

MgO-C 벽돌에 있어서 MgO Clinker의 특성이 침식에 미치는 영향

이상완 · 김의훈 · 이석근 · 渡邊 明* · 高長茂幸*

산업과학기술연구소 내화물연구실

*일본 구주내화연와 주식회사 연구소

(1988년 6월 8일 접수)

The Effect of MgO Clinker's Properties on Corrosion of MgO-C Brick

Sang-Wan Lee, Eui-Hoon Kim, Seok-Keun Lee, Akira Watanabe*, Shigeyuki Takanaka*

Refractories Lab., RIST

*Research Lab., Kyushu Refractories Co., LTD.

(Received June 8, 1988)

요 약

10종의 MgO clinker를 각각 사용하여 제조한 MgO-C 벽돌의 침식특성을 조사하고 여기에 사용된 각 MgO clinker의 화학조성, 기공율, 비중, 결정크기 및 모양, 미세구조등을 검토하여 상관관계를 규명하였다.

MgO clinker에 있어서 MgO-C 벽돌의 침식특성을 결정하는데는 밀도, 기공율이나 MgO 순도보다는 clinker 내부 기공의 크기와 분포, 결정의 크기와 모양, 불순물의 조성 및 입계의 조성등이 주된 요인이다.

ABSTRACT

The properties of 10 kinds of MgO clinker were investigated to know the effect of MgO clinker's properties on corrosion of MgO-C brick. For MgO clinker, chemical composition, porosity, density, periclase grain size, and microstructure were examined, while slag corrosion resistance was examined for MgO-C brick.

In MgO clinker pore size and its distribution, periclase grain size, impurities composition and the composition of grain boundaries are more important factors to determine corrosion degree of MgO-C brick than density, porosity and MgO purity.

1. 서 론

MgO-C 벽돌은 MgO clinker의 우수한 골재로서의 특성과 흑연의 고열전도율, 내침식성등의 특성을 결합하여 제조한 것으로 내구성이 매우 우수하며 이러한 특성때문

에 침식조건이 가혹한 곳에 용도가 확대되고 있으며 사용량도 급격히 증가하고 있다.

MgO-C 벽돌의 주원료인 MgO clinker는 천연산의 경우 산지에 따라서, 해수 MgO clinker는 제조조건에 따라 MgO의 순도, 불순물의 조성을 임의로 조절할 수 있고 이

불순물의 조성변화와 소성온도, 시간에 따라 periclase의 결정크기, 밀도등 물성치를 조정할 수 있으며 이러한 것들이 clinker의 품질을 결정하게 된다. 또한 마그네시아 원료를 전기 용융후 서냉시켜 만드는 전용 마그네시아는 periclase 결정입경이 대단히 크고 불순성분이 적은 우수한 성질을 갖는다.

본 연구에서는 원료측면에서 MgO-C 벽돌의 품질특성을 검토하기 위하여 여러나라의 우수한 해수 MgO clinker와 천연 MgO clinker 및 전용 MgO clinker들의 제특성과 그 clinker들을 이용하여 각각 제조한 MgO-C 벽돌의 침식 특성과의 상관관계를 고찰하였다.

2. 실험방법

2. 1 시 료

실험에 사용된 MgO clinker는 각국의 우수한 해수 MgO clinker (clinker A, B, C, D, G, H, I) 천연 MgO clinker (clinker E) 전용 MgO clinker (clinker FA, FB) 등 10종이며 이들 MgO clinker를 각각 골재로 사용하여 고정탄소함량이 94%인 흑연과 80:20의 비율로 혼합, phenol resin 등의 결합제로 혼련후 성형하고 이를 약 300°C에서 baking 하여 MgO-C 벽돌을 제조하였다. 이때의 MgO clinker 및 흑연의 압도구성, 성형조건등 제반 조건은 같게 하였다. 침식 시험용 슬래그는 일반 전로 사용조건에서 생성되는 것으로 CaO/SiO₂비가 3.36, 전체 Fe량이 15%이다.

