

# Cement R/K 소성대용 고내용성 Mg-Cr Brick 개발

양재익 · 엄창중 · 이강용\*

〈포철로재(주) 기술연구소〉

## 1. 서 론

Kiln의 소성대는 kiln의 어느 위치보다도 brick의 손상이 많이 일어나는 곳으로서, kiln의 장기적인 안정운전을 위해서는 고품위의 brick이 요구된다.

소성대는 클링커화 반응이 완료되는 가장 고온의 부분으로서 내화물은 코팅에 의하여 보호되기 때문에 brick에 직접 미치는 온도의 영향은 다소 적다. 그러나 코팅이 탈락하는 경우 brick은 급격히 가열되고 클링커중의 액상과 알카리염이 손상을 많이 주기 때문에 화학적 저항성 및 구조적 spalling 저항성을 갖춘 brick이 요구된다.

현재 국내의 시멘트 R/K의 소성대 영역에서는 코팅의 부착이 양호한 Mg-Cr brick을 주로 사용중에 있으나 Kiln의 노후화에 따른 ovality의 심화, 불연속 운전에 의한 코팅의 탈·부착, 대량생산 체제에 따른 조업의 가혹화 등에 의해 수명이 저하되고 있어 내용성을 갖춘 Mg-Cr brick을 개발한 결과를 보고코자 한다.

## 2. 실험내용

### 2-1 품질 및 조직비교

기존 Mg-Cr brick의 내spalling성 향상 및 시멘트 Cl'의 coating 안정성을 확보하기 위해 고순도 Cr광 원료를 사용했고 special additive를 사용했다.

혼련, 성형 후 소성하여 얻어진 brick의 품질을 기존품과 비교하여 <Fig. 1~5>에 나타냈으며

<Photo. 1>은 기존품과의 조직을 비교하였다.

우선 <Photo. 1>을 보면 개발품이 기존품대비 MgO Cl'와 크롬광과의 결합상태가 우수하며 대체로 기공이 작고 균일하게 형성되었다. 또한 MgO Cl'와 크롬광과의 입계에 mapping 분석을 실시한 결과를 보면 개발품이 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 높음을 알 수 있으며 또한 flux 성분(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub>)이 적음을 알 수 있으며 따라서 입계에 flux 함량이 적음에 따른 내spalling 향상을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

