시편을 이용하여 KS와 ASTM에 준하여 기공률<sup>3)</sup>, 흡수율<sup>3)</sup>, 내산성<sup>4)</sup>, 꺾임강도<sup>5)</sup>, 압축강도<sup>6)</sup>, 내열충격성<sup>4)</sup> 등의 도자기로서 필요한 물성을 측정 하였으며, X-선 회절분석, SEM 관찰등을 병행 하였다.

### 2.4. 산화시험

SiC의 산화에 의해서만 무게증가가 일어나며, 기타 소지의 무게변화는 없다는 가정하에서 SiC의 산화를 시편의 무게증가 %로 구하였다.

한편, 점토를 혼입한 경우의 무게증가 %는 점토의 강열감량 및 시료속에 포함된 SiC의 함량을 감안하여 다음식에 의하여 SiC에 대한 무게증가 %를 구하였다.

$$\text{무게증가}(\%) = \frac{(W_f - W_0) + W_c \times 0.102}{(W_0 - W_c) \times 0.519} \times 100$$

W<sub>0</sub> ; 소성전의 시편의 무게

W<sub>f</sub> ; 소성후의 시편의 무게

W<sub>c</sub> ; 시편속에 포함된 점토의 무게

0.102 ; 점토의 강열감량

0.519 ; 부산물내의 SiC의 함량

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 부산물 시료의 물성

점토를 혼입하지 않은 부산물 단미토서 산처리 한것과 산처리 하지않은 것을 각각 소성한 결과 1300°C 이하에서는 모두 bloating 현상을 나타내지 않았으나 1350°C에서 소성한 경우에는 산처리 하지않은 시료에서는 모두 bloating 현상을 나타 내었으며, 산처리를 한 시료에서는 bloating 현상을 나타내지 않았다(Fig. 3).

이것은 산처리한 시료는 속에 포함되어 있는 유리상이 산처리 과정에서 어느정도 산에 용출되며, 따라서 bloating을 일으킬 정도의 유리가 생성되기 위해서는 좀 더 높은 온도가 필요한 것으로 생각된다.

일반적으로 유리에 포함될 수 있는 성분들의 내산성 순위<sup>7)</sup>를 보면 ZrO<sub>2</sub>>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>ZnO>TiO<sub>2</sub>>MgO>BaO 등의 순위를 나타내며 BaO는 상당히 내산성이 약한것을 알 수 있다. 따라서, 본 실험에서 사용한 부산물내의 자기질은 BaO 계열의 유리상이 생긴것이며, Ba<sup>2+</sup>는

## ACID TREATMENT NO TREATMENT

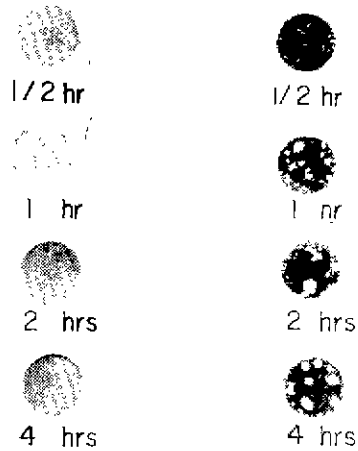


Fig. 3. photographs of surfaces of by-product specimens sintered at 1350°C

염산과 반응<sup>8)</sup>할때 Ba<sup>2+</sup>가 유리의 포민이트 확산하여 산과 반응하게 되며, 이에따라 전식이 일어난다고 설명할 수 있다

### 3.1.1. 고온에서의 상변화

Fig. 4의 소성온도에 따른 X-선 회절분석 곡선으로부터 1000°C까지는 큰 변화가 없음을 알았다. 1100°C에서는 SiC가 산화하여 Cristobalite가 생성되었음을 확인할 수 있었으며 1200°C에서는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 감소와 동시에 Mullite가 성장되었음을 알 수 있었다. 1300°C에서는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 완전히 사라지고 Mullite로 전이가 되었음을 알 수 있으며 1350°C에서는 SiC의 산화로 인해 생겨난 Cristobalite가 큰 강도를 나타내고 있으며, 이 Cristobalite는 보통의 SiC 산화실험<sup>9)10)11)</sup>에서 보여주는 것과같은 β-Cristobalite상이 아닌 α-Cristobalite임을 알 수 있었다. 1400°C에서 유리상이 증가함에 따라 Cristobalite는 유리상에 녹아 들어가게 되며, 상대적으로 SiC peak가 높게 나타난 것으로 추정된다.

