



공 학 석 사 학 위 논 문

MgAl₂O₄ - SiC 내화물 복합체의 석탄 슬래그 침식 특성향상



부경대학교대학원

재료공학과

이 학 만 공 학 석 사 학 위 논 문

MgAl₂O₄ - SiC 내화물 복합체의 석탄 슬래그 침식 특성향상

지도교수 최 희 락



재료공학과

이 학 만

이학만의 공학석사 학위논문을 인준함.

2012년 2월



차 례

Abstract
1. 서론
2. 이론적 배경
2.1. 내화물
2.2. 산성 내화물
2.2.1. 규석질 내화물
2.2.2. 지르코니아질 내화물 ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
2.3. 중성 내화물 ~~~~ 7
2.3.1. 탄화규소질 내화물 ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
2.4. 염기성 내화물 ~~~~~ 9
2.4.1. 마그네시아질 내화물9
2.5. 내화물의 손상
2.5.1. 마모
2.5.2. 내스폴링성
2.5.2.1. 열적 스폴링 (Thermal Spalling)11
2.5.2.2. 구조적 스폴링(Stuctural Spalling)13
2.5.2.3. 기계적 스폴링(Mechanical Spalling)13
2.5.3. 침식(Corrosion)14
2.5.3.1. 용해에 의한 침식(Corrosion Due to Dissolution)
2.5.3.2. 반응에 의한 침식(Corrosion Due to Reaction)
2.5.3.3. 침투에 의한 침식(Penetration Due to Dissolution)
3. 실험 방법
3.1. 출발 원료
3.2. 조성
3.3. 시편제조
3.4. 구조 및 특성 평가

4. 결과 및 고찰	• 34
4.1. (F+C)MgAl2O4 - (F+C)SiC	· 34
4.2. (F+C)MgAl2O4 - (C)SiC	· 38
4.3. (C)MgAl2O4 - (F+C)SiC	• 46
5. 결론	• 56

차고므쳐	F	-7
音上しい	()	57



Improvement in coal Slag corrosion resistance of MgAl₂O₄ - SiC refractory composites

Hak Man Lee

Major of Materials Science and Engineering, The Graduate School, Pukyoung National University

Abstract

G

UNI

As progressing the depletion of petroleum resources, it has become a hot issue to develop novel power generation and syngas generation systems using coal. Integrated Gasification Combined Cycle(IGCC) is one of the cogeneration system using coal and also can make useful syngases. The essence of IGCC is a gasifier in which coal reacts with water in a partially oxidation and partially reduction atmosphere at a temperature range of 1300-1600℃. Because of the high reaction temperature of IGCC, refractories used inside of the gasifiers were attacked by molten coal slags. So refractories with high chromium oxide have been used for the gasifiers. Chromium is one of the elements therefore restricted development of chromium-free refractories which can resist molten coal slags at 1300-1600°C is strongly demanded.

In this study, MgAl2O4-SiC composite refractories bonded with

alumina were developed. Content of coarse and fine MgAl2O4 and SiC particles were controlled to get dense refractories with high strength and resistivity to coal slags. The composite refractory with 25% coarse MgAl2O4 powder showed the highest bending and compressive strength of 23 and 134 MPa, respectively.

and bonded Gamma alumina powder was used as and and the ecorrosion and spalling of the refractories were serious problems to solved. 's inside has eroded coal slag at high temperatures, we need refractories of heat-resisting property and strong erosion resistance at coal slag. Currently, it is commen for refraction of chromium at high percentages. But chromium refractories is one of high environment regulatory elements and volatility. That's why they need develop of non chromium, heat-resisting refractory property high at temperature of 1600 °C, strong erosion resistance at coal slag. Bulk porosity, bending strength, compressive strength density, and resistance to coal slag were measured. Microstructure of the sintered refractories was analyzed using both optical and secondary electron microscopies and crystal phases were analyzed using XRD.

1. 서론

최근 석유 공급 부족으로 인한 고유가 시대의 도래, 석유 화학 제품의 가격 상승에 따라 석유 의존도를 줄이기 위한 대안으로 석탄을 이용한 기술이 곽광 받고 있다. 우리나라의 석유 의존도는 세계 최고 수준으로 신재생 에너지의 개발이 절실하게 필요로 하고 있다. 현재 태양광 발전 등 많은 대체 에너지가 개발되고 있지만 개발속도가 현저히 늦어 그 시기가 상당히 늦어 질 것으로 보인다. 화석 연료에서 신재생에너지원으로 넘어가는 기간을 버텨낼 해결책으 로 석탄으로 여겨지고 있다. 그러나 매장량이 풍부한 석탄의 이용에는 고가의 설비 투자비와 CO2 과다 배출 등의 문제로 개발이 제한되고 있다. 석탄은 현재 연소에 의한 발전용으로 사용 되고 있으나 석탄 가스화 복합발전(IGCC Integrated Gasification Combined Cycle, IGCC)^[1]을 통해 가스로 만들면 발전, 합성석유 합성 천연가스 화학제품으로 전환될 수 있어 응용범위가 크게 확장 된다.



Figure 1-1. 석탄 가스화 기술의 개요 및 사용 분야

이 기술은 석탄에 포함된 탄소, 수소 성분은 가스 연료인 일산화탄소와 수 소 가스로 전환과 동시에 석탄 내에 포함된 회재를 용융하여 slag로 배출한 후, 발생된 석탄가스는 사용 목적에 따라 세정 공정을 거친 후 연소된 가스 를 이용한 가스 터빈, 폐열을 이용한 증기 터빈을 구동한 발전을 통하여 기존 석탄 화력 발전 방식보다, 고효율, 청정 발전 방식이다.

석탄 가스화기의 장점으로는 첫째, 화학 반응시 공해물질인 SOx와 NOx가 발생치 않는다는 점이다. 기존의 미분탄 연소발전과 같이 연소반응에 근거한 공정에서 발생하는 SOx, NOx의 발생량을 최소화할 수 있다. 이는 가스화반 응이 산소가 불충분한 불완전연소이므로 화학반응 자체에서 SOx, NOx가 발 생치 않고 시료내의 S와 N 성분이 대신 H₂S와 NH₃로 대부분 발생되므로 후 단공정에서의 처리가 용이하게 된다.

둘째, 시료내 열량의 대부분을 chemical energy로 바꾸어 발생케 되므로 후단 정제공정에서의 온도변화에 전체공정의 효율감소가 적게 된다는 점이다. 가스화반응의 주요 생성물은 CO와 H₂이므로 이들 가스는 연소시 큰 발열량을 내게 된다. 즉, 가스화반응에 의해서는 시료내의 상당부분 에너지가 CO나 H₂같이 chemical energy를 가진 가스로 발생되고 이들 가스는 급속냉각을 시키더라도 자체의 chemical energy가 그대로 유지되어 필요시 연소를 시키 면 가스터빈이나 중기터빈을 통해 에너지를 재회수할 수가 있게 된다.

석탄 가스화기의 반응기에는 형태에 따라 고정층, 유동층, 이동층, 분류층으 로 분류 된다.^[2] 이들 중 분류층 가스화기가 널리 사용 되며 분류층 가스화기 의 내부는 내화물로 구성 되어 있다. 일반적으로 내화물은 석탄 슬래그의 용 응온도와 점도에 따라 1300-1600℃를 견디는 내열성뿐만 아니라 석탄 슬래 그에 대한 내침투성, 내식성, 내열 충격성, 반복되는 산화-환원 분위기에 대한 저항성, 내마모성 고압에 대한 저항성이 요구된다.

