

고Alumina질 다공성 세라믹스의 내열충격성 및 내Slag성 (기공크기에 따른)

김병훈 · 나용한
전남대학교 무기재료공학과
(1993년 6월 16일 접수)

Thermal Spalling and Resistance to Slag Attack in Porous High Alumina Ceramic (According to Pore Size)

Byung-Hoon Kim and Yong-Han Na
Dept. of Inorganic Materials Eng Chonnam Nat. Univ.
(Received June 16, 1993)

요 약

고 알루미나질 다공성 세라믹스에 있어서 출발원료의 입경에 따른 기공경, 기공율, 기계적 강도와 내열충격성, 내 슬래킹성에 대하여 연구한 것으로 불활성 가스를 취입하여 청정강을 제조하는데 내화재로 이용되어지고 있다. 본 재료의 실제 사용상 요구 특성은 적당한 기공경과 가스 취입의 균일성을 위해 기공경 분포가 요망되고 내열스폴링성, 슬래킹 및 용강에 대한 내식성이 요구된다. 고 알루미나질 다공성 세라믹스에 있어서 내열스폴링성, 슬래킹에 대한 내식성이 가장 우수한 시편은 No.3 시편이었다. 이 시편의 최적화된 특성은 높은 소결성과 30% 기공율, 2.5 μm 의 적절한 기공크기에 기인하였다.

ABSTRACT

This investigation was carried out to study the behaviors of the pore size and porosity, the mechanical strength, the resistance to thermal spallings and slag attacks according to particle sizes of starting raw materials in porous high Alumina ceramics. This porous ceramics have been used in processing of the clean steel by the blowing of the inert gas. The required properties in the practice are the suitable pores size, the sharp pores distribution for a uniform blowing of the gas, the strong corrosion resistance to slags and molten metals and the resistance to thermal spalling. The optimized properties in porous high alumina ceramics of the specimen No.3 was found to be the very low slag intrusion and the superior resistance to thermal spalling because of the suitable pore size of 2.5 μm , the porosity of 30% and the high sinterability.

1. 서 론

최근 연속주조의 조업이 국내외 제강공정에서 실시되고, 고급강의 생산증가와 Ladle 용량의 대형화 등에 의해 ladle내에서의 강의 교반에 의한 균일한 온도분포, 성분의 균일화, 비금속 개재물의 제거를 목적으로 gas 취입용 내화재가 이용되고 있다. 다공성의 내화재를 이용하여 불활성 gas를 용강중에 불어넣는 조작은 ladle내 정련 및 nozzle의 폐쇄방지를 목적으로 행해지며 강의 제조 process에 있어서 중요한 역할을 하고 있다.

Ladle내에서는 porous plug에 의한 저취법과 Lance에

의한 상취법이 채용되고 있으며 tundish에서는 유량제어를 목적으로 porous nozzle에 의한 gas 취입이 실시되고 있다. 다공성 내화재의 통기성은 구성 내화 원료 입자간의 간극을 이용하고 있으며 입도구성과 입경 분화에 의해 기공경의 미세화, 균일화를 기할 수 있으며 실제 사용하는데 있어서 원하는 유량과 용강 및 slag에 대한 내식성과 내열스폴링성이 요망된다¹⁾.

본 연구는 화학조성을 동일하게 하고 내화원료의 입도만을 달리하여서 기공경 크기에 따른 내열스폴링성, slag에 대한 내침윤성 등에 대하여 연구한 결과로서 다공성 내화재의 입도선정에 따른 기공경 특성과 내열스

Table 1. Chemical Compositions and Particle Size of Starting Raw Materials

Raw materials		Specimen	Alumina A	Alumina B	Alumina C	Alumina D	Silica
Chemical Composition (%)	SiO ₂		0.11	0.15	0.17	0.13	98.01
	Al ₂ O ₃		99.55	99.51	99.48	99.39	0.36
	CaO		0.06	0.04	0.07	0.09	0.09
	Fe ₂ O ₃		0.06	0.08	0.02	0.06	0.22
	MgO		0.05	0.04	0.05	0.05	0.09
	Na ₂ O		0.13	0.12	0.21	0.19	0.02
	K ₂ O		0.02	0.01	0.03	0.02	0.28
	TiO ₂		0.01	0.01	0.01	0.02	—
Mean particle size (μm)			871.5	356.7	8.9	6.5	3.4

