

Slag에 의한 돌로마이트 클링커의 침식거동

박재원 · 홍기곤

포항산업과학연구원 소재연구부품 내화재료연구팀
(1998년 9월 28일 접수)

Corrosion Behavior of Dolomite Clinkers by Slag

Jae-Weon Park and Gi-Gon Hong

Refractory Materials Research Team, Materials Research Division,
Research Institute of Industrial Science and Technology(RIST),
P.O.Box 135, Pohang, 790-600, Korea
(Received September 28, 1998)

초 록

1550°C~1650°C의 온도범위에서 stamp재의 원료로서 사용되는 돌로마이트 클링커의 Fe_2O_3 의 함유유무에 따른 slag에 의한 침식거동을 연구하였다. Slag 성분중에서 CaO-SiO₂계 저융점 화합물 보다는 Fe_2O_3 가 선택적으로 돌로마이트 클링커의 입계로 깊숙히 침투되었다. 돌로마이트 클링커의 가동면에 존재하는 치밀한 magnesioferrite는 slag중의 Fe_2O_3 성분보다는 클링커중에 함유되어 있는 Fe_2O_3 성분에 의하여 우선적으로 생성되었다. 돌로마이트 클링커의 slag에 의한 손상은 돌로마이트 클링커의 입계에 존재하는 CaO가 slag중의 Fe_2O_3 성분과 반응하여 dicalciumferrite를 생성 → dicalciumferrite와 돌로마이트 클링커중의 MgO가 반응하여 치밀한 magnesioferrite를 생성하고 CaO는 slag 중으로 용출 → magnesioferrite가 slag 성분중의 CaO-SiO₂계 화합물에 의하여 용출되는 단계로 진행되었다. Slag의 온도가 상승됨에 따라 Fe_2O_3 가 함유되어 있지 않는 돌로마이트 클링커의 경우에는 돌로마이트 클링커의 가동면에 생성되는 magnesioferrite의 층은 미약하였다. 반면에, Fe_2O_3 가 함유된 돌로마이트 클링커는 slag의 온도가 상승됨에 따라 magnesioferrite의 층이 두꺼울 뿐만아니라 magnesioferrite의 입성장도 수반되었다.

ABSTRACT

For dolomite clinkers used as stamp materials, the corrosion behavior of those by slag was investigated between 1550°C and 1650°C. Fe_2O_3 among slag components was selectively penetrated into the grain boundaries of dolomite clinkers. In hot face, the magnesioferrite was preferentially formed by Fe_2O_3 component contained in dolomite clinker rather than Fe_2O_3 of slag. The corrosion steps of dolomite clinkers by slag were found as follows ; (1) The dicalciumferrite was formed by the reaction of the calcia within dolomite clinkers with the Fe_2O_3 of slag. (2) The magnesia within dolomite clinkers reacted with the dicalciumferrite to form magnesioferrite and the residual calcia was dissolved into slag. (3) The magnesioferrite was corroded by CaO-SiO₂ compounds of slag. With the temperature of slag increased, the magnesioferrite layer in hot face was decreased for dolomite clinker without Fe_2O_3 , while the layer thickness and grain sizes of magnesioferrite was increased for dolomite clinker with Fe_2O_3 .

Key words : Dolomite Clinker, Dicalciumferrite, Magnesioferrite, Slag, Corrosion

1. 서 론

Stamp재, spray재 및 내화벽돌 등의 염기성용 내화물의 원료로 사용되고 있는 돌로마이트 클링커는 마그네시아 클링커에 비하여 용강이나 slag에 대한 내침윤성이 우수할 뿐만아니라 내spalling성도 우수한 것으로 알려져 있으며, 강중으로의 내화성 개재물의 pick-up을 최소

화하여 고청정강 제조용 내화물로서 가장 적합한 것으로 보고되고 있다.^{1,2)}

돌로마이트 클링커는 클링커중에 함유되어 있는 CaO 성분이 slag중의 SiO₂ 성분과 반응하여 침투되는 slag의 점도를 상승시켜 돌로마이트 클링커의 가동면에 치밀층을 형성하여 slag의 침윤을 억제하므로, 돌로마이트 클링커는 특히 저염기도 slag에 대한 내침윤성이 우수

