

耐 Alkali 鹽基性質 Castable에 대해서

이봉준 · 윤병로 · 백준일 · 최익대 · 오 기 동

〈(株)元進 기술연구소〉

〈부산대 무기재료과〉

1. 서 론

시멘트 소성용 킬른 내화물의 알칼리에 의한 침식기구에 대해서는 이제까지 많은 연구보고가 있었으며, 또한 부정형 내화물의 내알칼리성에 대해서도 약간의 연구 보고가 있었다. 특히 최근 시멘트 로타리 킬른의 대형화 및 소성원료의 석탄으로의 전환에 의해 burner 및 cooler 등의 사용온도가 상승하고 알칼리 침식에 의해 내화물의 수명을 현저하게 저하시켜 이의 개선이 필요하게 되었다. 특히 기존의 burner에 시공되어 온 부정형 내화물은 alumina를 주원료로 사용하고 있기 때문에 시멘트 클링커 소성 중 발생하는 각종 알칼리 황산염과의 반응에 의한 저융점 물질의 생성, 결정상의 변화에 기인한 구조적 스프링의 발생이 수명 저하의 주요 원인이 되어왔다. 따라서 이와 같은 알칼리 침식에 따른 손모를 억제하기 위해 조직의 치밀화, 표면 산화피막의 형성 등의 방법으로 수명 향상을 시도했지만 큰 성과를 거둘 수 없었다.

본 연구에서는 상술한 alumina질 캐스터블의 알칼리와의 반응 손상 기구를 비교 검토하고, 구성원료를 염기성 재질로 변경하여 내알칼리성 증진에 의한 수명향상을 시도하여 그 각종의 시험 결과에 대해 보고하고자 한다.

2. Alumina질 캐스터블의 손상 기구

현재 국내의 시멘트 소성용 burner에는 주로 내화성 초미분 원료의 분산·응집 특성을 활용

한 cement free castable을 사용하여 시공되고 있다. 이러한 cement free castable은 적은 혼련 수분으로 시공이 가능하다는 점과, 또한 사용된 초미분이 시공체의 미세한 간격(기공)을 메워줌으로써 강도가 높은 치밀한 구조체를 얻을 수 있다는 것이 특징이다(Table 1. 참조).

그러나 이와 같은 cement free castable은 본질적으로 Al_2O_3 혹은 $SiO_2-Al_2O_3$ 계의 재질로 구성되어 있으므로, 가동 중 시멘트 원료 성분인 CaO 및 시멘트 클링커 소성 중 휘산된 알칼리 화합물 등이 캐스터블의 matrix부를 이루는 SiO_2 와 반응하여 $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2(1,590^\circ C)$, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2(1,540^\circ C)$ 등을 생성시켜 용손 및 구조적 스프링을 일으켜 손상된다. 또한 골재인 Al_2O_3 는 알칼리와 반응하여 $\beta-Al_2O_3$ 화 됨으로써 체적팽창을 일으켜 조직의 박리를 조장한다.

아래의 Fig. 1은 60일간 burner에 사용된 Al_2O_3 질 cement free castable의 손모 상태를 보여주고 있다.

Fig. 2에서는 $Al_2O_3-SiO_2-K_2O$ 조성을 가진 3성분체를 나타내었고 Table 2, 3.에서는 alumina 및 mullite 원료의 알칼리와의 반응식 및 체적팽창률 등을 나타내었다.