풀링성, 내식성 등에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에 있어서 사용한 원료는 일본사제 고순도 알루미늄으로서 Table 1에서 나타난 바와 같은 화학조성 및 입도를 갖는 총 5종의 원료를 각각 이용하여서 Table 2와 같은 배합비로 구성하여 각각의 원료를 칭량하고 충분히 건식 혼련한 다음 분자량 1500인 PVA(poly vinyl alcohol) 5 wt% 수용액을 3~6 wt%까지 첨가하여 500 kg/cm²의 성형압으로 하여 가로 3 cm, 세로 3 cm, 길이 15 cm의 시편을 제조하여 110℃에서 24시간 동안 건조시킨 다음 수퍼칸탈 전기로를 이용하여 1650℃에서 3시간 소성시켰다. 소성시킨 시편에 대하여 소결특성을 알아보기 위하여 기공률, 부피비중과 기계적 쥐임강도, 열간취임강도 시험을 한국공업규격인 KSL 3114, 3110에

준하여 실시하였으며 slag에 대한 내식성은 3×3×5 cm의 시편에 φ20 mm의 diamond bite를 이용하여 hole을 내어 Table 3과 같은 국내 A사의 제강 slag를 동량 채워 넣은 다음 실제 제강 조업온도인 1670℃에서 10시간 반응시켜 slag에 대한 내식성을 조사하였다. 이때 침식율은 slag 침식 시험후 시편을 중앙으로 절단하여 slag이 침윤된 면적과 미침윤면적을 측정하여 면적비로 나타내었으며 반응전후의 미세구조 및 slag 침윤특성을 알아보기 위하여 일본 JEOL사제 JSM-840 Model의 주사현미경(SEM)을 이용하여 미세구조를 관찰하였고 slag 성분의 침윤성을 알아보기 위해 영국 LINK사제 AN-10000 Model의 분산형 에너지 원소 분석장치(EDS)를 이용하여 slag 성분의 거동을 조사하였다. 반응전후의 광물상 변화는 일본 RIGAKU사제 X선 회절분석기(XRD)를 이용하여 광물상을 분석하였다. slag은 국내 A사 제강 slag를 이용하였으며 화학조성은 Table 3과 같다. 내열스폴링성은 300℃, 700℃, 1000℃, 1200℃에서 각각 3시간 유지시킨 다음 수냉한 다음 강도 변화로서 비교하였다. 소결체 내부의 미세 기공경 분포를 알아보기 위하여 미국 Quantachrome사제 Autoscan Mercury Porometer를 이용하여 소결체 내부의 기공경분포를 측정하였고 통기율은 독일 Netzsch사제 Porometer 425를 이용하여 통기율을 측정하였다. 열간단성계수는 일본 Marui사제 MIN-005-1-50을 이용하여 상온, 350℃, 1000℃, 1400℃에서 각각 측정하였다.

Table 2. Batch Formulations of Specimens (wt%)

Raw materials	Specimen	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
Alumina A		90	—	—	—	20
Alumina B		—	90	—	—	25
Alumina C		—	—	90	—	25
Alumina D		—	—	—	90	20
Silica		10	10	10	10	10

Table 3. Chemical Composition of Slag

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	MnO
Content (%)	33.75	5.99	0.35	46.25	6.19	0.02	0.01	4.23	1.14	1.44

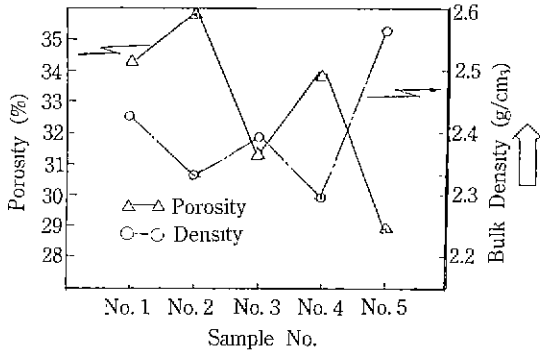


Fig. 1. Bulk density and porosity after firing at 1650°C for 3 hrs.

