

소결조건의 변화에 따른 질화규소계 탄화규소질 탈황분사 슬러리 노즐의 제조 및 특성

우 상국, 한 인섭, 서 두원, 이 기성, 홍 기석, 배 강, 임 광현*
한국에너지기술연구원 에너지재료연구팀, *대양산업

Fabrication and Characteristics of Silicon Nitride Bonded Silicon Carbide-based Slurry Nozzle for Desulfurization with Variation of Sintering Conditions

Sang-Kuk Woo, In-Sub Han, Doo-Won Seo,
Kee-Sung Lee, Ki-Seok Hong, Kang-Bai, Kwang-Hyun Lim*
Energy Materials Research Team, Korea Institute of Energy Research
* Dai Yang Ind. Co.

1. 서 론

배가스 탈황 공정은 흡수제의 형태에 따라 습식과 건식, 반응생성물로부터 흡수제의 회수여부에 따라 재생법과 비재생법으로 분류할 수 있으며, 현재 전세계적으로 상용화되고 있는 처리공정은 비재생 습식 석회석-석고 공정이 채택되어 전체 설치용량의 80% 이상을 점유하고 있다.[1,2]

화력발전 배연탈황용 슬러리 분사 노즐은 화력발전소의 spray tower 방식 배연탈황 설비의 duct cooler 및 흡수탑(absorber) 내에 설치되어 비재생 습식 석회석-석고 공정에 의해 배기가스 중 황산화물을 제거하기 위해 필수적으로 장착되는 질화규소 결합 탄화규소(Silicon Nitride-bonded Silicon Carbide or Si_3N_4 -bonded SiC)질 특수 기능성 세라믹 노즐이다.

탄화규소(SiC) 세라믹스를 내열, 내식재료로 사용하기 위해서는 주로 점토 결합(clay-bonding), 산질화규소 결합(Si_2ON_2 -bonding) 및 질화규소 결합(Si_3N_4 -bonding) 방법을 이용하여 최종 제품을 만드는 방법이 있다. 이 중에서 고온강도, 내열충격성, 내식성이 가장 좋은 방법은 질화규소 결합 방법으로, 이 재질은 알칼리성이나 산성 분위기 뿐만 아니라 CO 가스에 대한 내부식성이 매우 우수하며, 높은 고온강도, 우수한 내열충격성과 철광석이나 코우쿠스에 대한 하향이동에 대한 내마모성도 뛰어난 것으로 알려져 있다.[3,4]

따라서 이러한 질화규소 결합 탄화규소 세라믹스를 제조하기 위해서는 소성공정 중 반응의 불균일성으로 인하여 소결체 내에 존재하는 잔류 실리콘에 의한 밀도 및 제반특성의 저하, 탄화규소와 질화규소 원료의 표면에 존재하는 실리카(SiO_2) 층의 제거에 의한 질화반응(nitridation reaction)의 촉진, 단시간 질화반응을 통한 고강도 소결체 제조 등을 제어할 수 있는 기상 반응소결 기술이 확립이 본 연구에서 필요한 핵심 연구기술이다.

본 연구에서는 화력발전 배연탈황 설비의 핵심부품인 슬러리 분사 노즐의 국산화 개발을 위해 Si의 첨가량을 변화시키면서 소결 스케줄에 따라서 질화반응 정도와 반응소결체의 특성 값을 비교 분석함으로써 최적 반응 조건을 확립코자 하였다. 또한 복잡형상의 슬러리 분사 노즐을 성형 및 소결함으로써 탈황분사 슬러리 분사 노즐의 국산화를 이루고자 하였다.

2. 실험방법 및 특성분석

탈황용 슬러리 분사 노즐 제조를 위한 출발원료는 multi-modal SiC와 함께 N₂ 가스와 질화반응에 의해 Si₃N₄를 생성시키기 위한 금속 Si 및 산화물 첨가제를 출발원료로 하였다. SiC는 중국의 Norton-SIKA사에서 제조된 연마재용 α-SiC 분말이었으며, 1~2mm의 조분부터 44 μ m의 미분까지 입도를 세분화하여 출발원료로 준비하였다. 금속 Si 분말은 국내의 보람캐메탈사에서 공급되는 평균입경 6~7 μ m 분말을 사용하였으며, Si₃N₄ 분말은 일본 Sumitomo사에서 공급되는 평균입경 0.5 μ m 분말을 사용하였다. 산화물 첨가제인 clay는 홍콩점토를 구입하여 100mesh 체를 통과시켜 사용하였다.