전체적으로 볼때 SiC, Cristobalite, Mullite가 주 결정상을 이루고 유리상이 matrix 역할을 하는 것으로 판단된다.

### 3.1.2. 미세구조 변화

SEM에 의한 미세구조 변화를 관찰한 결과 (Fig. 5) 1000°C까지는 소지성분의 입자가 서로 잘 결합되지 못하고있는 상태이지만 1200°C에서는 서로 반응하여 연결된 상태를 나타내고 있으나 SiC 입자와는 잘 결합되지 못하고 있다. 1400°C에서는 소지성분 입자가 시료

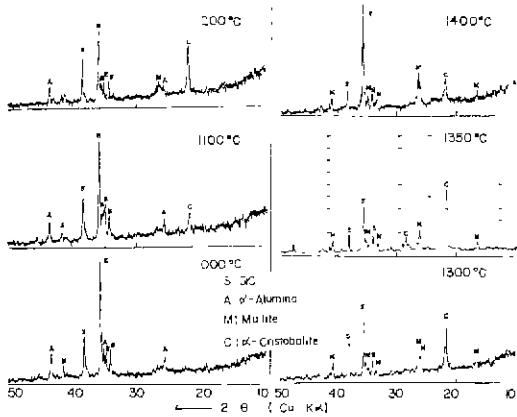


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of by-product specimens sintered at each temperature

Table 3. Some Properties of Acid treated By-product Sintered at 1350°C

Properties	Specimen Acid treated By-product	Acid Proof Porcelain for Chemical Industry*	
		Ist class	2nd class
Apparent porosity (%)	27.5	—	—
Water absorption (%)	13.8	0.5	5
Acid resistance (mg/Cm <sup>2</sup> )	No change	0.1	—
Bending strength (Kg/Cm <sup>2</sup> )	500	400	250
Compressive strength (Kg/Cm <sup>2</sup> )	2400	—	—
Thermal shock resistance ( $\Delta T$ , °C)	1000	100	130

\* KSL 1552

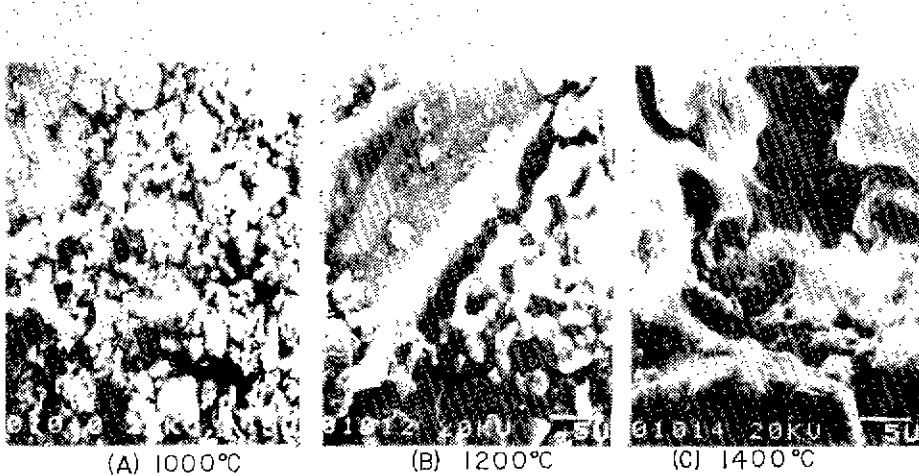


Fig. 5. SEM photographs of acid treated by-product sintered at each temperature

되어 CO<sub>2</sub>가 생성되면서 유리상을 뚫고 나올때 생겨난 것으로 생각되며, bloating 현상은 이러한 것이 원인이 되는것을 알 수 있다.

3.1.3. 도자기로서의 특성

시료단미로서 1350°C에서 소성한 시편을 공업용 내산도자기 시험방법<sup>4)</sup>에 준한 실험을 한 결과와 공업용 내산도자기<sup>12)</sup> 규격을 비교한 결과가 Table 3에 있다.

