

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C04B 35/00
C04B 35/14

(11) 공개번호 특2000-0042142
(43) 공개일자 2000년07월 15일

(21) 출원번호	10-1998-0058241
(22) 출원일자	1998년 12월 24일
(71) 출원인	재단법인 포항산업과학연구원 신현준 경상북도 포항시 남구 효자동 산 32번지
(72) 발명자	신형기 경상북도 포항시 남구 지곡동 교수아파트 9-101 이대열 경상북도 포항시 북구 용흥동 우방아파트 112-1402 366번지
(74) 대리인	홍성철

심사청구 : 있음

(54) 폐내화물을 이용한 글래스 세라믹 소재의 제조방법

요약

본 발명은 제철용 고로에서 발생하는 고로 슬래그와 고로 및 전로 공정에서 발생하는 Al_2O_3 계 폐내화물을 이용하여 고강도 내마모성 글래스 세라믹(Glass Ceramic) 소재를 제조하는 방법에 관한 것으로, 최종 조성비가 총량%로, SiO_2 :42~50%, Al_2O_3 :11~15%, CaO:25~30%, MgO:4.6~5.7%, Cr_2O_3 :0.9~1.3%으로 이루어지는 글래스세라믹 소재의 제조방법에 있어서, 고로슬래그:60~80%, 알루미나계 폐내화물:10% 이하, 규사:5~10%, 사문암: 0.5~1.0%, 그리고 첨가제로서 크롬광:2.0~3.0%를 첨가하여 1500~1540℃에서 혼합 용융시키고, 850~880℃에서 결정화처리하여 글래스 세라믹 소재를 제조한다.

본 발명에 의하면, 일반 폐기물로 분류되고 있는 알루미나계 폐내화물에 Al_2O_3 , SiO_2 , MgO, Fe_2O_3 등이 함유되는 것을 이용하여 기존의 고로슬래그를 이용한 글래스세라믹 소재 제조시 첨가하는 알루미나분말, 규사 대신 알루미나계 폐내화물을 첨가함으로써 고가의 부원료 사용을 대체하는 효과와 폐기자원의 재활용을 통한 환경오염의 극소화를 도모할 수 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 제철용 고로에서 발생하는 고로 슬래그와 고로 및 전로 공정에서 발생하는 Al_2O_3 계 폐내화물을 이용하여 고강도 내마모성 글래스 세라믹(Glass Ceramic) 소재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

글래스 세라믹 소재는 목적으로 하는 생성상의 현출에 적합하도록 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO 등의 성분 및 기핵물질 등을 조정하여 제조하게 된다. 따라서 관련 산업 공정에서 저가로 재활용되거나 폐기되는 중간생성물 및 폐기물 중에서 상기 성분을 함유하고 있는 대상물질을 적절히 선택하게 되면 저가의 제조 경비로 고부가가치의 고강도 내마모성 글래스세라믹 소재를 제조할 수 있다.

글래스세라믹 소재의 제조에 있어 이러한 중간 생성물 및 폐기물을 재활용하는 대표적 방법이 고로 슬래그를 이용하는 것이다. 고로 슬래그를 이용한 글래스 세라믹(glass-ceramic)소재는 일반적인 통상의 고로 슬래그 조성(SiO_2 :32.3%, CaO:41.2%, Al_2O_3 :14.2%, MgO:7.5%, 기타 산화물)에 글래스화 조장 물질인 규사, Al_2O_3 성분 조정을 위한 알루미나 분말 및 핵생성을 위한 기핵물질 등을 첨가하여 최종 조성범위가 SiO_2 :42~50%, Al_2O_3 :11~15%, CaO:25~30%, MgO: 4.6~5.7%, Cr_2O_3 :0.9~1.3%가 되도록 하여 용융, 주조 및 결정화 열처리함으로써 제조된다.

그러나 이러한 방법으로 제조된 글래스세라믹 소재는 고로슬래그의 사용비가 매우 낮고 규사, 알루미나와 같은 고가의 부원료를 다량으로 추가 투입하여야 하기 때문에 제조원가의 상승을 초래함과 동시에 글래스 세라믹의 생성량이 일시적으로 결정되기 때문에 기핵물질의 밀도에 따라 강도 및 내마모성이 결정되는 등 재현성 있는 소재 조직의 현출이 곤란한 것이 문제점이었다.

이 점에 착안하여 기타의 첨가물질은 고정시키고 기핵물질로서 희유, 희토류 산화물을 첨가하여 생성상의 첨가 속도를 조절, 조직을 개선함으로써 상기 문제점을 해결하고자 하였다.