이때 Si₃N₄ 분말은 금속 Si와 N₂ 가스와의 반응에 의해 Si₃N₄를 생성시키기 위한 seed 재료 첨가하였으며, clay는 기상 반응소결체의 밀도와 강도 향상을 위해 첨가하였다. 또한 성형을 위한 유기바인더는 국내에서 제조된 CMC를 사용하였다. 주원료 및 소결조제, 유기바인더 등의 첨가제는 출발원료의 조합에 따라 그 첨가량 범위를 조절하여 사용하였다.

성형체용 원료는 multi-modal 입도를 갖는 SiC와 금속 Si를 먼저 Σ -blade형 mixer에 넣고 2시간 이상 균일하게 건식혼합한 후, vibration pot mill에서 1시간 이상 균일하게 혼합한 Si₃N₄와 clay를 mixer에 추가로 첨가하여 혼합하였다. 그 후 일정량으로 칭량된 CMC와 물을 최종적으로 첨가하여 반건식 상태로 약 2시간 고르게 혼합하여 성형용 분말로 사용하였다.

성형체는 일축가압 성형법으로 500kg/cm²의 압력으로 가압하여 40mm×40mm×5mm의 사각시편으로 제조하였다. 성형체의 소결은 진공 및 가스분위기 소결이 가능한 저항가열로를 이용하여 N₂ 가스 분위기 1013mbar 이상의 조건에서 수행하였다. 기상 반응소결을 위한 소결 스케줄은 기본적인 소성조건으로 상온에서 최종 반응소결 온도까지 2℃~5℃/min.의 승온 조건으로 시작하였으며, 최적 소결조건을 확립하기 위해 <표 1>과 같이 다양한 변화를 주어 소성실험을 하였다.

소결체의 기계적 특성 평가는 질화율, 소결밀도 및 상온 4점-꺾임강도를 측정하였다. 기상 반응소결된 소결시편의 미세구조는 입자의 형태와 분포상태 및 기공의 존재 등을 관찰하기 위해서 광학현미경(Nikon, Epiphot 300, Japan)을 사용하였다. 미세구조 관찰용 시료는 0.25 μ m까지 다이아몬드 페이스트로 경면 연마하여 준비하였다. 또한 Si₃N₄와 SiC의 반응결합 상태를 비롯하여 whisker의 생성과 interlocking 정도를 관찰하기 위해서 주사전자현미경(Philips, XL 30, Netherlands)을 이용하여 보다 세밀한 미세구조의 상태를 관찰, 분석하였다. SEM 분석용 시료는 꺾임강도 측정이 끝난 시편의 파단면을 대상으로 관찰하였다.

<표 1> 소결 스케줄 영향을 조사하기 위한 질화규소 결합 탄화규소의 소성조건

조건 No.	1단계			2단계			3단계			4단계	
	온도 (℃)	승온속도 (℃/min.)	유지시간 (hr)	온도 (℃)	승온속도 (℃/min.)	유지시간 (hr)	온도 (℃)	승온속도 (℃/min.)	유지시간 (hr)	온도 (℃)	냉각속도 (℃/min.)
1	1250	10	0	1350	2	7	1450	2	3	20	공냉
2	1250	10	0	1350	2	7	1420	2	3	20	공냉
3	1250	10	0	1350	2	5	1420	2	5	20	공냉
4	1200	10	0	1400	2	7	1450	2	3	20	공냉
5	1200	10	0	1350	2	0	1400	2	10	20	공냉
6	1200	10	0	1350	2	0	1450	2	10	20	공냉
7	1250	5	5	1350	5	5	1450	10	10	20	공냉

