

# Rotary kiln용 MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 연와의 CaO flux와의 반응성

고영홍 · 윤병로 · 강호익 · 최치달\* 오기동

〈(주)원진기술연구소〉

〈부산대무기재료공학과〉

## 1. 서 론

Cement Rotary Kiln용 MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 연와는 Kiln 내경의 대형화, 작업조건인 가혹화 등에 따라 연와에 요구되고 있는 조건은 까다로워지고 있는 실정이다.

일반적으로 Cement Kiln용 내화물의 수명에 영향을 미치는 요인으로는 연와품질, Kiln의 구조, 축로의 시공상태 등이며, 특히 연와품질에 대하여 요구되어지는 조건은

- 1) 고온에서 압축강도, 혹은 곡강도가 클 것.
- 2) 알칼리 황산염과 클링커 광물에 의한 화학적 침식에 강할 것.
- 3) 온도변화에 대한 안정성이 양호할 것.
- 4) Coating 부착성이 양호할 것 등이다.

특히 Rotary Kiln에 사용되는 MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 연와는 첨가원료의 비율에 따라 연와의 특성과 연와의 수명에 영향을 미치며 Clinker Coating성, 내침윤성도 달라진다.

본 실험에서는 MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 연와에 있어서 MgO 및 SiO<sub>2</sub> 함량변화에 따라 CaO flux와의 반응 등 MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 연와에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1 시편제조

주원료인 MgO Clinker와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 광을 주원료로 해서 Binder를 첨가하여 혼련, 성형 후 120°C로 12

시간 이상 건조시켜 1650°C와 1750°C에서 각각 5시간 열처리하여 시편을 제작하였다.

### 2-2 실험조건

본 실험의 Flow sheet를 그림 1에 나타내었다. 1650°C와 1750°C에서 각각 5시간씩 열처리한 시편에 대해서는 압축강도, 겉보기기공율, 부피비중을 측정하고 spalling, coating test, thermal

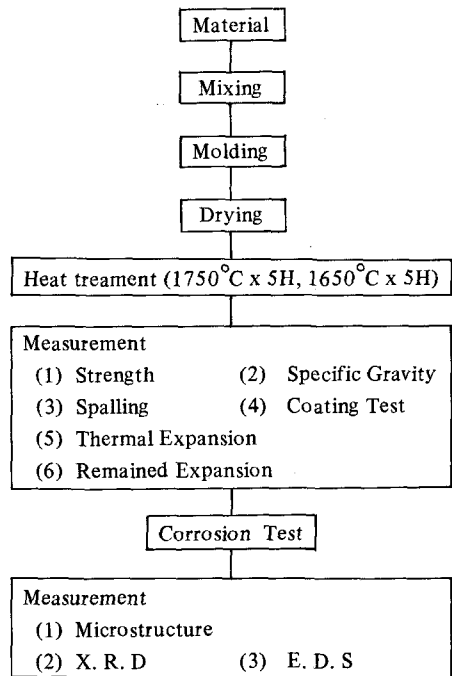


Fig. 1. Flow sheet of experiment.

expansion, remained expansion을 측정하였다.

이때 Thermal Expansion은 5°C/min로서 1000°C까지 승온시켜서 측정하였고, Remained Expansion은 10°C/min로 1000°C까지, 5°C/min로 1600°C까지 승온 후 2시간 유지하여 자연냉각시켜 측정하였다.

2-3 침식시험

그림 2는 침식시험을 실시한 회전침식기로서 6개의 시편을 사용하여 가열에 따른 방열을 막고자 단열을 사용하였고, 열원으로서 LPG와 O<sub>2</sub>를 사용해 1500°C±20°C의 온도를 유지하였다.

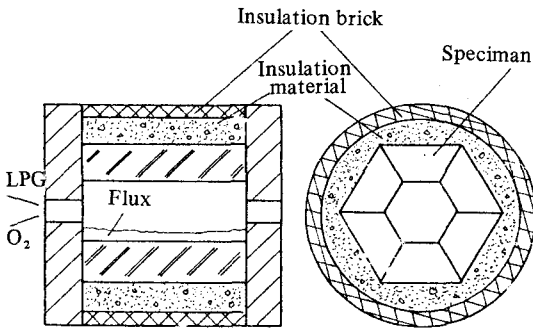


Fig. 2. Schematic diagram of rotary corrosion test.

