

몰라이트 결합 알루미나 캐스터블의 제조와 특성

천승호 · 황규홍* · 전병세

경남대학교 신소재공학부

*경상대학교 무기재료공학과

(1999년 5월 31일 접수)

Preparation and Properties of Mullite Bonded Alumina Castable

Sungho Cheon, Kyuhong Hwang* and Byungsei Jun

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

*Department of Inorganic Materials Engineering, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

(Received May 31, 1999)

초 록

진동성형용 고알루미나 캐스터블을 제조하기 위해 미분부로 마이크로실리카(3.0 wt.%)를 첨가한 결과, 해고제 역할에 의한 유동성 향상으로 수분의 양을 줄일 수 있었다. 여기에 소량의 알루미나 시멘트(3.0 wt.%)를 첨가한 결과, coagulation 효과를 나타내었다. 그리고, 열처리 동안 매트릭스에서 몰라이트를 형성시키기 위해 미분 알루미나(7.5 wt.%)를 첨가하였다. 결합제로 사용되는 알루미나 시멘트는 낮은 온도에서 저 용점 액상을 형성하여 실리카 액상을 유도한다. 이러한 실리카 액상은 미분 알루미나와 반응하여 몰라이트로 상전이하였다. 이때 몰라이트로 상전이하는데 필요한 활성화 에너지는 19.87 kcal/mol이었다. 각 소성 온도에서 제조된 시편의 압축강도는 900~1000 kg/cm²이었고, 쪼임강도는 200~300 kg/cm²이었다. 그리고 종래의 알루미나 캐스터블에 비해 슬래그의 침식에 대한 저항성(15.71%)이 향상되었다.

ABSTRACT

In the preparation of a high alumina castable by the vibration casting method, the addition of microsilica (3.0 wt %) as a deflocculant reduced water contents and enhanced flow value of castable. An additional addition of alumina cement (3.0 wt %) led to a coagulation effect. Alumina fine particles (7.5 wt.%) were added to form mullite phase in matrix during heat treatment. Alumina cement used as binder induced liquid phase of silica at low temperature and the liquid phase of silica transformed into the mullite phase by the reaction with alumina fine particles. The activation energy for transforming mullite phase was 19.87 kcal/mol. Compressive strength and modulus of rupture of the alumina castable were 900~1000 kg/cm² and 200~300 kg/cm², respectively. The resistance against corrosion of slag (15.71%) was improved comparing with conventional alumina castable.

Key words : Microsilica, Alumina cement, Alumina, Flow value, Mullite

1. 서 론

진동성형 캐스터블 내화물(vibrated castable refractories)은 시공이 간편하고 값이 저렴하며, 시간과 인력을 절약할 수 있는 장점이 있으며, 또한 균열(cracking)이나 스폐링(spalling) 등의 위험부담이 없으며 부분적인 보수를 신속히 할 수 있고, 크고 모양이 복잡한 구조물을 제조하는 것이 가능하기 때문에 터빈의 내장재, 내침식성, 열충격성, 고온강도가 요구되는 전기로의 천정부위, 용융 금속물과 직접 닿는 레들의 벽면에서 사용영역이 확대되어 왔다.¹⁾

진동성형용 알루미나 캐스터블을 래들(ladle)에 사용될

때, 슬래그의 침식이나 용융 금속물의 침식 및 용강로에서 유입되는 용융 금속물에 의한 열적, 기계적 충격 등의 작업 조건들은 래들의 수명을 좌우한다.^{2,3)} 따라서 적절한 재료의 선택과 기공을 통한 불순물의 침투를 막기 위해 입도분포에 의한 기공경의 미세화, 균일화를 기할 수 있도록 캐스터블을 제조해야 한다.