그러나 희유, 희토류원소는 비록 그 작용은 우수하더라도 그 값이 고가이면서, 대량으로 생산하여야 하는 본 소재의 경우 비경제적일 뿐만 아니라 구매하기도 쉽지 않은 것이 현실이다.

이러한 비경제적인 요소를 해소하기 위하여 일반적으로 글래스세라믹 제조에 있어 글래스 망상구조 파괴 산화물(glass modifying oxide)에 속하여 그 사용이 불리하다고 알려진 MgO를 쉽게 구할 수 있는 사문암의 형태로 첨가하여 알루미늄과 결합시켜 새로운 초기 결정상을 1차상으로 생성시키므로써 내마모성이 우수한 고강도 글래스세라믹 소재를 제조하는 방법(대한민국 특허 제40702호)이 제시된 바 있다.

또한, 모든 산업분야에서는 기존 공정의 경제성을 확보하기 위하여 동일한 효과를 나타내면서 고가의 원료를 대체할 수 있는 대체원료를 개발하는 방향으로 기술 개발이 이루어지고 있는 바, 이러한 대체원료 개발 기술 중에서 최근 활발하게 진행되고 있는 것이 각종 공정에서 발생하는 중간생성물 및 폐기물을 재활용하는 방법이며, 이러한 방법으로는 SiO₂, Al₂O₃ 등을 다량 함유하고 있으나 그 재활용 방안이 한정되어 있는 발전소에서 발생하는 석탄회를 글래스세라믹 제조시 첨가되는 규사, 알루미늄, 사문암의 대체재로 이용하는 방법(특허 출원 95-35487)과, SiO₂가 주성분인 폐주물사를 규사 대신 첨가하는 방법('98 특허 출원)이 있다.

전기로, 고로, 전로, 등의 제철공정에서 발생하는 폐내화물의 국내 발생량은 1997년 기준으로 연간 250,000 톤을 상회하고 있으며 그 발생량은 철강 생산량의 증가와 함께 계속 증가될 것으로 예상되고 있다. 그 중에서 알루미늄계 폐내화물은 전체 폐내화물의 약 10% 정도를 차지하고 있다.

일반 폐기물로 지정되어 있는 폐내화물은 현재 대부분 매립 폐기되고 있으나 환경규제의 강화 및 매립지의 부족 등으로 인하여 향후에는 매립처리에만 의존할 수 없게 될 것이므로 폐내화물의 처리와 관련한 기술의 개발이 시급한 실정이다.

알루미늄계 폐내화물은 대상으로 하는 공정의 특성에 따라 Al₂O₃, MgO, SiO₂, Fe₂O₃ 등의 성분 함량이 다르나, 통상 표 1에서와 같이 Al₂O₃ 70~90%, MgO 4~5%, SiO₂ 10~20% 정도를 함유하고 있어서 기존의 글래스세라믹 제조시 Al₂O₃ 및 SiO₂원으로 사용되는 고가의 알루미늄분말 및 규사와 대체 가능하다.

이와 같이 다량의 Al₂O₃, MgO, SiO₂ 등의 성분을 함유하고 있는 알루미늄계 폐내화물을 재활용하기 위한 방안이 다각도로 시도되고 있으나, 이미 제조 및 사용하는 과정에서 충분한 열이력을 겪었기 때문에 결정구조가 치밀해져서 반응성이 불량하다는 점과 일반적인 제철 공정에서는 Al₂O₃를 필요로 하는 공정이 한정되어 있다는 점 등으로 인하여 재활용되는 양은 극히 미미한 실정이다.

[표 1] (단위 : 중량 %)

구 분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
글래스세라믹 조성	48.5	14.5	25.0	5.0	4.0	1.0
알루미늄계 폐내화물	10~20	70~90	-	4~5	1~2	-
고로슬래그	32.3	14.2	41.2	7.5	-	-

그러나, 이러한 단점을 가진 알루미늄계 폐내화물은 글래스세라믹 소재의 제조에 이용하는 경우에는 좋은 원료로 사용이 가능하다.

고강도 내마모성의 글래스세라믹 소재에 있어서는 핵생성 밀도가 높아야 하며 많은 결정면을 가지는 성분에 의하여 결정이 성장하는 과정에서 치밀하게 엮히는 형태로 조직을 유도하여야 한다. 따라서 글래스화 조장물질인 규사 이외에 첨가되는 물질은 알루미늄계 폐내화물과 같이 치밀한 결정구조를 가지는 물질일수록 글래스세라믹 소재의 제조에 있어 유리한 작용을 하게 된다.

