

SHS원심법으로 제작한 사기피복강관의 성질에 미치는 SiO₂첨가제의 영향

전봉주, 방철성

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《기계공학, 금속공학, 열공학, 재료공학을 비롯한 중요부문 기술공학들을 빨리 발전 시키고 그 성과를 여러 경제부문에 적극 받아들여야 합니다.》

전력공업, 채취공업, 금속공업을 비롯한 인민경제 여러 부문에 리용되는 각종 수송관들의 내마모성을 높이고 수명을 늘이는것은 매우 중요한 의의를 가진다.

자체연소고온합성(SHS)법은 화학반응과정에 일어나는 자체열량을 리용하여 반응이 자발적으로 진행되도록 하여 최종적으로 반응생성물을 얻어내는 새로운 에너지절약형고속재료합성기술이다.

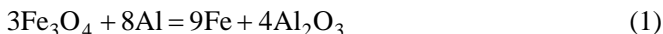
SHS원심법은 산화철과 알루미늄사이에서 일어나는 SHS반응과 원심주조기술을 결합시켜 사기피복강관을 제조하는 새로운 재료제작기술이다. SHS원심법을 리용하여 Al₂O₃사기를 강관내벽에 피복하여 만든 사기피복강관[1]은 사용수명이 보통강관의 수십배에 달하고 정광수송, 석탄관수송, 부식성매질수송 등 내마모, 내산성을 목적으로 하는 채취, 화학, 식료, 방직, 금속 등의 부문들에서 광범히 응용된다.

그러나 이 방법으로 제작한 사기피복강관에서는 팽각속도가 빠른것으로 하여 사기층에 기공이 생기는 결함이 자주 나타난다. 이것을 극복하기 위해 Al₂O₃과 녹음점이 낮은 공정을 형성하는 물질을 첨가제로 리용하여 액상유지시간을 늘이고 액류동성을 좋게 하는 방법들[2, 3]이 리용되고있다.

우리는 사기피복층의 미시조직과 기계적성질에 미치는 SiO₂첨가제의 영향을 고찰하였다.

실 험 방 법

원료로는 압연강재의 생산과정에 생기는 산화껍질을 분쇄하고 자력선별하여 얻은 Fe₃O₄분말과 기체분무법으로 제조한 Al분말을, 첨가제로는 규석분말을 리용하였다. 이 물질들의 SHS반응식은 다음과 같다.



원료분말들의 평균립도와 순도를 표에 보여주었다.

표. 원료분말들의 평균립도와 순도

원료분말	평균립도/ μm	순도/%
Fe ₃ O ₄	43	98.4
Al	10.8	99.2
SiO ₂	95	98.1

실험에서 리용한 강관의 재질은 강20이며 외경은 159mm, 두께는 5mm, 길이는 1 000mm이다.

실험은 자체로 제작한 원심회전장치를 리용하여 진행하였으며 회전속도는 1 300r/min, 원료장입량은 7 600g으로 하였다.

SiO₂첨가량이 사기피복층에 미치는 영향을 고찰하기 위해 Fe₃O₄과 Al을 3 : 8의 물질량비로 섞은 혼합물에 각이한 량의 SiO₂을 첨가하여 피복강관제조실험을 진행하였다.

사기피복층의 미시조직과 기계적성질고찰을 위해 X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》), 주사전자현미경(《JEOL, JSM-6610A》), 경도시험기(《HVS-1000》), MTS810재료시험기들이 리용되었다.

실험결과 및 분석

Fe₃O₄-Al계에 각이한 량의 SiO₂을 첨가하여 얻은 사기피복강관시편들의 밀도와 피복두께 측정결과를 그림 1에 보여주었다.

그림 1에서 보는바와 같이 SiO₂첨가량을 6%까지 증가시킬 때 사기피복강관시편의 밀도가 증가하고 피복두께는 감소하지만 첨가량을 그 이상으로 높이면 밀도는 급격히 감소하고 피복두께가 증가한다.

