

## 熔融轉爐슬래그와 $C_3A(3CaO \cdot Al_2O_3)$ 펠릿사이의 界面反應†

金永煥 · \*高仁用

全北大學校 新素材工學部, 全北大學校 新素材開發研究center

### The Interface Reaction Between Molten Converter Slag and $C_3A(3CaO \cdot Al_2O_3)$ Pellet†

Young-Hwan Kim and \*In-Yong Ko

Department of Metallurgical Engineering, Research Center of Advanced Materials Development, Chonbuk University

#### 요 약

용융전로슬래그를 일반 포틀랜드 시멘트로 활용하기 위하여, 용융슬래그와  $C_3A(3CaO \cdot Al_2O_3)$ 가 반응하여 시멘트의 구성상인  $C_4AF$ 가 생성되는 기구와 생성속도를 조사하고자 한다. 전로슬래그에 소정의  $SiO_2$ 를 첨가하여  $MgO$ 도가니에 넣고  $1300^\circ C \sim 1350^\circ C$ 에서 30분간 가열·용해하여 균질화 한 후, 같은 온도로 가열해 둔 소결  $C_3A$ 펠릿을 투입하여 10~30분간 반응시켰다. 반응 후, 급냉한 시편을 도가니의 직경방향으로 절단해서 펠릿 단면의  $C_3A$ 직경 변화를 측정하여  $C_3A$ 의 용해속도를 조사하고, 계면반응 생성상을 SEM/EDX로 관찰하였다. 그 결과  $C_3A$  펠릿의 슬래그로의 용해속도는  $1300^\circ C$ 에서  $0.75 \times 10^{-4} (cm/sec)$ 으로부터  $1350^\circ C$ 에서  $1.67 \times 10^{-4} (cm/sec)$ 으로 증가하였으며, 슬래그와  $C_3A$  펠릿 사이에  $C_4AF$ 와  $C_{12}A_7$ 의 혼합층이 생성됨을 알 수 있었다.

**주제어** : 전로슬래그, 소결  $C_3A$  펠릿, 계면반응,  $C_4AF$

#### Abstract

As a basic study for recycling molten converter slag as an ordinary portland cement (OPC) by a conversion process, the reaction mechanism and the rate of the formation of  $C_4AF$  which is one of the main components of OPC were investigated. The converter slag whose basicity was controlled by adding reagent grade  $SiO_2$  was melted and hold for 30 minutes in  $MgO$  crucible at  $1300^\circ C \sim 1350^\circ C$ . Then, the sintered  $CaO$  pellet heated at the same temperature was dipped into the molten slag and hold for 10~30minutes. After the reaction, the crucible was cooled in air and the specimen was cut off to the horizontal direction of the crucible. The dissolution rate of  $C_3A$  pellet was measured by the change of radius of the sintered  $C_3A$  pellet, and the formed phase of  $C_4AF$  was observed by SEM/EDX. As a result, the dissolution rate of  $C_3A$  pellet into molten slag was increased from  $0.75 \times 10^{-4} (cm/sec)$  at  $1300^\circ C$  to  $1.67 \times 10^{-4} (cm/sec)$  at  $1350^\circ C$ , and the mixed layer of  $C_4AF$  and  $C_{12}A_7$  was found between slag and  $C_3A$  pellet.

**Key word**: converter slag, sintered  $C_3A$  pellet, interface reaction,  $C_4AF$

#### 1. 서 론

현재 국내에서 발생하는 제강슬래그의 거의 대부분은 도로용 골재로 활용되고 있으나, 운반비 부담으로 활용지역이 제한적이어서 제철소에 일정 반경 내에 도로 건

실이 없는 경우 슬래그의 처분이 어려워지는 문제점이 있다. 외국의 경우에는 제강슬래그를 가공하여 시멘트 첨가제, 시멘트 원료, 골재 등으로 활용하는 특허와 연구들이 활발하게 보고되고 있다<sup>1-4)</sup>.