현재 석탄 가스화기의 내화물로는 Cr이 첨가된 내화물이 slag특성 및 내스 폴링성이 커서 많이 사용 된다. 그러나 최근 환경 규제 원소에 Cr이 포함됨 에 따라 가스화기 사용 중 Cr이 휘발하는 문제로 인하여 Cr이 함유 되지 않 은 내화물이 요구 되고 있다.^[3] 본 연구에서는 Cr이 함유 되지 않은 석탄 가 스화기용 부정형 내화물 제조 및 특성 향상에 대한 연구를 진행 하였다. MgAl2O4/SiC계 내화물을 만들기 위해 a-Al2O3, y-Al2O3, MgAl2O4, SiC 분말과 바인더, 첨가제를 사용하여 가압 또는 Casting 한 후 소결을 통해 제 조 하였고, 소결한 내화물을 X-ray diffraction으로 구조분석과 optical microscope을 통해 결정립계를 관찰 하였고, 내화물의 특성 분석을 위해 밀 도, 굽힘강도, 압축강도를 측정 하였으며, Usibelli slay 로 침식 실험을 진행 하였다.



2. 이론적 배경

2.1. 내화물

내화물이란^[1,2,3] 고온에서 쉽게 무르거나 녹지 않고 견디는 비금속 무기 재료 를 일컫는 말로, 내화 재료라고도 부른다. 일반적으로 내화물은 여러 가지 원 료나 재료를 사용 특성에 맞도록 잘 조합하여 일정한 형상으로 만들어 열을 가하거나 높은 온도로 구워 만든다. 이는 철, 알루미늄, 구리 등의 금속을 녹 이는 용해로와 이를 운반 처리하는 용기 및 장소에 사용될 뿐만 아니라 시멘 트 소성로, 도자기 소성로, 유리 용해로 등 각종 공업용 요로에 사용된다. 내 화물을 정의할 때의 '고온'을 한국공업규격(KS)과 독일공업규격(DIN)에서는 SK 26번, 곧 섭씨 1580도 이상으로 규정하고 있으나, 미국 규격(ASTM)에서 는 내화 점토질 벽돌의 경우 P.C.E 15번, 곧 섭씨 1430도 이상으로 규정하고 있다. 그러나 SK나 P.C.E번호로 나타내는 내화도는 여러 성질 가운데 오직 열의 작용에 견디는 성능만을 기준으로 한 것이므로 내화물의 품질이 내화도 에 의해 대표되는 것만은 아니다.

내화물은 그 사용 목적에 따라 알맞은 성질과 모양을 가져야 하므로 그 종류 도 다양하고 분류방법도 여러 가지가 있다. 내화물은 화학적 성질, 주원료, 주 요 화학성분, 주요광물, 열처리 방식, 모양, 내화도, 용도 등에 따라서 분류할 수 있으나 화학적 성질 및 주원료에 따른 분류법이 가장 많이 사용된다. 여기 서 산성, 중성, 염기성이라는 것은 내화물의 주요 화학성분이 산성, 중성, 염 기성이라는 뜻이며 각각 RO₂, R₂O₃, RO 의 화학식을 가지고 있다. 표1은 화 학성분이 산화물일 경우 성분, 주원료 종류 및 화학적 성질과의 관계를 나타 낸 것이다.

내화물은 그 형태에 따라 일정한 형태를 갖춘 것을 정형 내화물이라 하고 일정한 모양을 가지지 않고 분말상태 그대로 현장에서 물 등을 넣어 혼련하여 필요한 형태로 사용하는 것을 부정형 내화물이라 하며, 열처리 방식에 따라서 분류하면 소성내화물(burned refractories), 불소성내화물(unburned refractories), 전용내화물(fused refractories)로 구별된다. 소성내화물은 성 형후 소성시킨 것이며, 불소성 내화물은 화학적 결합제를 가하여 성형 후 건 조만 하고 소성을 하지 않은 것이고 전용 내화물은 원료를 전기로에서 용용시 켜 주조한 것이다.

일반적으로 내화물은 높은 열이나 갑작스런 열의 변화에 견뎌야할 뿐만 아니 라, 용적이 안정되고, 기계적 강도가 높아야하며, 가스나 용융체 또는 고체 등 과 접촉할 때 서로 반응하지 않고 침식되거나 마모되지 않는 특성을 지녀야 한다.

2.2. 산성 내화물

2.2.1. 규석질 내화물

규석 벽돌은 내화물의 대표적인 재질로서 실리카를 주성분으로 하며, 다른 산화물을 소량 함유 하고 있다.

규석 벽돌의 주 원료는 석영을 주체로 하는 규암으로, 규얌에는 사암질, 해교 성, 재결정, 복합 규암이 있다. 규석 벽돌의 품질 규격은 JIS R 2303(알반용) 과 JIS R 2401(코우크스로용)이 있고 일반적으로 사용되는 규석 벽돌의 품질 예를 Table 2-1. 에 나타내었다. 일반적으로 사용되는 규석 벽돌의 화학 성 분은 SiO2 93~97%, Al2O3 0.2~2%, CaO 1.5~3.5%, Fe2O3 0.3~1.5% 조성이며 소량의 규산칼슘과 비정질 상으로 결합되어 있다.

규석질 내화물의 특징은

- ① 가격이 저렴하고, 비중이 작다.
- ② 고온 기계적 강도가 크다.
- 지 않는 ONAL UNIC ③ 고온에서 장시간 사용시 수축하지 않는다.
- ④ 저온에서 이상 팽창이 있다.
- ⑤ 고온에서 열팽창 계수가 작다.
- ⑥ 강산성으로 산성 슬래그에 잘 견딘다.

Table 2-1. 규석 벽돌의 품질

Application	General purposeCoke ovenGlass tank		Coke oven		nk crown
Refractoriness(SK)	33	32	32	33	33
Apparent porosity(%)	21.0	20.0	21.0	19.0	20.0
Apparent specific	2 22	2 22	222	2 32	0 20
gravity	2.00	2.02	2.02	2.02	2.02
Cold crushing stregth	40		25	40	40
(Mpa)	40	40		40	40
Refractoriness under	1690	1690	1610	1640	1650
load T1(°C)	1020	1020	1010	1040	1000
Thermal expansion at	1.959	1.90	1 10	1.96	1 90
1000°C (%)	1.232	1.20	1.18	1.20	1.28
Chemical composition					
(wt%)					
SiO2	95.0	94.5	94.5	96.0	96.0
A12O3	0.7	1.1	1.1	0.5	0.3
Fe2O3	1.1	1.1	1.2	1.1	0.7

2.2.2. 지르코니아질 내화물

지르코니아질 내화물의 주성분은 ZrO2 아다. 지르코니아는 1000~1200℃에 서 단사정계에서 등축정계로 전이하며, 견태 전후 3~4%의 체적 팽창하기 때 문에 CaO나 MgO 등을 고용시킨 안정화 지르코니아를 사용한다.

지르코니아질 내화물의 특징은



비산화물인 탄화규소를 주성분으로 하는 내화물을 말하며 탄화규소가 갖고 있는 특징이 있으므로 산화물계의 내화물이 없는 우수한 특징을 갖고 있다. 탄화규소질 내화물이 갖는 일반적인 특성은

1) 고열 전도율이다.

- 2) 내스플링성이 우수 하다.
- 3) 내마모성이 우수하다.

4) 비산화성 슬래그에 대한 내식성이 우수하다.

탄화규소질 내화물은 SiC 함유량에 따라 80~90%내화물을 고탄화 규소질, 90%이상을 특수 탄화규소질 내화물이라 한다. 탄화규소의 단점은 난소결성이 며, 산화 조건에서 사용이 제한된다.

또한 결합제에 따라 분류한다.^[2] 탄화규소가 난소결성으로 사용하기 위해 소결 조제를 첨가하여 소결을 필요로 하는 것과, 결합제의 종류에 따라 내화 물의 성질이 크게 변화기 때문이다. 결합제의 종류에 따라 분류한 예를 Table 2-3.에서 나타 내었다.

