

# 치밀한 내화물의 성형

글 \_ 황규홍, 김 환\* || 경상대학교 공학연구원 나노신소재공학부, \*서울대학교 재료공학부  
khhwang@gsnu.ac.kr

## 1. 서론

역사적으로 인간의 크기보다 큰 구조물의 축조를 위해 서 때로는 더 큰 돌 등의 덩어리 소재를 절단하고 가공하여 구조물을 만드는 방법(Break-down process)도 일부 시도되기도 하였다. 하지만 제조의 어려움 때문에 작은 크기의 벽돌, 전돌, 연와 등을 성형한 후 이를 더 큰 구조물로 축조하는 방법(Build-up process)이 일반적으로 활용되어져 왔다.

구조물의 입장에서 볼 때 재료공학은 이러한 벽돌 등의 소재를 얼마나 잘 만들 수 있는나하는 관점에서 발전되어져 왔다. 내화물의 경우도 고온, 고열 하에서 사용되는 구조물, 예를 들어 용광로나 전로, 래들 등의 공업용로의 축조를 위한 소재라는 점에서 공업로의 발전과 더불어 그 특성을 향상시켜 왔다.

특히 현대산업의 기반이 된 철강산업의 획기적 발전에 힘입어 내화물도 그 특성이나 제조, 평가 기술면에서 크게 발전하여 왔다. 따라서 그 발전의 내용이 매우 방대하지만 여기서는 제조기술 중에서도 성형기술의 발전에 대하여만 간략히 기술하고자 한다.

## 2. 치밀화를 위한 성형기술의 발전

### 2.1 내화물 - 입자강화 복합재료

내화물은 무엇보다도 고열에 견디어야 하므로 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO 등으로 대표되는 산화물 세라믹들이 사용되어져 왔다. 이러한 산화물들은 대부분 지각 중에 흙



Fig. 1. 용광로(고로)의 외부 모습과 쇳물이 흐르는 전로(Converter)의 형상.

(土)이나 돌(石) 형태로 산출되기 때문에 처음에는 규석 등의 돌을 벽돌형태로 잘라 사용하기도 했지만, 제작의 어려움 때문에 점토를 활용한 미분말의 성형공정으로 시작되어져 왔다.

그러나 점토는 성형능력은 좋지만 건조 및 열처리에 의해 큰 수축이 일어나므로, 초기에는 이러한 수축을 줄이기 위한 방안이 다각도로 강구되었다. 그 결과 내화성이 있는 돌 입자(골재)를 점토에 첨가하는 방안이 고안되었으며, 내화성을 늘리고 수축을 줄이기 위하여 골재의 양을 늘리고 점토의 양을 줄이거나, 골재의 크기를 조절하는 여러 방안이 시도되어 왔다.

특히 산화물보다 철강의 비중, 즉 무게가 2~3배에 달하므로 내화물이 단단하고 강하며, 새는 구멍(기공)이 없어야, 즉 치밀해야만 뜨겁고 무거운 용강에 견딜 수가 있다. 따라서 초기 내화물은 내화성도 높고, 수축도 없으며, 동시에 치밀하게 성형되어야 하는 입자강화 복합재료의 발전으로 시작되었다고 볼 수 있다.

### 2.2 입도배합과 혼련

한 종류 크기의 구형 입자는 이론적으로 최대 74%의 밀도까지 충전시킬 수 있지만, 실제 원료로 사용하는 골재 입자의 형상이 제각각이므로 일반적으로 50% 전후의 성형밀도가 얻어지게 된다. 이를 열처리하여 이론밀도까지 기공이 없도록 치밀화시키려면 50%의 부피 수축, 즉 16% 이상의 선수축이 일어나야 되므로 경제적인 제조가 힘들고, 또한 입자가 미세해지면 입계(Grain boundary)를 통한 용강의 침식이 심해지므로 내화물의 경우 굵은 골재의 사용이 필수적이다.

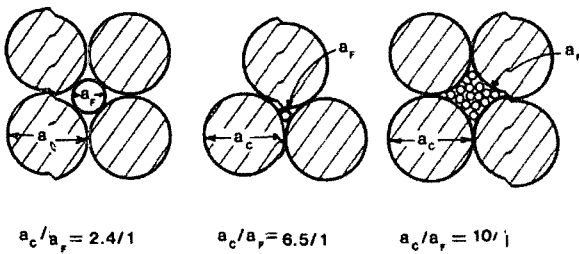


Fig. 2. 큰 입자 사이에 작은 입자를 분포시켜 치밀화 유도.

