

턴디쉬용 마그네시아질 댐블록의 제조와 그 특성

정두화 · 김상모 · 이석근

포항산업과학연구원 재료공정연구센터
(1999년 5월 19일 접수)

Characteristics of Magnesia Dam Block for Tundish Vessel in Steel Making Process

Doo Hoa Jeong, Sang Mo Kim and Seok Keun Lee

Materials Processing Research Center, Research Institute of Industrial Science & Technology(RIST),
P.O.Box 135, Pohang 790-600, Korea

(Received May 19, 1999)

초 록

턴디쉬용 염기성 댐블록을 개발하기 위하여, 마그네시아질 캐스타블의 특성에 미치는 사용원료의 영향을 조사하였다. 시멘트결합 마그네시아질 캐스타블의 경우, 마그네시아 크링커의 소화에 의해 건조균열이 발생되었다. 이를 억제하기 위해 반응성이 높은 마그네시아 크링커 미분부를 스피넬(약 74 μ m) 크링커로 치환하여 건조균열 발생을 억제할 수 있었으며, 댐블록의 제조가 가능하였다. 인산염결합 마그네시아질 캐스타블의 경우 마그네시아의 소화에 의한 건조균열은 발생되지 않았으나, 열간강도가 낮았다. 이를 개선하기 위해 SiO₂ 함량이 낮은 마그네시아 크링커를 사용하여 고온에서 결합물질인 Na₂O · 2CaO · P₂O₅의 분해를 방지함으로써 열간강도를 향상시킬 수 있었다.

ABSTRACT

In order to develop high performance basic dam block for tundish vessel in steel-making process, influences of raw materials, binders and additives on hydration and thermal characteristics of magnesia castable refractories were studied. Crack initiation and propagation in cement bonded magnesia castables due to slaking of magnesia clinker at drying process were suppressed by using spinel clinker instead of magnesia powder. In case of Na₂O · 2CaO · P₂O₅(NC₂P) bonded castable, crack initiation due to slaking of magnesia clinker did not occur but bending strength at high temperature was low. Mechanical properties of NC₂P bonded castable refractories at high temperature were improved by using magnesia clinker that contains low SiO₂ contents.

Key words : Steel-making, Tundish, Basic refractories, Castables, Dam block, Magnesia, Slaking, Phosphate bonded monolithic refractories

1. 서 론

최근, 고급강의 수요가 증가됨에 따라 용강의 청정성 확보가 요구되고 있다. 따라서 연속주조공정에 있어서 용강중 비금속 개재물의 제거는 중요한 과제중의 하나이다. 비금속 개재물을 제거하기 위해 일반적으로 턴디쉬 내에 dam block이 설치되어 사용되고 있다.^{1,2)} dam block의 설치는 용강류의 방향을 상승류로 변화시킴으로써 개재물의 부상을 촉진시키거나, 래들로부터 유입된 스톤의 확산을 방지함으로써 용강내의 개재물 생성을 억제시키는 효과가 있다. 최근에는 dam block에 수십개의 구멍을 내어 용강중의 개재물을 보다 효율적으로 제거하는 방법도 실시되고 있으며, 개재물의 포집능이 우수한

CaO질 원료를 이용한 CaO filter dam의 개발에 대해서도 연구가 진행되고 있는 단계이다.^{3,4)}

그러나 현재 사용하고 있는 dam block의 재질은 알루미늄질 또는 알루미늄-실리카질로서, dam block 자체가 Al₂O₃성 개재물의 발생원으로 작용할 가능성이 있기 때문에 강의 청정성 확보에 유리한 염기성 재질로의 전환이 바람직하다. 또한 용강의 온도보상을 위해 plasma heater를 설치하여 가동하고 있는 bloom 턴디쉬에서는 조업조건이 가혹하여 알루미늄질 dam block은 변형과 손상이 심한 상태이며, 특히 slag line 부위는 용융이나 침식이 심하여 내식성이 우수하며 기계적 강도가 높은 재료가 절실히 요구되고 있는 실정이다.

이런 관점에서 볼 때 염기성 재료 중 마그네시아질

dam block은 내식성이 우수하며 산소원으로 되는 실리카의 함유량이 낮기 때문에 강의 청정성 확보에는 유리하다. 그러나 열간강도가 낮고 열간선변화율이 커서 열충격 저항성이 약한 단점이 있으며 댐블록 제조시 마그네시아가 물과 반응하여 수화반응($MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$)을 일으켜 건조될 때 crack이 발생하는 문제를 안고 있다.^{5,6)}

따라서, 본 연구에서는 마그네시아질 캐스타블의 건조균열 발생을 억제하고 용적안정성이 우수하면서 기계적 강도와 열간강도, 내식성이 뛰어난 염기성 dam block을 개발하고자 하였다. 이를 위해 알루미늄시멘트 결합 마그네시아질 캐스타블과 인산염결합 마그네시아질 캐스타블의 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 주요원료의 화학분석치를 Table 1에 나타내었다. 마그네시아 원료는 해수 소결 마그네시아 크링커로 조립(5~3 mm), 중립(3~1 mm), 미립(1 mm 이하), 미분(0.074 mm 이하) 4종류의 입도를 사용하였으며, 마그네시아 크링커의 순도는 MgO 함량 95%급, 98%급, 99%급 3종을 사용하였다. 스피넬 크링커는 일본 ONODA CEMENT 사제로 알루미늄과 마그네시아의 몰비가 1:1로 이루어진 것을 사용하였다. 알루미늄 분말은 2종류를 사용하였는데, 일본 SUMITOMO CHEMICAL 사제의 평균입경 5 μm인 소결 알루미늄(AM-21)과 일본 SHOWA DENKO 사제의 평균입경 0.5 μm인 초미분 알루미늄(A-161SG)를 사용하였다. 실리카플라워는 미국산의 순도 97%, 평균입경 0.15 μm급의 초미분을 사용하였다. 인산염 결합에 필요한 CaO 공급원은 공업용 CaCO₃를 사용하였으며, 분산제 및 결합제 역할을 하는 헥사메타인산소다(Sodium Hexametaphosphate)는 98% 이상의 순도를 갖는 공업용 원료를 사용하였다. 또한 결

합강도를 부여하는데 필요한 알루미늄시멘트는 알루미늄 70%급의 high alumina cement를 사용하였다. 이들 원료 외에 캐스타블 혼련시 급결되는 현상을 억제하는 경화지연제로서 시약급의 citric acid($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$)와 boric acid(H_3BO_3)를 사용하였다.