실험결과에서 보는바와 같이 특히, 내산성과 내열충격성이 뛰어난 것을 알 수 있다. 그러나, 흡수율과 기공율이 너무 크기 때문에 시료단미로서 도자기를 만들기에는 부족하다. 따라서, 소결성의 증대가 요구된다.

3.1.4. SiC의 산화

이 시료속에 포함된 SiC는 80 $\mu$  이하의 미립이기 때

문에 상당한 산화가 일어날 것을 예측할 수 있었다.

1350°C에서 시간에 따른 시편의 무게증가 %를 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림에서 보는바와 같이 곡선은 포물선의 형태를 나타내고 있으며 이것은 다른 연구<sup>10)12)</sup> 들에서와 같은 결과를 보이고 있다. 즉, SiC가 산화되면 표면에 SiO<sub>2</sub>의 산화층이 생기고 이 층을 통한 산소의 확산에 의하여 산화가 진행 된다는 것을 알 수 있다. 한편, 산처리한 시료가 산처리 하지않은 시료보다 산화가 많이 일어나는 것은 시료내에 포함된 유리상의 양에 따라서도 산화가 어느정도 지연되고 있음을 알 수 있다.

3.1.5. 수소분위기 하에서의 소성

SiC의 산화를 방지하기 위하여 수소분위기 하에서

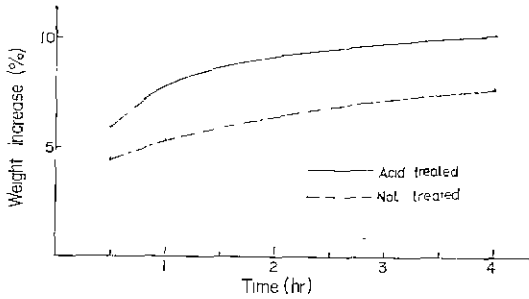


Fig. 6. Time dependence of weight increase of by-product specimens by oxidation of SiC sintered at 1350°C

소성했을때 1250°C 부근에서 부터 표면에 self-glazing 현상이 나타나기 시작하였고, 1300°C 부터는 상당히 양호한 glazing이 이루어 졌다. 이 glaze는 흑색을 띠고 있었으며, 각 온도에서의 glaze의 변화를 관찰하기 위하여 SEM을 이용하여 관찰한 결과가 Fig.7에 있다. 그림에서 보는 바와 같이 1350°C까지는 점차 다공질의 미세한 glaze가 형성되며, 1400°C에서는 완전히 유리상으로 덮인, 갭간히 기공을 가진 glaze로 변한다. Fig.8은 1400°C에서 형성된 기공을 나타낸 것이며, 이 기공이 생기는 원인은 SiO<sub>2</sub>가 분해하여 Si나 SiO의 gas가 발생할 때 생긴것으로 짐작된다.