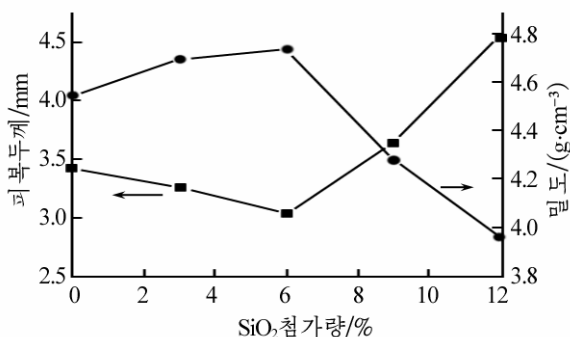


그림 1. Fe₃O₄-Al계에 각이한 량의 SiO₂을 첨가하여 얻은 사기피복강관시편들의 밀도와 피복두께 측정결과

그림 2에 각이한 량의 SiO₂을 첨가하여 얻은 시편들의 피복자름면에 대한 SEM사진을 보여주었다.

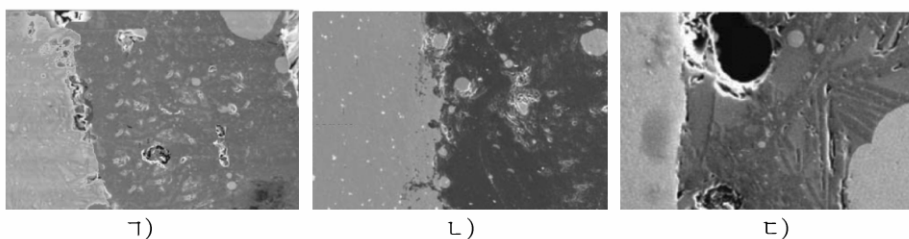


그림 2. 각이한 량의 SiO₂을 첨가하여 얻은 시편들의 피복자름면에 대한 SEM사진
㉠)－㉢)는 SiO₂의 첨가량이 각각 0, 6, 12%인 경우

그림 2에서 보는바와 같이 6%의 SiO₂을 첨가한 시편에는 SiO₂을 첨가하지 않은 시

편에 비해 기공이 줄어들었다. 그림 2에서 원형립자는 상분리되지 못하고 남아있는 Fe립자들이다. 이것은 SiO₂첨가가 기공률을 감소시킬뿐만아니라 상분리과정도 촉진시킨다는 것을 보여준다.

한편 12%의 SiO₂을 첨가한 시편에는 사기층에 거시기공이 존재하며 나무가지결정이 크게 성장한다. 또한 원형립자의 크기도 앞의 시편들보다 훨씬 크다. 결과 그림 1에서 보는 것처럼 밀도가 급격히 감소하며 피복두께는 반대로 증가한다.

그림 3에 각이한 량의 SiO₂을 첨가하여 얻은 시편들의 XRD도형을 보여주었다.

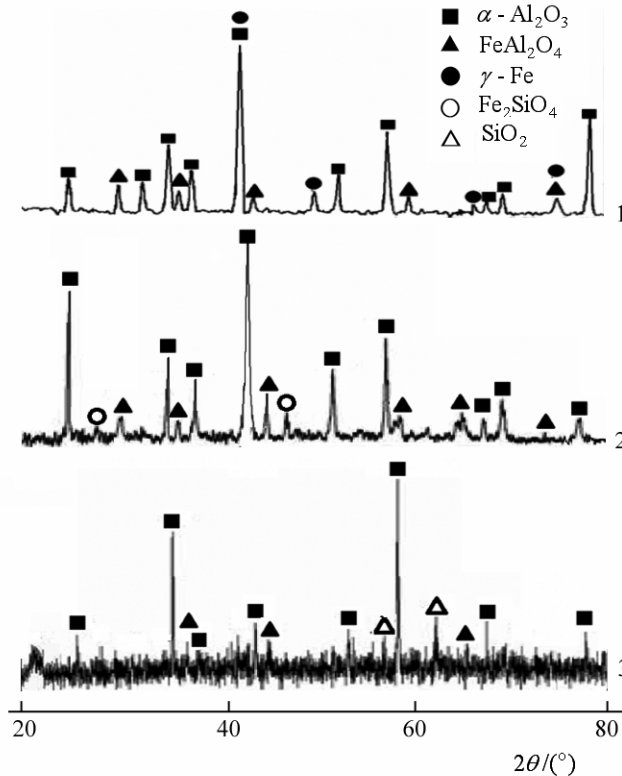


그림 3. 각이한 량의 SiO₂을 첨가하여 얻은 시편들의 XRD도형

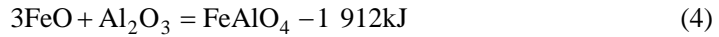
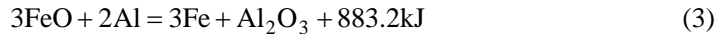
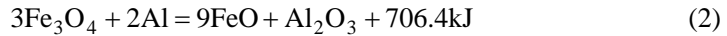
1-3은 그림 2에서와 같음.

