

## 전로용 MgO-C질 내화벽돌의 손상요인

김의훈 · 오영우 · 이철수\* · 김종성\*\* · 김종희\*\*\*

포항증합제철(주) 기술연구소

\*포항증합제철(주) 노재관리실

\*\*삼화화성(주) 기술연구소

\*\*\*한국과학기술원 재료공학과

(1985년 12월 2일 접수)

## Wear Mechanism of Carbon Bearing BOF Refractories

E. H. Kim, Y. W. Oh, C. S. Lee\*, J. S. Kim\*\* and C. H. Kim\*\*\*

Pohang Iron & Steel Co, Ltd. Technical Research Laboratory

\*Pohang Iron & Steel Co, Ltd. Refractories Office

\*\*Sam Hwa Chemical Co, Ltd. Technical Research Laboratory

\*\*\*KAIST Dept. of Materials Eng.

(Received 2 December, 1985)

### ABSTRACT

It was the first time the MgO-C brick was developed for the lining materials in the hot spots in electric arc furnace in 1972. MgO-C brick is high resistant to thermal and structural spalling. Furthermore, for the reason that carbon is hard to react with slag and MgO is high fireproof, MgO-C brick shows a high corrosion resistance to slag attack compared with conventional basic refractories. Owing to their excellent properties, the use of MgO-C refractories are being developed widely in the field of shaped refractories and even in that of monolithic refractories.

In this paper, the oxidation of carbon, the infiltration of slag into the brick texture and effects of additions were investigated.

The results obtained were as follows:

- 1) The use of fused MgO-clinker and high purity carbon as raw materials increased the corrosion resistance and hot modulus of rupture of MgO-C brick.
- 2) As the oxidation reaction of the carbon proceeded, the slag infiltrated into the brick texture. And then, the slag components reacted with the MgO grains and formed low melting point compounds particularly  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  and  $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$  that resulted in the wear of the brick.
- 3) It is recognized that Al, Si, B<sub>2</sub>C effects on the oxidation resistant properties of MgO-C brick by contributing to the decrease of permeability according to the formation of  $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  and the decrease of open pores relating to the formations of  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  at the decarbonized layer.

### 1. 서 론

Magnesia-Carbon 질 내화벽돌(이하 MgO-C 벽돌)은 최초 UHP Arc 전기로의 hot spot 용 노재로서 개발되

었다. 당초의 구성소재인 MgO 클링카와 흑연재료에 대해서 결합제는 원유등을 열분해 해서 얻은 수지상 핏치를 사용하여 제조하였다.

MgO-C 벽돌은 내식성 내스플팅성 등이 우수하여 Q-

BOP의 저부 티밍래들(Teeming Ladle)의 Slag line 부위, Tundish, Torpedo-Car 진공처리로, LD-천로등에 적용되고 있으며 castable 체, ramming 체, gunning 체 등의 부정형 내화물로서 사용 혹은 개발중에 있다.

MgO-C 벽들이 내스풀링성 내식성이 우수한것은 원인인 MgO의 큰 열팽창을 흑연의 높은 열전도율이 상쇄시켜 주므로써 내스풀링성이 개선되며<sup>1)</sup> MgO와 흑연의 고내화성과 슬래그 공격(slag attack)에 강한 큰 저항력이 내식성을 부여하기 때문이다.

그러나 MgO-C 벽들의 본질적인 결점은 원료인 흑연의 열간에서의 산화이다. 최근에는 흑연의 산화를 억제하는 목적으로 산소와의 친화력이 큰 Al, Si, Al-Si 합금, Mg 등의 금속과 SiC, B<sub>4</sub>C 등의 카바이드 철가체를 떡풀 세조때 소량 첨가하여 좋은 결과를 얻었다는 보고<sup>2)~8)</sup>와 MgO-C 벽들의 산화 환원반응에 관한 보고<sup>9)</sup>가 있다.

본 연구는 MgO-C 벽들의 제조 원료인 MgO 클링카와 흑연의 순도를 변화시켜 제조한 벽들의 특성과 금속첨가제를 소량 사용한 벽들의 내산화성 및 내식성을 조사한 결과이다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 사용원료

#### 2.1.1. MgO 클링카

시편제조에 사용한 원료 MgO 클링카는 일본 宇部化

Table 1 Chemical Compositions of the Tested MgO Clinkers.

Classification	Chemical Compo. (%)	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sintered	A	99.18	0.44	0.17	0.07	0.06	0.03
MgO	B	97.87	0.96	0.82	0.10	0.11	0.12
Olinker (SM)	C	95.42	1.49	2.60	0.12	0.10	0.24
	D	93.52	2.17	2.62	0.74	0.66	0.36
	E	88.92	5.02	3.01	1.24	1.02	0.51
Fused MgO Clinker (FM)		99.40	0.22	0.06	0.10	0.07	0.03
Natural MgO Clinker (NM)		96.83	1.75	0.58	0.29	0.18	0.01

학 및 국내 삼화화성의 해수 MgO 클링카였으며 이들 각각의 화학성분을 Table 1에 나타내었다.