3. 염기성 캐스터블

이제까지의 고찰 결과 시멘트 소성용 burner의 선단부에 사용되는 캐스터블은 알칼리와의 반응성이 거의없는 염기성 재질로의 전환이 필

Table 1. Chemical composition and properties of Hi-Alumina cement free castable

최 고 사 용 온 도 (°C)		1,800
부피비중	건 조 후	3.05
	건 조 후	13
기 공 율 (%)	800°C 3 시간 가열후	17
	1,200°C 3 시간 가열후	16
	1,400°C 3 시간 가열후	16
	1,600°C 3 시간 가열후	12
압축강도 (곡강도) (kg/cm ²)	건 조 후	700 (250)
	800°C 3 시간 가열후	1,000 (250)
	1,200°C 3 시간 가열후	1,000 (250)
	1,400°C 3 시간 가열후	1,000 (250)
	1,600°C 3 시간 가열후	1,000 (300)
선변화율 (%)	800°C 3 시간 가열후	0
	1,200°C 3 시간 가열후	-0.1
	1,400°C 3 시간 가열후	-0.2
	1,600°C 3 시간 가열후	-0.45
열간강도	압축강도 at 1,260°C	350
	곡 강 도 at 1,260°C	80
열팽창율 (%)	1,000°C	0.6
화학성분 (%)	Al ₂ O ₃	93.5
	SiO ₂	4.8
	Fe ₂ O ₃	Tr
	TiO ₂	1.1
	CaO	0.4
시 공 방 법		Vibrator, Ramming



Fig. 1. Status of Hi-Alumina cementless castable in burner after 60 days.

Table 2. The reaction equation of corundum & mullite after alkali test

Al ₂ O ₃ (Corundum) + K ₂ O	→ K ₂ O·11Al ₂ O ₃
+ Na ₂ O	→ Na ₂ O·11Al ₂ O ₃ (β-Al ₂ O ₃)
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ + K ₂ O (Mullite)	→ K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (Kaliophilite)
	→ K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂ (Leucite)
	→ K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ (Potash feldspar)
+ Na ₂ O	→ Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (Nepheline)
+ (K ₂ O Na ₂ O)	→ (K, Na)O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (Kalsilite)

요함을 알 수 있었다. 여기서는 각종 염기성 원료의 알칼리 반응성을 알아보고 이를 바탕으로 개발된 MgO-Cr₂O₃질의 염기성질 캐스터블의 실제 사용결과 및 개선품의 물성에 대해 서술하고자 한다.

3-1 시료 준비

먼저 주원료를 전용알루미나, 소결스피넬, 크롬광, 해수마그네시아 클링커 등으로 하고 여기에 결합제로 알루미나 시멘트 및 기타 첨가제로 극미분의 실리카·알루미나 분말을 사용했으며 이들의 화학성분을 Table 4.에 표시하였다.

3-2 침식 시편 제작

준비된 시료를 적당히 조합하여 소량의 수분을 첨가한 다음 진동성형하여 100×100×100 (mm)의 입방체에 직경 40mm, 깊이 40 mm의 홈을 가진 침식 도가니를 제작하였다.

침식 도가니는 재질별로 전용알루미나, 크롬질, 소결스피넬, 마그네시아, 마그-크롬질 등의 5 가지이며, 특히 마그-크롬질은 위에서 준비한 마그네시아와 크롬광을 적정 비율로 혼합한 뒤 미분 첨가제, 알루미나 시멘트 등과 혼련하여 제조한 것이다.

3-3 알칼리 침식

알칼리 침식을 위해 Table 5.와 같은 침식조

제를 각 20 g씩 도가니에 충전시킨 뒤 아래 Fig. 3과 같이 전기로에 넣어서 시험하였다. Fig. 4에서는 침식시험을 행할 때의 승온 곡선을 표시했으며 이것을 10회 반복 실시하였다.

3-4 결과 고찰

알칼리 침식을 행한 뒤의 시편 외관 및 단면을 아래 Fig. 5에 나타내었다. 이 시험 결과를 요약하면 알칼리에 대한 내침식성은 alumina < chrome < sintered spinel < MgO-Cr₂O₃ < MgO 등의 순서로 사용 원료의 전체 MgO 함량이 높을수록 우수하게 나타남을 알 수 있다. 반면 alumina질은 조직의 치밀화 등으로 침윤층의 깊이는 작았지만 구조적 스펀링에 의한 박리현상이 심하게 나타남을 보여주었다.

