

고알루미나 세라믹스의 염기도 변화에 따른 고온 부식 연구

김 기 주 · 윤 상 로*
전북대학교 공과대학 화학공학부

Study of High Temperature Corrosion with the Change of Basicity on High Alumina Ceramics

Ki-Ju Kim, Sang-Ro Yoon*
Department of Chemical Engineering, Chonbuk National
University, Chonju 561-756, Korea

With the addition of titanium oxide(TiO_2), the corrosion phenomenon under high temperature of $1500^\circ C$ for 2 hrs in high alumina ceramics was investigated. The TiO_2 added specimen shows high corrosion rate during corrosion test. The corrosion in this system is supposed to arise from the formation of AT($Al_2O_3-TiO_2$). AT is well known for low expansion characteristic in crystal phase, but has microcrack phenomenon which is caused by the dissolution of AT in high temperature condition. Furthermore, it was also observed that the higher slag basicity, the higher corrosion rate. As results, the microstructural densification in TiO_2 added specimen was not found, but it was observed in alumina specimen without TiO_2 after corrosion test.

Keywords : High alumina ceramics, Slag corrosion, Basicity, TiO_2 addition.

1. 서 론

고알루미나 세라믹스(High alumina ceramics)의 화학적 성분은 그 성질을 특징짓게 되는 주(主) 성분 외에 원재료에 수반되는 불순물과 인위적으로 배합하는 첨가 성분으로 나눌 수가 있다. 첨가 성분은 소성시 소결 효과를 높일 목적으로 첨가되고 있다.¹⁾

고알루미나 세라믹스의 소결성은 고알루미나의 순도와 불순물의 종류, 입자의 크기, 성형압, 첨가제 및 소성 온도등에 의해 좌우된다. 첨가제로서 Fe_2O_3 , MnO_2 , CuO 및 TiO_2 등은 소결 온도를 저하시키는

것으로 알려져 있다. 이러한 성질의 고알루미나 세라믹스는 유리 용해로, 금속용융로, 가열로 및 회전로의 고온부 등에 사용되고 있다.^{2,3)}

고알루미나 세라믹스를 직접 용융 슬래그(slag) 및 용융 금속 등과 접해 있는 상태에서 사용하는 경우에는, 고알루미나 세라믹스와 용융물과의 직접적인 반응이 일어나 부식되어진다. 이런 경우의 부식은 고알루미나 세라믹스의 표면에 직접 용융물이 접촉 되어 진행되는 것과, 용융물이 고알루미나 세라믹스에 침투한 후에 여러 메카니즘(mechanism)으로 진행되는 것으로 구분 할 수 있다.⁴⁾

본 연구에서는 고알루미나 세라믹스에 첨가제인

산화 티타늄(TiO_2)의 양을 변화시켜 첨가하고, 또한 염기도를 다르게 조정된 슬래그(slag)를 이용하여 부식 실험을 실시하여 고온에서의 염기도 변화에 따른 부식 특성을 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시 편

주원료인 고순도 알루미늄(Al_2O_3)은 일본 쇼와 덴코(Showa Denko)사 제품(순도 99.5% 이상)으로 하고, 실 제품에서 제품 제조시 이용되는 입도 구성은 30-40 wt. %의 골재와 25-40 wt. %의 분말 및 10-30 wt. % 미세 분말을 사용하였으며, 첨가제인 산화 티타늄(TiO_2)은 일본 약리 화학공업(Yakuri Pure Chemical) 제품(순도 99% 이상, 입경 $0.7\mu m$)으로 0.0-10 wt. %의 범위내에서 첨가량을 변화시켰다. 여기에 바인더(binder)로 유기 바인더를 사용하여 각각 충분히 혼련한 후 300 ton의 성형기를 사용해 $230 \times 114 \times 65 mm$ 크기로 성형하였다.

건조로에서 24시간 이상 건조시킨 후에 터널 킬른(Tunnel kiln)에서 $1180^\circ C$ 로 소성하여 공냉시킨 다음, 각종 실험을 위한 시편으로 사용하였다. 각 시편의 구분 기호로는 산화 티타늄(TiO_2) 첨가량(0.0, 2.0, 4.0, 7.0, 10 wt. %)에 따라 SHA-①, ②, ③, ④, ⑤로 표시하였다.

2.2. 부식 실험

2.2.1. 도가니 상태 관찰

고알루미나 세라믹스의 내(耐)부식성을 판단할 수 있는 방법의 하나인 KSL 3130(내화벽돌의 도가니법에 의한 슬래그 부식 실험) 방법으로 실시하였다.^{1,5)}

실험에 사용한 도가니는 $70 \times 70 \times 65 mm$ 의 입방체에 지름 30mm, 깊이 35mm되는 구멍을 $70 \times 70 mm$ 면의 중앙에 내고, 그 속에 국내 A사의 제강 슬래그(slag)에 CaO 성분을 첨가하여 염기도 1.5, 2.5, 4.0 등으로 조절된 것을 상부 면까지 채웠다.

전기로에서 가열해 $1500^\circ C$ 에서 2시간을 유지한 후 자연 냉각시켰다. 이 도가니를 반으로 절단해 시료의 연화(軟化), 변형 및 발포의 유무, 침윤 상태,

부식면(腐蝕面) 상태 및 평활도 등을 관찰하였다.