Fig. 1은 이들 클링카의 현미경 사진이며 각 클링카는 periclase 입자가 보이고 입자의 크기도 비교할 수 있다. 사진중의 A는 소결시킨 클링카를 다시 전기용융시킨 전용품이며, B는 천연산, C는 소결해수 MgO 클링카이다. 각 클링카의 periclase 입경을 비교했을 때 전용 MgO 가 가장크고 소결 MgO 가 가장 작았다.

#### 2.1.2. 흑연

흑연의 원료는 순도에 따라 4종류를 선택 하였으며 원료중의 블춘들은 Table 2와 같다.

이들 블춘은 인상흑연이며 고정탄소의 량이 GA, 9

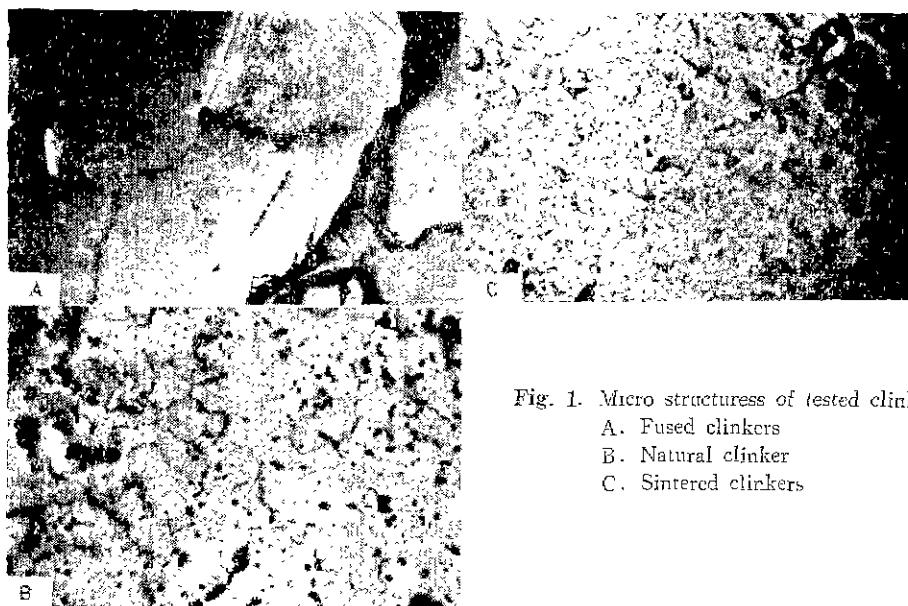


Fig. 1. Micro structures of tested clinkers  
A. Fused clinker  
B. Natural clinker  
C. Sintered clinker

Table 2. Purities of Tested Graphite.

	Fixed C	Ash	Volatile Materials
Graphite A GA	98.4%	0.7%	0.8%
Graphite B GB	95.3"	3.6"	1.1"
Graphite C GC	90.6"	7.9"	1.5"
Graphite D GD	87.5%	11.6"	1.9"

8.4%, GB. 95.3%, GC. 90.6%, GD. 85.7%로써 각각 구분하여 표기 하였다.

### 2.1.3. 결합재

MgO-C 벽돌용 결합재는 종류도 다양하고 이들의 종류와 량에 따라 각각 다른 특성이 나타나기 때문에 결합재의 사용에는 많은 검토가 필요하다.

일반적인 MgO-C 벽돌의 결합재는 tar-pitch 계이지 단 환경위생상의 문제로 인해서 최근에는 태진계로 전환되고 있다.

태진은 종류가 다양하고 용도도 광범위하기 때문에 MgO-C 벽돌 제조용으로서의 선정기준에<sup>10)</sup> 의해 폐돌 태진을 선택하였으며 첨가량은 10%이하로 하였다.

### 2.2. 시편의 제조

MgO-C 벽돌의 제조법은 제조공정에 따라 차이가 있으나 채움 공정은 염기성 벽돌의 일반적인 제조법과 거의<sup>11)</sup> 같으나 MgO 클링카는 입도가 1~m/m 56%, 0.297~24%, 0.074~20%, graphite는 입도가 0.297~100%에 첨가제 5%미만 혼합한 후 소지 충진율을 3.00~3.04로 하였으며 150°C에서 40시간 Backing 하여 1,450°C에서 소성하여 제조하였다.

또한 MgO-C 벽돌 제조때 벽돌의 내용성과 관련된 특성을 지매하는 요인으로는 주원료인 MgO 클링카와 흑연 그리고 첨가제의 입도 구성과 성형압력 등 중요한 것으로 알려져 있다.

도가니법 친식시험용 원료의 순도 및 시험의 용도에 따라 MgO 클링카와 흑연의 비를 적당히 조절하면서 Fig. 2와 같이 제조하였다.