전로슬래그는  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $FeO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  등으로 구성되어 있으며 시멘트 클링커의 성분과 유사하며, 일반적으로 20%정도의  $Fe$ 를 포함하므로 페라이트의 형성

† 2005년 5월 23일 접수, 2005년 8월 8일 수리

\*E-mail: plasma@moak.chonbuk.ac.kr

이 용이하다. 포틀랜드 시멘트 클링커에서 ferrite상은 Fig. 1에서 나타나듯이  $C_2F \sim C_6A_2F$ 의 조성 범위를 갖으며, 대표적인 평균 조성은  $C_4AF$ 로서  $Ca_2AlFe_{0.6}Si_{0.15}Ti_{0.05}O_5$ 이며 brownmillerite<sup>5)</sup>로 불린다. 또한,  $Al_2O_3/Fe_2O_3$  비를 ferric module(MAI)로 정의하며, ferrite에서  $C_3A$ 의 존재는 높은 MAI(1.5-1.9)를 나타내고, ferrite에서  $C_2F$ 의 존재는 낮은 MAI(0.1-0.64)를 나타낸다<sup>6)</sup>.

( $CaO-5\%Fe_2O_3-5\%Al_2O_3$ )와  $SiO_2$ 를  $1300^\circ C \sim 1400^\circ C$ 에서 서로 반응 시키면  $C_4AF$ ,  $C_3A$ ,  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3S_2$ ,  $CS$ 와 같은 상들이 형성된다고 보고<sup>7)</sup>되고 있으며,  $CaO-SiO_2-FeO$ 계 전로슬래그와  $C_3A$  펠렛을 고온에서 반응시키면 반응계면에서  $C_4AF$ 와 같은 시멘트 구성 상을 생성할 것으로 생각된다.

본 연구는 용융 전로 슬래그를 이용한 시멘트 제조에 관한 기초연구로서 시멘트 클링커에 존재하는 페라이트 상인  $C_4AF$ 상의 생성 조건을 조사하기 위해, 합성한  $C_3A$  소결 펠렛을  $1300 \sim 1350^\circ C$  사이의 온도에서 용융 슬래그와 반응시켰다. 일정 조건하에서 반응 후 시편을 도가니의 수평방향으로 자른 후, 계면을 관찰하여  $C_4AF$ 상의 생성속도 및 슬래그와  $C_3A$ 소결체 사이의 계면 변화를 조사하였다.

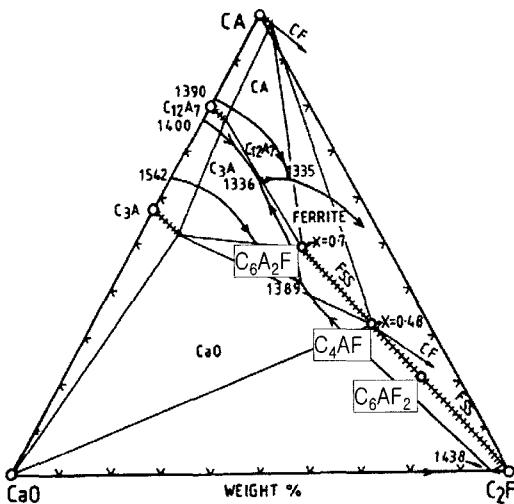


Fig. 1. Part of the system  $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ . Hatched lines indicate solid solutions. Ferrite phase compositions are indicated by the quantity  $x$ , which relates to the formula  $Ca_2(AlxFe_{1-x})_2O_5$ <sup>14)</sup>.

## 2. 실험방법

CaO 원료는 석회석을  $1000^\circ C$ 에서 2시간 동안 하소 한 후,  $100 \mu m$ 이하로 분쇄하여 사용하였다.  $C_3A$ 의 화합물을 형성하기 위해 CaO와 시약급  $Al_2O_3$ 를 몰비로 3 : 1로 혼합하여 에탄올과 함께 비이커에 넣고 3시간 동안 교반기로 혼합한 다음 건조시켰다. 건조된 혼합분말을  $10 \text{ kgf/mm}^2$ 으로 가압하여 원주형( $\phi 15 \text{ mm} \times H 5 \text{ mm}$ ) 펠렛을 성형하였다. 성형한  $C_3A$  펠렛을 전기로에 넣고  $1385^\circ C$ 에서 5시간 동안<sup>8)</sup> 소결하였다. 소결된  $C_3A$  소결체는 평균 직경  $12 \text{ mm} \times$ 높이  $2.2 \text{ mm}$ , 겉보기 비중 2.89, 겉보기 기공율 6.7% 이었다. 본 실험에 사용된 전로슬래그의 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 슬래그에  $SiO_2$ 를 첨가하여 염기도 2가 되도록 혼합한 후, 알루미나 도가니에 담아  $1300^\circ C$ 와  $1350^\circ C$  사이의 온도에서 30분간 유지하여 용융시키고, 같은 온도로 가열된  $C_3A$  소결 펠렛을 용융슬래그에 침적하고 각각 10분, 20분, 30분간 반응시킨 후, 공냉하였다.