화학성분 관찰하기 위하여 절단한 도가니의 부식 시편에서 시료를 채취하여 형광 X선 분석 장치(XRF, Rigaku - 3070E, 5B - 92U)를 이용하여 화학성분 변화를 관찰하였다.

결정상 관찰은 도가니의 부식 시편 부위를 채취하여 X선 회절 분석 장치(XRD, Rigaku D/MAX IIIA type, Japan)를 이용하여 결정상의 변화를 관찰하였다.

미세조직을 관찰하기 위하여 부식 시편 부위의 시료를 채취하여 주사형 전자 현미경(SEM, JSM - 840A, Japan, EDX, UK)을 이용하여 미세 조직의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 도가니 부식 상태 관찰

고알루미나 세라믹스는 주로 고온에서 사용되고, 고온에서 각종 액상 및 기상에 접촉되기 때문에, 액상 및 기상 부식에 여러 변화를 일으키는 반응이 일어나게 된다. 이러한 용융물이 고알루미나 세라믹스에 침투되어 일어나는 부식 기구는 매우 복잡하다.⁴⁾

도가니 부식 실험에 사용할 시편은 2.1(시편)에서 준비된 것을 이용하였다. 각 시편의 부식 실험전의 화학 성분은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of high alumina ceramics with additive TiO_2 (wt. %)

Specimen No. Composition	SHA - ①	SHA - ②	SHA - ③	SHA - ④	SHA - ⑤
SiO_2	3.01	4.01	3.88	4.31	5.63
Al_2O_3	95.17	92.64	90.84	87.79	82.61
Fe_2O_3	0.11	0.09	0.11	0.10	0.09
CaO	0.03	0.03	0.03	0.04	0.08
MgO	0.15	0.16	0.16	0.16	0.22
Na_2O	0.29	0.25	0.23	0.27	0.33
K_2O	0.06	0.06	0.06	0.07	0.09
TiO_2	0.17	1.79	3.54	6.23	9.25
P_2O_6	0.99	0.95	1.13	1.68	1.68

Table 1에서 SHA-②는 TiO₂를 2.00 wt. %를 첨가했는데, 형광 X선 분석 장치(XRF)를 이용한 실험결과는 1.79 wt. %, SHA-③은 4.00 wt. %를 첨가하여 3.54 wt. %, SHA-④는 7.00 wt. %를 첨가하여 6.23 wt. %, SHA-⑤는 10.00 wt. %를 첨가하여 9.25 wt. % 등이 되었다. SHA-①은 TiO₂를 첨가하지 않은 시편의 실험 결과이다.

본 연구 실험에서 고알루미나 세라믹스의 시편에 염기도를 1.5, 2.5, 4.0으로 조정한 슬래그(slag)를 이용해 도가니 부식 실험을 실시하였다. 각각의 염기도별 슬래그(slag)는 국내 A사 슬래그(slag)를 기준으로, 여기에 CaO 성분을 각각 첨가해 염기도 1.5, 2.5 및 4.0의 슬래그(slag)를 제조하여 사용하였다.

3.1.1. 염기도 1.5인 slag의 경우

준비된 시편에 염기도 1.5인 slag를 넣고 실험을 실시하였다. 본 실험에 사용한 slag 성분은 Table 2와 같다.

Table 2. Chemical compositions of basicity 1.5 slag

(wt. %)										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	
32.83	8.95	0.06	49.36	7.21	0.01	0.01	0.17	0.81	0.29	

Table 2 성분의 슬래그(slag)를 첨가하여 부식 실험을 실시한 후에, 부식 상태를 관찰하기 위하여 시편을 절단한 후의 상태는 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에 나타난 결과로부터 시편 절단면에 있어서 슬래그(slag)에 의한 도가니의 침윤 면적을 측정된 결과는, SHA-① 시편은 19.5 %, SHA-② 시편은 29.5 %, SHA-③ 시편은 44.2 %, SHA-④ 시편은 27.5 %, SHA-⑤ 시편은 30.2 % 등을 나타내

고, 각 시편의 침윤 상태와 부식면(腐蝕面)의 상태를 비교한 결과, TiO₂를 첨가하지 않은 SHA-① 시편이 내식성이 가장 양호한 것을 알 수 있다. TiO₂를 첨가한 것 중에서는 SHA-④ 시편이 양호한 결과를 나타냈다. 이와같은 결과로부터 TiO₂ 무첨가 시편이 첨가한 다른 시편에 비해 양호하게 나타난 것은, Fig. 4의 XRD 결과로부터 corundum(Al₂O₃)이 AT(Al₂O₃·TiO₂ 화합물, 이하 AT라 함)보다 고온에서 부피 변화가 적고, slag에 대하여 더 안정하기 때문으로 생각된다.

3.1.2. 염기도 2.5인 slag의 경우.

준비된 시편에 염기도 2.5인 국내 A사의 슬래그(slag)를 넣고 실험을 실시하였다.

본 실험에 사용한 slag 성분은 Table 3과 같다.

Table 3. Chemical composition of basicity 2.5 slag

(wt. %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO
24.08	3.45	1.15	60.87	9.33	0.09	0.03	0.20	0.63	0.14

Table 3 성분의 slag를 첨가해 부식 실험을 실시한 후에 부식 상태를 관찰하기 위하여 시편을 절단한 후의 상태는 Fig. 2와 같다.

