

# Cement Coating 부착 방지용 Zircon질 내화물 연구

채명진 · 박춘주 · 임재봉\*

〈조선내화(주)〉

## 1. 서 론

Cement Kiln의 조업수행에 있어서 장애요인으로 Preheater 하부, 원료 Shute, Kiln Inlet부에 Cement 원료에 함유된 Alkali와 저품질의 연료 등에서 나오는 Sulfate 등으로 Coating 부착에 의한 폐쇄현상이 발생되어 Kiln 운전 방해와 생산성에 불리한 효과를 가져오고 있다.

Coating에 의한 폐쇄물의 형성은 서로 상이한 조성의 Alkali화합물 <Chloride, Sulfate,  $K_2CO_3$ >에 기인하고 용융 온도는  $750\sim 1000^\circ C$ 로 액상 Film에 의한 부착과 접촉영역에서 인력에 의한 부착 그리고 섬유상의 미세한 형태의 물질이 용융하여 부착되는 Mechanism으로 되어 있다.

본 연구는 연화 표면에 유리상을 형성시키기 위하여 주원료 Zircon에 Flour량과 Silica량을 증가시키고 소결 첨가제로  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 계 원료를 사용하였으며,  $1320^\circ C$  이상의 온도에서 Cordierite와 Cristobalite에 의한 조직의 치밀화와 유리질 형성으로 Alkali 침투 및 Coating 부착 방지의 내화물을 개발하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1 사용원료

Coating 방지용 내화물의 주원료인 Zircon은 공업용으로 사용되고 있는 호주산 천연원료로서 Zircon Sand, Zircon Flour, 그리고 Matrix부에

사용한 첨가제로서 소량의 Zircon Super-Flour, Silica, MA 원료 등과, 결합제로서 미세한 점토를 사용하였다. Zircon 원료와 첨가제의 화학성분은 Table 1에, 입도분포를 Fig 1에 각각 나타내었다.

Table 1 Chemical Composition of Raw Materials

	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Zr-Sand	26.38	67.24	2.04	0.19
Zr-Flour	31.90	65.95	0.83	0.28
Zr-Super Flour	34.00	64.00		0.10
Silica	96.95		2.03	0.15
Fine-Clay	54.97		3.03	1.50

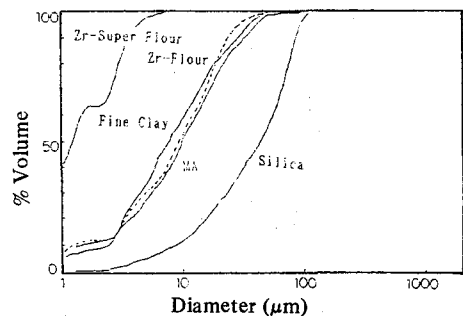


Fig 1 Distribution of Particle size of Raw Materials

### 2-2 원료의 조합과 시편의 제작

Zircon 원료의 배합 비율은 모든 시료에 대해 Zircon Sand와 Flour의 비를 무게비 5:3으로 하고, 그의 소량 첨가원으로는 Silica량을 3, 5, 7%로 변화시켜 이에 MA계 원료 등을 증가해 가면서

첨가하였다.

사용수분은 3~4%로 하고 시험실 소형 Wet Pan Mixer기를 사용하여 1 Batch 30kg 배합으로 15분 정도 혼련하였으며, 1일 정도 숙성한 후 500Ton Friction Press에서 230×114×65m/m의 크기로 7회 가압하여 시편을 제작하였다.

성형 시편은 Dryer에서 1일 건조 후 Tunnel Kiln에서 온도별로 구분하여 1330°C, 1360°C, 1380°C의 온도로 소성하였다. (최고온도에서 2시간)

소성된 시편은 기공율 및 Cement Coating 부착 시험을 위해 40×40×40m/m로 제작하였고, 기공경 분포는 수은압입법으로 측정하였다.

2-3 Cement Coating 시료

Coating 시험에 사용한 시료는 Cement 제조공장 현장에서 사용한 원료(Preheater부에서 채취)를 Sampling하였으며, Cement 원료의 화학 성분은 Table 2와 같다. 여기에 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 Coal(유연탄)을 첨가하여 다음과 같이 조제하였다.