침식시험 후 CaO flux와 시편 경계층을 미구조 관찰, XRD, EDS분석을 실시하였다.

표1은 침식시험에 사용된 CaO flux의 화학성분인데 SiO<sub>2</sub> 32.38%, CaO 50.19% 등이 주성분이다.

Table 1. Chemical composition of flux for corrosion test.

Chemical composition	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO
%	32.38	7.59	2.07	50.19	1.74

2-4 Coating Test

그림 3은 Coating Test후 CaO flux와 시편의 반응성을 알아보기 위한 장치로서 2개의 Burner를 사용하여, 직열을 방지하고자 muffle를 사용하였으며 침식시험에 사용된 CaO flux를 φ30mm, 높이

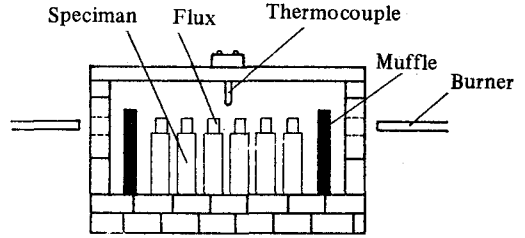


Fig. 3. Apparatus for coating test.

25mm로 성형후 각 시편의 위에 놓고서 가열후 시편에 부착된 Coating의 두께와 Cutting 단면의 침윤두께를 측정하였다.

2-5 Spalling Test

전기로에서 1100°C로 30분 유지, 30분 공냉을 1cycle로 하여 37cycle 반복 후 시편의 외관상태와 열충격시험 전·후의 물성변화를 비교하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 물리적 성질과 화학분석

표 2는 이번 실험에 사용된 시편의 물리적 성질과 화학조성을 나타낸 것으로서 A, B, C는 MgO의 함량변화, D, E, F는 SiO<sub>2</sub>의 함량변화를 준 것이다.

A, B, C의 MgO 함량 변화는 각각 78.70%, 69.08%, 57.37%로서 이때 1650°C, 1750°C로 열처리된 시편의 압축강도는 397kg/cm<sup>2</sup>과 477kg/cm<sup>2</sup> 사이의 값을 가지고, 겉보기 기공율은 15.68%와 18.38% 사이의 값을 가진다.

D, E, F의 SiO<sub>2</sub> 함량변화는 각각 1.02%, 2.01%, 3.69%의 변화치를 가지며 이때 1650°C, 1750°C로 열처리된 시편의 압축강도는 619kg/cm<sup>2</sup>와 758kg/cm<sup>2</sup> 사이의 값을 가지고 겉보기 기공율은 13.52%에서 16.17% 사이의 값을 가진다.

3-2 침식시험

그림 4는 침식시험 후 각 시편들의 cutting 단면을 나타낸 사진으로서 CaO flux와 시편의 경계층, 침윤층이 보여지고 있다. 이때의 최대 침식깊이와 최대 침윤깊이를 그림 5에 나타내었다.

Table 2. Chemical composition and physical properties of test bricks

		A	B	C	D	E	F
Cold crushing strength (Kg/cm <sup>2</sup> )	1750°C	449	462	477	632	758	721
	1650°C	397	411	428	619	708	697
Apparent porosity (%)	1750°C	15.68	16.37	17.01	15.80	13.77	13.52
	1650°C	17.01	17.66	18.38	16.17	14.93	14.86
Bulk density	1750°C	3.07	3.10	3.12	3.01	3.07	3.06
	1650°C	3.04	3.09	3.11	3.00	3.03	3.04
Thermal expansion (%)	1750°C	1.10	1.53	1.24	1.39	1.63	1.58
	1650°C	1.56	1.02	0.99	1.33	1.56	1.38
Remained expansion (%)	1750°C	0.17	0.23	0.20	0.07	0.03	-0.03
	1650°C	0.07	0.10	0.27	-0.03	0	0.07
Refractoriness under load (2Kg/cm <sup>2</sup> , T <sub>2</sub> °C)	1750°C	1,650<	1,650<	1,650<	1,650<	1,650<	1,650<
	1650°C	1,650<	1,650<	1,650<	1,650<	1,650<	1,650<
Chemical composition (%)	MgO	78.70	69.08	57.37	91.47	90.03	88.58
	SiO <sub>2</sub>	1.03	1.46	2.08	1.02	2.01	3.69
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.46	7.99	12.00	1.65	1.71	1.72
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.18	6.11	8.27	1.58	1.58	1.67
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.60	14.32	19.18	3.09	3.03	3.32
	CaO	0.88	0.83	0.83	0.88	0.92	0.91
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO ratio		0.12	0.21	0.33	0.03	0.03	0.04

