알칼리 가스에 의한 SiC 및 Si₃N₄의 침식 거동

김주훈¹ · 김강민¹ · 이지아¹ · 김정일² · 한정환^{1,*}

¹인하대학교 공과대학 신소재공학부

²POSCO 기술연구원 열유체공정연구그룹

Corrosion Behavior of SiC and Si₃N₄ by Alkali Gas

Ju-Hun Kim¹, Kang-Min Kim¹, Ji-A Lee¹, Jeong-il Kim², and Jeong-Whan Han^{1,*}

¹Department of Material Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Republic of Korea

²Thermo fluid and process Research Group, Technical Research Laboratories, POSCO, Pohang 37859, Republic of Korea

Abstract: Studies of effective furnace cooling technology and refractory materials have extended the lifetime of a blast furnace to more than 15 years. On the other hand, the replacement of refractories in the blast furnace results in considerable cost and time loss for stopping the blast furnace operation. Various kinds of refractories are used inside a blast furnace, and SiC-based refractories, which are resistant to abrasion and thermal shock, are used in the area where frequent friction of charged materials occurs. However, these SiC-based refractories are quite vulnerable to an oxidizing atmosphere and alkali gases, and it is difficult to prevent corrosion by alkali gases generated from the impurities of the raw materials only by controlling the composition of the refractories and raw materials. Therefore, this study was carried out to investigate the alkali gas corrosion behavior of the blast furnace refractory as a fundamental study. Experimental results showed that the SiC and Si₃N₄ refractories used in the bosh part of the blast furnace were corroded by alkali gas even in an inert atmosphere. The alkali corrosion progressed gradually with time, and the alkali element and numerous pores and liquid precipitates were observed in the section of the corrosion layer. It was confirmed that the alkali gas corrosion reaction occurred according to the well-defined conventional reaction mechanism. In addition, it was found that the corrosion rate of the SiC castable was 30 times faster than that of the SiC brick.

(Received October 4, 2019; Accepted November 15, 2019)

Keywords: SiC, Si₃N₄, alkali corrosion, refractory element, SEM

1. 서 론

고로 내화물은 고로 수명을 결정짓는 중요한 부분이다. 연속 조업을 하는 고로 특성상 내화물 교체 작업은 고로 조업의 중단까지 고려해야 하기 때문에 많은 비용 손실 및 시간이 소요되며, 고로 수명을 연장하기 위한 일환으로 노체 냉각 기술 및 내화물 수명 연장에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

고로의 내화물은 부위에 따라서 가해지는 압력 및 열 충

격, 가스 조성이 다르기 때문에 각기 다른 종류의 내화물이 사용된다. 일반적인 고로 내화물의 손상 요인으로써, 입자 강하 마모, 열 충격, 슬래그 부착에 의한 손상이 약 40%, CO, CO₂ 로 인한 산화반응 손상이 20%, 고로 내 알칼리 성분(K, Na)으로 인한 침식이 약 40% 정도로 보고 되고 있다 [1,2].

이 중에서 SiC 계열의 내화물이 사용되는 부위는 고로의 보쉬 부근으로써, 이 부위는 장입물 하강으로 인한 마찰과 압력이 심해지며 연화용착대가 가까워 스테이브 형태의 구리 냉각기를 삽입하여 함께 사용한다. 따라서 강도와 열전도도가 좋은 SiC 계열의 내화물이 사용되지만, 고온 산화성 분위기에 매우 취약한 단점을 가지고 있다.

고로 내부의 분위기는 비산화성 분위기지만, 고로 내부

- 김주훈: 공학박사, 김강민: 박사과정, 이지아: 석박사통합과정, 김정일: 연구원, 한정환: 교수

*Corresponding Author: Jeong-Whan Han

[Tel: +82-32-860-7543, E-mail: jwhan@inha.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

의 알칼리 침식은 매우 적은 양의 산소와 알칼리 가스만으로도 넓은 범위의 고로 내화물을 침식 시킨다. 따라서 고온 산화성 분위기에 약한 SiC 계열 내화물의 내산화성을 높이기 위하여 최근 사이알론(Si-Al-O-N) 결합을 사용하는 등 내침식성을 높이기 위한 연구가 지속적으로 진행되고 있다 [3-5].