glaze가 무엇으로 이루어졌는지를 알기 위하여 표면

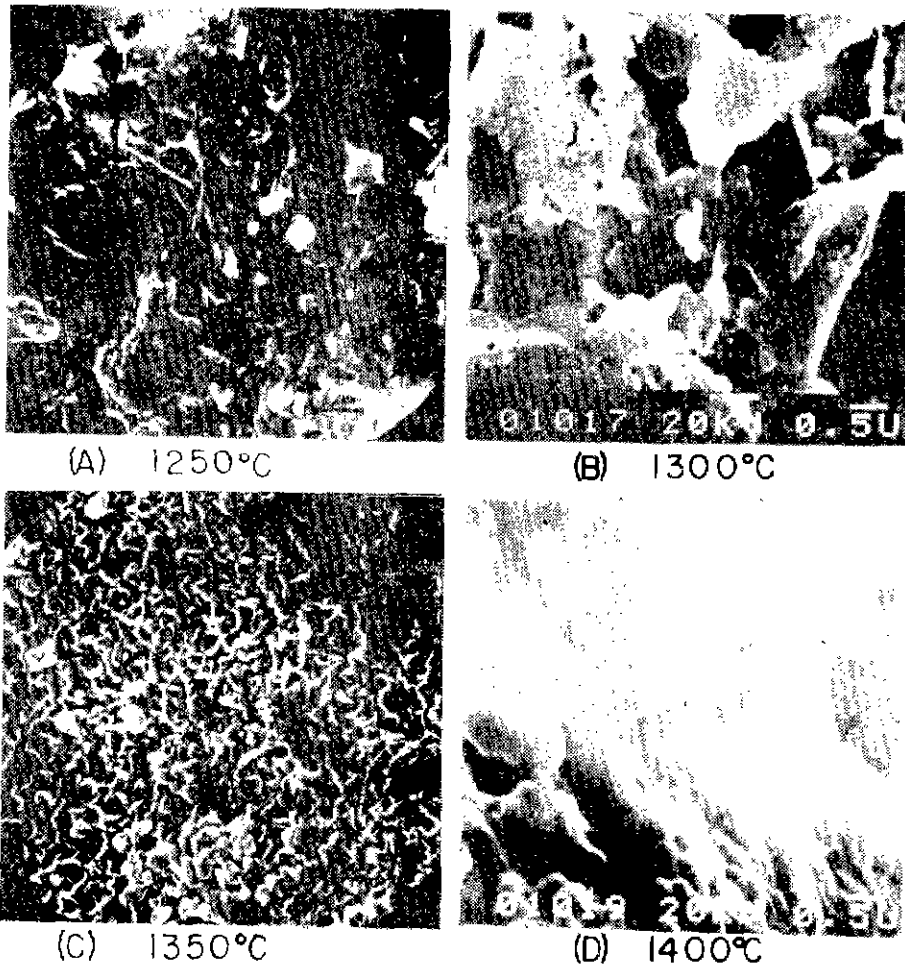


Fig. 7. SEM photographs of by-product sintered at each temperature in H<sub>2</sub> atmosphere

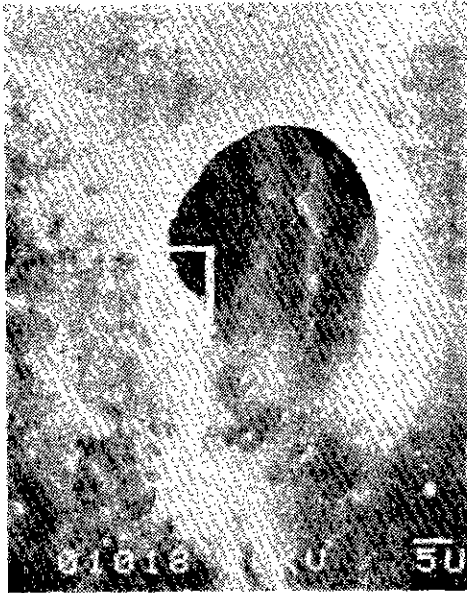


Fig. 8. SEM photographs of by-product sintered at 1400°C in H<sub>2</sub> atmosphere

을 X-선 회절분석한 결과가 Fig. 9에 있다. 이 결과에서 표면은 유리상이나 수소분위기 하에서는 Mullite화 반응이 지연되어  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 그대로 존재하고 있는 것을 알 수 있었다. glaze가 검은색으로 착색된 이유를 알기 위하여 점토를 수소분위기에서 소성한 결과 검은색으로 빈색이 일어났으며, 시편을 X-선 회절분석한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 분석결과에서 보면 SiO<sub>2</sub>는 거의 Si로 분해 되었으며 Mullite의 생성도 저지되는 것을 알 수 있었다. 결과적으로, 검은색은 SiO<sub>2</sub>가 분해하여 Si나 SiO gas가 발생하여 유리상에 침착되어 발생하는 것으로 설명할 수 있으며 Fig. 9의 X-선 회절분석 결과는 표면의 유리상을 투과하여 내부의 SiC와  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상이 나타난 것으로 보인다.