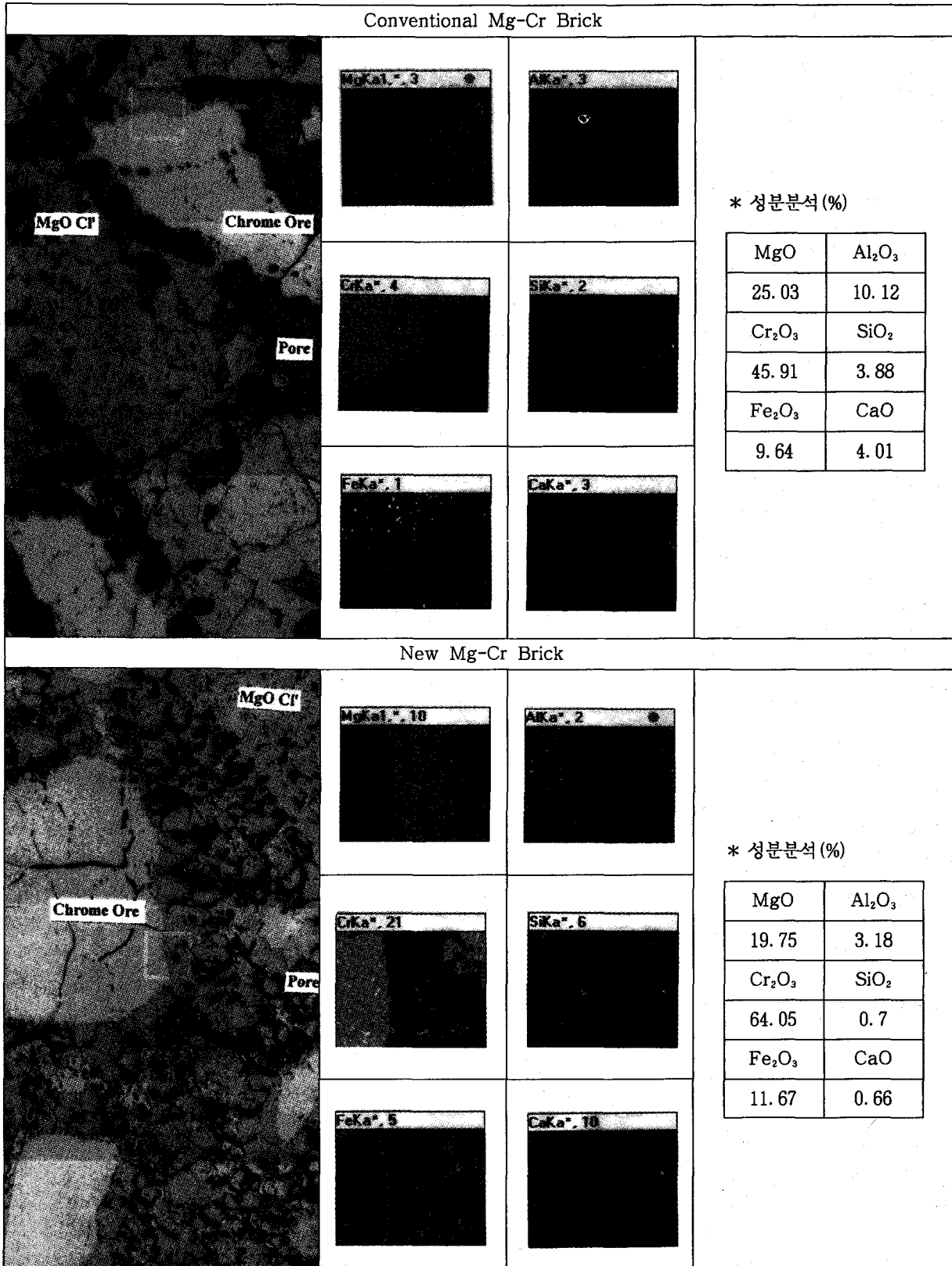
<Fig. 1>의 기존품과 개발품과의 물성을 비교해 보면 개발품이 기존품대비 비중이 높고 기공율은 대동소이하나 압축강도가 열위함. 이는 불순분이 적어 기존품대비 silicate 결합이 적어서 결합력이 적어진 것으로 생각됨.

<Fig. 2>의 열간곡강도를 비교해보면 개발품이 기존품대비 상온 및 열간곡강도가 우수하고 또한 cycle 반복시 열간곡강도도 우수하게 나타남. 이는 개발품이 기존대비 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 증가함에 따른 spinel 결합의 다량형성으로 인해 우수함을 나타내며 따라서 시멘트 Cl' 코팅 안정성도 우수할 것으로 판단됨.

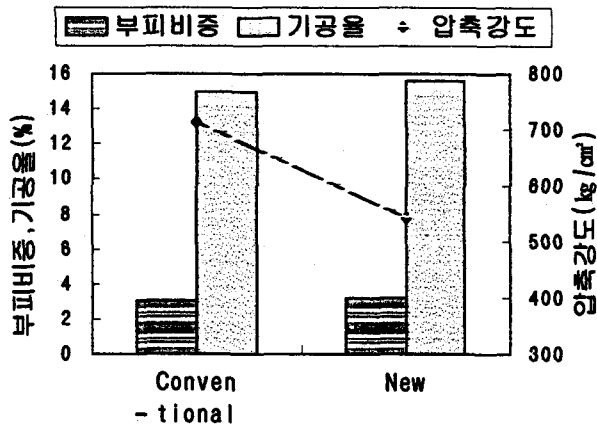
<Fig. 3>의 열간선 변화율을 보면 개발품이 기존품대비 우수한 결과를 나타냈음. 이러한 결과는 일반적으로 구성광물상에 의해 결정되며 MgO > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 순으로 변화율이 크며 따라서 열간에서의 2차 Spinel 생성량이 많은 개발품이 열간에서의 용적 안정성은 기존품에 비해 우수할 것으로 판단됨.

