

## 아-크로 천정 사용후의 규석벽돌의 광물 및 화학적 변화

오 기동 · 박 홍채\*  
부산대학교 \*경남대학 병설 공전대  
(1981년 11월 17일 접수)

### Mineral and Chemical Changes in Silica Brick After Service in Arc-furnace Roofs

Ki-Dong Oh and Hong-Chae Park\*  
Busan National University \*Industrial Junior College, Kyungnam College  
(Received Nov. 17, 1981)

#### ABSTRACT

Silica bricks had been lined in arc-furnace roofs of various sizes and steelmaking practices. The resulting materials were examined with reference to mineral and chemical changes.

Silica bricks develop definite zones while in service. These zones represent a concentration gradient through the brick that results from the thermal gradient across the brick and from the furnace atmosphere. There are major brick losses by spalling as well as by melting of the hot-face surface in an iron-oxide rich liquid.

#### 1. 서 론

Paul Héraut 에 의해 아-크로가 고안된 이래 이를 이용한 강의 정련은 날로 증가하고 있다. 아-크로에 사용된 내화물은 노상, 노벽, 천정의 3부분으로 대별할 수 있다. 열기성 아-크로의 천정 내장재로 산성 내화물의 사용은 화학적으로 다소 불안정하지만 규석벽돌의 경우는  $\text{SiO}_2$ 의 용융특성, 작업성, 경제성으로 인해 노체의 지름 2450mm-3350mm 정도의 비교적 작은 노에는 지속적으로 사용되고 있다.

아-크로 천정 규석벽돌의 물리화학 반응은 주로  $\text{CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  계에서 일어나는 4상 즉 내화물, 슬래그, 금속, 기체 상호간의 고온반응이다. 금속상의 성분, Me(금속)와 내화물의 성분,  $\text{SiO}_2$ 의 반응은  $\text{SiO}_2 + 2\text{Me} = \text{Si} + 2\text{MeO}$  다<sup>(1)</sup>. 대기 중에서의  $\text{SiO}_2$ 의 휘발기구분은  $\text{SiO}_2(g) = \text{SiO}(g) + 1/2 \text{O}_2(g)$ <sup>(2,3,4)</sup>이며 휘발에 의한  $\text{SiO}_2$ 의 손실은 대기압이 감소할수록 급격히 증가한다<sup>(5,6)</sup>.

Duke 와 Lakin<sup>(7)</sup>은 아-크로 천정 규석벽돌의 가동

면에서 다량의 트리디마이트가 생성 된다고 하였다. 그러나 비교적 최근의 연구결과<sup>(8)</sup>에 의하면  $\text{SiO}_2$ 의 최종 결정상을 결정짓는 것은 철의 산화상태라고 하였다. Konopicky (1965)<sup>(9)</sup>는 규석벽돌을 아-크로 천정에 사용하여 가동면에서 단지 약 10% 트리디마이트가 존재함을 알았다.

이와같이 아-크로 천정 규석벽돌의 운송성향은 노의 크기, 설계, 축로, 벽돌의 품질, 조업조건 등 많은 인자를 포함한다.

따라서 본 연구에서는  $\text{SiO}_2$  함량 94%인 국내산 규석벽돌을 사용하고 있는 H특수강(주)의 15톤 아-크로 2기(A, B) 및 30톤 아-크로 1기(C)의 월정으로부터 오랜 시일에 걸쳐 다량의 용손벽돌의 시르륵 채취하고 이들에 대해 광물학적 및 화학적 변화를 검토하였다.

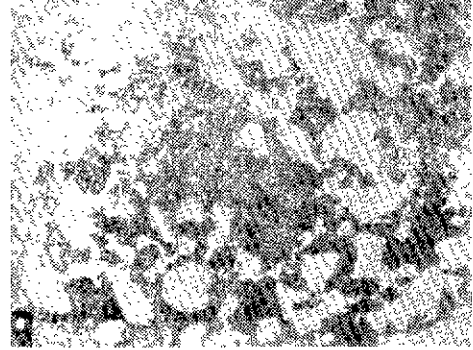
#### 2. 출발물질 및 실험방법

##### 2-1 벽돌의 품질

천정벽돌의 품질을 Table 1에, 원미경사진을 Fig. 1

**Table 1** Properties of unused silica brick

Refractoriness (SK)	32
Apparent porosity (%)	21.0
Apparent solid density (g/ml)	2.34
Compressive strength (kg/cm <sup>2</sup> )	325
Refractoriness under load (2kg/cm <sup>2</sup> T <sub>2</sub> °C)	1600
Thermal expansion at 1000°C (%)	1.20
Chemical composition (%)	
SiO <sub>2</sub>	94.09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.86
CaO	3.25
MgO	0.10
Mineral Composition (determined by X-ray diffraction)	High quartz with some tridymite and cristobalite