시편의 크기를 ID20mm, OD40mm, IH25mm, OH 35mm로 제조하였다.

산회시험용 시편은 MgO 클링카를 소결 MgO 클링카(SMD)로 고정하고 흑연의 비를 순도에 따라 적당히 조절하면서 100ton friction press로 230×114×65mm가 되게 제조하였으며 시험의 용도에 따라 60×60×60mm 혹은 40×40×160mm로 가공하여 사용하였다. 또



Fig. 2. Specimens for crucible test at electric or gas furnace.

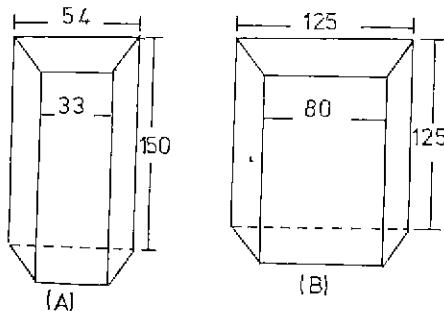


Fig. 3. Specimen size(mm) for (A) High Frequency Induction Furnace, (B) Rotary Corrosion Tester.

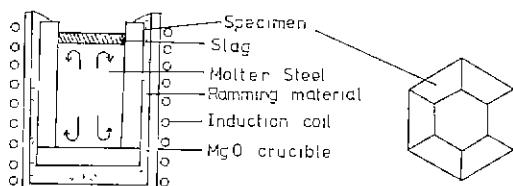


Fig. 4. Scheme of experimental apparatus.

는 고주파유도용대로 및 회전침식 시험기용 시편은 Fig. 3과 같이 가공하였다.

### 2.3. 침식시험

침식시험은 고주파유도용대로 전기로 회전침식시험로(日本戸田社製)의 3가지 방법으로 하였다.

고주파유도용해트에서는 Fig. 4와 같이 사용한 슬래(  $\text{SiO}_2$  21.25,  $\text{CaO}$  39.9,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13.7, T. Fe 109)은 전로에서의 중기(中期) 슬래를 조업중 채취한 것이고 시험온도 및 시간은 1,650°C, 2시간이었다.

전기로에서의 침식시험은 Fig. 2와 같은 시편에 슬

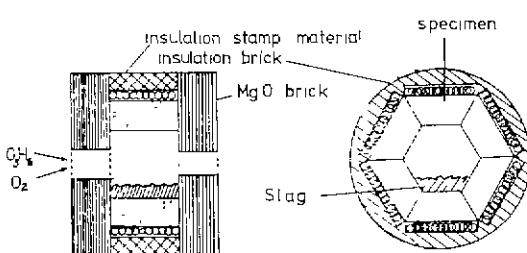


Fig. 5. Schematic diagrams of experimental apparatus.

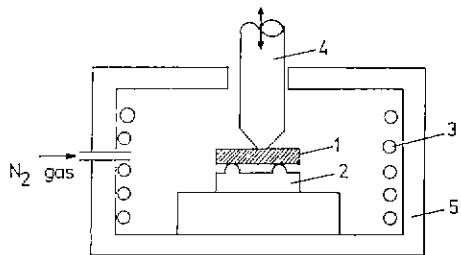


Fig. 6. The apparatus for measuring hot crushing strength at  $N_2$  atmosphere.

택 ( $SiO_2$  7,  $CaO$  56,  $Al_2O_3$  37,  $CaF_2$  14,) 또는 슬래그와 강(Killed 강)을 적당한 비로 혼합시켜 넣고 1,600 °C, 2시간 유지하는 등의 침식시험은 Fig. 5와 같이 회전로에 장치하여 슬래그를 가열용융시킨 후 이를 배제하고 다시 가열하는 방법으로 10회 계속하였으며 이때 가열—용융—비재의 1회 조작에 소요된 시간은 30분이었다.

#### 2.4. 열간깎임강도

열간깎임강도는 DIN51048에 준하여 온도별로 시험하였으며 흑연의 산화방지를 위하여 Fig. 6과 같이  $N_2$  가스를 통과 시켰다.

#### 2-5. 산화시험

$MgO-C$  벽돌중 흑연의 열간에서의 산화정도를 조사하기 위하여  $60 \times 60 \times 60$ mm로 가공한 시편을 전기로에서 600°C에 1,600°C까지 200°C간격으로 1시간 유지 다시 공기중에서 30분 냉각시키는 방법을 3회 반복하여 시편의 산화층 두께를 조사하므로서 상대적인 내산화 정도를 파악하였다. 이때의 산화율은  $\frac{W-W_1}{W}$

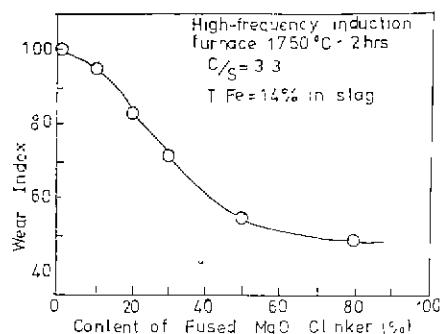


Fig. 7. Relation between wear index and contents of fused  $MgO$  clinker (FM) on sintered  $MgO$  clinker (SM)-20% carbon (GA) brick.