Table 2-2. 탄화 규소질 내화물의 결합제에 의한 분류.

		Composition		Density
Bond type	Sic	Sintering aid	Si /	(g/cm^3)
Silicate	OF	alary 15	1	/ various
bonded	00	ciay 15		values
Recrystallize	06~08		51 2	24~26
d structury	90 - 98			2.4 - 2.0
Silicon				
carbonized	50~85	-	$15 \sim 50$	$2.7 \sim 3.0$
bonded				
Silion nitride	50 - 20	Si3N4	_	$2.4 \approx 2.7$
bonded	5080	$20 \sim 50$	_	2.4** 2.7
self-bonded				
densified	96~98	-	$2 \sim 4$	$3.05 \sim 3.15$
texture				
porous	$0.7 \sim 0.8$	C 0 5	0.5	0.25~0.6
texture	91 90	C 0.5	0.5	0.23**0.0

2.4. 염기성 내화물

2.4.1. 마그네시아질 내화물

마그네시아질 내화물은 내화도가 높은, 대표적인 염기성 재료로서, 결합 방식에 따라 소성품과 뷰소성품 2종류로 구분하며, 그 특성도 규정되어 있다.

Table 2-3. 마그네시아 내화물 품질 규격

Item		Fired	Unfired
MgO content	(wt%)	>82	>82
Refractoriness	(SK)	>36	>36
Apparent porosity	<mark>(%</mark>)	<27	
Modulus of rupture	(Mpa)	>20	>30
Refractoriness under load 0.Mpa T2	(°C)	>1400	1350>

소성 마그네시아질은 클린커의 입도를 조정하여, 바인더를 가하여 혼합한 연 토를 프레스 성형하여 소성한다. 소성 온도에 따라 특성이 자우 되지만 일반 적으로 내화도가 높기 때문에 소결하기 어렵고 이로 인하여 강도 및 하중 연 화 온도가 낮은 것이 많다.마그네시아 클린커의 열팽창율 수축율이 크기 때문 에 스풀링 저항성이 작은 반면에 염기성 슬래그에 대한 화학적 침식 저항성이 우수하다.

불소성 마그네시아질은 클린커의 입도를 조정하여 산화철 등의 결합제와 바 인더를 가하여 혼련 한 원료를 프레스 성형한 제품이다.

2.5. 내화물의 손상

내화물의 손상원인은 내화물의 종류, 사용조건 등에 따라 다르다. 그리고 일반 적으로 손상원인은 한가지 이상의 복합적 인자에 의해 이루어지며 또한 높은 온도에서 일어나고 결정되기 때문에 손상원인을 명확하게 규명하기는 매우 어 렵다. 일반적으로 내화물의 손상기구는 아래와 같다.

UNI

2.5.1. 마모

마모^[4]는 물질의 표면에서 일어나는 기계적 손상을 의미한다. 일반적으로 마 모는 흔들림, 마찰, 충격 등의 원인에 의한다. 하지만 이러한 인자들의 작용은 단순하지 않고 복잡하게 관계하여 마모를 일으킨다. 내화물의 주요 마모원인 은 로내의 높은 온도에서 발생하는 가스 속의 먼지 입자들과 로내로 장입되는 장입물에 의한 충격마모가 가장 크다. 충격각도는 재료와 직각일 경우가 가장 큰데 충격입자의 크기가 골재보다 작을 경우에는 각도에 관계가 없다. 만약 충격입자의 크기가 골재 크기보다 작으면 Matrix(내화물의 결합부)가 제일 먼 저 마모가 된다. 만약 충격입자의 크기가 골재 크기보다 크면 골재와 Matrix 가 동시에 마모가 된다. 이때는 골재부의 내마모성을 올려야 되는데 SiC나 Al₂O₃를 사용하면 효과적이다.

마모와 관련있는 내화물의 물성은 경도(hardness)이다. 내마모성은 직접적으 로 경도와 비례한다고 볼 수 있다. 곡강도가 높을수록 내마모성은 증가한다.

2.5.2. 내스폴링성

스폴링^[6]은 내화물 주위의 응력에 의한 균열이나 파괴를 말한다. 스폴링은 크 게 3가지로 구분할 수 있는데 첫째, 열적 스폴링(Thermal Spalling)은 갑작스 런 온도 변화에 의한 응력차에 의한 것이고 둘째, 구조적 스폴링(Structural Spalling)은 원질층과 변질층 사이의 응력차에 의한 것이고 셋째, 기계적 스폴 링(Mechanical Spalling)은 기계적 충격에 의한 응력차에 의한 것이다. 스폴링은 단독으로 일어나지 않고 복합적으로 일어나며 내화물에 Crack의 발 생 또는 탈락을 유발시킨다. 손모 속도는 일정하지 않으며 예상할 수 없이 손 상을 발생시킨다. 일반적으로 내화물의 사용수명에 영향을 준다.

2.5.2.1. 열적 스폴링 (Thermal Spalling)

일반적으로 요업제품들의 열전도율은 금속에 비해서 낮다. 갑작스런 온도 변화에 의해 발생되는 표면과 내부의 온도 기울기에 의해 응력이 발생되는데 이 응력은 온도 변화와 재료의 성질과 관련이 있으며 아래와 같이 나타낼 수 있다.^[4] 여기서 μ는 어느 한 방향으로 잡아당기면 같은 방향으로 길이는 늘어 나고 너비는 줄어드는데, 이 비율을 Poisson's ratio, 이라 한다.^[5,6]

$$\sigma = \frac{E a}{1 - \mu} \bigtriangleup T \tag{(41)}$$

σ=발생응력(N/m²), E=Young's modulus(N/m²), △T=온도변화(℃) μ=Poisson's ratio, α=열간선변화율(1/℃) 재료의 열충격 저항성은 Crack이 발생하지 않는 허용 최대 온도차 $riangle T_{max}$ 로 표시되는데 파괴는 온도 기울기에 의한 최대응력이 재료이 파괴강도 S(N/m²)를 초과할 때 일어나고 $riangle T_{max}$ 는 다음과 같다.^[7]

$$\Delta T_{\max} = \frac{S(1-\mu)}{E\alpha}$$
 (42)

그러나 온도 변화에 따른 재료내에서 발생되는 온도분포차와 시간적 변화에 의해 발생되는 응력의 변화가 있다. 열전도율이 높은 재료의 온도구배는 작다. 또한 재료가 액체 중에 투입된 경우의 온도 변화와 공기중에 노출된 경우의 온도변화는 다르며 열전달계수 또한 다를 것이다. 따라서 열충격 저항성을 표 현할 때 이점을 가미할 필요가 있다. 열충격 저항을 지배하고 있는 Biot's 계 수는 유효열전달계수로 β로 표기한다.^[5]

$$\beta = \frac{bh}{k}$$
 or $\beta = \frac{rh}{k}$

(식3)

b=벽 또는 평판의 반두께(ft), r=원통 또는 구의 반지름(ft)

h=열전달계수($\frac{Btu}{ft^2 hr \, {}^\circ F}$), k=열전도율($\frac{Btu}{ft hr \, {}^\circ F}$)

2.5.2.2. 구조적 스폴링(Stuctural Spalling)

내화물이 사용증 표면에 변질층이 존재한다면 내부 응력에 의한 Crack이 발 생되는데 이는 광물의 성질 변화에 따른 온도에 의한다 변질층의 주요발생원 인은 과열과 침식이다. 과열은 가동면에 액상형성과 결정성장을 증진시키고 그 결과 유리질과 치밀질이 형성된다. 응력은 온도변화나 수축에 의해 발생되 는데 원질층과 변질층의 경계변에서 일어나고 있는 Crack등으로 나타난다. 침식은 슬래그와 접촉에 의한 반응이나 침투에 의해 변질층이 생기고 이는 Crack 등으로 나타난다. 즉 변질층이 얇은층 또는 두꺼운 층으로 발생되어 박 리(Peeling)되는 것이다.