**Fig. 1.** Polishing section of unused silica brick. (magnification, X50)

**Table 2** Melting Process of SUS steel grade in the electric arc-furnace

	Time (min)	Temperature	Composition of molten steel (%)	Working content
Furnace(repair)				—CaCO <sub>3</sub> 350kg
Scrap feeding (I)	10			—Scrap 70% —Initial of tapping
Melting	90			—Scrap 30%, Fe-Cr(H) 840kg —Melt down —Steel sample(I)
Oxidation period	35	Above 1600°C	Initial: 0.35/0.45C, 0.6/0.7Mn, 8/10Ni Final: 0.05C, 0.5Mn, 9Ni, 18.5Cr	—Forming of slag (I) CaO 140kg CaF <sub>2</sub> 28kg —O <sub>2</sub> blowing (15kg/cm <sup>2</sup> ) —Coolant sus 304 2100kg
Cr reduction period	30			—Steel sample(II) —CaO 25kg, CaF <sub>2</sub> 28kg, Fe-Si 280kg —CaO 140kg, Fe SiP 112kg
Slag off	8			—100% (95) —M-Mn 112kg
Reduction period	60	1550°C	Initial: 0.06C, 1.3Mn, 9Ni, 19Cr Final: 0.07C, 13Mn, 9Ni, 19Cr	—Steel sample(III) —Addition of CaO —Fe SiP 84kg —Steel sample(IV) —Final control of composition —Steel sample(V) —Measurement of temperature
Pouring	5			—Addition of Al 4.5kg in ladle

\*:SUS is short for STAINLESS

Table 3 Service condition of Silica roof brick

Steel grade	Carbon, low alloy, sus steels								
Melting time	About 4 hrs.								
Slag composition(%)	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	CaF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe
melt down	16.21	41.79	7.36	tr.					25.34
initial reduction	18.66	53.45	20.79	tr.					1.85
final reduction	19.43	37.62	33.94	tr.					2.82
Fume composition(%)	4.79	6.32	11.65		4.97	3.53	0.93	55.76	

에 각각 나타내었다. 이는 영국산 silcrete 벽돌<sup>(10)</sup>에 비해 흡위가 다소 낮았으며 상 전이의 불충분으로 다량의 석영을 함유하고 있었다.

2-2 제강작업

Table 2는 대표강종의 용해공정도를 나타내었으며 이에따른 철강벽돌의 사용조건을 Table 3에 요약하였다. 생성된 슬래그는 CaO/SiO<sub>2</sub> 비가 3~4 정도의 비교적 높은 염기도를 갖는 라임-마그네시아-규산염이었다. 분진은 상당량의 산화철을 함유하였으며 이는 X-선회절분석에 의해서 마그네타이트로 동정되었다.

2-3 실험방법

광물분석을 위하여 노 해체시 3개의 자기 다른 점들의 전극, 연통, 킬드 주위에서 각각 3개씩의 시료를 채취하였다(Fig. 2~Fig. 5). 또한 벽돌의 열적 변화과정을 조사하기 위해 10회 사용한 15톤(A)노 친경으로부터 2개의 벽돌을 채취하였다. 이들 벽돌에는 약간의 미세한 균열이 존재했지만 스킨링이나 필링(peeling)에 의한 용손은 거의 없었다. 개개의 시료를



Fig. 2. Silica brick cracked by spalling after 98 casts in an arc-furnace roof. The major spall crack parallel to hot face has opened up sufficiently to permit metal and slag to enter.

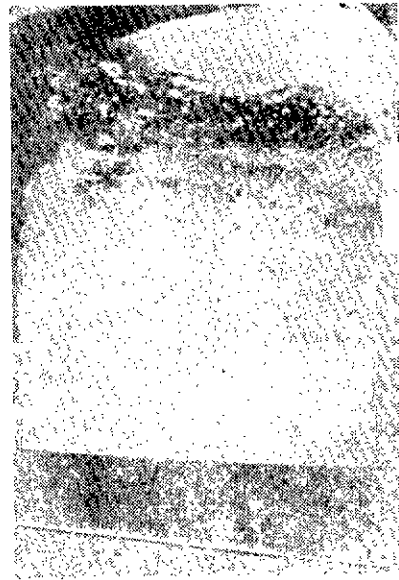


Fig. 3. Section of a silica brick after 38 casts in an arc-furnace roof. Note the additional hair cracks which iron oxide has penetrated.

은 석상을 기준으로하여 여러 층으로 나누어 겹으며 광물 및 화학분석을 위하여 이들로부터 시편을 만들었다.

각 부분에 존재하는 결정상을 동정하기 위해 2가지의 방법을 사용하였다. 생성광물상을 조사하기 위해 X-선회절분석법을 사용하였다. 각종 결정상들의 상관성을 알아보기 위해 금속현미경으로 연마편을 조사하였다.

규석벽돌내의 온도구배는 열전대를 13in. 벽돌의 2, 4, 8-in.에 설치하여 측정하였다(Fig. 6). 이 벽돌은 연통의 중앙에 대달았고 각 부위의 온도는 복사열전교온계로 측정하였다. 부피비중과 기공율시험은 KSL 3114에 준하였다.