<Fig. 4>의 초음파 탄성율면에서는 기존품과 개발품이 대동소이한 결과를 나타냄. 따라서 기계

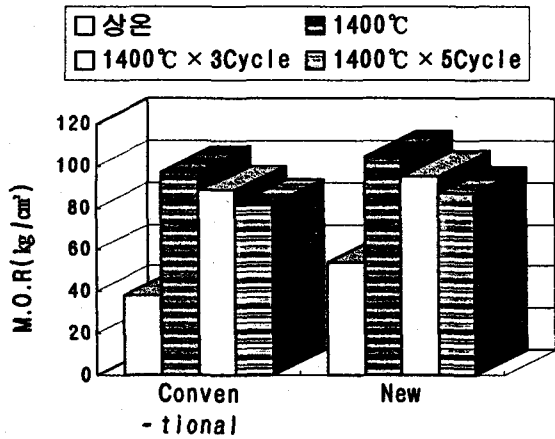
◎ Microstructure



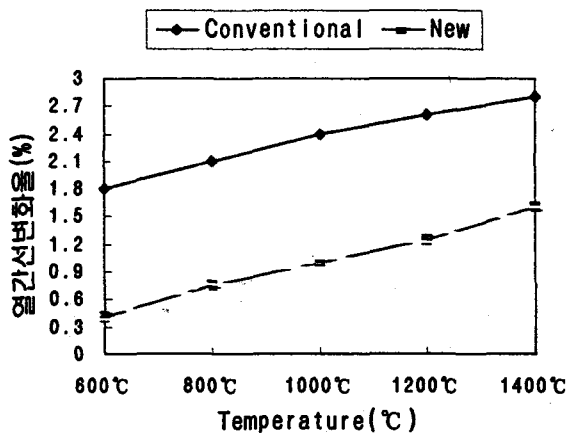
<Photo. 1> 기존품과 개발품과의 조직비교(×100) 및 Mapping 분석결과



<Fig. 1> The Physical Property of Mg-Cr Bricks



<Fig. 2> The Modulus of Rupture of Mg-Cr Bricks



<Fig. 3> Thermal Expansion Curves of Mg-Cr Bricks

적 응력 흡수면에서는 대동소이할 것으로 보이며 첨가제의 영향으로 생각됨.

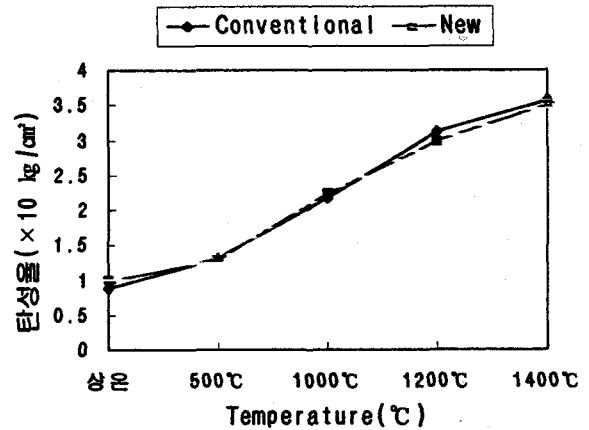
시멘트 CI'의 침투와 관련이 있는 통기율면에서는(<Fig. 5>) 개발품이 우수한 것으로 나타남. 이는 입자와 입자간의 결합이 우수하며 개기공이

기존품보다 적음을 확인할 수 있으며 잔존 선변화율은 개발품이 기존품대비 0.03% 정도 다소 높게 나타남. 이는 brick내의 활동이 활발하게 이루어졌음을 알 수 있다.