3.2. 점토 혼련에 의한 영향

3.2.1. 점토가 부산물의 물성에 미치는 영향

시료의 가소성을 높이고 소결성을 증대시키기 위하여 점토를 혼입하였다. 점토함량에 따른 기공율, 흡수율 및 소성수축의 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 점토함량이 증가함에 따라 기공율 및 흡수율이 점차 감소하는 경향을 보이고 있으며, 점토함량이 25%일때 흡수율은 3% 정도로 상당히 양호한 소결성을 나타내었다. 이렇게 흡수율이 감소되는 것은 점토의 소결성에 기인하는

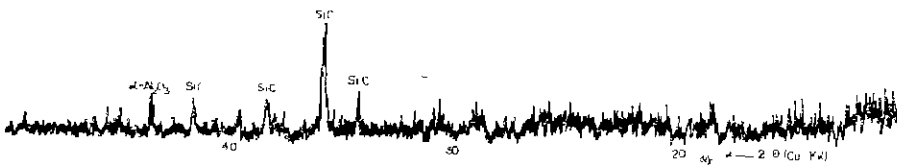


Fig. 9. X-ray diffraction pattern through the surface of by-product specimen sintered at 1350°C in H<sub>2</sub> atmosphere

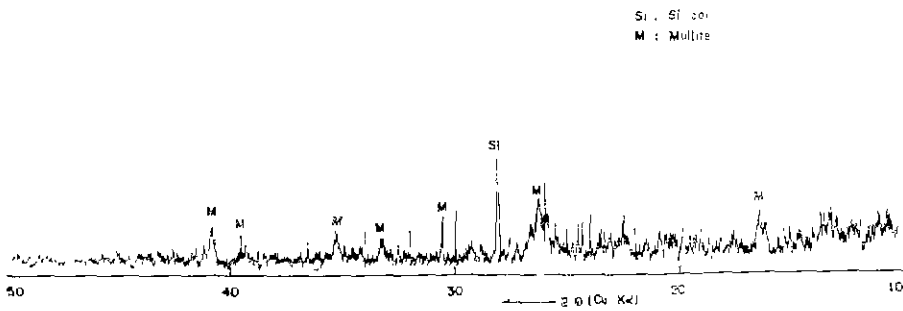


Fig. 10. X-ray diffraction pattern of clay (Westwald, W. Germany) sintered at 1350°C in H<sub>2</sub> atmosphere

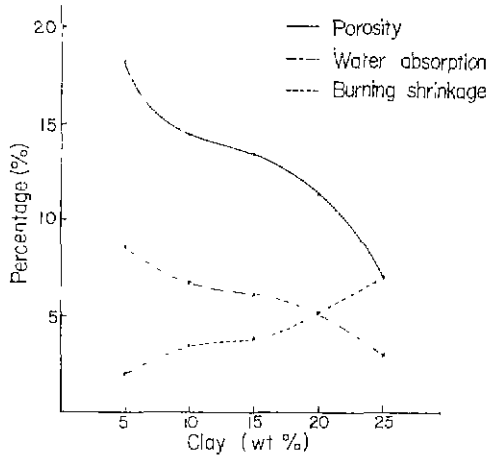


Fig. 11. Effect of clay contents on apparent porosity, water absorption and burning shrinkage of clay and by-product (acid treated) mixture sintered at 1350°C

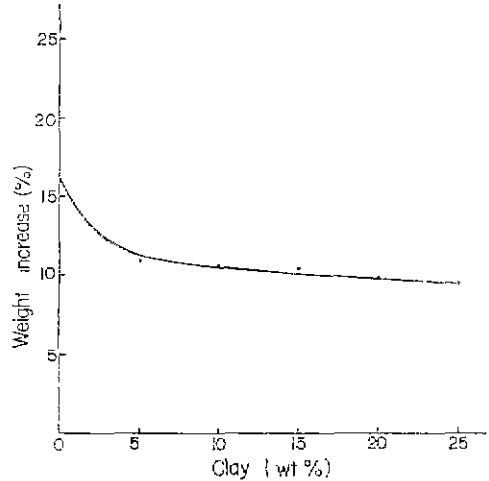


Fig. 12. Effect of clay contents on oxidation of SiC containing in the clay and by-product mixture sintered at 1350°C

Table 4. Some Properties of Clay-Acid treated By-product Mixture (Containing 25 Wt% Clay) Sintered at 1350°C

Properties	Specimen Mixture	Acid Proof Porcelain for Chemical Industry*	
		1st class	2nd class
Apparent porosity (%)	7.0	—	—
Water absorption (%)	3.0	0.5	5
Acid resistance (mg/Cm <sup>2</sup> )	No change	0.1	—
Bending strength (Kg/Cm <sup>2</sup> )	640	400	250
Compressive strength (Kg/Cm <sup>2</sup> )	3000	—	—
Thermal shock resistance (ΔT, °C)	Up to 1000	100	130
Thermal shock resistance** (%)	5—10	—	—

\* KSL 1552

\*\*Compressive strength decrease at ΔT=1000°C

13)14) 것으로 생각된다.

