

아-크로 천정용 고알루미나질 벽돌의 용손기구에 관한 연구

허 삼 덕·오 기 동

부산대학교 무기재료공학과

(1986년 2월 12일 접수)

Studies on Wear Mechanism of High Alumina Brick for Arc-furnace Roof

Sam-Duh Huh and Ki-Dong Oh

Dept. of Inorganic Materials Eng., Pusan National University

(Received 12 Feb., 1986)

ABSTRACT

In various physical and chemical cause of damage of refractories for steel making, the clarification of the wear mechanism of brick is situated on important factor.

In the present paper, the wear mechanism of high alumina brick for the arc-furnace roof were investigated by means of XRD, EPMA, SEM and microscopy.

The results obtained were summarized as follows:

- (1) The altered layers which exist in high alumina brick used for arc-furnace roof were verified by mineral, chemical analysis and EPMA.
- (2) The diffusion of materials combined with slag, dust and iron oxide from furnace atmosphere in high basic process, from hot face to interior, was verified.
- (3) Activation energy for the synthesized slag permeated into the unused brick texture was 47-51 Kcal per mole.

1. 서 론

아-크로 천정은 "dome 모양이며 outer ring (집진구) delta 부분, 전극구멍, 집진구등 4부분으로 나뉘어진다. 정련기술의 향상과 더불어 조업방식이 HP (High Power)에서 UHP (Ultra High Power), 과량의 산소취입등으로 인하여 가마내의 내화물은 물론 천정내화물도 가혹한 조건아래 사용되고 있다.

천정내화물로서는 규석벽돌, 고알루미나벽돌 및 마그-크롬벽돌이 사용되고 있지만 이들중 가장 보편적으로 널리 사용되고 있는 것이 고알루미나 벽돌이다.

철강정련 기술이 산성법에서 염기성법으로 전환하면서 고염기도를 유지하기 위하여 다량의 CaO 투입 및 철산화에 의한 FeO (Fe₂O₃) 등, 기타 산화물

이 알루미나 벽돌에 흡착되어 저융점물질을 형성하여 천정벽돌을 용손시킨다.

Lakin, Chester, Spencer 및 Muan의 보고에²⁻⁵⁾ 의하면 전기로 천정용 고알루미나 벽돌은 비산되는 철산화물 및 CaO와 Al₂O₃가 반응하여 hercynite (FeO·Al₂O₃), calcium hexa aluminate (CaO·6 Al₂O₃), anorthite (CaO·Al₂O₃·2 SiO₂)를 형성하여 용손된다고 하였다. 또한 아-크로 천정은 스포링에 의하여 박리된다는 보고도⁶⁻⁸⁾ 있다. 이와같이 아-크로 천정 벽돌의 용손은 가마의 크기, sill level과 천정 dome과의 거리, 벽돌의 품질, 조업조건등 많은 인자를 포함하고 있다.

따라서 본 연구에서는 서독산 보옥사이트질 고알루미나 벽돌 (Al₂O₃ 78%)을 사용하고 있는 K특수강 (주)의 15톤 아-크로 2기 및 30톤 아-크로 1기

의 천정으로 부터 용손벽돌 시료를 채취하고 용손 기구를 규명하기 위하여 화학적, 광물학적 변화를 검토하였으며 사용하지 않은 벽돌에 대하여 도가니 침식법¹⁾을 이용하여 활성화 에너지를 구하였다.

생성된 슬래그는 CaO/SiO₂ 비가 1.5~3.0의 비교적 높은 염기도를 갖는 CaO-MgO-SiO₂계였다. 보통강, 저합금강, 스테인레스강의 조업시 발생하는 분진은 다같이 산화철, CaO, SiO₂, MnO 및 Cr₂O₃

2. 실험 및 방법

2.1 시편채취

화학적 광물학적 변화를 조사하기 위하여 3개의 각기 다른 가마의 천정에서 용손이 심하게 일어나는 Delta부분, 전극구멍, 집진구 주위에서 각각 3개의 용손 시료를 채취하였다.

