

해수 MgO 클린커의 특성이 Spinel 벽돌의 품질 특성에 미치는 영향

이상원* · 이강용 · 엄창중

<포스텍 R&D센터>

1. 서 론

시멘트 R/K용 내화물로는 가격 및 품질면에서 우수한 Mg-Cr질이 주로 사용되어 왔으나, 중금속 유해물질인 6가 크롬에 대한 함량 규제에 의하여 전이대 구간을 중심으로 chrome free 재질이 확대적용 되고 있다.

당사 Spinel(SP-8M) 벽돌은 고순도의 MgO 클린커와 합성 MgO-Al₂O₃ Spinel 클린커를 원료로 사용하여 Spinel 자체 특성을 최대한 발휘할 수 있도록 배합 설계, 고온소성을 통하여 제조되는 Direct Bond형의 벽돌로 열적 Spalling성이 우수하고, 저융점 물질인 flux 성분을 배제하여 내마모성 및 내Alkali 침식성이 우수한 특성을 나타내고 있다.

본 실험에서는 최근 Spinel 벽돌에 적용되는 외산 원료의 가격급등에 따른 대책으로 당사에서 생산되는 해수 MgO 클린커의 품질을 개선하고, 외산 해수 MgO 클린커를 대체하여 자사 해

수 MgO 클린커를 적용하여 Spinel 벽돌의 품질 특성에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 원료는 MgO 98%급의 고순도 수입산 및 자사 MgO 클린커와 MgO rich의 Spinel 클린커를 사용하였으며, 그 특성은 <표 1>에 나타내었다. 본 실험에 사용된 자사 MgO 클린커는 침강제 변경을 통한 탈탄산 해수중 ss 농도를 감소시키고, 세정 단계 조정을 통한 Mg(OH) 슬러리중 Cl 함량 최소화를 통해서 기존의 자사 MgO 클린커 대비 불순물 함량이 낮고, 일반물성이 향상된 클린커를 제조할 수 있었다. 이렇게 제조 되어진 자사 MgO 클린커는 화학성분 및 물성면에서 수입산 MgO 클린커와 대등한 품질 특성을 나타내었다. Fig. 1은 MgO 클린커의 미세구조를 반사현미경을 통해서 관찰한 사진으로, 자사 MgO 클린커가 수입산 MgO 클

Table 1. 사용원료의 품질 특성

Index	Chemical composition(%)					Physical properties		
	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Bulk Density (g/cm ³)	Porosity (%)	Crystal Size(μm)
수입산 MgO	98.13	1.41	0.90	0.70	0.32	3.45	1.0	60
자사 기존 MgO	97.09	1.02	0.42	0.21	1.21	3.30	2.8	50
자사 개선 MgO	97.80	1.27	0.25	0.23	0.41	3.41	1.2	90
MgO-Al ₂ O ₃ Spinel	49.6	0.9	0.5	48.6	0.4	3.21	7.8	20

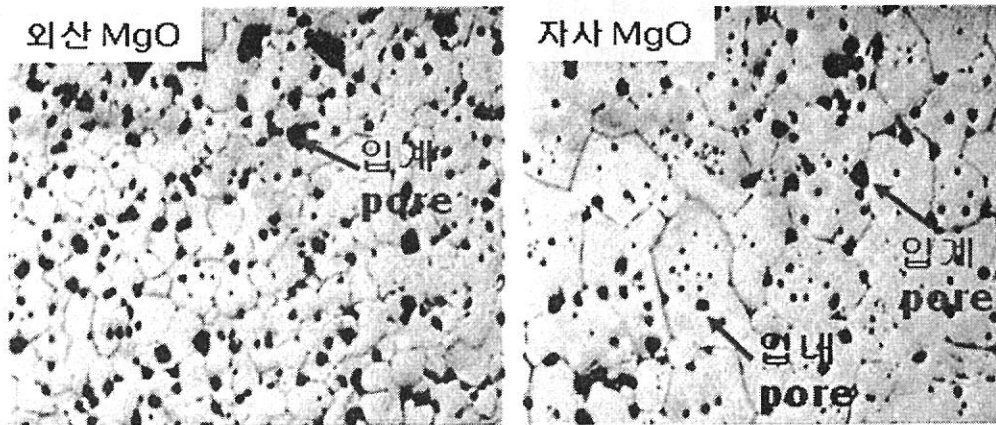


Fig. 1 MgO 클린커의 반사현미경 사진

린커 대비 평균 결정립 사이즈가 큰 것으로 나타났으며, 평균 pore size가 작고 입내 pore가 많은 것으로 나타났다.