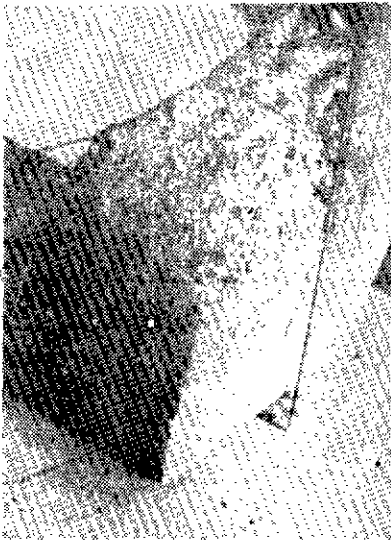


Fig. 4. Altered end of a silica brick after use in 15 ton arc-furnace roof.

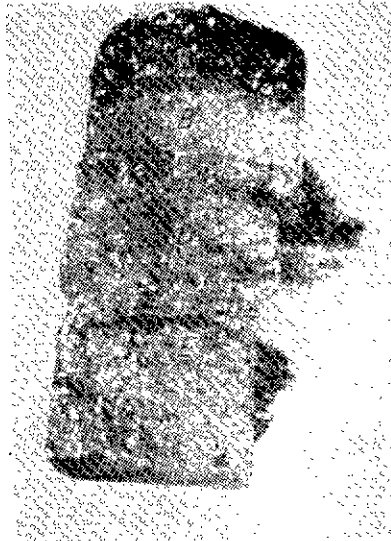


Fig. 5. A longitudinal cut section of a silica brick after 98 casts in an arc-furnace roof. The letters indicate color zones.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1 용손벽들의 외관

용손벽들을 세로로 절단하였을때 가열면에 따라 보통 5~6색층으로 명확히 구별되어 있으며, 이들의 대부분은 5mm 이상이었다(Fig. 5, Table 4). 이들 색층에 대한 거시적관찰 및 평물조성을 Table 4에, 화학분석을 Table 5에 나타내었다. Fig. 7은 98회 사용후 충분히 열적 변화과정을 거친 규석벽들의 주요 광물상의

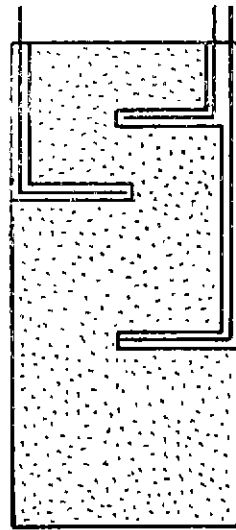


Fig. 6. Location of thermocouples used for temperature gradient measurement, Pt-Pt-10%Rh thermocouple.

상대량을 나타내었다.

모든 경우에 있어서 주요 균열은 층 A, B 사이에서 일어났다. 이것은 벽들의 나머지 다른 부위에 비해 가동면에서의 스펀링이나 필링현상의 명백한 증거이다. 또한 각 층 사이의 현저한 화학적 변화는 벽들의 균열을 유발한다는 사실도 발견할 수 있었다. 그러나 작업온도하에서 현저한 체적팽창은 일어나지 않았기 때문에 열기성벽물 천경에서 흔히 일어나는 산화철의 버스팅(bursting)에 의한 필링현상은 나타나지 않았다. 천극주위 핫스포트(hot spot)부위에 내장된 벽들의 용손이 64%로 제일 심했으며 균열은 철피주위에서 현저하였다. 대부분의 경우 벽들의 가동면은 평활했으며 사용중 "wet"하였고 침식은 가동면에서부터 내부로 점차적으로 진행함을 확인할 수 있었다. 이러한 사실은 고알루미나질 천경벽들의 용손성향<sup>(11)</sup>과 상당히 상반되는 점이다. 이들 천경벽들사이의 용손성향의 상이함은 벽들의 조직, 반응생성물, 침식기구등의 차이에서 그 원인을 찾을수 있을것 같다.

#### 3-2 화학적 변화

Table 5에서 볼 수 있는 마와같이 규석벽들의 사용중 철가피이진 산화물의 종류 및 그 양은 계강 작업조건에 따라 다소의 차이를 나타내고 있지만 일반적으로 산화철이 가장 주된 용제물결이었다. 산화철의 용제작용은 온도와 기체상의 산소압의 함수로 주어지며 A. Muan<sup>(12)</sup>의 FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계를 기본으로하여 계산한 벽들 No. 3의 가동면에서의 액상 생성량은 약 20.3%였다.