Table 3. Properties of corundum & mullite after alkali test

종 류	화 학 식	비중	팽창율
Corundum	Al ₂ O ₃	4.00	-
β-Alumina	K ₂ O·11Al ₂ O ₃ Na ₂ O·11Al ₂ O ₃	3.31	+17.3
Mullite	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	3.03	-
Kaliophilite	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	2.60	+16.5
Leucite	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂	2.46	+23.2
Potash feldspar	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	2.57	+17.9
Nepheline	Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	2.25	+34.7
Kalsilite	(K, Na)O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	2.59	+19.2

Table 4. Chemical composition of materials (%)

Mark	Materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO
A	Fused Alumina	0.20	98.10	0.30				
C	Sintered Spinel	0.31	66.94	0.24			30.78	
B	Chrome Ore	4.61	24.09		35.29		22.70	13.66
D	Magnesia	0.05	0.23	0.02			98.94	
1	High Alumina Cement	0.2	80.5	0.15		18.0		
2	Alumina Powder	1.6	97.8				0.3	
3	Silica Powder	98.61	0.1				0.6	

3-5 X-선 회절 분석

Fig. 6은 각 재질별 캐스터블의 X-선 회절도이며 Fig. 7은 침식시험 실시 후 가동면의 X-선 회절도이다.

알루미나질의 경우 알칼리 침식후 β-Al₂O₃ 및 kalioplite 등이 생성됨을 알 수 있다.

3-6 스펀링 시험

시편의 크기는 160×70×70(mm)으로 하여 1,200°C에서 20분 유지후 30분 공냉하는 방법으로 30회 실시한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

내스폴링성은 chrome 질 및 MgO질 캐스터블이 좋지 않은 것으로 나타났다. 따라서 실 로에서 burner용으로 사용되는 캐스터블의 재질로 우수한 내알칼리성을 보유한 MgO 캐스터블은 스펀링의 취약성으로 인해 사용이 불가능할 것으로 생각되며 따라서 MgO-Cr₂O₃ 재질이 가장 적합하리라 생각되어진다.

4. 염기성질 캐스터블의 개발

이상의 시험결과를 바탕으로 실제 burner에서 3개월간 사용한 MgO-Cr₂O₃질 캐스터블의 그림을 아래 Fig. 9에 표시하였다. 여기에서는 알루미나질 캐스터블에서 처럼 구조적 스펀링에 의한 조직 탈락 현상을 보이지 않았지만 장시간 사용에 따른 알칼리의 침투로 조직이 약화되고, 소성 중 dust 등의 충격에 의해 표면에 박리현상

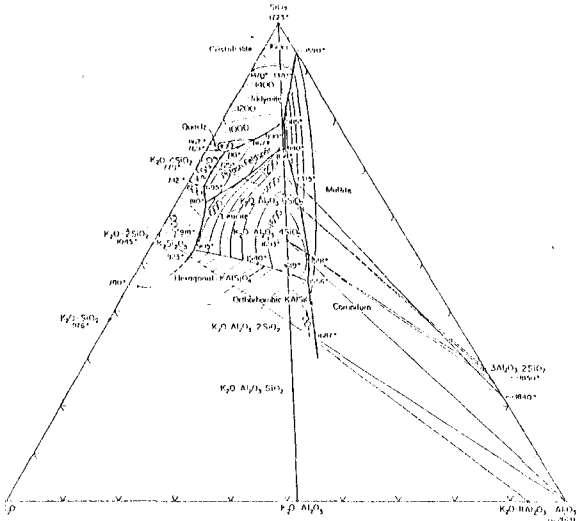


Fig. 2. Phase equilibrium diagrams of oxide systems (K₂O-Al₂O₃-SiO₂).

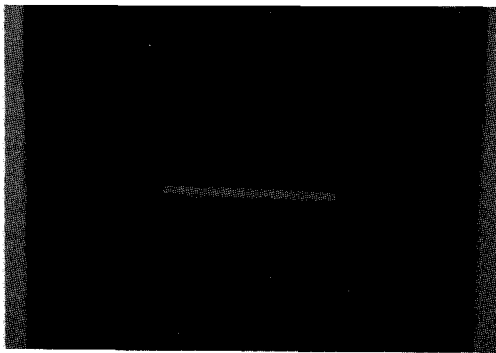


Fig. 3. Corrosion test furnace.

