

크롬계 내화물의 특징과 문제점 및 장래

Feature, Problem and the Hereafter of Chrome-Containing Refractory

山口明良 || 岡山세라믹스技術振興財團研究所

Akira YAMAGUCHI || Okayama Ceramics Research Foundation

Abstract

One of characteristic of Cr_2O_3 -containing refractory is excellent resistance to corrosion. However, there is a problem that hexa-valent chromium, which is noxious to the human body, is easily formed by reaction between the refractory and slag with CaO , Na_2O and/or K_2O .

In this article, the reason why the Cr_2O_3 -containing refractory has excellent corrosion resistance qualities, the conditions under which hexa-valent chromium formed, methods for suppressing generation of hexa-valent chromium and the possibility of the refractory components excluding Cr_2O_3 for the furnace are described as a base of development of further excellent refractories.

1. 서언

내화물의 주성분이 되는 산화물은 SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , CaO 6종류가 있고 그중에서 Cr_2O_3 은 일반적인 사용조건하에서 가장 내식성이 우수한 산화물이다. 그러나 Cr_2O_3 단독이나 Cr_2O_3 함유 화합물은 사용조건에 따라 인체에 유해한 6가크롬계 화합물로 변화되는 경우가 있다. 이것은 중대한 문제가 되어 크롬 이용을 크게 제한하게 하여 크롬 사용을 금지하려는 움직임도 있다. 장차 일본에서는 Cr_2O_3 성분을 내화물로써 우수한 특징

을 살리면서 안전 유효하게 사용가능한가의 여부가 안전 사용 기술을 구축하느냐 마느냐에 달려있다.

예를 들어 일본에서는 최근 도시 먼지나 산업폐기물을 처리하는 로로써 가스용융로가 많이 설치되어 있으며 $1300\text{-}1600^\circ\text{C}$ 에서 Na_2O 나 K_2O 등 심한 침식작용을하는 성분 존재하에서 사용되기 때문에 내식성이 우수한 Cr_2O_3 - Al_2O_3 계 등 Cr_2O_3 함유 내화물이 많이 사용되고 있으나 장래에 상용될것이나 마냐는 안전성확립이 되느냐마느냐에 달려있다 말해도 과언이 아니다.

본 고에서는 Cr_2O_3 의 내화물성분으로써 우수한 특성을 활용하면서 안전하게 사용하는데 기초하여 Cr_2O_3 가 우수한 이유를 검증한다. 그래서 6가크롬화합물 생성조건을 밝히고 동시에 6가크롬화합물의 생성을 제어하는 조건과 방법을 제시한다. 또 6가크롬이 생성되는 내화물에서 어떻게 처리해야 3가크롬으로 재생되는가 등을 논술한다.

2. 크롬의 내화물성분으로서의 특징

2.1 슬래그 등에서의 용해량의 작기: 상평형상태도에서의 내식성 검증

상세하게 설명하면 상평형상태도에서는 전부 3성분만 있다. 따라서 다성분이 관여하는 폐기물 용융 슬래그, 철강 슬래그, 시멘트, 유리 등과 내화물과 접촉시 현상상태도에서 엄밀하게 고찰기는 불가능하다. 그러하지만

일반적으로 폐기물 용융 유리나 철강슬래그 등은 주성분이 SiO₂와 CaO여서 CaO-SiO₂계 슬래그에 대해 크롬계 내화물, 알루미늄계 내화물, 마그네시아 내화물의 내식성을 CaO-SiO₂-Cr₂O₃계, CaO-SiO₂-Al₂O₃계, CaO-SiO₂-MgO계 상평형상태도를 이용하여 검증한다.

3성분계에 다른 성분을 추가하면 용융온도의 저하와 용융량의 증대를 가져온다. 그래서 성분이 섞인 3성분을 단순화하여 검증할 경우에는 실제보다 높은온도에서 고찰할 필요가 있다.