Table 4 Description of zones in used silica brick

No.	Furnace	Casts	Zones	Thickness (mm)	Macroscopic description
1	A	10	A (Hot face)	8	Black, slaggy, open structure
			B	31	Reddish brown, compact, brittle
			C	72	Light ochre, granular, somewhat friable
			D	219	Buff, structure and appearance same as unused brick
2	A	33	A(Hot face)	4	Black, very compact, brittle
			B	12	Reddish brown, compact
			C	15	Dark yellow, somewhat granular, firmly bonded, dense
			D	15	Yellowish ochre, granular, firmly bonded, dense
			E	16	Light ochre, firmly bonded, dense
			F	20	Light black, granular, friable
			G	30	Buff, apparently unaltered
3	B	38	A(Hot face)	45	Black, slaggy, very compact, brittle, with white aggregate
			B	3	Reddish brown, compact, brittle
			C	44	Light ochre, firmly bonded, dense
			D	18	Oliver green, firmly bonded, dense
			E	15	Dark reddish brown, coarse grains, somewhat friable
			F(Cold face)	73	Buff, structure like unused brick
4	C	95	A(Hot face)	15	Black, very compact, brittle
			B	14	Reddish brown, compact
			C	28	Yellowish ochre, granular, dense
			D	17	Light brown, coarsely granular, rather friable
			E(Cold face)	90	Buff, structure like unused brick
5	C	98	A(Hot face)	35	Black and slaggy with a few aggregate (3-5mm), major spall between zones A and B
			B	10	Dark brown, compact, coarse white aggregate
			C	25	Yellowish brown, somewhat granular, firmly bonded, dense
			D	5	Same as zone C
			E(Cold face)	100	Buff, coarsely granular, friable (may be crushed between fingers)

용손벽돌을 각 층별로 관찰하면 산화철이외에  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  또한 가동면에 첨가되어진 중요한 산화물이었으며 사용도중 스톨링이나 필링이 일어난 층은 이들 산화물을 상당량 포함하고 있었다. 98 회 사용한 벽돌 No.5의 A 층을 예로들면 0.17%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7.30%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  4.10%  $\text{CaF}_2$  3.21%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 로 미사용 벽돌의 0.86%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.80%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에 비해서 산화물의 증가가 현저하다. 규석벽돌과 이들 첨가되어진 산화물들의 평형상태도를 고찰해보면  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 제외한 산화철,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 는 평형하에서  $\text{SiO}_2$ 와 불혼화액상영역을 만들어 벽돌의 내화도를 저하시

키는 큰 역할을 하지 않는다. 특히  $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계에서  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 첨가는 액상온도를 급상승시켜 산화철의 용해역할을 저지시키는 효과를 증대시킨다.

아-크로 분위기는 산화철 분진을 포함하며 또한 고철의 2차 장일이나 함급철의 첨가, 산소 취입시 용강의 비등, 격렬한 노내반응으로 슬래그 성분 휘발 또는 용융상태로 벽돌의 표면에 흡수된다. 이리하여 다량의 산화철,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  뿐만 아니라  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgO}$  등도 벽돌의 표면에 흡수된다. 또한 제강 온도하에서 금속성분  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$  등의 증기압은 이들 산화물 생성의 또 다른 한 요소로 작용한다. 노내

Mineral analysis										
Quartz	Cristobalite	Tridymite	Calcium iron silicate	Chromite	Hedenbergite	Wollastonite	Magn-Rhodonite	Hercynite	Fayalite	
X	X	X	X		X	X		X		
X	X	X				X		X		
X	X	X				X		X		
X	X	X								
X	X	X	X		X	X	X	X	X	X
X	X	X	X		X	X	X	X	X	X
X	X	X	X		X	X		X		
X	X	X								
X	X	X								
X	X	X								
X	X	X								
X	X	X				X	X	X	X	X
X	X	X			X	X		X	X	X
X	X	X	X		X	X		X		
X	X	X	X							
X	X	X	X							
X	X	X								
X	X	X					X	X	X	X
X	X	X	X		X			X	X	X
X	X	X	X		X	X				
X	X	X	X		X	X				
X	X	X	X							
X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
X	X	X	X	X	X	X		X	X	
X	X	X	X							
X	X	X	X							

분위기로부터 물질의 흡수에 따른 격돌의 조성변화 이외에 벽돌내의 온도구배의 결과 용제성분의 극부적인 확산현상이 발견되었다. 이러한 현상은 특히 벽돌의 열적변화의 초기단계에서도 명백히 나타났다. 10회 사용후 제거되어진 벽돌 No. 1의 화학분석을 Fig. 8에 도시하였다. 벽돌속으로 CaO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 다소의 흡수가 있었지만 사용하지 않은 벽돌보다 가동면에서 이들 성분의 양이 작았다. 이것은 흡수되어진 CaO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 전량과 사용전 벽돌의 이들 성분층의 일부가 보다 낮은 온도층으로 이동했기 때문이다. 벽돌의 이와같은 온도구배에 따른 산화물들의 농도분포의 주된 원인은

1500°C 부근에서 고화되어지는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> 공정혼합물 즉 anorthite이라 생각된다. CaF<sub>2</sub>도 이와 비슷한 경향을 나타내었다. 그러나 Duke와 Lakin<sup>(7)</sup>의 경우에는는 상기 산화물들의 이러한 분포경향은 나타나지 않았다.