고로 보쉬 부위의 내화물 표면에는 보통 비정형 내화물인 SiC castable을 분사하여 사용하고 있다. 하지만 이러한 SiC castable이 금방 침식되어 개선하고자 하였고, 문제의 해결을 위해 SiC와 Si₃N₄ 계열의 정형 내화물인 SSB(이하 SiC brick)의 사용이 제시 되었다. 따라서 본 연구는 고로 보쉬부 내화물 손상원인에 대한 기초연구로써 2개의 칸탈로를 사용해 알칼리 가스를 생성하여 실제 고로에 사용될 내화물 재료에 대한 침식 거동 연구를 실시하였다.

고로 스테이프 부근에 사용될 SiC 내화물은 정형 내화물인 SiC brick과 부정형 내화물인 SiC castable 두가지로 구분되며 성분은 표 1에 나타내었다.

2. 내화물 침식 메커니즘

표 1에서 나타난 바와 같이 SiC brick과 SiC castable은 그 조성이 서로 상이 하다. SiC brick은 주로 SiC, Al₂O₃ 및 Si₃N₄로 구성되어있으며, SiC castable은 다량의 SiC와 소량의 Al₂O₃ 및 SiO₂로만 구성되어 있음을 나타낸다. 이러한 구성 요소의 차이는 알칼리 가스로 인한 침식 메커니즘의 변화로 나타나며, SiC와 Si₃N₄의 산화반응은 산소 분압에 따라 passive oxidation과 active oxidation으로 구분 할 수 있다.

Passive oxidation 반응으로부터 시작되는 SiC의 알칼리 침식과정은 SiC가 산화되어 SiO₂ 피막이 형성되면서 시작된다. SiO₂ 피막이 형성 되기 전에는 산소가 내화물 표면과 직접 반응하는 기상확산으로 인해 산화속도가 매우 빠

르지만, SiO₂ 피막이 형성된 이후에는 SiO₂ 피막 중에서의 산소 확산 단계가 율속단계가 되어 산화속도가 저하된다. SiO₂ 피막에 알칼리 소스인 Na₂O가 유입되면, SiO₂와 Na₂O는 저융점 화합물을 형성하게 된다. 이러한 passive oxidation에서의 침식 메커니즘은 다음의 식 (1)~(3)로 나타낼 수 있다 [6].

식 (4)는 SiC의 active oxidation을 나타낸 것이다. Active oxidation의 경우 SiC가 산화되어 SiO로 기화되는 반응으로써, 반응 온도가 매우 높거나 passive oxidation보다 산소 분압이 현저히 낮은 경우 발생하는 반응이다.

Si₃N₄의 침식 반응도 passive oxidation과 active oxidation으로부터 시작된다. 식 (5)와 식 (6)에 나타난 바와 같이 Si₃N₄는 Si₂N₂O를 형성하고 Si₂N₂O는 O₂와 반응하여 SiO₂ 피막이 형성된다. 이러한 SiO₂ 피막은 식 (7)에 나타난 반응에 의해 알칼리 가스 중 Na₂O와 반응하고 저융점 화합물을 형성한다. 초기 산화 반응은 SiO₂ 생성 및 Si₂N₂O 층을 통한 산소의 내부 확산이 율속단계가 되며, 산소 침투로 인해 SiO₂-Si₂N₂O 및 Si₃N₄-Si₂N₂O 계면에서 산화가 진행된다. 또한 산화과정에서 SiO₂와 Si₂N₂O 층을 통해 N₂가 확산된다. 후기 산화반응은 형성된 SiO₂ 층이 Na₂O와 반응하여 저융점 화합물을 형성하고 계면에서 생성된 SiO₂는 액상의 Na₂O·xSiO₂에 빠르게 용해된다.

식 (8)은 Si₃N₄의 active oxidation에 관한 식이며, SiC의 산화반응과 마찬가지로 Si₃N₄가 SiO 가스형태로 산화되는 반응이다. Active oxidation 반응은 산소 분압이 매우 낮거나, 매우 높은 온도에서 진행된다 [7-10].

3. 실험방법

그림 1은 실험장치의 개략도로서, 서로 온도가 다른 2개

Table 1. Composition table of SiC brick and SiC castable

Chemical Analysis (%)	Name of product	
	SiC brick (Shaped refractories)	SiC castable (Monolithic refractories)
SiC+Si ₃ N ₄	90.0	-
Fe ₂ O ₃	0.38	-
Al ₂ O ₃	7.0	4.0
SiO ₂	-	2.0
SiC	-	78.0
Etc.	2.62	16.0

Fig. 1. Schematic of two furnace system simulating alkali corrosion in blast furnace.