2.5.2.3. 기계적 스폴링(Mechanical Spalling)

기계적 스폴링은 불균일한 기계적 응력이 부분적으로 작용할 때 국부적인 집중 응력이 발생되어 파괴되는 현상이다. 예를 들면 내화물과 금속의 팽창차 에 의해 국부적인 압력에 의해 파괴되는 것이다. 대개 기계적 스폴링은 재질 상의 문제보다는 설계상의 문제가 더 많다. 그러므로 기계적 스폴링을 억제할 수 있는 로의 설계가 필요하다.

2.5.3. 침식(Corrosion)

2.5.3.1. 용해에 의한 침식(Corrosion Due to Dissolution)

내화물이 슬래그와 접촉할 때 내화물이 슬래그에 용해되는데 내화물 구성물질 의 농도는 그림2.1과 같다. 여기서 내화물의 용해속도가 매우 중요한 인자이 고 속도식은 다음과 같다. 내화물의 성분들은 확산층 계면경막두께(δ)를 통하 여 용해되는데 이 확산층 계면 경막두께(δ)는 용해를 방해한다.^[7]



위 식에 나타낸 바와 같이 내화물과 슬래그의 조성 및 온도가 결정되면 확산 계수 D, 농도차(*n*_s-n)이 결정되지만 슬래그가 빠른 속도로 유동하는 경우 확산층 계면경막두께(δ) 가 매우 얇아져 용해도가 크게 된다. 즉 농도차가 크 고 계면경막두께가 얇은 경우 내화물의 용해속도는 더 빨라진다. 농도차를 조 절할 경우 침식을 감소시킬 수도 있다. 예를 들면 전로 슬래그중 MgO 의 농 도를 높이면 사용 내화물의 재질(MgO)과 동일하게 되어 내화물의 용해를 억 제할 수 있다. 하지만 계면경막두께(δ)가 용해속도에 가장 중요한 영향을 준 다.



일반적으로 슬래그의 점도는 산성성분인 SiO₂가 높을수록 높고, 반대로 염기 성 성분이 많으면 낮아진다. 이것은 Si⁴⁺ 이온의 Size에 의존하는데 SiO₂를 많이 포함하는 경우 큰 Size의 Si⁴⁺ 이온양이 많기 때문이다.^[8] 용액의 점도 와 온도와의 관계는 아래와 같이 Arrhenius 식을 만족한다.

$$n = A \exp(\frac{-E}{RT}) \tag{45}$$

온도가 높아지면 젂도는 급격하게 작아진다. 그리고 용해속도는 증가하다. 용 해에 의한 침식은 농도차와 계면경막의 상태로부터 단순히 설명하였으나 침투 와 액상과의 반응이 복합적으로 용해를 촉진시킨다.

2.5.3.2. 반응에 의한 침식(Corrosion Due to Reaction)

내화물의 반응은 고상간, 고상과 액상 및 고상과 기상의 반응이 있다. 고상 반응은 반응 생성물층을 통한 성분의 확산과 다른 상간의 경계에서 일어나는 화학적 반응에 의해 반응 속도가 결정된다. 내화물에서 순수한 고상간의 반응 에 의한 침식은 드물며 액상생성 및 액상과 관련된 침식이 많다.

고상-액상 반응과 고상-기상반응은 동일한 반응형식을 갖는다. 이들 반응은 그림2에 나타냈는데 반응속도는 반응충내의 확산, 내화물과 반응충간의 화학 적 반응과 경막내 확산 등 3가지 인자를 고려할 필요가 있다. [8,9,10]

고상-기상간 반응속도식을 반응을 a와 시간 t의 관계로 나타내면 아래와 같 다 [11] CH OT N

경막내 확산속도

a=kt

(식6)

반응증내 확산속도

$$1 - 3(1 - a)^{\frac{-2}{3}} + 2a = kt \tag{(47)}$$

내화물과 반응층 간의 화학적 반응속도

$$1 - (1 - a)^{-\frac{1}{3}} = kt \tag{(48)}$$

침식현상은 많은 복잡한 요소에 의해 침식과정의 여러 가지 조건이 변한다. 내화물의 실제 사용에 있어서 로벽 내화물의 두께가 두꺼울수록 침식속도는 빠르다. 로벽의 두께가 감소한 다음 침식속도가 감소한다 실제외부로 열방산 이 증가하면 내화물은 Cooling 효과에 의해 침식은 감소한다.

Konig 등은 고로 내장 내화물에서 침식과 냉각효과의 평형관계식은 다음과 같이 보고하고 있다.^[12]

$$X = K \left[\left(\frac{Tc - Tw}{Tf - Ts} \right) \cdot \frac{1}{a1} - \left(\frac{1}{a2} + \frac{Sp}{Kp} + \frac{Ss}{Ks} \right) \right]$$
(A9)

 X=내화물의 평균잔존두께, Tc=최저 화학반응 온도, Tf=로내 온도

 a1=로내-슬래그의 열전달계수, a2=철피-냉각수의 열전달계수

 Sp=Stamping 재의 두께, Ss=철피의 두께

 K=내화물의 열전도율, Tw=냉각수의 온도, Ts=슬래그의 융점

 Kp=Stamping 재의 열전도율, Ks=철피의 열전도율

고로내 내정내화물의 냉각효과에 의해 내화물 내에서 온도 구배가 발생하고 내화물과 슬래그와의 경계온도가 최저반응 온도 이하가 되면 침식은 멈추게 된다. 위 식은 이때의 내화물 잔존 두께를 구할 수 있다. 이 식에서 내화물의 열전도율은 중요한 요소이다.



2.5.3.3. 침투에 의한 침식(Penetration Due to Dissolution)

내화물에는 기공이 존재하기 때문에 용액과 접촉하면 Matrix 부의 Open Pore를 통해서 용액이 내화물 내로 침투한다. 침투하는 기구는 내화물의 사용 위치나 압력에 따라 약간 다르지만 슬래그 등의 용액에 있어서 모세관 (Capillarity)현상에 의해 흡인되는 것이 그 구동력으로 된다. 이러한 침투에 의한 침식은 용융 슬래그 등이 급속히 내화물 내로 비교적 깊이 침투해서 그 침입층 내에서 반응이나 용해가 일어나기 때문에 용해나 반응에 비해 현저하 게 빠른 속도로 침식이 진행된다.^[13] 이러한 침투가 원인으로 되어 조직의 층 상변질, 구조적 스폴링을 일으키기 쉽다. 침투, 침식에 있어 모세관 현상의 흡 인력에는 용액이나 내화물의 표면장력(Surface tension)또는 계면에너지 (Surface energy)나 접촉각(Contact angle)이 관계되며 일반적으로 아래와 같다.^[12]

흡입되는 깊이는 Jurin 의 정리에 의해 아래와 같다

침투깊이는 모세관 반경이 작으면 크다. 그러나 Hagen-Poiseille's 에 의한 침투깊이는 아래와 같이 모세반경이 클수록 침투깊이가 크다.^[15]

$$l^{2} = \frac{\underline{\mathbf{y}} \cdot \underline{\mathbf{r}} \cdot \underline{\cos} \Theta}{2n} \cdot t \tag{A12}$$

γ=용액의표면장력,, r=모세관 반경, θ= 접촉각
 n=용액의점도 , t=시간

Zagar 은 침투하는 슬래그 용적에 기공율도 관계하는 것으로 다음 식을 제 안하고 있다.^[16]

$$V = A \left(\frac{1}{2} P^{2} r \cdot \frac{\aleph}{n} \cdot \cos \theta \cdot t\right)^{\frac{1}{2}}$$
(식13)
V=침투용액의 면적, A=침투면의 면적
P=겉보기 기공율, r=기공의 평균반경

이상과 같이 침투는 기공율, 크기, 형태과 용액의 점도, 표면장력 그리고 접촉 각에 의해 좌우되고 있는 것을 알 수 있다.