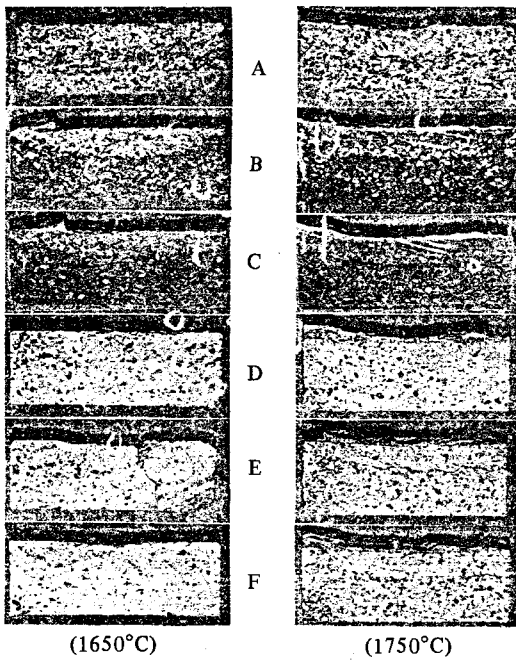


Fig. 4. Photograph of specimens after corrosion test.

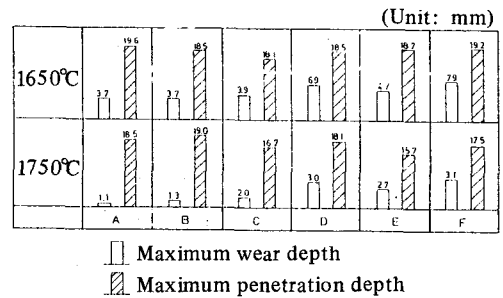


Fig. 5. Wear and penetration after corrosion test.

MgO 함량변화를 준 A, B, C의 경우 1650°C에서는 최대 침식의 깊이가 3.7, 3.7, 3.9mm이고 1750°C에서는 1.1, 1.3, 2.0mm로서 큰 차이는 보이지 않으며, SiO<sub>2</sub> 함량변화를 준 D, E, F의 경우 최대 침식의 깊이가 1650°C에서는 6.9, 4.7, 7.9mm이고, 1750°C에서는 3.0, 2.7, 3.1mm로 나타났다.

## 3-3 미구조 관찰

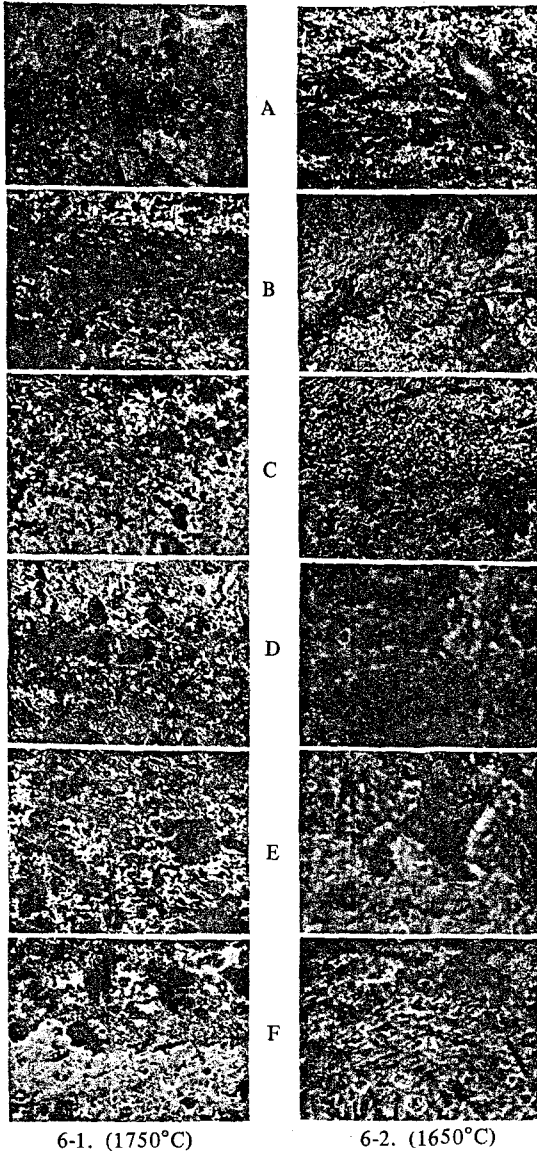


Fig. 6. Microstructure of specimens after corrosion test.