의 칸탈로를 연결하여 사용하였다. 2개의 칸탈로를 사용한 이유는 알칼리의 공급원인 NaNO_3 의 기화 온도인 988 K와 침식 실험 온도인 1573 K의 차이가 크기 때문에, 하나의 칸탈로를 사용할 경우 승온 중에 NaNO_3 가 미리 기화되어 손실 될 수 있기 때문이다. 실험 온도는 1573 K로 설정하였으며, 이 온도는 고로 보쉬부 냉각 스테이브가 설치된 SiC 내화물 표면의 온도를 측정된 데이터를 받아 사용하였다. 2개의 칸탈로를 관통하는 반응관은 외경 90 mm, 내경 87 mm, 너비 1500 mm의 Al_2O_3 튜브형 반응관을 사용하였으며, 반응관 내부의 가스 조성을 일정하게 유지하기 위하여 양쪽 끝 단에 덮개를 설치하고 고무링을 사용하여 밀폐시켰다. 반응관 좌측에는 에어 컴프레서 및 유량계를 설치하여 공기가 지속적으로 유입될 수 있도록 하였다. 이를 통하여 알칼리 가스 및 공기를 칸탈로 우측으로 밀어 보낼 수 있었다. 침식 실험은 예비실험을 위한 산화성 분위기 조건과 본 실험 조건인 불활성 분위기 두 가지 조건에서 진행하였다. 산화성 분위기 실험에서 공기의 유량은 115.8 ml/min으로 반응관 내의 Na_2O 가스의 부피비가 1%가 될 수 있도록 하였고, 불활성 분위기 실험에서는 공기 대신에 N_2 가스를 사용하였으며, N_2 의 유량은 95.16 ml/min으로 설정하였다. 알칼리 가스의 부피 비를 1%로 유지한 이유는 고로 내부에서 발생하는 알칼리 가스의 부피가 약 1% 정도로 적은 양이 보고 되고 있기 때문이다.

좌측의 칸탈로는 NaNO_3 를 Na_2O 로 기화시키기 위한 용도로써, 988 K까지 승온 하였고, 보트(Boat)형 Al_2O_3 도가니를 사용하여 NaNO_3 를 기화시켰다. NaNO_3 는 좌측로에서 Na_2O , N_2 , O_2 로 분해되어 기화되며, 기화된 가스는 좌측의 에어 컴프레서로 인해 우측의 칸탈로 쪽으로 흘러 들어간다. 우측의 칸탈로는 내화물을 침식시키기 위한 용도

로써, 내경 17 mm, 높이 20 mm의 원형 Al_2O_3 도가니와 내경 27 mm, 높이 30 mm의 정사각형 형태의 Al_2O_3 도가니를 사용하였다. 사용 시료로는 SiC brick 및 SiC castable를 사용하였으며, SiC castable은 물과 혼합한 뒤 원형 Al_2O_3 도가니 내부에 충전하여 423 K에서 12 시간 동안 소성시켰고, SiC brick은 다이아몬드 커팅 날을 사용하여 도가니에 맞는 사이즈 (16 mm × 16 mm × 18 mm)로 절단하여 사용하였다. SiC brick은 경도가 높아 원형 가공이 어렵기 때문에 도가니의 형상을 사각형으로 제작하여 사용하였다. 시편을 담은 도가니는 좌측으로 눕혀서 시편이 좌측에서 흘러 들어오는 알칼리 가스와 한 방향으로 반응할 수 있도록 설치 하였다. 시편을 좌측으로 눕힌 이유는 시편을 세울 경우 도가니 벽면으로 인해 침식반응이 방해될 수 있기 때문이며, 고로 내 설치된 내화물들도 측면으로 설치 되기 때문이다. 침식 실험은 3~12시간으로 3시간 단위로 실험을 진행하였으며, 실험이 종료되면 시편을 꺼냈다. 한번 꺼낸 시편은 재사용할 수 없기 때문에 실험 종료 후 도가니를 제거하고 micro meter를 통하여 시편의 높이를 측정하였다. 실험 후 침식으로 인해 시편의 높이가 일정하지 않았기 때문에 시편의 높이는 가장 많이 침식된 부위, 즉 시편의 높이가 가장 낮은 부분을 측정하였다. 시편의 높이를 측정한 뒤 다이아 절단기를 통해 시편을 수직으로 절단하였고, 마운팅(mounting)을 하여 SEM 및 mapping 분석(JSM-6390, JEOL Co., Ltd., Japan)을 하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 산소 분위기에서 알칼리 가스에 의한 SiC castable 침식 결과

Fig. 2. Top surface view of the SiC castable after alkali gas corrosion in an oxidizing atmosphere.