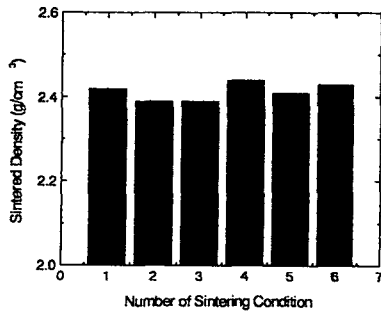
3. 결과 및 고찰

3.1. 소결 조건에 따른 질화율 및 소결밀도, 꺾임강도

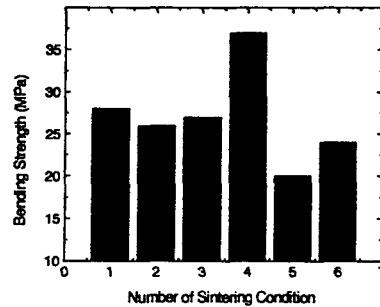
본 연구에서는 먼저 소결 스케줄에 따른 질화반응 정도와 반응소결체의 특성 값을 분석함으로써 최적 반응조건 확립을 위한 기초 데이터를 얻고자 하였다. 소결 스케줄에 따른 질화반응 특성을 조사하기 위하여, SiC 75wt% 및 Si 함량을 25wt%로 선정하였으며 산화물 첨가제나 seed제를 첨가하지 않고 SiC와 Si만으로 100% 원료조합을 하였다. SiC와 Si만으로 100% 원료조합을 한 이유는 Si만을 질화반응시킴으로써 소결 스케줄에 의한 영향을 명확히 파악하기 위함이었다.

상기 조합을 이용한 소결 스케줄의 변화는 <표 1>에 나타난 바와 같이 승온 조건을 다 단계로 분리하여 (a) 상소결을 극대화시키기 위한 (b) 기의 질화반응의 영역과 후기의 치밀화가 진행되는 영역을 구분하여 그 특성을 살펴보고자 하였다.

[그림 1]은 다단계 소결조건에 따른 소결밀도를 측정된 결과이다. 각각의 소결조건에 따라 큰 차이는 없으나 소결조건 No. 1, 4 및 6의 경우가 소결밀도 향상에 비교적 좋은 조건임을 알 수 있었다. 또한 [그림 2]의 꺾임강도 측정 결과에서도 소결밀도의 경향과 거의 동일한 경향을 나타내었다. 특히 꺾임강도 측정 결과를 분석해 보면 최종 소결온도가 1450℃인 경우가 소결밀도 및 강도가 높게 나타나고 있어 최종 소결온도가 특성 발현에 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 또한 1200℃~1450℃ 사이에서의 유지시간도 영향을 미치고 있음을 알 수 있으며, 특히 이 온도영역은 Si과 N₂ 가스가 반응하여 Si₃N₄가 생성되는 과정으로 생성된 Si₃N₄가 매트릭스인 SiC를 연결, 결합시켜줌으로서 전체적으로 치밀화시키는 과정이기 때문에 이 온도에서의 온도제어가 중요하다 할 수 있다.

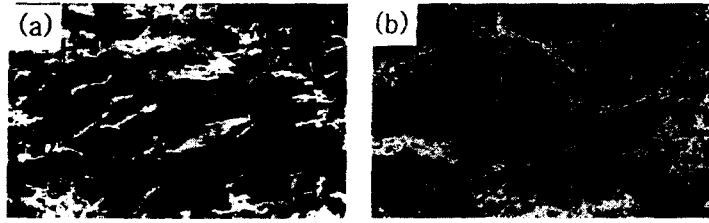


[그림 1] 다단계 소결 스케줄 변화에 따른 질화규소 결합 탄화규소 소결체 소결밀도



[그림 2] 다단계 소결 스케줄 변화에 따른 질화규소 결합 탄화규소 소결체 꺾임강도

[그림 3]은 소결밀도 및 꺾임강도가 가장 우수하게 나타난 다단계 소결 스케줄 No. 4에서 1450℃에서 유지시간을 3시간에서 10시간으로 증가시켜 반응소결한 소결체의 강도측정 후 파단면을 SEM에 의해서 관찰한 미세구조이다. 그림 (a)에서와 같이 큰 각진 형상의 조분 SiC 입자 주위에 미분의 SiC 입자들이 적절하게 분포되어 전체적으로 SiC의 매트릭스 구조를 이루고 있음을 알 수 있다. 한편 그림 (b)의 조립 SiC 주변에 대한 고배율 사진을 보면 반응에 의해서 생성된 Si₃N₄가 성장되어 조립의 SiC를 서로 잘 연결시켜 주고 있음을 보여주고 있다. 이러한 형태로 매트릭스인 SiC와 반응소결에 의해서 생성된 Si₃N₄가 서로 결합되어서 반응 소결체의 결합강도를 증진시키고 있음을 확인할 수 있다.