기존의 알루미나 캐스터블은 상온에서 기계적 강도를 발현하기 위해 결합제로서 알루미나 시멘트를 많이 첨가하였기 때문에, 수분함량이 많고, 치밀하지 못하며, CaO 성분이 aluminosilicate계의 골재와 반응하여 비교적 낮은 온도에서 저용점의 액상을 형성함으로써 고온강도가 저하되는 문제점이 있었다.⁴⁾ 이러한 문제점을 개선하기 위

해 본 연구에서는 기공경의 미세화, 균일화를 위한 충전 특성과 수분의 함량을 줄이고 작업에 필요한 유동특성을 부여하며, 내화성 골재 주위에 미분 알루미늄과 마이크로실리카를 반응시켜 새로운 결정상인 몰라이트로 전이 시킴으로서 열적 특성을 극대화시키는 것이 연구목표이다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 출발원료는 내화성 골재로서 보오 크사이트와 응결체로서 홍주석(andalusite)을 사용하였고 결합제로서 알루미늄 시멘트를 사용하였으며, 수분의 함량을 줄이고 유동성 향상을 위해 초미분 입자로 마이크로 실리카를 사용하였다. 그리고 응결체 주위에 몰라이트상을 생성시키기 위해 미분 알루미늄을 사용하였으며, 건조후 강도발현을 위해 소량의 화이버(fiber)를 사용하였다. 이러한 출발 원료의 입도와 함량을 Table. 1에 나타내었다. 그리고, 치밀질 고알루미나 카스터블을 제조하기 위해 주골재에서부터 미분에 이르기까지 입도 분포를 연속이 되게 하였으며, 주골재의 함량을 70%이상으로 조절하였다.

시멘트 유동값 측정용 플로우 테이블에서 미분부의 조성이 다른 각각의 카스터블에 수분을 첨가하여 모르타르 혼합기에서 혼합한 카스터블을 ASTM C230규정에 따라 진동 테이블위의 원추형 몰드에 채운 다음 몰드를 제거하고 초당 2.5회의 속도로 진동시켜 늘어난 시편 4곳의 지름을 측정하여 작업성을 조사하였다.

시편제조는 40×40×120 mm의 금형에 혼합된 카스터블을 유입하고 진동을 30초 동안 가한 다음 상온에서 24시간 양생한 후, 110°C에서 12시간동안 건조하였다. 건

조된 시편들을 전기로에서 1000°C까지는 10°C/min씩 승온하였으며, 5°C/min 씩 각각(1350, 1450, 1550°C)의 온도까지 승온한 후 3시간 동안 유지하여 소성하였다. 각 온도에서 처리한 시편들은 KSL 3505에 의한 방법으로 꺾임 강도를 측정하였고, 꺾임 강도를 측정하고 난 후의 시편을 40×40×40 mm의 크기로 절단하여 압축 강도를 측정하였다.

응결체의 미분부에서는 몰라이트상으로 되도록 미분 알루미늄, 마이크로 실리카, 알루미늄 시멘트를 본 카스터블의 조성비로 혼합하였고, 카스터블의 몰라이트화 과정을 2성분계 Al₂O₃-SiO₂의 몰라이트화 과정과 비교 분석하기 위해 몰라이트의 이론 조성비로 조합하여 시편을 제조한 후 각 소성온도에서 열처리 하였다. 각 온도(1350, 1450, 1550°C)에 따른 몰라이트의 생성량을 내부 표준법(Internal Standard Method)에 의한 X-선 회절 분석법을 사용하였다. 형석(CaF₂)을 표준시료로 20 wt.% 첨가한 후, 측정 XRD 피크에서 생성상 강도(I₁)와 표준시료 강도(I₂)의 비율 즉, 몰라이트와의 상대강도 비율(II)을 계산하였다. 여기서 사용된 X-선 회절분석기는 PW-3017(Philips Co., Holland)를 사용하여 상분석을 하였다. 그리고, 정량분석에 의해 나타난 결과를 기초로 logK_p를 1/T에 대하여 기울기를 계산하였고, 그 기울기로부터 활성화 에너지(activation energy)를 구하였다. 또한 X-선 회절분석에서 생성된 상을 확인하기 위해 각각의 온도에서 소결한 시편들의 파단면을 주사전자현미경(SEM, ABT-32 Topcon, Japan)으로 미세구조를 관찰하였다.

