

Al_2O_3 -CaO- Cr_2O_3 계 내화물의 고온 안정성

이 홍 립

연세대, 공대, 요업공학과

(1980년 2월 1일 接受)

High Temperature Stability for Refractories of the System Al_2O_3 -CaO- Cr_2O_3

Hong-Lim Lee

Dept. of Ceramic Eng., College of Engineering, Yonsei University

(Received Feb. 1, 1980)

ABSTRACT

CaO was added to the $MgAlCrO_4$ spinel, a main component of the mag-chro refractories, by 0, 1, 5, and 10 mol % before sintering at $1350^\circ C$ in air. The X-ray diffraction analysis produced an additional X-ray diffraction pattern of $8CaO \cdot 6Al_2O_3 \cdot 2Cr_2O_3$ besides that of $MgAlCrO_4$. The formation of $8CaO \cdot 6Al_2O_3 \cdot 2Cr_2O_3$ was interpreted as due to the presence of CaO. $8CaO \cdot 6Al_2O_3 \cdot 2Cr_2O_3$ was unstable and easily vaporized.

It was concluded that the formation of the unstable pollutant $8CaO \cdot 6Al_2O_3 \cdot 2Cr_2O_3$ could be prevented in reducing atmospheres.

It was found that the basic refractories containing Al_2O_3 -CaO- Cr_2O_3 system would be more stable and much less toxic in reducing atmospheres than in oxidizing atmospheres.

I. 서 론

제철, 개강 및 시멘트 제조용내화물을 비롯한 각종의 고온조업에 사용되는 내화물중에 열기성내화물이 차지하는 양은 날로 증가하고 있다. 특히 해수마그네시아를 대량으로 생산하면서부터 열기성내화물의 비중은 급증하고 있다. 이 열기성내화물 가운데는 마그·크로내화물, 크로·마그내화물, 마그네시아내화물, 플르마이트내화물 등이 있으나 마그·크로나 크로·마그내화물은 일반적으로 그 구성성분으로서 Al_2O_3 -CaO- Cr_2O_3 계를 포함하고 있다. 그런데 Al_2O_3 , CaO, Cr_2O_3 의 3성분이 공존하는 경우 공기중에서 가열하면 노랑색의 화합물¹⁻³⁾인 $8CaO \cdot 6Al_2O_3 \cdot 2Cr_2O_3$ 가 생성하는데 이 화합물은 6가 크롬을 포함하고 있어서 고온에서

높은 증발성을 가지므로 내화물을 부식시키며 또 산화분위기하에서는 6가 크롬증기(CrO_3)를 내며 고체는 물에 잘 녹아서 인체에 해로운 6가 크롬이온으로 존재하여 공해의 원인이 된다. Al_2O_3 -CaO- Cr_2O_3 계 내화물을 소성할 때에 그 소성분위기가 산화분위기이면 이 $8CaO \cdot 6Al_2O_3 \cdot 2Cr_2O_3$ 가 생성할 뿐만 아니라 마그·크로내화물을 사용하여 CaO 또는 CaO- Al_2O_3 계 제품을 제조할 경우에도 흔히 공정상 있을 수 있는 산화분위기하에서는 제품과 내화물간의 반응에 의해서도 이 화합물이 생성하는 것이다. 따라서 본 연구에서는 마그·크로질 내화물의 주성분인 $MgAlCrO_4$ spinel에 CaO를 첨가할 경우에 이 내화물이 어떠한 영향을 받는지를 관찰하고 $8CaO \cdot 6Al_2O_3 \cdot 2Cr_2O_3$ 에 대한 고온안정성에 대하여 연구하며 내화물의 부식방지 및 공해방지대책을

새우고자 하는 것이 본 연구의 목적이다.