$\times 100$ 으로 계산하였다.

W : 최초 시험전의 시편무게

$W_1$  : 1시간 유지 30분 공냉을 3회 반복한 시편의 무게

그러나  $MgO-C$  벽돌의 산화시험법은 아직까지 규격화 되어 있지 않기 때문에 윗식 및 분실현에서의 산화시험방법은 차기에서 시험편들의 상대적인 비교를 위한 것이다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 침식시험

##### 3.1.1. 전용 $MgO$ 클링카의 영향

원료인  $MgO$  클링카(SM-C)와 20%(이하루계백분율)흑연(GA)의 벽돌 제조에 전용  $MgO$  클링카(F. M.)를 SM-C 벽돌의 용존지수(동일 재질에 대한 상호침식상태 비교치)의 변화를 조사하기 위하여 고주파유도용해로를 사용하여 실현한 결과가 Fig. 7이다.

SM-C를 FM으로 50%정도 바꾸어 사용하면 그 용존지수도 약 50%감소되는 경향이 있으며 50%이상 침가하면 50%첨가품과 비교하여 큰 효과가 없이 비슷한 용존지수를 나타내고 있으므로 FM50%이상의 첨가는 고려되어야 한다. 이 결과는 今飯田등의<sup>11)</sup> 용강과 슬래그이 공존하여 강욕부분(鋼浴部分)에서는 슬래그피복(coating)층의 소설이 빠르기 때문에 전용  $MgO$  립을 인정이 1~3mm로 매합하므로서 소모속도의 저감효과를 크게 할 수 있다는 연구결과와 잘 일치하고 있다.

##### 3.1.2. periclase 입경과 용존

원료  $MgO$  클링카의 periclase 입경과  $MgO-C$  벽돌의 용존 관계에 대하여 橫井<sup>11~12)</sup> 등은  $MgO-C$  벽돌의 손

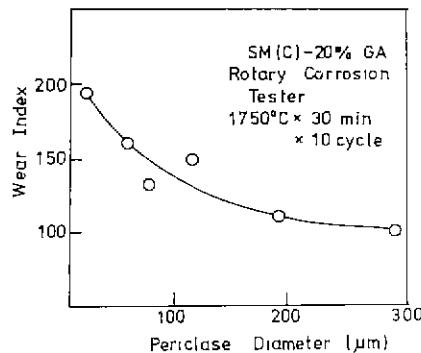


Fig. 8. Relationship between slag resistance and periclase diameter in MgO-20% carbon

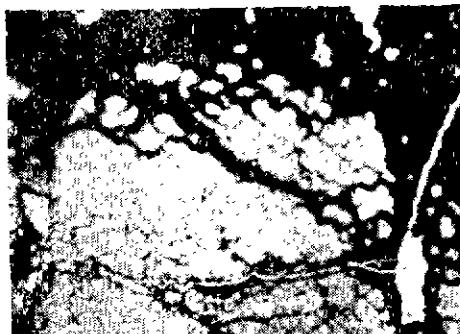


Fig. 9. Periclase particles of the MgO-C brick at working zone.

모는 periclase 입경에 크기 의존하며 용제(flux)의 영향은 오히려 적다고 하였다. 본 실험은 이의 증명을 위하여 기존의 원료인 SM과 NH으로 20%흑연(GA), 힘유벽돌을 제조하여 회전침식시험을 행하였다. 2.3절에서와 같은 방법으로 원료 MgO 클링카의 periclase 입경과 MgO-C 벽돌의 용존지수를 조사한 결과가 Fig. 8이다.

Fig. 8에서는 MgO 클링카의 순도를 고려하지 않았으나 MgO 클링카가 고순도이면 대부분의 클링카는 periclase의 입경이 크기 때문에 고순도의 MgO 클링카를 사용하면 용존지수도 저순도의 클링카에 비하여 적을 것이 실증결과로 예상될 수 있다. 또한 石井<sup>13)</sup> 등은 MgO-C 벽돌의 용존 현상이 슬랙조성의 친입에 의한 MgO 입의 파괴라고 한 것은 본 실험의 시험후 벽돌의 구조 관찰에서도 증명이 가능하였다. 가동면(Working Zone)부근의 현미경 사진을 Fig. 9에 나타내었다.