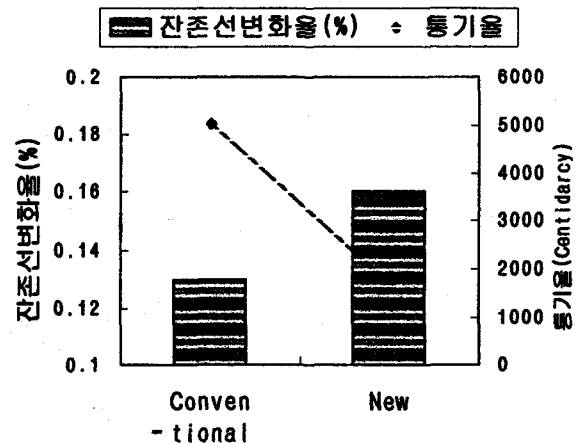
2-2 내알카리성 시험

실험방법과 알카리 test후의 기존품과의 비교사진은 <Fig. 6> 및 <Photo. 2>에 나타내었다. 외관상대는 기존품 및 개발품 모두 알카리 반응에 의한 부피팽창 및 균열은 없으며 그의 절단면 상태를 보면 기존품이 알카리 침투가 많은 것을 확인할 수 있다.

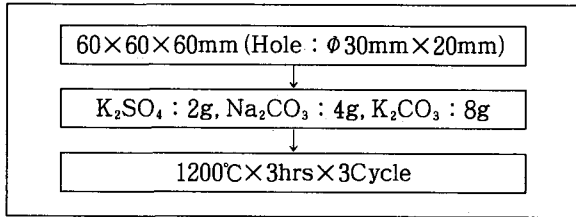
이는 <Fig. 5>에 나타난 통기율 결과와 일치한 것으로 통기율이 높은 기존품이 알카리 침투가 많이 됨을 확인할 수 있다.



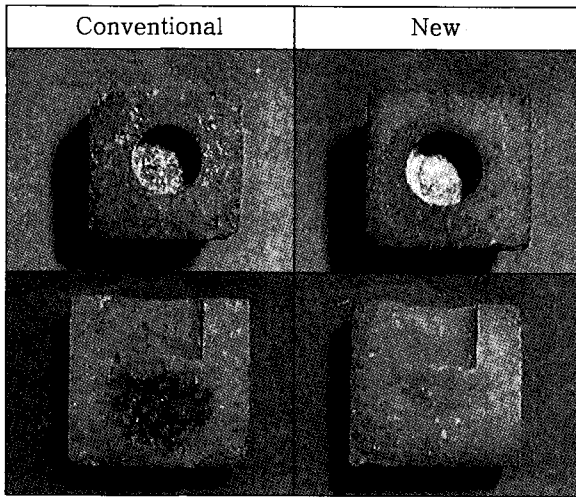
<Fig. 4> Ultrasonic Elastic Curves of Mg-Cr Bricks