각 온도에서 제조된 시편의 기공율을 측정하기 위해 수은 침입 기공을 측정기를 사용하였다 슬래그에 대한 내침식성을 관찰하기 위해 Table 2와 같은 조성을 가진 국내 D철강 회사의 래들(ladlc)에서 사용한 슬래그(L/F slag)를 채취하여 KSL 3130에 의해서 도가니법으로 측정하였다. 전체 실험 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유동특성과 건조강도

카스터블 내화물의 작업성 즉, 유동성을 증가시키기 위해서 NaHMP를 분산제로 사용하였고, 그리고 마이크로실리카를 첨가하여 유동성을 측정한 결과 Fig. 2와 같은 결과를 얻었다. 마이크로실리카 함량이 4.0 wt.%이상일 때, 진동시 골재와 미분부가 서로 분리되는 현상을 보였는데, 이러한 입자 분리현상은 마이크로 실리카가 수계

Table 1. Particle Size Distribution and Mixing of Specimens

Materials		Size	Amount of composition(wt.%)
Refractory aggregate	Bauxite	+3 mm	15
		3 mm~1 mm	25
		-1 mm	20
	Andalusite	74 μm	34
Active alumina ¹⁾		0.6 μm	7.5
Alumina cement ²⁾		8 μm	3
Microsilica ³⁾		0.5 μm	3
NaHMP ⁴⁾		0.1	
P-P fiber		0.05	

¹⁾ : AMS-9, Sumitomo Co., Japan

²⁾ : SECAR-71, Lafarge fondu international Co., France

³⁾ : SILICA FUME SF-98, Australian Fused Materials Pty Ltd.

⁴⁾ : Hexasodium metaphosphate, Na₆O₁₈P₆

Table 2. The Chemical Composition of Slag(L/F)

Component	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	MnO
Composition(%)	14.42	26.43	39.0	18.81	0.67	0.68

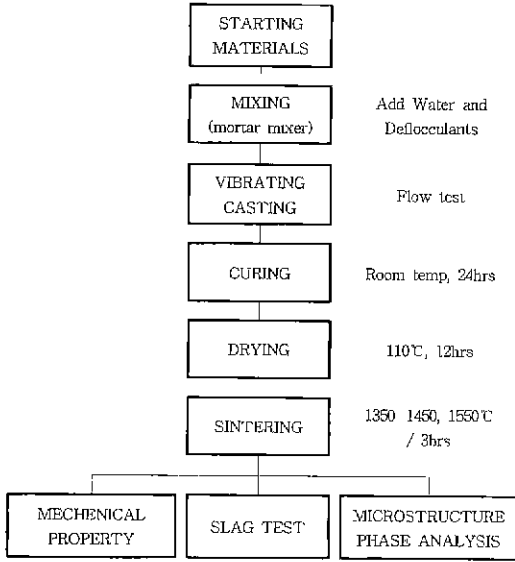


Fig. 1. Experimental procedure.

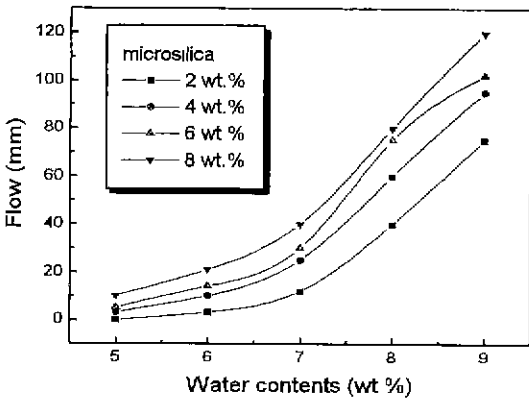


Fig. 2. Flow value as a function of water contents for various amount of microsilica.

에서 해교제 역할을 하여 큰 입자와 작은 입자들의 비중 차이에 의해 서로 분리되어진 것으로 보인다. 그리고, Fig. 3에서 보는 바와 같이 알루미나 시멘트는 1.0 wt.%에서 3.0 wt.%가 작업성에 적당한 유동성을 나타내었는데, Fig. 4에서와 같이 건조 강도를 측정된 결과 알루미나 시멘트의 함량이 3.0 wt.% 미만에서는 고강도 캐스터블에 요구되는 건조강도가 KSL3511에 훨씬 미치지 못하였으며, 3.0 wt.% 이상에서부터 고강도 캐스터블에서 요구하는 강도가 발휘되었다.

