

고알루미나 세라믹스의 산화 마그네슘 첨가 영향 및 염산액환경에 의한 부식에 관한 연구

김 기 주·윤 상 로·김 동 섭*

전북대학교 공과대학 화학공학과, * 산업기술 정보원

A Study on the Effect of Magnesium Oxide Addition and the Corrosion Behavior of High-Alumina Ceramics in Hydrochloric Acid Solution

Ki-Ju Kim, Sang-Ro Yoon, Dong-Seop Kim*

Dept. of Chemical Engineering, Chonbuk National University

* Korea Institute of Industry & Technology Information

High purity of Al_2O_3 powder was mixed with various amount of MgO as a sintering additive. The mixture was pressed and sintered at $1,650^\circ C$ for 3 hours in electric furnace. Spinel($MgO-Al_2O_3$) as a secondary phase was observed in the matrix in sintered Al_2O_3 body. A lot of micropores which was thought to be formed due to volume expansion at spinel synthesis was observed. The best result of densification was obtained for addition amount of 1 wt% MgO. Also above amount of 1 wt% MgO was observed the increase of micropores. Corrosion behaviors in a acid i. e. 35% HCl solution was studied. The corrosion in the grain boundary and weight loss was increased with increasing of dipping time. A corundum phase was superior phase to spinel phase to corrosion-resistance in HCl solution.

1. 서 론

세라믹스(Ceramics)는 일반적으로 금속재료에 비하여 내열성, 내식성, 내마모성 등이 우수한 금속재료의 대체 재료로서 폭넓게 응용되고 있는 추세이다.^{1,2,3)} 세라믹스중에서 구조용 세라믹스는 내열성, 내식성, 내마모성에 있어 열적, 기계적 성질이 우수한 특징을 가지고 있는 재료로서, 그 대표적인 것으로는 비산화물계의 질화규소(Si_3N_4), 탄화규소(SiC) 등이 있으며, 산화물계에는 알루미나(Al_2O_3), 지르코니아(ZrO_2) 등이 있다.^{1,4)}

이들 세라믹스 중에서 알루미나(Al_2O_3)는 고온

재료, 기계재료, 전기·전자재료, 촉매, 화학·활성재료, 광학재료, 생체·생화학재료 및 복합재료 등 매우 다양한 용도로 쓰이고 있다.⁵⁾

세라믹스는 다결정체로서 결정립(粒), 입계, 입계상(相) 불순물 및 기공 등으로 구성되어 있다. 따라서 세라믹스의 내식성은 존재하는 결정상과 기공, 소결용 첨가물, 불순물 및 입계의 상태 등에 크게 의존한다.^{1,6)}

본 연구의 목적은 지금까지 연구가 이루어져 있는 Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC, Si_3N_4 이외의 복합상에 대한 연구가 이루어져 있지 않은 산화마그네슘(MgO) 첨가에 의해 형성된 제2상인 스피넬(Spinel Mg

Al₂O₄)^{7,8,9)} 생성에 따른 물리적 특성 및 HCl용액 환경에서의 부식성을 밝히고 산성환경용액에 대한 내식성을 향상하는데 있다.

2. 실험

2.1 시료

주원료인 고순도 알루미나(Al₂O₃)는 CAL-160SG (Showa Denkko사 제품, 평균 입경 0.8μm, 순도 Al₂O₃=99.5% 이상, 일본)를 사용했으며, 소결용 첨가물인 산화마그네슘(MgO)은 특급시약(BDH사 제품, 평균입경 8.5μm, 순도 MgO=99.0% 이상, 영국)을 사용하였다. 유기바인더(Organic Binder)로는 Acacia powder(Gum Arabic)[동양화학공업(주), 화학용]를 사용했다.

2.2 시편의 제조

시편의 제조는 고순도 알루미나에 소결용 첨가물로 산화마그네슘을 Table 1과 같이 첨가하였다.