여기서 내화물 사용온도를 1300-1400°C로 가정한다면 그것에 대응한 조건은 상평형도에서는 1600-1700°C로 감안하여 고찰한다.

Fig. 1은 CaO-SiO₂-Cr₂O₃계 상평형상태도의 1600°C에서의 등온단면도이다. 가상의 슬래그조성이 CaO/SiO₂=40/60(mass ratio) (그림 중 m점)이라면 그 슬래그의 1600°C에서의 용액이라면 그 용액중에 Cr₂O₃를 혼합하면 혼합량의 증가에 따라 그림상에서는 m → q → Ch점으로 변화되게 된다. 소량인 경우는 (m → q사이) 용액중에서 용해되면 즉, Cr₂O₃가 포화되면 (q점) 그 이상 용해되지 아니한다. 이 경우 포화량은 5.4mass%로 되고 1700°C에서는 5.7mass%로 된다. Fig. 2에서도 같은방법으로 Fig. 1에서 구하여 여러조성의 슬래그중에 Cr₂O₃의 포화량을 나타냈다. 1600°C와 1700°C 합하여 그림에 나타냈다.

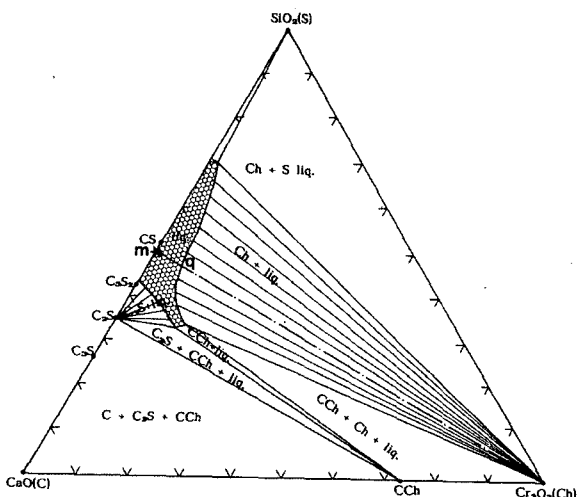


Fig. 1. Isothermal section of the system CaO-SiO₂-Cr₂O₃ at 1600°C.

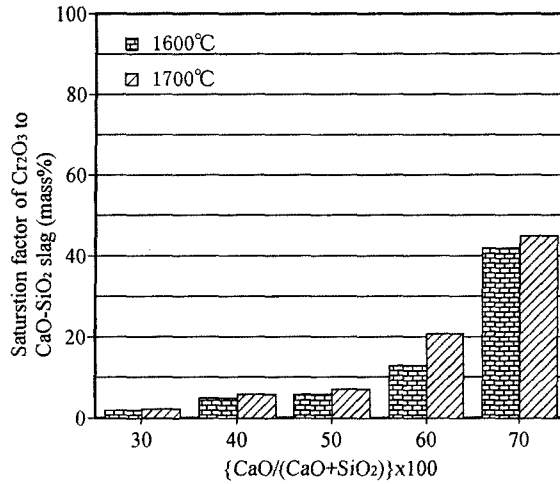


Fig. 2. Saturation amount of Cr₂O₃ into CaO/Cr₂O₃ slag at 1600°C and 1700°C.

같은 방법으로 CaO-SiO₂슬래그에서 Al₂O₃와 MgO의 각각 포화량을 CaO-SiO₂-Al₂O₃계와 CaO-SiO₂-MgO계 상평형상태도에서 구하면 1600°C의 경우 Fig. 3과 같이 된다. Al₂O₃는 어느 슬래그에 대해서도 가장 다량으로 용해되는 것을 알 수 있고 MgO는 CaO/SiO₂가 60/40-70/30의 슬래그에 대해서는 용해량이 매우 적으나 일반적으로 폐기물 용융슬래그 등의 CaO/SiO₂비는 30/70-50/50으로 그런 슬래그에 대한 Cr₂O₃는 Al₂O₃나 MgO에 비해 슬래그중의 용해도가 가장 적게 포화되어 그 이상 반응이 진행되지않아 Al₂O₃나 MgO와 비교해 내식