Table 2 Cement Coating 시료의 화학조성

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Ig. loss
화학조성 (%)	41.03	14.27	1.79	3.06	1.28	35.33

\* Cement Coating제 (Cement 원료 : K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : Coal = 65 : 30 : 5)

2-4 Cement Coating 부착시험

Button 법으로 Coating 시료 20g에 물을 첨가하여 직경 25, 높이 10m/m의 Pellet를 성형하여 건조 후 Coating 부착시료로 하였다.

시편의 크기는 40m/m 입방체로 하여 공시체로 하고, 적어도 1면은 성형면을 남겨 놓아 그 위에 Pellet를 Set하여 전기로에서 5°C/min의 승온속도로 1300°C까지 승온 후 5Hrs 유지하여 로냉하였다.

반응시험 결과는 반응면에서의 Pellet 부착상황, 즉 시료와의 부착상태와 시편을 Cut하여 Alkali 침윤율 등을 측정하였다.

2-5 기공경분포 측정시험

수은 압입법에 의한 시험방법으로 시료를 수은에 침입하여 압력을 점차로 증가해가면 수은은 그 압력

에 의하여 조금씩 작은 세공으로 침입해 들어가 침윤량과 압력으로부터 세공경 분포가 산출된다.

수은 압력 P와 수은이 들어간 세공의 반경 r과의 관계는

$$Pr = 2z\cos\theta$$

z : 수은의 표면장력으로 보통 480 dyne/Cm

θ : 수은과 고체와의 접촉각으로 비금속에서는 보통 140°

2-6 Free-SiO<sub>2</sub> 측정

길이 50m/m×10m/m φ로 제작한 시편을 HF 10% 용액에, 실온에서 3Hrs 침적한 후 증류수를 사용해서 씻어내고, 항온에서 건조 후 줄어드 무게비를 백분율로 나타낸 것이다.

여기에서 Free-SiO<sub>2</sub>의 량을 정확히 측정하는 것은 곤란하고, 단지 간이시험방법으로 시료간의 비교시험이다.

3. 결과 및 고찰

3-1 SiO<sub>2</sub> (3%) -MA 변화량에 따른 영향

3-1-1 기공율과 기공경분포

첨가제로서 SiO<sub>2</sub>를 3%로 하고, MA를 1, 2, 3%씩 변화시켜 각 온도별 소성시료의 기공율 측정결과를 Fig 2에 나타내었다. 소성온도 및 MA량이 증가할수록 기공율이 감소하였으나, MA 3% 이상에서는 기공율이 다소 증가하는 경향을 보였다.

기공율은 1380°C의 2% 일때 14.5%로 가장 낮았

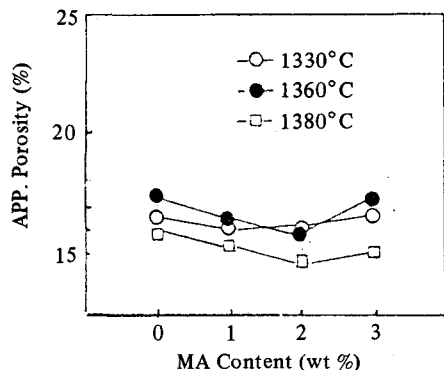


Fig 2 MA 첨가량에 따른 기공율의 변화

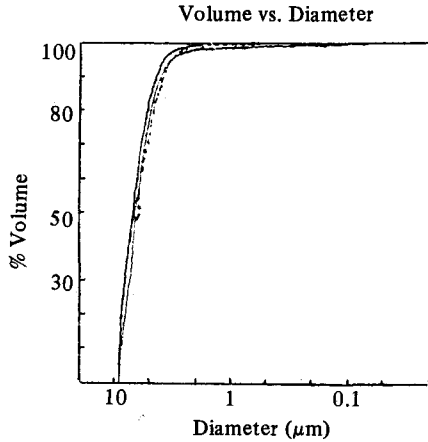


Fig 3 MA 첨가량에 따른 기공경 분포

고, 기공경 분포 Fig 3에서 기공경 10 $\mu$ m 이하가 MA 1, 2, 3% 첨가시 39.18, 23.40, 34.44%로 소성온도와 MA량이 증가할수록 미세 기공율이 적게 나타난 것을 알 수 있다.