침식 Test 후 CaO flux와 시편의 경계층에 대해서 반사현미경을 통해 미구조를 관찰하였다.

그림6-1은 1750°C 열처리 시편, 그림6-2는 1650°C 열처리 시편과 CaO flux와의 경계층으로서, 그림6-1은 x50, 그림6-2는 x100 배율로 관찰한 것이다.

그림6-1에서 각 사진의 윗부분은 CaO flux, 아랫부분은 시편을 나타내며 MgO 함량변화를 준 A.

B, C의 경우에서 MgO 함량이 감소할수록 (A→C) CaO flux의 성분이 시편내에 많이 존재하며, SiO<sub>2</sub> 함량변화를 준 D, E, F의 경우에는 SiO<sub>2</sub> 함량이 증가할수록 (D→F) CaO flux 성분이 시편내에 많이 존재하는 것을 알 수 있다.

그림6-2는 1650°C 열처리 시편에 대한 반사현미경 사진으로 CaO flux와 시편과의 경계층을 볼 수 있으며 경계층의 윗부분이 CaO flux, 아랫부분이 시편을 나타내며, 이때의 반응관계를 알아보기 위해서 EDS분석을 실시하였다.

### 3-4 SEM 및 EDS

그림7-1은 1750°C 열처리 시편을 침식시험 후 CaO flux와 시편의 경계층을 SEM 및 EDS분석한 것으로서 (A)~(F) 공히 MgO 성분 분포 주위에서 Si의 성분이 분포하고 있는데 이는 SiO<sub>2</sub>가 MgO와는 1550°C, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와는 1720°C에서 Liquid를 생성시키므로 MgO와의 반응이 우선적이기 때문이다.

그리고 Ca와 Si의 분포가 거의 일치하고 있는 것으로 보아 CaO-SiO<sub>2</sub>계 저융점 물질의 생성으로 추정되어지며, (B)의 경우 Mg 성분 분포와 Cr 성분 분포 사이에서 Ca 성분의 검출로 CaO flux가 시편내로 침투된 것을 알 수 있다.

(D)의 경우 Mg의 분포와 Al 분포가 일치하고 있는 부분이 있는 것으로 보아 Spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 상으로 추정되어진다.

(E)의 경우 Mg 성분의 분포내에 많은 Ca의 성분이 분포하는 것으로 보아 CaO flux의 침투가 많이 된 것을 알 수 있다.

그림7-2은 1650°C 열처리 시편을 침식시험 후 CaO flux와 시편의 경계층을 SEM 및 E. D. S 분석한 것으로 (A)~(F) 공히 Si의 분포와 Ca 분포가 거의 일치하는 것을 알 수 있고, (B)의 경우는 Mg, Cr, Fe의 분포가 일치하는 부분이 있는데 Magnesio Chromite 상의 생성으로 추정된다. (D)와 (E)의 경우 Mg 성분의 분포내에 많은 Ca 성분이 분포하고 있다.

### 3-5 X-선 회절분석

그림 8은 침식시험 후 CaO flux와 시편과의 경계층을 X-선 회절분석한 결과이다.