위의 원료를 배치조성에 따라 무게를 단 후 진식으로 충분히 혼합하고 수분을 첨가하여 universal mixer에서 5분간 습식으로 혼련하였다. 혼련이 끝난 직후 캐스타블의 유동성 평가를 위하여 혼련물을 flow table상의 내경 100 mm의 flow cone내에 투입하여 괴상의 시료를 만들고 flow table을 상하로 15회 진동을 가한 후 확장된 시료의 최상부와 최단부의 직경을 측정하여 flow 값으로 하였다.

강도 측정용 시편은 40×40×160 mm 크기의 직육면체 금속몰드에 성형하여 제조하였으며 캐스타블을 건조할 때 건조균열의 발생여부를 조사하기 위해 65×114×230 mm 및 95×150×500 mm 크기의 대형시편도 제조하였다.

성형된 시편은 대기중에서 24시간 동안 양생한 후 110°C로 24시간 건조하였으며 대형시편은 110°C~300°C에서 일정시간씩 건조하였다.

제조된 시편은 JIS R2553의 시험방법에 따라 건조 적임강도를 측정하였으며 각각의 온도에서 소성된 시편도 적임강도를 측정하였다. 또한 열간적임강도는 시험기 내에서 5°C/min로 1400°C까지 승온한 후 1시간 동안 유지하여 강도를 측정하고 다음식에 의하여 적임강도를 계산하였다.

$$MOR = 3PL/2bd^2$$

MOR : 적임강도(Kg/cm²), P 최대하중, L : 지지용 roll의 길이, b : 시편의 폭, d : 시편의 두께

화학분석 및 광물상을 조사하기위하여 JIS R2212에 의하여 화학분석을 행하였으며, 분말 X선 회절법을 이용하여 원료와 캐스타블 내화물의 결정상을 조사하였고 미

Table 1. Chemical Compositions of Used Materials

Materials		Component(%)							
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
Alumina (AM-21)		99.7	0.02	0.01	-	-	-	0.27	-
Alumina (A-161SG)		99.5	0.025	0.01	-	-	-	0.08	-
Spinel clinker		70.4	0.21	0.1	0.33	28.8	-	0.03	0.01
Silica Flour		0.46	96.4	0.22	0.15	0.64	-	0.27	0.33
MgO	S-95	0.14	3.02	0.3	0.51	95.7	-	0.01	0.01
	S-98	0.1	0.45	0.1	1.4	98.2	-	-	-
Alumina Cement (Al ₂ O ₃ : 70%)		72.5	0.35	0.31	26.5	0.12	0.01	0.42	0.14

세구조는 SEM image로 관찰하였으며, 미세영역에 대한 정량분석을 위해 EDS를 이용하여 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시멘트결합 마그네시아질 캐스타블의 건조균열 발생과 미세구조관찰

실험에 사용된 배치조성은 마그네시아 클링커를 85 wt%, 알루미늄산화물(AM-21) 5 wt%, 스피넬미분 5 wt%, 알루미늄산화물 3 wt%, 실리카플라워 2 wt%를 기본조성으로 하여 시편크기를 65×114×230 mm로 만들어 마그네시아질 캐스타블의 원료중 헥사메타인산소다가 건조균열에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

마그네시아질 캐스타블의 구성은 마그네시아 클링커를 주원료로 하고, 부원료로 각종 원료를 첨가한다. 특히, 캐스타블 내화물의 유동성을 확보하여 작업성을 향상시키기 위하여 헥사메타인산소다(Sodium hexameta phosphate: 이하 SHP로 약함)를 첨가한다. SHP의 첨가량을 0~0.5 wt%까지 변화시켰을 때 혼련물의 유동성과 건조 후 시편의 격임강도 측정결과를 Fig. 1에 나타내었다. SHP를 전혀 첨가하지 않으면 혼련중에 급결이 일어나 시편의 제조가 어려웠다. SHP는 기본 조성에 대하여 외삽으로 첨가 하였으며, SHP를 0.1 wt% 까지 첨가할때는 유동성이 증진되나, 그 이상에서는 첨가량이 증가할수록 오히려 유동성이 저하되는 경향을 보이고 있다. 그러나 격임강도는 첨가량의 증가와 함께 증가하며 0.3 wt%에서 최고치를 나타내고 그 이상은 첨가량이 많아질수록 오히려 저하되었다.

Table 2는 각 시편의 건조상태를 외관 관찰하여 나타낸 것이다. SHP를 0.2 wt% 첨가까지는 건조균열이 나

타나지 않으나 그 이상 첨가되면 균열이 발생되었으며, 0.4 wt% 이상에서는 균열의 발생정도가 아주 심하였다.

Fig. 1과 Table 2에서 SHP의 적정 첨가량은 충분한 작업성을 가지면서 결합력과 건조시 균열이 발생하지 않는 0.1 wt%가 적당함을 알 수 있다.

이렇게 분산제로 사용되는 SHP가 첨가되지 않을 경우에 급격히 응결하는 현상이 발생했다가 적정량 사용되어 지면 유동성을 발휘하는 것은 캐스타블의 결합제인 알루미늄산화물과의 상호작용에서 기인되는 것이다. 알루미늄산화물은 물과 접하는 즉시 수화되면서 응집이온인 다가 양이온을 용출하고 경화된다. SHP는 알루미늄산화물에서 발생하는 Ca 이온의 용출을 억제하거나, Ca 이온을 포획하여 다른 화합물을 생성시킴으로써 캐스타블의 응결을 지연시켜 유동성을 증가시키는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 그러나 SHP가 과도하게 첨가되면 양생 중에 다량의 젤을 생성시켜 작업성을 저하시키고 알루미늄산화물

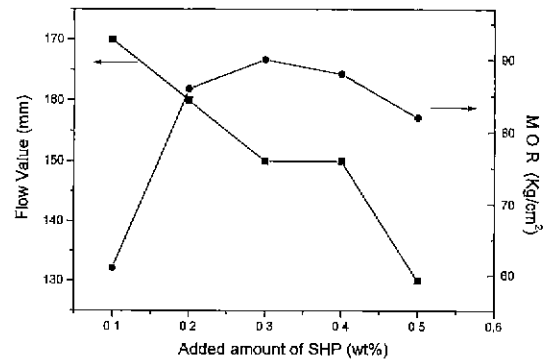


Fig. 1. Flow value and cold modulus of rupture of cement bonded MgO castable with addition amount of sodium hexameta phosphate(SHP).