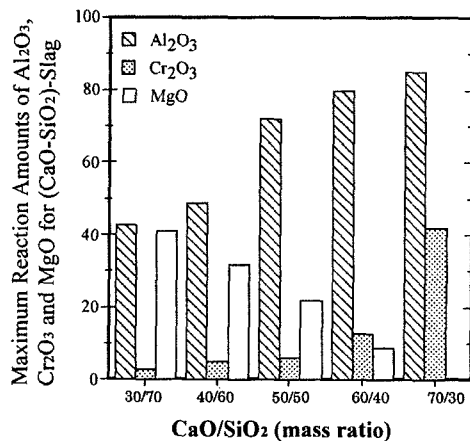


Fig. 3. Saturation amount of each of Cr₂O₃, Al₂O₃ and MgO in CaO/SiO₂ slag at 1600°C.

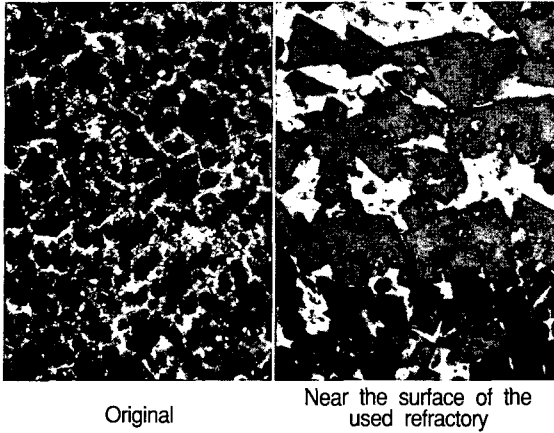


Fig. 4. Microstructure of the direct-bond magnesia-chrome refractory.

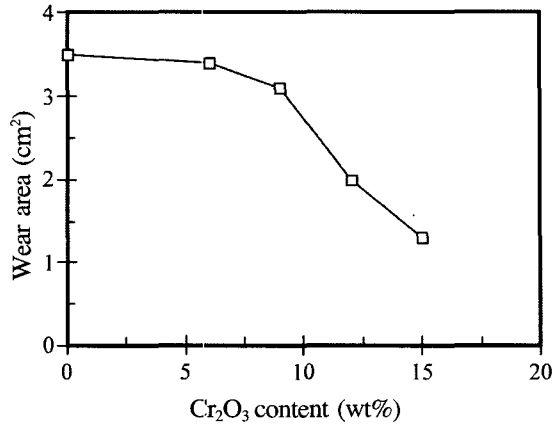


Fig. 5. Wear area of the Cr₂O₃-containing (65%Al₂O₃-35%SiO₂) refractory corroded by slag at 1300°C for 3 h.

Table 1. Relation between Cr₂O₃ and Each of High-Temperature Oxides

High temperature oxide	Compound	Eutectic point (°C)
SiO ₂	-	1720
Al ₂ O ₃	Solid solution	2045~2265
MgO	MgCr ₂ O ₄	2050(MgO-MgCr ₂ O ₄) 2090(MgCr ₂ O ₄ -Cr ₂ O ₃)
ZrO ₂	-	-
CaO	CaCr ₂ O ₄	1930(CaO-CaCr ₂ O ₄) 2100(CaCr ₂ O ₄ -Cr ₂ O ₃)

성이 우수한 것을 알 수 있다. ZrO₂에 대해서는 아쉽게도 CaO-SiO₂-ZrO₂계 상평형도에서는 해명되지않아 비교검토할 수 없다. Fig. 4는 마크로 내화물의 사용전후 미세구조를 나타냈고 사용후 표면부근에서 Cr₂O₃가 많은 스피넬이 성장되고 Cr₂O₃의 용해량이 적은 것을 알아 볼 수 있다.