이것은 알루미나 시멘트의 수화 반응으로 생성된 안정한 수화물(C_3AH_6)의 양에 따라 건조 강도가 발휘되는데 3.0 wt.% 이상 일 때 캐스터블에서 원하는 양의 수화물이 생성된 것으로 보인다. 특히 알루미나 시멘트 함량이 2.0

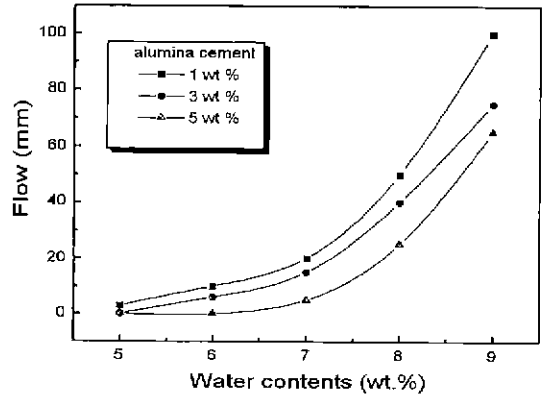


Fig. 3. Flow value as a function of water contents for various amount of alumina cement.

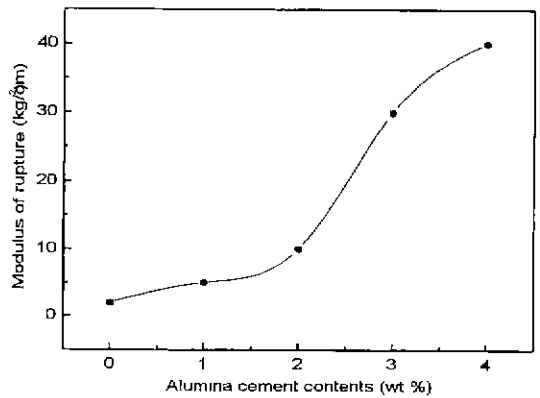


Fig. 4. Modulus of rupture after drying for various amounts of alumina cement

에서 3.0 wt.%로 증가될 때 건조 강도가 급격히 향상된 것을 볼 수 있는데, 수화반응으로 생성된 수화물의 양이 건조 후 내화물의 전체적인 건조 강도와 관계있다고 볼 수 있다. 그리고 3.0 wt.%보다 많을 경우 건조 강도가 아주 우수하였지만 문제는 작업성을 나타내기 위한 수분의 요구량 많아진다는 것이다. 그리고 고온에서 사용할 때, 탈수분에 의한 기공율의 증가를 보이며 또한 기공에 의한 슬래그나 용융 금속물에 의한 침식 저항이 떨어지기 때문에 고강도 치밀질 캐스터블에서 수분의 양을 되도록 적게 사용해야 하며, 알루미나 시멘트가 많아지면 800°C 부근에서 폭발현상을 일으키고, 1200°C 이상에서는 다른 화합물과 반응하여 저 융점의 액상을 형성시켜 고온 강도를 저하시키기 때문에 비록 건조강도가 우수하지만 고온강도에는 별 영향을 미치지 않는 범위에서 시멘트의 함량을 가능한한 줄이는 것이 좋다. 따라서 수분함량, 분산제의 함량, 마이크로실리카의 함량 그리고 알루미나 시멘트의 함량을 고려하여 예비실험을 해본 결과 수분의 함량은 7.0~8.0 wt.%가 적당하였고, 분산제(Na

HMP)의 함량에 따른 유동성과 기공율을 측정된 결과, Fig. 5에서 보는 바와 같이 분산제의 함량이 0.1 wt.%일 때가 가장 높은 유동값과 낮은 기공율을 나타내었다. 그리고, 입자분리가 일어나지 않으면서 가장 좋은 유동성을 나타내는 마이크로실리카 함량은 3.0 wt.%가 적당한 것으로 나타났으며, 건조강도를 고려해 본 결과 알루미늄 시멘트의 함량은 3.0 wt.%일 때 작업하기에 가장 적당한 유동값을 나타내었다.