하다.³⁾ 그러나, slag 성분중의 Al_2O_3 및 Fe_2O_3 와 돌로마이트 클링커가 접촉하면 $CaO-Al_2O_3$ 계 및 $CaO-Fe_2O_3$ 계 저융점 화합물의 생성에 의하여 돌로마이트 클링커의 침식을 가속화 시키는 것으로 알려져 있다.^{3,4)} 그러므로, 돌로마이트 클링커는 염기도의 비가 낮고 slag 성분중 Al_2O_3 및 total Fe가 낮은 조업조건하에서 사용하는 것이 바람직하다.

돌로마이트 클링커는 고온에서의 내식성, 내침윤성 및 내spalling성이 우수하지만 수분과 접촉하면 분화붕괴를 일으키는 단점이 있다. 이러한 slaking 현상을 방지하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있으며,⁵⁻⁸⁾ 현재까지 보고된 방법으로는 첨가물에 의한 방법,^{5,6)} 클링커를 고밀도화 시키는 방법,⁷⁾ 내수화성이 우수한 물질로 피복시키는 방법⁸⁾ 등이 있다. 첨가물에 의하여 돌로마이트 클링커중에 함유된 CaO 성분의 slaking 현상을 방지하기 위한 첨가제로서는 Fe_2O_3 , TiO_2 및 Al_2O_3 등이 주로 사용되고 있으며,⁶⁾ 특히 돌로마이트 클링커 제조시에 Fe_2O_3 를 첨가하여 고온에서 소성함으로써 $CaO-Fe_2O_3$ 계 화합물을 생성시킴과 동시에 클링커를 치밀화 시키는 방법이 현재 상용화 되어 주로 전기로용 stamp제의 원료로서 사용되고 있다. 상용화된 돌로마이트 클링커의 Fe_2O_3 의 함유유무에 따른 내수화성에 대해서는 여러 문헌에서 보고⁶⁻⁸⁾되고 있지만, slag와의 반응시에 돌로마이트 클링커의 손상거동에 대한 연구는 거의 없다.

그러므로, 본 연구에서는 $1550^{\circ}C \sim 1650^{\circ}C$ 의 온도범위에서 stamp제의 원료로서 사용되고 있는 돌로마이트 클링커의 Fe_2O_3 의 함유유무에 따른 slag에 의한 침식거동을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 해수를 이용하여 제조한 Fe_2O_3 가 첨가되지 않은 합성돌로마이트와 수화 방지제로 Fe_2O_3 를 첨가하여 소성한 천연돌로마이트 클링커를 이용하여 시험하였다. Fig. 1에 나타난 산소 및 프로판가스를 열원으로 하는 회전침식시험기를 이용하여 Table 1의 조성을 갖는 열연 coil 제조용 전기로 slag를 용융한 후, $1550^{\circ}C \sim 1650^{\circ}C$ 의 온도에서 Table 2에 나타난 화학성분을 갖는 3~5 mm 크기의 돌로마이트 클링커를 투입하였다. 각 온도에서 돌로마이트 클링커를 투입하여 2분간 유지한 후, glass sampler를 이용하여 slag와 반응한 돌로마이트 클링커를 sampling하여 수중으로 급냉하였다. slag와 돌로마이트 클링커와의 반응이 진행될 동안에 회전침식시험기에 내장된 내화물에 의한 영향을 최소화하기 위하여 110(길이)×40(높이)×83(윗변)×

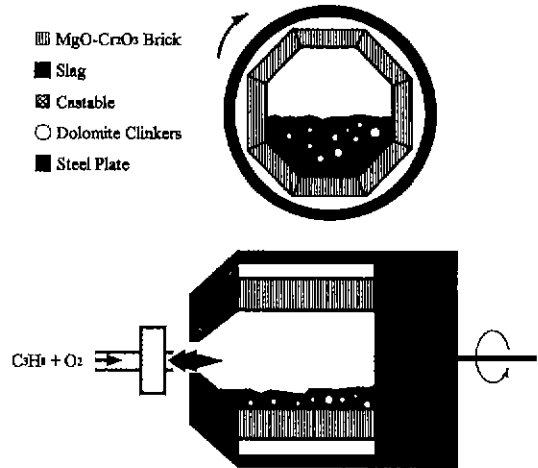


Fig. 1. Schematic diagram for corrosion test of dolomite clinkers.