따라서 반응성이 거의 없는 굵은 골재를 이용하여 치밀한 성형체를 제조하기 위하여는 굵은 골재들 사이에 작은 크기의 골재가 들어가는 입도배합이 필수적이다. 이를 위한 골재산업에서의 오랜 연구 덕분에 현재는 조립-중립-미립의 3단배합, 또는 조립-중립-미립-초미립의 다단배합이 널리 사용되어 현재는 입자충진만으로도 80% 정도의 성형밀도를 달성하고 있다.

그러나 이러한 조립-중립-미립의 입도배합은 필연적으로 충전시 입도분리를 일으켜 성형물의 부위별 밀도차이를 유발하므로, 내화물에서도 아스팔트나 시멘트벽돌에서와 마찬가지로 입도가 서로 다른 입자들을 먼저 균질한 과립상태로 만드는 혼련 공정이 필수적이다.

### 2.3 혼련과 최소화된 수분 함량

대부분의 산화물들은 이온결합성 물질이므로 입자들의 표면에는 끊어진 이온결합 때문에 표면전하(Zeta potential)가 존재하게 된다. 따라서 분극(Dipole)된 분자로 이루어진 물(H<sub>2</sub>O)과는 친수성을 나타내므로 수분을 첨가하여

혼련에 필요한 유동성과 결합성을 부여하게 된다.

따라서 수분 첨가량이 많을수록 유동성이 증가하여 혼련공정이 빠르고 용이하지만, 건조에 의해 증발된 후에는 빈자리로 남아 치밀화를 방해하므로 수분 첨가량은 가급적 적은 것이 좋다. 현재 성형벽돌의 경우 3% 이하의 수분 첨가가 일반적으로 채택되고 있으며 캐스터블(내화성 콘크리트)과 같은 부정형 내화물도 5% 이하까지 물의 양을 줄이려는 노력이 시도되고 있다.

이렇게 수분과 혼련된 조립-중립-미립의 분말들은 팬밀(Pan Mill)이나 물러믹서(Muller Mixer)등을 통해 과립화시킴으로써 비교적 균질한 충진을 도모하고 있다.

### 2.4 높은 성형압력

혼련 후 과립 형태로 1차성형된 내화원료들은 사용에 필요한 형태를 갖도록 성형되게 된다. 내화물의 경우 축로를 위해 대부분 벽돌 형태를 가지므로 입도배합된 과립을 육면체형의 몰드에 충전한 다음 압축력을 주어 성형하는 방식이 일반적으로 채택되고 있다. 압축력을 주는 방식에는 여러 가지가 있는데, 설비가 불충분하던 초기에는 망치 등을 이용한 수동 타격방식(Ramming)이 널리 사용되었다. 그러나 설비 및 기계산업의 발전에 힘입어 자동타격방식을 도입한 충격성형기(Friction Press)가 개발되어 성형자동화에 큰 기여를 하게 되었다.

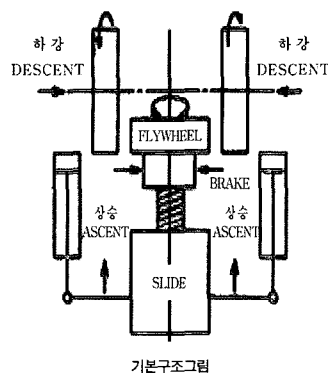
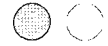


Fig. 3. Friction Press의 충격성형원리와 실제 성형기.

이러한 충격성형기는 벽돌 하나에 7~10회 정도의 타격을 가하여 치밀화를 기하게 되는데, 타격횟수가 많아야 치밀화가 이루어지므로 장시간의 성형시간이 필요하



게 된다. 따라서 타격압력을 높여 치밀화를 유도하면서도 타격횟수를 줄이려는 여러 노력들이 이루어져 왔다. 현재는 대부분의 내화물 제조공장에서 1000톤 이상의 충격성형기 사용이 보편화되어 있다.