2. 2 MgO-C 벽돌의 침식 시험

원통형으로 축조된 MgO-C 벽돌 시편 내부에 슬래그를 투입하고 3rpm의 속도로 회전시켰으며 온도는 1700~1750°C이고 1시간에 1회씩 슬래그를 교환하면서 5회 연속 침식시킨 후 침식량을 측정하였다.

2. 3 MgO clinker

2. 3. 1 물리적 성질 및 화학성분분석

감압 백정유 치환법에 의해 밀도, 겉보기 밀도, 겉보기 기공율등을 측정하였으며 습식분석, 흡광분석등을 통해 화학성분분석을 행하였다.

2. 3. 2 morphology 관찰

반사현미경을 사용하여 입자와 입계의 미세구조 및 periclase 결정입자의 크기를 측정하였다.

2. 3. 3 불순물의 거동

SEM-EPMA로 미구조내의 불순물의 분포를 관찰하

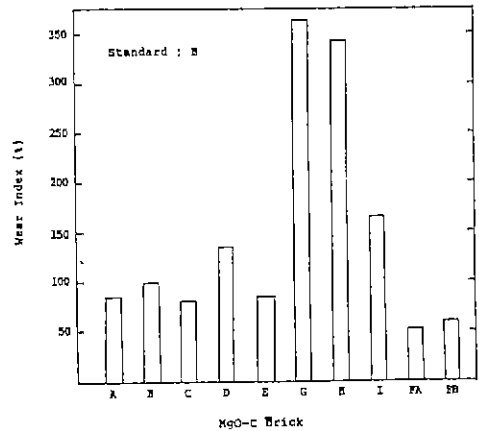


Fig.1 The corrosion of MgO-C brick by slag.

였다 periclase 결정 입자 내부의 고용 CaO 양을 측정하기 위하여 Si(99.99%)을 표준시료로 40% 첨가하고 (420), (400), (222), (311)면의 XRD 회절각을 조사하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3. 1 MgO-C 벽돌의 침식량

Fig.1에 10종의 MgO clinker를 각각 사용하여 같은 조건에서 제조한 MgO-C 벽돌의 침식지수를 clinker B를 사용한 시편에 대비하여 나타내었다. 이 그림에서와 같이 사용되는 MgO clinker의 종류에 따른 침식량의 차이를 규명하기 위하여 각 시편제조에 사용된 MgO clinker들의 제특성을 조사하고 이들이 MgO-C 벽돌의 침식특성에 어떠한 영향을 미치는지를 고찰하였다.

3. 2 MgO clinker의 물리적 특성

각종 MgO clinker의 기공율, 흡수율 및 밀도를 Table 1에 나타내었다. MgO clinker의 밀도는 입계의 양과 기공율에 의해 결정된다. 대체로 밀도가 작으면 기공율이 크고 입자의 크기가 작아 슬래그등의 침투가 용이하게 되고 따라서 침식에 약할것을 예상할 수 있다. 그러나 G, H 등과 같이 현저히 밀도가 작은 것 이외에 어느 수준 이상의 밀도를 갖으면 기공율보다는 기공의 분포상태나 크기가 침식에 더 중요한 요건이 된다.

FA, FB 등 전용 마그네시아 clinker는 기공율이 다소 높지만 해수 마그네시아 clinker와는 달리 슬래그의 입계

침투에 의한 침식이 율속이 아니므로 침식에 대한 저항성은 기공율이 높은것에 크게 좌우되지 않는다.

3. 3 MgO clinker 의 morphology

각종 MgO clinker 의 반사현미경 사진을 Fig.2 에 나타내었다. 사진으로부터 A, B, C, D, I 등 높은 밀도를 갖는 해수 MgO clinker 들은 대체로 기공의 크기가 작고 입자 내부에 존재하고 있으나, G, H 등 밀도가 낮은 Clinker 는 기공의 크기가 크며 기공의 대부분이 일체에 존재하는 것을 볼 수 있다.¹⁾ 또한 고밀도 clinker 의 입체면이 보통 직선을 이루고 있는데 비해 저밀도 clinker 의 입체면은 부드럽게 곡선을 이루고 있다. 기공의 크기가 크면 소결시 입체가 이동할때 기공을 통과하지 못하고 입체면 상에 칠칠 상태에서 이동하므로 주로 입체나 3중점에 기공이 존재하게 된다.