3.2. 소성 강도

고온에서 실리카 액상형성을 막고, 플라이트 상전이를 위해 미분 알루미늄을 첨가하여 각 온도에서 소성한 결과, Fig. 6과 같이 압축강도는 거의 900~1000 kg/cm² 정도였고, 쪼임강도는 200~300 kg/cm² 정도로 기존의 고알루미늄 캐스터블(압축강도 700~900 kg/cm², 쪼임강도 150~250 kg/cm²)에 비해 상당히 높은 강도를 가졌다. 미분부에서의 플라이트 형성으로 캐스터블의 전체적인 강도가 증진된 것을 확인하기 위해 각 소성온도에서 열처리한 결과, Fig. 7에서 보는 바와 같이 CaO-Al₂O₃-SiO₂

3성분계에서는 1350°C에서부터 플라이트화가 진행되면서 1550°C부근에서 거의 모든 상이 플라이트로 전이된 것을 볼 수 있다. 반면, Al₂O₃-SiO₂ 2성분계는 1450°C에서부터 플라이트가 미량 석출되기 시작하였다. 플라이트의 이온조성비에 비해 본 연구의 캐스터블 미분부가 더 낮은 온도에서 플라이트가 생성되는 것은 알루미늄 시멘트가 다른 화합물과 반응하여 저 융점 액상을 형성하였기 때문이라고 볼 수 있다. 이러한 저융점 액상은 낮은 온도에서 실리카 액상을 유도하고 이 액상은 미분으로 첨가된 Al₂O₃와 쉽게 반응하여 낮은 온도에서 플라이트상이 생성된 것으로 여겨진다. 본 캐스터블의 결합부인 미분부의 플라이트 생성량을 Fig. 8에 나타내었다. 이를 기초로 하여 플라이트로 상전이하는데 필요한 활성화 에너지를 구한 결과, 19.87 kcal/mol이었다(Fig. 9). 이것은 미세구조적인 효과로 볼 수 있는데, 무엇보다도 일반적인 알루미늄 입자와 비교해 보면, 플라이트 입자는 침상형이기 때문에 매트릭스 사이의 기계적 상호 결합으로 강도를 현저하게 높일 수 있다. 그리고, 플라이트상이 형성될 때 중요한 이점은 알루미늄이 소결되는 동안 수축되는데 비해 부피 변화가 거의 없고 아주 미미한 부피 팽

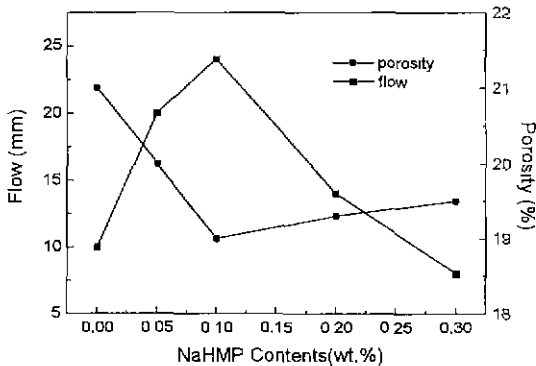


Fig. 5. The flow value and porosity of castable as a function of NaHMP content.

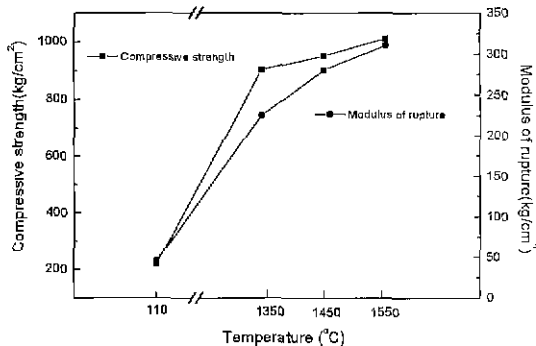


Fig. 6. The compressive strength and modulus of rupture as a function of firing temperature.

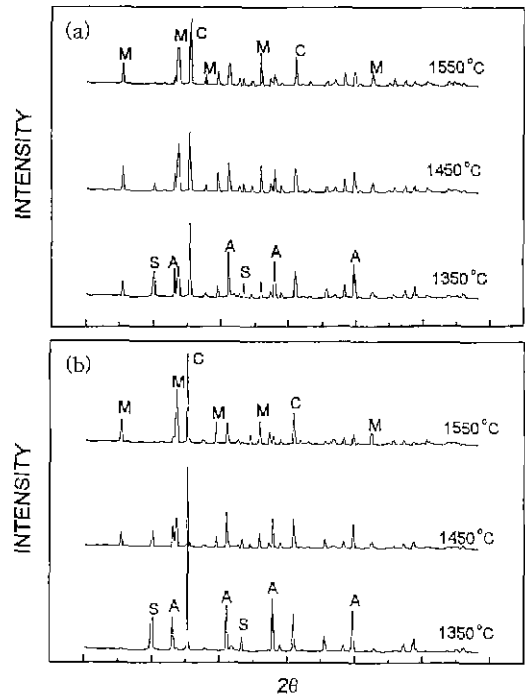


Fig. 7. XRD patterns for various temperature; (a) Three component system (CaO-Al₂O₃-SiO₂) and (b) Two component system (Al₂O₃-SiO₂). M, A, S, and C represent for mullite, Al₂O₃, SiO₂, CaF₂-Internal standard, respectively.