Table 3 온도별 Coating 부착상태 비교

온도	MA (%)	0	1	2	3
1330 $^{\circ}$ C		×	×	$\Delta$	×
1360 $^{\circ}$ C		×	×	$\Delta$	×
1380 $^{\circ}$ C		×	$\square$	$\Delta$	×

0 : 양호  $\square$  : 반응미세  $\Delta$  : 반응보통  $\times$  : 반응심함

시료의 표면에서 Cement Coating은 기공율과 침윤율이 클수록 반응이 심하여 표면이 거칠고, 반대로 침윤율이 적을수록 Coating은 적게 부착되었다. MA 2% 첨가시 반응상태는 보통이었고, 다른 시료에서는 반응상태가 심하였다.

3-1-2 Alkali 침윤율과 침윤층

SiO<sub>2</sub>의 첨가만으로는 Fig 4, 5에서 보는 바와 같이 침윤율은 25~40 Vol%로 높게 나타났으나 MA 첨가량이 증가할수록 20~28 Vol%로 감소함을 알 수 있다.

1330 $^{\circ}$ C 1% 첨가시 침윤율이 낮은 이유는 시료 자체의 기공율이 크게 감소했기 때문이라 사료되며 MA량 증가 및 소성온도에 따라 침윤율이 감소하지만 1360 $^{\circ}$ C의 MA 3%에서는 약간 증가하였는데, 이는 Mullite 광물의 석출로 인한 체적팽창이 일어나

면서 발생된 현상으로 사료된다.

Table 4 MA 첨가량에 따른 F-SiO<sub>2</sub> 측정결과

MA 량	0	1	2	3
F-SiO <sub>2</sub> (분말법)	1.05 (6.10)	1.72 (6.10)	1.81 (6.20)	1.91 (6.00)

3-1-3 X-ray 회절 분석

SiO<sub>2</sub> 3% 첨가시, 각 온도별 2 $\theta$ =20.9 $^{\circ}$ 에서 Quartz량 (I = 8)로 확인되며, 온도가 증가할수록 Quartz량 (I = 5) 감소를 보이며 MA량이 증가할수록 1330 $^{\circ}$ C에서 Cordierite량이 증가하고, MA 3%에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rich로 인하여 Mullite가 생성되었다.

1360 $^{\circ}$ C에서는 MA 2%까지 Quartz의 Cristobalite로의 전이와 Cordierite의 생성이 시작되고,

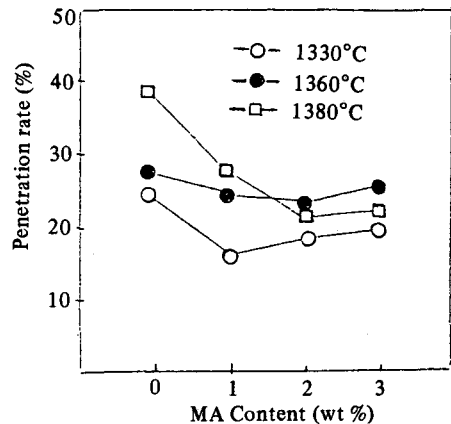


Fig 4 MA 첨가량에 따른 침윤율 변화

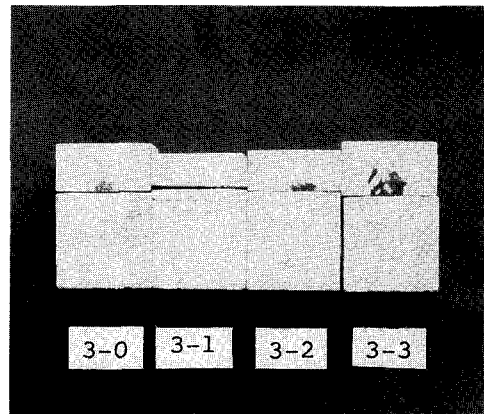


Fig 5 Coating 부착에 따른 반응상태 및 침윤층의 그림

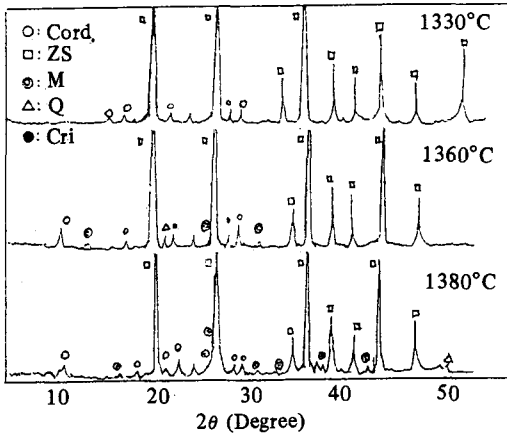


Fig 6 MA 2% 첨가시 소성 온도별 XRD

Mullite도 함께 석출되며 1380°C의 경우 MA 2~3%에서 Cordierite와 Mullite 등이 동시에 나타나 Cordierite 생성으로 인하여 Quartz의 양이 감소함을 알 수 있다.