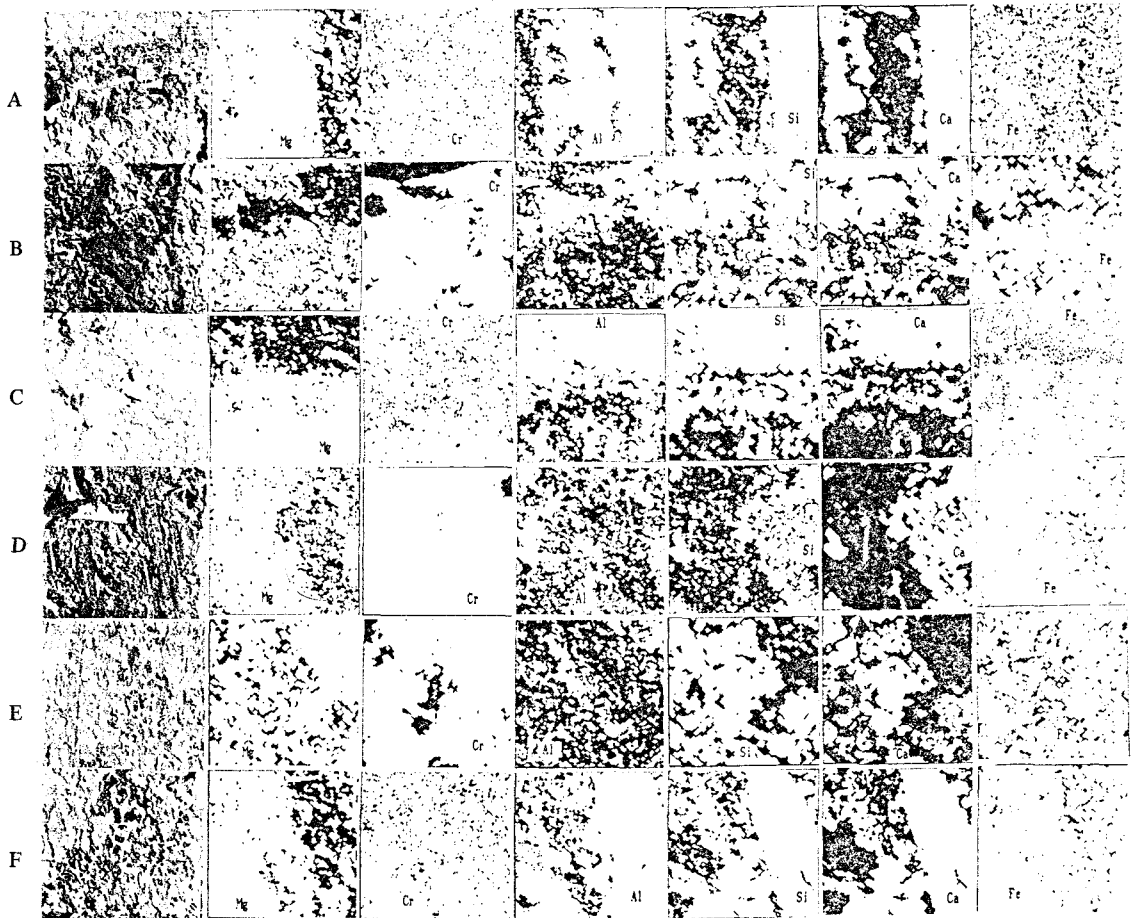


Fig. 7-1. E.D.S image of specimens after corrosion test. (1750°C)

그림의 1650°C A, B, C에서 MgO 함량의 감소에 따라 ① 주 peak인 Periclase의 intensity 감소, ② Spinel( $MgAl_2O_4$ ) peak intensity와 Magnesia Chromite peak intensity 증가, ③ 저융점 물질인 Merwinite( $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ ) peak intensity의 증가를 나타내고 있다. 미구조 관찰사진에서 보이는 MgO 함량감소에 따른 CaO flux와 시편의 반응관계는 저융점 물질인 Merwinite의 생성 증가로 보아 CaO flux와 시편의 반응은 촉진되어진다.

그림의 1650°C D, E, F에서  $SiO_2$  함량의 증가에 따라 저융점 물질인 Merwinite의 생성증가로 CaO flux와 시편의 반응이 촉진되어 시편에 CaO flux의 침투가 많아진다.

그림의 1750°C A, B, C에서 MgO 함량의 감소에 따라 1650°C와 같은 유형을 나타내나, 1750°C 고온 소성으로 1650°C로 열처리된 시편보다 Periclase peak intensity 감소, Spinel( $MgAl_2O_4$ ) peak intensity의 증가를 볼 수 있다.

그림의 1750°C D, E, F에서  $SiO_2$  성분의 증가로 CaO- $SiO_2$ 계 저융점 물질인 Merwinite( $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ )의 생성이 촉진되어지며, CaO flux와의 반응이 많이 되는 것을 알 수 있다.