입체내에 존재하는 기공은 슬래그의 침투를 용이하게 하여 periclase 입자가 날알로 떨어져 나가기 쉽게 만든다. 또한 입체가 곡선으로 되어 있는 것은 아직 소결이 완전히 이루어지지 않았기 때문이며 입체의 폭이 넓어 깨면에 액상물질이 생기게 되면 입자가 쉽게 이탈된다. 즉 전로 사용중의 슬래그층의 미세구조 사진을 보면 periclase 입자 하나하나가 MgO 입자로부터 떨어져 나가는 것을 볼 수 있는데²⁾ 이것은 마그네시아에 존재하는 성분들이 슬래그와 반응하여 주로 monticertite($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, m. p. 1610°C), merwinite($3 \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$, m. p. 1575°C) 등의 저융점물질을 형성하여 일어나는 가동면에서의 침식과 접성이 낮은 슬래그가 마그네시아 조직내

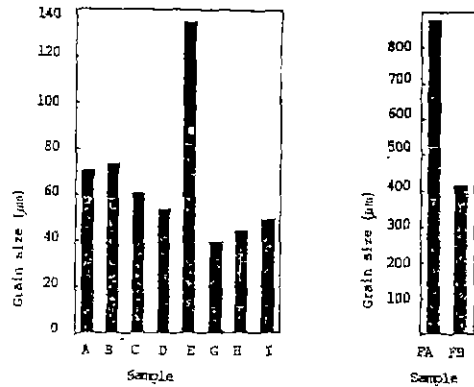


Fig.3 Grain size of MgO clinker.

부로 침투하여 용손을 일으키는 때문으로 생각되며 양자의 경우 모두 조직의 치밀하지 못한 입체면이나 기공에서 주로 일어난다.

Fig.3에 각종 MgO clinker 의 결정입자크기를 표시하였다. FA, FB 등 전용 MgO clinker 의 입경은 소결 clinker 의 10 배(표면적으로는 100 배) 정도로 매우 크므로 따라서 전용 MgO clinker 의 침식 mechanism 은 해수 MgO clinker 와 다를 것을 예상할 수 있다.

많은 입체가 존재하는 해수 MgO clinker 와는 달리 입체의 양이 적은 전용 MgO clinker 는 산화철이 많은 슬래그의 접촉하여 FeO 의 clinker 내부로의 확산으로 고용체인 magnesio-wüstite($\text{MgO} \cdot \text{FeO}$)가 생성되고 분위기가 산화분위기일 경우 이것이 magnesioferrite($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)로 변하면서 용적팽창을 일으키게 되며 이때 생긴 균열로 인해 grain 이 잘게 부서져나가 침식이 일어나게 된다.³⁾

또한 clinker E 와 같은 천연 MgO clinker 의 입자크기가 큰것은 해수 MgO clinker 가 rotary kiln 에서 약 1800°C 로 소성하는 반면에 이것은 shaft kiln 에서 약 2000°C 로 소성하며 소성유지시간도 더 길기 때문이다. 천연 MgO clinker 는 이러한 결정의 크기때문에 해수 MgO clinker 와 전용 MgO clinker 의 중간적인 침식과정을 겪을 것으로 예상되나 pore 의 크기가 크고 입자의 모양이 불규칙하여 용강에 대한 마모저항성등에 나쁜 영향을 미칠 것으로 예상된다.

Clinker G, H, I 들의 결정크기는 다른 소결 MgO clinker 에 비해 작으며 따라서 앞서 설명한 입체에서 periclase 입자가 날알로 떨어져 나와 침식이 일어나는 것

Table 1. Physical Properties of MgO Clinker.