3-2 SiO<sub>2</sub> (5%) -MA 변화량에 따른 영향

3-2-1 기공율과 기공경 분포

SiO<sub>2</sub> 첨가량 5%에 MA 원료 변화에 따른 각 온도별 기공율 측정 결과를 Fig 7에 나타내었다. 소성온도와 MA 첨가량이 증가할수록 기공율이 감소하였고, 1380°C의 3% 첨가시 기공율이 감소한 것은 고온에서 MA 사용으로 Zircon 소지의 미분부에서 Cordierite 생성량이 증가, 조직의 치밀화로 기공율이 감소함을 의미한다.

기공분포는 1360°C에서 MA 첨가량 별로 Fig 8을 보면 MA 1, 2, 3% 첨가시 기공경 10μm 이하가 15.51, 11.55, 46.51%로 나타나 MA 2% 첨가일 때 기공경이 11.55%로 미세 기공율의 감소를 나타내었다.

Table 5 온도별 Coating 부착상태 비교

온도 \ MA 량	0	1	2	3
1330°C	×	×	×	×
1360°C	×	×	△	△
1380°C	×	×	□	△

Table 5에서 보는 바와 같이 Cement Coating

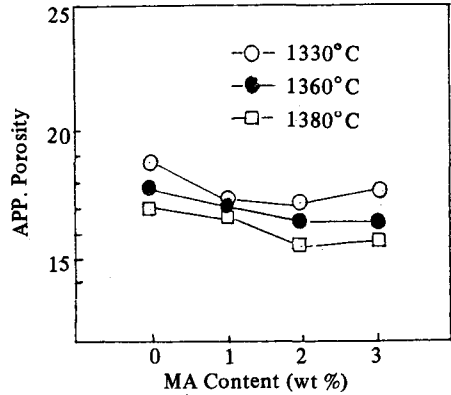


Fig 7 MA 첨가량에 따른 기공율의 변화

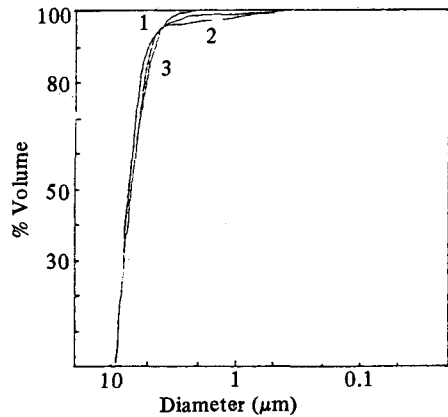


Fig 8 MA 첨가량에 따른 기공경 분포

시험에 따른 시료 표면에서의 반응은 심했으나, MA 량 2, 3%에서는 Fig 7의 기공율 감소에서 보는 바와 같이 약간의 반응상태였다.

3-2-2 Alkali 침윤율과 침윤층

Alkali 침윤율상태를 Fig 9, 10에 나타냈으며, 침윤율 상태가 양호한 것은 15 Vol%로 1380°C의 2% 첨가시 부수광물인 Cordierite 량의 증가로 인하여 F-SiO<sub>2</sub> 생성에 의해 조직이 치밀하게 되어 침윤율이 저하한 것으로 보이고, 또한 침윤층도 동일한 양상을 나타내었다. 1330°C의 1% 첨가시 침윤율 35 Vol%로 높게 나타난 것은 초기에 Cristobalite 생성으로 인한 팽창에 기인한 것으로 판단되며 주로 Alkali의 내부침입과정은 기공을 통해서 침입하거나 Matrix의 액상을 통해서 확산 침입이 이루어지는 것으로 사료된다.