2.2 젓기 어려움, 점도로 검증

내화물에 대해 슬래그용액이 젓기 어려운 것은 같은 기공경이라도 개구기공을 통한 슬래그의 침투가 제어된다. 젓기어려움은 내화물위에 놓은 용액의 접촉각으로 판정하고 접촉각이 큰 것이 젓기 어렵다. 예를들어 MgO 단독소결체보다 Cr₂O₃를 소량 첨가한 것이, 또 MgCr₂O₄ 쪽이 Cr₂O₃단독인것보다 훨씬 젓기 어려운 것이 밝혀졌다. 더욱이 슬래그중에 Cr₂O₃가 용해되면 글래그의 점도가 올라가서 Cr₂O₃함유 내화물이 점성이 높아져 그것이

보호층으로 되어 침식을 제어한다고 생각된다.

2.3 Cr₂O₃ 첨가에 의한 내식성 향상 효과

이러한 특성으로 Cr₂O₃를 여러 내화물에 첨가하면 Table 1에서 보는 것같이 용융생성 개시온도를 크게 저하시키고 2.1, 2.2항에서 기술한 것 같은 특성에 의해 내식성이 우수한 내화물로 하는 것이 가능하다.

SiO₂에 Cr₂O₃이 첨가되면 화합물은 형성되지않고 극소량의 Cr₂O₃로도 SiO₂용점(1723°C)보다 약간 낮은 1720°C에서 공용된다. 그 이상 첨가하면 Cr₂O₃가 정출된다. SiO₂계 내화물에서는 Cr₂O₃ 첨가에 따라 내식성면에서 크게 개선된다.

Al₂O₃에 Cr₂O₃를 가하면 전체고용체를 형성하여 용융온도는 Cr₂O₃가 증가할수록 상승하고 내식성도 향상된다.

MgO에 가하면 두 재료간 유일한 화합물인 MgCr₂O₄가 정출되며 그화합물은 융점이 내식성도 우수하고, 우수한 내식성 내화물이 된다.

ZrO₂와 Cr₂O₃와는 화합물을 만들지 않고 두 재료는 슬래그에 용해되기 어려워서 내식성이 우수한 내화물이 되고 이성분계이다.

CaO에 대해서는 Cr₂O₃의 상태가 유지되는 환원분위기에서 사용하면 우수한 특성이 유지되나 다음 항에서 설명하는 것과 같이 공기 같은 산화분위기하에서는 문제

가 생긴다.

Fig. 5는 (65mass%Al₂O₃-35%SiO₂)에 Cr₂O₃를 첨가하여 만든 내화물의 1300 C에서 3시간 슬래그에 의한 침식량을 나타낸 것으로 Cr₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 침식량이 감소하고 Cr₂O₃의 첨가가 효과적인 것을 보여준다.

3. 내화물성분으로써 크롬의 문제점

Cr₂O₃가 고온에서 CaO, NaO 및 K₂O 어느것이나 접촉할 경우 CaCrO₄, Na₂CrO₄, K₂CrO₄같은 6가크롬을 생성하기 쉽다. 그렇기 때문에 Cr₂O₃함유 내화물이 CaO, Na₂O, K₂O를 함유한 폐기물 용융 슬래그, 철강 글래그, 유리, 시멘트 등을 고온에서 접촉할 경우 6가크롬 화합물을 생성할 경우가 많고 Cr₂O₃함유 내화물의 큰 문제점으로 된다. 다음에 6가크롬의 생성조건, 6가크롬의 생성을 억제하는 방법에 대해 기술한다.