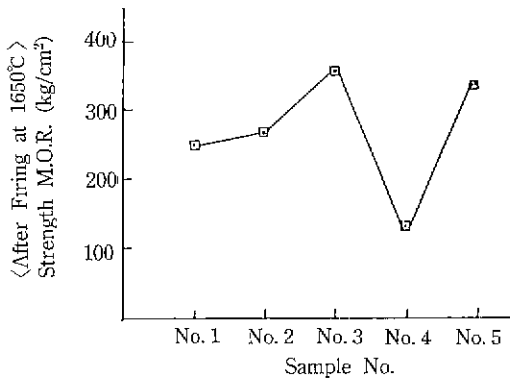


Fig. 2. Bending strength after firing at 1650°C for 3 hrs.

3. 결과 및 고찰

1650°C로 소결된 시편에 대한 기공율 및 부피비중은 Fig. 1과 같으며 그림에서와 같이 출발원료의 입경이 미세할수록 소결성 증가에 의한 기공율이 저하하는 경향을 보이나 시편 No. 2나 No. 4에서는 이상적으로 기공율이 증가하였는데 이는 초미분 SiO₂가 많아질수록 소성시 생성되는 2차 광물인 mullite 생성에 따른 소결성 저하로 사료된다. 부피비중의 경우 기공율에 반비례하는 경향을 보였으며 시편 No. 1에서 No. 5까지 기공을 변화는 28.8%에서 35.8%까지 변화하였으며 부피비중은 2.29 g/cm³에서 2.58 g/cm³까지 변화함을 알 수 있었다. 기계적 강도의 경우는 Fig. 2에서와 같이 부피비중의 증가에 따라 강도가 증가하는 세라믹스의 일반적인 소결특성이 나타남을 알 수 있으며 최고 362 kg/cm², 최저 105 kg/cm²이었으며 No. 4 시편에서 가장 낮은 기계적 강도를 보였다. 이것은 기공율이 가장 높고 부피비중이 가장 낮은

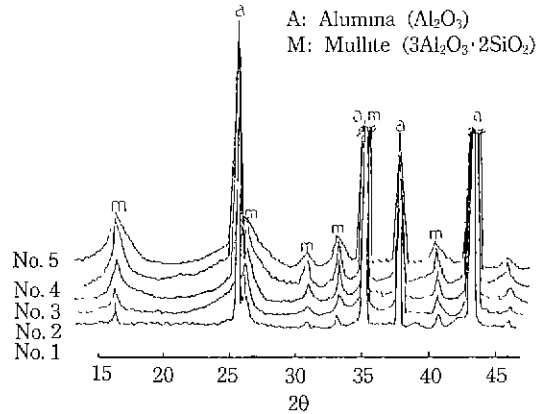


Fig. 3. XRD patterns after firing at 1650°C for 3 hrs.

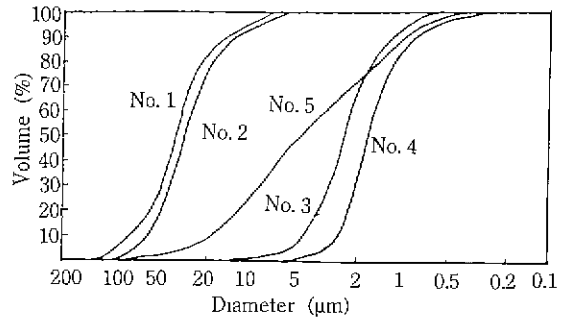


Fig. 4. Pore size distribution after firing at 1650°C for 3 hrs.

소결특성으로 인하여 낮은 소결강도를 보였는데 이는 미분일수록 소결성이 증가되는 소결특성과 상반되는 결과를 보였는데 이것은 Fig. 3에서와 같이 미분일수록 난소결성 광물인 mullite(3Al₂O₃·2SiO₂) 광물의 생성량이 증가되어 소결성을 저하시킨 결과로 사료된다.