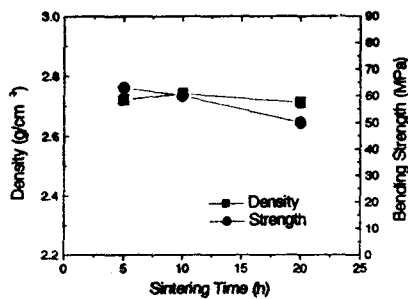
[그림 3] 다단계 소결 스케줄 No. 4를 이용한 질화규소 결합 탄화규소 소결체 미세구조

(a) SiC matrix (b) SiC 주위에서 생성된 Si_3N_4 whisker

3.2. 소결시간에 따른 특성 변화

최적의 탈황분사 슬러리 노즐을 제조하기 위한 최적 소성시간을 도출코자 기초실험 결과, 질화율의 저하가 거의 관찰되지 않는 5시간이후로 20시간까지 소성시간을 변화시키고 이 때의 각 특성을 조사하였다. 이 때 강도를 향상시키고자 먼저 <표 1>의 조합에서 1~2mm의 입도를 갖는 조분을 삭제하였으며, 3번과 4번의 다단계 소결 스케줄을 기초로 하여 소성하였다.

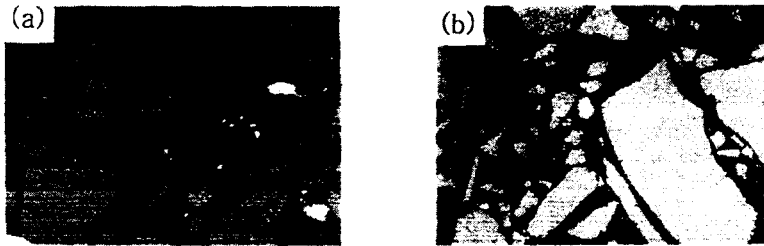
이와 같은 조건으로 소결한 시편에 대해 총 유지시간에 따른 소결밀도와 꺾임강도의 값을 살펴보면 [그림 4]에서 보는 바와 같이 소결밀도는 2.73g/cm^3 로 매우 높은 값을 나타내고 있었으며, 총 유지시간이 5시간으로 짧은 경우에도 밀도 저하는 전혀 관찰되지 않았다. 또한 꺾임강도 값은 10시간 유지시킬 경우에 최고 63MPa의 상당히 높은 값을 나타내었으며, 오히려 유지시간이 20시간으로 길어진 경우에는 강도 값의 감소가 나타났다. 따라서 본 다단계 반응소결에 의해서 소결체를 제조할 경우는 총 유지시간을 5시간으로 짧게 하여도 질화율과 밀도, 꺾임강도의 값이 저하됨이 없이 우수한 특성을 갖는 기상 반응소결체가 제조됨을 알 수 있었다.



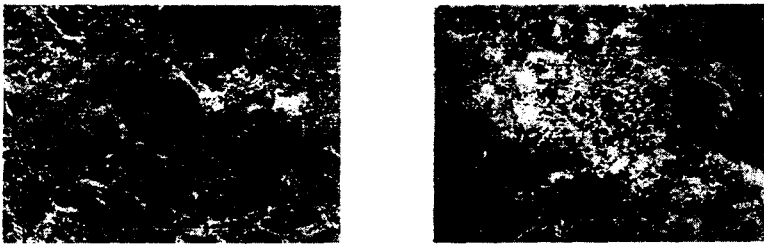
[그림 4] 1450℃에서 유지시간에 따른 질화규소 결합 탄화규소 소결체의 소결밀도 및 꺾임강도 변화

[그림 5]는 1450℃에서 5시간 및 10시간 소결한 질화규소 결합 탄화규소의 미세구조를 광학현미경으로 관찰한 것이다. 관찰 결과 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 치밀한 상태를 나타내고 있는 것을 알 수 있었다. 과립의 SiC 입자 사이에 조립과 미립의 SiC가 잘 분산

되어 있는 이상적인 미세구조 결과를 나타내고 있으며, 최종 반응온도에서의 유지시간에 따라 미세구조의 차이는 없는 것을 알 수 있다. 또한 [그림 6]의 5시간 소결한 시편의 꺾임강도 측정 후 파단면 미세구조를 관찰한 결과를 보면 조분의 SiC 입자들 사이에서 Si_3N_4 whisker 결정상이 생성되어 interlocking 되면서 SiC 입자들을 잘 결합시키고 있음을 보여주고 있다. 또한 파괴형태를 보면 조분의 SiC들이 pull-out 됨이 없이 입내파괴(transgranular fracture)가 주로 진행되고 있어 전술한 기계적 특성 향상의 원인을 확인할 수 있었다.