3.1 CaO 공존하에서의 6가크롬 생성

환원분위기하에서 크롬이 Cr₂O₃⁴⁾상태를 유지하는 한 CaO-Cr₂O₃계 상태도에서 알 수 있드시 용점이 2170°C 인 화합물 CaCr₂O₄로 되는데 이 화합물은 CaO 및 Cr₂O₃

에 각각 공융점이 1930°C와 2100°C여서 CaO와 공존하는 것에 관계없이 문제가 없다. 그러나 공기분위기같이 산소분압이 높은 분위기에서는 Fig. 6 상평형도에서 알 수 있듯이 어느 조성에서도 저압에서 6가크롬화합물 CaCrO₄는 안정하다.

CaO/Cr₂O₃ ≤ 1인 경우 900-1022°C에서는 3가 와 6가 크롬에서 생기는 화합물(3CaO · 2Cr₂O₃ · 2Cr₂O₃)안정하고 1022°C 이상에서는 3가 크롬화합물 CaCrO₄는 안정하다.

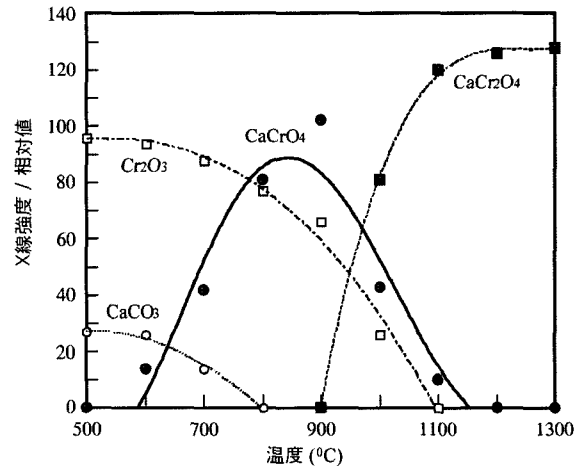


Fig. 7. Reaction product of the equivalent mol mixture of Cr₂O₃ and CaCO₃ by heating in air for 2 h.

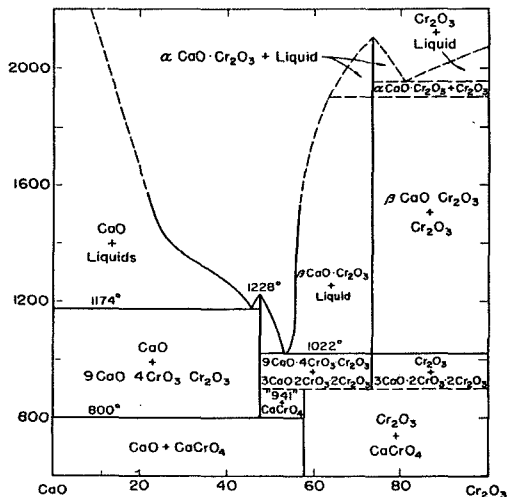


Fig. 6. System CaO-Cr₂O₃ (probable under atmospheric oxygen pressure. Some CrO₃ present because of oxygen reactions).

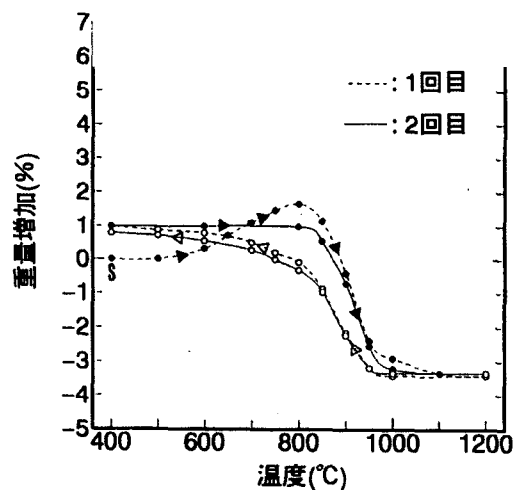


Fig. 8. Weight change of the reaction product of CaO and Cr₂O₃ (equivalent) during heating and cooling.