혼련된 시료를 CIP(Cold isostatic press)로 1 ton/cm² 성형압으로 성형을 한 후 전기로에서 1,650℃로^{7,10,11)} 3시간 소성시켰다. 이 때 시편은 40L×20W×10D(mm) 크기의 직육면체로 일정하게 성형했다. 성형된 시편을 전기로에서 소성시키면 산화마그네슘이 첨가된 경우에 고순도 알루미나(Al₂O₃)는 산화마그네슘(MgO)과 반응하여 스피넬상(相)을 형성하게 된다.^{7,8)} 소성된 시편을 전·후면이 균일하도록 연마기(GP-10, Leco사, USA)를 이용하여 240 mesh와 320 mesh의 SiC Paper로 연마한 다음 알코올 내에서 초음파 세척(Branson 2200, Branson사, USA)을 한 후 건조기에서 건조하였다. 본 실험의 공정도는 Fig. 1과 같다.

Table 1. Mixing ratio of alumina(Al₂O₃) with magnesium oxide(wt%)

Comp.	Sample			
	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
Al ₂ O ₃	100	99	97	95
MgO	0	1	3	5

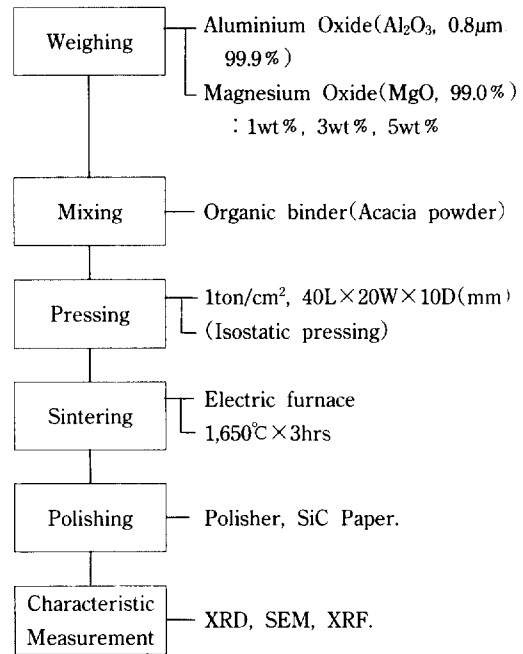


Fig. 1. Flow chart for experimental procedure.

2.3 물성측정

고알루미나에 첨가한 소결용 첨가물인 산화마그네슘의 혼련상태를 파악하기 위하여 XRF(X-ray Fluorescence spectrometer, Rigaku-3070, 5B-92 u, Japan)를 이용하였다. 또한 시편의 물리적 특성을 파악하기 위하여 KS L 3114(내화벽돌의 결보기 기공률, 흡수율 및 비중 측정방법)과 KS L 3110(내화벽돌의 쥐임강도 시험방법) 및 KS L 3117(내화벽돌의 잔존선 팽창 수축률(%) 시험방법) 등을 이용하였다. 시편의 결정상을 확인하기 위하여 X선 회절분석장치(X-ray Diffractometer, Rigaku, D/MAX III A TYPE, Japan)를 이용하였다. 분석 조건은 Cu-Kα, Ni-filter, 30kv, 10mA 및 주사속도 2°/min로 하였다. 또한 시편의 미세구조는 SEM(Jeol JSM-840A, Japan)을 이용하였다.

2.4 부식성 실험^{2, 4, 12, 13, 14)}

2.4.1 부식실험

온도조절이 가능한 항온조(삼화공사, 온도조절 범위 : 30~120°C)에 준비된 시편을 35%의 HCl용액이 담긴 비이커(Pyrex, 1000cc)에 넣고, 온도를 80°C로 유지시켜 100hrs, 15days 및 30days 동안 각각 침지시켜서 부식 실험을 실시하였다.

2.4.2 부식 상태 관찰

부식상태를 관찰하기 위하여 부식액에 침지된 시편을 내부에 존재하는 HCl용액과, 부착수, 부식된 세라믹스가 충분히 제거되도록 하기 위해 초음파 세척하여 1,000°C에서 하소시킨 다음 X선 회절분석(XRD)과 전자현미경(SEM)을 이용하여 미세구조 관찰을 하였으며, 또한 부식정도를 파악하기 위하여 무게 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 혼련상태

고알루미나에 첨가한 소결용 첨가물인 산화마그네슘의 혼련 상태를 파악하기 위해 XRF장치를 이용하여 화학 분석한 결과는 Table 2와 같으며 혼련상태가 양호함을 알 수 있었다.

