

## $\rho$ -알루미나결합 알루미나 캐스터블의 용융슬래그에 의한 침식기구

천승호 · 전병세<sup>†</sup>

경남대학교 신소재공학부

(2003년 7월 31일 접수; 2003년 9월 25일 승인)

### Kinetics and Mechanism of Corrosion of $\rho$ -alumina Bonded Alumina Castable by Molten Slag

Sungho Cheon and Byungsei Jun<sup>†</sup>

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Received July 31, 2003; Accepted September 25, 2003)

#### 초 록

$\rho$ -알루미나 결합 진동성형용 알루미나 캐스터블 내화물의 매트릭스부분과 용융 슬래그와의 침식거동을 쥘센(Jabsen)이 주장한 이론을 기초로 하고 킹거리(Kingery)가 제안한 반응 기구를 통해 규명하였다. 매트릭스 부분의 초기침식이 분자확산거동에 의하여 지배되며, 아레니우스 관계식과 잘 일치하고 있어 온도의존성 활성화 과정으로 받아들일 수 있다. 슬래그와 경계층의 Ca 농도차이가 23.2%로서 경계층을 형성하기 위한 물질이동의 구동력이 되었다. 매트릭스의 침식정도가 몰카이트 소결체보다 심하지만 킹거리의 침식반응 기구와 잘 일치하고 있어 캐스터블의 수명예측이 가능하다.

#### ABSTRACT

The Corrosion behavior of the matrix of the  $\rho$ -alumina bonded alumina vibrated castable was, on the basis of Jabsen's theory, elucidated by use of the Kingery's reaction mechanism. Corrosion of the matrix during induction period was controlled by the molecular diffusion. The temperature dependence of activation process is well established by the Arrhenius plots. The difference of Ca concentration between slag and interface is 23.2%, which causes a driving force of the materials transfer. The extent of the corrosion of the matrix is more deeper than that of the sintered mullite, but the corrosion mechanism can be well employed as the reaction mechanism proposed by the Kingery. The life time of the castable may be well estimated by the corrosion mechanism of Kingery.

**Key words :** Corrosion,  $\rho$ -alumina bonded castable, Molecular diffusion, Natural convection

#### 1. 서 론

내화재료에서 고밀도 단일상의 다결정체는 침식이 잘 일어나지 않으나 침식이 진행되는 경우 주로 입계에서 일어난다고 보고되었다. 실제 거시적으로 볼 때 정형 내화벽들의 경우 주로 이음부분에서 침식이 심하게 진행된다. 따라서 경제성이나 작업성 그리고 고온특성과 내침식성이 우수한 부정형 내화물중 진동성형용 캐스터블이 개발되었고, 이 캐스터블은 진동에 의해 입자분리가 일어나지 않고 치밀한 소결체가 되도록 성형과정이 잘 제어된 제품이다.<sup>1-4)</sup> 캐스터블은 결합제로서 알루미나 시멘트가 첨가되어 저융점의 화합물을 형성함으로써 침식을 증가시키는 문제점이 있다. 따라서 서비스온도에서 치수 안

정성 확보와 침식저항을 증대시키기 위하여 기공률을 줄이고 바인더 양을 줄이거나 또는 새로운 바인더 개발을 위해 노력하고 있다. 대부분의 캐스터블은 기공률이 16% 내외로 표준화되어가고 있으며, 침식거동과 관련한 연구는 주로 입자의 결합부분인 매트릭스의 화학적 안정성 확보에 중점을 두고 있는 실정이다.<sup>5)</sup>