Item clinker	apparent porosity (%)	percentage absorption (%)	apparent density (g/cm ³)	bulk density (g/cm ³)
A	1.0	0.3	3.51	3.47
B	0.8	0.2	3.49	3.46
C	1.5	0.4	3.50	3.45
D	1.0	0.3	3.49	3.45
E	2.0	0.6	3.50	3.42
G	2.0	0.6	3.40	3.34
H	1.6	0.5	3.38	3.33
I	0.9	0.2	3.53	3.50
FA	2.3	0.7	3.57	3.49
FB	3.3	0.9	3.57	3.45

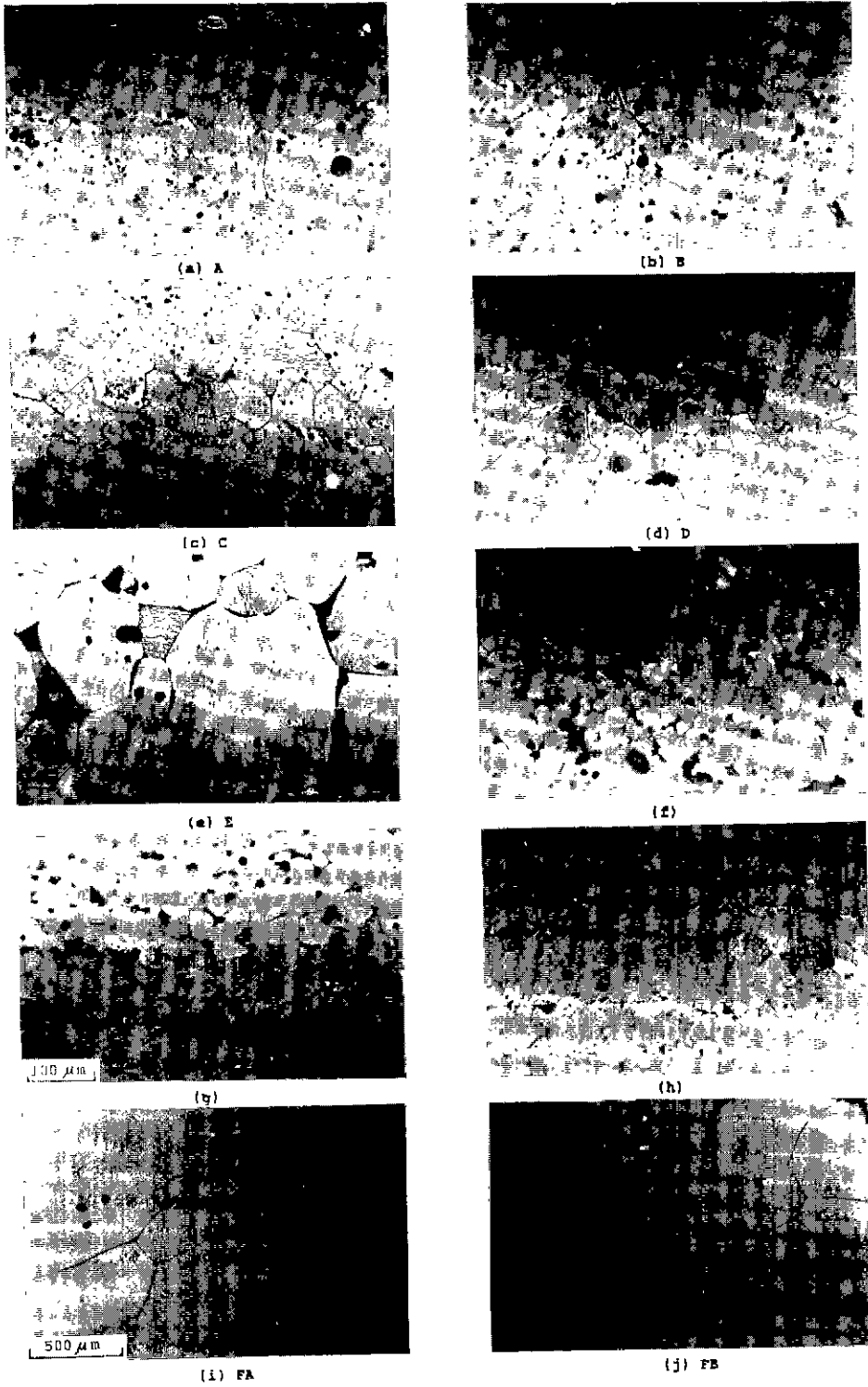


Fig.2 Microstructure of MgO clinker.
((a)~(h) : $\times 200$, (i)~(j) : $\times 50$)

이외에도 MgO ↔ C 반응에 의한 MgO 환원이 쉬워지므로⁴⁾ Fig.1에서와 같이 슬래그 침식에 매우 약하게 되는 결과를 초래한다. B₂O₃의 함량이 이정도인 수준에서는 G, H는 MgO-C 벽돌용으로는 사용이 부적합하며 I는 소결온도의 상승, 유지시간의 연장, 첨가제의 조절등에 의해 결정성장을 일으키도록 하여야 한다.