3.2 물성 특성

스피넬상(相) 생성에 따른 겔보기 기공률(%), 흡수율(%), 부피비중, 겔보기 비중, 꺾임강도(kg/cm²) 및 잔존선 팽창수축률(%) 등의 물리적 특성은 Fig. 2와 같다.

Fig. 2에서 고순도 알루미나(Al₂O₃)에 첨가하는

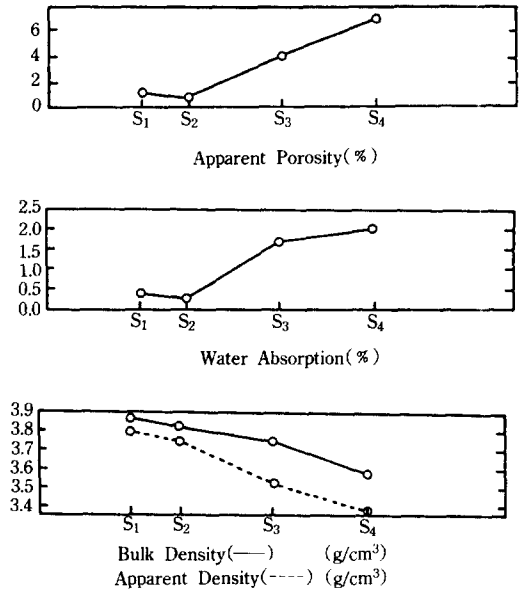


Fig. 1. Physical properties of high-alumina ceramics with MgO addition.

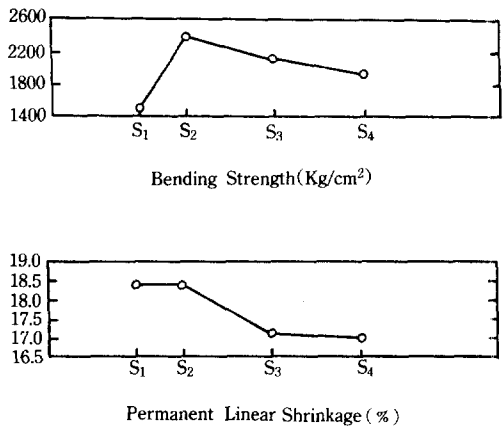


Fig. 2. Physical properties of high-alumina ceramics with MgO addition.

Table 2. Chemical composition of high-alumina ceramics with magnesium oxides(MgO wt%)

Sample	Comp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Total
S ₁ (Al ₂ O ₃)		0.12	99.65	0.06	0.06	0.06	—	99.95
S ₂ (MgO 1wt %)		0.21	98.54	0.08	0.07	0.98	—	99.88
S ₃ (MgO 3wt %)		0.26	96.52	0.07	0.07	2.94	—	99.86
S ₄ (MgO 5wt %)		0.08	94.44	0.06	0.07	5.10	—	99.75

산화마그네슘(MgO)양이 증가할수록 겔보기 기공률(%)과 흡수율(%)이 증가하는 경향을 보였으며, 반면에 부피비중(겔보기 비중 포함), 꺾임강도 및 잔존성 팽창수축률(%) 등은 산화마그네슘 첨가량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타냈다. 이것은 첨가한 산화마그네슘이 알루미나와 반응하여 스피넬상이 생성되면서 격자팽창이 일어났기 때문으로 사료된다.⁹⁾ 결정립이 미립이 될수록 Hall-petch식 $\sigma_0 = \sigma_1 + k'D^{-1/2}$ 에 의해 강도가 증가되는데 본 연구에서도 같은 경향을 보였으며 스피넬 형성시 발생된 미세기공으로 인한 부식은 오히려 조장되었다.