또한 No. 4 시편에 있어서는 알루미늄 출발원료가 매우 적은 미분인 관계로 성형시 발생된 lamination도 강도 저하요인으로 작용하였으며 No. 5 시편의 경우는 각종의 입도가 골고루 분포하여 소결성이 우수한 결과로 기공율이 가장 낮고 가장 높은 부피비중과 높은 기계적 강도를 나타내었다.

기계적 강도는 공극을 갖는 재료에 있어서 기공율과의 관계식은 기공율 제로에서 강도를 σ_0 라 할 때 실제 기공을 갖는 재료의 강도 σ 는 기공율 P에 의존하는 일반 식인²⁾ $\sigma = \sigma_0(1-P)$ 에 의존하게 되는데 본 실험에 있어서도 이와 일치되는 경향을 보였으나 No. 4 시편의 경우 난소결성 광물인 mullite 생성에 따라서 강도가 현저히

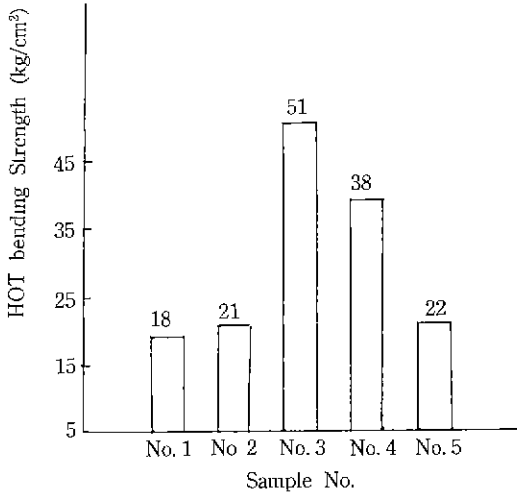


Fig. 5. Hot bending strength firing at 1400°C.

저하하였다. 한편 각 시편에 있어서 기공률 분포는 Fig. 4와 같으며 출발원료의 입경에 따라 평균기공경이 비례하는 경향을 보였으며 입경이 가장 큰 No. 1 시편은 약 40 μm, No. 2 시편은 약 30 μm, No. 3 시편은 약 3 μm, No. 4 시편은 약 2 μm으로서 비교적 균일한 기공경으로 분포되어 있음을 알 수 있고 기공경도 출발원료의 평균입경과 기공률 그리고 평균기공경과 관계식인²⁾

$$d_p = 0.46D\sqrt{e}$$

(여기서 d_p 는 평균기공경, D 는 평균입경, e 는 기공율임)

에 비교적 일치하는 경향을 보이나 No. 5 시편의 경우는 Fig. 4에서와 같일 출발원료의 입경이 매우 폭넓게 분포함에 따른 기공경 분포도 매우 폭넓게 분포하였으며 평균기공경은 약 5 μm으로서 중간 값을 나타내었다.

한편 1400°C에서의 열간 강도의 경우는 Fig. 5에서처럼 전 시편에 대하여 냉간강도에 비하여 1/10에 가까운 강도의 값으로서 매우 낮은 강도를 나타내었는데 이는 일반 세라믹스에 있어서 고온에서 입계의 이동이 매우 쉽게 이루어지기 때문으로 사료된다⁴⁾.

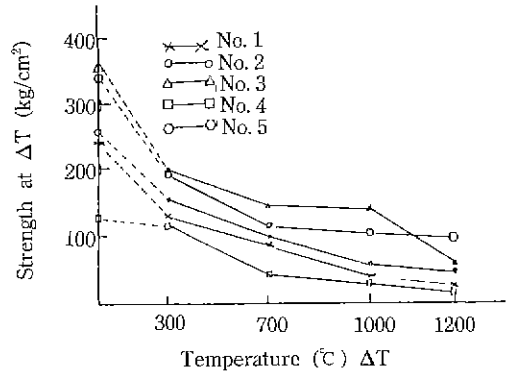


Fig. 6. Change of strength after water cooling at ΔT temperature.