Fig. 3. Binary phase diagram of the Na_2O - SiO_2 system calculated by FactSage.

알칼리 침식 메커니즘을 확인하기 위한 예비실험으로 산소가 충분한 분위기에서 실험을 진행하였다. 그림 2는 알칼리 가스 노출 시간에 따른 SiC castable의 표면 변화를 촬영한 사진이다. SiC castable의 침식은 시간에 따라 점차 진행되었으며, 침식된 부위는 액상의 침전물을 형성하여 도가니 외부로 흘러 손실되었음을 확인하였다. 알칼리 침식은 약 3시간 후에 표면에 미세한 기공이 다량 확인되었으며, 이러한 표면의 기공은 SiC castable 내부의 탄소가 산화하며 생긴 기공으로 판단된다. 알칼리 가스 노출 6시간이 경과되면 표면에 광택을 가진 층이 형성되고, 알칼리 가스 노출 9시간이후에는 표면이 매우 거칠어 지고 도가니 하부에 침전물이 생성되는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4. SEM image showing a cross-sectional view of the SiC castable in an oxidizing atmosphere.

Na_2O 와 SiO_2 의 이원계 상태도를 상용프로그램인 FactSage를 사용하여 계산한 결과를 그림 3에 나타냈다. 그림에서 나타난 바와 같이 Na_2O 가 SiO_2 와 반응하기 시작하면 두 화합물의 융점이 매우 빠르게 낮아짐을 알 수 있으며, 최대 1073 K 부근까지 융점이 낮아져서 실험 온도인 1573 K에선 액상의 침전물이 되어 손실될 수 있음을 확인하였다.

앞서 설명한 알칼리 침식 메커니즘 및 실험 결과에 대한 판단의 신뢰성을 확인하기 위하여, 알칼리 침식 단면을 SEM 및 mapping 분석을 통해 조사하였다. 분석한 시편은 12시간동안 알칼리 침식을 진행한 시편이었으며, 분석을 위해 침식 단면을 다이아몬드 커팅 날로 절단하고 시편 마운팅을 통하여 분석 시편을 준비하였다.

그림 4는 SiC castable의 침식 단면을 SEM 분석한 사진이다. 알칼리 침식이 진행되어 시편 외부가 침식으로 인해 액상으로 제거가 되었음에도 시편 내부의 침식이 함께 진행 중임을 확인할 수 있었다. 침식 단면에서는 기공과 구형상의 개재물이 존재했으며, 침식 단면의 성분분석을 위하여 mapping 분석을 하였고 이는 그림 5와 6에 나타내었다. 그림 5는 실험이 진행된 침식 면을 분석 위치로 설정하여 mapping 분석을 한 것이며, 그림 6은 침식단면에 존재하는 구형 개재물을 mapping 분석을 한 것이다. Mapping 분석을 통하여 기공 내에 자리잡고 있는 구형상의 개재물들은 탄소 성분을 포함하는 것으로 분석되었다. 따라서 침식 면에 생기는 기공들은 SiC castable 내부에 존재하는 탄소 알갱이가 산화되면서 생긴 것으로 판단된다. 또한 침식단면 전체적으로 Si, O, Na 원소가 검출되고 기공이 형성되었으며, 알칼리 원소인 Na가 내화물 계

Fig. 5. Elemental analysis of the cross-sectional image of the SiC castable in an oxidizing atmosphere.

Fig. 6. Elemental analysis of the cross-sectional image of the inclusion in the SiC castable sample in an oxidizing atmosphere.

면으로 침투하여 SiO_2 와 저융점 화합물을 형성하여 액상으로 손실됨을 확인할 수 있었다. 따라서, 예비실험을 통해 알칼리 침식반응이 발생하는 것을 확인하였으며, 본 연구의 목적인 불활성 분위기에서의 두 내화물의 침식실험을 실시하였다.