내화물의 침식이 가장 심하게 일어나는 슬래그라인은 내화물과 슬래그 그리고 공기의 3상이 교차하는 장소로서 슬래그라인 하부의 내화물과 용융 슬래그가 인접한 내화물의 벽면은 3상이 공존하는 슬래그라인에 비하여 침식이 덜하다.<sup>6)</sup> 내화물의 침식은 내화물과 슬래그의 계면 즉, 고상-액상-기상이 공존하는 지점으로부터 시작되고 점차 진행됨에 따라 내화물 구조 속으로 침투하며 액상 슬래그와 내화물의 반응이 이루어지고, 기공이 존재하면 침투가 가속되며 계면근처에 새로운 다른 지역이 생김으로서 침투가 완료되는 공정이다. 이와 같이 침식을 일으키는 요인 가운데 용융 슬래그의 침투로서 기공크기와 기

<sup>†</sup>Corresponding author : Byungsei Jun

E-mail : bsjun@kyungnam.ac.kr

Tel : +82-55-249-2694 Fax : +82-55-248-5033

공률 그리고 내화물과의 젖음성 등 물리적 요인이고, 그리고 용해에 의한 침식으로 슬래그에 의한 결합체의 용해특성 및 매트릭스와 입자의 결합부분에서 상호 이루고 있는 결정성의 정도 그리고 소립과 대립의 침식정도 등 화학적 요인이다.<sup>7)</sup>

슬래그 침식은 내화물의 표면이 조성적으로 보나 거칠기 면에서도 균일하지 않으며, 용융조와 관련하여 생각할 때 유체역학적 관점에서도 복잡한 구조이다. 캐스터블 내화물은 턴디쉬의 내장재 및 내침식성과 열 충격성이 요구되는 전기로의 천정부위부터 용융 금속 물과 직접 닿는 래들의 벽면까지 사용영역이 확대되고 있으며 더욱더 가혹한 조건에서 사용되기 때문에<sup>8)</sup> 침식의 거동을 규명하여 내화물 수명을 예측할 수 있는 기구를 설정하는 것이 무엇보다 중요하다. 이를 위해 최근 침식과정을 쥬셉의 모델을 이용하여 규명하였는데 이는 2종의 액체 A와 B가 기상에 대하여 공통의 접촉면을 가지고 있으며, 액체 A는 액체 B와 비교하여 밀도는 작고, 표면장력은 크다고 가정할 때 액체 A에 액체 B가 유입되면 특유한 와류가 자동적으로 발생한다는 것을 발견하였다.<sup>9)</sup>

킹거리는 용융 슬래그에 의해 치밀 질의 세라믹 소결체가 침식되는 과정을 해석할 때 침식초기에는 분자확산에 의하여 지배되며 이후 대류에 의해 지배된다고 보고한 바 있다.<sup>10)</sup> 용융 슬래그에 의해 내화물이 침식되는 과정을 쥬셉이 주장한 이론을 기초로 하여 해석할 때 대류의 구동력이 초기에는 분자확산기구 이후에는 대류에 의한 물질이동 기구에 의해 지배될 것이라고 사료된다. 캐스터블의 경우 균일하지 못한 기공구조 및 조성 등의 요인으로 인해 과연 킹거리가 실시한 치밀한 세라믹 소결체와 같은 침식기구가 적용이 될 수 있으며 이를 근거로 하여 내화물의 수명예측이 가능한가 하는 것이 문제이다.

따라서 본 연구에서는 입자의 결합부분인 매트릭스의 화학적 안정성확보에 중점을 두고 본 연구에서 제조한  $\rho$ -알루미나 결합 진동성형용 알루미나 캐스터블 내화물의 매트릭스부분과 용융 슬래그와의 침식거동을 쥬셉이 주장한 이론을 기초로 하고 킹거리가 제안한 반응 기구를 통해 규명하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 원료 및 시편제조

진동성형용 알루미나 캐스터블의 조성은 골재로서 보오크사이트(bauxite), 미분부는 홍주석(andalusite), 초미분은 마이크로실리카(microsilica)와 알루미나(alumina)로 구성되었다. 주 결합제로서  $\rho$ -알루미나 그리고 보조 결합제로서 나노크기 점토를 첨가하였다. 매트릭스부분의 침식거동을 측정하기 위하여 Table 1에서 보는 바와 같이 보오크사이트를 제외한 나머지 성분으로 각각의 조성을 비

Table 1. Batch Composition of the Matrix Specimen

Materials	Average size	Amount of composition (wt%)
Andalusite	74	60
Alumina <sup>1)</sup>	4	9
Microsilica <sup>2)</sup>	0.5	6
$\rho$ -alumina <sup>3)</sup>	30	16
Clay <sup>4)</sup>	100	9
NaHMP <sup>5)</sup>		0.1

1) : AM-21, Sumitomo Co., Japan

2) : SILICA FUME SF-98, Australian Fused Materials Pty Ltd.