Fig. 2에 나타난 결과로부터, 시편 절단면에 있어서 slag에 의한 도가니의 침윤 면적을 측정된 결과는 SHA-① 시편은 9.5 %, SHA-② 시편은 10.8 %, SHA-③ 시편은 15.7 %, SHA-④ 시편은 12.8 %, SHA-⑤ 시편은 10.5 % 등이었고, 각시편의 침윤 상태와 부식면(腐蝕面)의 상태를 비교한 결과로부터 TiO₂를 첨가하지 않은 SHA-① 시편이 내식성이 가장 양호함을 알 수 있다. TiO₂를 첨가한 시편 중에서는 SHA-⑤ 시편이 양호한 결과를 나타



Fig. 1. Corrosion test results of specimen at basicity 1.5

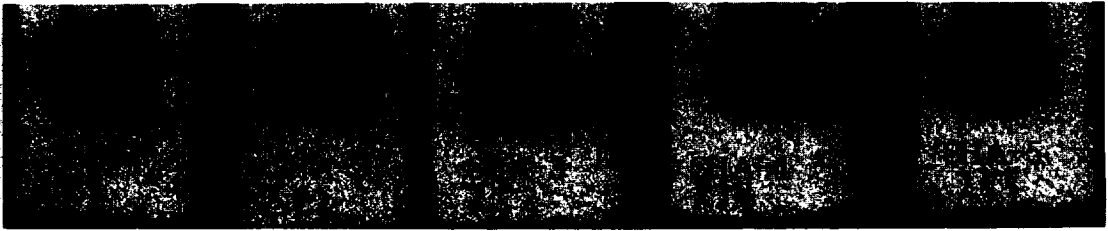


Fig. 2. Corrosion test results of specimen at basicity 2.5.

났다. 이것은 Al_2O_3 (corundum)이 AT보다 고온에서 수축이 적고, AT의 해리에 의한 미세 균열이 slag 내식성에 영향을 미친 것으로 생각된다.

3.1.3. 열기도 4.0인 slag의 경우.

준비된 시편에 열기도 4.0인 국내 A사의 슬래그(slag)를 넣고 실험을 실시하였다.

본 실험에서 사용한 slag 성분은 Table 4와 같다.

Table 4. Chemical composition of basicity 4.0 slag

(wt. %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	MnO
17.76	2.69	0.78	71.15	6.87	0.01	0.14	0.45	0.10

또한 부식 상태를 관찰하기 위하여 시편을 절단 후의 상태는 Fig. 3과 같다.

Fig. 3에 나타낸 결과로부터, 시편 절단면에 있어서 slag에 의한 도가니의 침윤 면적을 측정 한 결과는 SHA-① 시편은 6.40%, SHA-② 시편은 14.00%, SHA-③ 시편은 11.20%, SHA-④ 시편은 9.13%, SHA-⑤ 시편은 8.67% 등이었고, 각 시편의 침윤 상태와 부식면(腐蝕面)의 상태를 비교한 결과로부터, TiO₂를 첨가하지 않은 SHA-① 시편이 내식성이 가장 양호한 결과를 나타냈다. TiO₂

를 첨가한 시편 중에서는 SHA-⑤ 시편이 비교적 양호한 결과를 나타냈다.

위와같은 실험 결과로부터, 고온에서의 내식성은 TiO₂를 첨가하지 않은 SHA-① 시편이 비교적 TiO₂를 첨가한 시편보다 양호한 결과를 나타낸 것은 AT 결정상의 상이한 결정축에 따라 서로 다른 열팽창 계수로 인해 야기되는 재료의 내부의 응력에 의한 미세 균열의 발생이 내식성에 영향을 미친 것으로 생각 된다.

3.2. 화학 성분 관찰

3.2.1. 열기도 1.5인 경우

부식 실험한후 침윤된 부분의 부식층을 채취하여 성분 분석한 결과를 Table 5에 나타냈다.

Table 5로부터 화학 성분의 변화를 관찰해 보면, Table 1에 나타나 있는 화학 성분에 비해 SiO₂ 성분은 약간 증가하였으나, Al₂O₃은 감소되었다. 또한 CaO 성분은 첨가된 slag 성분으로 인하여 증가폭이 큰 변화를 보였으며, 이외에 Cr₂O₃와 MnO 성분이 관찰 되었으며, 첨가한 TiO₂ 성분은 약간 감소하였다. Al₂O₃와 TiO₂ 성분의 감소는 slag에 의한 시편의 부식 때문으로 판단된다.

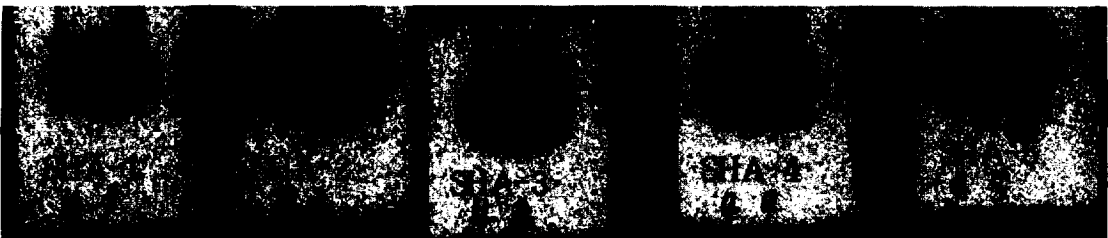


Fig. 3. Corrosion test results of specimens at basicity 4.0.