아-크로 질정벽돌의 가동면에서 약 10~20% SiO<sub>2</sub>의 손실이 있었으나 나머지 80~90%는 노내로부터 벽돌에 흡수된 산화물들이었다. 벽돌과 접촉하고 있는 물질의 일부는 벽돌에 흡수될 것이 아니라 SiO<sub>2</sub>가 용손되기전에 SiO<sub>2</sub>의 일부를 용해시켜 역상표면을 형성하였다고 생각된다. 이 맥실포면은 아주 맑았으며 열

Table 5 Chemical analyses of zones in used silica brick

No.	Furnace	Casts	Zones	Chemical analyses								
				SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	MgO
1	A	10	A	85.04	1.20	2.13	0.74	3.65		0.18	4.12	0.36
			B	91.43	1.24	3.41	0.21	1.62		tr	2.16	0.17
			C	93.12	1.17	2.35	0.20	1.61		tr	1.24	0.14
			D	94.38	0.68	1.26	0.09	1.61		tr	1.23	0.11
2	A	33	A	76.91	2.88	0.92	3.22	9.84	0.33	0.35	4.21	1.04
			B	80.44	2.93	1.30	1.21	7.72	0.13	0.09	5.49	1.03
			C	88.28	5.27	2.13	0.84	2.06	0.12	tr	1.20	0.09
			D-E	90.24	4.53	2.26	0.78	1.92	—	tr	1.17	tr
			F	91.56	3.04	1.82	0.53	1.84	—	tr	1.15	tr
			G	93.38	1.32	1.80	0.48	1.67	—	—	1.13	tr
3	B	38	A	78.80	2.86	tr	2.13	10.34	0.39	0.31	4.08	1.05
			B	79.60	2.90	0.90	0.85	7.31	0.21	tr	6.05	2.38
			C	87.63	6.40	1.88	0.74	1.74	0.04	tr	1.53	tr
			D	86.54	7.49	2.10	0.50	1.88	0.04	tr	1.47	tr
			E-F	92.93	1.94	1.98	0.43	1.91	0.04	tr	0.79	tr
4	C	95	A	81.74	0.88	0.07	2.77	10.62	0.32	0.32	4.21	tr
			B	85.46	1.42	1.22	0.73	7.00	0.43	0.13	4.60	tr
			C	88.72	0.32	1.25	0.29	2.02	3.41	tr	4.23	0.10
			D	91.43	0.50	1.66	0.28	1.80	0.05	tr	4.09	0.12
			E	92.17	0.48	1.66	0.25	1.62	tr	tr	4.08	0.10
5	C	98	A	85.20	1.86	0.40	2.02	8.64	0.32	0.32	1.88	
			B	86.89	1.66	0.42	0.85	7.31	0.43	0.13	2.83	
			C	91.46	1.02	1.12	0.28	2.13	3.41	tr	1.21	
			D	94.04	1.15	1.62	0.28	1.99	0.05	tr	1.04	
			E	94.09	1.20	1.63	0.42	1.69	tr	tr	1.11	

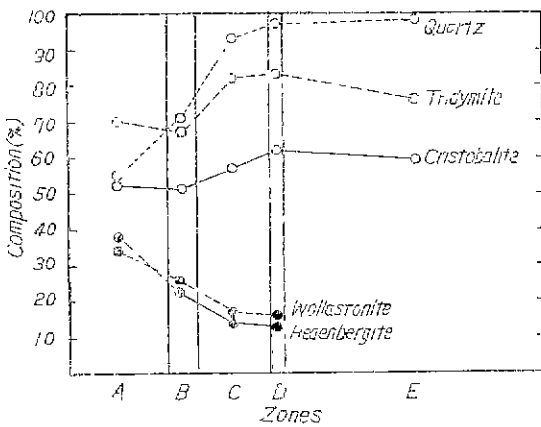


Fig. 7. Mineral composition of a silica brick after 98 casts in an arc-furnace roof.

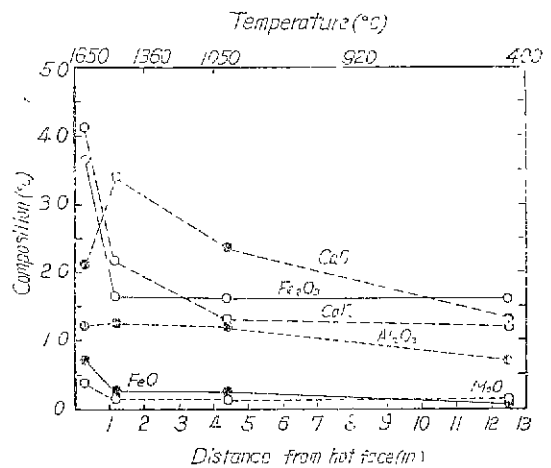


Fig. 8. Chemical component through a 13 in. silica brick after 10 casts in an arc-furnace roof.