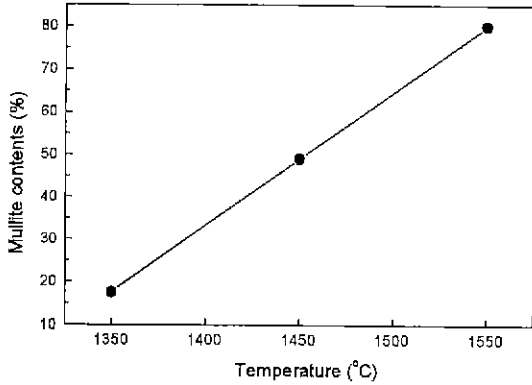


Fig. 8. Transformation of mullite phase as a function of firing temperature.

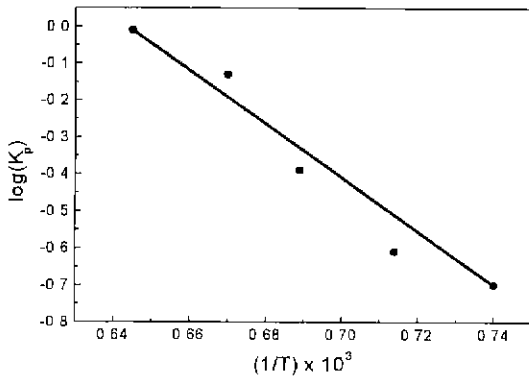
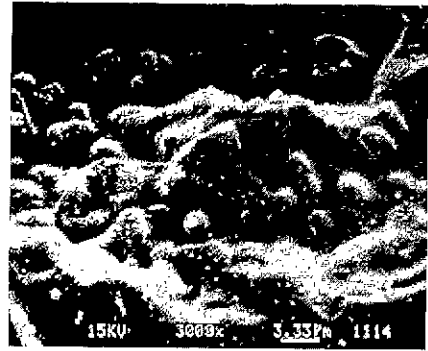


Fig. 9. Activation energy for mullite crystallization

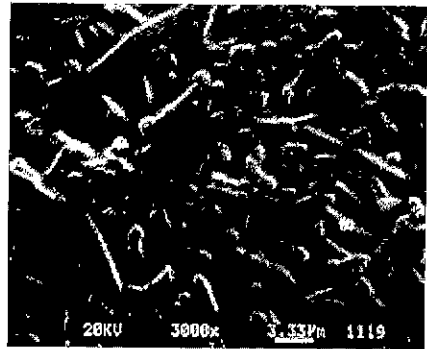
창이 따른다는 것이다 이러한 미미한 부피 팽창이 미세한 crack을 억제하거나 알루미늄과 몰라이트 계면사이의 기공 부분을 채우므로써 강도를 향상시킬 수 있고, 슬래그의 침식에 대한 가능성을 줄일 수도 있다. 따라서 알루미늄계 골재 주위의 결합부에 미분 알루미늄을 첨가하여 낮은 온도에서 마이크로실리카와 반응시켜 몰라이트 상을 형성하면 내화물의 물성이 현저하게 향상될 것으로 기대된다.

그리고, 각 소성 온도에서 제조된 캐스터블 내화물의 매트릭스 부분에 대해 미세구조를 관찰하였다. 그 결과를 각각 Fig. 10, 11에 나타내었으며, Fig. 10은 매트릭스 표면에서 생성된 몰라이트 상을 나타낸 것이고, Fig. 11는 미분 알루미늄과 마이크로 실리카의 반응으로 생성된 몰라이트 상을 나타낸 것이다. 1350°C에서 매트릭스 표면에 몰라이트 결정상이 석출하기 시작하여 온도가 증가함에 따라 석출상의 양과 크기가 성장하는 것을 확인할 수 있었으며, 미분 알루미늄과 마이크로 실리카가 반응한 것이라고 여겨지는 반응상들이 1350°C에서 나타나