그림 3의 1에서 보는바와 같이 첨가제를 넣지 않은 시편의 기본상은 α -Al₂O₃과 FeAl₂O₄이고 약간의 γ -Fe상이 포함되어있다. γ -Fe상의 존재는 반응생성물의 액상유지시간이 짧아 상분리가 완전히 되기 전에 용융물이 응고되어 사기와 금속의 상분리가 철저히 진행되지 않았다는 것을 보여준다.

한편 그림 3의 2에서 보는바와 같이 6%의 SiO₂을 첨가한 경우에는 Fe₂SiO₄상이 생긴다. 대신 γ -Fe상이 없어지고 FeAl₂O₄상의 회절세기가 약해진다.

SiO₂첨가량을 12%까지 높이면 그림 3의 3에서 보는것처럼 α -Al₂O₃, FeAl₂O₄상과 함께 SiO₂상의 회절봉우리가 나타난다. 특히 배경세기가 증가하며 20°부근에서는 무정형상에서 특징적인 넓게 퍼진 회절봉우리가 나타난다.

Fe₃O₄-Al계의 SHS반응과정을 미시적으로 고찰하면 반응은 다음의 순서로 진행된다.[4]



FeAl_2O_4 상은 Fe의 환원반응이 불충분하게 진행된것으로 하여 생기는 과도생성물이다. 식 (4)에서 보는것처럼 이 반응은 흡열반응이므로 FeAl_2O_4 상이 많아질수록 사기용융물의 응고속도는 보다 빨라지고 상분리에 불리한 조건이 조성된다.

한편 SiO_2 의 녹음점은 $1\,772^\circ\text{C}$ 로서 Al_2O_3 의 녹음점 $2\,050^\circ\text{C}$ 보다 낮다. 따라서 계의 온도가 $2\,050^\circ\text{C}$ 보다 낮을 때에도 SiO_2 은 Al_2O_3 보다 쉽게 액상의 FeO(녹음점 $1\,378^\circ\text{C}$)와 반응하여 Fe_2SiO_4 을 형성한다. 이 반응식은 다음과 같다.



반응식 (4)와 (5)를 비교해보면 FeO와 SiO_2 사이 반응의 흡열량은 FeO와 Al_2O_3 사이 반응의 흡열량보다 훨씬 적다. 적당한 량의 SiO_2 을 첨가하면 계의 온도가 천천히 내려가고 액상유지시간이 길어진다. 따라서 반응과정에 생긴 기체가 충분히 빠져나가고 원심력의 작용에 의하여 액상이 미세기공들을 메꾸며 상분리가 보다 잘 진행된다. 결과 사기층의 밀도는 증가하며 두께는 감소한다.

SiO_2 첨가량을 보다 증가시키면 연소반응온도가 내려가고 용융물의 온도가 급격히 감소한다. 결과 사기층에 반응에 참가하지 않고 남아있는 SiO_2 의 량이 증가한다. 반응과정에 생긴 열량에 의해 SiO_2 이 순간적으로 용융되었다가 식으면서 대부분 무정형상태의 유리질로 존재한다. 결과 Al_2O_3 결정화되기 전의 용액의 점도가 급격히 높아지고 액류동성이 떨어져 사기층에 큰 거시기공들이 남아있게 된다. 동시에 사기층의 조직이 치밀화되지 못하고 사기층의 평균두께가 증가한다.

그림 4에 SiO_2 첨가량에 따르는 시편들의 경도와 파괴세기 측정결과를 보여주었다.

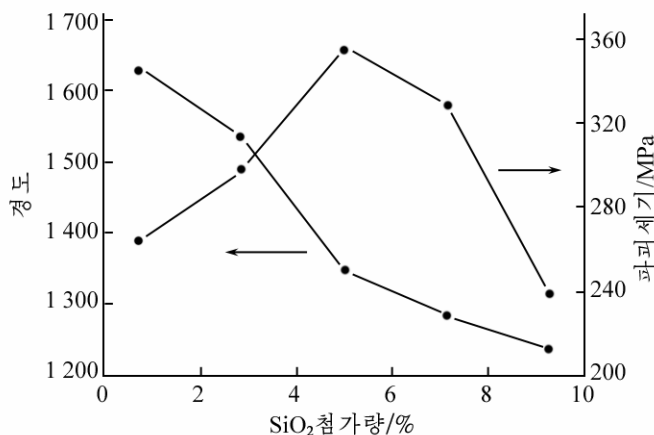


그림 4. SiO_2 첨가량에 따르는 시편들의 경도와 파괴세기 측정결과

그림 4에서 보는바와 같이 SiO_2 을 첨가하면 시편들의 경도는 첨가량이 증가하는데 따라 연속적으로 감소하며 파괴세기는 밀도변화와 유사하게 6%까지는 증가하고 그 이상에서부터는 감소한다.