[그림 5] 1450℃에서 반응소결한 질화규소 결합 탄화규소의 연마면 미세구조
(a) 5시간 (b) 20시간



[그림 6] 1450℃에서 5시간 반응소결한 질화규소 결합 탄화규소 파단면 미세구조

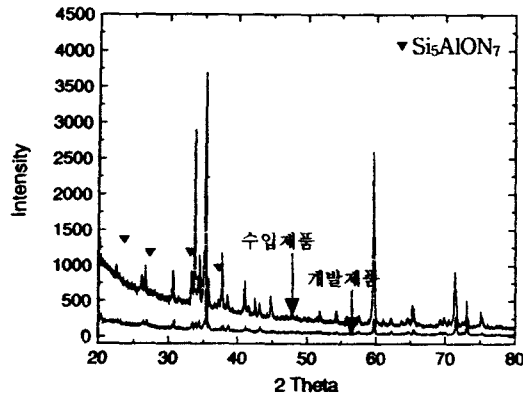
한편 이 시편에 대한 XRD 분석을 보면 [그림 7]에 나타낸 바와 같이 SiC 주결정상에 Si_3N_4 와 silicon alumino-oxynitride인 Si_5AlON_7 가 감지되고 있어 수입제품과 유사한 결과를 나타내고 있었다. 본 소결시편에서 감지되고 있는 Si_5AlON_7 성분은 점토 내에 함유되어 있는 Al_2O_3 성분에 의한 영향인 것으로 판단된다.

따라서 지금까지의 결과로부터 다단계 기상 반응소결에 의해 총 유지시간을 5시간 정도로 짧게 하여도 질화율과 밀도, 꺾임강도 등의 특성이 우수한 질화규소 결합 탄화규소 소결체 제조공정을 확립할 수 있었다.

3.3. 탈황용 슬러리 분사 노즐 시작품 제작

탈황용 슬러리 분사 노즐을 제조하기 위해서 슬러리의 와류를 발생시키기 위한 형상의 inner nozzle 금형과 볼트에 의해 노즐을 장착할 수 있도록 설계된 flange type의 outer nozzle을 성형하기 위한 multi-piece로 구성된 금형을 설계, 제작하였다.

슬러리 분사 노즐 성형체의 제조는 상기한 multi-piece 금형을 이용하여 양축가압성형법에 의해 inner nozzle과 outer nozzle을 각각 성형한 후, inner nozzle을 outer nozzle에 삽입시켜 접합시킴으로써 하나의 몸체로 구성된 노즐을 제조하였다. 이때 inner nozzle과 outer nozzle간의 성형체 접합은 SiC를 325mesh 입자 단미를 사용하여 사용하였다. 제조된 SiC



[그림 7] 1450℃에서 5시간 반응소결한 질화규소 결합 탄화규소 XRD pattern

mortar를 inner nozzle 외벽에 고르게 도포하여 outer nozzle에 삽입시킨 후, 수분이 항량 될 때까지 건조시키는 방법으로 하였다. 또한 outer nozzle의 외부 표면도 동일한 SiC mortar로 도포함으로써 성형체 조합 중 조분의 SiC 내재로 인한 외관상의 거친 면을 표면 코팅 처리 하였다. [그림 8]에 이들 성형체의 사진을 나타내었다.

[그림 9]는 각각 노즐 시작품 소결체를 윗면, 바닥면 및 측면에서 촬영한 사진으로서 회색의 색상을 나타냄으로써 질화규소 결합 탄화규소 소결체의 전형적인 상태를 나타내고 있었다. 또한 (b)의 바닥면 사진에서 inner nozzle과 outer nozzle의 접합면(흰색 화살표 부분)을 관찰해 보면 틈새없이 접합된 상태로 소결되어 있음을 볼 수 있으며, inner nozzle 내부에서 유입된 슬러리에 와류를 발생시키기 위한 부분(검은색 화살표 부분)도 중심이 정확히 일치한 상태로 접합, 소결되어 있음을 알 수 있었다.