2.2 내화벽돌의 화학조성 및 물리적특성

본 연구에서 사용된 내화벽돌의 화학조성 및 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다. 광물조성은 α-Al₂O₃와 약간의 mullite로 구성되어 있었다.

2.3 제강작업조건

제강작업은 일반강, 저합금강, 스테인레스강이 주강종이었으며 스테인레스강은 VOD (vacuum oxygen decarburization), 또한 탄소강 내지 저합금강의 특수정련을 위하여 VD (vacuum degassing) 작업을 행하고 있다. 이들 평균조업시간은 약 3시간 정도이다. 이에 따른 천정벽돌의 사용조건을 Table 2에 요약하였다.

Table 1. Chemical Composition and Physical Properties of High Alumina Brick.

Chemical composition (%)		
SiO ₂		17.10
TiO ₂		1.12
Al ₂ O ₃		78.15
Fe ₂ O ₃		1.5
Cr ₂ O ₃		0.07
CaO		0.56
MgO		0.15
MnO		0.14
K ₂ O		1.28
Refractoriness (SK)		38
Apparent porosity (%)		21.0
Water absorption (%)		7.1
Bulk density (g/cm ³)		2.76
Cold crushing strength (kg/cm ²)		453
Refractoriness under load (2kg/cm ² , T ₂ °C)		1530
Thermal expansion at 1000°C		0.93

Table 2. Service Condition of High Alumina Roof Brick.

Steel grade			Carbon, low alloy, SUS steels								
Melting time			About 3 hrs								
			SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Fe	CaF ₂
Slag composition (%)	Carbon steel	Melt down	15.21	42.79	9.36	-	-	-	-	25.38	Tr
		Initial reduction	17.66	52.35	20.79	-	-	-	-	3.86	Tr
		Final reduction	18.45	36.62	33.36	-	-	-	-	4.84	Tr
	Low alloy steel	Melt down	17.67	31.85	5.57	2.73	3.62	21.97	14.93	-	Tr
		Initial reduction	14.46	25.39	9.60	12.05	2.81	18.21	15.43	-	Tr
		Final reduction	28.01	41.62	11.22	12.67	0.97	3.01	2.25	-	Tr
	SUS steel	Melt down	24.62	40.05	18.60	6.47	5.47	2.79	1.80	-	Tr
		Initial reduction	24.32	17.68	17.00	6.10	5.4	20.14	19.35	-	Tr
		Final reduction	21.25	36.59	13.78	17.25	4.8	2.34	3.9	-	Tr
Fume composition (%)	Carbon steel		8.70	7.55	6.38	3.06	5.22	2.31	65.45	0.83	Tr
	Low alloy steel		8.12	12.14	6.56	3.60	4.87	3.07	59.32	1.49	Tr
	SUS steel		8.52	12.44	5.94	2.75	7.79	9.52	52.86	0.32	Tr

등을 함유하였다.

2.4 화학분석

사용전 및 사용후의 벽돌의 구역별 조성을 조사하기 위하여 KS L 3120에 의거 화학분석을 행하였다.

2.5 X-선 회절분석

X-선 회절시험은 가동면(hot face)으로부터 광물조성을 조사하기 위하여 각 부위의 시료를 분말로 만든후 $\text{CuK}\alpha$ 선으로 회절분석하였다.

2.6 반사현미경 관찰

내화벽돌의 조직상태 및 산화물의 침식상태를 관찰하기 위하여 반사현미경을 사용하였다.

2.7 SEM 관찰

시편의 표면을 금으로 증착한 후 가동면으로부터 구역별 조직상태를 관찰하였다. 사용한 장치는 A-KASHI사의 ISI-DS 130 형이다.

2.8 EMPA 조사

내화벽돌에 침투된 산화물의 농도구배를 조사하기 위하여 AKASHI사 장치로 EMPA 분석을 하였다. 연마표면을 금으로 증착한 후 내화벽돌의 가동면에서 벽돌내부의 방향으로 $40\mu\text{m}/\text{min}$ 의 속도로 주사하면서 Fe, Ca, Al, Si, K, Ti 및 Mg 성분을 측정하였다.