경도가 줄어드는것은 시편에서 Al_2O_3 함량은 줄어들고 SiO_2 함량이 증가하기때문이다. 한편 SiO_2 첨가량을 6%까지 증가할 때까지 파괴세기가 높아지는것은 기공률이 줄어들고

피복층의 밀도가 증가하기 때문이다. SiO_2 첨가량을 보다 높이면 반대로 기공이 많아져 파피세기는 다시 낮아진다.

한편 실험과정에 SiO_2 을 첨가한 경우 그림 5에서 보여준 것과 같이 사기층과 과도층의 계면에서 미세균열경향성이 증가하였다.

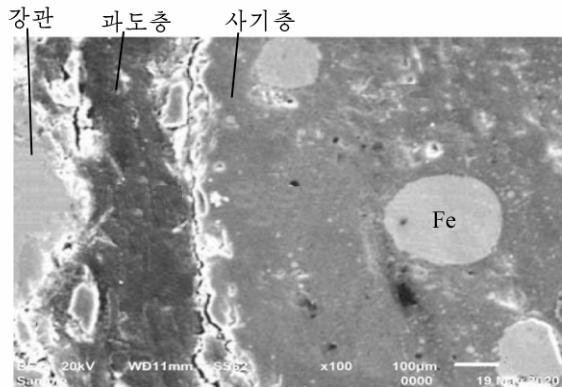


그림 5. 사기층과 과도층의 계면에서 생기는 미세균열

이와 같은 미세균열이 생기는 원인은 SHS반응과정에 발생한 열에 의해 사기층과 접한 강관이 가열되어 열팽창을 일으켰다가 냉각수축을 일으킬 때 생기는 압축응력 때문이다. 일반적으로 Al_2O_3 사기속에 SiO_2 이 포함되면 사기세기가 떨어지므로 압축응력에 대한 견딜성이 순수한 Al_2O_3 사기보다 낮아진다. 따라서 SiO_2 함량이 증가할수록 압축응력에 대한 균열경향성이 증가한다.

맺는 말

1) Fe_3O_4 -Al에 6%이하의 SiO_2 을 첨가하면 SHS반응계의 사기층의 기공이 줄어들고 상분리가 잘 일어난다.

2) 적당한 량의 SiO_2 을 첨가하면 FeO와 반응하여 Fe_2SiO_4 을 형성하므로 반응계의 열손실이 줄어들고 액상유지시간이 길어진다. 결과 반응과정에 생긴 기체가 충분히 빠져나가고 원심력의 작용에 의하여 액상이 미세기공들을 메꾸므로 사기층의 밀도는 증가하며 두께는 감소한다.

3) SiO_2 을 첨가하면 사기층의 경도는 첨가량이 증가하는데 따라 연속적으로 감소하며 파피세기는 6%까지는 증가하고 그 이상에서부터는 감소한다.

참고 문헌

- [1] Y. X. Li et al.; Science of Sintering, 48, 81, 2016.
- [2] Q. S. Meng et al.; Materials Science and Engineering, A 456, 332, 2007.
- [3] X. H. Xuan et al.; Materials Transactions, 57, 573, 2016.
- [4] K. Z. Sang et al.; Materials Reviews, B 30, 117, 2016.

The Effect of SiO_2 Addition on the Properties of Ceramic Lined Steel Pipe Prepared by the Centrifugal SHS Method

Jon Pong Ju, Pang Chol Song

We prepared the Al_2O_3 ceramic lined steel pipe with the centrifugal SHS method by adding SiO_2 to the Fe_3O_4 -Al reaction system. And we investigated the influence of the SiO_2 addition on the structure and properties of the produced composite steel pipe.

Keywords: centrifugal SHS method, ceramic lined steel pipe, SiO_2 addition