### 3-6 Coating Test

그림 9는 Coating Test 후 CaO flux와 시편과의 Coating 부착두께와 시편의 cutting 단면을 나타낸 사진으로서 1650°C와 1750°C에서 MgO의 함량

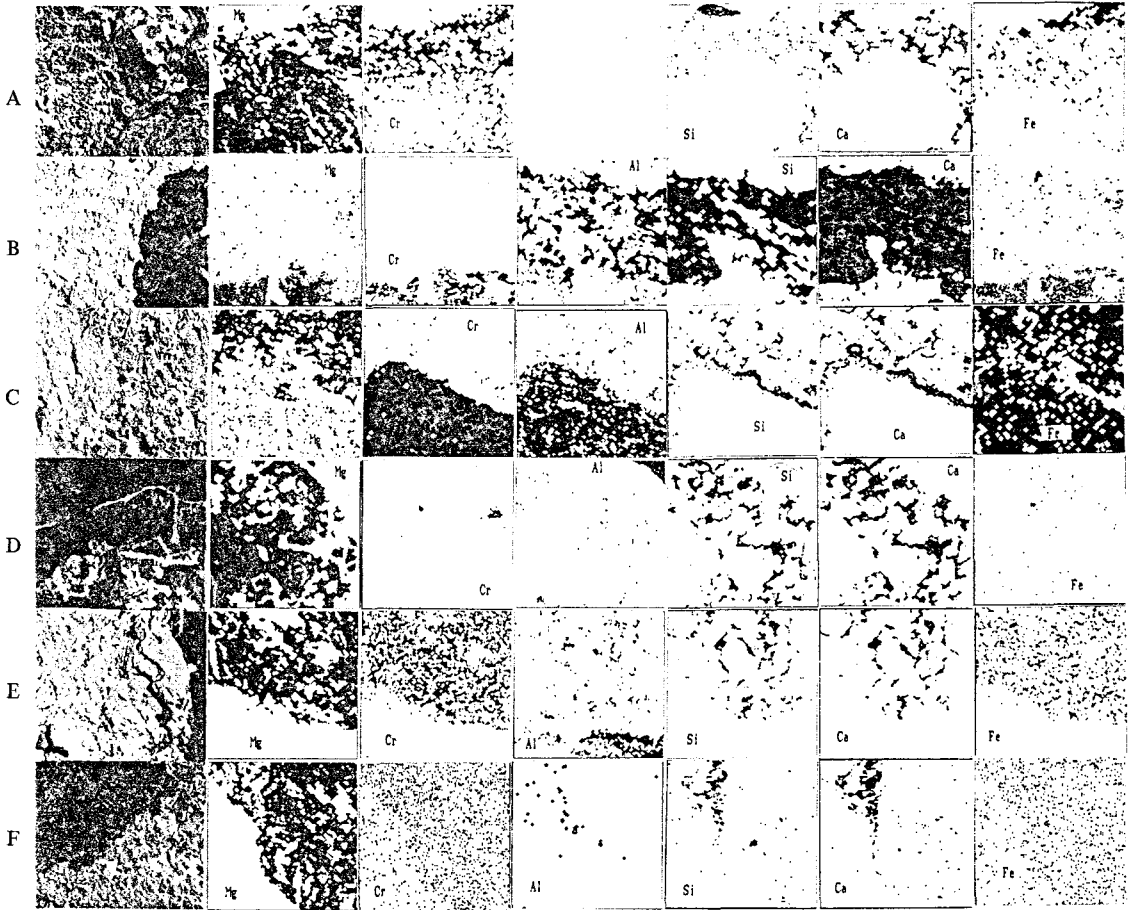


Fig. 7-2. E.D.S image of specimens after corrosion test. (1650°C)

변화를 준 A, B, C의 경우는 MgO 함량이 감소할수록 (A→C) Coating 부착두께는 얇아지며 SiO<sub>2</sub> 함량의 증가에 따라 (D→F) Coating 부착두께는 두터워지는 것을 알 수 있다.

이것은 SiO<sub>2</sub> 성분이 CaO와 반응하여 반응층을 형성하고 이 반응층으로 말미암아 Coating층이 형성되므로 SiO<sub>2</sub> 함량 변화에서는 SiO<sub>2</sub> 함량이 많은 F의 경우가 Coating 부착두께가 두터우며, MgO 함량 변화에서는 MgO 감소에 따라 생기는 SiO<sub>2</sub>의 성분의 증가로 인해 Coating 부착두께를 두텁게 하는 영향보다도 MgO 감소에 따른 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분의 증가로 인해 Coating 부착두께를 얇게 하는 영향이 크기 때문에 Coating 부착두께는 얇아지고 있다.