4.2 불활성 분위기에서 알칼리 가스에 의한 SiC castable 침식 결과

3.1 절에선 산소가 충분한 분위기에서 알칼리 침식 메커니즘을 확인하기 위한 예비실험을 진행하였다. 하지만 고로 내부가스는 대부분 CO 및 CO_2 로 이루어져 있으며 다양한 불순가스와 함께 산소의 양이 매우 희박하다고 알려져 있다. 따라서 산소가 없는 불활성 분위기에서 SiC

castable의 알칼리 침식 실험을 진행하였으며 시편 사진을 그림 7에 나타냈다.

그림 7에서 나타난 바와 같이 불활성 분위기에서도 내화물 침식은 시간에 따라 진행되었다. 침식 실험 6시간이 경과되면 SiC castable 표면이 거칠어지고 침전물이 생성되면서 시편 하단으로 흐른 자국이 발생하였다. 또한 침식 실험 9시간 이후에는 투명한 황록색의 침전물이 생성되어 도가니 하부로 흘러내렸으며 시편 표면이 더욱 거칠어졌음을 확인하였다.

알칼리 침식 단면을 분석하기 위하여 불활성 분위기에서 진행한 침식 시편을 절단하여 SEM 분석과 mapping 분석을 진행하였다. 시편은 불활성 분위기에서 12시간 침식이 진행된 것으로써 그림 8에 SEM 분석사진을 나타냈다.

Fig. 7. Top surface view of the SiC castable after alkali gas corrosion in an inert gas atmosphere.

SEM 분석 결과 불활성 분위기에서도 내부 침식이 진행되었음을 확인할 수 있었으며, CO 가스가 생성된 흔적인 기공이 다량 발견되었다. 그림 9는 침식 시편의 mapping 분석을 진행한 것으로써, 산화 분위기 실험과 마찬가지로 침식 부위에 다량의 Si, Na, O가 검출되었다. 불활성 분위기에서 NaNO_3 가 Na_2O , N_2 및 O_2 로 기화되며 산소가 소량 생성되는데, 소량의 산소와 알칼리 가스가 존재하더라도 내화물의 침식은 육안으로 구분될 정도로 확연하게 진행되었다. 또한, 그림 10에 나타난 바와 같이 실제 고로 내부에

Fig. 8. SEM image showing a cross-sectional view of the SiC castable in an inert gas atmosphere.

서는 CO, CO_2 및 수증기가 SiC의 산화제로 작용할 수 있기 때문에 불순 가스에서 유입되는 알칼리 성분으로 인한 내화물 침식이 발생할 가능성이 있다고 판단된다 [11].

4.3 불활성 분위기에서 알칼리 가스에 의한 SiC brick 침식 결과

SiC castable과 SiC brick 간의 알칼리 침식 거동을 비교해보기 위해서, SiC brick을 사용하여 불활성 분위기에서의 알칼리 침식 실험을 진행하였다. 그림 11은 알칼리 침식 실험을 진행한 SiC brick의 사진이며, 앞서 진행했던 SiC castable과는 다른 침식 거동이 나타났다. 가장 큰 차이점은 SiC brick에서 생성되는 침전물 색상이 청색을 나

Fig. 9. Elemental analysis of the cross-sectional view of the SiC castable in an inert gas atmosphere.

Fig. 10. Ellingham diagram of SiC and Si₃N₄

타내는 점이다. 이러한 청색의 침전물은 SiC brick에 포함되어 있는 Fe₂O₃가 함께 반응하여 나타난 것으로 판단되며, Fe_xO_y·Na₂O·SiO₂의 화합물은 청색으로 보고되고 있다 [12].

또한 SiC brick의 침식이 진행되며 생성되는 침전물의 양이 육안으로 보았을 때도 SiC castable에 비해 매우 적게 나타났으며, 시편 표면도 SiC castable에 비해서 고르게 유지되었다.

그림 12는 12시간 동안 알칼리 침식실험을 진행한 SiC brick 단면을 SEM 및 Mapping 분석한 사진이다. SiC

Fig. 11. Top surface view of the SiC brick after alkali gas corrosion in an inert gas atmosphere.

brick의 단면을 살펴보면, SiC castable과 달리 시편의 표면에 기공이 관찰되지 않고 별다른 침식층이 나타나지 않았다. 또한 침식 실험 후에도 시편 내 Na가 검출되지 않았고 내부 침식 부위가 없는 것을 확인 할 수 있었다. 그

Fig. 12. Elemental analysis of the cross-sectional view of the SiC brick in an inert gas atmosphere.