No. 3 시편이 가장 높은 열간강도를 나타내었으며 No. 4 시편도 열간강도가 비교적 높은 결과를 나타내었는데 이는 mullite의 침상 결정구조에 기인한 열간강도가 높은 특성에 기인한 것으로 사료된다⁵⁾. 각각 시편에 대한 내열충격성의 경우 Fig. 6과 같으며 전시편에 대하여 ΔT에 따른 강도특성은 ΔT가 커질수록 강도가 저하하는 경향을 보였으며 ΔT가 700°C에서 현저히 저하하였으며 그 이상에서는 서서히 감소하는 경향을 보였으며 ΔT가 1200°C에서도 시편 표면에 균일은 외관상으로는 관찰되지 않았으며 열충격 저항성과 파괴강도와의 관련식인⁶⁾

$$R = \frac{\delta_r(1-\mu)}{E \cdot \alpha}$$

(여기서 R은 열충격 저항계수, δ_r 는 파괴강도, μ 는 포아손비, E는 탄성계수, α 는 열팽창계수이다.)

으로부터 δ_r 가 클수록 R값이 높고 E와 α 값이 낮을수록 R값이 커짐으로서 내열충격에 대한 저항성은 No. 3 시편이 가장 우수하였고 열간 탄성을 Table 4에서와 같이 고온으로 갈수록 탄성계수는 증가하고 시편의 mullite량이 증가할수록 감소하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다.

열팽창계수의 경우 Table 5에서와 같이 온도변화에

Table 4. Result of Hot Modulus of elasticity Analysis by Sonic Vibration Method

Specimen No		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
		Modulus of elasticity				
Hot Modulus of elasticity ($\times 10^5$ kg/cm ²)	Room temp	0.240	0.625	0.691	0.710	0.664
	350°C	0.275	0.410	0.514	0.646	0.737
	1000°C	0.792	0.898	0.879	0.874	1.104
	1400°C	3.877	2.045	2.021	1.827	2.056

Table 5. Linear Expansion Rate at Various High Temperature

Linear expansion		Specimen				
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
Linear expansion rate (%)	200°C	+0.13	+0.13	+0.13	+0.11	+0.12
	500°C	+0.36	+0.28	+0.36	+0.34	+0.35
	1000°C	+0.78	+0.79	+0.78	+0.77	+0.79
	1500°C	+1.09	+1.08	+1.29	+1.31	+1.23

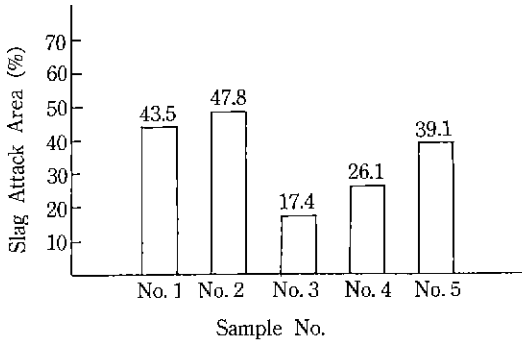


Fig. 7. Slag attacked area after firing at 1670°C for 10 hrs.

다른 선팽창율이 차가 거의 없음을 알 수 있으며 따라서 E값과 δ₁값에 크게 의존함을 알 수 있다. 내침식성의 경우 Fig. 7에서와 같이 시편의 기공률 및 기공크기에 의존하는 경향을 보였으며 기공크기가 비교적 작고 기공율이 가장 낮은 No. 3 시편에서 침식율은 17.4%로 가장 낮은 값을 보였으며 기공율이 가장 크고 기공이 비교적 큰 No. 2 시편에서 가장 높은 침식율인 47.8%를 나타내었으며 각 시편에 대한 통기율도 Table 6과 같은데 이는 N. Naneishi 등이 제안한 상온에서의 Model 실험에 의한 계산식인⁷⁾

$$X^2 = \text{const} \frac{\delta \cos \alpha K}{\mu \cdot \epsilon} \cdot t$$

(여기서 X는 침윤길이, δ는 표면장력, K는 통기율, t는 시간, μ는 slag 점성, ε는 기공률, α는 접촉각)