Table 1. Chemical Compositions of Slag for Electric Arc Furnace (wt.%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	CaO/SiO ₂
14.70	3.44	46.59	5.36	30.69	0.71	0.04	2.09

Table 2. Chemical Compositions of Starting Materials (wt.%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	P ₂ O ₅	Na ₂ O
Clinker A	0.90	0.15	0.80	72.62	25.48	0.03	0.01
Clinker B	5.77	0.38	4.35	64.71	24.61	0.14	0.04

116(아랫변)mm크기로 절단한 마그네시아-크로미아질 내화벽돌 8개를 내장내화물로서 사용하였다. 채취된 시편은 냉각이 종료된 후에 수분을 제거하기 위하여 $110^{\circ}C$ 에서 24시간 건조하였으며, 건조된 시편을 mounting하여 경면으로 연마한 후, SEM-EDAX 분석을 행하였다. EDAX를 이용한 선분석 시에는 Mg, Ca 및 Fe 각 성분의 측정된 intensity를 full scale intensity에 대한 백분율로 환산하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 본 연구에서 사용된 2종류의 돌로마이트 클링커에 대한 미세구조를 나타내었다. Fe_2O_3 가 첨가되지 않은 돌로마이트 클링커 A는 결정립의 크기가 약 5~20 μm 인 MgO가 연속적으로 분포되어 있으며, 마그네시아의 결정립 사이에 CaO가 불연속적으로 존재하고 있다는 사실을 알 수 있다. 반면에, Fe_2O_3 가 첨가된 돌로마이트 클링커 B는 CaO의 수화를 방지하기 위하여 표면으로 부

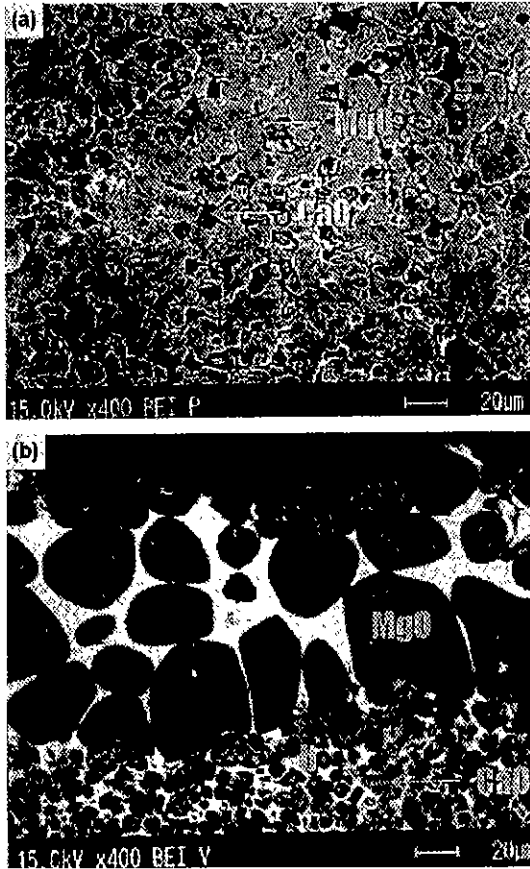


Fig. 2. Back-scattered images of starting materials. (a) Dolomite clinker A and (b) Dolomite clinker B

Table 3. EDAX Result of Dolomite Clinker B of Fig. 2 (wt.%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO
Point a	6.99	4.61	40.83	2.86	41.46	3.25
Point b	4.93	8.80	38.75	6.13	39.05	2.34

터 약 100~160 µm의 두께로 MgO를 조립화합과 동시에 MgO의 입계에 존재하는 모든 CaO를 Fe₂O₃와 결합시켜 dicalciumferrite(2CaO · Fe₂O₃)로 안정화(Table 3의 point a) 시켰다는 사실을 알 수 있다. 또한, 클링커 표면의 CaO 안정화층의 내부에는 약 10 µm 정도인 MgO가 dicalciumferrite(Table 3의 point b)에 의하여 연결되고 있으며, free CaO의 표면도 dicalciumferrite로 coating된 구조라는 사실을 알 수 있다.