그림 10은 Coating Test 후 시편을 cutting 하

여 침윤의 깊이를 나타낸 것으로 1650°C, 1750°C에서 MgO의 함량감소에 따라 침윤의 정도는 깊어지고 있다. 그리고 SiO<sub>2</sub> 함량변화에 따른 침윤의 정도는 그 차이를 나타내지 않고 있다.

### 3-7 Spalling Test

그림 11은 1650°C와 1750°C로 열처리된 시편을 37cycle Spalling test했을 때 10cycle, 20cycle, 37cycle 때 각 시편들의 외관 상태를 나타낸 것이다.

1650°C 열처리된 시편의 경우 MgO 함량변화인 A, B, C는 37cycle 실시 후 미세 crack이 조금 발생하였으며 큰 차이는 없었다.

SiO<sub>2</sub> 함량변화인 D, E, F의 경우 SiO<sub>2</sub> 성분이 증

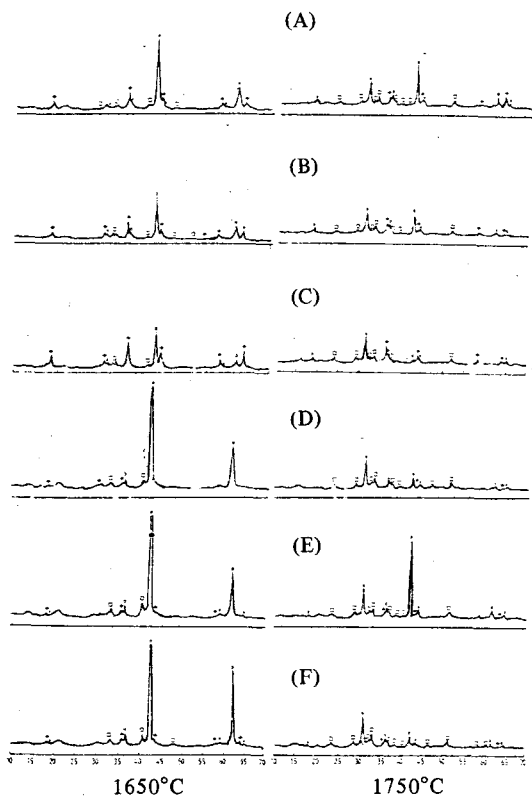


Fig. 8. XRD patterns of specimens.

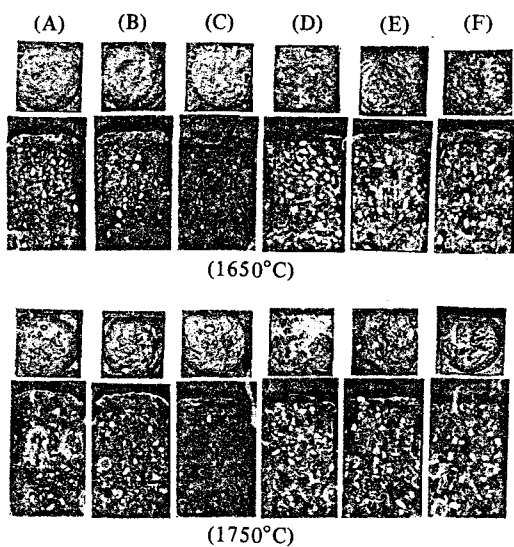


Fig. 9. Photograph of specimens after coating test.

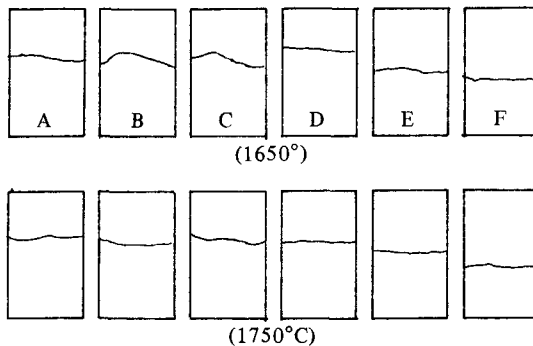


Fig. 10. Cut sections of specimens after coating test.