Fig. 13. Comparison of the corrosion depth of the SiC castable and the SiC brick under an inert gas atmosphere.

림 13은 불활성 분위기에서 SiC castable과 SiC brick의 침식 두께를 비교한 그래프이다. 침식의 두께는 초기 시편에서 가장 깊게 침식된 부분을 측정하였다. 그래프에서 보이는 바와 같이 두 내화물 모두 침식 시간에 비례하여 침식 깊이가 증가하였으나, 내화물의 평균 침식 속도는 SiC castable의 경우 33.81 $\mu\text{m/hr}$, SiC brick는 1.03 $\mu\text{m/hr}$ 로 약 30배 가까운 속도 차이가 나타났다.

SiC castable과 SiC brick의 침식 속도 차이는 내화물의 주성분인 SiC와 Si_3N_4 의 산화 속도에 기인하는 것으로 판단된다.

일반적으로 Si_3N_4 계열의 산화 반응은 SiO_2 및 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 층을 통한 산소의 내부 확산 반응과 SiO_2 - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 및 Si_3N_4 - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 계면에서의 산화 반응으로 나누어 진다고 보고되고 있다. 또한, 알칼리 가스가 없는 순수한 산화 반응만을 고려해 볼 때, SiO_2 및 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 층을 통한 산소 확산은 계면에서의 산화속도보다 느리게 보고 된다. 따라서 전반적인 산화 반응은 SiO_2 및 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 층을 통과하는 산소의 확산에 의해 제어되며, 이러한 산화 반응은 SiO_2 층의 생성으로 인해 산화 속도가 감소되어 산화 속도는 시간에 따라 점차 낮아지며 포물선을 그리게 된다고 알려져 있다 [13].

반면, SiC는 계면의 탄소 산화로 인해 CO gas가 생성되고 SiO_2 층을 생성하는 것으로 알려져 있으나, 이러한 SiO_2 가 알칼리 가스와 반응하면 SiO_2 구조가 파괴되며 저융점의 화합물을 형성할 수 있다. 실험 결과에서도 알 수 있듯이 이 화합물은 실험 온도인 1573 K에서 액상이 되어

흘러 내리며, 내화물 표면의 SiO_2 피막 층이 사라지고 내화물 표면이 알칼리 가스에 노출되어 연속적인 산화 반응을 일으키게 되는 것은 실험과 분석장비를 통하여 확인하였다. 따라서 알칼리 가스로 인한 침식이 일어날 경우 SiO_2 피막에 의한 산화속도 감소 효과가 사라져 내화물의 산화 속도는 시간에 따라 포물선이 아닌 직선 관계를 가지게 된다 [14,15].

두 내화물의 침식 속도가 차이 나는 또 다른 이유로는 시편 반응 표면적의 차이로 판단된다. 그림 6에서 나타난 바와 같이 SiC castable는 SiC brick에 비해서 탄소의 입도가 매우 크며, 탄소 입자들은 산화되어 시편 표면에 수많은 기공을 형성시키는 것을 SEM과 mapping 분석을 통해 확인하였다. 이러한 기공들은 SiC castable의 반응표면적을 증가시키며, 산소 가스와의 대량 접촉으로 인해 산화 반응이 촉진되고 SiC castable의 침식이 SiC brick보다 빠르게 나타난 것으로 판단된다 [16]. 또한, 그림 12에서 나타난 바와 같이 Si_3N_4 가 주성분인 SiC brick은 SiC castable과 달리 알칼리 원소를 포함한 내부 침식층이 발견되지 않았으며 침식 속도 차이의 원인 중 하나로 판단된다.

따라서 Si_3N_4 이 포함된 SiC brick는 SiC castable 보다 뛰어난 내식성을 가지고 있는 것으로 확인되었으며 산화성 분위기 및 알칼리 가스에 노출되는 조업 조건에서 보다 다양한 분야에 활용할 수 있을 것으로 판단된다. 또한, SiC castable은 부정형 내화물로서 비교적 사용과 보수가 편리하기 때문에 내화물 표면에 분사하여 사용되고 있으나 알칼리 침식에 대한 내침식성이 거의 발견되지 않았기 때문에 실조업에 사용될 때는 단일 내화재로써 사용은 위험하며 많은 보완과 후속 연구가 필요할 것으로 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 고온에서 알칼리 가스에 의한 SiC와 Si_3N_4 의 침식 거동에 대해 연구하였다. 결론은 다음과 같이 요약할 수 있다.