또한, 알루미늄계 폐내화물에 함유되어 있는 MgO, Fe₂O₃ 등의 성분은 스피넬과 같은 고온 정출상을 형성하여 결정성장시 다면체의 핵으로 작용하게 되며 이 핵의 면에 수직되게 결정성장이 이루어지도록 하는 역할을 한다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명은 이러한 중간 생성물 및 폐기물을 재활용하기 위한 방안의 하나로서, 일반 폐기물로 분류되고 있는 알루미늄계 폐내화물에 함유된 Al₂O₃, SiO₂, MgO, Fe₂O₃ 등을 이용하여 기존의 고로슬래그를 이용한 글래스세라믹 소재 제조시 첨가하는 알루미늄분말, 규사 대신 이를 첨가함으로써 고가의 부원료 사용을 대체하는 효과와 폐기자원의 재활용을 통한 환경오염의 극소화를 도모할 수 있는 알루미늄계 폐내화물을 이용한 글래스 세라믹 소재의 제조방법을 제공함에 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 글래스세라믹 소재 제조방법은, 조성비가 SiO₂ :42~50%, Al₂O₃:11~15%, CaO:25~30%, MgO:4.6~5.7%, Cr₂O₃:0.9~1.3%으로 이루어지는 글래스세라믹 소재를 제조하기 위하여, 고로슬래그:60~80%, 알루미늄계 폐내화물:10% 이하, 규사:5~10%, 사문암: 0.5~1.0%, 그리고 첨가제로서, 크롬광:2.0~3.0%를 첨가하여 1500~1540℃에서 혼합 용융시키고, 850~880℃에서 결정화처리하는 것을 특징으로 하는 구성이다.

이하에서는 양호한 실시예와 관련하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명에서 고로슬래그 60~80%, 알루미늄계 폐내화물 10% 이하, 규사 5~10%, 사문암 0.5~1.0%, 그리

고 첨가제로서, 크롬광 2.0~3.0%로 첨가 비율을 한정하는 것은 결정상의 종류, 글래스화의 진행 정도, 용융점, 점도 등을 고려하여 결정되며, 상기 조성을 벗어나는 경우에는 용융물의 결정상이 다르게 나타나고 글래스화되는 양이 현저히 적어짐과 동시에 용융점 및 점도(viscosity)도 높아지게 된다.

즉, 글래스세라믹 제조시 SiO₂, Al₂O₃, CaO 및 MgO 조성의 범위는 1차 결정상을 멀위나이트(Merwinite), 슈도올라스토나이트(Pseudo-wollastonite) 혹은 아노르타이트(Anorthite)로 형성시키기 위하여 조정되며, 이 상들은 핵생성 속도에 따라 잔류성분들에 의하여 초기 결정상으로 유도되기 때문에 소재의 요구 성질에 따라 용융 및 냉각속도를 조절하여 대표 조직 즉, 성장된 결정이 보다 더 얽혀지게 되는 조직을 얻을 수 있다는 장점이 있다.

고로슬래그중의 MgO는 CaO와 함께 실리카 망상구조를 파괴하여 결정화가 일어날 때 이온의 이동을 쉽게 하여 잔류 글래스의 양을 저하시키는 역할을 하게 된다.

그러나 폐내화물에 함유된 Al₂O₃와 SiO₂의 경우 글래스세라믹 이론상 유리화 조장원소로써 작용하기 때문에 용융되어 응고되는 과정에서 초기 결정화를 지연시키고 유리화율을 높여주는 역할을 하게 된다.

또한, 일반적으로 기핵제로서 첨가되는 크롬광은 일단 용해 후에도 그 성질상 매우 고온에서 MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃와 함께 스피넬과 같은 고온 정출상을 형성하여 결정 성장시 다면체의 핵으로 작용하게 되며, 이 핵의 면에 수직되게 결정성장이 이루어지도록 하는 역할을 하게 된다.

이하에서는 실시예와 관련하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

실시예

고로슬래그에 규사를 첨가하여 글래스세라믹 소재를 제조하는 기존의 방법에서 대부분 폐기되고 있는 알루미나계 폐내화물을 다량 사용할 수 있는 방법을 개발하기 위하여, 표 1의 성분을 가진 고로슬래그, 알루미나계 폐내화물 이외에 규사, 사문암 및 핵생성 물질인 크롬광을 적절히 배합하여 고주파유도용해로에서 용융시켰다.

이때 배합비는 표 1의 조성범위에 해당되도록 고로슬래그 60~80%, 알루미나계 폐내화물 10%이하, 규사 5~10%, 사문암 0.5~1.0%, 크롬광 2.0~3.0%로 변화시켜 글래스세라믹 소재를 제조하였다.