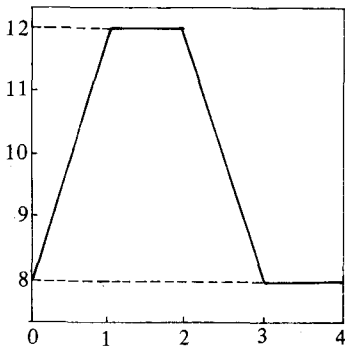


Fig. 4. Heating cycle (hr).

이 나타남을 보여준다. Table 6.에서는 사용 후의 염기성 캐스터블을 반응층, 침윤층, 미반응부 등으로 구분하여 물성을 조사한 결과를 나타내었다. Table 7.은 염기성 캐스터블의 손상 현황 및 수명향상을 위한 대책을 나타낸 것이다.

여기에서 나타난 각종 문제점들을 보완하기 위해 주원료를 열적·화학적으로 안정한 fused-MgO·Cr₂O₃ 및 fused-spinel 등을 사용한 캐스터블을 가지고 비교시험을 행한 결과와 물성치 등을 Table 8. 및 Fig. 10에 나타내었다.

Table 5. Chemical composition of flux used for alkali corrosion test

K ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	Portland Cement
50%	50%	2%

Table 6. 사용 후 염기성 castable의 물리적 성질 및 XRD 분석

		MgO-Cr ₂ O ₃ Castable (C.F.C-PC)		
		Hot face	Penetrated	Unpenetrated
Apparent Porosity (%)		—	19.4	17.7
Bulk Density		—	2.79	2.82
Cold Crshing Strength (kg/cm ²)		—	110	290
X	β-2CaO · SiO ₂	+++++		
R	3CaO · SiO ₂	+++++		
D	K ₂ SO ₄	+++++	++++	++

5. 결 론

알칼리 침식에 의한 손모가 주요 원인으로 작용하는 NSP kiln의 burner 선단부용 캐스터블을 대상으로 각종 재질의 cement free castable에 대한 시험 결과는 다음과 같다.