MgO 클링카 중의 periclase 입자는 입계에 있는 쟁용

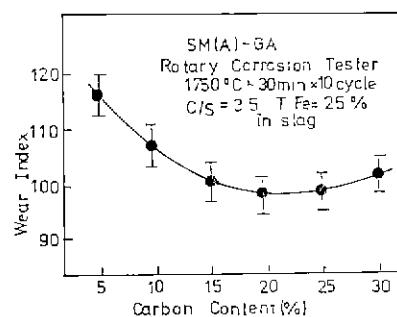


Fig. 10. Relationship between carbon content and wear index of MgO-C bricks.

물질( $\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계)이 용융되면서 periclase 입자는 슬랙 중으로 하나씩 떨어져 나가는 것이 보인다. 이때 periclase의 입경이 쿨수록 클링카가 벽돌 중에 잔류하는 시간이 길어질 것으로 예상되기 때문에 슬랙의 퇴복효과를 높여 벽돌의 수명을 연장시킬 수 있을 것이다.

### 3. 1. 3. 흑연의 함량과 용존

스겔 MgO 클링카(SM-C)에 흑연(GA)을 5, 10, 15, 20, 25, 30% 첨가시킨 시편으로 회전침식 시험기에서 C/S=3, T.Fe=25%인 슬랙으로 반응시험( $1,750^{\circ}\text{C} \times 30\text{min} \times 10\text{cycles}$ ) 한 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

실험결과 GA 함량이 20%일 때에 벽돌의 내식성이 가장 양호한 것으로 나타났으며 20%이상은 오히려 내식성이 감소함을 보여주고 있다. 그 이유는 치밀층 형성에 있어 흑연의 과다는 저해 요소가 되기 때문으로 보여진다. 그러나 渡邊眞<sup>14)</sup>은 슬랙 중의 T.Fe 량에 따른 내화물의 용손도 차이가 있다고 보고 하였으며 슬랙 중의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 량이 많을수록 MgO-C 벽돌의 용손이 증대하고 흑연 량이 많은 MgO-C 벽돌은 흑연 량이 적은 MgO-C 벽돌에 비교해서 슬랙 성분 중의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  영향을 받기 쉬우며 용손이 증대한다고 하였으나 본 실험에서는 인자 수를 줄이기 위하여 T.Fe를 25%로 고정 하였다.

### 3. 1. 4. 흑연의 순도와 용존

흑연의 순도는 흑연 중의 회분, 휘발분, 수분을 제외한 고정 탄소의 량으로 결정할 수 있는데 실험에 사용한 흑연의 순도는 GA(98.4%), GB(95.3%), GC(90.6%), GD(85.7%)이다. 이를 각각의 흑연을 20%로 하고 여기에 80%석의 소결 MgO 클링카(SM-C), 천연 MgO 클링카 전용 MgO 클링카를 혼합시켜 제조한 시편으로 고주파유도용해로에서 침식시험( $1,720^{\circ}\text{C} \times 2$

hrs)을 행한 결과가 Fig. 11이다.

森本<sup>15,16)</sup>등은 MgO-C 벽돌에서 흑연의 첨가량에 따라 용존지수가 다르며 흑연을 증가 시킬수록 내용성이 향상된다고 하였으나 고순도 흑연을 사용한 벽돌일수록 속도가 적고 이 경향은 고온에서 현저하다고 하였다. 본 실험결과에서도 고순도 흑연 일수록 용존율이 크게 나타나고 있으며 흑연의 고순도화가 필요한 것은 흑연중의 회분성분이 흑연과 MgO 입자와의 경면에서 저용접 화합물을 생성하여 MgO 입자를 슬랙으로 응출시키기 때문이다.

### 3.1.5. 사용후 시편의 미구조

침식시험 후 MgO-C 벽돌의 미구조를 조사한 결과가 Fig. 12이며 가동면 부근에 치밀층이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다.

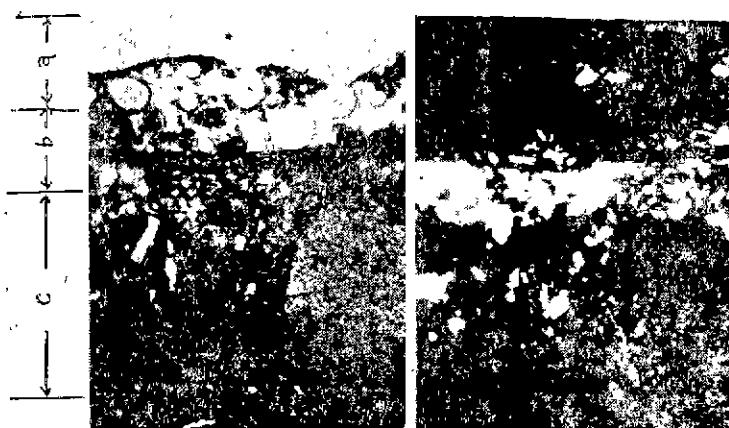


Fig. 12. Microstructure of hot face after slag test.  
a : slag layer b : decarbonized layer (dense layer)  
c : brick layer.