외산 및 자사 해수 MgO 클린커와 MgO rich

의 Spinel 클린커를 사용하여 고온 소성으로 제조된 direct-bond의 Spinel 벽돌에 대한 원료구성과 품질특성은 <표2>에 나타내었다. 개선된 자사 MgO 클린커를 적용한 시험품은 화학성분

Table 2. 시험 벽돌의 배합 구성 및 품질 특성

Index	외산 MgO 적용	자사 기존 MgO 적용	자사 개선 MgO 적용
Raw materials			
외산 Sea-water MgO Cl'	○		
자사 기존 Sea-water MgO Cl'		○	
자사 개선 Sea-water MgO Cl'			○
MgO-Al ₂ O ₃ Spinel Cl'	○	○	○
Chemical composition [wt.%]		77.42	
MgO	78.30	1.37	77.94
CaO	1.78	0.41	1.52
Fe ₂ O ₃	0.57	19.95	0.28
Al ₂ O ₃	19.09	0.76	19.84
SiO ₂	0.21		0.35
Physical properties		2.91	
Bulk density [g/cm ³]	2.98	16.2	2.98
Apparent porosity [%]	15.5	60	15.1
C.C.S [Mpa]	53	5.5	57
M.O.R [Mpa]	4.9		5.3
PLC [%]	0.15	0.09	0.12
Thermal conductivity [W/m · K]			
at 800℃	4.3	4.2	4.2
at 1200℃	3.9	4.0	3.9
Permeability x10 ⁹ [m ² /Pa · S]	9.1	10.3	8.4

상에서는 기존 자사 MgO 클린커를 적용한 시험품 대비 SiO₂ 함량이 다소 낮고, 외산 MgO 클린커를 적용한 현행품과 대등한 것으로 나타났으며, 상온 물성면에서는 통기율이 다소 낮은 자사 개선 MgO 클린커를 적용한 시험품이 다소 우수한 것으로 나타났다.

고온에서의 기계적 충격에 대한 저항성 및 내마모성은 각 샘플에 대해 1000~1400℃에서 열간곡강도를 측정해서 평가하였다. 내스폴링성은 샘플을 1400℃에서 10분 유지후 다시 대기중에 10분 유지하는 것을 1회로 하여 30회 반복한 후의 외관상태 및 압축강도, 초음파탄성을 저하로 평가하였다. 내알카리성 시험은 각 샘플을 도가니 형태(60x60x60mm, 30Φx30h)로 가공한 후 혼합된 알카리염(Na₂CO₃[30] + K₂SO₄[15] + K₂CO₃[55], [wt.%]을 가운데 구멍에 투입한 후 1200℃에서 열처리하는 것을 1회로 하여 3회 반복한 후 각 샘플에 발생하는 균열 정도를 비교하였다. 시멘트 Coating 부착성 시험은 표3과 같은 화학조성을 갖는 시멘트 원료를 disc 형태(50Φx10h)으로 성형한 후, 60x60x60mm의 샘플 위에 올린 상태로 전기로를 이용해서 1500℃에서 5시간 유지한 후 Coating 부착상태를 비교하였다. 또한, 내소화성은 auto-clave를 이용해서 130℃에서 6시간 유지후 샘플의 외관상태 및 부피 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열간 곡강도

<그림 2>는 각 시험품의 온도별 열간곡강도 변화를 나타낸 결과로, 전체적으로 온도가 상승함에 따라서 강도가 저하되는 경향을 나타내었다. 특히, 기존의 MgO 클린커를 적용한 시험품은 강도 저하율이 더 높는데, 이는 다른 시험품

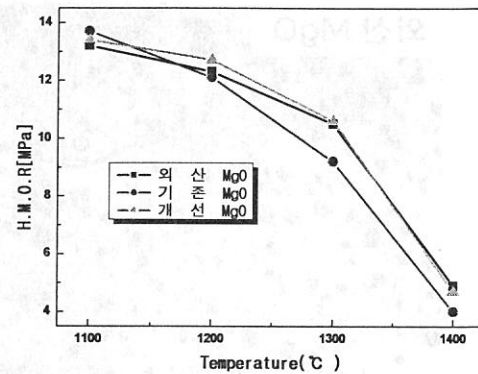


Fig. 2 온도별 열간 곡강도 변화

에 비해 상대적으로 flux함량이 다소 높기 때문에 나타난 결과로 생각된다.

3.2 내스폴링성

<표 3>은 공냉식 스폐링 시험을 30회 실시한 시험품의 외관상태 및 강도 변화를 나타낸 결과로, 전체적으로 큰 crack 발생없이 양호한 외관상태를 유지하지만, 기존의 MgO 클린커를 적용한 시험품은 외부에 미세 crack이 일부 발생하였으며, 외산 및 개선 MgO 클린커를 적용한 시험품에 비해 스폐링 시험후의 강도 및 탄성을 저하도 다소 높게 나타났다. 이 결과는 기존의 MgO 클린커 적용품이 타 시험품에 비해 다소 높은 flux 함량으로 인해 열간에서 조직의 치밀화가 이루어져 승온과 냉각을 반복할 때 발생하는 열응력의 흡수능이 저하되었기 때문으로 생각된다.