3. 실험 방법

3.1. 출발 원료

내화물에 사용되는 골재의 최소크기가 명확하게 규정되어 있지 않으므로 본 실험에서는 750um 이상을 골재로 그 이하를 미분으로 구분하였다. MgAl₂O₄ 와 SiC의 골재를 사용 하였고, 충진 밀도를 높이기 위하여 미분의 MgAl₂O₄, SiC 및 Al₂O₃를 사용하였다. 결합제로는 x-Al₂O₃와 Al₂O₃-sol을 주로 사용하 였다.

MgAl₂O₄은 입도분포 및 평균 입경이 45um, 70um, 500um, 0~1mm, 1~ 3mm, 3~5mm로 6종류이며 SUN-EVER사에서 만든 fused spinel을 사용하 였다. Table 3-1은 MgAl₂O₄ 의 성분표이다. MgO와 Al2O3의 비가 1:1인 경우 MgO의 중량%가 27.7 wt%이므로, 본 실험에서 사용한 스핀넬은 알루미 나가 과잉으로 들어간 것임을 할 수 있다. Figure 3-1은 평균 입경이 70um 인 MgAl₂O₄ 분말의 XRD 패턴으로, 알루미늄이 과잉으로 들어가 있지만 결정 상은 스핀넬 당일상인 것을 알 수 있다.

SiC는 Showadenko사의 평균입도가 1250, 750, 90, 20, 5um인 5종류의 녹 색 탄화규소를 사용하였다. Table 3-2.에 SiC의 성분표를, Figure 3-2.에 XRD패턴을 나타내었다. 99.5% 이상의 순도를 가지고 있으며 6H SiC 임을 알 수 있다.

Al₂O₃는 순도가 99.5% 이상인 평균입도가 5um와 0.3~0.5um인 미분을 사용 하였다. 주요 불순물은 Na₂O로 0.3%함유되어 있었다. Table 3-3은 Al₂O₃ 분말의 성분표이다.

결합제로는 x-Al₂O₃와 Al₂O₃ 졸을 사용하였다. Al₂O₃ 졸은 Sasol 사의

DISPERAL[™]을 사용하였다. γ-Al₂O₃는 AlO(OH)의 화학식을 가지며 900℃에 서 β-Al₂O₃로 1200℃에서 α-Al₂O₃로 상변이 하는 특성이 있어 결합제로 사 용하였다. Table 3-4.에서는 출발 원료의 물성을 정리 하였다.



Table 3-1. MgAl₂O₄ 성분표

구성	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO
비율(%)	75.65	0.18	0.16	0.30	22.18

Table 3-2. SiC 성분표

구성	SiC	SiO_2	Si	Fe
비율(%)	99.6	0.03	0.2	0.02

Table 3-3. Al₂O₃의 성분표

구성	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
비율(%)	99.52	0.02	0.02	0.32
			3	
1				
	Table	3-4 춘박 워트	· 이 문서	

. 출발 원료의 물성 Table 3-4.

property	Green SiC	MgAl ₂ O ₄	Al_2O_3
Specific Gravity (g/cm)	3.20 3.6		3.9
Color	Green black	White	White
Crystal Structure	hexagonal	Spinel	trigonal
Knoop Hardness(kg/mm²)	2500~2900		2000~2200
Mohs Hardness	9.5	8	9
Decomposition Point(℃)	2300		2250



Figure 3-2. SiC 의 X-Ray diffraction

3.2. 조성

본 실험에서는 750um 이상의 크기를 가지는 분말을 골재(C: Coarse), 그 이하의 크기를 가지는 분말을 미분(F: Fine)라 명칭 하였다. Table 3-5에 골재와 미분의 혼합 비율에 따른 각 시편의 조성을 표로 나타내었다. 표에서 (F+C)MgAl₂O₄는 미분과 골재인 MgAl₂O₄가 혼합된 것을 나타내며, (F+C)SiC는 미분과 골재인 SiC가 혼합된 것을 나타낸다. Table 3-5에 표기 한 각 시편의 전체 양에 대해서 결합제로 작용하는 y-Al₂O₃를 3wt% 첨가 하 였다. 원료를 혼합할 때 물 외에 알루미나 졸을 0~3wt% 첨가하면서 알루미 나 졸이 성형체 및 소결체의 결합력에 영향을 주는지 분석하였다. 또한 알루 미나 시멘트를 0~5wt% 첨가하여 시편의 성형성 및 성형강도 등이 향상되는 지 조사 하였다. Table 3-6은 알루미나 시멘트의 성분표이다.

SiC의 산화 및 스핀넬과의 반응을 억제할 목적으로 표면을 탄소, Al2O3, 또는 NiO로 코팅한 SiC 입자를 사용하여 시편을 만들었다. 레진 코팅을 한 SiC 분말은, 페놀 레진 2g을 녹인 알콜을 PE 용기에 담고, 여기에 평균 입경 이 1250um인 SiC를 400g 넣고 1시간동안 볼을 넣지 않고 볼밀에서 혼합한 후 100℃ 오븐에서 건조하여 얻었다. Figure 3-3 (b)는 레진이 코팅된 SiC 입자 표면의 SEM 사진으로 레진 입자가 코팅되어 있는 것을 확인할 수 있다. 코팅된 SiC 분말을 공기 중에서 700℃까지 승온한 후 무게 변화를 측정한 결 과 약 0.3wt%의 무게 감소가 있었기 때문에 레진이 코팅된 양은 0.3wt%로 추정 되었다. 한편, 알루미나가 코팅된 SiC 분말은, 0.1M의 알루미나 졸 100g에 1g의 ɣ-Al₂O₃를 분산한 용액을 만든 후 평균입경이 1250um인 SiC 400g을 넣고 볼을 넣지 않고 볼밀로 1시간동안 혼합 후 오븐에서 건조하고 공기중 550℃에서 3시간동안 열처리 하여 얻었다. Figure 3-3. (c)는 Al2O3 가 코팅된 SiC 입자의 표면 SEM사진이다. 매우 미세한 Al2O3 입자가 코팅되 어 있는 것을 확인할 수 있다. NiO가 코팅된 SiC 분말은, SiC 분말에 0.5, 1, 3 wt%를 코팅하기 위해 3개의 PE용기에 에탄올 50g을 넣고, Ni(NO₃)₂·6H₂O (JUNSEI 37525)을 각각 1.807g, 3.613g, 10.839g 용해한 후 평균 입경이 1250um인 SiC 100g을 넣고 볼을 사용하지 않고 1시간 볼밀 후 NiCO₃·2Ni(OH)₂·4H₂O(DAEJUNG 13478)를 각각 0.094g, 0.188g, 0.566g을 넣은 후 볼밀로 3시간동안 혼합 후 오븐에서 건조하고 공기 중 550℃에서 3시간동안 열처리 하여 얻었다.

Figure 3-4 (a), (b), (c)는 NiO가 각각 0.5, 1, 3 wt% 코팅된 SiC 입자의 표면 SEM사진이다. 코팅량이 증가함에 따라 SiC의 표면에 NiO의 양이 많아 지는 것을 알 수 있다.