① 알루미나질 캐스터블에서는 알칼리 성분이 골재부의 Al₂O₃와 반응하여 β-Al₂O₃를 생성

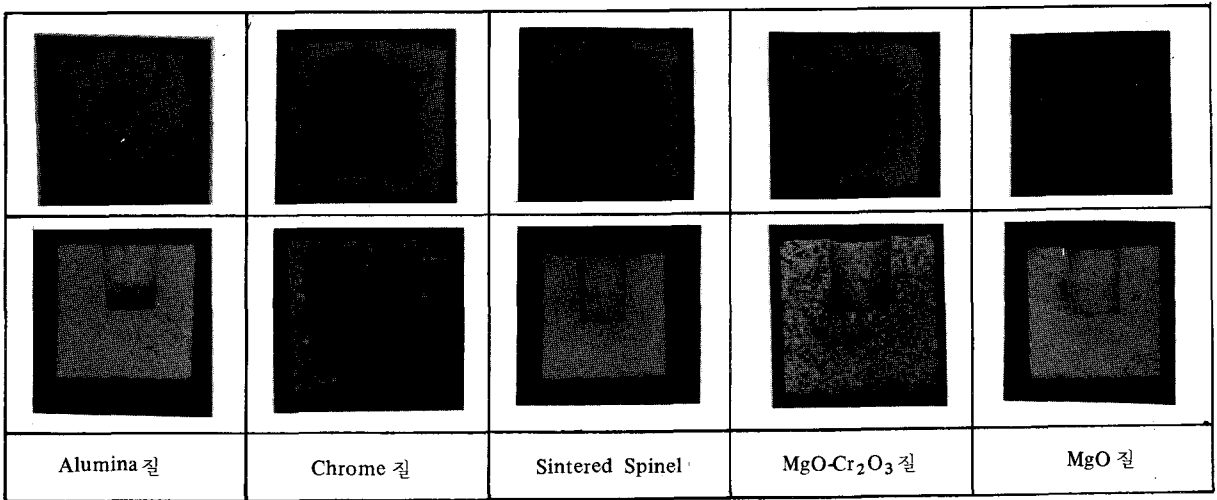


Fig. 5. Result of alkali corrosion test Alumina

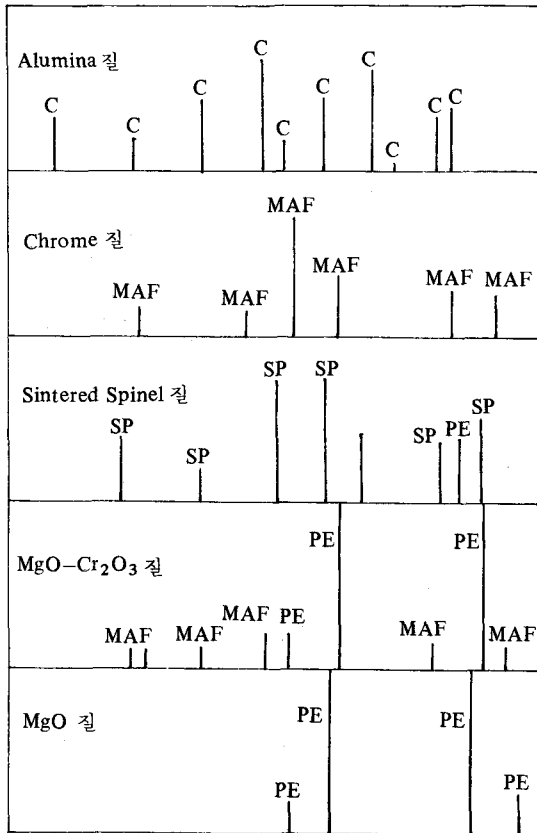


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of unpenetrated of each castable.

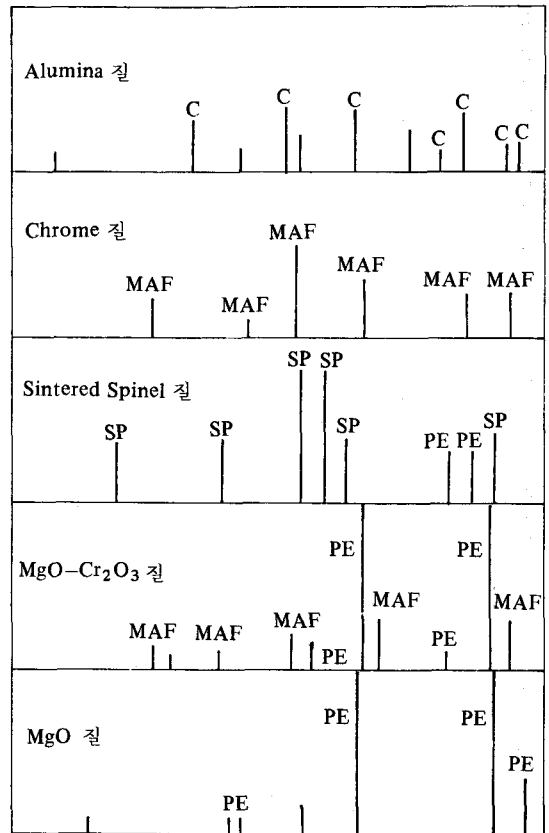


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of hot face of each castable.

Cycle	Alumina 질	Chrome 질	sintered Spinel	MgO-Cr ₂ O ₃ 질	MgO 질
5					
10					
20					
30					
내 Spalling성 (1,200°C, 회수)	> 30 미균열	> 30 중균열	> 30 미균열	> 30 미균열	> 30 소균열

- 1) 시편크기 : 160 × 65 × 65 (mm)
- 2) 시험방법 : 1,200°C, 공냉

Fig. 8. The result of spalling test for specimens.