3) : Showadenko, Japan

4) : Kibushi, Japan

5) : Hexasodium MCtaphosphate, (NaO<sub>3</sub>P)<sub>6</sub>

Table 2. The Chemical Composition of the Slag

Component	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO
Content (wt%)	20	40	40

율로 정하여 혼합한 후 도가니를 제조하였다.<sup>4)</sup> 침식용 도가니는 KS L 3130의 기준에 따라 70×70×65 mm의 시편에 직경 30 mm, 깊이 35 mm의 도가니 형태로 만들었다. 도가니는 금형에 캐스터블을 유입하고 30초 동안 진동하여 제조한 후 항온 항습 조에서 24시간동안 양생한 후 100°C에서 12시간동안 건조하였다. 건조된 도가니를 전기로에서 1000°C까지는 10°C/min의 속도로 가열하였으며, 그 이후 1500°C까지는 5°C/min의 속도로 가열한 후 최고 온도에서 3시간동안 유지 후 서서히 냉각하였다.

### 2.2. 침식측정

내화물에 대한 슬래그의 침식율을 측정하기 위하여 사용된 슬래그의 조성은 Table 2와 같으며 CaO : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub>의 중량비가 40 : 20 : 40이 되도록 구성하였다. 이러한 조성비율의 슬래그 제조를 위해 시약급의 이산화규소, 탄산칼슘 그리고 산화알루미늄을 혼합하여 알루미나 도가니에 넣고 전기로에서 10°C/min의 승온 속도로 1,450°C, 1시간동안 가열한 후 상온에서 급냉하였고, 710  $\mu$ m 이하로 분쇄하여 유리질의 슬래그를 준비하였다. 이때 생성된 슬래그에 대하여 XRF에 의한 성분을 분석한 결과 소수점 첫째자리 이하의 실험오차 범위내에 존재하였다. 침식 실험은 10°C/min의 속도로 1000°C까지 승온한 후, 5°C/min의 속도로 1400°C, 1450°C, 그리고 1500°C로 승온하여 각각의 시편에 대해 15분, 30분, 1시간, 그리고 2시간 유지 후 침식하여 들어간 깊이를 광학현미경으로 관찰하여 침식정도를 가늠하였다. 슬래그에 의해 침식이 진행된 부위를 중심으로 용융슬래그 부분, 침식이 진행되는 부분 그리고 내화물 부분의 구조를 영상분석시스템(Image analysis system, Image-Pro Plus 3.0, USA)으로 분석하였다. 그리고

각 영역에서 성분을 분석하기 위하여 주사전자현미경(SEM, AET-32 Topcon, Japan)을 사용하여 EDS 분석을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 침식기구와 활성화과정

본 연구에서 진행하고자 하는 침식 실험은 KS L 3130의 기준과 같이 도가니 속에 슬래그를 넣고 일정온도 및 일정시간 유지 후 침식되는 정도를 관찰하는 것으로, 치밀질의 세라믹 소결체가 용융슬래그에 의해 침식되어가는 과정을 연구한 킹거리에 의하면 초기(유도기)는 분자 확산 이후로는 자연대류에 의한 기구를 이용하여 설명할 수 있다고 제안하였다. 따라서 진동성형용 캐스터블의 경우 치밀질 소결체에 비하여 다양한 기공구조를 가지고 있고 조성적으로 보더라도 균일하지 못하지만 킹거리가 제안한 기구를 이용하여 침식거동을 잘 설명하고 수명을 예측할 수 있을지 가능성을 검토하였다. 본 실험에서 초기 침식기구는 분자확산에 의하여 이루어진다고 볼 때 일반적으로 확산에 의해 물질이 이동하는 유효 확산거리는