3. 4 MgO clinker내 불순물의 거동

각종 MgO clinker의 화학성분 및 CaO/SiO₂ 비율

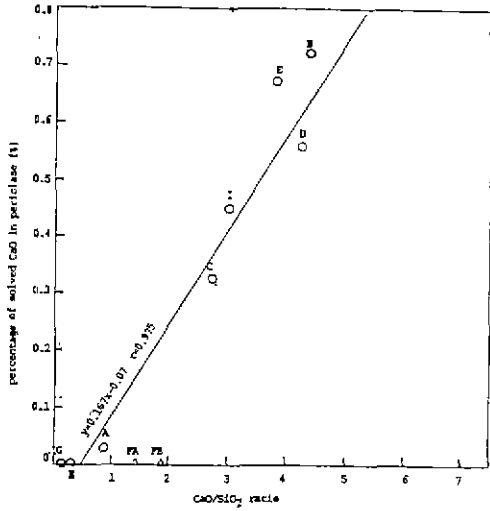


Fig. 4 The relationship between CaO/SiO₂ ratio and the amount of CaO within periclase grain.

Table 2에 나타내었다.

MgO clinker에 B₂O₃ 함유량이 많으면 B₂O₃가 입계에서 입자의 결정성장을 방해하며 입제면의 용절을 저하시켜 입제로의 슬래그의 침입을 용이하게 할뿐만 아니라 B₂O₃가 흑연중 탄소에 의해 환원되어 휘발하면서 periclase포면이 활성화 되어 MgO ↔ C 반응을 촉진하는 등 clinker가 침식에 약하게 되는 주요인이 된다.⁵⁾ 따라서 clinker B, D, I등과 같이 해수로부터 Mg(OH)₂ 생성시의 pH를

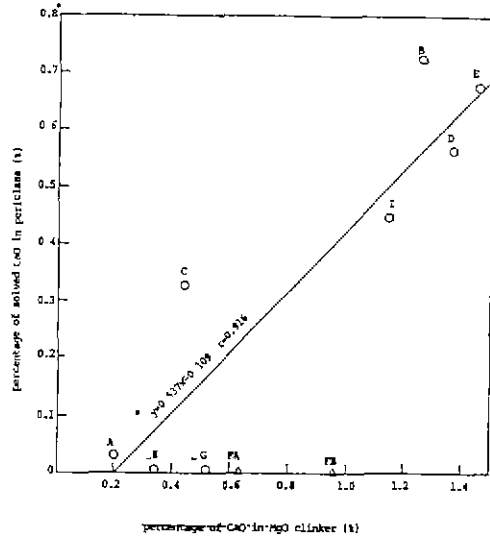


Fig. 5 The relationship between CaO amount of MgO clinker and the amount of CaO within periclase grain.

Table 2. Chemical Composition of MgO Clinker.

Composition (%) Clinker	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	CaO/SiO ₂
A	0.21	0.08	0.08	0.19	99.41	0.006	0.90
B	0.29	0.13	0.13	1.27	98.01	0.055	4.38
C	0.16	0.09	0.18	0.44	99.01	0.005	2.75
D	0.32	0.22	0.37	1.37	97.47	0.027	4.28
E	0.38	0.12	0.33	1.45	97.65	0.008	3.82
G	3.02	0.14	0.30	0.51	95.70	0.460	0.17
H	1.28	0.12	0.18	0.34	97.83	0.210	0.27
I	0.37	0.07	0.17	1.15	97.87	0.041	3.11
FA	0.42	0.07	0.15	0.61	98.60	0.072	1.45
FB	0.50	0.12	0.20	0.95	98.05	0.132	1.90