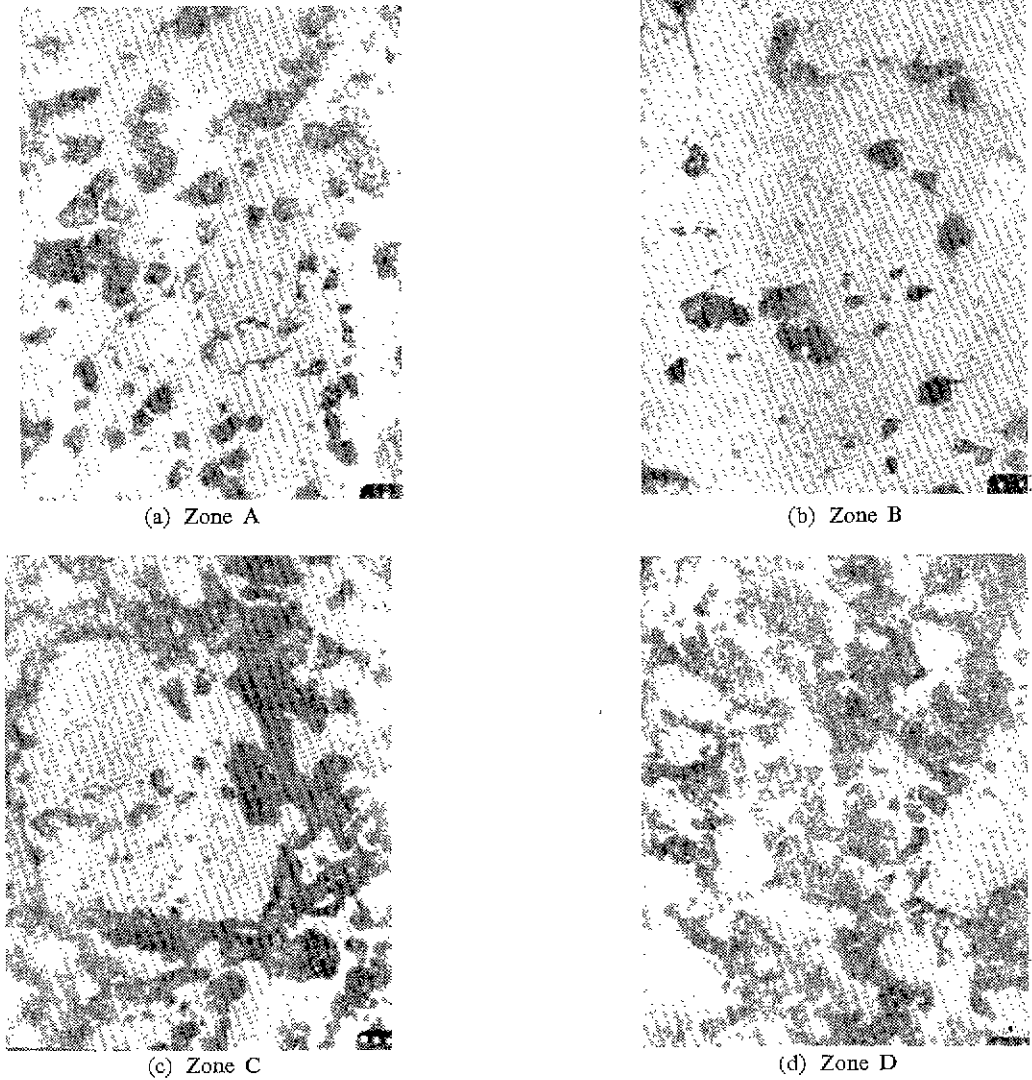


Fig. 9. Photomicrographs of a silica brick after 98 casts in an arc-furnace roof. (magnification, X50)

이나 스프링에 의한 손실과 비교하면 벽돌의 용손에 별 영향을 미치지 않는 것 같았다.

3-3 광물변화

용손벽돌에 존재하는 광물은 대체적으로 두가지로 분류할 수 있었다. 산화물은 대부분의  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 산화철을 포함하였다. 규산염광물은 일부분의  $\text{SiO}_2$ 와 산화철 그리고 대부분의  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ 를 포함하였다.

Table 4의 X-선회절분석 결과에서 알 수 있듯이 모든 시료에서  $\alpha$ -석영,  $\beta$ -트리디마이트,  $\alpha$ -크리스토타라이트결정을 동정할 수 있었다. calcium iron silicate는

벽돌 No. 1의 A층, No. 2의 A~C층, No. 3의 C, D층, No. 4의 B~D층, No. 5의 A~C층에 존재하였다. chromite는 벽돌 No. 5의 A, B층에 hedenbergite는 No. 1의 A층, No. 2의 A~C층, No. 3, 4의 B, C층, No. 5의 A~D층에 존재하였다. wollastonite는 벽돌 No. 1, 2, 3의 A~C층, No. 5의 A~D층에 존재하였다.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 는 벽돌 No. 2의 A, B층, No. 3, 4, 5의 A층에 존재하였다. rhodonite는 벽돌 No. 3의 A~D층에 존재하였다. hercynite는 벽돌 No. 1, 4, 5의 A, B층, No. 2의 A~D층, No. 3의 A~C층에 존재하였다. fayalite는 벽돌 No. 2, 3, 4, 5의 A, B층에 존재하였다.