S.M. KM<sup>17)</sup>등은 이 치밀층의 형성이 벽돌내부에서의  $MgO + C \rightarrow Mg(g) + CO$  반응으로  $Mg(g)$ 가 가동면 부근으로 확산될 때 슬랙층의  $FeO$  환원반응인  $FeO + CO \rightarrow Mg + O + CO$  반응을 일으켜 치밀층이 형성된다고 하였다.

또한 이러한 반응은 MgO 입자와 입자를 연결시켜 주는다리(bridge)를 형성한다고 하였으며 본 실험에서도 Fig. 13과 같이 다리의 형성을 확인할 수 있었다.

이러한 치밀층은 벽돌내부에 용융슬랙의 침입을 막아 주기 때문에 슬랙의 침입으로 인한 벽들의 수명저하를 방지할 수 있으나 치밀층과 바치밀층간의 일응력의 차이로 인하여 부분적인 일구조적 스플링의 발생도 고려하여야야만 한다.

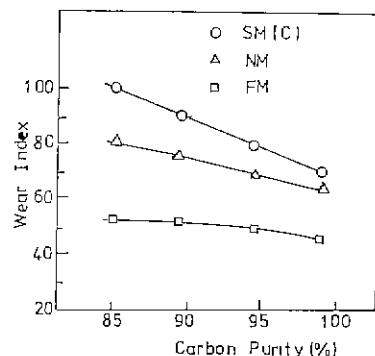


Fig. 11. Effect of carbon purity on wear index of varius MgO-C bricks at 1,720°C- 2hrs.

### 3.2. 열간주입강도(hot modulus of rupture)

2.4의 Fig. 6과 같은 축정장치로서 MgO 클링카 중의 불순성분인 CaO 와  $SiO_2$ 가 혼입되어 있는 량에 따라 열간( $1,400^{\circ}C$ )에서의 꺾임강도를 축정한 결과가 Fig. 14이다.

실험결과에 의하면 MgO 클링카중의 CaO는 약 2 %가 존재하는 것은 열간의 꺾임강도에 미치는 영향이 크지 않지만 2 %이상은 급격한 강도 저하를 가져온다.

$SiO_2$  드 2.5%이상이면 열간에서의 꺾임강도의 저하가 급격할을 알 수 있다. 이는 불순성분인 CaO,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $B_2O_3$  등이 열간에서 저용 물질을 생성하면서 페트릭스부의 결합력이 약해지기 때문이다. Fig.

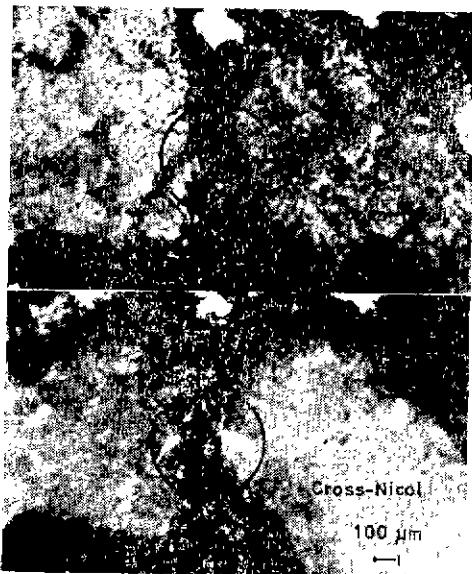


Fig. 13. Microstructure of specimen after slag test (bride formation).

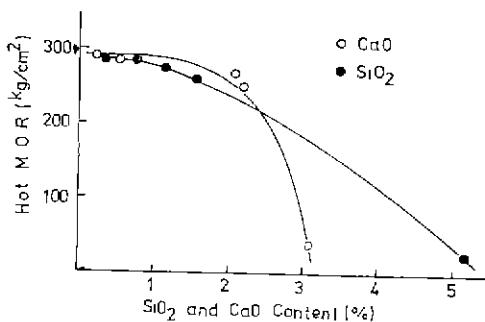
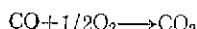
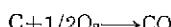
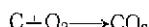


Fig. 14. Effect of CaO and SiO<sub>2</sub> content of MgO on hot M.O.R. at 1,400°C of the specimens.

15는 빙돌의 제조때 6 %의 Si를 첨가시킨 시편으로 온도별 열간격임강도를 측정한 결과이다.

1,000°C 까지는 열간격임강도가 저하되었으나 1,000°C부터 그 이상의 온도에서는 다시 강도가 증가하고 있음을 볼 수가 있다. 이는 공기 분위기 중에서 MgO-C 벽돌을 가열할 때 약 600~700°C 부근에서



C+CO<sub>2</sub>→2CO 등의 반응으로 CO 또는 CO<sub>2</sub>가 생성된다. 이때 벽돌틈에 첨가시킨 Si는 SiO<sub>2</sub>의 생성을 시작하면서 흑연의 산화를 방지할 수 있으며 이때

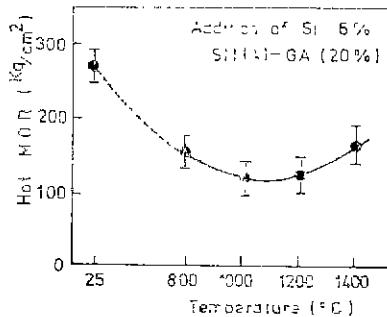


Fig. 15. Relationship between hot crushing strength and various temperature on MgO-C(GA-20%) - Si(6%) brick.