Sample	$MgAl_2O_4$		Si	SiC		₂ O ₃
name	평균입경	%	평균입경	%	평균입경	%
(F+C) MgAl ₂ O ₄ - (F+C) SiC	3~5mm 1~3mm 1mm 500um 70um 45um	26 0 3.25 19.5 9.75 6.5	1250um 750um 90um 20um 5um	17.5 1.75 10.5 3.5 1.75	0.3~0.5um	8
(F+C) MgAl ₂ O ₄ - (C) SiC	3~5mm 1~3mm 1mm 500um 70um 45um	8.8 0 5.2 21 26 7.1	1250um	33	0.3~0.5um	7.1
(C) MgAl ₂ O ₄ - (C) SiC	1~3mm	45	750um	20	5um 0.3~0.5um	15 10
25% (C) MgAl ₂ O ₄ - (F+C) SiC	850um	25	1250um 90um 20um 5um	43 0 3 22	0.3~0.5um	2
45%(C) MgAl ₂ O ₄ - (F+C) SiC	850um	45	1250um 90um 20um 5um	21 0 3 22	0.3~0.5um	2
65% (C) MgAl ₂ O ₄ - (F+C) SiC	850um	66	1250um 90um 20um 5um	0 0 3 22	0.3~0.5um	2

Table 3-5. 시편 명칭에 따른 출발 원료의 조성

Table 3-6 Aiumina cement의 성분표

Al_2O_3	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	Na ₂ O	MgO	>38um
79~81	17~18.5	0.1~0.3	-	0.02~0.1	0.2~0.4	18~22



(C) Coated Al_2O_3

Figure 3-3. Coated SiC ; (a) bare SiC, (b) Coated Phenol resin, (c) Coated Al_2O_3 ,



(c) 3wt% Coated NiO

Figure 3-4. Coated SiC ; (a) 0.5wt% Coated NiO, (b) 1wt% Coated NiO, (c) 3wt% Coated NiO

3.3. 시편제조

Table 3-4의 각각의 조성에 맞게 원료를 평량한 후 PE 용기에서 볼을 사용하지 않고 12시간동안 건식으로 분말을 혼합하였다. 성형은 압력을 가하지 않는 Casting법과 일축압력을 가하는 Press법의 두 방법을 사용하였다.

Casting에 의한 성형은 혼합원료 70g에 물과 알루미나 졸을 각각 3~10wt%와 0~3wt% 첨가하여 주걱을 이용하여 반죽한 후 15×20×120mm 의 금속 틀에 넣고 vibrator로 진동을 주면서 다진 후 상온에서 24시간동안 자연 건조시킨 후 100℃ 오븐에서 24시간동안 다시 건조하여 성형체를 얻었다.

Press법에 의한 성형은 혼합한 분말 25g에 0~3wt%의 물과 0~3wt%의 알 루미나 졸을 넣고 혼합한 후 15×7×80mm의 금속 몰드에 넣고 단위 면적당 1ton/mm의 압력으로 시편을 성형한 후 상온에서 24시간동안 건조하고, 100℃ 오븐에서 24시간동안 건조 하여 성형체를 얻었다.

건조된 시편을 공기 중에서 승온 속도를 5℃/min으로 1350℃또는 1400℃ 에서 3시간동안 열처리 하여 소결하였다.

3.4. 구조 및 특성 평가

열처리가 완료된 시편의 미세구조 관찰을 위하여 광학현미경(디미스

DIMIS-M™) 및 SEM(scanning electron microscope, FEI XL-30 FEG)를 이용하였다.

결정상 분석을 위하여 X-Ray Diffraction (Rigaku, MiniFlex II[™])를 사용하 였다. 출력 조건은 20kV, 15mA이며 측정조건은 15°~70° 범위에서 step interval 0.05°, scan speed 3°/min으로 하였다.

장도 Test를 하기 위하여 INSTRON-4465를 이용하여 3점굽힘 강도를 측정 하였다.

3점굽힘^[17] 강도는 다음 식으로 계산 하였다. $\sigma = \frac{3PL}{2Wt^2}$ P : 최대 파괴 하중 L : 외부 간격 W : 시험편의 폭 t : 시험편의 두께

겉보기 밀도 및 기공률의 측정은 시험편을 증류수에 담가 3시간 이상 끓이고 실온까지 냉각한 후 물속에서 시편 무게가 현수무게(W₂), 시편을 물속에서 꺼 내어 표면을 닦고 측정한 무게가 포수무게(W₃), 꺼낸 시편을 완전히 건조 후 측정한 무게가 건조무게(W₁) 이라 한다.^[18,19]

다음 식으로 겉보기 밀도를 계산 하였다.

$$Db = \frac{w_1}{w_3 - w_2}$$

겉보기 기공률(%) Po은 다음 식으로 계산 하였다.

$$Po = \frac{w_3 - w_1}{w_3 - w_2}$$

내침식성 실험을 하기 위해 시험편을 15×15×15mm로 가공 후 Usubelli slag를 이용하여 Ar 분위기에서 1500℃에서 10시간동안 침식 실험을 하였다. Table 3-6.은 Usubelli slag의 조성표를 나타내었다.



성 분	Usubelli slag(%)		
SiO ₂	42.73		
Al ₂ O ₃	18.93		
TiO ₂	0.74		
CaO	21.01		
Fe ₂ O ₃	6		
Na ₂ O	0.93		
MgO	3.13		
K ₂ O	1.27		
MnO	4.93		
P_2O_5	0.33		
합 계	100		
Q			

Table 3-6.은 Usubelli slag의 조성표

4. 결과 및 고찰

본 연구의 목표는 환경 규제 원소인 크롬이 함유되지 않고 겉보기 기공률이 20%미만, 굽힘 강도와 압축강도가 각각 10, 50MPa 이상이며 usibelli slag에 서 내침식성이 2mm미만의 비 크롬계 내화물인 MgAl₂O₄-SiC 복합체 내화물 개발을 목표로 한 연구 이다.

4.1. $(F+C)MgAl_2O_4 - (F+C)SiC$

Table 3-4에서 (F+C)MgAl₂O₄ - (F+C)SiC의 조성으로 결합제인 g-Al₂O₃ 4wt%와 Al₂O₃ 줄 0~3wt%를 첨가하여 Casting법으로 시험편을 만든 후 공 기 중에서 1350℃에서 3시간 열처리 한 시편이다. Figure 3-4.는 열처리 전 후 의 시험편 사진으로 시험편의 표면에 돌기가 생성되어 있는 것이 보인다. 돌기가 생성된 부분을 자세히 관찰하기 위해 연마 면을 광학 현미경으로 관찰 하였다. Figure 3-5에서 돌기 바로 아래 부분의 연마면인 (c)에서는 MgAl₂O₄ 와 SiC의 미분이 모여 있었고, 그렇지 않은 부분인 (d)에서는 골재의 MgAl₂O₄와 SiC가 있는 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 MgAl₂O₄와 SiC 미분 이 몰려 있는 부분에서 열처리 과정이세 가스가 발생하였기 때문으로 추정된 다.



 (a) 열처리 전
 (b)열처리 후

 Figure 4-1. (F+C)MgAl₂O₄ - (F+C)SiC 시험편의 열처리 전후 비교



(c)

(d)

Figure 4-2. (F+C)MgAl₂O₄ - (F+C)SiC 시험편의 광학 현미경 관찰

(F+C)MgAl₂O₄ - (F+C)SiC 시험편의 XRD패턴을 분석한 결과 MgAl₂O₄,
 SiC 외에 SiO₂와 Mg₂Al₄Si₅O₁₈ 상이 있음을 보여주고 있다.

SiC는 산소 분압에 따라서 산화 형태가 3가지로 구분된다.^[20] 열처리 온도였 던 1350℃ 부근에서는 산소 분압이 10⁻⁴atm 이상이면 Passive 산화가 일어 난다. Passive 산화가 일어나므로 SiO2 보호막에 의해서 급격한 SiC의 산화 가 억제 된다. 같은 온도에서 산소 분압이 10⁻²⁰<Po₂(atm)<10⁻⁴ 범위에 있으 면 SiC가 산화하여 SiO₂(s)가 생성되지만 보호막을 형성하지 못하고 휘발하여 버리기 때문에 SiC의 지속적인 active 산화가 일어난다.