3.3 결정상 분석

스피넬상에 대한 X선 회절분석 결과는 Fig. 3과 같다. 즉 산화마그네슘이 첨가되지 않는 상(S₁)에

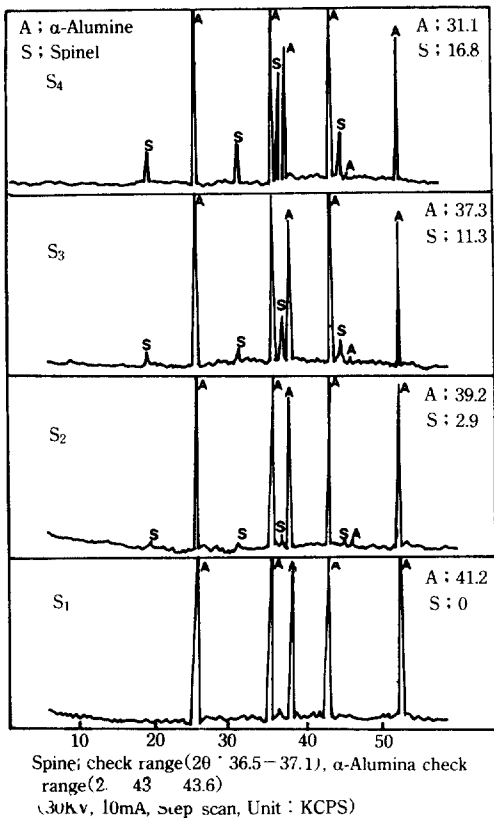
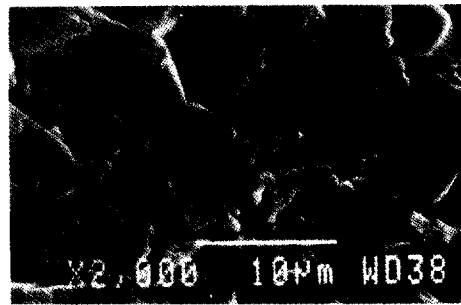
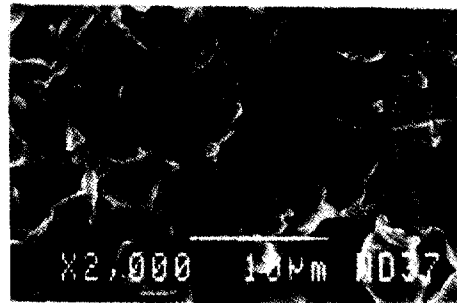


Fig. 3. XRD pattern of high-alumina ceramics with magnesium oxide(MgO) addition.



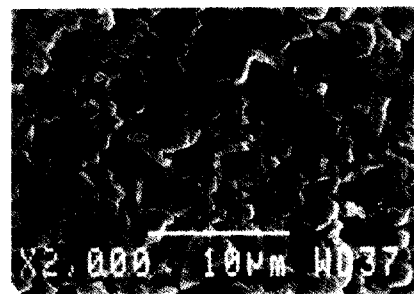
S₁



S₂



S₃



S₄

Fig. 4. SEM photographs of high-alumina ceramics with magnesium oxide(MgO) addition.

서는 α -알루미나의 單相만의 피크를 확인할 수 있으나 산화마그네슘 첨가량이 증가될수록 스피넬상 ($MgAl_2O_4$)의 피크가 나타나고 그 생성량도 증가함을 알 수 있다.

3.4 미세구조 관찰

고알루미나 세라믹스는 입자성장을 억제하기 위하여 보통 산화마그네슘을 첨가하게 된다. ^{7, 11, 15)}

산화마그네슘은 알루미나 입자 사이에서 스피넬상의 얇은 막을 형성하게 된다. ⁷⁾

Fig. 4의 S_1 , S_2 , S_3 및 S_4 를 고찰하여 보면 산화마그네슘이 첨가되지 않은 S_1 은 α -알루미나 單相으로 입자의 크기가 거의 같고 각각 입자에는 기공이

보인다.