Fig. 3에는 1550°C에서 slag에 의한 침식시험후의 돌로마이트 클링커의 미세구조를 나타내었다. Fe₂O₃가 함유되지 않은 돌로마이트 클링커(A)의 경우의 가동면을

요업학회지

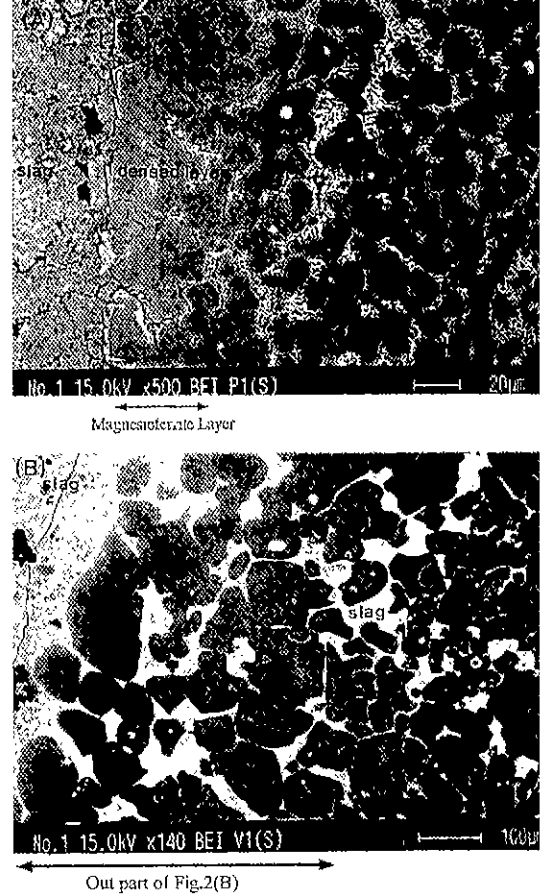
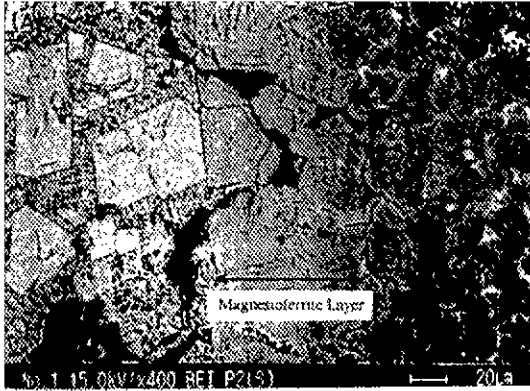


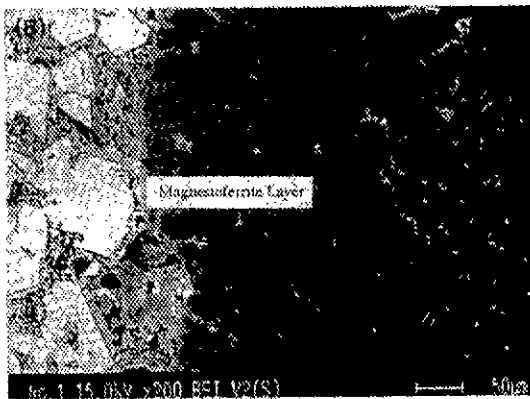
Fig. 3. SEM images for penetration layer by slag after corrosion test at 1550°C. (a) Dolomite clinker A and (b) Dolomite clinker B.