냉각된 시편은 펠렛의 직경에 수직방향 또는 수평방향으로 절단하여 반응후의  $C_3A$ 펠렛과 슬래그 사이의 생성층인  $C_4AF$ 층의 두께를 측정하여 생성속도를 구하였고, 계면의 미세조직은 광학현미경 및 SEM/EDX로 관찰하였다.  $C_3A$ 펠렛의 시간당 반경감소는 광학현미경 및 상분석기로 측정하여  $C_3A$ 펠렛의 용해속도를 계산하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. $C_3A$ 소결체의 용융 슬래그로의 용해속도

온도와 시간에 따른  $C_3A$ 펠렛의 반경감소는 Fig. 2에 나타내었으며, 반응시간의 증가에 따라 반경감소는 거의 직선적으로 증가하였다. 시간에 따른 반경감소의 값을 최소자승법을 이용해 기울기를 계산하여 용해속도  $(-dr/dt)(\text{cm/sec})$ 를 Table 2에 나타내었다.

$1300^\circ C$ 에서  $C_3A$  펠렛의 용해속도는  $0.75 \times 10^{-4} (\text{cm/sec})$ 이고, 물질유속  $J(\text{g/cm}^2 \cdot \text{sec})$ 은 펠렛의 겉보기 밀도 2.89를 곱한 값으로  $2.17 \times 10^{-4} (\text{g/cm}^2 \cdot \text{sec})$ 이었다. 이 값은  $1350^\circ C$ 로 온도가 상승함에 따라 각각  $1.67 \times 10^{-4} (\text{cm/sec})$ ,  $4.83 \times 10^{-4} (\text{g/cm}^2 \cdot \text{sec})$ 로 증가하였다. 즉,  $1300$

Table 1. Composition of converter slag

components	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T.Fe	MgO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
wt%	49.14	12.31	1.98	22.0	1.67	0.43	0.2	0.3	3.61

°C에서  $0.75 \times 10^{-4}$ (cm/sec)인 용해속도가 1325°C에서  $1.13 \times 10^{-4}$ (cm/sec), 1350°C에서  $1.67 \times 10^{-4}$ (cm/sec)으로 증가함을 보인다.

### 3.2. C<sub>3</sub>A 펠릿 용해속도의 온도 의존성

각 온도에서 C<sub>3</sub>A의 슬래그로의 용해속도는 Fig. 2와 Table 2에 나타낸 것처럼 온도 상승과 함께 C<sub>3</sub>A의 용해속도는 현저하게 증가하였다. 용해속도를 구하고, 이것을 온도의 역수로 나타낸 결과는 Fig. 3과 같고 직선의 기울기로부터 구한 겉보기 활성화 에너지는 342 kJ/mol(81.9 kcal/mol)이었다. 이 값은 알루미나 소결체의 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 슬래그로의 용해속도에 대한 겉보기 활성화 에너지값 307 kJ/mol<sup>9)</sup>, 알루미나의 슬래그로의 용해에 관한 이전의 연구들<sup>(10-12)</sup>에서의 활성화에너지 값 186-440 kJ/mol과 유사함을 보인다.

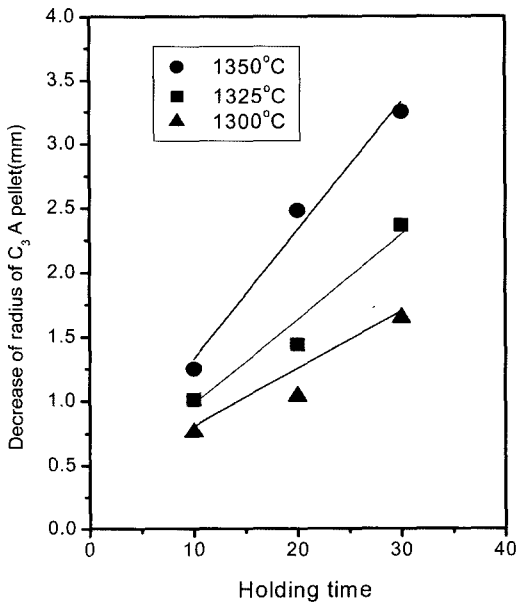


Fig. 2. Decreases of radius of C<sub>3</sub>A pellets with the holding time.