$\sqrt{Dt}$ 에 비례하므로, 도가니의 초기 침식깊이는 시간의 1/2승에 비례할 것으로 예상된다.<sup>10)</sup> 본 실험 결과에서도 슬래그에 의한 내화물의 침식이 킹거리가 실시한 치밀한 소결체의 침식과 비교하여 많은 양의 침식이 일어났지만 Fig. 1에서 보는 바와 같이 침식 정도가 시간의 1/2승에 비례함을 알 수 있다. 이는 슬래그에 의한 내화물의 초기 침식거동이 분자확산거동에 의하여 지배된다는 킹거리의 연구 결과와 일치된다. 그러나 킹거리의 연구결과<sup>6)</sup>와 비교해 볼 때 침식정도의 차이가 대단히 큰데 이는 내화물의 특성상 Fig. 2와 같이 작은 기공들이 골고루 분포되는 등 기공에 의한 것으로 판단된다.

계면에서의 반응이 확산기구에 의해 이루어진 경우 슬래그와 내화물의 양쪽에서 이동한 이온들이 상호반응을 통해 새로운 조성의 영역을 구축하게 마련이다. 이들의 새로운 조성영역에서 생성된 성분을 조밀한 영역으로 구분하여 EDS 분석을 통하여 관찰하면 Fig. 3과 같이 상호 확산에 의하여 새로운 영역이 생성됨을 알 수 있다. 심지어 밀도구배에 의한 유체역학적으로 불안정에 기인해서 일어나는 자연대류의 경우도 초기에는 분자확산에 의하여 지배받는다 보고되고 있다.<sup>10)</sup>

침식속도를 온도의 역수의 함수관계로 Fig. 4와 같이 아레니우스 방정식으로 표현함으로써, 침식공정의 활성화에

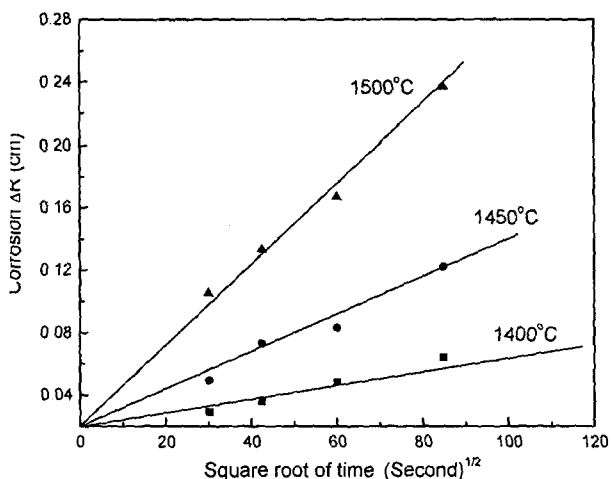


Fig. 1 Dissolution of mullite matrix in the slag with 40 wt% CaO-20 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40 wt% SiO<sub>2</sub> vs. square root of time.

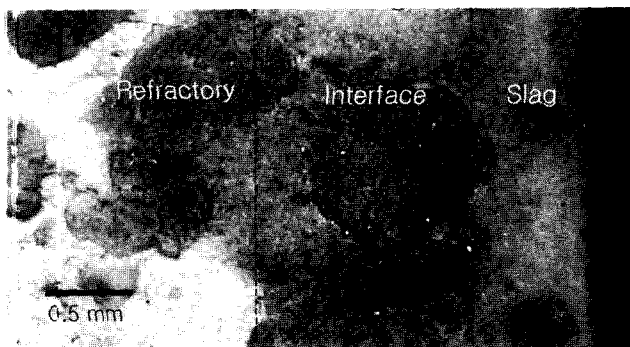
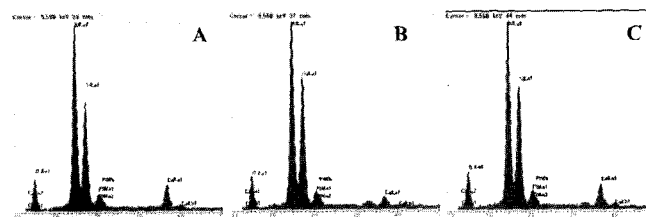