살펴보면 돌로마이트 클링커의 입계에 존재하던 CaO는 slag 중으로 소실되지만 치밀한 magnesioferrite 층이 생성된다는 사실을 알 수 있다. 반면에, Fe₂O₃가 함유된 돌로마이트 클링커(B)의 경우에는 가동면 부근에 치밀한 층의 생성은 관찰되지 않고 slag가 돌로마이트 클링커의 입계로 침투된다는 사실을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 Fe₂O₃가 함유되지 않은 돌로마이트 클링커(A)의 경우에는 다음과 같은 반응에 의하여 가동면 부근에 치밀한 magnesioferrite 층이 생성되는 것이라 생각된다. 즉, 식 (1)에 의하여 돌로마이트 클링커의 입계에 존재하는 CaO가 slag중의 Fe₂O₃ 성분과 반응하여 dicalciumferrite를 생성하고, 식 (2)에 의하여 dicalciumferrite와 돌로마이트 클링커중의 MgO가 반응하여 치밀한 magnesioferrite를 생성하고 CaO는 slag 중으로 용출되는 것이라 생각된다. 반면에, Fe₂O₃가 함유된 돌로마이트 클링커(B)의 경우에는 돌로마이트 클



Dissolution Part of Dolomite Clinker by Slag



Dissolution Part of Dolomite Clinker by Slag

Fig. 4. SEM images for dolomite clinker after slag corrosion test at 1600°C. (a) Dolomite clinker A and (b) Dolomite clinker B

링커의 표면에 존재하던 저융점의 dicalciumferrite가 선행용손되어 돌로마이트 클링커의 입계로 slag가 침투

되는 것이라 생각된다.

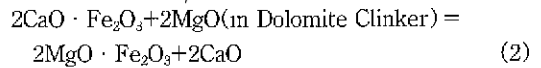
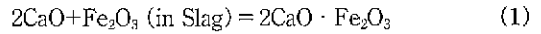


Fig. 4에는 1600°C에서 slag에 의한 침식시험후의 돌로마이트 클링커의 미세구조를 나타내었다. Fe₂O₃가 함유되지 않은 돌로마이트 클링커(A)의 경우의 가동면을 살펴보면 1550°C에서와 같이 magnesioferrite 층이 생성되지만 치밀성이 저하된다는 사실을 알 수 있다. 반면에, Fe₂O₃가 함유된 돌로마이트 클링커(B)의 경우에는 1550°C에서와는 달리 가동면 부근에 치밀층이 관찰되는데, 이것은 돌로마이트 클링커의 표면에 존재하던 저융점의 dicalciumferrite가 존재하던 부분이 선행용손된 후 원질층의 돌로마이트 클링커가 식 (1)~(2)의 반응에 의하여 magnesioferrite가 생성됨과 동시에 산소분압이 낮은 돌로마이트 클링커 내부에서는 식 (3)(4)와 (4)의 반응에 의하여 (Mg, Fe)O가 생성되어 가동면에 magnesioferrite 및 (Mg, Fe)O로 이루어진 치밀층이 생성되는 것이라 생각된다.

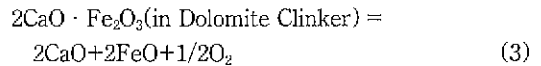


Fig. 4에서 slag층으로 용출된 grain에 대하여 EDAX를 이용하여 화학분석한 결과, CaO:Fe₂O₃:MgO:Al₂O₃:SiO₂=32.79:31.92:8.08:4.85: 22.36 이었다. 그러므로, 가동면에 생성된 magnesioferrite(MgO와 Fe₂O₃의 중량비는 약 1:4)는 slag 성분중에서 주로 CaO-SiO₂계 화합물에 의하여 용출된다는 사실을 알 수 있다.

이상의 결과를 종합하면 돌로마이트 클링커가 slag에

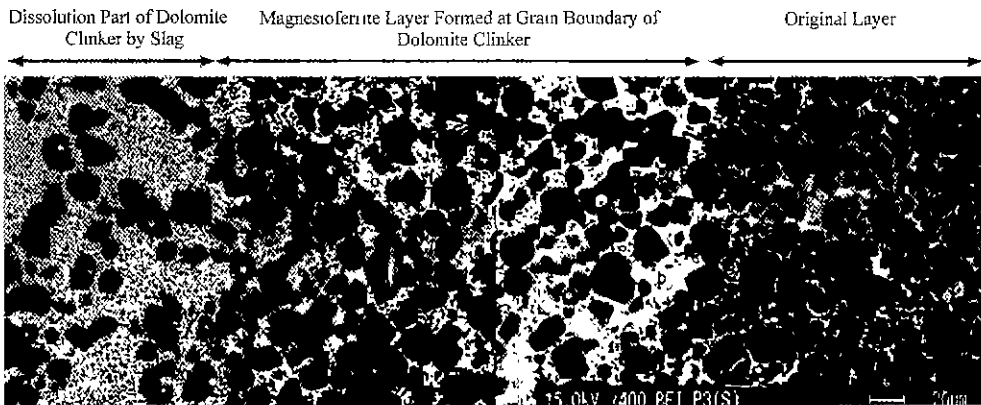


Fig. 5. SEM images for clinker A from corrosion layer to original layer after slag corrosion test at 1650°C.