와 정반대의 결과를 나타내는데 이는 고온으로 될수록

cosα값에 의한 항이 중요하게 되어 기공경이 클수록 침윤성이 커지기 때문에 사료되고 상대적으로 접촉면적의 증가에 기인한 것으로 사료된다 전자현미경을 이용하여 시편 No.2에 대하여 침윤된 미세구조를 관찰한 결과 Fig. 8에서와 같이 slag의 침윤은 전체적으로 균일하게 되어 있으며 침윤층의 EPMA에 의한 분석결과 slag 성분중의 CaO, SiO₂가 현저히 많아짐을 알 수 있고 비 침윤층의 경우는 CaO, SiO₂ 침윤을 거의 이루어져 있지 않음을 알 수 있다. 침식층의 광물조성은 Fig. 9에서와 같으며 반응후에 slag 중 CaO가 CaO·Al₂O₃의 광물이 형성되어 있음을 알 수 있다. 또한 시편표면은 slag와 반응하여 치밀화되어 있으나 내부는 본래 구조를 보이고 있으며 조직사진중 치밀화된 부분을 EPMA로 미분석한 결과 slag이 심하게 침윤된 표면인 point A에서는 slag 성분중의 CaO와 Al₂O₃가 많이 분포되어 있으나 내부는 point B에서처럼 CaO와 SiO₂ 침윤이 거의 이루어져 있지 않음을 알 수 있다.

침윤 거동은 시편 절단후 외관상으로 보아도 기공경이 큰 것일수록 전체적으로 넓게 침윤되어 있으나 기공경이 적을수록 Fig. 10에서와 같이 그 폭은 좁게 분포되고 있음을 알 수 있다. 따라서 slag에 의한 침식이 모세관 현상에 의해 주로 발생되지만 schwiete 등은 다공질 고체가 모세된 액상을 흡수하는 이론적인 Hagen-poiseulle 법칙으로부터 CaO-Al₂O₃-SiO₂계 slag에 대해서 MgO계 내화재에의 액상 흡수량은 기공률에 비례하고 시간 평방근에 비례하는 식인

$$V_i = A \sqrt{\frac{1}{4} P^2 r^2} \cdot \sqrt{\frac{\gamma \cos \theta}{\eta}} \cdot \sqrt{t}$$

Table 6. Permeability of Specimens

Permeability		Specimen				
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
Permeability (n·perm 10 ⁻⁹)	1000 mbar	0.18	0.21	0.37	0.24	1.31
	1300 mbar	0.23	0.43	0.71	0.35	1.55