Fig. 2. Boundary layer formed by natural convection corrosion between matrix and slag (at 1500°C-2 h).



Corrosion zone	Component		
	Al	Si	Ca
A	43.7	43.2	13.1
B	43.6	45.4	11.0
C	44.5	46.0	9.5

Fig. 3. Dissolution profiles of the matrix attacked by the slag a the slag line (at 1500°C-2 h).

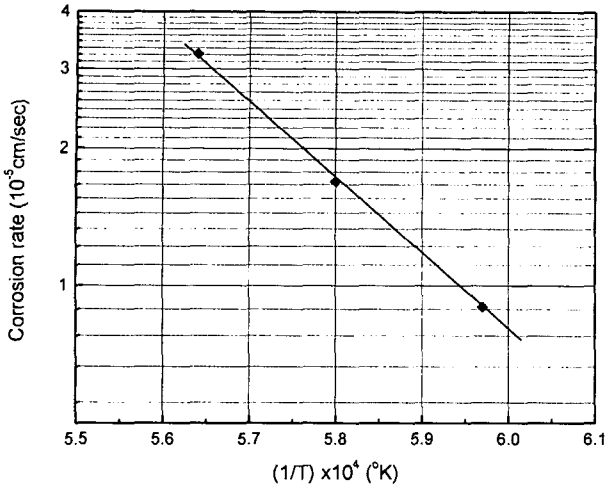


Fig. 4. Temperature dependence of natural convection corrosion in the 40 wt% CaO-20 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40 wt% SiO<sub>2</sub> slag of mullite matrix of alumina castable.

관련된 변수를 온도로 표시할 수 있다. 실험적으로 구한 활성화 에너지와 그 동안 연구되고 있는 물질들의 특성치와 상관관계를 맺음으로서 침식기구를 설명하려고 노력하고 있지만 활성화 에너지 값은 범위가 너무 커서 정확한 해석이 곤란하다.<sup>11)</sup> 내화물의 침식공정과 관련한 활성화 에너지를 규명함에 있어서도 몇 가지 제한적인 요소가 있으나 일반적으로 아레니우스 관계식으로부터 구한 에너지로부터 구할 수 있다. 킵거리의 연구결과에 의하면 낮은 온도에서 치밀질 물라이트의 침식거동이 변곡점을 가지고 있어 활성화 에너지의 개념으로 받아들이기 어렵지만<sup>11)</sup> 본 실험의 경우 변곡점이 나타나지 않고 기존의 아레니우스 관계식과 잘 일치하고 있어 이 데이터를 온도의존성 활성화 과정으로 받아들일 수 있다고 생각한다.

3.2. 자연대류에 의한 침식거동

금속의 제조과정에서 슬래그에 의한 내화물의 용해량은 용액 속에 내화물이 잠겨 있는가 아닌가에 의존하게 되며, 슬래그라인 보다 아래에서 용융 슬래그에 의한 내화물의 그 침식 동역학은 주로 자연대류 기구에 의해 해석될 수 있다. Fig. 5에서 보여주는 바와 같이 1500°C에서 유지시간을 증가시키면서 침식거동을 관찰한 결과, 분자확산이 지배적인 비교적 짧은 유도기를 지나면 거의 시간과 무관하게 된다. 즉, 대류와 관련한 침식기구가 지배적인 기간으로 전환하고 용해속도와 관련한 기구는 물질이동이며 이동속도는 식 (1)과 같이 나타낸다.