Table 4. EDAX Result of Dolomite Clinker A of Fig. 5 (wt.%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	MnO
Point a	3.02	5.59	44.52	3.28	41.94	1.66
Point b	6.58	4.68	38.64	7.18	40.66	2.25

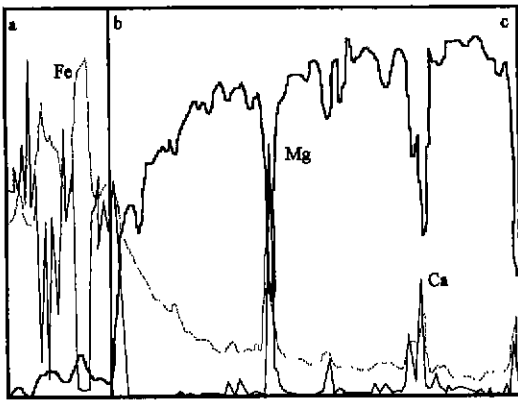
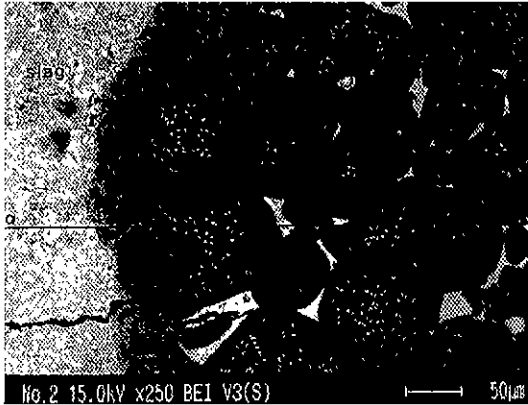


Fig. 6. SEM image and line analysis for dolomite clinker B after slag corrosion test at 1650°C.

의하여 손상되는 단계는 다음과 같다. 돌로마이트 클링커의 입체에 존재하는 CaO가 slag중의 Fe₂O₃ 성분과 반응하여 dicalciumferrite를 생성하고 dicalciumferrite와 돌로마이트 클링커중의 MgO가 반응하여 치밀한 magnesioferrite를 생성하고 CaO는 slag 중으로 용출된다. 그리고 magnesioferrite가 slag 성분중의 CaO-SiO₂계 화합물에 의하여 용출되면서 클링커는 손상하게 된다.

Fig. 5에는 1650°C에서 slag에 의한 침식시험후의 돌로마이트 클링커(A)의 미세구조를 나타내었다. 1550~1600°C에서 관찰되었던 치밀한 magnesioferrite 층은 생성되지 않고 클링커중의 CaO가 slag중의 Fe₂O₃ 성분을 포획하여 dicalciumferrite를 생성(Table 4)하고 있

다는 사실을 알 수 있다. 이것으로부터 slag중의 Fe₂O₃와 돌로마이트 클링커중의 CaO가 반응하여 dicalciumferrite가 생성된다는 Fig. 3과 Fig. 4에서의 고찰은 타당하다는 사실을 알 수 있다. 또한, Table 4의 돌로마이트 입계상을 살펴보면 slag 성분중에서 CaO-SiO₂계 저융점 화합물 보다는 Fe₂O₃가 선택적으로 돌로마이트 클링커의 입계로 깊숙히 침투된다는 사실을 알 수 있다. 이것은 돌로마이트 클링커의 입체에 CaO가 존재하므로 CaO-SiO₂계 저융점 화합물이 돌로마이트 클링커의 입계로 침투될 때에 slag가 CaO로 포획되어 점성이 증가 되는 것에 기인한 것이라 생각된다.