Spot \ Composition (%)	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Au
○	68.84	13.23	13.98	-	3.96
□	98.76	0.15	0.28	-	0.80



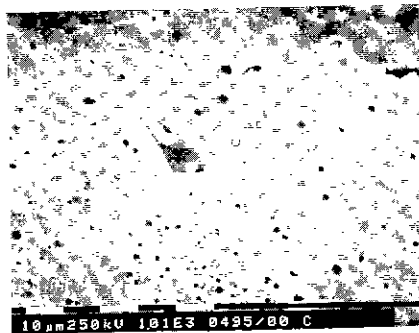
(a) A

Spot \ Composition (%)	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Au
○	56.24	15.83	1.30	1.19	25.44
□	98.19	1.30	-	-	0.51



(b) B

Spot \ Composition (%)	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Au
○	98.61	0.72	0.25	-	0.41
□	99.23	0.77	-	-	-



(c) C

Spot \ Composition (%)	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Au
○	90.50	1.05	1.92	3.99	2.54
□	98.32	0.05	-	-	0.20



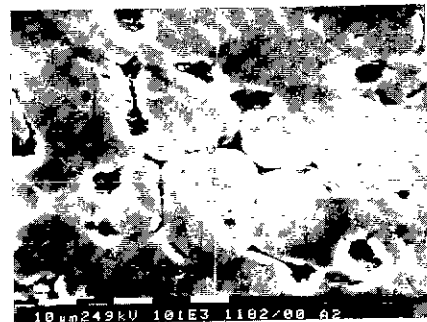
(d) D

Spot \ Composition (%)	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Au
○	89.16	2.22	0.33	7.66	0.44
□	99.37	-	0.63	-	-



(e) E

Spot \ Composition (%)	MgO	CaO	SiO ₂	Cl	R ₂ O
○	84.16	11.84	2.52	0.97	0.51
□	99.70	-	0.17	-	0.13