2.9 침식시험

사용전 벽돌의 활성화 에너지를 알아보기 위하여

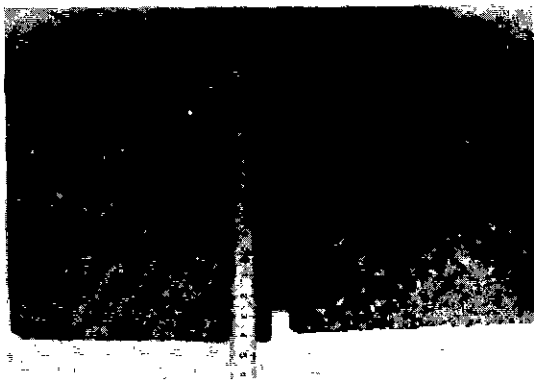


Fig. 1. Section through a 78 percent alumina brick 150 heats in an electric furnace roof. Note disruptive crack behind hot face.

침식시험방법¹⁾은 JIS R 2214의 도가니방법에 의한 슬래그 침식시험방법을 따랐다. 이것은 시료의 내화물에서 $70\times 70\times 65\text{mm}$ 의 시편을 절취하고 그 $70\times 70\text{mm}$ 의 면에서 직경 30mm, 깊이 35mm의 구멍을 뚫어서 시편으로 하였다.

슬래그 조성은 조업환경을 고려하여 일반강, 저합금강, 스테인레스강의 용락말 슬래그를 1:1:1로 혼합하여 25g씩 도가니에 넣었는데 그 조성은 Table 2와 같다. 활성화 에너지를 구하기 위하여 가열온도를 1450°C , 1500°C , 1550°C 및 1600°C 4 단계로 설정하고 각 온도에서의 유지시간은 30분, 60분, 90분, 120분으로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 용손벽돌의 외관

사용한 벽돌의 길이 방향의 절단면은 가동면에 따라 2~3색층으로 구별되어졌다. Fig. 1에 길이방향의 절단면을 나타내었다. 주요균열은 제 2층내지 제 3층에서 일어났다. 가동면이 침식된 부분은 매우 딱딱한 반면 가동면으로부터 30mm떨어진 변색부분은 강도가 약하였다. 이 부분에서 대채로 균열이 발생하였다. 이는 각층의 화학적 변화에 의하여 생긴 변질층에 응력이 작용하여 균열이 유발되는 것 같다.

150회 사용한 천정벽돌의 부위별 손모율은 전국 주위의 hot-spot 및 집진구 주위가 53%로 가장 높았고, 천정중간부위가 35%, 철피주위가 20%로 제일 낮았다. 침식은 가동면에서부터 내부로 점차적으로 진행됨을 확인할 수 있었다.

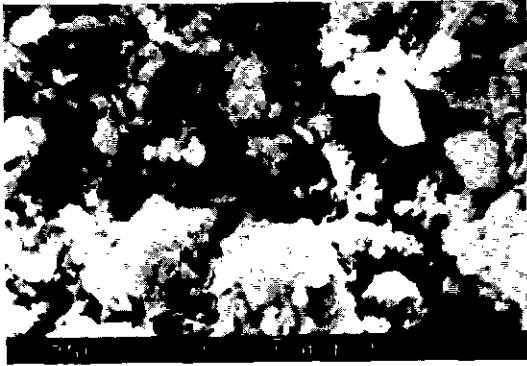
Fig. 2에 사용전 및 사용한 벽돌의 가동면으로부터 4mm, 14mm, 18.4mm, 90mm 부위에서 촬영한 SEM 사진을 나타내었다.

3.2 화학적 변화

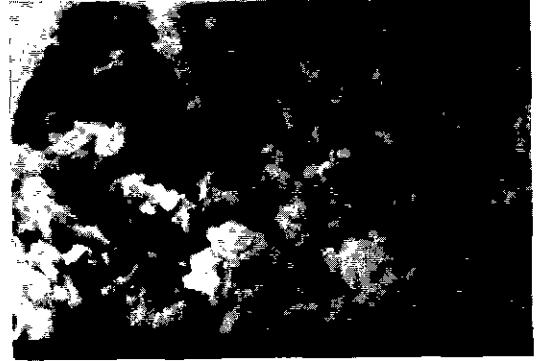
Table 3에서와 같이 고알루미나 벽돌에 부착된 산화물의 종류 및 그 양은 제강조업 조건에 따라 다소 차이를 나타내고 있다.