Fig. 6에는 1650°C에서 slag에 의한 침식시험후의 돌로마이트 클링커(B)의 미세구조를 나타내었다. Fig. 5와는 달리 Fe₂O₃가 함유된 돌로마이트 클링커(B)의 경우에는 1650°C에서도 가동면 부근에 치밀한 magnesioferrite가 생성된다는 사실로부터, CaO가 dicalciumferrite로 coating 되어 있는 돌로마이트 클링커가 slag에 대한 내식성이 더 우수할 것으로 판단된다. 또한, 돌로마이트 클링커의 가동면에 존재하는 치밀한 magnesioferrite는 slag중의 Fe₂O₃ 성분보다는 클링커중에 함유되어 있는 Fe₂O₃ 성분에 의하여 우선적으로 생성된다는 사실을 알 수 있다.

4. 결 론

1550°C~1650°C의 온도범위에서 stamp재의 원료로서 사용되는 돌로마이트 클링커의 Fe₂O₃의 함유유무에 따른 slag에 의한 침식거동을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. slag 성분중에서 CaO-SiO₂계 저융점 화합물 보다는 Fe₂O₃가 선택적으로 돌로마이트 클링커의 입계로 깊숙히 침투되었다.
2. 돌로마이트 클링커의 가동면에 존재하는 치밀한 magnesioferrite는 slag중의 Fe₂O₃ 성분보다는 클링커중에 함유되어 있는 Fe₂O₃ 성분에 의하여 우선적으로 생성되었다.
3. 돌로마이트 클링커의 slag에 의한 손상은 돌로마이트 클링커의 입체에 존재하는 CaO가 slag중의 Fe₂O₃ 성분과 반응하여 dicalciumferrite를 생성 → dicalciumferrite와 돌로마이트 클링커중의 MgO가 반응하여 치밀한 magnesioferrite를 생성하고 CaO는 slag 중으로 용출 → magnesioferrite가 slag 성분중의 CaO-SiO₂계 화합물에 의하여 용출되는 단계로 진행되었다.
4. slag의 온도가 상승됨에 따라 Fe₂O₃가 함유되어 있지 않는 돌로마이트 클링커의 경우에는 돌로마이트 클링커의 가동면에 생성되는 magnesioferrite의 층은 미약하였다. 반면에, Fe₂O₃가 함유된 돌로마이트 클링커는 slag의 온도가 상승됨에 따라 magnesioferrite의 층이 두꺼울

뿐만아니라 magnesioferrite의 입성장도 수반되었다.

REFERENCES

1. T. Degawa, S. Uchida and T. Ototani, "The Desulphurization Mechanism of Molten Iron by Using CaO-MgO Refractories," *Taikabutsu*, **40**(2) 16~23 (1988).
2. N. Bannenberg, "Demand on Refractory Material for Clean Steel Production," *ibid.*, **48**(5) 234~251 (1996).
3. D.J. Griffin and C. Richmond, "The Application of Doloma Refractories in Steelmaking Applications," 35th Annual Conference of Metallurgists of CIM, 31~44 (1996).
4. D.J. Griffin, M. Loeffelholz and J. Bennett, "The Effects of Slag Composition on the Wear of Basic Slag Line Refractories Used in Ladle Furnace," UNITECR **89**, 575 (1989).
5. K. Sui, A. Kaneyasu and A. Yoshida, "Improvement of MgO-CaO Clinker by TiO₂ Addition and Phosphate Coating," *Taikabutsu*, **47**(3) 114~119 (1995).
6. F. Kawano, I. Yamoto, J. Nomura, J. Yoshitomi, A. Ikesue and H.S. Ikano, "CaO Clinker Improving Hydration," *ibid.*, **42**(12) 735~742 (1990).
7. Y. Oda, S. Takiuchi, I. Yamato and T. Fukuda, "Raw Materials Containing CaO for Unshape Refractories," *ibid.*, **41**(7) 45~47 (1989).
8. Y. Oda, "Preventive Methods for Hydration of Calcia and Dolomite," *ibid.*, **41**(12) 38~48 (1995).
9. M. Siegel, M. Waidacher, "Unshaped Basic Refractories for Steelmaking Electric Arc Furnace," 35th Annual Conference of Metallurgists of CIM, 111~123 (1996).