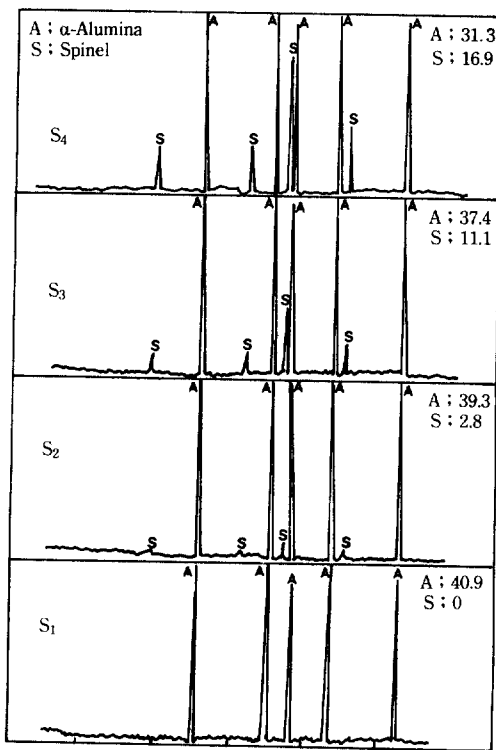
그러나 산화마그네슘이 첨가되면 입자의 크기가 작은 스피넬상이 형성되기 시작하고 이들 작은 입자에도 기공이 각각 존재함을 알 수 있다.

산화마그네슘 첨가량의 증가는 스피넬상 증가를 나타내는데 S_4 의 경우 스피넬상의 증가로 기공량도 미세구조 관찰로부터 최대로 증가함을 알 수 있다. 이 현상은 이미 Fig. 3에서 검토한 스피넬상 피크의 최대 증가와 일치한다.

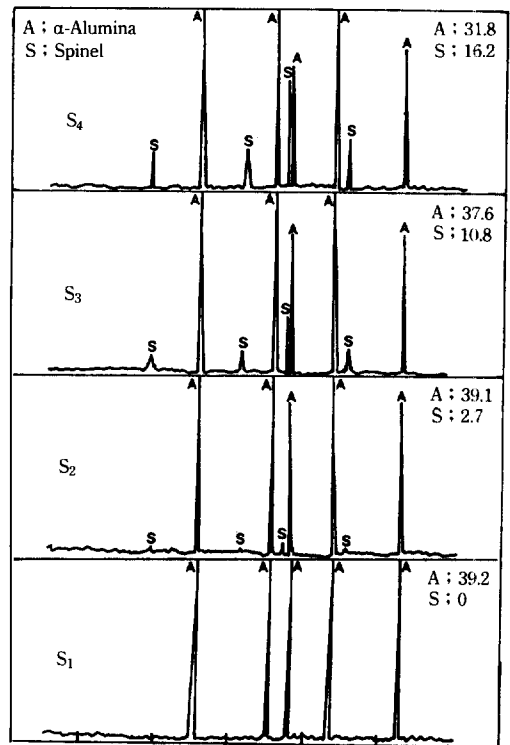
3.5 부식성 고찰

3.5.1 결정상 비교

부식실험을 한 후의 X선 회절분석 결과는 Fig.



Spinel check range(2θ : 36.5-37.1), α -Alumina check range(2θ : 43.0-43.6)
(30KV, 10mA, Step scan, Unit: KCPS)



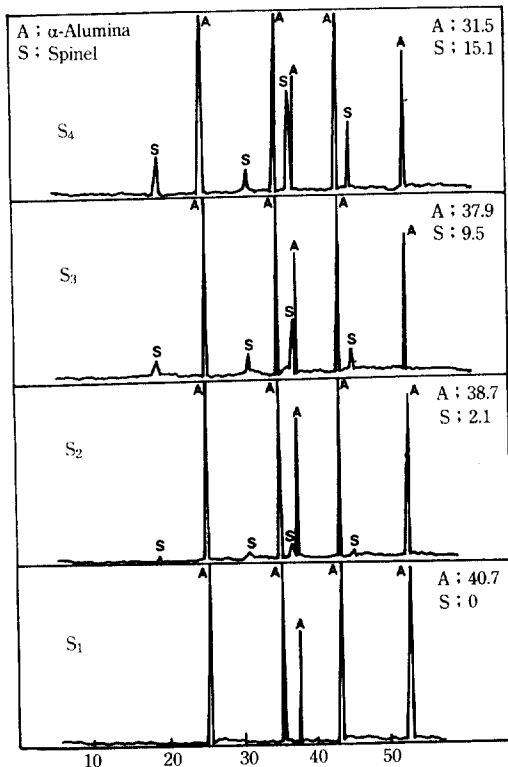
Spinel check range(2θ : 36.5-37.1), α -Alumina check range(2θ : 43.0-43.6)
(30KV, 10mA, Step scan, Unit: KCPS)

Fig. 5. XRD pattern of high-alumina ceramics with magnesium oxide(MgO) addition after corrosion test(100hrs).