배합이 완료된 혼합물을 고주파유도용해로에 장입한후 1500~1540℃의 온도범위에서 용융시켰다. 판상 형태로 주조된 용융물의 핵생성 및 결정화를 위하여 온도 유지가 가능한 전기로에서 열처리를 실시하였다. 이 때 열처리조건은 초기 핵생성 온도 680℃에서 1시간, 결정화 온도를 850~880℃로하여 1.5~2.5시간 열처리하는 것으로 하였다.

표 2는 글래스세라믹 소재의 결정구조에 미치는 용융온도 및 열처리 조건의 영향을 나타낸 것이다. 혼합물의 용융온도의 경우 1500℃ 이하에서는 용융이 되지 않았고, 1540℃ 이상에서는 용탕의 교반이 심해지면서 도가니의 침식과 연소재의 비산 등이 심하게 일어났다.

열처리온도가 낮게 되면 핵생성 밀도가 저하하게 되고 결정이 조대화되는 현상이 발생하며, 열처리온도가 높게 되면 2, 3차의 추가 핵생성이 발생하여 1차 핵생성된 상의 성장을 방해하기 때문에 제조된 글래스세라믹 소재의 기계적 성질을 취약하게 된다. 열처리 시간의 경우에 핵생성 시간 및 결정화시간이 짧을 경우 핵생성 밀도가 저하하고 결정립이 조대화하며, 긴 경우는 추가로 핵생성이 발생하고 결정이 성장하여 상의 간섭이 발생한다.

표 3은 종래 방법 및 본 발명에 의하여 제조된 글래스세라믹 소재의 기계적 성질을 측정하여 나타낸 것으로서, 종래재1은 조직강화 이전의 시료이고, 종래재2는 규사와 사문암을 첨가한 시료(특허 제 40702호에 개시됨)이며, 종래재3은 대한민국 특허출원제 95-35487에 개시된 석탄회를 규사와 사문암 대신 첨가한 시료이며, 종래재4는 규사 대신 폐주물사를 첨가한 시료이다.

[표 2]

혼합물의용융온도 (℃)			열처리 온도					
1500 미만	1500 ~ 1540	1540 초과	핵생성온도 (℃)			결정화온도 (℃)		
			680 미만	680	680초과	850 이하	850 ~ 880	880초과
미용융	용융	과용융	핵생성 밀도 저하	핵생성 밀도 양호	2,3차 핵생성으로 상의 간섭 발생	조대화	적정 결정구조	2,3차 핵생성의 성장

[표 3]

시료종류	폐내화물량 (%)	기계적 성질		
		곡강도 (kg/cm ²)	압축강도 (kg/cm ²)	경도(Hv)

종래재1	-	700~1,400	3,000~5,000	500~600
종래재2		1,100~1,400	5,000~8,000	700~1,000
종래재3		1,350	9,500	780
종래재4		1,330~1,370	9,360~9,480	775~805
발명재1	2	1,320	9410	790
발명재2	4	1,340	9420	783
발명재3	6	1,365	9440	786
발명재4	8	1,380	9455	789
발명재5	10	1,375	9460	790

상기 표 3 으로부터 알 수 있는 바와같이, 본 발명재는 종래재에 비하여 곡강도, 압축강도 및 경도가 우수하거나 거의 동등한 수준임을 알 수 있다.

발명의 효과

따라서, 상기 설명한 바와같은 본 발명에 의하면, 일반 폐기물로 분류되고 있는 알루미늄계 폐내화물에는 Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , Fe_2O_3 등이 함유되는 것을 이용하여 기존의 고로슬래그를 이용한 글래스세라믹 소재 제조시 첨가하는 알루미늄분말, 규사 대신 알루미늄계 폐내화물을 첨가함으로써 고가의 부원료 사용을 대체하는 효과와 폐기자원의 재활용을 통한 환경오염의 극소화를 도모할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

최종 조성비가 중량%로, SiO_2 :42~50%, Al_2O_3 :11~15%, CaO :25~30%, MgO :4.6~5.7%, Cr_2O_3 :0.9~1.3%으로 이루어지는 글래스세라믹 소재의 제조방법에 있어서, 고로슬래그:60~80%, 알루미늄계 폐내화물:10% 이하, 규사:5~10%, 사문암: 0.5~1.0%, 그리고 첨가체로서 크롬광:2.0~3.0%를 첨가하여 1500~1540℃에서 혼합 용융시키고, 850~880℃에서 결정화처리하는 것을 특징으로 하는 폐내화물을 이용한 글래스 세라믹 소재의 제조방법.