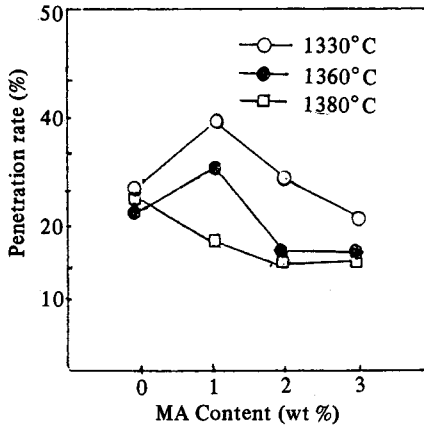


Fig 9 MA 첨가량에 따른 침윤율 변화

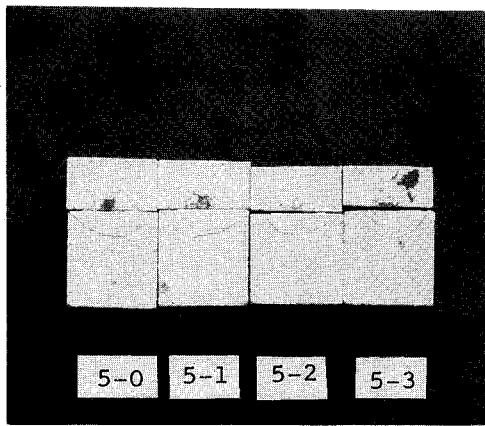


Fig 10 Coating 부착에 따른 반응상태 및 침윤층의 그림

3-2-3 X-ray 회절분석 및 F-SiO<sub>2</sub> 분석

MA 원료가 증가할수록 Cordierite 생성량이 증가하여 소량의 잔류 유리질에 의해 기공율 및 Alkali 침윤 저하에 영향을 미치며, 실제 시편을 HF 10%의 상온에서 처리했을 경우 Table 6에서와 같이 F-SiO<sub>2</sub>량의 증가를 보였는데, SiO<sub>2</sub>가 MA 첨가량의 증가에 따라 Cordierite의 합성에 관여하기 때문에 미반응 SiO<sub>2</sub>의 양은 증가하고, Quartz로 존재하는 SiO<sub>2</sub>의 양은 감소함을 알 수 있다.

Fig 11 X-선회절 분석에서 Quartz형의 SiO<sub>2</sub>는

Table 6 MA 첨가량에 따른 Free-SiO<sub>2</sub> 측정결과

MA 량	0	1	2	3
F-SiO <sub>2</sub> (wt%)	1.24	1.09	2.14	1.16

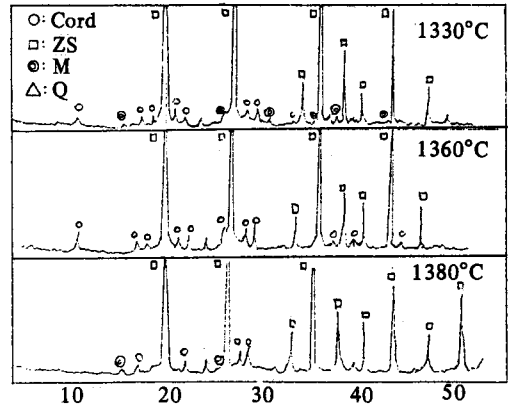


Fig 11 MA 2% 첨가시 각 온도별 X-ray 회절 분석

MA 첨가량 증가시 1330°C에서 Quartz와 Cristobalite로 존재하였으나, 점차로 Cordierite 광물이 증가하였다. 1360°C 이상에서 Cristobalite량이 증가하고, Cordierite와 Mullite 광물이 함께 생성되었다.

또한 Alkali 침윤 시험후 X-Ray 회절 분석 결과 침윤부위는 Zircon의 해리가 일어났는데 Alkali 침윤이 많은 부위에서 ZrO<sub>2</sub>의 intensity는 0, 1, 2, 3% 첨가시 감소하는 경향을 보였다.

Table 7 온도별 Coating 부착상태 비교

온도	MA 량			
	0	1	2	3
1330°C	×	×	×	×
1360°C	×	×	○	△
1380°C	×	×	○	△

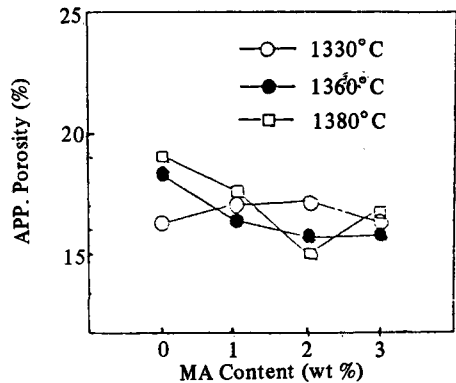


Fig 12 MA 원료의 첨가량에 따른 기공율 변화

Coating 부착 및 반응상태는 Table 7에서 MA 2% 첨가시 양호하였으며, 3%에서는 반응상태가 보통이었다. Fig 13에서 보는 바와 같이 MA 2%, 3%가 침윤상태도 양호하였으며, Coating 부착방지에 좋은 결과를 보이며 화학성분은 Table 8과 같다.