## 2.5 소성은 치밀화보다는 단순한 반응 선결, 또는 결합 부여

이렇게 성형된 내화벽돌은 건조공정을 거쳐 열처리(소성)를 하게 된다. 이러한 열처리의 목적은 골재 입자간 결합을 유도하고 사용 중 고온에서 일어날 수 있는 변화를 미리 일으키고자 함인데, 크기가 큰 입자를 사용해야 되는 내화물의 속성 상 소성과정에서 치밀화시키기가 매우 어렵다.

따라서 내화물은 성형단계에서 최대의 치밀화를 얻어야 하며, 이를 위해 입도배합, 첨가수분, 혼련 등의 과정을 정밀하게 제어하고, 최종적으로는 성형압력의 극대화를 통한 치밀화 달성을 기해야 한다.

## 2.6 염기성 내화물의 발달

제철 제강공정에서 생산성을 높이고 얻어지는 철강의 품질을 향상시키기 위하여 근대에 들어 산성조업에서 염기성조업으로 변하고, 철강의 작업온도도 크게 높아짐에 따라  $\text{SiO}_2$  등의 산성내화물 대신  $\text{MgO}$  등의 염기성 내화물이 다량으로 필요하게 되었다.

그러나  $\text{MgO}$ 는 용점이 높고 철강 및 슬래그에 대한 내식성이 매우 우수함에도 불구하고 소결이 불량할 경우, 즉 기공이 많을 경우, 철강 및 슬래그에 의한 침식이 크게 일어나 사용에 제한을 받게 된다. 따라서 기존의 산성 및 중성내화물보다도 더 높은 치밀화가 필요하여 입도배합 및 높은 성형압이 주로  $\text{MgO}$  내화물을 위해 발전되어 왔다고 해도 과언이 아닐 정도이다.

따라서  $\text{SiO}_2$  등을 약간 첨가하여  $\text{MgO}$  입자를 유리질로 결합하여(Silicate-bonding) 치밀화시킨 점토결합 마그네시아 연화가 초기에 주로 사용되었다. 그러나  $\text{SiO}_2$ 의 첨가에 따른 내침식성 등의 물성 저하 때문에  $\text{SiO}_2$ 를 첨가하지 않고 높은 온도에서 입자간 직접 결합에 의해 치밀화를 시키려는 등의 노력이 이루어져 왔다.

## 2.7 불소성 내화물의 발달

염기성내화물의 치밀화를 위한 노력의 와중에서  $\text{MgO}$  자체는 용점이 매우 높아 성형 후에 열처리를 하지 않은 불소성내화물도 소성내화물과 거의 비슷한 내열 내식능력을 나타냄이 밝혀지면서 불소성내화물에 대한 활용연구가 급속히 이루어졌다. 특히 소성을 하지 않기 때문에 아스팔트와 같은 피치를 결합제로 사용하여 공극을 메워 줌으로써 더 높은 치밀화를 기할 수 있음이 밝혀지고, 기공이 많은  $\text{MgO}$  소성내화물에 비해 피치로 치밀화된 경우가 내식성이 더욱 향상됨이 알려지면서 피치 등의 유기질 결합제에 대한 많은 연구가 이루어지게 되었다.

그러나 피치 등이 암을 유발하는 것으로 알려지면서 내화물업계에서는 피치 대용 결합제가 요구되게 되었다.

## 2.8 흑연첨가 불소성 내화물의 치밀화

한편 피치의 일부를 흑연(Graphite)으로 대체하는 경우 내침식성 면에서 괄목할만한 성과를 나타냄에 따라 흑연이 첨가된  $\text{MgO-C}$  질 내화물에 대한 관심도 급속히 증가하게 되었다. 특히 환경문제를 해결하고  $\text{MgO}$ 와 표면특성이 전혀 다른 흑연을 첨가하기 위해서는 적당한 유기결합제가 필요한데 페놀수지의 개발은  $\text{MgO-C}$  질 불소성내화물의 실용화를 더욱 앞당기는 계기가 되었다. 이에 따라 불소성내화물의 사용량이 대폭 증가되어 현재는 많은 내화물공장에서 소성을 위한 터널요가 퇴출되게 되었다.