Table 2. Batch Compositions and Properties of MgO Castables

		H1	H2	H3	H4	H5
MgO	S-95	85	85	85	85	85
Al ₂ O ₃	AM-21	5	5	5	5	5
Spinel	Powder	5	5	5	5	5
Alumina Cement	UAC-70	3	3	3	3	3
Silica flour		2	2	2	2	2
SHP		+0.1	+0.2	+0.3	+0.4	+0.5
Water(%)		6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
Flow value(mm)		170	160	150	150	130
Crack growth		no crack	no crack	small	large	very large
Bending strength(kg/cm ²)	110°C × 24 h	61	86	90	88	82
	1000°C × 3 h	63	94	94	77	68
	1500°C × 3 h	82	94	95	85	89

화합물의 생성을 억제시켜 건조강도가 저하된다. 또한 이렇게 생성된 겔은 캐스타블 내화물의 표면이나 내부에 미세기공을 막아 통기성을 저하시키며, 이로 인하여 캐스타블 블록을 건조할 때 수증기의 활로를 차단하여 캐스타블 내부의 증기압을 상승시킨다. 이렇게 상승된 증기압 때문에 마그네시아 크링커의 수화는 촉진되며, 건조할 때 균열이 발생되는 것이다.

Fig. 2는 상기의 실험결과를 입증하기 위해 캐스타블을 제조할 때 결합제와 분산제로 사용되는 알루미나 시멘트와 SHP만의 혼합물을 물과 반응시켜 시편을 제조하고, 건조한 시편들에 대해 미세구조의 변화를 관찰한 것이다. 알루미나시멘트-SHP만의 기지시편의 제조는 마그네시아질 캐스타블을 제조할 때와 같은 조성비인 알루미나시멘트 3 wt%에 SHP의 첨가량을 무첨가, 0.1 wt%, 0.5 wt%로 변화시켰다. SHP를 첨가하지 않았거나 0.1 wt% 첨가한 것은 시멘트의 수화가 진전되어 시멘트 수화물로 보이는 침상구조가 발달해 있으나 SHP의 첨가량이 많은 것은 겔상의 입자들이 응집된 형상으로 나타나며, 이 시편의 표면을 관찰해 보면 그러한 상태가 아주

극명하게 나타나고 있다. Fig. 3은 이들 시편에 대해 광물분석 결과를 나타낸 X-ray 회절분석이다. SHP의 첨가량 0.1 wt%에 비해 0.5 wt%인 것은 알루미나시멘트 수화물의 피크가 사라짐을 확인할 수 있으며 이것은 SEM

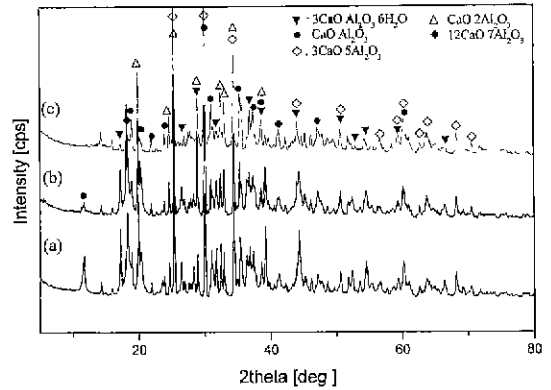


Fig. 3. XRD patterns of alumina cement hydrates with addition amount of sodium hexameta phosphate : (a) no addition, (b) 0.1 wt% and (c) 0.5 wt%

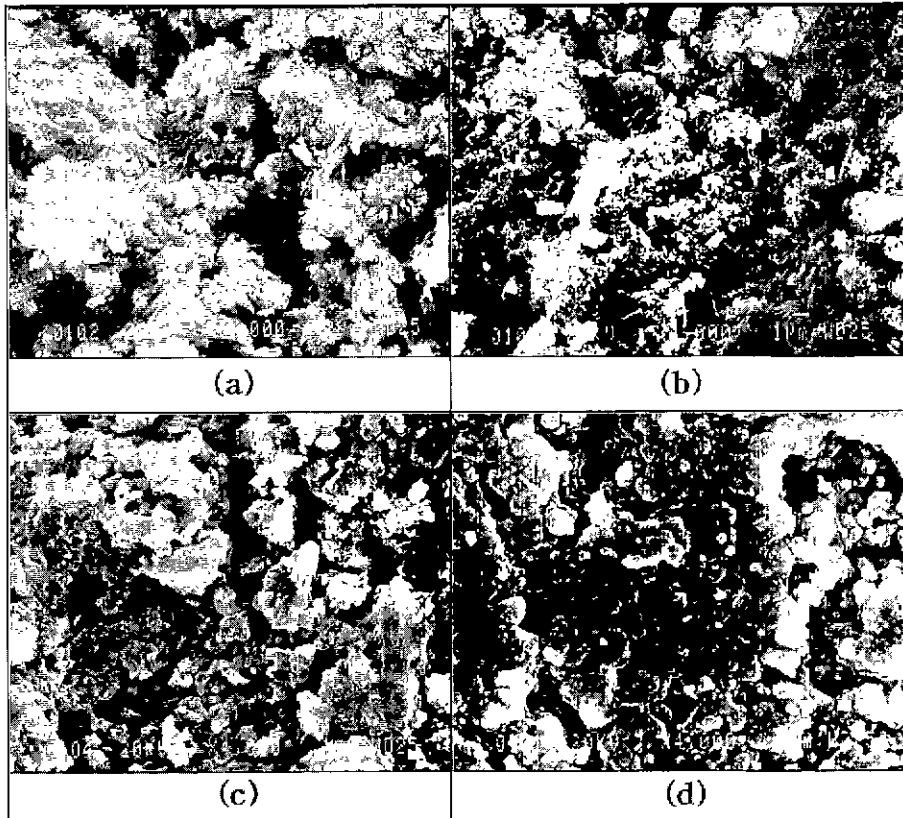


Fig. 2. SEM micrographs on the fracture section of alumina cement hydrates with addition amount of sodium hexameta phosphate : (a) no addition, (b) 0.1 wt%, (c) 0.5 wt% and (d) surface of 0.5 wt% addition.