Table 2. Dissolution rate of C<sub>3</sub>A pellet into the molten slags (sintered pellet : porosity=6.7%, ρ<sub>app</sub>=2.89g/cm<sup>3</sup>)

Temperature	-dr/dt	J(g/cm <sup>2</sup> · s)
	(cm/sec)	
1300°C	$0.75 \times 10^{-4}$	$2.17 \times 10^{-4}$
1325°C	$1.13 \times 10^{-4}$	$3.26 \times 10^{-4}$
1350°C	$1.67 \times 10^{-4}$	$4.83 \times 10^{-4}$

### 3.3. 계면반응층의 미세조직

1300°C에서 10분간 반응시킨 계면의 미세조직 사진은 Fig. 4(a)에 나타내었으며, EDX분석 결과를 Table

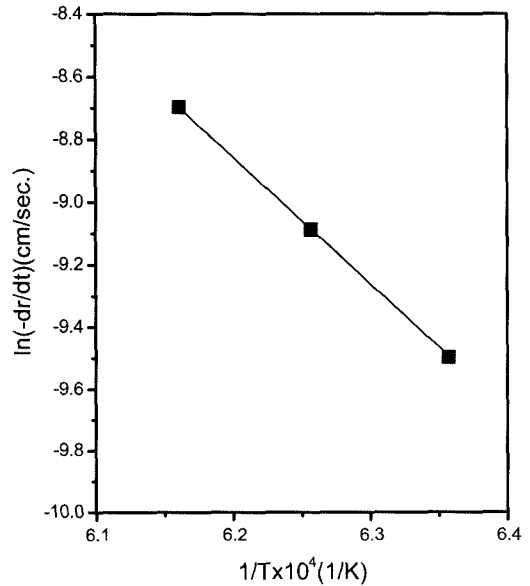


Fig. 3. Arrhenius plots of the dissolution rate of the sintered C<sub>3</sub>A pellet into the slag.

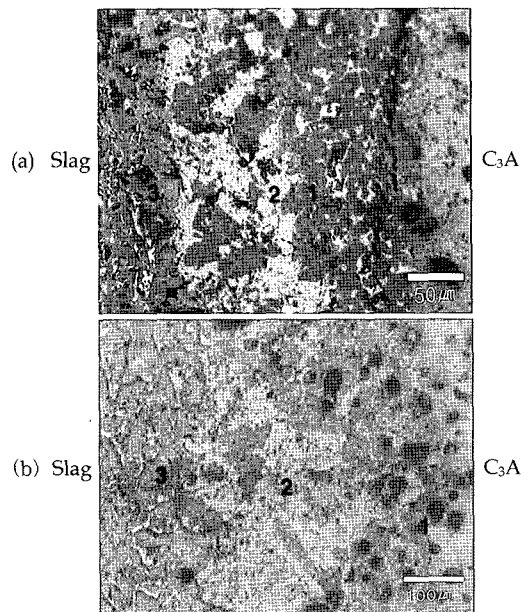


Fig. 4. Micrographs showing the interface reaction of molten slag and C<sub>3</sub>A pellet at (a) 1300°C and (b) 1350°C for 10 min.

Table 3. EDX data of Fig. 4(a).

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Probable Mineral Phases
1	45.71	4.03	10.65	39.41	0.19	C <sub>6</sub> AF <sub>2</sub>
2	44.34	2.66	48.97	3.40	0.62	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>
3	66.28	33.11	0.18	0.52	0.28	C <sub>2</sub> S

Table 4. EDX data of Fig. 4(b).

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Probable Mineral Phases
1	55.43	0.77	40.36	3.67	0.23	C <sub>3</sub> A
2	41.55	10.28	8.70	38.79	0.69	C <sub>8</sub> F <sub>3</sub> S <sub>2</sub> A(C <sub>4</sub> AF+2C <sub>2</sub> S+2FeO)
3	54.30	7.12	18.58	19.50	0.51	C <sub>9</sub> A <sub>2</sub> FS (2C <sub>4</sub> AF+C <sub>3</sub> A+C <sub>2</sub> S)