$$j = \frac{dn/dt}{A} = \frac{D(c_i - c_\infty)}{\delta(1 - c_i V)} \quad (1)$$

여기서  $j$ 는 1초와 1m<sup>2</sup>당 용해하는 몰수,  $c_\infty$ 는 벌크액체에서의 농도,  $c_i$ 는 계면에서의 농도(포화농도),  $\delta$ 는 경

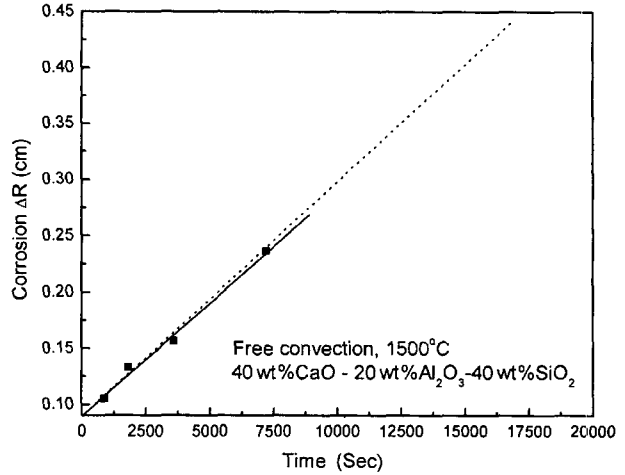


Fig. 5. Dissolution at relatively long times of mullite matrix in slag with 40 wt% CaO-20 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40 wt% SiO<sub>2</sub> versus time.

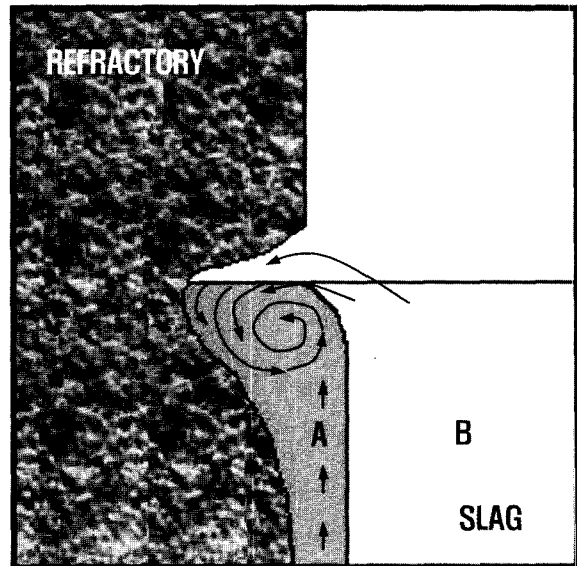


Fig. 6. Corrosion behavior of the refractory attacked by slag at the slag line.<sup>9)</sup>

계층의 두께,  $D$ 는 경계층에서의 유효확산계수, 그리고  $V$ 는 부분 몰 체적이다. Fig. 3에서 슬래그라인 부분에서 침식이 심하게 일어나고 있으며 침식이 되어가는 과정을 첵센이 제안한 모델에 적용할 경우 슬래그라인 하부에서 대류가 일어나는 현상<sup>9)</sup>을 Fig. 6과 같이 나타낼 수 있다. 내화물이 슬래그 용액(액체 B)에 용해한 내화물 표면에 생성한 용액(액체 A)을 접하게 될 때 표면장력은 액체 A쪽이 액체 B보다 높기 때문에 액체 B가 기상과 접하는 면에서 액체 A쪽으로 이동하게 된다. 이 과정에서 A쪽의 표면에 유입된 액체 B는 밀도가 높기 때문에 아래쪽으로 움직이게 되어 대류를 형성하게 된다. 그 결과 액체 B는 끊임없이 인접하고 있는 내화물의 벽 방향으로 이동하면