Table 8 SiO<sub>2</sub> (7%) -MA 첨가량별 화학성분

	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
1	37.69	58.74	2.04	0.17	0.17
2	36.92	58.45	2.87	0.21	0.19
3	36.22	58.30	3.64	0.19	0.21
4	36.75	57.39	4.26	0.18	0.19

3-3 SiO<sub>2</sub> (7%) -MA 원료첨가 영향

3-3-1 가공율과 기공경분포

SiO<sub>2</sub> 7%에 대한 가공율 변화율을 Fig 12에 나타냈으며, 일반적으로 감소하는 경향을 보였으나, 1380°C의 2% 첨가시 가공율 14.9%로 가장 낮았다. 이것은 Zircon의 미분부에서 Quartz가 Cristobalite화 하면서 유리질과 Cordierite를 형성하기 때문이라 사료된다. 기공경 분포는 1380°C의 MA 첨가량별로 Fig 13을 보면 0, 1, 2, 3% 첨가시 10 μm 이하의 미세기공율이 36.58, 15.87, 7.20, 8.26%로 감소하여 MA량 증가시 소결이 쉽게 이루어지고 치밀화를 이룰 수 있음을 알 수 있다.

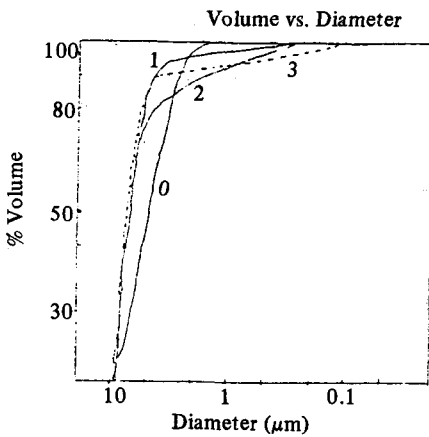


Fig 13 MA 첨가량에 따른 기공경 분포

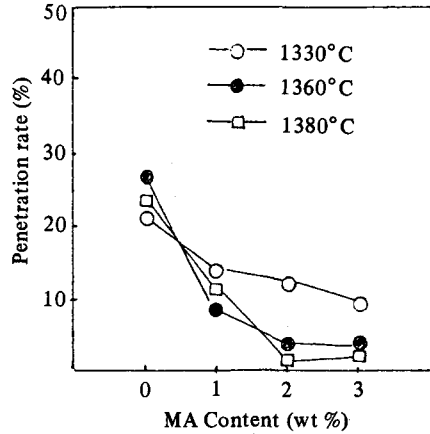


Fig 14 MA 첨가량에 따른 침윤을 변화

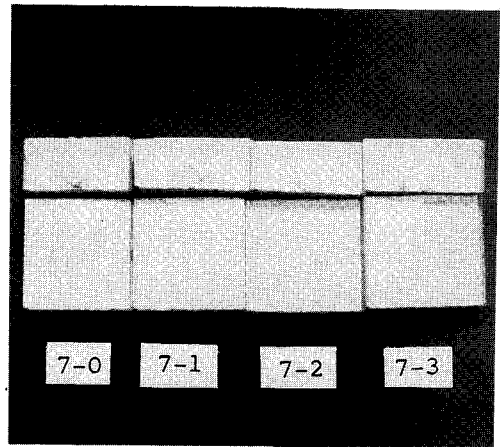


Fig 15 Coating 부착에 따른 반응상태 및 침윤의 그림

3-3-2 Alkali 침윤율

Fig 14, 15의 침윤율 변화에서 MA 첨가량 증가시 1330°C에서는 점차 감소하였으나, 1360, 1380°C에서는 MA 2%를 기점으로 감소하다가 1380°C에서 침윤율이 약간 증가함을 알 수 있었는데, 이것은 고온에서 Mullite가 생성되기 때문이다.

Alkali 침윤 부위에서의 Zircon의 해리는 침윤율과 비례하여 Alkali 침윤이 많은 부위일수록 ZrO<sub>2</sub>의 양이 많이 석출되었고, 고온에서 조직의 치밀화가 일어나고 MA 양이 증가할수록 ZrO<sub>2</sub> 양은 감소하였는데, MA 2% 경우가 표면부 Alkali 침윤방지로 인하여 Zircon의 해리는 가장 적게 나타났다.