요업학회지



(a) 1350 °C



(b) 1450 °C



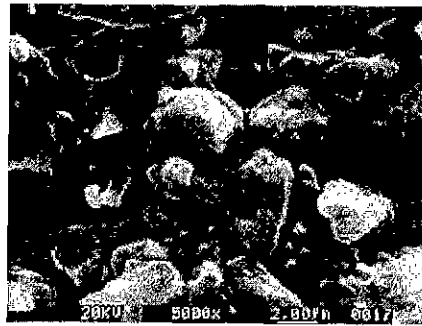
(c) 1550 °C

Fig. 10. The microstructure of mullite formed at matrix surface.

기 시작하여 온도가 증가할수록 결정의 양이 많아지고, 크기는 성장한 것을 확인하였으며, 그 결정상들은 매트릭스에 골고루 분포되어 거의 모든 결합 부분이 몰라이트 결정상으로 나타났다.

3.3. 기공률 및 기공분포와 내침식성

Fig. 12 (a)에서 보는 바와 같이 각각의 성분으로 조합된 캐스터블의 기공률을 측정된 결과 건조 후에는 기공



(a) 1350°C



(b) 1450°C



(c) 1550°C

Fig. 11. The microstructure of mullite crystallized by fine particle reaction

물이 13% 정도되었고 고온에서의 기공율은 약 14% 정도였다. 고온으로 갈수록 기공율이 높은 것은 건조강도 증진을 위해 사용되었던 화이버(PP-fiber)가 온도가 높아짐에 따라 용융 소멸하면서 미세기공의 생성에 의해 기공율이 약간 증가한 것으로 보인다. 그리고, 고온으로 갈수록 60 wt.%이상으로 사용된 복사이트의 구조수가 탈락함으로써 미세기공이 증가한 것으로 추측되어진다. 그리고 기공분포를 측정된 결과, Fig 12 (b)와 같이 소성 온도가 높아짐에 따라 기공의 중심입경이 줄어든 것을 확인할 수 있었다.

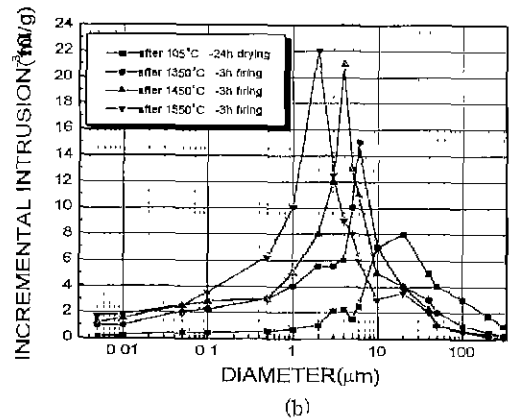
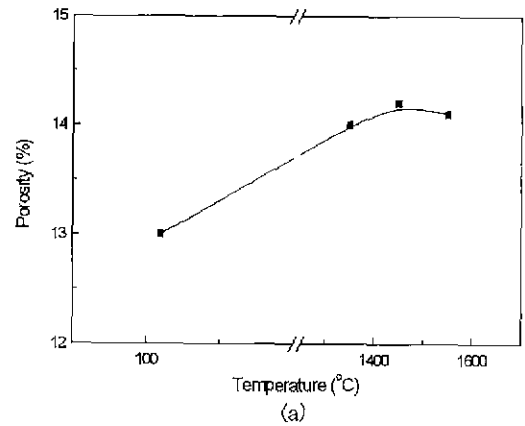


Fig. 12. Open porosity (a) and pore size distribution (b) as a function of firing temperature.

슬래그에 대한 내침식성 시험 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 그림 (a)는 본 연구의 카스터블 내화물을 시험한 것이며, 그림 (b)는 기존의 고알루미나 카스터블에 대해 시험한 결과이다. 시편의 전체 면적에 대해 슬래그에 의해 침식 용해된 부분의 면적을 조사한 결과, 본 카스터블은 15.71%의 침식 용해가 일어났으며, 기존의 카스터블은 약 21%의 침식 용해가 일어났다. 본 연구의 카스터블은 슬래그 시험 중 시편의 변형은 전혀 일어나지 않았고, 침윤 상태 또한 거의 직선형으로 골고루 침식이 일어난 것으로 조사되었다. 이 결과는 내화물의 수명을 좌우하는 슬래그 침식에 대해 본 연구의 알루미늄 카스터블이 슬래그에 대해 아주 우수한 저항성을 가졌다고 볼 수 있으며, 내화물의 수명을 연장할 수 있을 것으로 기대되어진다.