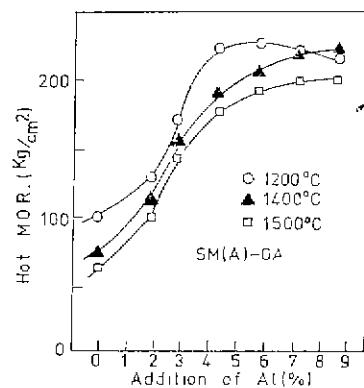


Fig. 16. Relation among hot crushing strength, temperature and addition of Al on MgO-20% carbon brick.

생성된 치밀질은 hat face에서 벽돌의 강도 증가에 기여하거나, 1,300°C 이상에서의 SiC 형성으로 강고한 SiC bond를 만들기 시작할 것으로 추측된다.

Al를 0~9 %첨가시킨 시편으로 1,200°C, 1,400°C, 1,500°C에서 열간격임강도를 특정한 결과가 Fig. 16이다. 1,200°C에서는 4 %이상의 Al첨가는 오히려 열간격임강도의 저하 효과가 있었으나 1,400°C에서는 증가되고 있다.

고온인 1,500°C에서는 Al의 첨가가 6 %인 것이 가장 적당한 것으로 나타났다. 그러나 Al를 단독으로 과량 첨가 시키면 고온에서 생성된 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>가 Al(OH)<sub>3</sub>로 수화되어 오히려 강도의 저하를 가져오기 때문에 渡邊 明<sup>2~18</sup>등은 Al 첨가와 함께 Si를 소량 첨가 시킴으로서 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>의 Al(OH)<sub>3</sub>화를 방지한다고 하였다.

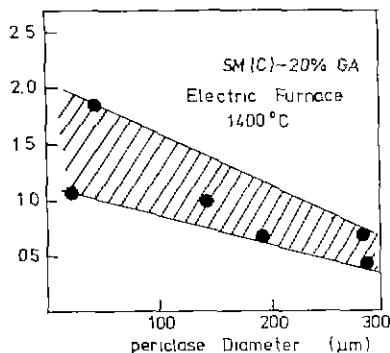


Fig. 17. Relationship between weight loss of MgO-20% carbon bricks and diameters of periclase.

### 3.3 산화시험(Oxidation Test)

2.5와 같은 방법으로 산화시험을 한 결과가 Fig. 17이다.

혹연 20% 함량의 시편에서는 periclase의 입경이 를 수록 1,400°C에서의 산화가 적음을 알 수 있으며 이는 periclase의 입경과 용존자수와의 관계(Fig. 8)를 연결시켜 볼 때 벽돌의 산화는 용존과 적접적인 관련성이 있음을 알 수 있다. 이 결과는 熊谷<sup>19</sup>들이 발표한 periclase 입경이 를 수록 중탕 감소가 적고 MgO를 링카 종의 SiO<sub>2</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 향이 적을수록 중탕감소가 적다는 내용과 일치하고 있다. 그러나 가동면 부근에서 혹연의 산화가 일어난 탈탄등에서는 Mg(g)의 재 산화에 의한 치밀층 형성의 이점이 있으나 MgO-C 벽돌에서는 혹연의 역할이 차지하는 비중이 크기 때문에 될수 있는한 혹연의 산화를 방지 해야만 한다. 渡邊明<sup>2,8,18</sup> 등은 혹연의 산화를 막기 위하여<sup>19</sup> 미량의 금속을 첨가 하므로서 혹연의 산화를 막지 할 수 있다고 하였다. 이때의 금속이라 함은 산소와 친화력이 큰 Al, Si, Al-Si 합금, Mg 등이며 SiC, B<sub>4</sub>C 등의 카바이드로 사용되고 있다는 것은 앞에서도 언급한 바 있다.

Fig. 18은 Al, Si, B<sub>4</sub>C를 시편 제조에 각각 6%씩 첨가시켜 제조한 시편으로 슬래시험후의 벽돌 내에서 금속첨가재가 원료물질과 반응으로 생성된 반응생성물을 확인한 X-Ray 분석 결과이다.

Al를 6% 첨가한 시편에서는 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>의 생성을 확인할 수 있었으며 Si를 6% 첨가한 시편에서는 SiC의 생성이 확인되었다. B<sub>4</sub>C를 6% 첨가한 시편에서는 가동면 부근의 B<sub>4</sub>C 주위에 Kotote(3MgO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이 확인 되었으며 이 결과는 永井<sup>20</sup>등의 결과와 일치한다.