(f) F

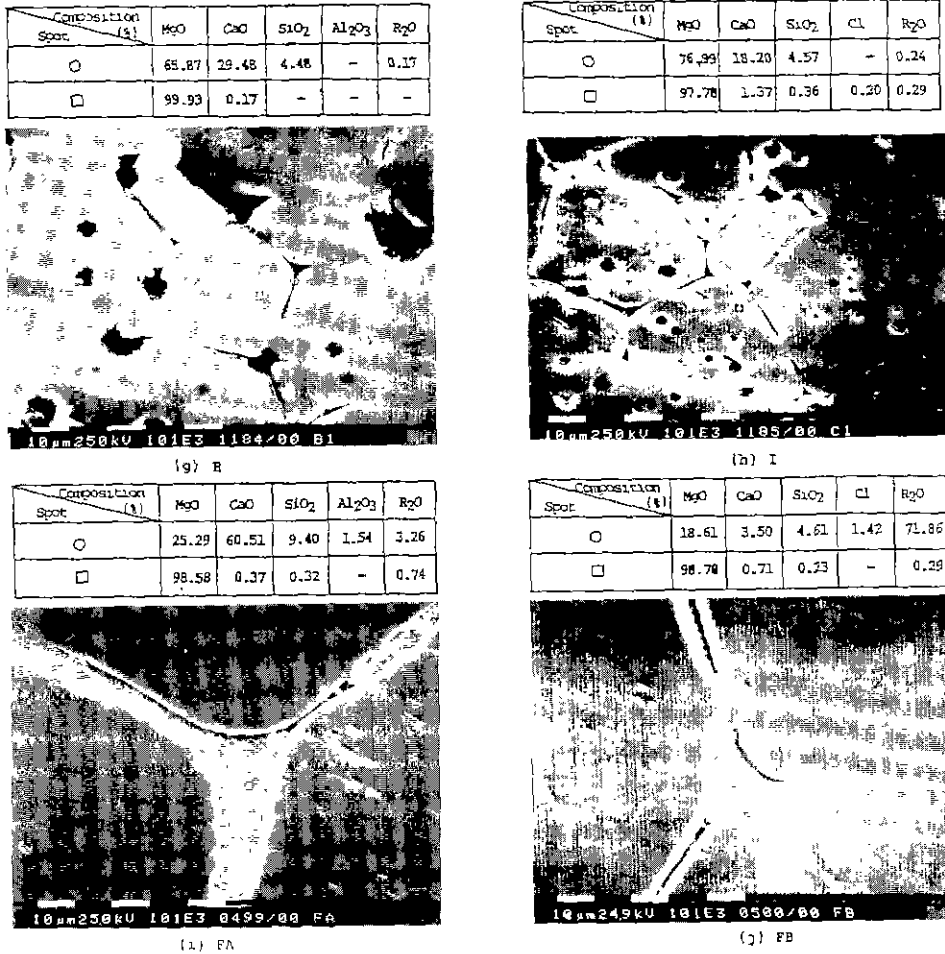


Fig.6 Energy dispersive analysis of MgO clinker.
(○ : intergrain □ : intragrain)

조절하므로써 G, H에 비해 상당량의 B₂O₃ 양을 저하시키고 있다. 그러나 보다 우수한 clinker 를 제조하기 위해서는 A, C와 같이 흡착탑등을 사용하여 B₂O₃ 함량을 더욱 저하시키고 있다.⁶⁾

MgO clinker 에 있어서 불순물중 CaO/SiO₂ 비는 침식에 중요한 요인으로서 작용한다.⁷⁾ 즉 CaO의 함유량이 다소 많더라도 CaO/SiO₂ 비가 크면 CaO가 MgO 결정내부에서 고용되며 입계는 3CaO · SiO₂, 2CaO · SiO₂ 등 비교적 용점이 높은 물질로 이루어 지지만 CaO/SiO₂ 비가 작으면 CaO는 입계에서 monticerite, merwinite 등의 저용점 물질을 형성하므로 SiO₂ 양을 필 수 있으면 적게하여 CaO/SiO₂ 비가 크도록 하여야 한다. 특히 B, D, G, H,

I 등 B₂O₃ 함량이 비교적 많은 clinker 에서는 CaO-MgO-B₂O₃-SiO₂ 상태도에서 볼 수 있는 바와같이⁸⁾ CaO/SiO₂ 비가 커야 melt가 생기는 온도가 높아져 고온 안정성을 갖게된다. 또한 SiO₂는 B₂O₃와 마찬가지로 흑연중 탄소에 의해 환원, 휘발되어 periclase 표면을 활성화하여 MgO → C 반응을 촉진시킨다.

이와같은 이유들로 SiO₂ 함량조절에 관한 세심한 고려가 이루어져야 한다.

CaO는 CaO/SiO₂ 비가 어느 이상을 넘게되면 CaO가 입계에서 입자내부로 이동하여 MgO와 고용체로 존재한다. 입방정 구조의 periclase 중 Mg²⁺의 위치에 Ca²⁺가 치환되어 들어가면 Ca²⁺의 이온반경(0.99Å)이 Mg²⁺의 이

온반경 (0.65 Å) 보다 크므로 단위격자가 팽창하게 되고 따라서 격자상수가 커지게 된다. 따라서 $1/a^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/d^2$ 의 식으로부터 격자상수의 변화에 따른 d 값의 차이로부터 CaO의 고용량을 알 수 있다. 이 고용량을 계산하여 최초 CaO/SiO₂비의 관계를 Fig. 4에, 최초 CaO 함유량과의 관계를 Fig. 5에 표시하였다. 이 그림들로부터 고용되는 CaO의 양은 최초 MgO clinker의 CaO 함량보다는 CaO/SiO₂비와 더욱 밀접한 관계에 있는 것을 알 수 있다. 따라서 B, D, E의 다소 많은 CaO도 MgO에 고용되어 최종 입계내의 CaO/SiO₂비가 2~3에서 유지되므로 비교적 내열성이 높은 system으로 존재한다.