3.3 내알카리성

<그림 3>은 내알카리 시험을 3회 반복한 후의 외관 상태로 외산이나 개선 MgO 클린커 적용품에 비해 기존 MgO 클린커 적용품은 알카리 침

Table 3. 시멘트 Coating 원료의 화학성분

Index	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	Ig loss
wt.%	49.87	6.85	2.50	1.21	2.48	35.45

Table 3. 시멘트 Coating 원료의 화학성분

Index		외산 MgO 적용	기존 MgO 적용	개선 MgO 적용
외관 상태				
압축강도 [Mpa]	스폴링 전	53	60	57
	30회 반복 후	36	31	37
강도 저하율(%)		32	48	35
탄성율 [GPa]	스폴링 전	26	23	28
	30회 반복 후	23	18	24
탄성율 저하율(%)		12	22	14

투로 인한 부피 팽창 및 대 crack이 발생하였다. 일반적으로 저융점의 알칼리염 화합물이 벽돌에 침투하여 벽돌과의 반응 혹은 열변화에 따른 부피 팽창으로 인해 벽돌에 crack이 생성되는데, 특히 벽돌내 CaO 성분과의 반응으로 $CaSO_4$ 또는 $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$ 등의 저융점 화합물 생성에 의해서 crack을 발생시킨다.¹⁾ 따라서, 벽돌내 함유된 CaO 함량도 중요하데, 외산이나 개선 MgO 클린커를 적용한 시험품에 비해서 기존 MgO 클린커를 적용한 시험품이 함유된 CaO 함량이 낮음에도 불구하고, 부피팽창 및 crack 발생이 심한 것은 높은 통기율로 인한 알칼리염 또는 SO_3 가스의 침투가 용이해진 결과로 생각된다.

3.4 시멘트 Coating 부착성

시멘트용 R/K의 소성대 구간에서는 직접적인 화염 접촉 또는 알칼리염, SO_3 가스등에 의한 내화물의 손상을 경감시키기 위해서 안정된 Coating 부착성이 확보되어야 하고, 반면 전이대 및 하소대 구간에서는 생산성이나 로체에 가해지는 응력 부하 등을 감소시키기 위해서 Coating 부착이 발생하지 않아야 된다. 시멘트 coating은 $1400^\circ C$ 부근의 온도에서 연화되는 ferrite상이 벽돌내에 침투한 후 고융점 시멘트 광물(C_3S , C_2S)이 부착되어 형성된다. 침투된 ferrite상은 벽돌과 반응하여 고융점화합물(C_4AF)

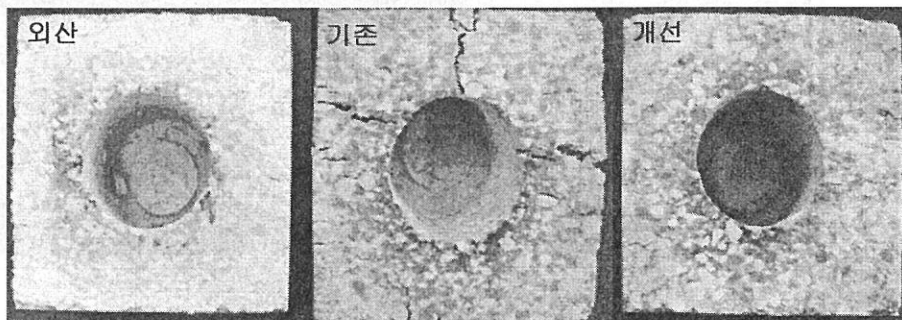


Fig. 3 내알칼리 시험후 외관 상태



Fig. 4 시멘트 coating 부착 시험후 외관 상태

로써 부착성이 강화되고, 안정화된다. 벽돌내 flux 함량이 높을수록 우수한 시멘트 coating 부착성을 나타내나 시멘트 coating층이 탈락후 발생될 수 있는 시멘트 광물에 대한 내마모성은 반대로 flux함량이 낮을수록 우수하다.²⁾ 본 시험품과 같이 전이대 구간에 주로 적용되는 spinel 벽돌은 flux 함량을 낮추어 내마모성을 높이고, coating 부착성을 낮춘 재질이 적용된다. <그림 4>는 시멘트 원료를 이용하여 시험품과의 coating 부착상태를 관찰한 결과로, 적용한 MgO 클린커의 종류에 관계없이 coating 부착이 발생하지 않는 것으로 나타났다. 이는 시험품의 전체적인 flux 함량이 낮고, 특히 Fe_2O_3 와 같은 코팅 강화성분이 낮기 때문으로 생각된다.