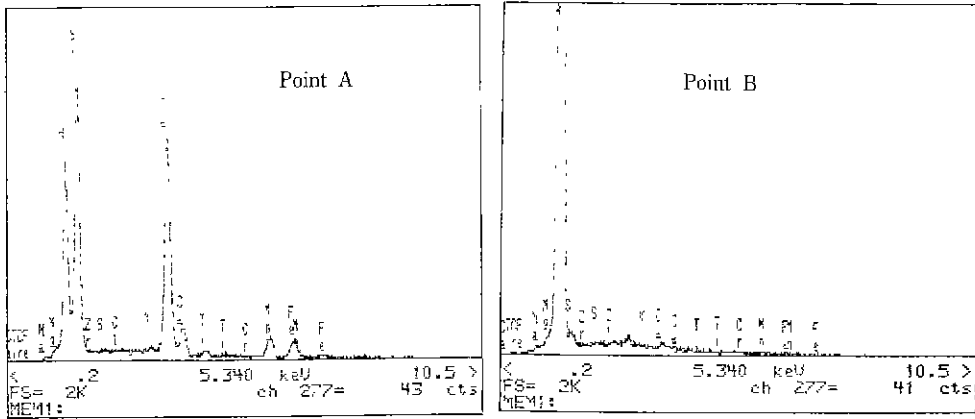
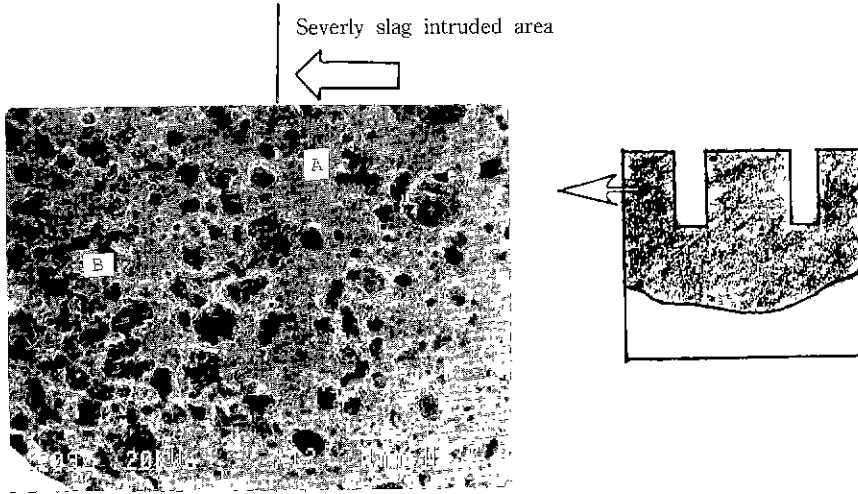


Fig. 8. Microstructure and point analysis of sample No.2 after slag corrosion test.

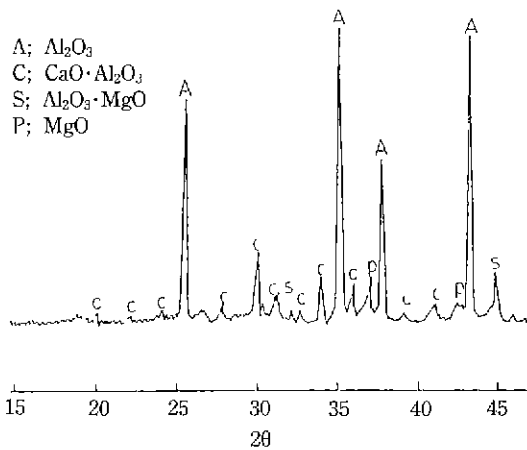


Fig. 9. XRD patterns after slag corrosion test at 1670 °C.

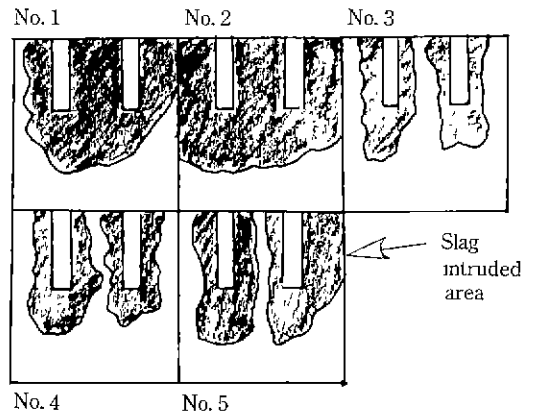


Fig. 10. Slag intruded area after corrosion test.

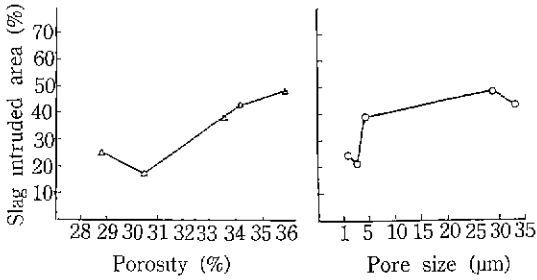


Fig. 11. Relation between slag intrusion versus porosity, pore size.