Table 5. Chemical compositions of specimens at basicity 1.5 (wt. %)

Specimen No. / Composition	SHA -①	SHA -②	SHA -③	SHA -④	SHA -⑤
SiO ₂	5.19	4.72	5.82	5.42	6.04
Al ₂ O ₃	87.64	89.60	85.18	84.18	78.60
Fe ₂ O ₃	0.86	0.54	0.76	0.38	0.77
CaO	3.94	2.83	3.10	1.47	3.72
MgO	0.41	0.28	0.31	0.17	0.37
Na ₂ O	0.20	0.14	0.15	0.23	0.11
K ₂ O	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02
TiO ₂	0.12	1.05	3.27	6.89	8.29
P ₂ O ₅	0.63	0.42	0.72	1.05	1.18
Cr ₂ O ₃	0.59	0.26	0.45	0.10	0.62
MnO	0.37	0.13	0.18	0.02	0.25

3.2.2. 염기도 2.5인 경우

부식 실험후에 부식층에서 시료를 채취하여 성분 분석한 결과를 Table 6에 나타냈다.

Table 6. Chemical compositions of specimens at basicity 2.5 (wt. %)

Specimen No. / Composition	SHA -①	SHA -②	SHA -③	SHA -④	SHA -⑤
SiO ₂	5.09	5.00	4.36	12.38	4.21
Al ₂ O ₃	83.46	84.72	83.75	51.68	82.66
Fe ₂ O ₃	0.62	0.40	0.38	1.41	0.10
CaO	8.19	7.06	7.31	27.14	3.56
MgO	1.29	0.88	1.22	3.35	0.54
Na ₂ O	0.24	0.40	0.42	0.10	0.17
K ₂ O	0.03	0.03	0.07	0.02	0.04
TiO ₂	0.02	0.96	1.91	3.39	7.51
P ₂ O ₅	0.73	0.45	0.46	0.49	1.16
Cr ₂ O ₃	0.29	0.06	0.08	0.03	0.05

Table 6으로부터 화학 성분의 변화를 비교해 보면, Table 5에 비해 염기도가 상승함에 따라 CaO와 MgO 성분이 증가하였고, 첨가제인 TiO₂ 성분은 부식 상태가 심해짐에 따라 감소되었으며, P₂O₅와

Cr₂O₃ 성분은 염기도에 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. SHA-④ 시편의 성분의 변화는 부식 성분인 CaO 침윤 이상이 이루어져 부식과 침윤이 심한 것으로 생각된다.

3.2.3. 염기도 4.0인 경우

도가니 시편의 부식층의 성분 분석결과를 Table 7에 나타냈다.

Table 7. Chemical compositions of specimens at basicity 4.0 (wt. %)

Specimen No. / Composition	SHA -①	SHA -②	SHA -③	SHA -④	SHA -⑤
SiO ₂	4.49	4.01	5.89	6.00	5.46
Al ₂ O ₃	85.68	87.47	75.95	71.56	73.02
Fe ₂ O ₃	0.24	0.18	0.81	0.30	0.24
CaO	7.75	5.75	12.34	16.08	14.02
MgO	0.71	0.58	1.12	1.39	1.26
Na ₂ O	0.26	0.35	0.19	0.20	0.16
K ₂ O	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02
TiO ₂	0.03	1.09	2.68	3.86	4.96
P ₂ O ₅	0.76	0.49	0.78	0.50	0.75
Cr ₂ O ₃	0.02	0.02	0.18	0.07	0.07

Table 7로부터 화학 성분의 변화를 비교해 보면, Table 5와 6에 비해, SiO₂ 성분은 거의 변화가 없으며, Al₂O₃와 TiO₂는 감소하였으나, CaO 성분은 증가하였다. 이것은 slag 성분에 의한 부식 때문으로 생각된다. SiO₂와 Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, P₂O₅ 및 Cr₂O₃ 등은 성분 함량이 적기 때문에, slag 성분에 의한 침식과 침윤에 따라 성분 변화는 영향을 받지 않은 것으로 생각된다.

3.3. 결정상 관찰

고알루미나 세라믹스는 다결정체로서 결정립(粒), 입계, 입계상(相) 불순물 및 기공 등으로 구성되어 있다. 따라서 세라믹스의 내식성(耐蝕性)은 존재하는 결정상과 기공, 소결용 첨가물, 불순물 및 입계의 상태 등에 크게 의존한다.⁶⁾

본 연구 실험에서는 고알루미나 세라믹스에 첨가한 첨가제 TiO₂가 slag에 부식되어 결정상이 어떠

한 상태로 변화되는가를 관찰하였다. Table 1에 나타난 화학 성분으로 부터 고알루미나 세라믹스는 주 결정상이 corundum으로 구성되어 있으며, TiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 rutile(TiO₂) 결정이 증가되었으며, 부수적으로 Quartz(SiO₂)와 cristobalite(SiO₂)가 확인되었다. 저온 소성(1180°C)으로 인해 AT(aluminum titanate, Al₂TiO₅) 합성이 이루어지지 아니하였으나 부식실험 과정에서 AT 합성이 이루어졌으며, rutile과 corundum 결정으로 구성되어 있음을 알 수 있다.⁷⁾

3.3.1. 염기도 1.5인 경우

주 결정상이 corundum과 rutile인 준비된 시편에 염기도가 1.5인 국내 A사의 슬래그(slag)를 첨가해 부식 실험을 실시한 후에 부식 부분을 채취하여 X선 회절 분석 장치를 이용해 분석한 결과는 Fig. 4와 같다.