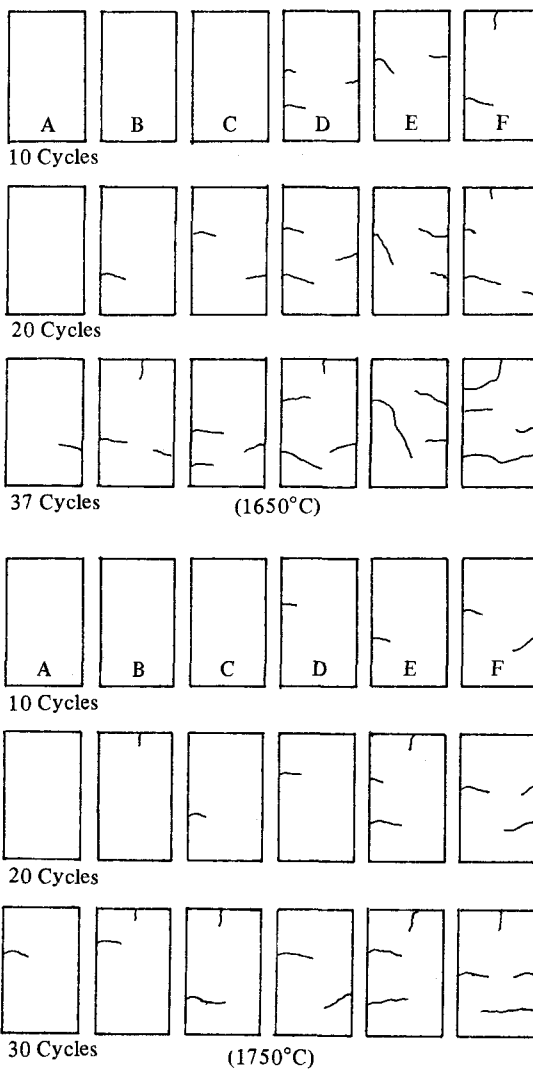


Fig. 11. Appearance of specimens after spalling test.

Table 3. Change of properties of specimens after thermal shock test

		A		B		C		D		E		F	
		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Cold crushing strength (Kg/cm <sup>2</sup> )	1750°C	449	384	462	340	477	296	632	486	758	513	721	462
	1650°C	397	325	411	293	427	252	619	448	708	472	697	439
Apparent porosity (%)	1750°C	15.68	16.40	16.37	17.57	17.01	18.83	15.80	16.29	13.77	14.29	13.52	14.11
	1650°C	17.01	18.17	17.66	18.98	18.38	20.81	16.17	16.77	14.93	15.57	14.86	15.71
Bulk density	1750°C	3.07	3.05	3.10	3.06	3.12	3.06	3.01	2.99	3.07	3.03	3.06	3.01
	1650°C	3.04	3.01	3.09	3.05	3.11	3.05	3.00	2.98	3.03	2.98	3.04	2.98

a: Values before repeated heat cycle

b: Values after repeated heat cycle

가할수록 (D→F) crack의 정도는 많이 발생하는 것을 알 수 있다.

1750°C 열처리된 시편의 경우 1650°C에서와 같이 MgO함량 변화에 따른 큰 차이는 보이지 않으며 SiO<sub>2</sub> 함량의 증가에 따라 crack의 정도는 심하고, 1650°C 경우보다는 crack의 정도가 적은 것을 알 수 있다.

표 3은 spalling test 후의 물리적 성질을 측정하여 spalling test 전의 물리적 성질과 비교 분석한 것으로 spalling test 후 강도저하, 결보기공을 증가 등 전반적으로 조직의 열화현상이 일어났다.

#### 4. 결 론

Magnesia Clinker와 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 연와에 있어서

MgO 및 SiO<sub>2</sub> 함량을 변화시켜 CaO flux와의 반응성을 검토한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) MgO 함량비를 변화에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO의 조성비가 증가할수록 MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>내에 있는 SiO<sub>2</sub>는 CaO flux, MgO 입자와의 반응이 촉진되고, CaO-SiO<sub>2</sub>계인 저융점 물질(Merwinite : 3CaO · MgO · 2 SiO<sub>2</sub>)이 형성하였다.

2) Coating은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO 조성비가 작을수록 부착은 양호하며, SiO<sub>2</sub> 함량비를 변화에서는 SiO<sub>2</sub> 함량이 증가할수록 부착성이 양호하나, SiO<sub>2</sub> 함량이 3.7%를 초과하면 부착성은 저하되었다.

3) MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 내화물은 spalling 저항성은 우수하나 SiO<sub>2</sub> 함량이 증가할수록 spalling 저항성은 저하되고, 조직의 열화현상이 현저하게 나타났다.