(여기서 V_t 는 시간 t 에서의 흡수액상량, A 는 재료와의 접촉단면적, P 는 기공율, r 은 세공반경, γ 는 액상과 고상의 표면장력, θ 는 액상과 고상의 표면장력, t 는 접촉시간이다)

에 따른 침식결과를 나타내고 있음을 알 수 있다 따라서 No.5 시편의 경우 각각 상이한 기공경 분포를 갖기 때문에 기공경 분포가 비교적 균일한 타시편에 비해 일정한 경향을 나타내지 않고 그 중간값을 나타내었다.

이것은 Fig. 8에서와 같이 기공경크기와 기공율차에 기인한 것으로 사료되며 기공율의 경우 31% 이상에서는 거의 선형적으로 침식율이 증가되나 30% 이하에서는 Fig. 11에서와 같이 기공율이 증가함에 따라 침식율이 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 N. Nameishi의 제안식에 따라 침식이 진행되나 31% 이상에서는 Schwiete 등이 제안한 식에 의해 침식이 진행됨을 알 수 있다. 따라서 slag 침식이 최소화되는 기공율은 30~31% 전후임을 알 수 있으며 평균기공경 크기도 기공율과 마찬가지로 Fig. 11에서와 같이 5 μm 이상에서는 Schwiete 등이 제안한 식에 의해 침식이 진행되므로 평균기공경 크기는 5 μm 전후가 바람직할 것으로 사료된다

4. 결 론

상기의 실험결과 출발원료의 입경에 의해 다공성 세라믹스의 미세구조 변화에 의한 기공경의 변화가 가능하였고 변화된 미세기공경에 다른 소결특성과 내열충격성, slag에 대한 내침윤성, 기계적 강도 등에 대한 실험 결과는 다음과 같다.

1) 출발원료 입경이 증가할수록 평균기공경 크기는 선형적으로 증가하고 기공율은 출발원료 입도에 의존하기보다는 소성시 합성되는 제 2상인 mullite 광물의 생성에 따른 소결성 저하로 인한 소결성에 주로 의존하였다.

2) 소결특성이 가장 우수한 시편은 No.3으로서 362 kg/cm²의 가장 높은 강도를 보였으며 미분량이 증가할수록 mullite 생성량이 많아져 소결성이 저하되어 강도가 저하되었으며 열간에서의 강도는 냉간과 유사한 경향을 보이거나 냉간에 비해 약 1/10로 강도가 저하되었다.

3) 내열충격성의 경우 모든 시편에 대하여 ΔT 가 700 °C에서 강도가 현저히 감소하였고 No.3 시편이 가장 우수한 내열충격성을 보였는데 이는 다른 시편에 비해서 높은 파괴강도와 낮은 탄성계수에 기인하였기 때문이다.

4) slag에 대한 침식율은 기공율이 31% 전후에서, 기공경이 5 μm 전후에서 가장 적었으며 기공율이 31% 이상과 기공경이 5 μm 이상에서는 Schwiete 등이 제안한 식에 의해 침식이 진행되고 기공율 30% 이하, 기공경 5 μm 이하에서는 N. Nameishi가 제안한 식에 의해 침식이 진행되며 본 실험에서는 시편 No.3이 이 부근의 기공경과 기공율을 보여 가장 우수한 내침식성을 나타내어 가스취입용 내화제로서 우수한 특성이 발현된 것으로 사료된다.

REFERENCES

1. 王寺隆滿, "鐵と鋼," 78, 1625 (1992).
2. 服部信, 山中昭司, "多孔性 Ceramics 開發と應用," CMC出版社, 8 (1984)
3. 加藤能久, "Fine Ceramicsの活用," Taiga出版社, 82 (1986).
4. R.W. Davidge, "Mechanical Behaviour of Ceramics", 107 (1979).
5. C.A. Handwerker, J.E. Blendell, and W.A. Kaysser, "Sintering of Advanced Ceramics," *J. Am. Cer. Soc.*, 664 (1990)
6. 金 換外 7人, "耐火材料工學," 大韓耐火物工業協同組合, 70 (1987)
7. N. Nameishi, A. Inoue, K. Furukawak, "耐火物," 耐火物技術協會, 70 (1970).
8. 近藤連一, "多孔材料性質と利用," 技報堂, 258 (1973).