관찰 결과와 일치함을 알 수 있다.

3.2. 대형 Dam Block의 제조

위에서 언급된 마그네시아질 캐스타블의 기본조성에 분산제 SHP의 첨가량을 0.1 wt%로 하여 65×114×230 mm의 크기로 block을 제조할 때는 균열이 발생되지 않았다. 그러나 동일조성으로 시편의 크기를 대형(95×150×500 mm)으로 제조하면 건조할 때 균열이 발생하였다. 이러한 실험결과로부터 시멘트결합 마그네시아질 캐스타블에서는 SHP의 첨가량 조절만으로 건조균열을 억제할 수 없다는 사실을 확인하였다.

시멘트결합 마그네시아질 캐스타블에서 발생하는 건조균열은 궁극적으로 마그네시아 분말의 수화에 의한 소화(slaking) 현상에서 기인되는 것이며, 마그네시아의 소화는 시편의 내부 증기압이 상승하고, 이 증기압을 해소할 수 없으면 더욱 가속화되어 진다. 따라서 시편이 대형화되면 내부에서 발생하는 증기압이 커지고, 이를 해소하기가 어려워진다. 이러한 영향을 최소화하기 위해서, 마그네시아 크링커의 미분부 첨가량을 줄이고 증기압을 해소할 수 있는 경로를 만들어 주는 것이 효과적일 수 있다.

그래서 본 실험에서는 캐스타블의 주원료인 마그네시아 크링커중 반응성이 큰 미분부를 스피넬로 대체하여 실험을 행하였다.

Fig. 4는 대형으로 시편을 제조하고, 건조한 후 외관을 나타낸 사진이다. (a)는 기본조성으로 제조된 시편이며 (b)는 시편 내부에 발생하는 증기압이 해소될 수 있는 통로를 주기 위하여 기본조성에 비닐화이바를 0.3 wt% 첨

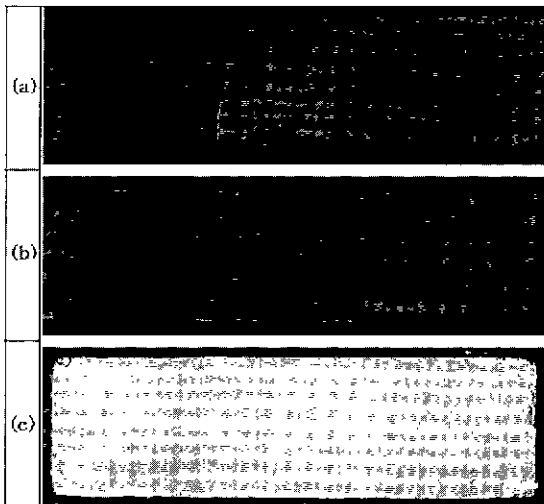


Fig. 4. Photographs of cement bonded MgO castable blocks (95×150×500 mm) after drying at 150°C: (a) basic batch, (b) 0.3 wt% addition of vinyl fiber and (c) spinel powder addition.

가한 것이다. (c)는 마그네시아 미분대신에 스피넬 미분을 대체한 것이다.

시멘트결합 마그네시아질 캐스타블의 원료구성에서 마그네시아 미분을 사용하면 건조균열의 발생이 아주 심하였다. 또한 이조성에 비닐 화이바를 첨가하더라도 건조균열은 억제할 수는 없었다. 그러나 마그네시아 미분 대신에 스피넬 분말을 사용한 것은 비닐화이바를 첨가하지 않고도 건조균열을 억제할 수 있었다.

위의 결과로부터 시멘트결합 마그네시아질 덩블록의 제조에 있어, 건조균열을 억제하기 위해서는 마그네시아 크링커 원료중 반응성이 높은 미분의 사용은 가능한 배제하고 다른 재료로 대체해야 할 것으로 판단된다.

마그네시아질 덩블록의 제조에 있어서 건조균열의 근본적인 문제점을 안정적으로 해결하기 위해서는 마그네시아 크링커의 내수화성을 증진시키거나, 새로운 결합계의 도입이 필요하다.

3.3. 인산염결합 MgO질 캐스타블

인산소다-석회-마그네시아의 혼합물을 가열하면 약 800°C 이상에서 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 가 생성되고, 1500°C 이상의 온도에서 Na_2O 가 휘발하여 $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 로 되어 강한 결합이 고온영역까지 계속된다. 이 반응에는 MgO는 관여하지 않고 저융점물질을 생성하지 않는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾

마그네시아에 대한 인산염의 양호한 결합성 때문에 염기성 내화물의 결합계로서 축합인산소다가 많이 사용되고 있다.¹¹⁾ 또한 인산염은 MgO clinker의 표면에 코팅층을 형성하여 내수화성을 증진시키는 효과가 있는 것으로 알려져 있다.¹²⁾

따라서 본 연구에서는 마그네시아질 캐스타블의 결합계로서 축합인산나트륨을 검토하였다.

본 결합의 캐스타블에 사용된 배치조성은 마그네시아 클링커 78 wt%, 알루미늄미분(AM-21) 7 wt%, CaCO_3 5 wt%, 알루미늄시멘트 5 wt%를 출발조성으로 선정하였다.

알루미나 분말은 시공성 증진과 열간에서 마그네시아와 반응 스피넬 생성에 의한 조직의 치밀화로 스투에 대한 내침윤성 증진과 강도발현을 목적으로 첨가하였다. 또한 알루미나 시멘트는 경화제 역할과 NC_2P 의 분해역제효과를 기하기 위해 첨가된 것이다. 인산염결합의 결합계 역할을 하는 나트륨레나타이트($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$: 이하 NC_2P)란 물질을 생성하기 위하여 CaCO_3 를 5 wt%로 고정시키고 SHP를 변화시키면서 실험을 행하였다.