<Fig. 5> The Permanent Linear Changes & Permeability of Mg-Cr Bricks



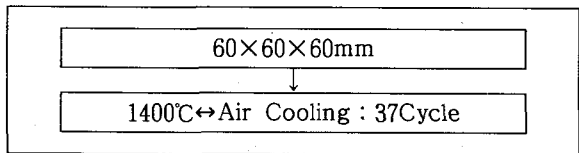
<Fig. 6> 알카리 시험방법



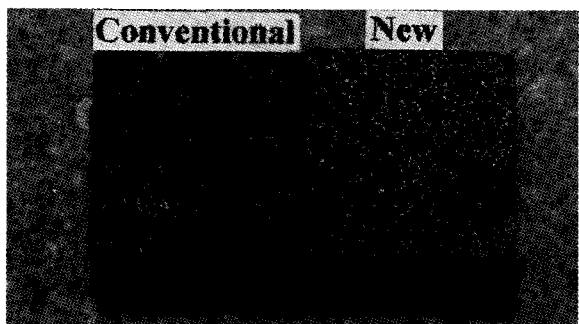
<Photo. 2> 알카리시험 후 외관 및 단면 사진

2-3 내Spalling 시험

실험방법 및 시험 후 상태사진을 각각 <Fig. 7> 및 <Photo. 3>에 나타내었다. 공냉식의 방법으로



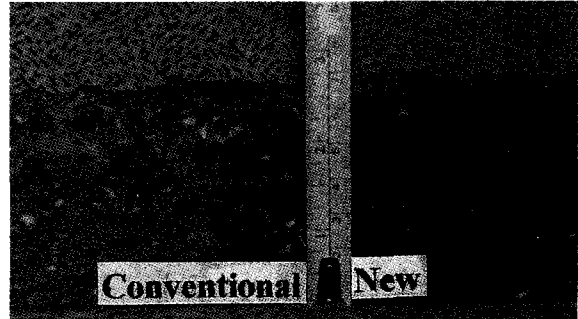
<Fig. 7> 내Spalling성 시험방법



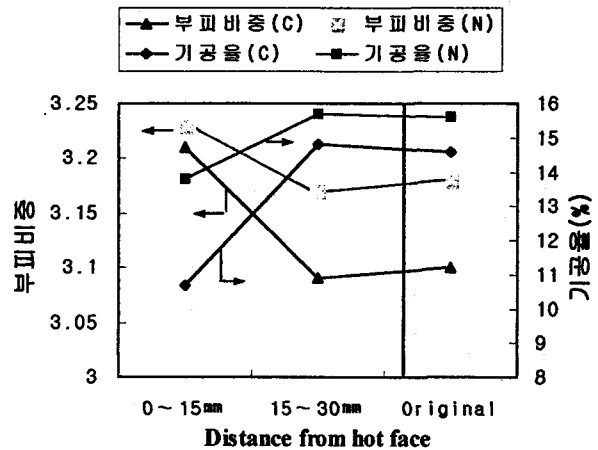
<Photo. 3> Spalling시험 후 외관 사진

<Table 1> 시멘트 CI'의 화학성분 (%)

| MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | CaO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O |
|------|--------------------------------|------------------|-------|--------------------------------|------------------|
| 2.13 | 3.47                           | 13.32            | 42.05 | 2.03                           | 0.80             |



<Photo. 4> 시멘트 Coating시험 후 절단면 사진



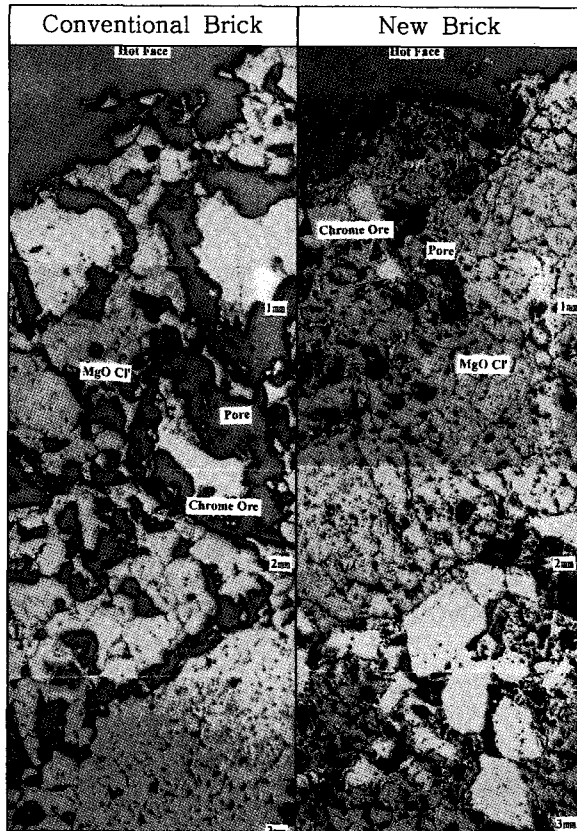
<Fig. 8> Physical data of after coating test

기존품, 개발품 공히 37회를 실시한 후 외관상태를 관찰하였다. 균열 상태를 보면 기존품이 개발품보다 균열 상태가 진전된 것을 확인할 수 있다. 이는 개발품이 Flux량이 적고 열간 소결반응이 활발한 것에 기인한 것으로 판단되며 따라서 코팅 탈·부착 및 조업온도의 변동에 따른 열적 stress에 대한 저항성은 개발품이 우수함을 확인할 수 있다.