3에 나타내었다. point 1의 어두운 부분은 C<sub>6</sub>AF<sub>2</sub> (C<sub>6.7</sub>F<sub>2.1</sub>A<sub>0.7</sub>S<sub>0.5</sub>)상이고 밝은 색 부분인 point 2는 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>(C<sub>7.9</sub>A<sub>4.8</sub>F<sub>0.2</sub>S<sub>0.4</sub>M<sub>0.2</sub>)이었으며, point 3은 슬래그 부분으로 C<sub>2</sub>S상으로 확인되었다. C<sub>3</sub>A와 슬래그를 1350°C에서 10분간 반응시켰을 때 계면의 미세조직 사진을 Fig. 4(b)에 나타내었고 EDX분석 결과는 Table 4에 나타내었다. point 1은 C<sub>3</sub>A이었고 point 2의 밝은 흰색부분은 C<sub>8</sub>F<sub>3</sub>S<sub>2</sub>A(C<sub>4</sub>AF+2C<sub>2</sub>S+2FeO)이며, point 3은 C<sub>9</sub>A<sub>2</sub>FS (2C<sub>4</sub>AF+C<sub>3</sub>A+C<sub>2</sub>S)상으로 확인되었다. 이상의 결과를 통해 C<sub>3</sub>A와 C<sub>2</sub>S슬래그 사이의 계면에서 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>AF, C<sub>6</sub>AF<sub>2</sub>등이 형성되었음을 확인 할 수 있었다.

#### 3.4. 계면생성층의 두께 변화

Fig. 3과 Fig. 4에 나타난 것 처럼 C<sub>2</sub>S와 FeO로 구성된 슬래그가 C<sub>3</sub>A와 반응하여 양자간의 중간에 C<sub>4</sub>AF와 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>의 상을 형성하고, 반응 시간의 증가에 따라 C<sub>4</sub>AF와 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>의 혼합 층의 두께는 크게 증가함을 보인다.

C<sub>3</sub>A 펠렛과 용융 슬래그사이의 계면에 생성되는 C<sub>4</sub>AF와 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>의 혼합층의 두께를 광학현미경으로 측정하였고 상분석 프로그램을 사용하여 상분율을 계산하였다. C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>와 C<sub>4</sub>AF 혼합상에서 C<sub>4</sub>AF만의 면적 분율을 상 분석기로 분석한 결과, 1300°C에서 유지시간이 10분 일때 55.02%, 20분 일때 49.39%, 30분 일때 48.08%, 1350°C에서 유지시간이 10분 일때 48.72%, 20분 일때 55.66%, 30분 일때 52.75% 이었다.

혼합층의 두께에 C<sub>4</sub>AF의 면적 분율을 곱하여 C<sub>4</sub>AF 층의 두께로 환산한 값을 Fig. 5에 나타내었다. 생성층의 두께는 1300°C에서 10분~30분간 유지하였을 때 60

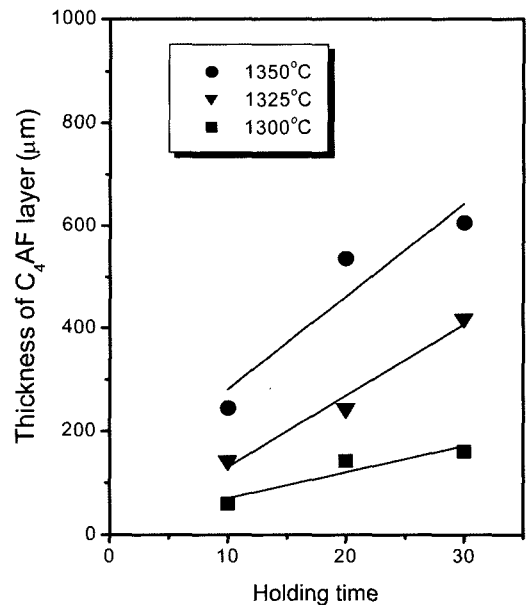


Fig. 5. Variation of the thickness of C<sub>4</sub>AF layer with the holding time.

μm에서 161 μm로 증가하였고, 1350°C에서는 244 μm에서 606 μm로 증가하였다. 이들의 기울기를 통해서 C<sub>4</sub>AF 층의 생성속도(dr/dt)를 구하면 반응온도 1300°C에서  $0.85 \times 10^{-5}$ (cm/sec), 1325°C에서  $2.3 \times 10^{-5}$ (cm/sec), 1350°C에서  $3.0 \times 10^{-5}$ (cm/sec)으로 현저하게 증가하였다.