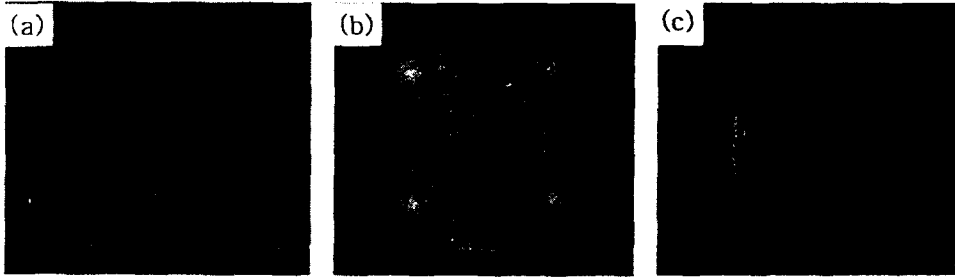


[그림 8] Multi-piece 금형을 이용한 탈황용 슬러리 분사 노즐 성형체

본 연구에서 제조된 시작품 탈황 노즐 제품은 현재 국내의 200MW급 배연탈황 실증설비 내의 흡수탑에 기존의 수입제품과 함께 장착되어 가동시킴으로써 성능평가 중에 있다.

4. 결론

화력발전소 배가스 탈황용 슬러리 분사 노즐의 국산화 개발을 위해 기상 반응소결법에 의한 질화규소 결합 탄화규소 재료의 세라믹 소결체를 제조한 후, 소결조건에 따른 기본적



[그림 9] 질화규소 결합 탄화규소질 배가스 탈황용 슬러리 분사 노즐 시작품 소결체

인 물리적, 기계적 특성을 조사하고, 시작품 노즐을 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 질화규소 결합 탄화규소 소결체를 위한 소결조건은 $1200^{\circ}\text{C} \sim 1450^{\circ}\text{C}$ 사이에서의 다단계 소결스케줄 제어가 소결체의 기계적 특성에 영향을 미치고 있음을 알 수 있었으며, 이 온도영역에서 금속 Si와 N_2 가스와 반응에 의한 Si_3N_4 whisker의 생성 및 성장의 제어가 가장 중요한 요소임을 알 수 있었다.
2. 현재까지 기상 반응소결에 의한 질화규소 결합 탄화규소 소결체 제조를 위한 최적의 소결온도는 1450°C 로 선정되었으며, 최종온도에서 5시간의 유지시간에도 밀도와 강도 값이 우수한 소결체가 제조되었다. 그러나 유지시간이 10시간 이상이 될 경우에는 기계적 특성이 오히려 감소됨을 알 수 있었다.
3. 탈황용 슬러리 분사 노즐 시작품 성형에 있어서는 제품의 형상에 따라 양축가압성형, 가압주입성형 등 다양한 성형방법을 도입하여야 하며, 본 연구에서는 양축가압성형법을 위한 multi-piece 금형을 설계, 제작하여 2-piece로 구성된 성형체를 제조하고, 성형체 상태에서 이들을 접합, 건조시켜 시작품 성형체를 얻을 수 있었다.

References

1. Chang C. S. and Rochelle, G. T. , " Effect of Organic Acid Additives on SO_2 Absorption into CaO/CaCO_3 Slurries," *AIChE*, 28, 2, 261 (1982)
2. Chang C. S. and Mobley, J. D. , "Testing and Commercialization of Byproduct Dibasic Acids as Buffer Additives for Limestone Flue Gas Desulfurization Systems," *The Air Pollution Control Association*, 33, 10, 55 (1983)
3. D. P. Edwards, B. C. Muddle, Y. B. Cheng, R. H. Hannink, "The Development of Microstructure in Silicon Nitride-Bonded Silicon Carbide", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15, 415-424 (1995)
4. M. W. Johnston and J. A. Little, "Degradation of Oxidized $\text{SiC}-\text{Si}_3\text{N}_4$ in Molten Aluminium", *J. Mat. Sci.*, 25, 5284-5290 (1990)