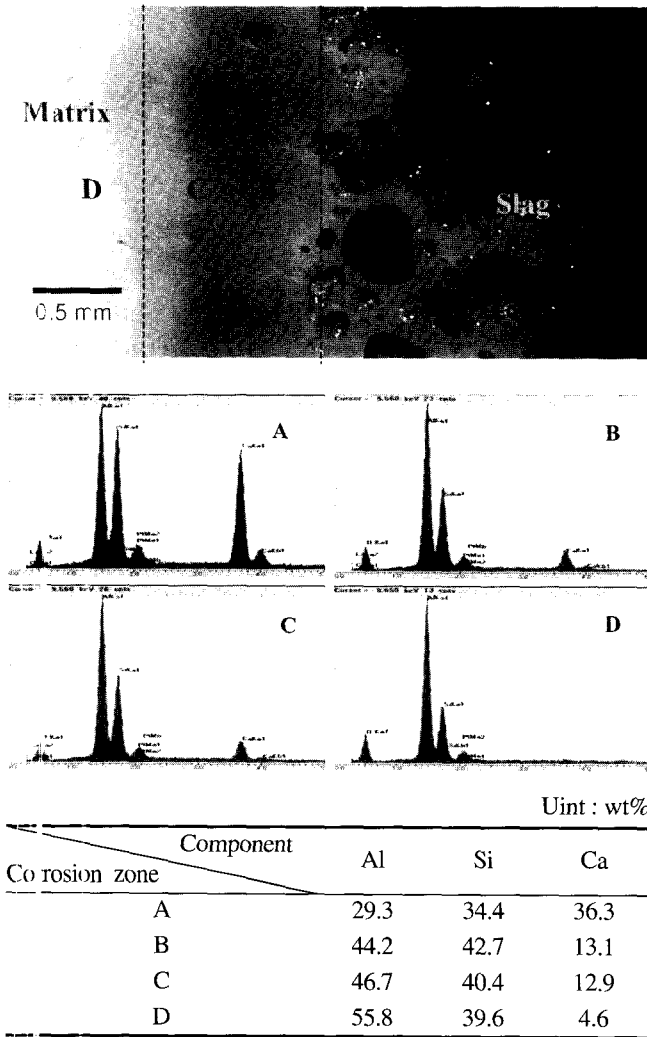


Fig. 7. Dissolution profiles of the matrix attacked by the slag under the slag line (at 1500°C-2 h).

서 내화물과 접촉하게 된다. 즉, 내화물과 슬래그 용액 그리고 공기가 서로 접촉하고 있는 슬래그라인 부근에서는 신선한 슬래그 용액이 계속적으로 내화물에 이동해서 내화물의 용해 속도를 가속하여 침식이 진전되며, 내화물의 용융 슬래그에 의한 침식의 경우 핵 생성 단계는 없으며 단지 용해하는 과정으로서 전체의 반응속도는 계면에서 이온들의 움직임에 의해 좌우되는 상경계 반응속도와 같은 기구에 의하여 결정된다. 만일 내화물에 기공이 존재한다면 내화물의 침식은 더욱 빨리 진행되게 마련이다. 또한 반응을 통하여 생성된 경계층의 두께는 식 (2)와 같이 농도차이와 농도 구배에 의하여 결정되는 것으로 Fig. 7에서 보는 바와 같이 슬래그라인 하부에 일정한 경계층이 형성되어있다. EDS 분석 결과 용융 슬래그속의(A 부분) Ca 농도는 36.3% 정도이던 것이 반응이 진행됨에 따라 경계층이 형성되고 이때 경계층의(B, C 부분) Ca 농도는 13.1%로서 이 농도차이는 물질이동의 구동력이 될

것이 분명하다.

$$\delta = \frac{C_i - C_\infty}{(dc/dy)} \quad (2)$$

여기서 (dc/dy)는 계면에서의 농도구배이다.