4. 결 론

본 연구에서 치밀질의 고강도 카스터블을 제조하기 위

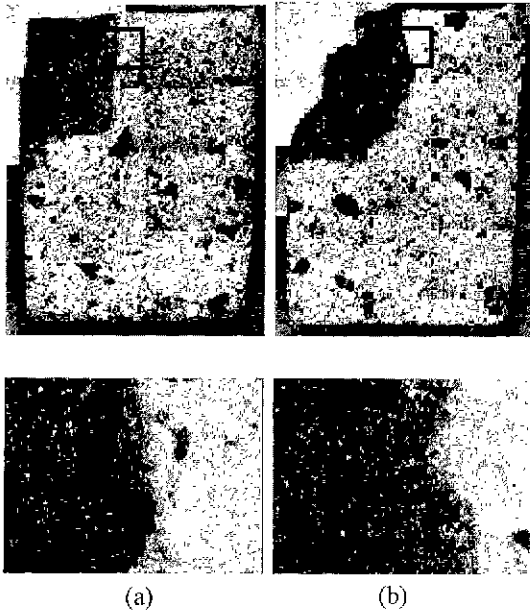


Fig. 13. Photographs after slag test of ; (a) alumina castable and (b) conventional castable.

해 주골재에서부터 미분에 이르기까지의 입도 분포를 연속이 되게 하여 캐스터블을 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수분함량, 분산제의 함량, 마이크로 실리카의 함량 그리고 알루미나 시멘트의 함량을 고려해 본 결과 수분의 함량은 7~8.0 wt.%가 적당하였으며, 분산제의 함량에 따른 유동성과 기공율을 측정된 결과 0.1 wt.%일 때가 가장 높은 상태의 유동성과 낮은 기공율을 나타내었다. 그리고, 마이크로 실리카의 함량은 입자분리가 일어나지 않으면서 가장 좋은 유동성을 나타내는 3.0 wt.%가 적당한 것으로 나타났고, 알루미나 시멘트의 함량에 따른 작업성과 건조 강도를 고려한 결과 3.0 wt.%가 적절하였다.

2. 캐스터블의 결합부에서 마이크로 실리카는 고온에서 미분 알루미나와 반응하여 새로운 결합상인 플라이트로 상전이하였다. 이때 플라이트로 상전이하는데 필요한 활성화 에너지는 19.87 kcal/mol이었으며, 각 소성 온도에서 제조된 시편의 압축강도는 900~1000 kg/cm²이었고, 쪼임강도는 200~300 kg/cm²로 높은 강도값을 나타내었다.

3. 건조 후의 기공율은 13% 정도였고 고온에서는 약 14% 정도였으며, 기공분포를 측정된 결과, 소성 온도가 높아짐에 따라 기공의 중심입경이 줄어들었다. 그리고, 슬래그에 대한 내침식성이 우수하여 캐스터블의 수명을 연장할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 한국과학재단(과제번호:KOSEF 952-0601-01-3)의 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. Homeny and R. C. Bradt, "New Developments in Monolithic Refractories," 110-130 in *Advances in Ceramics*, vol. 13, R. E. Fisher. *Am. Ceram. Soc.*, OH, 1985.
2. Y. Oguchi and J. Moti., "Wear Mechanism of Castable for Steel Ladle." *Refractory(Japan)*, 44[5], 255-262 (1992).
3. B. Nagai, O. Matumoto and T. Isobe., "Development of High Alumina Castable for Steel Ladle(Part I : A few Results on Spinel Formation in the Alumina-Magnesia Castable)." *Refractories(Japan)*, 40[5], 284-289 (1989).
4. G. Maczura, J. E. Koparda and F. J. Rohr., "New Developments in Monolithic Refractories," 285-301 in *Advances in Ceramics*, vol. 13, R. E. Fisher *Am. Ceram. Soc.*, OH, 1985.