또한 이보다도 낮은 산소 분압에서는 아래 반응과 같은 active 산화가 일어 난다.

 $SiC + O_2 \rightarrow SiO(g) + CO(g)$

본 실험에서는 공기 중에서 열처리하였기 때문에 산소 분압은 passive 산화 가 일어나는 조건이었기 때문에 무게 변화가 1% 내외로 적었던 것으로 생각 된다. 그러나 XRD 결과에서의 SiO₂의 피크가 SiC만을 산화 시켰을 때 보다 상당히 높게 나왔으며, 이결과는 MgAl₂O₄ 미립 SiC의 산화에 기여하고 있다 는 것을 의미 한다. MgAl₂O₄는 환원 분위기에서 Mg(g)와 O₂(g)를 발생하면서 SiC의 산화를 촉진 시킬 수 있는 것으로 생각되고 있다. 본 실험 조건은 MgAl₂O₄가 공기 중에서 열처리하였기 때문에 MgAl₂O₄가 분해될 조건은 아니 었다. 따라서 MgAl₂O₄가 SiC의 산화를 촉진시킨 원인은 보호막으로 작용해야 할 SiO₂와 MgAl₂O₄가 반응하여 Mg₂Al₄Si₅O₁₈가 생성되면서 SiO₂를 소모했기 때문인 것으로 추론된다.

SiC 산화를 줄이고 저 융점상인 Mg₂Al₄Si₅O₁₈의 생성을 억제하기 위하여 미분의 SiC를 사용하지 않고 시편을 만드는 방법과 SiC의 표면에 보호 피막을 생성시켜 열처리 시 MgAl₂O₄와의 반응을 억제 하는 방법을 시도해 보았다.



4.2. $(F+C)MgAl_2O_4 - (C)SiC$

Table 3-4에서 미분의 SiC를 사용하지 않은 (F+C)MgAl₂O₄ - (C)SiC의 조 성으로 결합제인ɣ-Al₂O₃ 4wt%와 Al₂O₃ 졸 0~3wt%를 첨가하여 Press법으로 시험편을 제작한 후 공기 중 1350℃에서 3시간 열처리 하여 시편을 만들었 다.

Figure 4-4는 (F+C)MgAl₂O₄ - (C)SiC 시험편으로 SiC의 함량이 35wt% 인 시험편의 표면과 내부를 XRD로 상을 분석한 것으로, (a)시험편의 표면에 서 SiO₂가 소량 생성된 것이 확인 되었지만 (b)시험편 내부에서는 SiO₂가 생 성 되지 않은 것을 알 수 있다. 미분의 SiC를 사용하지 않음으로 인해 시편의 내부에서는 SiO₂ 생성이 거의 억제 되었으며 MgO - Al₂O₃ - SiO₂ 화합물이 생성되지 않았다.

Figure 4-5는 (F+C)MgAl₂O₄ - (C)SiC 시험편의 광학 현미경 사진으로 press 성형으로 인한 SiC입자가 파괴되어 기공이 중가한 것으로 보이며 Spinel과 SiC의 계면 접착력이 떨어져 계면에서의 기공이 존재 하였다.

Figure 4-6.은 Spinel의 함량에 따른 기계적 특성으로 기공률은 Spinel 함량 이 80%인 시편에서 가장 높았고 굽힘 강도와 압축 강도는 Spinel 함량이 72%인 시편에서 기공률이 높았지만 각각 8.4, 35 MPa로 65%와 80%에 비해 높았다. 그 이유는 성형 시 파괴된 SiC의 입자의 파괴로 인해 밀도 저하의 원인이 되었고 파괴 된 입자의 정도에 따라 강도의 차이가 나타났기 때문 이라 사료되었다.





Figure 4-4. (F+C)MgAl₂O₄ - (C)SiC 시험편의 X-Ray diffraction



Figure 4-5. (F+C)MgAl₂O₄ - (C)SiC 시험편의 광학 현미경



Figure 4-6. Spinel 함량에 따른 기계적 강도

열처리 시 SiC의 과도한 산화를 억제하기 위해 Phenol rein, Al₂O₃, NiO로 표면 처리한 1250um의 SiC 입자를 사용하여 Table 3-4에서 (F+C)MgAl₂O₄ - (C)SiC와 동일한 조성으로 결합제인 ɣ-Al₂O₃와 Al₂O₃ 졸을 첨가하여 Press법으로 시편을 제작한 후 공기 중 1350℃에서 3시간 열처리 하여 시 편을 만들었다.

아래의 Figure 4-7은 표면 처리한 SiC 시험편의 XRD 패턴으로 (a)Phenol rein 코팅과 (c) NiO 코팅에서는 SiO₂가 생성되지 않았고 (b) Al₂O₃ 코팅에서 SiO₂가 생성 되었다.

Figure 4-8은 광학 현미경 관찰 사진으로 SiO₂가 생성된 (b) Al₂O₃를 코팅 한 시편이 (a)Phenol rein 코팅과 (c) NiO 코팅에 비해 Spinel과 SiC의 계면 에서의 접착력이 우수하다는 것을 알 수 있다.

Figure 4-9는 코팅에 따른 기계적 특성 분석으로 코팅 종류에 따른 겉보기 밀도와 겉보기 기공률, 굽힘 강도와 압축강도를 나타낸 것으로 SiO₂가 생성 되지 않은 레진과 NiO를 코팅한 소성체에서 기공률은 낮았으나 굽힘 강도와 압축강도가 낮게 나왔다. 그러나 SiO₂가 생성된 Al₂O₃를 코팅한 시편에서 기 공률은 23%로 높으나 굽힘 강도는 8MPa, 압축강도는 75MPa로 가장 높게 나왔다.



(c) NiO Coating Figure 4-7. 표면 처리한 SiC 시험편의 X-Ray diffraction



Coating

(b) Al_2O_3 Coating (c) NiO Coating

Figure 4-8. 코팅된 SiC를 사용한 시편의 광학 현미경 관찰



Figure 4-9. 코팅 종류에 따른 기계적 특성.

4.3. (C)MgAl₂O₄ – (F+C)SiC

Table 3-4에서 (C)MgAl₂O₄ - (F+C)SiC 의 조성으로 결합제인 y-Al₂O₃와 Al₂O₃ 졸의 함량을 0, 2, 4wt%로 첨가 하고, 알루미나 시멘트의 함량을 0, 3, 5wt% 첨가하여 시편을 제작한 후, 공기 중에서 1350℃에서 3시간 열처리 하 여 시편을 만들었다.

Spinel 함량에 따라 각각 25MS, 45MS, 65MS, 알루미나 졸의 함량에 따라 A2, A4, 시멘트 함량에 따라 C3, C5라 명명 하였다.

 Figure 4-10의 XRD 패턴 분석 결과
 Table 3-4에서 (F+C)MgAl₂O₄

 (F+C)SiC의 시편처럼 SiO2, 와 MgO - Al₂O₃ - SiO₂ 의 화합물이 생성된

 것을 확인 할 수 있었다.

Figure 3-11은 Spinel 함량에 따른 광학 현미경 관찰로 Spinel 함량이 증가 할수록 기공들이 많아지는 것을 알 수 있다.

Figure 3-12는 알루미나 졸의 함량을 각각 0, 2, 4wt% 첨가한 시편의 광학 현미경 관찰 사진이다, 알루미나 졸 첨가 시 큰 기공을 감소시키는 효과가 나 타난 것을 알 수 있다.