- (1) SiC와 Si_3N_4 는 각각 다른 산화 메커니즘을 가진다. SiC는 표면의 탄소가 산화되어 SiO_2 피막이 형성되는 반면에 Si_3N_4 는 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 피막이 형성되고 SiO_2 피막이 형성되는 과정을 거친다.
- (2) SiO_2 피막은 자체적인 내산화성을 가지고 있지만 SiO_2 피막이 Na_2O 와 반응하면 저융점의 Na_2O - SiO_2 화합물을 형성하며 최대 1065 K까지 융점이 하락한다.
- (3) 산소가 충분한 실험 조건뿐만 아니라 불활성 분위기에서도 알칼리 침식 반응이 동일하게 발생하는 것을 확인

하였다. 또한 고로 내부의 CO, CO₂ 및 수증기 등이 SiC 계열 내화물의 산화제로써 작용하여 알칼리 침식 반응을 일으킬 가능성이 존재함을 확인하였다.

(4) 실험, SEM 분석 및 Mapping 분석 결과 SiC castable은 시편 내부에 탄소 산화로 인한 기공들과 알칼리 원소가 검출이 되었으며, 많은 침전물이 액상으로 흘러내렸음을 확인하였다. 반면에 SiC brick은 시편 내부에 기공 및 알칼리 원소가 검출이 되지 않았고, 침전물의 양도 SiC castable에 비해 매우 적게 나타났다.

(5) 불활성 실험 조건 하에서 SiC castable의 경우 33.81 $\mu\text{m/hr}$, SiC brick은 1.03 $\mu\text{m/hr}$ 으로 약 30배 가까운 침식 속도 차이가 나타났다. 그 이유는 내화물의 주성분인 SiC와 Si₃N₄의 산화메커니즘과 반응 표면적 차이에 기인하는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 POSCO의 일반수탁연구지원사업으로써 ‘고로 노내 상황을 반영한 Stave 및 전면 내화물의 마모 및 파괴거동 연구’와 인하대학교의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. G. X. Wang, B. Pei, and J. D. Litster, *ISIJ Int.* **38**, 1326 (1998).
2. T. Goto, T. Hirai, and H. Homma, *J. Eur. Ceram. Soc.* **22**, 359 (2002).
3. T. Sato, Y. Koike, T. Endo, and M. Shimada, *J. Mater. Sci.* **23**, 1405 (1989).
4. M. I. Jones, R. Etzion, J. Metson, Y. Zhou, H. Hyuga, Y. Yoshizawa, and K. Hirao, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **116**, 712 (2008).
5. K. Zheng, Z. Wen, X. Liu, Y. Ren, W. Wu, and H. Qiu, *ISIJ Int.* **49**, 1277 (2009).
6. G. R. Pickrell, T. Sun, and J. J. Brown, *Fuel. Process. Technol.* **44**, 213 (1995).
7. R. G. Muro and S. J. Dapkunas, *Natl. Inst. Stand. Technol.* **98**, 607 (1993).
8. N. S. Jacobson and J. L. Smialek, *J. Am. Ceram. Soc.* **68**, 432 (1988).
9. N. S. Jacobson and D. L. Myers, *Oxid. Metals.* **75**, 1 (2011).
10. R. G. Munro and S. J. Dapkunas, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **98**, 607 (1993).
11. A. A. El-geassy, K. A. Shehata, M. I. Nasr, and S. S. Fakhoury, *ISIJ Int.* **26**, 865 (1986).
12. A. Panigrahi, S. Nishimura, T. Shimada, E. Watanabe, W. Zhao, G. Oyama, and A. Yamada, *Chem. Mater.* **29**, 4361 (2017).
13. R. E. Tressler and M. McNallan, *Corrosion and Corrosive Degradation of Ceramics*, pp.1-18, American Ceramic Society, Westerville (1990).
14. K. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem.* **70**, 2131 (1966).
15. S. M. Ryu, H. G. Seong, J. K. Kim, J.-K. Hwang, M. J. Lee, M.-S. Oh, and S. J. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 343 (2019).
16. J.-M. Oh, J.-G. Koo, and J.-W. Lim, *Met. Mater. Int.* **24**, 1303 (2018).