이러한 흑연의 첨가는 내화물의 성형 면에서도 새로운 기술변화를 유발하게 되었는데, 무엇보다도 내화벽돌 성형시 여러 번의 타격을 가하던 충격프레스(Friction Press) 대신 1회의 가압으로 성형이 가능한 유압프레스(Hydraulic Press)의 사용을 가능하게 하였다. 이러한 변화는 내화벽돌 1매당 성형시간과 소음을 대폭 줄였을 뿐 아니라 내화물 성형공정을 자동화하여 생산성을 크게 향상시키는 계기도 되었다. 이러한 2000톤 내외의 고압 유압프레스의 사용은 첨가된 흑연의 미끄러짐 특성 때문에 가능한데, 여러 번의 타격을 가하는 종래의 Friction Press 대신, 한 번의 가압으로도 통상 3% 정도의 기공율만 갖는 불소성  $\text{MgO-C}$  질 내화물을 짧은 시간내에 성

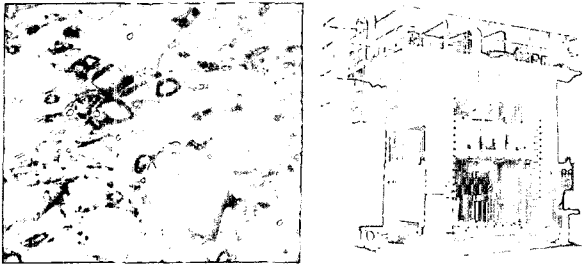


Fig. 4. 치밀한 MgO-C 불소성내화물의 현미경 사진과 자동유압 성형기.

형해낼 수 있다.

### 2.9 현장시공 내화물의 치밀화 방안

건물을 축조할 때 미리 제조된 시멘트벽돌의 사용 대신 현장에서 거푸집에 시공하는 콘크리트의 적용은 생산성 및 경제성 면에서 주거문화에 큰 변화를 일으켰다. 공업로에서도 내화벽돌의 축조 대신 현장 성형이 가능한 내화물(Castable)의 적용은 여러 면에서 기대되어 왔다. 그러나 현장 성형 내화물은 품질관리가 어려워 많은 기술적 발전이 이루어진 다음에야 가능하게 되었다.

먼저 포틀랜드시멘트와 같이 상온에서 골재를 접착시켜 구조물의 강도를 유지시켜주는 능력에 더해 고온까지도 사용이 가능한 새로운 무기질 접착제의 출현이 필요하였다. 이는 1900년대 초에 프랑스에서 알루미늄시멘트가 개발되어 해결이 되는 듯 했으나 알루미늄시멘트 중의 CaO 성분이 고온강도를 약화시키는 문제가 대두되었다. 때문에 CaO 성분이 줄어든 알루미늄시멘트의 개발이나 알루미늄시멘트의 함유량을 줄인 캐스터블에 대한 연구가 현재에도 꾸준히 이루어지고 있다.

다음으로는 콘크리트와 같이 흐름성을 가지려면 수분 첨가량이 통상 15%를 넘어야 하므로, 시공 후 대형 성형물의 건조가 어렵고 건조후의 잔류기공도 문제가 된다. 현재 5% 이하까지 수분 첨가량을 줄이려는 노력이 가시적인 성과를 보이고 있다. 이러한 흐름성은 골재의 입도가 크고 골재입자의 크기가 다양해지면 증가되므로 콘크리트의 경우, 25~50mm 주골재와 중간 크기의 모래(중립), 미립의 시멘트 사용에 의해 대부분 해결된 상황이다. 그러나 고온용 공업로의 경우 구조물의 크기가 상대적으로 크지 않아 10mm 이상의 골재를 쓰는 경우 품질관리가 어려워 5~10mm 크기가 내화성 주골재로, 1mm 이하의 중립 골재와 미립자로 된 알루미늄시멘트가 사용되고 있다. 이렇게 입도 조정된 캐스터블은 입자크기가 작아 흐름성이 적을 뿐 아니라, 존재하는 CaO 성분의 수중 분산이 어려워 단순 유입시공으로는 치밀화가 어렵기 때문에 이의 해결이 최대의 과제가 되어 왔다.