Figure 3-13은 알루미나 시멘트의 함량에 따른 광학현미경 사진으로 알루미 나 시멘트의 함량이 증가하면 성형성이 개선되며, 기공이 감소하는 것 을 알 수 있었다.



(c) 65MS

Figure 4-10. (C)MgAl₂O₄ - (F+C)SiC 시험편의 X-Ray diffraction



(c) 65MS

Figure 4-11. Spinel 함량에 따른 현미경 관찰



Figure 4-13. 알루미나 시멘트의 함량에 따른 현미경 관찰

Figure 4-14는 Spinel 함량에 따른 기계적 특성을 나타낸 것으로 Spinel의 함량이 25wt% 첨가된 시편에서 기공률이 23%로 가장 낮았고, 이때의 굽힘 강도와 압축강도가 각각 15, 127MPa로 가장 높은 값을 얻을 수 있었다.

Spinel의 함량이 많아질수록 기공률이 높아져 강도 값이 낮아지는 것을 알 수 있다.

Figure 4-15는 알루미나 졸의 함량에 따른 기공률과 굽힘 강도 값으로 알루 미나 졸의 첨가는 기공을 감소 시켜 굽힘 강도가 증가되었다.

Figure 4-16은 알루미나 시멘트의 함량에 따른 기계적 특성으로 (a)밀도와 기공률을 보면 시멘트의 함량이 증가할수록 성형성이 개선되어 기공률은 감소 하였다. 그러나 Figure 4-16 (b)에서 알루미나 시멘트 함량이 증가 하면 굽 힘 강도는 증가 향상 되지만 압축 강도는 감소하는 것을 볼 수 있다.





 (a) 기공률
 (b) 굽힘 강도

 Figure 4-15. 알루미나 졸의 함량에 따른 기공률과 굽힘 강도



(b) 굽힘 강도와 압축 강도

Figure 4-16. 알루미나 시멘트의 함량에 따른 기계적 특성

Figure 4-17은 Usibelli slag를 이용하여 15×15×15mm시편을 만든 후 알 루미나 튜브에 Slag와 함께 뭍은 후 Ar분위기에서 1500℃/10h 동안 침식 실 험을 한 내화물의 침투 깊이를 나타낸 것으로 알루미나 졸과 y-Al₂O₃를 사용 한 시편의 내침식성이 우수 하였다. 또한 알루미나 시멘트의 첨가량이 늘어날 수록 내침식성이 저하 되는 것을 알 수 있다.

Table 4-1에서 (C)MgAl₂O₄ - (F+C)SiC 내화물의 각각의 특성을 나타내었 다.





Figure 4-17. Spinel 함량에 따른 Slag Test 연마면



Figure 4-17. 알루미나 시멘트 첨가에 따른 침식.

구분	밀도	기공률	굽힘 강도	압축 강도	침식
	(g/cm^3)	(%)	(MPa)	(MPa)	(mm)
25MS	2.62	23	15	127	Ι
25MS-A2-S3	2.63	22	20	84	Ι
25MS-A4-S3	2.65	21	23	134	0.6
25MS-C3	2.66	24	15	89	0.9
25MS-C5	2.65	20	2	59	Ι
45MS	2.47	28	12	108	
45MS-A2-S3	2.53	27	10	99	-
45MS-A4-S3	2.53	27	15	74	0.7
45MS-C3	2.60	24	14	79	_
45MS-C5	2.55	25	12	48	1.3
65MS	2.50	29	11	87	-
65MS-A2-S3	2.40	32	8	44	-
65MS-A4-S3	2.48	30	8	50	1.7
65MS-C3	2.57	27	13	64	-
65MS-C5	2.60	25	10	57	3.3
65MS-A4-S6	2.39	36	8	62	_
65MS-A4-S9	2.49	35	10	84	1.8

Table 4-1. 각 시편의 특성.

5. 결론

본 연구는 석탄가스화기의 반응기에서 사용되는 내화물로 1500℃ 이상의 고온에서 사용이 가능하며, 석탄 슬래그의 침식이 강하고, 기공률이 20% 미 만, 굽힘 강도와 압축 강도가 각각 10, 50MPa 이상이며, Usibelli slag를 이 용하여 Ar 분위기에서 1500℃에서 10시간동안 침식 실험을 하여 침투 깊이 가 2mm 미만인 크롬이 함유되지 않은 MgAl₂O₄-SiC 내화물 개발을 목표로 하였다.

MgAl₂O₄-SiC 내화물에서 Press법을 이용하여 시편을 제작하였을 때 골재의 입자가 파괴되어 기공률과 강도에 영향을 미치며, 골재와 미분의 SiC 입자를 사용 하였을 때 SiC의 심한 산화로 인하여 다량의 SiO₂와 MgO - Al₂O₃ -SiO₂의 화합물이 생성되는 문제점이 있었다.

MgAl₂O₄골재만을 사용한 조성에서 SiO₂와 MgO - Al₂O₃ - SiO₂ 화합물이 소량 생성되어 MgAl₂O₄와 SiC의 결합력이 증진되면서 가스 발생이 적어 25MS-A4 시편에서 힘 강도와 압축 강도가 각각 23, 134MPa, 침투 깊이가 0.6mm로 우수한 특성을 나타내었다.

참고문헌

[1] 김성철, "대한설비공학회 2011 하계학술발표대회 논문집" 883-886

[2] 김상돈, 석탄에너지 변환기술, 197-156

[3] Akira YAMAGUCHI, "Feature, Problem and the Hereafter of Chrome-Containing Refractory"세라미스트 제9권, 제6호, 12-17

[4] 김 환 외 "내화재료공학", 대한내화물공업협동조합, p3-4, 2000

[5] 이홍림, "내화물공학" 반도출판사, p91-107, 1985

[6] Chales E. Semler, JR, Thomas H. Hawisher, Richard C. Bradt,
"Thermal Shock of Alumina Refractories : Damage-Resistance
Parameters and the Ribbon Tesst" J. Am. Ceram. Soc. Bull, 60 [7]
p724-729, 1981

[7] Terkel Rosenqvist "Priciples of Extractive Metallurgy",McGraw-Hill, Second. 1983

[8]Toshio maruyama, "Fundamental Reaction of Refractories between Solid and Liquid", Taikabutsu., 49 [5] 301-306, 1997

[9] Tadashi Sasamoto, "Fundamental Reaction of Refractories betweenSolid and Gas", Taikabutsu., 49 [6] 359-365, 1997

[10 Hiroshi Ichmura, "Fundamental Reaction of Refractories between Solid and Solid", Taikabutsu., 49 [2] 101-107, 1997

[11] Ceram. Soc, of Japan. Ceramic Technology Handbook, 1963

[12] Kong, at al., Stahl u. Sisen, 91 [2] 1971

[13] Technical Association of Refractory, Japan. Refractories and Installation Technologies 1972

[14] James S. Reed, "Principles of Ceramics Processing",

Wiley-Interscience Publication.Second Edition. 1995

[15] Yukio Oguchi, Junichiro Morim, "Wear Mechanism of Castable for Steel Ladle", Taikabutsu Overseas., 12 [1] 15-20, 1992

[16] L. Zagar. Tonid Z., 83 [6] 1959

[17] "굽힘 강도 측정," KS L1591, 1995.

[18] R. Griffiths and C. Radford, Calculations in Ceramics, pp.28-42Maclaren and Sons Ltd. London, 1965.

[19] "내화벽돌의 겉보기 기공률 흡수율 및 비중 측정 방법," KS L3114, 1995.

[20] A.P. Luz, "Thermodynamic evaluation of SiC oxidation in Al_2O_3 --Mg Al_2O_4 -SiC-C refractory castables", Ceramics International 36 (2010) 1863--1869.