점토를 25% 함유한 소지를 1350°C에서 소성한 시편의 물성을 시험한 결과를 Table 4에 나타내었으며, 그 결과를 보면 소결성을 증대시킨다 동시에 다른 물성에도 별 영향을 주지 않으며 특히 내산성 및 내열충격성이 뛰어나므로 SiC질 공업용도자기의 소지로서의 개발이 가능함을 알 수 있다.

3.2.2. 점토가 SiC의 산화에 미치는 영향.

SiC의 산화에 의하여 일어나는 시편의 무게증가를 SiC의 중량에 대하여 계산한 결과를 Fig. 12에 표시하였다. 점토의 함량이 늘어남에 따라 SiC의 산화가 지연되며, 그 이유는 점토의 미세입자들이 SiC 입자를 둘러싸게 되어 산소와의 접촉을 방해하는 것으로 사료된다.

SiC가 모두 산화되어 SiO<sub>2</sub>로 되면 약 50%의 무게 증가가 일어나게된다. 점토를 25% 첨가한 경우는 시료속에 포함된 SiC에 대한 무게증가가 약 9% 정도이며, 이것으로부터 함유된 SiC의 약 20% 이내의 산화가 일어난다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

부산물을 이용하여 SiC질 공업용 도자기를 개발하기 위한 실험결과는 다음과 같다.

- 1) 부산물 시료를 산처리 하므로써 보통의 자기소성 온도인 1350°C에서 안정한 시료를 얻을 수 있었다.
- 2) 1)의 시료는 일반자기 소성온도인 1350°C 보다 약하여 점토를 혼합 하므로써 소결성을 증대시킬 수 있었으며 점토를 25% 혼합하여 공기중 1350°C에서 소성했을 경우 SiC의 산화가 약 20% 정도에 머물러 결과적으로 SiC, Mullite, α-Cristobalite의 결정상이 혼재된 반자기소지를 얻을 수 있었다.
- 3) 부산물 시료를 수소분위기에서 소성하면 self-glaze를 얻을 수 있다

참 고 문 헌

1. E. H. Peter Wecht, Feuerfest-Siliciumcarbid, Springer-Verleg Wein, New York, P.176, (1977)
2. William N. Harrison, Joseph C. Richmond, and James R. Crandall, "Effects of Acid Treatment on Acid and Abrasion Resistance of Porcelain enamels", *J. Am. Ceram. Soc.*, **14**(10) PP.314-20 (1950)
3. KSL 3114
4. KSL 1553
5. ASTM C133-55
6. KSL 3115
7. 土橋正二, ガラスハンドブジタ, 朝倉書店, 2版 P.765 (1977)
8. 芝山彦右, 河本洋二, 土橋正二, 日本窯協誌, 80, 43 (1972)
9. Guy Ervin, Jr., "Oxidation Behavior of Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**(9) PP.347-52 (1958)
10. 최태운, 이흥립, "SiC의 산화반응기구", *요업학회지*, **18**(2)87-90 (1981)
11. Paul J. Jorgenson, Milton E. Wedsworth, and Ivan B. Cutler, "Effect of Oxygen Partial Pressure on the Oxidation of Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**(4) PP.209-12 (1960)
12. KSL 1552
13. 백용혁, 박승훈, "탄화규소-점토-Kaolin Chamotte 계의 소결에 미치는 첨가제 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 영향" *요업학회지*, **18**(1) PP.41-47 (1981)
14. 지용업, 양지현, 신우승, "탄화규소질 내화판 제조에 관한 연구" *ibid.*, **6**(2) PP.100-113 (1969)