II. 실험방법

1. 시료

시료로는 Al₂O₃, MgO, CaCO₃, Cr₂O₃의 특급시약분말을 사용하였다. 먼저 Al₂O₃, MgO, Cr₂O₃를 MgAlCrO₄ spinel의 조성으로 편량하여 아세톤중에서 습식으로 잘 혼합하여서 mold에 넣고 400kg/cm²의 압력으로 유압식 압축기로 12mmφ×4mm의 시편을 만들었다. 이 시편을 공기중에서 siliconit 발열체인 전기로에서 1350°C로 하여 24시간 동안 소결하였다. 소결한 시편은 X선회절분석법으로 MgAlCrO₄ spinel이 형성된 것을 확인하였다. 이 MgAlCrO₄ spinel은 분쇄하여 분말로 하고 여기에다 CaO 대신에 CaCO₃를 0, 1, 5, 10 mol %씩 첨가하여 다시 아세톤중에서 습식으로 충분히 잘 혼합한 다음 mold에 넣고 400kg/cm²의 압력하에서 12mmφ×4mm의 시편을 만들었다. 이 시편을 1350°C로 유지되는 siliconit 발열체인 저항로에 넣고 공기분위기 하에서 60시간 동안 가열하여 소결한 다음 시료로서 사용하였다.

2. 실험장치

MgAlCrO₄ spinel에 CaO를 첨가하여 그 효과를 관찰하기 위해서 사용한 장치도를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 나타낸 것처럼 발열체가 텅스텐이며, 이 텅스텐의 산화를 방지하기 위하여 rotary pump와 diffusion pump에 연결시켜 10⁻⁵torr 이상의 고진공도를 유지하였으며 실험온도는 1600°C로 하였다. 온도는 W5%Re/W26%Re 열전대를 사용하여 자동제어장치로 조절하였다. 온도의 보정은 결정용의 Pt, Pd, Au 및 Ag의 금속선을 Pt-Rh 합금선에 매어달아서 진공로의 중심부에 설치하고 이들이 응용되는 순간을 관찰구로 통해서 관찰하고 마찬가지로 진공로의 중심부에 설치한 W5%

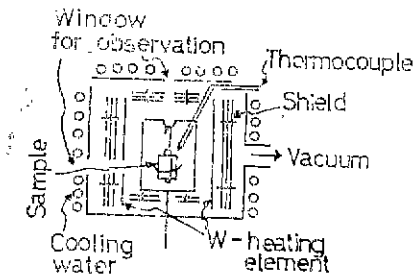


Fig. 1 Schematic view of the vaporization apparatus

Re/W26%Re 열전대에 발생하는 기전력을 자동제어장치에서 읽음으로써 결정용의 금속들의 용점과 비교할 수 있으므로 진공로의 온도보정이 가능하였는데 이때의 온도의 오차를 ±5°C 이내로 조절할 수 있었다. 시편은 Pt10%Rh 선으로 만든 basket 속에 넣어서 텅스텐 저항로의 중심부에 설치하여 증발전후의 질량변화를 마이크로천평으로 측정하여 시편의 단위표면적당 단위 시간에 증발하는 질량을 랭그뮤어증발속도⁵⁾ V_L(g/cm²s)로 하였다. 이 때 시료의 오염을 방지하기 위해서 alumina 질 보호도가니에 시료를 담아 basket 속에 넣었다.

III. 결과와 고찰

MgAlCrO₄ spinel에 대한 CaO 첨가효과를 관찰하기 위하여 MgAlCrO₄ spinel에 CaO를 0, 1, 5, 10 mol %씩 첨가하여서 만든 시편을 Fig. 1의 진공로에서 1600°C로 하여 1시간씩 증발시킨 후 랭그뮤어증발속도 V_L를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 또 증발전후의 시료 표면에 대한 X선회절결과를 Table 1에 나타내었다. CaO의 첨가량이 0, 1mol %였을 때는 증발전에는 MgAlCrO₄ spinel만이 X선회절결과에 나타났으며 증발후에는 x의 값이 거의 비슷하게 Mg(Al_{1-x}Cr_x)₂O₄에 대한 X선회절결과가 얻어졌다. 이것은 CaO의 첨가량이 너무 적어서 그 효과가 거의 무시할 수 있을 정도임을 의미한다. 그러나 0 < x < 1의 값이므로 이 경우에 MgCr₂O₄가 약간 증발한 것으로 믿어지는데, 이것은 Lee와 Sata⁵⁾의 연구에서 MgO-Al₂O₃-Cr₂O₃계에 대하여 밝힌 바와 같은 결과이다. 그런데 CaO를 5, 10mol

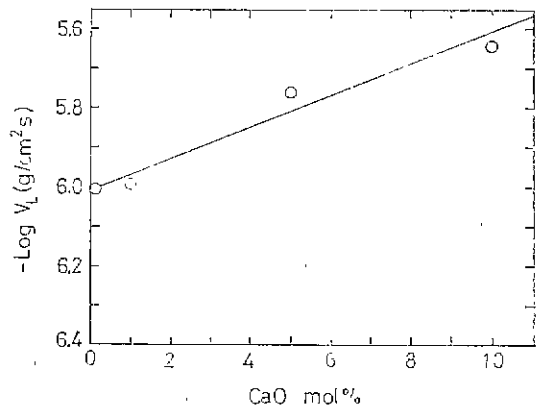


Fig. 2 Effect of CaO addition on vaporization rate of MgAlCrO₄ at 1600°C in 1h.