이러한 경계층은 점점 자연대류 현상에 의해 쥘센의 모델과 같이 새로 진입하는 슬래그와 접촉하여 반응이 진행되고 있는 과정으로 판단된다. 다결정체의 침식이 단결정 보다 적어도 40% 이상 크다는 보고<sup>6)</sup>를 감안할 때 여러 상으로 된 물질이나 기공률이 큰 캐스터블은 액체의 침식이 활성화될 수 있고 반응기구는 복잡할 것으로 예상되지만, 캐스터블의 수명은 킹거리가 제안한 반응 기구를 이용하여 예측이 가능하다.

#### 4. 결 론

1. 슬래그에 의한 캐스터블의 초기 침식거동은 분자확산거동에 의하여 지배된다.
2. 낮은 온도에서 치밀질 블라이트의 침식거동이 변곡점을 가지고 있어 활성화 에너지의 개념으로 받아들이기 어렵지만 본 연구의 캐스터블 내화물 매트릭스의 경우 변곡점이 나타나지 않고 기존의 아레니우스 관계식과 잘 일치하고 있어 온도의존성 활성화 과정으로 받아들일 수 있다.
3. 용융 슬래그속의 Ca 농도는 36.3% 정도이던 것이 반응이 진행됨에 따라 경계층이 형성되고 이때 경계층의 Ca 농도는 13.1%로서 이 농도차이가 경계층 형성을 위한 물질이동의 구동력이다.
4. 매트릭스의 침식 정도가 치밀한 소결체와 비교하여 심하지만 킹거리가 제안한 침식기구와 잘 일치하고 있어 캐스터블의 수명예측이 가능하다.

#### 감사의 글

본 연구는 2002년도 경남대학교 학술연구비의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. R. Stieling, H. J. Kunkel, and U. Martin, "Vibrated Castables with a Thixotropic Behavior," *Adv. in Ceram.*, **13** 211-18 (1985).
2. S. H. Cheon, K. H. Hwang, and B. S. Jun, "Preparation and Properties of Mullite Bonded Alumina Castable," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [12] 1296-302 (1999).
3. S. H. Cheon and B. S. Jun, "Effects of the Ultrafine and Nano-sized Clay on Rheological Behavior of the Matrix of ρ-alumina Bonded Castable," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [7] 632-36 (2003).
4. S. H. Cheon and B. S. Jun, "Alumina Vibrated Castable

- Refractory Preparation and Properties of  $\rho$ -alumina Bonded Castable," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [8] 791-97 (2003).
5. E. P. Weaver, R. W. Talley, and A. J. Engel, "High Technology Castables," *Adv. in Ceram.*, **13** 219-29 (1985).
  6. W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, "Liquid-solid Reactions : Refractory Corrosion," pp. 407-13, *Introduction to Ceramics*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1976.
  7. S. C. Carniglia and G. L. Barna, "Principles of Corrosion Resistance : Hot Liquids," pp. 213-33, *Handbook of Industrial Refractories Technology*, Noyes Publication, Park Ridge, New Jersey, 1992.
  8. J. Homeny and R. C. Bradt, "Aggregate Distribution Effects on the Mechanical Properties and Thermal Shock Behavior of Monolithic Refractory System," *Adv. in Ceram.*, **13** 110-30 (1985).
  9. A. Yamaguchi, "Mechanism and Prevention of Corrosion of Refractories," pp. 31-45, *Current View and Future Perspective of Refractory Technology in Iron and Steel Industry*, Japanese Iron and Steel Association, 1992.
  10. A. R. Cooper and W. D. Kingery, "Dissolution in Ceramic Systems : I, Molecular Diffusion, Natural Convection, and Forced Convection Studies of Sapphire Dissolution in Calcium Aluminum Silicate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** [1] 37-43 (1964).
  11. B. N. Samaddar, A. R. Cooper, and W. D. Kingery, "Dissolution in Ceramic Systems : II, Dissolution of Alumina, Mullite, Anorthite and Silica in a Calcium-Aluminum-Silicate Slag," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** [5] 249-54 (1964).