Fig. 5은 SHP의 첨가량에 따른 유동성과 강도의 변화이다. SHP를 1.0 wt%첨가시 유동성값이 160 mm 이상으로 가장 우수하나 이 조성의 시편은 건조시 균열이 발

생하였다. 이것은 첨가되는 SHP의 첨가량이 적어서 마그네시아의 수화를 막지 못했기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 건조 균열을 억제시키고 시공성을 확보하려면 SHP의 첨가량은 3.0 wt% 이상이 적당할 것으로 판단된다.

SHP의 첨가량이 증가할수록 강도도 증가하는 경향을 알 수 있다. 일반적으로 캐스타블 시공체의 안정적인 취급강도가 60 kg/cm²인 것을 고려하면 SHP의 첨가량이 3.0 wt%만 첨가되어도 충분한 건조강도를 발현한다. 그러나 Fig. 6에서의 열간 쥐임강도는 5.0 wt%까지는 증가하다가 그 이상에서는 오히려 강도가 저하되었는데 이것은 과잉의 SHP 첨가에 따른 고온에서 저융점 물질의 생성에 기인된 것으로 생각한다.

Fig 5, 6의 결과로 충분한 작업성을 가지면서 건조시 균열이 발생하지 않고 열간에서 강도를 가지는 SHP의 첨가량은 3 wt%임을 추정할 수 있다. 왜냐하면 1 wt%와 그 이하 함량일 경우에는 작업성은 문제가 없으나 건

조시 균열이 발생하며 5 wt%의 경우에는 상온강도와 열간강도는 우수하나 충분한 작업성을 발휘하지 못한다. 5 wt% 이상의 함량에서는 상온에서의 강도는 우수하나 작업성 및 열간에서의 강도가 급격히 감소한다. 이러한 관점에서 볼 때 3 wt%는 충분한 작업성과 건조시 균열의 발생이 없으며, 상온 및 열간에서 충분한 강도를 발휘하기 때문이다.

그러나, 상기 기본조성 인산염결합 마그네시아질 캐스타블 시편에 대한 1400°C에서의 열간 쥐임강도 값은 최고 15 kg/cm² 정도로 한계 값을 나타내었다. 열간 쥐임강도 측정 후 시편과 1500°C 소성하여 강도를 측정한 시편의 파단면을 육안관찰 하면, 1400°C까지는 기지(matrix)의 조직이 건전하나, 1500°C에서 소성한 것은 액상이 다량 생성되었음을 확인할 수 있었다. 본 결합 캐스타블에서 결합제인 NC₂P는 불순물로 SiO₂가 소량 존재하면 고온에서 7CaO · P₂O₅ · 2SiO₂와 유리상으로 분해가 촉진되는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 따라서 캐스타블에 사용되는 내화원료 중 SiO₂의 함량이 비교적 많이 함유된 마그네시아 크링커의 영향을 검토하여 열간강도를 향상하고자 하였다

마그네시아 크링커내에 함유된 불순물이 캐스타블 내 화물의 미세조직과 결정상에 어떤 영향을 미치는지 캐스타블 내화물의 구성 중 액상생성에 큰 영향을 미치는 기지부를 대상으로 검토하였다.

각 시편의 원료구성은 CaCO₃와 SHP를 출발조성의 조성과 같게 5 wt%로 고정하고 마그네시아 크링커 78 wt% 중 미분말 (최고 1mm 분말)인 40 wt%만을 취하여 각기 순도를 달리하여 3종류의 시편을 만들었다.

Fig. 7은 이들 시편을 1500°C에서 열처리한 후 XRD 분석한 결과이다. 불순물의 함량이 높은 MgO 함량 95% 급(이하 S-95)의 경우 불순물의 함량이 적은 MgO 함량

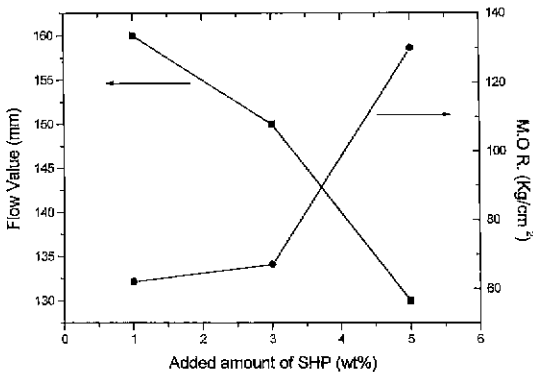


Fig. 5. Relation between flow value and cold modulus of rupture of NC₂P bonded MgO castable with addition amount of sodium hexameta phosphate(SHP).

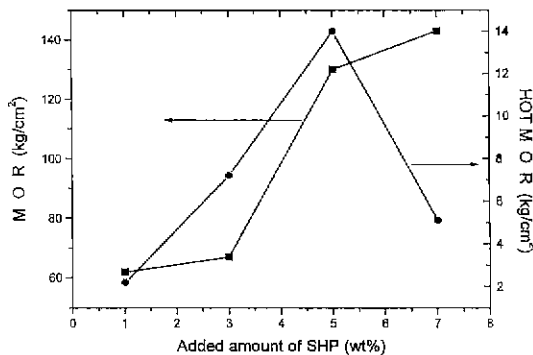


Fig. 6. Cold modulus of rupture after drying and hot modulus of rupture at 1400°C of NC₂P bonded MgO castable with addition amount of sodium hexameta phosphate (SHP).

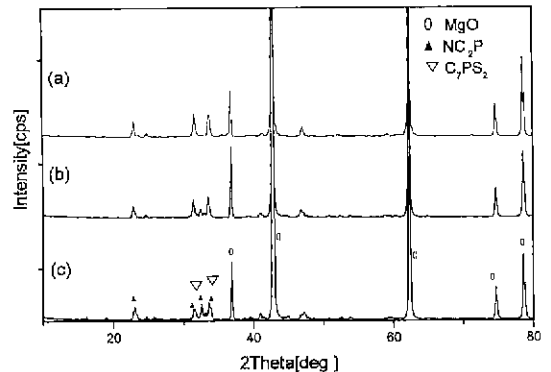


Fig. 7. XRD patterns of NC₂P bonded MgO samples sintered at 1500°C: (a) MgO 95% grade, (b) MgO 98% grade and (c) MgO 99% grade.

98%급(이하 S-98), MgO 함량 99%급(이하 S-99)에 비하여 NC₂P의 피크가 크게 감소하여 사라짐을 알 수 있다.