Fig. 6. XRD pattern of high-alumina ceramics with magnesium oxide(MgO) addition after corrosion test(15days).

5~7과 같다. 산화마그네슘의 첨가량 증가에 따른 스피넬상의 변화를 나타낸 그림 Fig. 3과 비교하여 보면 Fig. 5~7에서는 대체적으로 α -알루미나상의 피크나 스피넬상의 피크의 크기가 감소하였다. 특히 α -알루미나상의 피크에 비해 스피넬상의 피크의 감소가 크다. 이와 같은 현상은 산화마그네슘의 첨가량이 증가할 수록 또 부식시간이 길수록 뚜렷하다.

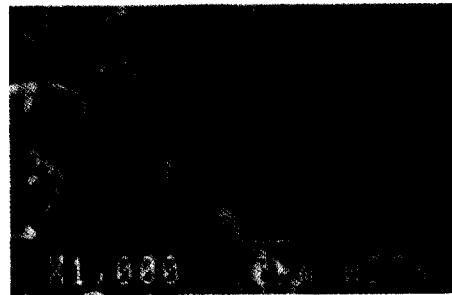
또한 단상인 S₁의 α -알루미나 상의 피크감소는 아주 작는데 이는 α -알루미나상의 부식은 작다는 것을 뜻한다. 이와 같은 결과로부터 스피넬상이 α -알루미나상보다 우선적으로 부식이 된다는 것을 알 수 있고, 스피넬상 생성량 증가에 의한 다공성의 증가로 스피넬의 부식이 촉진된다는 것을 알 수 있다.



Spinel check range(2 θ : 36.5-37.1), α -Alumina check range(2 θ : 43.0-43.6)
(30KV, 10mA, Step scan, Unit : KCPS)



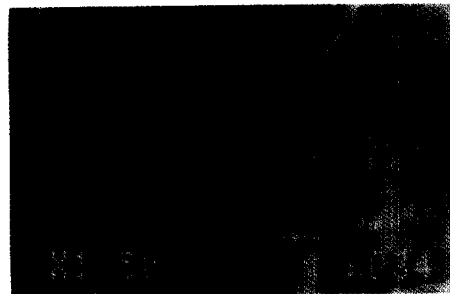
S₁



S₂



S₃



S₄

Fig. 7. XRD pattern of high-alumina ceramics with magnesium oxide(MgO) addition after corrosion test(30days).

Fig. 8. SEM photographs of high-alumina ceramics with magnesium oxide(MgO) addition after corrosion test(100hrs).

3.5.2 미세구조 구조

스피넬상(相) 조직내에서 부식상태를 주사형 전자현미경으로 관찰하여 Fig. 8~10에 나타냈다. 3 wt%의 마그네슘이 첨가된 부식전의 스피넬상(Fig. 4의 S₃)과 30일 동안 부식후의 스피넬상(Fig. 10의 S₃)를 살펴보면 부식이 입계에서 진행됨을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 9에서는 산화마그네슘의 첨가량이 증가할수록 입계부식이 활발하고 기공이 많은 부분에서 부식이 우선적으로 일어남을 알 수 있다.

한편 Fig. 8의 S₂와 Fig. 10의 S₂는 부식시간이 증가하면 부식의 크기도 증가하는 것을 나타낸다.

3.5.3 무게변화

시편의 부식정도를 파악하기 위하여 무게변화(mg/cm²)를 측정하였는데 결과는 Fig. 11과 같다. 대체적으로 산화마그네슘의 첨가량이 증가되면 부식으로 인한 시편의 무게 감량의 크기가 증가하고 또한 부식시간이 길수록 크다.

한편 산화마그네슘이 첨가되지 않은 시편의 부식은 미소함을 알 수 있는데 이는 α -알루미나상의 부식이 거의 무시됨을 의미한 것으로서 Fig. 5~7의 S₁상의 피크의 높이차가 없이 거의 일치함을 보였다.