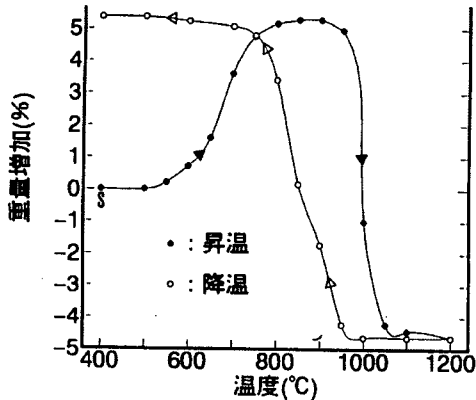
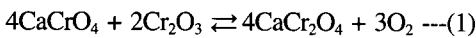


Fig. 9. Weight change of {CaO/Cr₂O₃/Na₂O=100/100/1.69}(mole ratio) during heating and cooling.

CaO/Cr₂O₃>1인 경우는 3가와 6가크롬으로 되는 용점이 1228°C의 화합물이 (9CaO · 4Cr₂O₃ · Cr₂O₃) 생성된다. 3CaO · 2Cr₂O₃ · 2Cr₂O₃와 9CaO · 4Cr₂O₃ · Cr₂O₃의 공융점은 1022°C이므로 그 온도 이상에서는 용액이 생성되게 된다. 이상의 사항을 Fig. 7의 실험결과에 따라 첨부했다. Fig. 7은 CaO와 Cr₂O₃의 같은 몰 혼합물을 공기분위기하에서 500°C-1300°C로 여러 온도에서 2시간 가열한 경우 생성물을 나타낸 것이고, 900-1022°C에서 생성된것으로 보이는 3CaO · 2Cr₂O₃ · 2Cr₂O₃의 석출물은 그 온도 이하에서는 6가크롬화합물 CaCrO₄가 그 온도 이상에서는 3가크롬화합물 CaCr₂O₄가 생성된다. 즉 가열시 900°C 이상에서는 다음(1)식의 우측으로 진행되는 반응;



으로되고, CaCrO₄가 O₂(g)를 방출하여 CaCr₂O₄로 변화하는 것을 나타낸 것이다. 냉각시에는 역으로 반응하여 즉 3가크롬화합물 CaCr₂O₄가 산소와 반응하여 6가크롬화합물 CaCrO₄와 Cr₂O₃로 된다.

(1)식의 반응은 가열 시 산소의 방출에 의한 중량감소,

Table 2. Amount of CrO₃ in the Used Magnesia-Chrome Refractory and After Its Reducing Treatment (ppm)

the used refractory	3250	630	380	1200	540	130
after reducing treatment	3.8	1.5	0.8	0.9	1.0	1.6

냉각시에는 흡수에 따른 중량증가가 따르나 Fig. 8의 실험결과를 그것을 실증하고 있다. 이 그림은 같은 몰 혼합 조성물의 공기분위기중에서 가열 냉각을 반복한 경우의 중량변화를 나타낸 것이다.

800°C-1000°C에서 가열시 중량감소를 냉각시에는 중량 증가를 나타낸다. Fig. 9는 CaO와 Na₂O가 공존 할 경우 냉각시에 6가크롬화합물 CaCr₂O₄의 생성이 보다쉽게 완전히 생기는 것을 나타낸다. K₂O공존의 경우에도 비슷한 상태를 나타낸다.

4. 6가크롬화합물생성을 억제하는 방법

6가크롬화합물생성을 억제하는 방법은 다음과 같다.

4.1 온도제어

상술한 바와 같이 사용분위기가 공기라고 가정한다면 약 1100°C 이상 가열하면 3가크롬화합물은 안정하며 그 온도이상 유지하면 6가크롬 생성을 억제하게 된다.