3.4 내소화성

내화물 조직내에서 소화(slacking)는 주로 CaO

CaO를 함유한 제품이 대기중의 H_2O 와 반응에 의해서 $Ca(OH)_2$ 형태를 이루어 조직이 붕괴되는 현상으로³⁾, 제품의 보관과 직접적인 관련이 있다. <표 4>는 Auto-clave를 이용해서 $130^\circ C$ 에서 6시간 유지후 외관 상태 및 부피 변화를 관찰한 결과로, 자사 MgO 클린커를 적용한 시험품의 부피 팽창은 약 3%정도로 낮은 반면, 외산 MgO 클린커를 적용한 시험품은 약 48%의 높은 부피 팽창을 나타내었다. 외산 MgO 클린커를 적용한 시험품의 내소화성이 급격히 저하된 이유는 그림 5에 나타난 MgO 클린커의 입계에 존재하는 flux인 CaO/SiO₂의 비율에서 CaO 함량이 높아서 CaO SiO₂계 화합물 외에 일부의 free-CaO가 존재하기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

Spinel 벽돌에 외산 MgO 클린커를 대체하

Table 4. 내소화성 시험후 외관 상태 및 부피 변화

Index	외산 MgO 적용	기존 MgO 적용	개선 MgO 적용
외관 상태			
부피 팽창율(%)	48	3.5	3

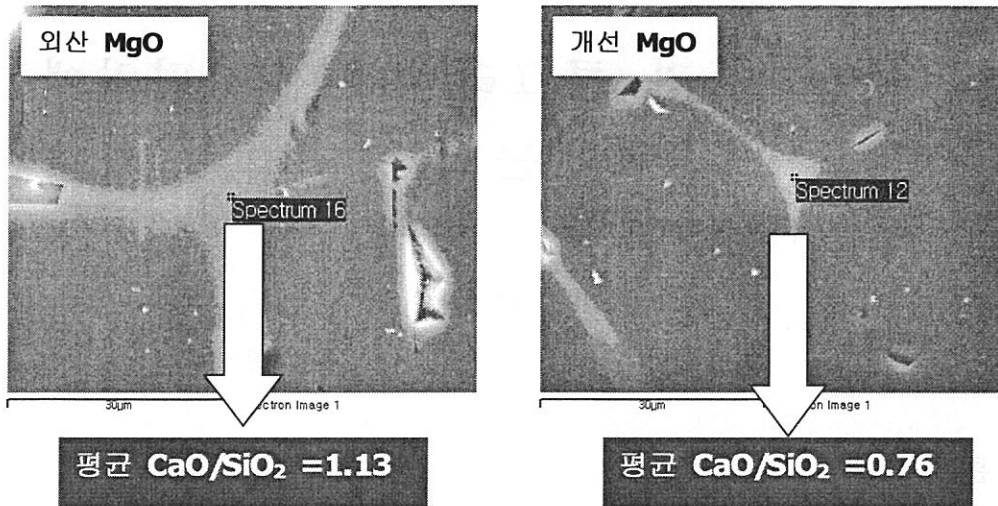


Fig. 5 MgO 클린커 입계의 SEM EDS 분석 결과

여 자사 MgO 클린커를 적용할 때, 제품 특성에 미치는 영향은 다음과 같다.

- 1) 기존 자사 MgO 클린커를 적용한 경우, SiO₂ 등의 flux함량 및 통기율이 다소 높기 때문에, 열간장도 및 내알카리성이 저하되었다.
- 2) 개선 자사 MgO 클린커를 적용한 경우, 외산 MgO 클린커를 적용한 시험품과 전체적으로 대등한 품질특성을 나타내었으며, 내수화성 측면에서는 외산 MgO 클린커를 적용한 시험품 보다 월등히 우수한 특성을 나타내었다.

상기 시험 결과로 볼때, 현행 자사 Spinel 벽돌에 적용되는 외산 MgO 클린커를 개선 자사 MgO 클린커로 대체·적용하여도 품질 특성면에서는 문제가 없는 것으로 판단된다.

<Reference>

1. K. Yoshiharu, O. Fumihito, K. Hisao, H. Toru and O. Shigetoshi: Proceedings of UNITECR'99, 208 211 (1999)
2. T. Suruga, E. Hatae, J. Yohitomi, K. Asano and T. Yamato: JTAR, 22[2] 126 131 (2002)
3. H. Tomiya, E. Wei Lin and A. Yamaguchi : Preprints of Annual Meeting of The Ceramic Society of Japan, Vol. 2006F 661 665(2006)