따라서 스피넬상의 부식이 시편의 무게 감량을 지배한다고 할 수 있다. 그런데 부식시간이 100시간인 경우에는 α -알루미나 단상이 1wt%의 스피넬상보다 부식 감량이 크다. 이는 Fig. 2의 겉보기 기공률 및 흡수율(%) 등이 α -알루미나 단상보다 1wt% 스피넬상이 작는데 기인한 것으로 생각되며 이 현상은 Fig. 11의 S₁과 S₂에 나타난 그림에서도 알 수 있다. 그러나 대부분의 시편에서 부식시간 증가에 따른 무게감량이 증가되었으며 S₁의 경우 100hr에서 이상적으로 증가되었는데 이것은 본 연구에서는 규명이 곤란하였고 향후 좀더 깊은 연구가 요망되어진다.

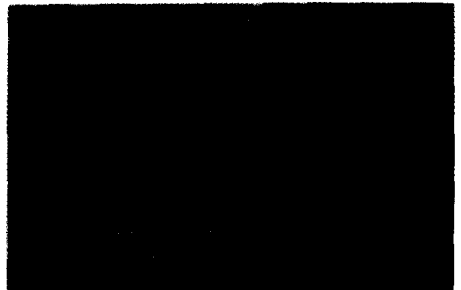
S₁S₂S₃S₄

Fig. 9. SEM photographs of high-alumina ceramics with magnesium oxide(MgO) addition after corrosion test(15days).

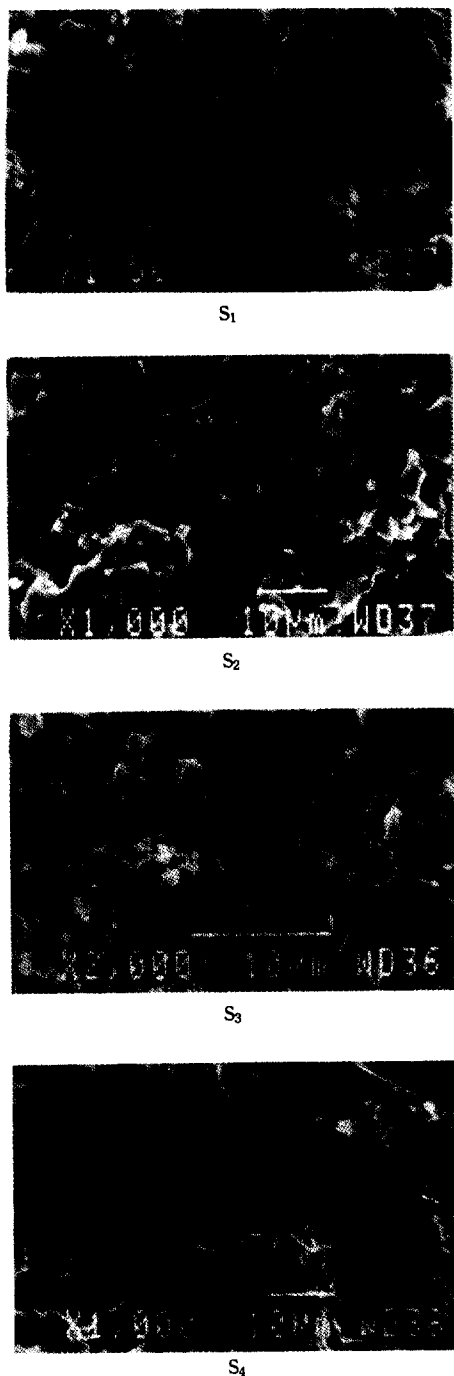


Fig. 10. SEM photographs of high-alumina ceramics with magnesium oxide(MgO) addition after corrosion test(30days).

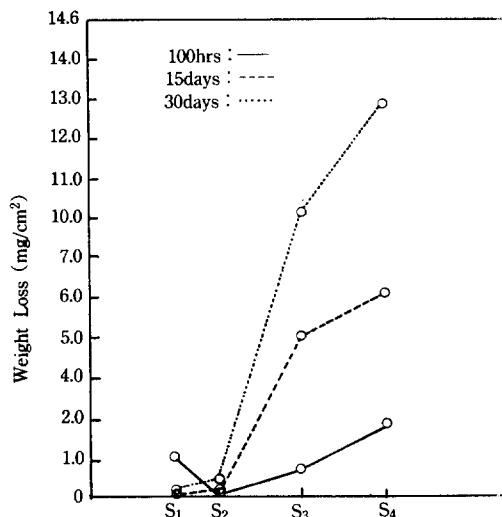


Fig. 11. Weight change of high-alumina ceramics with magnesium oxide(MgO) addition after corrosion test(mg/cm²).