#### 3.5. C<sub>3</sub>A 소결체의 용융슬래그와의 반응기구

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3원계 상태도의 일부<sup>13)</sup>를 Fig. 1에 나타내었으며, 빗금친 부분은 ferrite 고용체이며, X에 따라 조성이 결정된다. Fig. 1에서 알 수 있듯이

C<sub>3</sub>A와 C<sub>2</sub>F상 사이에 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>과 ferrite 상이 존재하였다. 슬래그는 C<sub>2</sub>S와 FeO의 혼합상에서 C<sub>2</sub>S가 석출함에 따라 FeO rich상이 연속적으로 나타나며(C<sub>2</sub>S+FeO)가 C<sub>3</sub>A와 반응하여 C<sub>4</sub>AF를 형성하고 wollastonite가 잔류하는데, 이 wollastonite 조성의 용체가 C<sub>3</sub>A와 반응하여 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>를 형성하게 된다고 생각된다. 한편, C<sub>3</sub>S상은 관찰되지 않았는데 이는 CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3성분계 상태도<sup>14)</sup>에서 1350°C이하에서 안정한 상은 C<sub>3</sub>A와 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>이기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결 론

C<sub>3</sub>A 소결 펠렛을 제조하고 이것을 1300~1350°C의 용융슬래그와 반응시켜서 C<sub>3</sub>A의 용융슬래그 중으로의 용해속도를 측정하고 계면 반응 층의 생성 상을 관찰한 결과는 다음과 같다.

1. C<sub>3</sub>A 펠렛의 슬래그로의 용해속도는 1300°C에서  $0.75 \times 10^{-4}$ (cm/sec)으로부터 1350°C에서  $1.67 \times 10^{-4}$ (cm/sec)으로 증가하였으며, 반응의 길보기 활성화 에너지는 342 kJ/mol(81.9 kcal/mol)이었다.

2. 슬래그와 C<sub>3</sub>A 펠렛 사이에 C<sub>4</sub>AF와 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>의 혼합 층이 생성되었으며, 소량의 CF, C<sub>2</sub>F, C<sub>6</sub>AF<sub>2</sub>상들도 함께 공존하였다.

3. C<sub>3</sub>A 소결 펠렛과 슬래그사이의 반응생성물인 C<sub>4</sub>AF 상의 생성속도는 반응온도가 1300°C일 때  $0.85 \times 10^{-5}$ (cm/sec)에서 1350°C일 때  $3.0 \times 10^{-5}$ (cm/sec)으로 증가하였다.

#### 참고문헌

1. US Patent 6,491,751, 2002 : "Method for manufacturing cement using a raw material mix including finely ground

steel slag", Dec. 10.  
 2. US Patent 6,277,171, 2001 : "Method of reducing the iron content of steel slag", Aug. 21.  
 3. US Patent 5,933,870, 1999 : "Method of manufacturing pig iron or steel and cement clinker from slag", Aug. 31.  
 4. Akin Altun I., Ismail Yilmaz, 2002 : "Study on steel furnace slags with high MgO as additive in portland cement", Cement and Concrete Research, 32, pp. 1247-1249.  
 5. J. Neubauer, and R. Sieber, 1996 : Cement and Concrete Research, 26(1), pp. 77-82.  
 6. Ionescu, Denisa V. 1999 : Criteria for the recycling of steel slag as a portland cement additive, University of British Columbia.  
 7. 이희수, 정윤중, 이형복, 1987 : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 doping된 CaO-SiO<sub>2</sub> 고상반응의 상형성기구, 연세대 논문집, pp. 275-285.  
 8. D. A. Jerebtsov, and G. G. Mikhailov, 2001 : Phase diagram of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System, Ceramic International, 27, pp. 25-28.  
 9. Kou Ueda, 1999 : "Dissolution Rate of Sintered Alumina in Molten CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Slags", J. Japan Inst. Metals, 63(8), pp. 989-993.  
 10. K. Nakashima, H. Naitou, M. Isomoto *et al.*, 1992 : Tetsu-to-Hagané, 78, p. 1674.  
 11. S. Sridar and A. W. Cramb, 2000 : Metall. Mater. Trans. B, 31B, p. 406.  
 12. S. Taira, K. Nakashima and K. Mori, 1995 : Tetsu-to-Hagané, 81, p. 16.  
 13. H. F. W. Taylor, 1997 : Cement Chemistry, 2nd Edition, Thomas Telford, p. 44.  
 14. Muan, Osborn, 1965 : Phase Equilibria among Oxides in Steelmaking, American Iron and Steel Institute, p. 95.

#### 金 永 煥

- 1995년 전북대학교 금속공학과 학사
- 1997년 전북대학교 대학원 금속공학과 석사
- 2004년 전북대학교 대학원 금속공학과 박사

#### 高 仁 用

- 1981년 연세대학교 금속공학과 박사
- 1986년 동경대 금속학과 방문교수
- 1988년 UBC(canada) 금속재료공학과 연구 교수
- 1981~현재 전북대학교 금속공학과 교수
- 본학회지 제9권1호 참조