전반적으로 가동면에서 다소의 유리상이 발견되어졌으며 fayalite 나 hedenbergite 로 보이는 얇은 막으로 둘러싸여진 쌍정의 트리디마이트를 발견할 수 있었으며 수지상의 크리스토파라이트를 배경으로 하고 있었다(Fig. 9(a)).

벽돌내의 온도구배는 공정(共晶)온도 영역의 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 농도 뿐만아니라 이들을 포함하는 광물의 생성량에도 영향을 준다고 생각한다. 벽돌에 생성된 광물의 상당수는 벽돌의 냉각시 생성되었다. 벽돌에 존재하는 규산염광물의 일부는 SiO<sub>2</sub> 결정립 사이의 용융 규산염으로부터 고화된 것이다. 그러므로 가동면에서 내부로 갈수록 CaO:SiO<sub>2</sub> 비가 증가됨에따라 액상의 조성도 변하게된다. 또한 과다한 산화철이 존재할때 CaO 의 증가는 보다 낮은 온도에서 액상을 만든다. 이러한 결과는 CaO-FeO-SiO<sub>2</sub> 계<sup>(13,14)</sup> 및 CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 계<sup>(15)</sup>로 부터 알 수 있다. 충분히 사용된 벽돌의 가동면층의 CaO는 Table 5에서 볼 수 있는 바와같이 황산화에너지가 보다 낮은 층으로 이동하기 때문에 액상은 상당량의 CaO를 손실한다. 모든 용손벽돌의 가동면의 대부분은 SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상들로 되어있다. 규산철-마그네사이트 고용체는 C 층까지 점차적으로 감소하다가 D 층에서 소멸되었다. FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 계에서 고찰하던 트리디마이트는 산화철을 고용한다. 만약 트리디마이트가 급냉되어진다면 고용체속에 산화철이 남을것이고 서냉된다면 SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 분리된 상으로 석출될 것이다. A 층은 후자에 속한다하겠다. 크리스토파라이트와 액상이 공존하는 평형에서의 결정상은 마그네사이트라기보다 FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 스피넬 고용체이다.

규산염광물의 생성을 주도하는 SiO<sub>2</sub>의 결정상은 용손벽돌의 반응층에따라 다르게 나타났다(Fig. 7). 즉, A 층에서는 β-석영과 트리디마이트가, B~D 층에서는 β-석영과 크리스토파라이트가, E 층에서는 크리스토파라이트와 트리디마이트가 반응을 좌우한다. 벽돌내의 온도분포와 SiO<sub>2</sub> 여러 결정상의 생성자유에너지<sup>(16)</sup>가 이같은 사실을 뒷받침해준다. Holmquist<sup>(17)</sup>는 트리디마이트의 안정역의 제거와 β-석영과 크리스토파라이트의 공존역의 온도를 1025±25°C 라고하였다. 가동면에서의 크리스토파라이트의 증가는 β-석영과 트리디마이트의 상전이에 기인하며 D 층에서의 크리스토파라이트의 미세한 증가는 β-석영이 크리스토파라이트로의 상전이 때문이다. 한편 가동면에서의 트리디마이트의 증가는 노내온도가 1470°C 이하로 떨어질때 크리스토파라이트의 전이 및 용융규산의 일부가 결정화하기 때문이라 생각된다.

3-4 물리적 변화

스플링이나 필링에 의한 주요 균열이 용손벽돌의 가동면에서 발생하였다. 또한 주요 균열 주위에 미세한 균열이 발생하였으며 이 부분은 특히 산화철 함량이 높았다. 온도구배에 따른 가열층이 완전히 형성되기전에 벽돌속에 균열이 발생하였다. No.1 벽돌의 C 층과 D 층 사이의 균열이 이것을 단적으로 말해준다. 이것은 이 위치에서의 균열이 장벽으로 작용하여 액체나 고체의 확산을 저해하기 때문이라 생각한다. 이와같은 결과로 미루어 규석벽돌의 아-크로 천정 사용시 여러 가열층의 형성은 균열 발달의 한 요인으로 작용한다고 볼 수 있겠다.

규산염광물은 최소한 A 층에서는 액상이며 이는 SiO<sub>2</sub> 결정의 성장을 촉진시키는 매개체로서 작용한다. 더구나 SiO<sub>2</sub> 입자들레의 액상막은 입자와 입자의 접촉을 막아 벽돌의 구조를 취약하게 만들며 과다한 천정 사용층 벽돌의 응력과 결합하여 균열 생성의 원인이 된다.