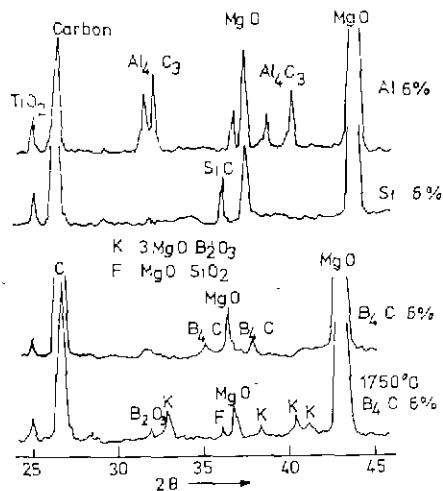


Fig. 18. The X-ray patterns of the MgO-20% C-6% additive bricks after slag test

특히 3MgO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 약 1,360°C에서 용융하여 점성이 큰 MgO-C 벽돌의 보호층을 형성하여 벽돌 내외부로 부터의 산소에 의한 혹연의 산화를 억제 시키며 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>도 577°C에서 용융하여 그레스층을 형성 3MgO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 효과를 가질 것이다.

## 4. 결 론

MgO-C 벽돌 제조용 원료의 종류 및 산화 방지재의 사용 유무에 대한 MgO-C 벽돌의 물성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1) 전용 MgO를 링카와 periclase 입경이 큰 클링카의 사용은 벽돌의 내식성 향상과 중탕감소를 억제시켜 주었다. 특히 원료중의 불순물 및 슬랙으로부터 침입한 Ca, Si, Fe 성분은 저융물질을 생성하면서 periclase 입자를 세분화시켜 슬랙 중으로 유출시킨다.

2) MgO 클링카종의 불순물인 CaO, SiO<sub>2</sub>는 그 성분량이 각각 2.5% 이상이면 열간결임강도를 저하 시키는 요인이 된다.

3) 혹연은 고순도 일수록 내식성이 향상되나 희분이 많으면 중탕 감소는 오히려 억제된다.

4) Al, SiC, B<sub>4</sub>C 등의 미량 첨가는 벽돌내에 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, 3MgO·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 생성하여 열간결임강도를 향상시킬 뿐만 아니라 혹연의 산화를 방지하여 벽돌의 내식성도 증가 시켜 준다.

### 인 용 문 헌

- 1) 渡邊明, 武内祥光, 耐火物 32(9) 1980 p. 486~
- 2) Akira Watanabe, H. Takahashi, T. Matsuki, M. Takahashi; The 1st Int. Refrac. conf., p. 125~
- 3) 熊谷正人, 内村良治, 江見俊彦: 鐵と鋼 '82-S997.
- 4) 永井春戰, 木船烈, 佐藤高芳: ibid., '83-S971.
- 5) 山口明郎: 耐火物 36(11) 1983 p. 617~
- 6) 永井春戰, 佐藤高芳, 井出秀夫: ibid., 34(5), 1982, p. 288~
- 7) 成瀬庸一, 藤本章一郎, 鎌田義行, 何部雅夫: ibid., 35(1), 1983 p. 12~
- 8) 渡邊明, 高橋宏邦, 松木俊幸, 國岡悟志, 中谷三男: ibid., 36(11) 1984, p. 24~
- 9) Akira Yamaguchi; TAIKABUTSU OVERSEAS, Vol. 4, No. 1, 1984 p. 32~
- 10) 浜木不二夫, 南淵義和, 奥澤和弘: 耐火物 34(6) 1  
982 p. 341~
- 11) 今飯田泰夫, 中田謙司, 針田彬忠志: 鐵と鋼 '83~ S972.
- 12) 横井試, 小笠原一紀, 大石泉, 永井潤, 熊谷正人, 内村良治: ibid., '83-S970.
- 13) 石井宏昌, 土屋一郎, 田中征二郎, 川上辰男, 門田如弘: ibid., '83-S223.
- 14) 渡邊明, 高橋宏邦, 佐伯剛二, 難波茂雄, 西川泰男, 耐火物, 34(6) 1982 p. 339~
- 15) 森本忠志, 針田彬, 今飯田泰夫, 川上辰男, 田中征二郎, 石井宏男: ibid., 35(2) 1982, p. 70~
- 16) 森木忠志, 針田彬, 今飯田泰夫, 内村良治, 熊谷正人: ibid., 34(6) 1982, p. 336.
- 17) S. M. KIM, P. S. Nicholson and W. K. Lu; *Cera., Bull.*, 57(7) 1978, p. 649~
- 18) 松本俊幸・公開特許公報 (A) 昭55-107749.
- 19) 熊谷正人, 内村良治, 新谷宏降: 鐵と鋼 '83-S222.