2-4 시멘트 coating 시험

시멘트 CI'은 아래 <Table 1>에 나타난 조성을 가진 것을 이용했다.

1650±50°C에서 72시간을 실험한 후 brick의 절단면 상태 및 부위별 물성변화를 <Photo. 4> 및 <Fig. 8>에 나타내었다.



〈Photo. 5〉 시멘트 Coating시험 가동면 조직 사진(×100)

시험 후 각 시편의 절단면 상태를 확인하면 우선 개발품이 기존품보다 내마모성은 우수함을 알 수 있으며 기존품의 경우 가동면이 시멘트 성분 침투 및 침적으로 치밀한 상태인 반면에 중간면이 porous한 상태가 뚜렷이 확인할 수 있고 이는 물성차이에 의한 spalling 현상을 일으킬 수 있으며 개발품의 경우 가동면의 치밀층이 기존품보다 적고 이는 시멘트 성분의 침투 및 침적이 기존품보다 적음에 따른 것이며 가동면 이후는 사용전 brick 상태를 유지하고 있다.

물성차이의 확인을 위해 기존품과 개발품 공히 가동면으로부터 15mm씩 cutting 해서 물성을 확인하여 보면 기존품이 개발품보다 물성변화가 심

〈Table 2〉 가동면의 화학성분 결과

| 구 분          | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O |
|--------------|-------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------------------|------------------|
| Conventional | 76.59 | 6.84                           | 2.15             | 8.18                           | 3.89                           | 1.60 | 0.29              | 0.16             |
| New          | 70.01 | 4.47                           | 0.60             | 19.09                          | 4.81                           | 0.61 | 0.18              | 0.09             |

하게 일어남을 확인할 수 있으며 이는 향후 장시간 사용시 물성 구배에 의한 구조적 spalling이 발생할 가능성이 많다. 개발품의 경우 사용전 brick과 비교시 가동면에 약간의 비중상승, 기공율은 하락했지만 15mm 이후는 사용전과 같다. 따라서 시멘트 Cl' 코팅 안정성은 개발품이 기존품대비 우수함을 확인할 수 있다.

〈Photo. 5〉와 〈Table 2〉는 가동면의 조직사진과 가동면의 화학성분 결과이다.

〈Photo. 5〉에 보는 바와 같이 기존품은 가동면에 크롬광 및 MgO Cl'의 분리현상이 뚜렷하게 나타났으며 또한 MgO Cl'의 입지성정도 확인할 수 있다. 반면에 개발품의 경우 분리 및 성장현상은 없으며 조직상태가 양호하게 남아있다.

가동면의 시멘트 성분 침투현황을 알아보고자 가동면 화학성분을 실시한 결과 개발품이 기존품대비 알칼리 성분이 덜 침투함을 알 수 있으며 이는 〈Fig. 5〉 및 〈Photo. 2〉에 나타난 통기율 및 알칼리 시험결과와 일치하며 아울러 치밀층 두께의 차이와 일치한다. 기존품의 경우 입자가 성장한 것은 알칼리와의 반응에 의한 것으로 판단된다.

### 3. 결 론

따라서 이상의 실험내용을 정리 종합해보면, 개발품이 기존품대비 ① 열적, 기계적 Spalling 성이 우수 ② 알칼리 침투 저항성 우수 ③ 시멘트 코팅 안정성 우수 ④ 시멘트 성분과의 내화학적 반응성 우수 등 기존품대비 고내용성을 갖춘 brick을 얻었다. 앞으로 실로에 적용예정이다.