4. 결 론

고알루미나질 세라믹스에 산화마그네슘 첨가로 인하여 형성된 스피넬상의 특성과 산성환경에서의 이의 부식거동을 연구한 결과는 다음과 같다.

1. 스피넬상은 고알루미나질 세라믹스의 소결체의 미세구조에 직접적인 영향을 미쳐 결정립을 작게 하고 기공량을 증가시켰다.

2. 기공량이 많은 스피넬 조성은 대체적으로 부식시간이 증가함에 따라 부식도 증가되고 부식은 우선적으로 스피넬상의 입계에서 일어남이 X선 회절분석과 미세구조 관찰 결과 확인되었으며 부식이 진행될수록 무게 감소가 증가되었다.

3. 스피넬상은 산화마그네슘의 첨가량이 1wt%인 S₂경우 조직의 치밀화가 가장 우수하여 부식시간 100hr에서 가장 우수한 내식성을 보이나 부식시간이 증가할수록 형성된 스피넬의 부식이 증가되어 S₁에 비하여 내식성이 떨어졌으며 그 이상의 첨가시는 많은 기공이 생성되었으며 기공량 증가와 더불어 부식이 증가되었다.

참 고 문 헌

1. 米屋勝利, 西田勝利: “セラミックスの耐食性について”, Boshoku Gijutsu 35, p. 646-55 (1986).
2. 吉村昌弘: “ファインセラミックスの腐食と劣化”, 金屬, 62[2], p. 52-9 (1992).
3. 佐久 間, 岡田一樹: “耐熱性サイアロンセミクス”, 金屬 62[8], p. 27-32 (1992).
4. 岡田 明, 飯尾 聰, 淺野 鐵夫, 小椋 彰, 高橋秀雄, 吉村昌弘: “窒化ケイ素セラミックスの溶液腐食試験(第1報)－試験方法と腐食液の種類の影響－”, 日本セラミックス協會學術論文誌, 99[12], p. 1260-4(1991).
5. ファインセラミックス事典編集委員會: “ファインセラミックス事典”, p. 2-49, 63, 技報堂出版, 東京 (1987).
6. 高坂祥二: “窒化物系セラミックス”, 金屬 63[1], p. 49-54 (1993).
7. 井關孝善譯: “セラミックスの耐食性ハンドブック”, p. 18, 共立出版, 東京 (1985).
8. 吉本文平: “耐火物工學”, p. 289,399,451, 技報堂出版, 東京 (1974).
9. 日本セラミックス協會編: “セラミック工學ハンドブック”, p. 873,2013, 技報堂出版, 東京 (1989).
10. W. Genthe and H. Hausder: “Corrosion of Alumina in Acid” Euro-Ceramics Vol. 3, p. 436-7, Elseviers Science Publishers Ltd., London (1989).
11. Eugene Ryshkewitch and D. W. Recherson: “Oxide Ceramics”, 2nd ed., p. 197, 200, 474, General Ceramics, Inc. New Jersey. USA (1985).
12. 日本ファインセラミックス協會: “ファインセラミックスの標準化に関する調査研究報告書”, p. 112, 東京(1989).
13. 岡田 明, 飯尾 聰, 淺野 鐵夫, 吉村昌弘: “窒化ケイ素セラミックスの溶液腐食試験(第3報)－煮沸硫酸中における重量減少と曲げ強さ－”, 同上 100[1], p. 80-3 (1992).
14. 飯尾 聰, 強田 明, 淺野 鐵夫, 吉村昌弘: “窒化ケイ素セラミックスの溶液腐食試験(第3報)－加熱硫酸中における腐食挙動と腐食層の組織－”, 同上 100[7], p. 965-7 (1992).
15. 高機能性無機材料研究推進協議會: “高機能性無機材料の先端的技術開發の現状と將來”, p. 148, (財)日本産業技術振興協會, 東京 (1986).