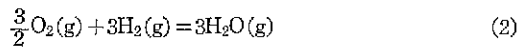
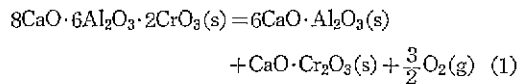
Table 1. The results of the X-ray diffraction analysis for the sample surfaces

Added mol % of CaO	Before vaporization	After vaporization
0 1	MgAlCrO ₄	Mg(Al _{1-x} Cr _x) ₂ O ₄ 0 < x < 1
5 10		
	MgAlCrO ₄ and 8CaO·6Al ₂ O ₃ · 2CrO ₃	Mg(Al _{1-x} Cr _x) ₂ O ₄ 0 < x < 1

%를 가했을 때는 증발 전에는 MgAlCrO₄ spinel 이의 에 8Ca·6Al₂O₃·2CrO₃의 X선회절현을 얻을 수 있었다. 이는 CaO가 첨가됨으로써 MgAlCrO₄ spinel 중의 Al₂O₃와 Cr₂O₃가 분리되어 나와서 CaO와 결합하여 새로운 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃가 생성된 것이다. 그러나 증발 후에는 X선회절분석결과 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃는 전혀 관찰되지 않고 Mg(Al_{1-x}Cr_x)₂O₄만이 관찰되었다. 이것은 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃가 모두 분해 증발하였다는 것을 의미한다. 그런데 Fig. 2에서도 알 수 있는 것처럼 MgAlCrO₄ spinel에 대한 CaO의 첨가량이 증가할수록 광크립아증발속도는 크게 증가하고 있다. 이것은 CaO의 첨가량이 증가할수록 Al₂O₃-CaO-Cr₂O₃계 화합물인 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃가 고온산화 분위기하에서 생성하여 진공중에서 1600°C로 가열하는 동안 분해하여 증발하여 버린 것을 말해주고 있다. 이처럼 새로 생성하는 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃는 고온환원분위기중에서는 불안정한 화합물이다. 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃는 환원분위기하에서 분해하면 다음 (1)식과 같이 산소가 기체상으로 증발하고 CaO·Al₂O₃, CaO·Cr₂O₃, 그리고 과잉의 CaO가 고체상으로 남게 되는데⁶⁾, Lca⁷⁾ 등에 의하면 CaO·Al₂O₃는 1600°C에서는 액체상태로 되므로 완전히 증발해 버리고 미량으로 생성되는 CaO·Cr₂O₃와 CaO는 X선회절분석으로는 감지되지 않을 정도인 것으로 믿어진다. 결국 MgAlCrO₄ spinel에 CaO가 첨가됨으로써 공기중에서 소성될 때 이 CaO가 크롬을 +3가에서 +6가로 산화시켜⁸⁾ 증발성이 높은 불안정한 공해물질인 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃를 생성시킨 것이다. 따라서 Al₂O₃-CaO-Cr₂O₃계 내화물은 고온산화분위기하에서 소성되거나 사용하던 언제나 내화물의 부식과 공해의 원인이 되는 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃를 생성하게 된다는 것을 알 수 있다. Ford 등¹¹⁾의 연구에 의하면 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃는 공기중에서라도 약 1400°C 이상에서는 CaO·Al₂O₃와 CaO·Cr₂O₃로 분해한다고 하였으나 보통의 염기성내화물의 소성 및 사용조건은 1400°C 이하인 경우가 많고 또 1400°C 이상에서 소성 또는 사용된다고 하더라도 고온조업에서는 예열 및 온도상승

이나 냉각과정이 장시간을 요하고 있으므로 여하한 경우에도 산화분위기가 조성되는 조건하에서는 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃가 생성하게 되며 이로 인한 피해는 불가피한 것이다. 따라서 고온환원분위기하에서 이 화합물에 대한 안정성과 증발기구를 논하고 Al₂O₃-CaO-Cr₂O₃계 내화물의 소성 및 사용조건을 찾는 것은 아주 중요한 것이다.