Fig. 4에서 염기도 1.5인 슬래그(slag) 부식 실험후의 결정상의 변화는 원래의 corundum이 그대로 주요 peak를 이루고 있고, slag의 주성분인 CaO로 인해 Anorthite(CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂)와 Gehlenite(2CaO · Al₂O₃ · SiO₂)가 관찰되었으며, 첨가제인 TiO₂가 증가함에 따라 AT 결정이 또한 관찰되었다. 이외에 CA6(CaO · 6Al₂O₃)와 C₂S(2CaO · SiO₂)도 확인할 수 있었다.

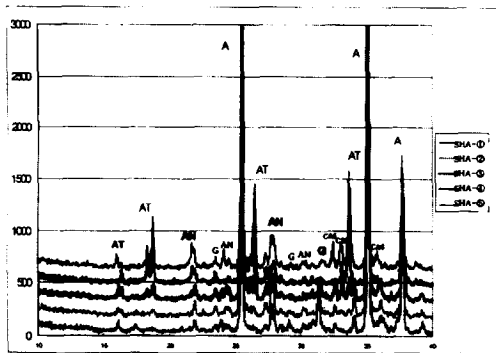


Fig. 4. XRD patterns of specimens at basicity 1.5
 A : α -Al₂O₃(corundum), An : CaO · Al₂O₃ · 2SiO₂(Anorthite), C₂S(2CaO · SiO₂), G : 2CaO · Al₂O₃ · SiO₂(Gehlenite), AT : Al₂O₃ · TiO₂, CA₆(CaO · 6Al₂O₃)

3.3.2. 염기도 2.5인 경우

염기도가 2.5인 국내 A사의 슬래그(slag)를 주 결정상이 corundum과 rutile인 시편에 첨가해 부식

실험을 실시한 후 부식 부분을 채취하여 X선 회절 분석 결과를 Fig. 5에 나타냈다.

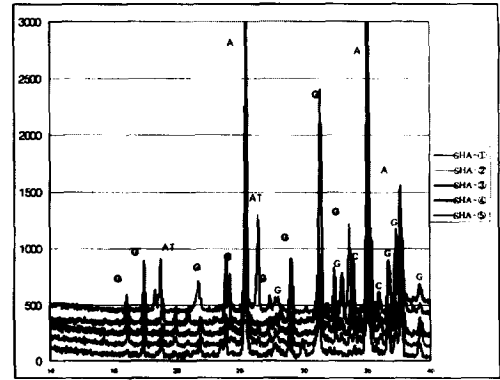


Fig. 5. XRD patterns of specimens at basicity 2.5
 A : α -Al₂O₃(corundum), G : 2CaO · Al₂O₃ · SiO₂(Gehlenite), AT : Al₂O₃ · TiO₂, C : CA6(CaO · 6Al₂O₃)

Fig. 5로부터 염기도 2.5인 슬래그(slag) 부식 실험 후의 결정상의 변화는 corundum이 주 peak를 이루고 있음을 확인할 수 있었고, Gehlenite도 관찰되었다. SHA-5 시편에서 AT peak가 확인되었으며, 일부 Anorthite와 CA6(CaO · 6Al₂O₃) 및 C₂S(2CaO · SiO₂), CA2(CaO · 2Al₂O₃) peak도 관찰되었다.

3.3.3. 염기도 4.0인 경우

염기도 4.0의 국내 A사의 슬래그(slag)를 준비된 시편에 첨가해 부식 실험을 실시한 후에 부식 부분을 채취하여 X선 회절 분석을 한 결과를 Fig. 6과 같다.

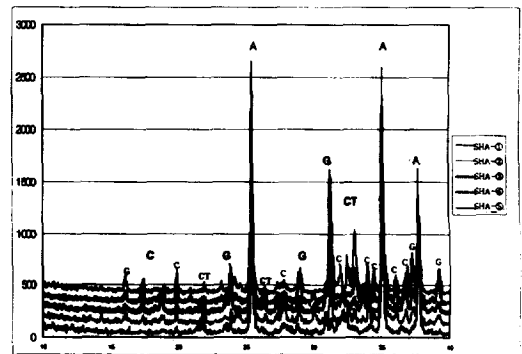


Fig. 6. XRD patterns of specimens at basicity 4.0
 A : α -Al₂O₃(corundum), G : 2CaO · Al₂O₃ · SiO₂(Gehlenite), C : CA₂(CaO · 2Al₂O₃), CT : CaO · TiO₂(Perovskite)