CaO, SiO₂ 및 그 이외 불순물들의 분포상태는 앞에서 말한바와 같이 중요한 의미를 갖는다. 입자내부와 입계상의 불순물의 존재를 다소 정량적으로 Fig. 6에 나타내었다. 이 결과로부터 SiO, CaO 등의 불순물들이 입계내에 편재되어 있는 것을 확인할 수 있다. 특히 G, H에서는 SiO₂성분이 거의 입계에 집중되어 있다. 이렇게 불순물이 입계에 집중되어 불순물원자와 diffusion 원자와의 상호작용에 의해 결정입계의 이동에 제한이 생겨 결정크기도 작아 지는것으로 생각된다. 또한 입계상에 존재하는 이러한 불순물들은 앞서 설명한 바와 같이 침식이 일어나기 쉬운 요인중의 하나로 작용한다.

전용 MgO clinker에서 불순물들의 입계에서의 편재가 심하나 전용 MgO clinker의 침식진행에서 입계의 역할은 크지 않기 때문에 그다지 우려할 사항은 아닌것으로 생각된다.

특이한 점은 clinker C가 입계도 거의 MgO 순도가 입자내부와 같은 상태로 있는 것인데 이것은 Fig 4, Fig. 5에서 clinker C의 MgO 내부 고용량이 많은 것과도 일치하는 것으로서 clinker C의 내침식성이 매우 좋은 이유를 설명할 수 있다.

4. 결 론

10종의 MgO clinker를 사용하여 제조한 MgO-C 벽돌의 침식특성과 이들 clinker의 제특성을 조사하여 원료의 특성이 MgO-C 벽돌의 침식에 미치는 영향에 관한 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 해수 MgO clinker에 있어서 MgO 순도, 밀도 및 기공율보다는 기공의 크기와 분포상태, 결정의 크기와 모양, 입계의 조성등이 침식의 정도를 결정하는 주요인이 되

며 B₂O₃함량의 저하, CaO/SiO₂비의 증가등 clinker 화학성분의 조정등이 MgO clinker의 품질향상에 도움이 될것으로 생각된다.

2) 전용 MgO clinker는 그 결정의 크기가 해수 MgO clinker보다 대단히 커서 해수 MgO clinker와는 다른 침식 mechanism을 겪으므로 기공율과 입계내의 불순물들이 침식에 큰 영향을 주지못하여 대단히 좋은 내용성을 갖는다. 천연 MgO clinker는 입자크기가 비교적 커서 슬래그에 대한 내침식성은 좋으나 기공의 크기가 크고 입자의 모양이 마모에 약한 구조로 되어있어 용강의 마모에 약할 것이 예상된다.

REFERENCES

1. Yasuyoshi Oda and Chisat Ota, "Production and the Properties of Large Crystal Magnesia Clinkers", *Refractories*, **37** 194 (1985).
2. Hironobu Toritani, Tatsuo kawakami, "Corrosion of MgO Grain in MgO-C Brick by Molten Slag", *Refractories*, **35** 432 (1983).
3. Hiroaki Ishii, Ichiro Isuchiya, "Corrosion Mechanism of MgO Grains by Steel Making Slag", Kawasaki Rosai Technical Report, **14** 15 (1983).
4. Tanezo Ishibashi, "Evaluation of Magnesia Carbon Bricks with Rotary Slag Tests", *Rferactories*, **35** 671 (1983).
5. Akira Inoue and Shuichi Nomiya, "Evaluation of Low Boron Magnesia Clinkers for Magnesia-Carbon Bricks", *Refractores* **38** 74 (1986).
6. Kosei Yamamoto, Akira Kaneyasu, "Non Boron Containing Sea Water Magnesia", *Refractories*, **35** 628 (1983).
7. Tanezo Ishibash, Tatsuo Matsumura and Shuichi Nomiya, "Influence of Magnesia Clinkers on the Corrosion Resistance of Magnesia Carbon Bricks to the Molten Slag", *Refractories*, **36** 519 (1984).
8. M. I. Taylor, W. F. Ford, "Phase Relationships in Sections of the System CaO-MgO-B₂O₃-SiO₂ Relevant to Magnesite Refractories Containing B₂O₃", *Trans, Brit. Ceram Soc.* **70** 51 (1971).