Al₂O₃-CaO-Cr₂O₃계의 화합물인 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃를 600~1320°C의 온도범위에서 수소분위기중에서 증발실험을 행한 결과 불균일증발(incongruent vaporization)⁹⁾에 의하여 다음 (1), (2)식과 같은 2 단계의 반응을 하며



(1)반응에 의하여 CaO·Al₂O₃, CaO·Cr₂O₃, CaO가 표면에 남아서 안정한 표면층을 형성하니 (1)반응에서 생겨난 산소가 이 표면층을 통해서 확산하여 나가서 분위기중의 수소와 (2)식의 반응에 의하여 수증기가 생성되는데 이 증발반응의 율속단계는 이 표면층을 통한 산소의 확산과정을 저자가 밝힌 바 있다⁶⁾. 이와 같이 진공 또는 수소중에서는 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃중의 CrO₃가 Cr₂O₃로 환원됨에 따라 6가크롬의 위험도 없으며 6가의 CrO₃보다 더욱 안정한 Cr₂O₃로 됨으로써 내화물의 부식을 방지하게 되는 것이다. 일단 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃가 CaO·Al₂O₃, CaO·Cr₂O₃, CaO로 분해되어 존재할 경우에 일시적으로 산화분위기가 된다고 하더라도 발생하는 6가크롬의 기체 CrO₃의 양은 분해하기 전의 상태인 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃로부터의 발생량에 미해서 월등히 저하하게 됨을 열력학메타^{10,11)}로부터 계산하여 비교하여 나타낸 Fig. 3에서 알 수 있다. Fig. 3에서 보면 약 100단백나 6가크롬의 기체인 CrO₃의 발생량이 감소하고 있다.

Al₂O₃-CaO-Cr₂O₃계 내화물을 산화분위기하에 소성하여 처음부터 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃를 포함하고 있는 경우와 처음 소성단계에서 환원분위기로 하여 처음부터 3가의 Cr₂O₃의 형태로 되어 있는 내화물에 대하여 그 사용단계에서 환원분위기로 해줌으로써 내화물의 부식 정도를 열력학메타^{10,12)}를 이용하여 비교하여 나타낸 것이 Fig. 4이다. 6가의 CrO₃ 고체상으로 존재하는 경우에 비해서 3가의 Cr₂O₃ 고체상으로 존재하는 것이 증기압으로 10¹⁰배 이상이나 감소하고 있음을 Fig. 4에서 알 수 있는데 이것은 질량감소로도 이에 상당하는 비로 감소함을 기체운동론에 입각하여 유도되는 증기

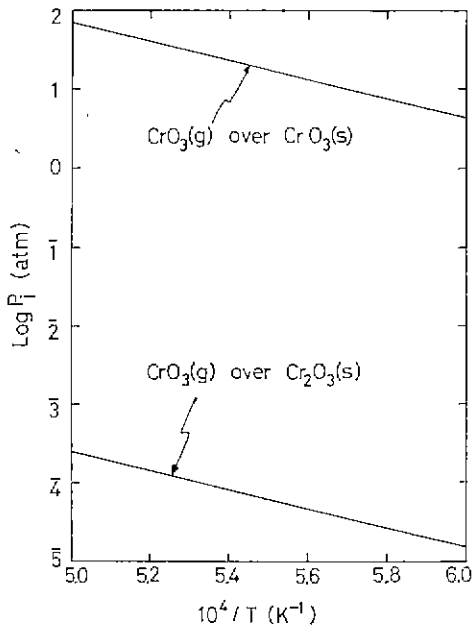


Fig. 3 Vapor pressures of CrO₃ over solid CrO₃ and Cr₂O₃ in air.