Fig. 6에서 염기도 4.0인 slag 부식 실험후의 결정상의 변화는 corundum이 주 peak를 이루고 있음을 알 수 있고, Gehlenite상이 관찰되었다. SHA-⑤ 시편에서는 이외에 Perovskite 상이 관찰되었고, 그밖에 $CA_2(CaO \cdot 2Al_2O_3)$ 와 $CA_6(CaO \cdot 6Al_2O_3)$ 등의 peak도 확인되었는데, 이는 slag의 주성분인 CaO의 침윤때문으로 생각된다. 따라서 본 실험에서는 염기도가 증가함에 따라 CaO성분의 침윤이 증가되어 CaO가 주성분인 결정이 생성된 것을 알 수 있었다. 또한 고온에서의 부식은 AT결정의 상이한 결정축에 따라 서로 다른 열팽창 계수로 인해 야기된 재료의 내부 응력에 의한 미세 균열 때문에 CaO 성분의 부식이 증가된 것으로 판단된다.

3.4. 미세 조직 관찰

고알루미나 세라믹스의 손상중에서 가장 중요한 것의 하나는 각종 광재(鑛滓), 연료의 재, 유리나 용해 금속 같은 용해물 등과의 화학 반응에 따른 부식 현상이다. 이 부식 작용은 매우 많은 인자에 의하여 지배되는 아주 복잡한 현상이다. 부식량, 온도, 반응시간, 반응종(種), 고알루미나 세라믹스의 미세 구조 등의 면에서 보면 부식 작용하는 물질의 종류, 화학 조성, 용해점, 점성등 여러 인자에 관계되고 있다.¹⁾

본 연구 실험에서는 염기도를 1.5, 2.5, 4.0으로 조절한 국내 A사의 슬래그(slag)를 준비된 시편에

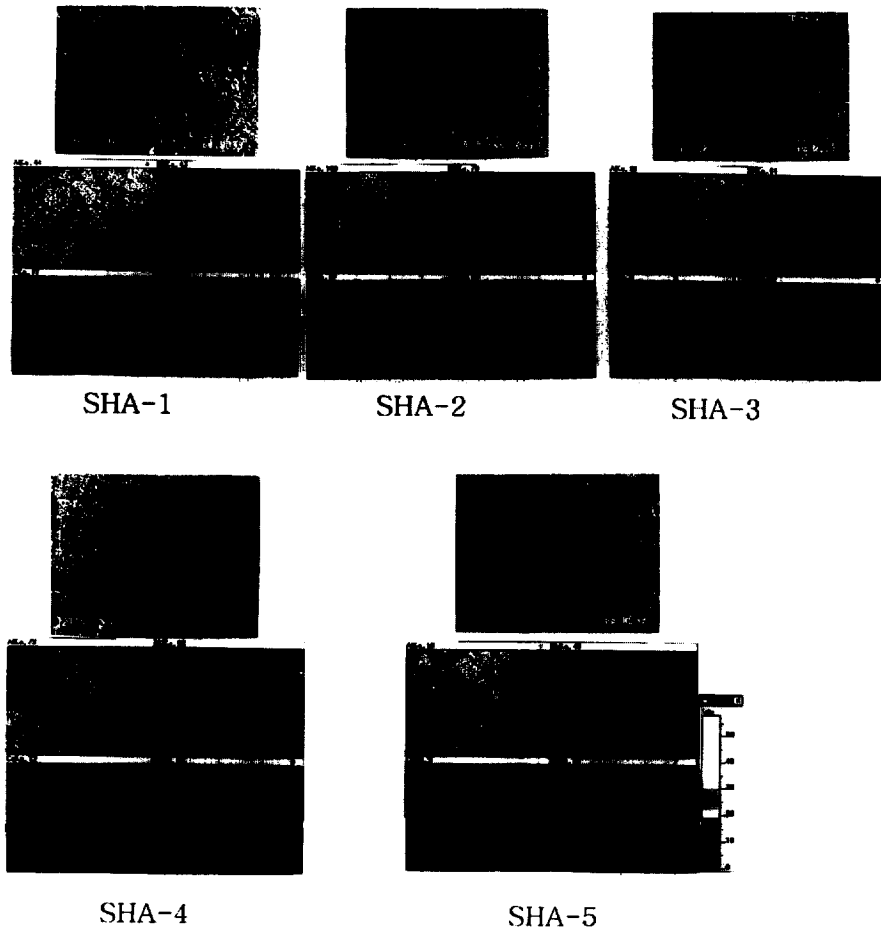


Fig. 7 SEM photograph and EDS mapping spectra after corrosion test

부식 실험을 실시한 후에, 시편을 각각 절단하여 부식 부분의 미세 조직의 변화를 주사형 전자 현미경(SEM)을 이용해 관찰하였다.

3.4.1. 염기도 1.5인 경우

부식 실험이 완료된 후에 부식 부분을 절단하여 SEM 관찰하고, 미세 조직의 변화를 Fig. 7에 나타냈다.

TiO₂를 첨가하지 않은 SHA-① 시편에서 EDS 분석 결과를 보면, slag 주성분인 CaO 성분이 시편에 부식 된것이 관찰되었고 P₂O₅ 성분도 확인되었다. TiO₂첨가량이 증가할수록, X선 회절 분석 결과로 부터 AT 결정상이 관찰되었는데, EDS 분석에서도 TiO₂ 성분이 확인되어 X선 회절 분석 결과와

일치함을 확인할 수 있다. Al₂O₃와 SiO₂ 성분이 각 시편에서 관찰되었으며, slag의 주성분인 CaO 성분이 각 시편에서 상당량 침윤된 것을 확인할 수 있었다.