먼저 큰 골재를 사용할 수 없는 문제를 해결하기 위해 제3의 입도로 초미립자의 채택이 고려되었는데, 시멘트보다 더 미세한 초미립자로 웨로실리콘의 제조과정에서 얻어지는 실리카흄(Silica Fume, Micro silica)이 고려되었다. 그러나 입자의 크기가 너무 작아 그대로 사용하면 서로 응집되므로 이를 캐스터블 내에 균일하게 분산시키기 위한 분산제가 연구되었는데, 현재 무기분산제로는 Sodium hexa-meta Phosphate가, 유기분산제로는 Sodium Poly-acrylate계가 많이 사용되어 분산성을 크게 개선시켰다. 또한 수분첨가량을 더욱 줄이기 위하여 진동성형이 채택되었는데, 진동에 의한 요변성(Thixotropy)의 부여에 의해 수분첨가량을 크게 낮출 수 있었다. 이러한 노

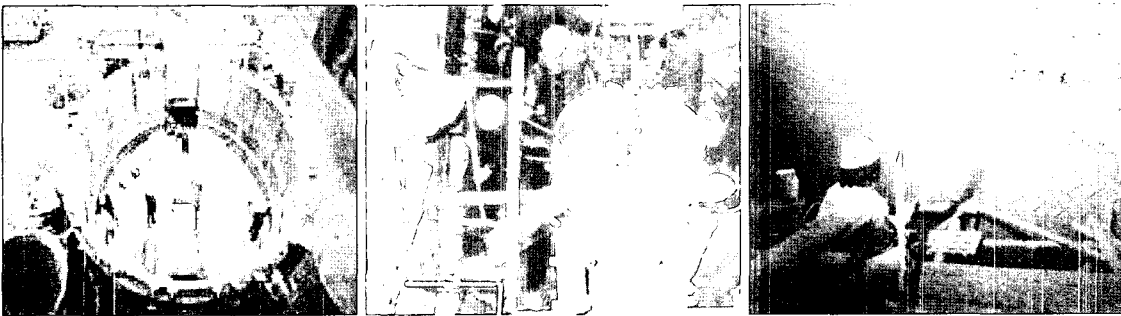


Fig. 5. 래들의 거푸집 시공, 부정형 캐스터블의 혼련 및 분사(Gunning) 시공 모습.



력에 힘입어 최근 이러한 유입성형에 의해 성형된 캐스터블 내화물의 기공율을 10% 전후까지 낮출 수 있는 기술 수준에 도달하였다.

### 3. 결 언

내화물의 제조에서 열처리에 의한 치밀화 대신 성형과정에서의 치밀화를 위한 노력은 흑연 첨가에 의해 거의 완성된 듯한 상황이다. 최근에는 성형시 몰드를 진공으로 감압하여 공기(기공)의 방출을 유도하거나, 정수압성형(Cold Isostatic Press) 방법을 채택하여 99~100%까지로 거의 치밀화된 내화물도 생산할 수 있게 되었다.

기타 여기에 언급하지는 않았지만 몰드 벽면에 도포시켜 골재분말의 미끄러짐을 유도하고 탈형도 쉽게 할 수 있는 슬폰산 등의 이형제나 기타 분산제 등 첨가조제의 발전도 내화물의 치밀한 성형에 크게 기여했으리라 판단된다.

한편 현장시공내화물의 치밀화 기술의 발전은 분산기술의 발전에 힘입어 외부의 진동없이도 자체흐름성을 갖는 Self flowing castable의 발전으로 이어지고 있으며, 현재는 거푸집 없이 분사(Gunning)에 의해서 벽체에 부착 성형되는 내화물의 기공율을 현재보다 훨씬 낮추려는 시도가 이루어지고 있다. 이러한 건닝재는 사용 중에 있는 내화물의 수리 뿐 아니라 시공의 용이성 면에서 앞으로는 공업로의 축조 단계에서부터 크게 활용될 수 있으리라 기대된다.

### 참고문헌

- 1) 김환 외, 내화재료공학, 대한내화물공업협동조합, 1996.
- 2) 山口明良, 고온재료의 과학과 응용, 반도출판사, 1999.
- 3) 杉田清, 제선제강용 내화물, 일본철강협회, 1995.
- 4) Y.Kubota, "Unshaped refractory trends in Japan," pp 21-32 in Shinagawa Technical Report, 48 (2005).
- 5) 김성식 외, 요업가공, 범한서적, 1994.
- 6) Homepage of Refractory Company.

#### ◎◎ 황규홍



- ◎ 현재 경상대학교 공학연구원 나노신소재 공학부 교수
- ◎ 2005~현재, 경상대학교 공학연구원 원장

#### ◎◎ 김 환



- ◎ 현재 서울대학교 공과대학 재료공학부 교수
- ◎ 현재 한국석회석신소재연구소 소장