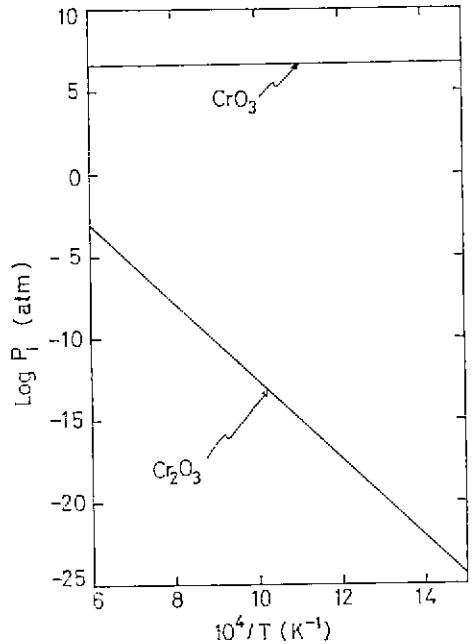


Fig. 4 Vapor pressures of solid CrO₃ and Cr₂O₃ in reducing atmosphere.

압과 증발속도의 관계적인 Hertz-Knudsen-Langmuir식¹³⁾으로부터 알 수 있다. 즉, Al₂O₃-CaO-Cr₂O₃계 화합물은 그 소성이나 사용시에 환원분위기로 하여짐으로써 내화물의 부식 및 공해방지에 중요한 결과를 얻을 수 있다.

N. 결 론

(1) 열기성인 마그·크로내화물의 주성분인 MgAl-CrO₄ spinel 에 CaO 를 첨가하여 공기분위기중에서 가열하면 고온에서 불안정하여 내화물을 부식하고 공해의 원인이 되는 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃ 화합물이 생성되었으며 CaO 의 첨가량의 증가와 더불어 랑그뮤아증발속도가 증가하였다.

(2) Al₂O₃-CaO-Cr₂O₃계를 포함한 내화물의 소성 및 그 사용시에 분위기를 환원분위기로 해 줌으로써 내화물자체의 부식과 공해물질의 발생량을 크게 줄여줄 수 있음을 알았다.

(감사의 글)

본 논문은 1979년도 문교부학술연구조성비에 의하여 연구된 것으로 문교부당국에 대하여 감사하는 바이다.

References

- 1) W. F. Ford and W. J. Rees, "The CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-Cr₂O₃-Fe₂O₃ System," *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **57**(5), 237-41 (1958).
- 2) T. Nishino and K. Moteki, "A Reaction in the System CaCO₃-Cr₂O₃-Al₂O₃, *Kogyo-Kagaku-Zasshi*, **66**(7), 924-29 (1963).
- 3) R. Kondo, "The Synthesis and Crystallography of a Group of New Compounds Belonging to the Hauyne Type Structure," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **73**(1), 101-8 (1965).
- 4) H. L. Lee and C. E. Kim, "High Temperature Vaporization of High Melting Point Oxides," *Hwahak Konghak*, **16**(5), 333-40 (1978).
- 5) H. L. Lee and T. Sata, "Vaporization of the System MgO-Al₂O₃-Cr₂O₃," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**(3), 136-44 (1978).
- 6) H. L. Lee, C. E. Kim, and D. J. Kim, "High Temperature Vaporization of 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃," *Hwahak Konghak*, To be published.
- 7) F. M. Lea and C. H. Desch, "The Chemistry of

- Cement and Concrete," 2nd ed., Edward Arnold & Co., London, 1956, pp.52.
- 8) T. Nishino and T. Sakurai, "Reaction between Alkaline Earth Bearing Double Oxide and Cr_2O_3 (I)," *Yogyo-Kyokai-Shi*, 85(10) 496-500 (1977).
 - 9) T. Sata, T. Sasamoto, and H.L. Lee, "High Temperature Vaporization from Multicomponent Oxide Materials in Various Atmospheres," Report of Research Laboratory of Engineering Materials No. 3, 1978, Tokyo Institute of Technology.
 - 10) J.F. Elliot and M. Gleiser, "Thermochemistry for Steelmaking," Mass. (1960).
 - 11) Y. W. Kim and G. R. Belton, "The Thermodynamics of Volatilization of Chromic Oxide: Part 1. The Species CrO_3 and CrO_2OH ," *Metall. Trans.*, 5, 1811-16 (1974).
 - 12) J. P. Coughlin, "Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy," *U. S. Bur. Mines Bull.* No. 542.
 - 13) H. L. Lee, "High Temperature Vaporization of the High Melting Point Oxides," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 15(2) 72-78 (1978).