3-3-3 X-ray 회절분석 및 F-SiO<sub>2</sub> 측정분석

Cordierite (2MgO · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5SiO<sub>2</sub>)의 이론조성은 SiO<sub>2</sub> : MA = 7 : 3.2 일때 Cordierite를 합성할 수 있는 배합비이나 MA 2% 첨가시 가장 좋은 결과를 보이며, 1380°C에서 MA 량이 증가함에 따라 Cordierite 생성량의 증가로 인하여 Alkali 침윤율과 침윤깊이가 현저하게 감소하였다.

Table 9 Free-Silica 량은 Cordierite 량이 증가함에 따라 F-SiO<sub>2</sub> 량은 증가하였는데 MA 량의 증가에 따라 소결상 조직으로 F-SiO<sub>2</sub> 량은 증가된 것으로 사료된다.

또한 Fig 16에서는 온도증가에 따른 Cordierite 증가를 보여 주었으며 Alkali 시험결과 Zircon의 해리 Peak가 나타나고, 침윤이 많을수록 해리현상은 증가하였다.

Table 9 MA 첨가량에 따른 F-SiO<sub>2</sub> 측정결과

MA 량	0	1	2	3
F-SiO <sub>2</sub> 분말법	2.77	1.83	2.08	1.94
	7	7.8	8.7	8.3

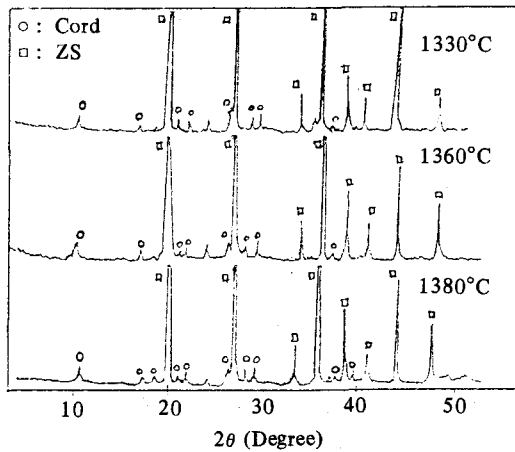


Fig 16 MA 원료 2% 첨가시 각 온도별 X-ray 회절 분석

4. 결 론

Cement Coating 부착 방지용 내화물에서의 Cement Coating 및 Alkali 침윤 방지는 시료의 표면에서 유리상을 형성시키는 방법으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Zircon과 SiO<sub>2</sub>-MA 계 구성 조직은 소성온도 1320°C 이상의 영역부터 유리질 형성의 Cordierite 상 Peak를 확인할 수 있었다.

2) Coating과 Alkali 침윤 방지는 Cordierite 생성량과 평균기공을 분포와 상관관계를 갖으며, Cordierite 생성량이 증가할수록, 평균기공을 10μm 이하의 량이 적을수록 효과를 보였다.

3) SiO<sub>2</sub> 7%-MA 2% 첨가시 조직의 치밀화로 최저 기공율(14.8%)을 나타내고, Alkali 침윤율에서도 2.8 Vol%로 최대의 효과를 나타내었다.

<참 고 문 헌>

1. 古海廣一, 仙波喜美雄, 上永陽一, Zircon 取鍋 연와에 대하여 : 기공분포, 통기특성과 침식과의 관계, 耐火物(日) 27(2) pp 74~77(1975)
2. Zircon 질 取鍋 연와의 기공과 내식성, 耐火物(日) 27(10) pp 460~467(1975)
3. 古海廣一, 仙波喜美雄, 上永陽, 原田力, Effect of Pore on Corrosion Resistance in Zircon Brick 耐火物(日) 27(10) pp 34~36(1975)
4. 橋本甲郎, 本城健, 關谷道雄, Zircon의 Magnesia에 의한 분해, 耐火物(日) 22(5) pp 228~230(1975)
5. Zircon 소결에 미치는 첨가제의 영향, 兪업학회지(韓) Vol 15 No 38 pp 3~8(1978)
6. Cordierite-SiC Whisker 복합재료의 기계적 성질과 강화기구, 兪업학회지(韓) Vol 23 No 6 pp 59~65(1978)
7. MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 상태도, 耐火物(日) 42(7) 1990