벽돌 No.5의 각 층에대한 기공 및 부피비중의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. B 층의 기공이 14.7%로 제일 작았고 D 층이 47.1%로 제일 컸다. 또한 부피비중은 B 층이 4.05로 제일 컸고 그 다음이 A, D, C 층의 순서로 나타났다.

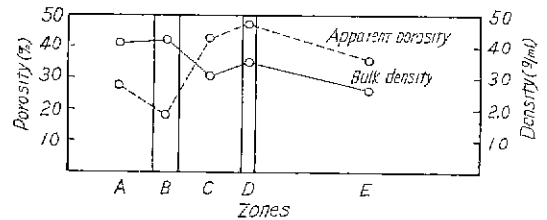


Fig. 10. Porosity and density of a silica brick after 98 casts in an arc-furnace roof.

4. 결 론

(1) 아-크로 천정에 사용된 규석벽돌은 광물 및 화학분석에 의해서 여러 변화층이 존재한다는 것이 확인되었다.

(2) 액상생성 산화물들이 가동면으로부터 내부로 이동함에 따라 여러 변화층이 생겼으며 이들은 주로 노 분위기로부터 공급된 산화철, 슬래그, 분진등의 물질이었다.

(3) 용손벽돌 성분중의 CaO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 내부확산이 뚜렷하였으며 이들은 SiO<sub>2</sub> 결정과 결합하여 저융점 규산염 액상을 만들어 SiO<sub>2</sub> 결정을 둘러싸는 프링반응이었다.

(4) 벽돌의 용손은 주로 가동면에서의 과다한 산화

철의 존재에 기인한다는 것과 여러 변화층 생성의 초기 단계에서는 스폴링으로 인한 균열이 발생한다는 것을 알게 되었다.

(5) 가동면에서의 다량의 트리디다이트의 생성은 노내 온도가 1470°C 이하로 급히 떨어질때 크리스트바라이트의 전이 및 용융규산의 일부가 결정화하기 때문이라고 추정된다.

(6) 규산염 광물의 생성에 참여하는 SiO<sub>2</sub>의 결정상은 응순벽들의 반응부위에 따라 다르다는 것이 확인되었다.

문 헌

1. E.F. Osborn and A. Muan, "ELECTRIC FURNACE STEELMAKING, Chapter 18 Physical Chemistry of Steelplant Refractories, 2nd Edition, vol. 2, p.215, Edited by C.E. Sims, AIME, New York, (1967)
2. L. Brewer and R.K. Edward, "The Stability of SiO Solid and Gas." *J. Phys. Chem.*, **58**, 351-358, (1954)
3. Brewer, J., and F.T. Greene. "Differential Thermal Analysis of the Si-SiO<sub>2</sub> System." *Phys. Chem. Solid*, **2**, 286-288, (1957)
4. Porter, R.F., W.A. Chupka, and M.G. Inghram, "Mass Spectrometric study of Gaseous Species in the Si-SiO, System." *J. Chem. Phys.*, **23**, 216-217, (1955)
5. Coughlin J.P., "Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy. XII. Heats and Free Energies of Formation of Inorganic Oxides." *U. S. Bur. Mines, Bull.*, No. 542, (1954)
6. Elliott, J.F., and M. Gleiser, "Thermochemistry for Steelmaking." vol. I, Addison-Wesely Publishing Co., Inc., Reading, Mass., (1960)

7. R. Duck and J.R. Lakin, "Refractories for arc furnace at Steel, Peech, and Tozer." *J. ISI*, **202**, 69-78, (1964)
8. M.P. Fedock. "Melting Practice and Refractories Performance in Basic Electric-arc furnace." *AI-ME Elec. Furn. Steel Conf. Proc.*, **10**, 197-205, (1952)
9. K. Koropicky, *Stahl Eisen*, **85**(7), 400, (1965), J.H. Chester, "REFRATORIES for iron-and steelmaking." p. 163, The Metals Society, London, (1974)
10. J. Mackenzie, "Low-Alumina Silica Bricks: V. Properties and Performance." *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **51**(2), 156, (1952)
11. J.R. Lakin, "Progress in refractories for Steelmaking." *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **64**(2), 115, (1965)
12. A. Muan, "Phase Equilibria in the System FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>." *Trans. AIME*, **203**, 965-976, (1955)
13. N.L. Bowen, J.F. Schairer and E. Pusnjak, "The System CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>." *Am. J. Sci.*, **26**, 193-284, (1933)
14. W.C. Allen and R.B. Snow, "The Orthosilicate-Iron Oxide Portion of the System CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>." *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**, 264-280, (1955)
15. B. Phillips and A. Muan, "Phase Equilibria in the System CaO-Iron Oxide-SiO<sub>2</sub> in Air." *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 413-423, (1959)
16. M.A. Mosesman and K.S. Pitzer, "Thermodynamic Properties of the Crystalline Forms of Silica." *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2348-2356, (1941)
17. S.B. Holmquist, "Conversion of Quartz to Tridymite." *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 82-86, (1961)