이처럼 소성온도가 높아짐에 따라 NC₂P의 피크가 사라지는 것은 마그네시아 크렁커내에 함유된 불순물중의 SiO₂의 영향에 의한 것으로 생각되며 이는 Table 3의 EDS의 정량분석에서도 알 수 있다. Table 3은 1500°C에서 소성한 시편의 EDS 분석 결과로 액상의 생성 소지가 높은 S-95와 S-98에서 SiO₂의 함량이 높게 나타났으며 S-99는 SiO₂가 검출되지 않았다.

Fig. 8은 1400°C에서 소성한 시편의 SEM 사진으로 SEM-1, SEM-2는 배율을 달리한 것이다. SEM-1에 나타나는 불순물이 많이 함유된 S-95와 불순물이 상대적으로 적은 S-98 및 S-99의 미세구조가 완전히 다름을 확인할 수 있다. S-98과 S-99는 입자의 크기가 미세하고 조직이 균일한 반면 S-95는 마그네시아의 입자가 크게

성장하였으며, 마그네시아를 제외한 다른 물질들이 액상 형성의 과정을 거쳤던 것으로 보인다. SEM-2는 이들 조직을 1000 배 확대한 것으로 S-95는 밝은 색을 띠는 액상물질이 골재 주위에 집중되어 있으나, S-98과 99는 액

Table 3. Result of EDS Analysis for Matrix of Samples Fired at 1500°C

Composition (wt%)	S-95	S-98	S-99
Na ₂ O	8.19	9.3	1.66
MgO	4.54	4.25	1.91
SiO ₂	9.68	5.88	-
P ₂ O ₅	41.85	49.44	54.93
CaO	35.75	31.14	41.5

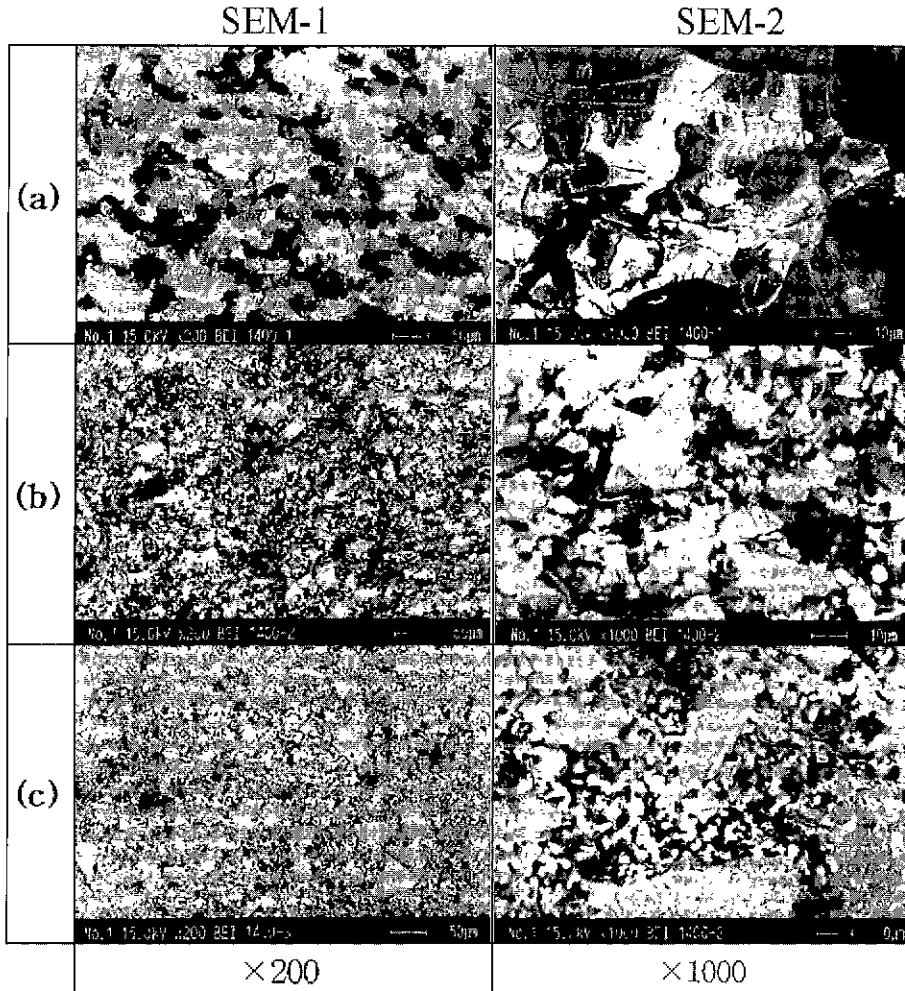


Fig. 8. SEM micrographs of NC₂P bonded MgO samples sintered at 1400°C. MgO clinker : (a) S-95, (b) S-98 and (c) S-99.

상물질의 형성이 적고 기지내에 고르게 분포되어 있음을 알 수 있다

지금까지의 분석 결과로부터 알 수 있는 것은 마그네시아 크링커내에 불순물이 많이 존재하면 고온에서 NC_2P 가 분해되어 저융점물을 형성시킨다는 것이다. 이러한 저융점물질의 생성은 캐스타블 내화물의 열간강도를 저하시키는 요인으로 작용한다.

Fig. 9은 인산염결합 마그네시아질 캐스타블의 기본조성중 입자크기 1 mm 이하의 원료만 사용하여 시편을 제조한후 1500°C에서 소성하여 XRD 분석한 결과이다. 여기서 마그네시아 원료를 S-95와 S-98만을 사용한 것은 캐스타블 제조에 직접사용할 수 있는 국내 생산품만을 대상으로 하였다. 마그네시아 원료로 순도가 높은 S-98을 사용한 것은 S-95를 사용한 것 보다 NC_2P 의 피크가 약간 우세하게 나타나며, 특히하게 $CaO \cdot Al_2O_3$ 의 피크가 존재하는 것을 알 수 있다. 이는첨가된 알루미늄 시멘트에서 기인된 것으로 S-98의 경우 클링커 내부에 존

재하는 불순물의 함량이 적어서 다른 저융점 화합물을 만들지 않았기 때문으로 생각된다.