3.4.2. 염기도 2.5인 경우

부식 실험을 마친 후에 시편을 절단하고 부식 부분을 SEM 관찰하여, 미세 조직의 변화를 Fig. 8에 나타냈다.

염기도 1.5인 경우와 유사하게 TiO₂를 첨가하지 않은 SHA-① 시편에서 P₂O₅ 성분이 관찰되었고, slag의 주성분인 CaO 성분이 염기도가 증가함에 따라 부식 상태가 증대 되었음을 확인할 수 있었다.

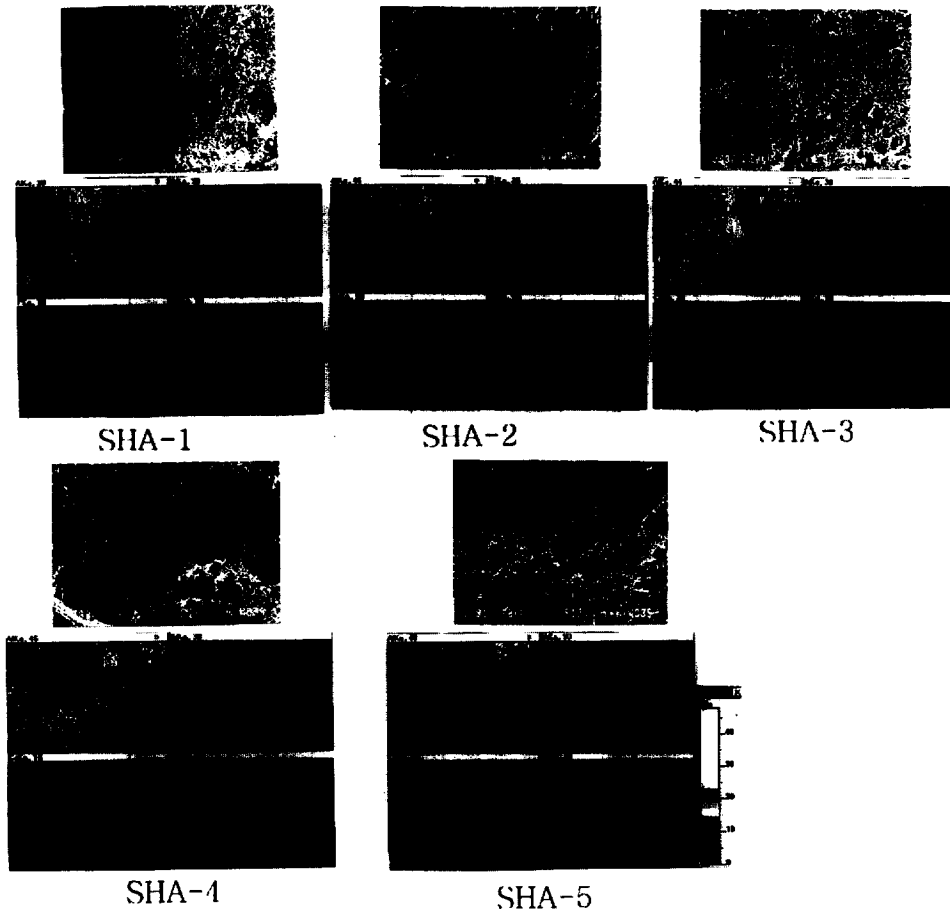


Fig. 8 SEM photograph and EDS mapping spectra after corrosion test

3.4.3. 염기도 4.0인 경우

부식 실험후에 부식된 부분을 절단하여 SEM 관찰을 실시하고 미세 조직의 변화를 Fig. 9에 나타냈다.

염기도가 증가함에 slag의 주성분인 CaO 성분의 부식이 증가하였음을 확인할 수 있었고, TiO₂ 성분이 관찰된 것은 X선 회절 분석과 일치함을 알 수 있었다. 부식으로 인한 미세 조직은 TiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 slag의 주성분인 CaO 성분의 침윤이 감소되었다.

4. 결 론

고알루미나 세라믹스에 첨가제인 산화티타늄(TiO₂)의 첨가량을 변화시켜 첨가하고 비교적 저온에서(1180℃) 소성한 후에 고온에서의 염기도 변화에 따른 부식 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

1. 도가니 부식 결과로부터, TiO₂를 첨가하지 않은 SHA-① 시편이 TiO₂를 첨가한 시편보다 양호한 결과를 나타낸것은 부식 과정에서 형성된 AT상의 시편에서 미세 균열에 기인하고, 염기도가 높아짐에 따라 slag 부식 및 침윤이 증대되었다.