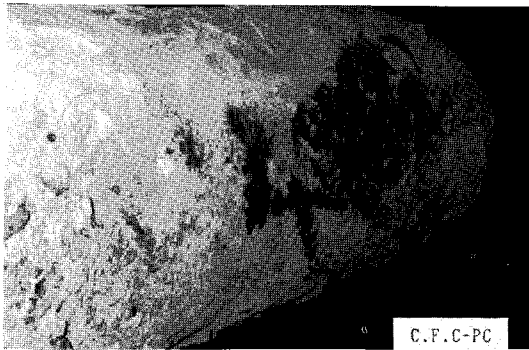


Fig. 9. Status of MgO-Cr₂O₃ castable in burner after 3 months.

Table 7. 염기성 castable의 손상현황 및 대책분석

손상요인	상태	대책
• cement 성분이 matrix부에 용융침투	용손	저기공율화
• 알칼리 황산염 침투	조직약화	저기공율화
• 온도 변동에 따른 미 변질부 균열	열적 Spalling	재질 변경
• 수분과의 반응에 의한 구조체의 수화반응	Slacking 현상	Slacking 방지 Binder첨가
• Alkali 성분이 미분부의 Al ₂ O ₃ 와 반응하여 β-Al ₂ O ₃ 생성	조직약화	미분부 Al ₂ O ₃ 의 감소

Table 8. 내알칼리 염기성 castable의 특성

Properties	Brand	C.F.C-PC MgO-Cr ₂ O ₃	C.F.C-PCS-1 Fused MgO-Cr ₂ O ₃	C.F.C-PCS-2 Fused Spinel
Chemical Composition (%)	SiO ₂	4	4	3
	Al ₂ O ₃	15	20	10
	Cr ₂ O ₃	4	15	-
	MgO	75	50	25
Water for Casting (%)		6 - 9	4 - 5	4 - 5
Bulk Density	110°C x 24 hrs	2.80	3.10	2.92
	1500°C x 3 hrs	2.77	3.05	2.89
Apparent	110°C x 24 hrs	18.0	12.9	13.8
	1500°C x 3 hrs	20.4	14.2	14.9
Cold Crushing Strength (kg/cm ²)	110°C x 24 hrs	300	650	500
	1500°C x 3 hrs	450	700	600
내 Spalling성 (1,400°C, 공병, 회수)		> 40 중균열	> 40 미균열	> 40 미균열

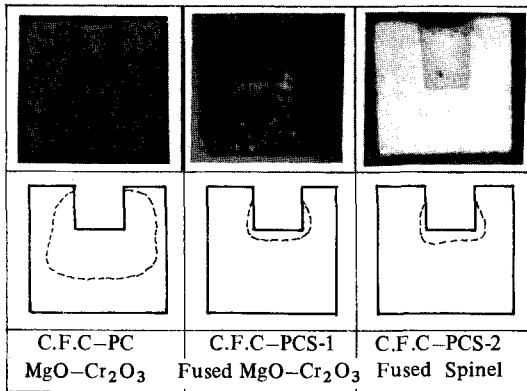


Fig. 10. Result of alkali corrosion test.

하고 이에 기인한 체적팽창으로 조직에 박리가 생기기 때문에 근본적인 재질개선이 요청된다.

② 각종 염기성 재질을 출발원료로 사용한 캐스터블의 내알칼리성은 MgO질 > MgO-Cr₂O₃

질 > spinel 질 > Cr₂O₃-Ore > alumina의 순으로 우수하게 나타났으며 MgO 함량이 높을수록 구조적 스포링의 발생이 적었다.

③ 소결원료를 사용한 1차 개발품의 경우 침윤면이 넓게 나타나며 장기간 사용시 침투성이 강한 K₂O 등이 조직내에 침투하여 강도를 저하시키기 때문에 2차 개발품에서는 원료 변경, 미분입도 조정으로 치밀한 조직을 갖도록 하였다.

④ 궁극적으로 당사에서 개발한 염기성질 캐스터블은 조직의 기공율을 낮추고 출발 원료는 내스폴링성이 좋고 균일한 periclase와 spinel이 잘 혼합된 fused-MgO·Cr₂O₃ 조직이 spinel 단일상으로 불순물이 적으며 화학적·물리적으로 안정한 fused-spinel 등으로 전환하여 시험한 결과 기존의 알루미늄질 캐스터블에 비해 수명향상의 효과가 크게 기대된다.