Fig. 10은 각 온도에서 소성한 시편의 미세구조 사진

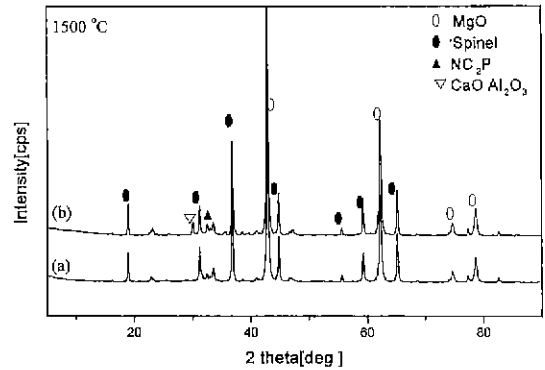


Fig. 9. XRD patterns of NC_2P bonded MgO castables fired at 1500°C. MgO clinker : (a) MgO 95% grade and (b) MgO 98% grade.

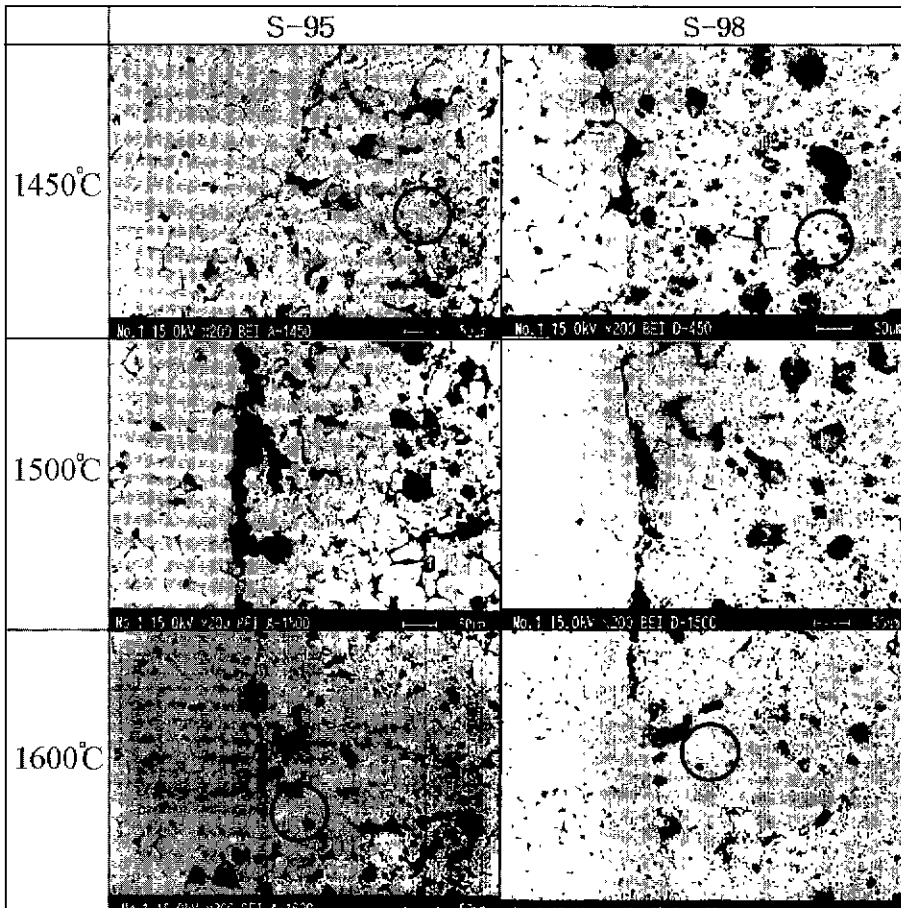


Fig. 10. SEM micrographs of NC_2P bonded MgO castables fired at various temperatures.

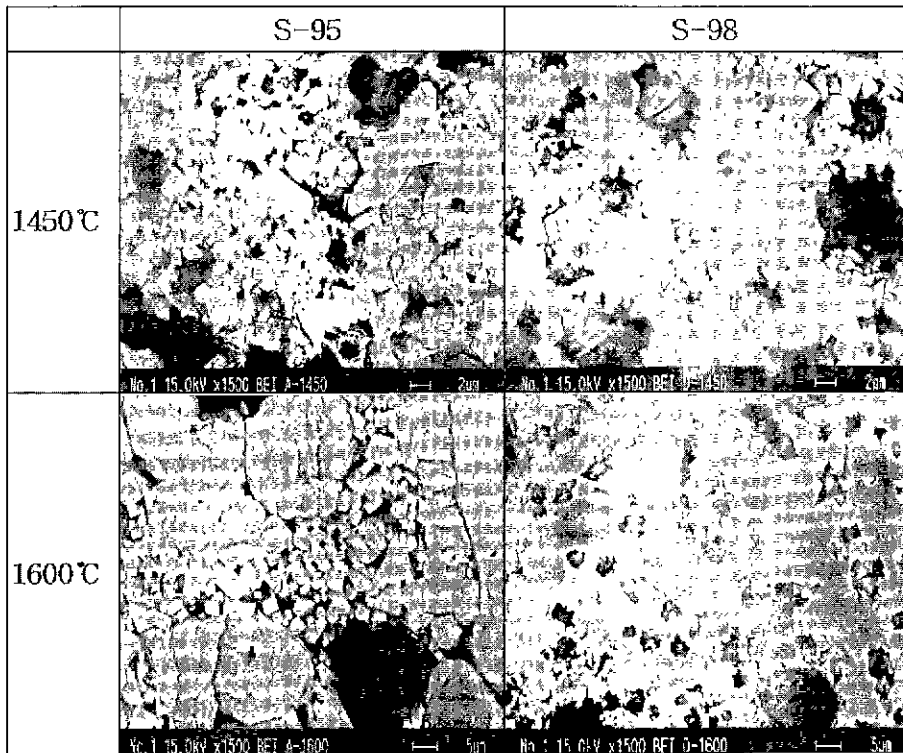


Fig. 11. Magnified SEM micrographs of circle part marked in Fig. 10.

이다. S-95는 S-98에 비해 지지부의 구조가 전체적으로 덜 치밀하고, 마그네시아 입자들 주위에 미세입자가 불연속적으로 존재함을 알 수 있다. 또한 소성온도가 증가함에 따라 S-95의 경우 마그네시아 입자들 주위의 미세한 스피넬 입자들이 분리되어 독립적으로 존재하며 마그네시아 입자와 지지부의 결합면적이 적어지고 있다.