4.2 냉각과정에서 분위기 제어

상온에서 6가크롬이 생성되는 것은 확인되었으며, 대체로 1100°C 이하로 냉각과정에서 생긴다. 따라서 그 과정을 환원분위기에서 예를들어 탄소를 공존시키면서 냉

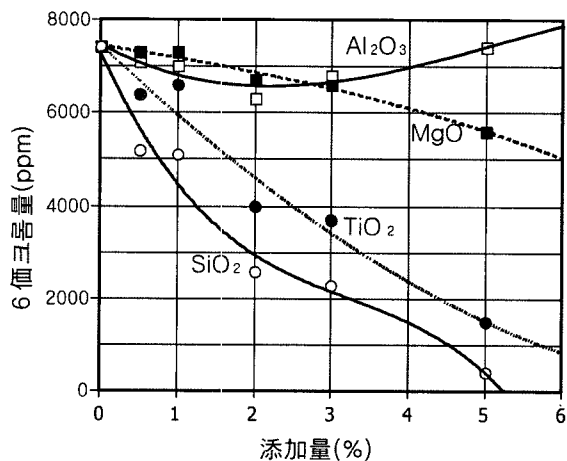


Fig. 10. Amount of Cr⁶⁺ in the powder mixtures of(the used magnesia-chrome brick +each oxide), which were heated at 1350°C for 30 min.



각시키면 좋다는 것을 알 수 있다. Table 2⁵⁾는 그 하나의 예로 시멘트 로타리 킬른에 사용된 마그크로 벽들을 SiC 용기중에 넣고 동시에 탄소분을 넣어 1300°C에서 30분 가열후 동시냉각한 경우의 6가크롬량을 분석한 결과이다. 6가크롬량은 이러한 처리로 현저하게 감소하고 환원 분위기하(탄소분말공존)에서 냉각하면 6가크롬 생성을 억제에 유효한 방법임을 알 수 있다.

4.3 다른 성분 공존에 의한 제어

Fig. 10은 사용후 마그크로 벽들 분쇄물에(약 8000ppm)의 6가크롬 함유) Al₂O₃, MgO, TiO₂, SiO₂를 소정량 혼합하여 1350°C에서 20분간 가열후 로중에서 냉각 시킨후의 6가크롬량이다. SiO₂ 및 TiO₂를 공존시킨 경우에 첨가에 의해 6가크롬 생성을 억제하는 것을 알 수 있다.

5. 결론

Cr₂O₃는 특히 내식성이 우수하고 내화물성분으로서 큰 특징을 갖고 있으나 고온에서 CaO, Na₂O, K₂O성분과 접촉하면 유해한 6가크롬을 생성하기 쉬운 결점도 있다. 6가크롬의 생성을 억제하고 특징을 활용하는 방법의 확립에 일조를 하면 다행이다.

참고문헌

1. K.Hamano, S.Tamura & S.Narita, Taikabutsu, **24** 493-500 (1972).
2. Y.Matsumura, H.Siraishi, "Handbook of Physical properties of molten iron and molten slag" published by Iron and Steell Association of Japan, 63 (1972).
3. Chen-Feng Chan and Yung-Chao Ko, *J. Am. Ceram. Soc.*, **15** 1857(1994).
4. Ernest M. Levin. Et al, "Phase diagrams for Ceramists" *Am. Ceram. Soc., Inc* (1966).
5. A.Yamaguchi, Taikabutsu' **35**[22] 619-23(1983).

山口明良 (야마구치아키라)



- 1964年 名古屋工業大學卒業
東芝에 근무후, 名古屋工業大學助手, 講師, 助教授, 大學院工學究科教授, 2004年 3月定年退職, 同年 4月부터 오카야마세라믹 기술재단, 研究所長 勤務, 現在에 이룸
- 2004年 名古屋工業大學名譽教授
- 2003年 Distinguished Life Member of UNITE-CR
- 2004年 Academician of the World Academy of Ceramics