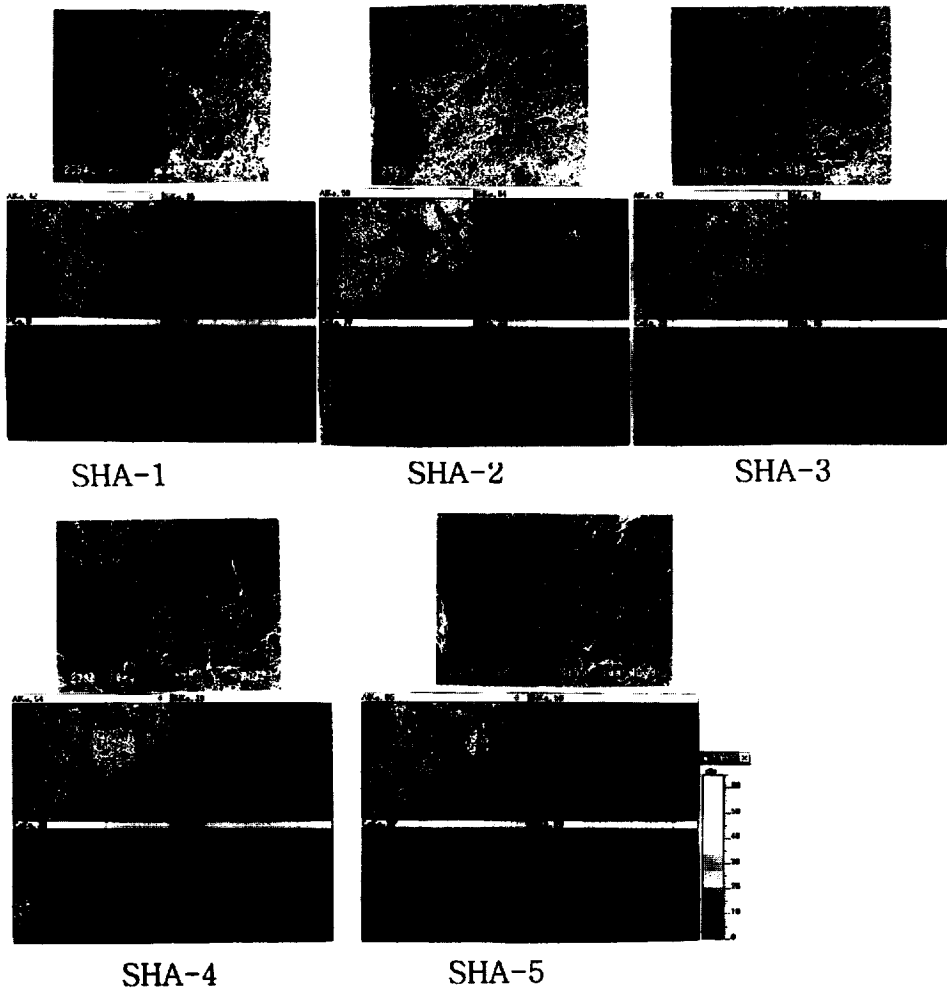


Fig. 9 SEM photograph and EDS mapping spectra after corrosion test

2. 결정상의 상태를 관찰한 결과로 부터, 염기도가 증가함에 따라 slag의 주성분인 CaO가 주 성분을 이루는 결정인 Gehlenite와 Anorthite상(相)이 관찰되었고, 이 광물의 형성이 부식에 영향을 주었다.

3. 미세조직의 관찰한 결과로 부터, 염기도가 증가함에 따라 slag의 주성분인 CaO 성분이 미세조직에 침투되어 조직의 치밀화가 이루어져 있음이 확인되었고, TiO₂ 첨가량이 증가할수록 침윤부에서의 조직의 치밀화는 이루어지지 않아 부식이 증가되었다.

References

1. H.E.Kim, Naehwa Jaeryo Konghak, p. 39-43, 172-4, Daehan Naehwamul Hypdong Chohap, Seoul(1987)
2. E. Ryskewith and D. W. Richerson, Oxide Ceramics, 2nd ed., p. 68, General Ceramics, Inc., New Jersey(1985)
3. S. Hori, Two-Component Oxide Ceramics from CVD Powders, 1st ed., p. 117-130, Uchida Rokakuho Publishing Co., Ltd, Tokyo(1988)
4. Taikabutzukizutsukyokai, Taikabutzu-to-Son-ooyou, Taikabutzukizutsukyokai, Tokyo p. 147-155(1979)
5. KS L 3130-1978, Testing method for slag corrosion of refractories using crucibles
6. K. J. Kim, S. R. Yoon, D. S. Kim, *this Journal*, **22**, 194(1993)
7. E. M. Levin, C. R. Robbins and H. F. McMurdie, Phase Diagram for Ceramists, Fourth Printing, the Am. Ceram. Soc. Inc., Ohio, USA, p. 123(1979)
8. M. S. Kim, *Hwahak Konghak*, **19**, 75(1981)
9. I. J. Kim, H. B. Lee and Y. S. Ko, Bull. of the Kor. Ceram. Soc. **10**, 283(1995)
10. K. Hamano, C. S. Hwang Z. E. Nakagawa and Y. Ohya, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 505(1986)
11. K. J. Kim, S. R. Yoon and D. S. Kim, *Hwahak Konghak*, **37**, 598(1999)
12. R. E. Tressler and M. McNallan, Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics, p. 183, The American Ceramic Society, Inc., Ohio(1990)
13. J. R. Blachere and F. S. Pettit, High Temperature Corrosion of Ceramics, p. 21, Noyes Data Corporation, New Jersey(1989)