Fig. 11은 Fig. 10의 원으로 표시된 부분을 확대한 것으로 위의 사실을 잘 확인할 수 있다. SEM 사진의 사각형 입자들은 알루미늄과 마그네시아가 반응하여 형성된 2차 스피넬 입자들이다. 이들 스피넬 입자간 또는 마그네시아 입자들을 연결하는 것이 NC₂P 결합인데, 온도가 상승할수록 S-95는 결합이 분리되어 입자들이 독립적으로 존재하며 입자들 사이의 경계가 벌어짐을 알 수 있다. S-98의 경우 온도가 상승할수록 생성된 스피넬 입자들이 계속적으로 소결이 진행되어 연속적으로 지지부를 구성하고 이들 주위에 약간씩 미세입자들이 분리되어 존재함을 알 수 있다.

S-95의 경우 입자들의 분리는 지지부를 덜 치밀하게 만들며 기공을 존재케 하여 열간에서의 강도를 저하시키는 것으로 고찰된다.

상기의 결과를 토대로 인산염 결합 마그네시아질 캐스타블 시편을 제조하여 각종 물성을 평가하였다. 캐스타

Table 4. Batch Compositions and Properties of NC₂P Bond Castables

		S-95	S-98
MgO clinder	5-1 mm	45(S-95)	45(S-95)
	-1 mm	15(S-95)	15(S-98)
	-0.074 mm	18(S-95)	18(S-98)
Alumina powder	AM-21	7	7
Alumina Cement	UAC-70	5	5
CaCO ₃		5	5
SHP		5	5
Water(%)		7.5	7.5
Workability		good	good
Bulk density & Porosity(%)	110°C×24 h	2.72(12.33)	2.66(14.4)
	1000°C×3 h	2.65(20.84)	2.62(21.8)
	1500°C×3 h	2.79(17.69)	2.72(19.44)
Bending strength (kg/cm ²)	110°C×24 h	148	152
	1000°C×3 h	79	78
	1500°C×3 h	63	60
Hot M.O.R (kg/cm ²)	at 1400°C	15	25

블을 제조할 때 사용하는 마그네시아 크링커 원료중 입자크기 1 mm 이하급을 각각 S-95를 사용한 것과 S-98을 사용한 것 두 종을 제조하였다. 대형 덩블록을 제조할 때 시멘트 결합 마그네시아질 덩블록에서 발생하는 건조균열의 문제는 없었다. 제조된 시편에 대해 각종의 물리적 성질을 측정하였다.

Table 4에서 알 수 있듯이 시공성이나 다른 물리적 성질에는 큰 차이가 없으나 1400°C에서 측정된 열간 강도에서는 큰 차이를 보이고 있다. 이처럼 마그네시아 크링커내 불순물의 함량이 높으면, 인산염결합 캐스타블의 열간 강도가 현격히 저하되는 것을 알 수 있다.

이것으로 볼 때 마그네시아 크링커내의 불순물인 SiO₂는 NC₂P를 분해시키고 매트릭스 구조를 느슨하게 만들어 열간에서의 강도를 저하시킨다. 이를 억제하기 위해서는 가능한 고 순도의 마그네시아 크링커를 사용하는 것이 열간특성 향상에 유리하다.

4. 결 론

턴디쉬용 염기성 덩블록을 제조하기 위하여 마그네시아질 캐스타블의 건조 및 열간특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시멘트결합 마그네시아질 캐스타블로 대형 덩블록을 제조할 때 건조균열의 발생원인은 마그네시아의 수화에 기인하는 것이다.
2. 시멘트 결합 마그네시아질 캐스타블에서 미립의 마그네시아 크링커를 스피넬 미분으로 대체하여 건조균열 발생을 억제할 수 있으며, 대형 덩블록을 제조할 수 있었다.
3. 인산염결합 마그네시아질 캐스타블 기지부의 미세구조와 결정상의 변화는 마그네시아 크링커에 함유된 SiO₂가 큰 영향을 미치며 열간특성은 마그네시아 크링커내 SiO₂의 함량이 낮을수록 우수하였다.

REFERENCE

1. T. Yukinawa, "Development in Basic Dam Block for Tundish," *Taikabutsu*, **38**(12), 852-853 (1986).
2. T. Hasegawa, S. Sudo, Y. Kawano, Y. Hamazaki, K. Tabata and T. Kaneshige, "Application of Magnesia Pre-Cast Block to Tundish Weir," *Taikabutsu*, **39**(6), 351-354 (1987).
3. M. Maeda et al., "Preparation of Clean Steel by CaO Filter Dam for Tundish" (in Jpn), Testu-to-Hagane, S-203 (1986).
4. K. Nakazawa et al. "Preparation of High Clean Steel by CaO Dam for Tundish" (in Jpn), Testu-to-Hagane, S-107 (1986).
5. F. Samukawa, M. Yoshimura, T. Yamane, Y. Oguchi and T. Kawakami "Slaking of Castables Containing Magnesia." *Taikabutsu*, **40**(5), 300-302 (1988).
6. A. Watanabe, H. Takahashi, K. Nonobe and K. Otawara. "Estimating Method of Slaking Property of Magnesia Containing Castable Refractories." *Taikabutsu*, **42**(9), 488-493 (1990).
7. A. Kitamura, K. Oniduka and K. Tanaka, "The Hydration Characteristics of Magnesia," *Taikabutsu*, **48**(3), 112-122 (1996).
8. T. Yukizuna, "On The Basic Castable," *Taikabutsu*, **38**(5), 326-330 (1986).
9. T. Eguchi, I. Takita, J. Yoshitomi, S. Kiritani and M. Sato, "Low Cement Bonded Castable Refractories," *Taikabutsu*, **40**(4), 200-217 (1988).
10. C.L. Venable and W.S. Treffner, "X-ray Study on Phosphate Bonding in Basic Refractories," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **49**, 660-663 (1970).
11. E. Yorita, "Phosphate Bonded Castable Refractories," *Taikabutsu*, **40**(4), 218-221 (1988).
12. E. Aoki, J. Kishimoto, E. Hosoi and N. Osada, "Consideration on Slaking of Basic Castable Refractories," *Taikabutsu*, **37**(3), 26-28 (1985).