Fig. 3에서 보는 바와같이 용손벽돌을 각 층별로 관찰하면 산화철, CaO외에 Cr_2O_3 , MnO , SiO_2 , TiO_2 및 K_2O 등이 산화물층을 이루고 있다.

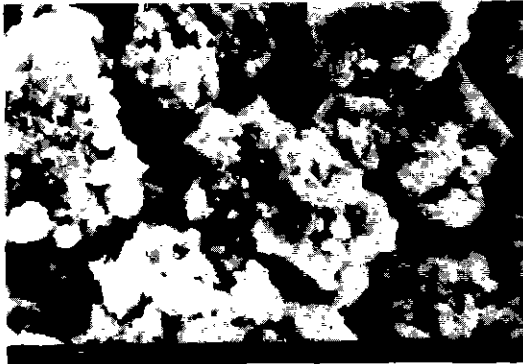
A로에서 사용한 No. 1의 제 1층을 예로 들면 20.34% Al_2O_3 , 9.82% SiO_2 , 55.21% Fe_2O_3 ,



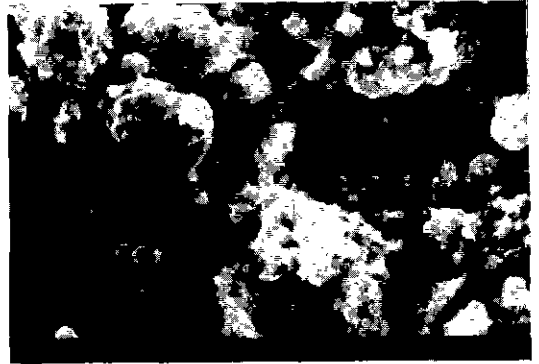
(A)



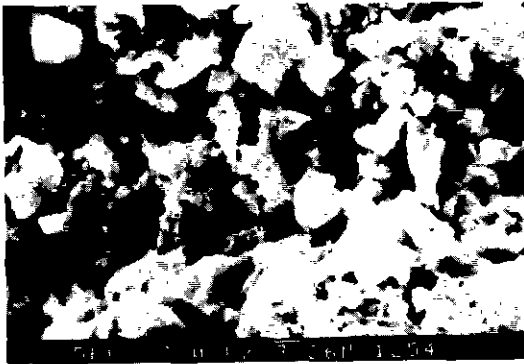
(D)



(B)



(E)



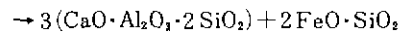
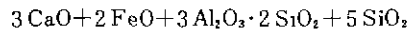
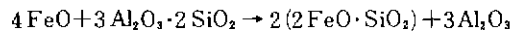
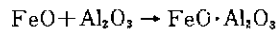
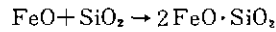
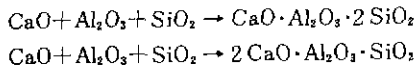
(C)

Fig. 2. SEM of a 78 percent alumina brick from arc-furnace roof.

(A) : unused brick
(B), (C), (D), (E) : used brick

Distance from hot face (mm),
(B) : 4 (C) : 14 (D) : 18.4 (E) : 90

4.99% Cr₂O₃, 5.43% CaO, 0.73% MgO, 2.45% MnO, 0.68% TiO₂로 미사용 벽돌의 1.5% Fe₂O₃, 0.07% Cr₂O₃, 0.56% CaO 및 0.14% MnO에 비해서 산화물의 증가가 현저하다. 이들 산화물중 CaO 및 FeO(Fe₂O₃)는 고알루미나벽돌의 용손의 주요한 요인이 되고 있으며 용손과정의 반응은 다음과 같이 유추된다.



위식에서 CaO는 Al₂O₃ 및 SiO₂와 반응하여 anorthite와 gehlenite를 생성시킨다. FeO와 Al₂O₃의 반응에서는 hercynite, FeO는 Al₂O₃ 및 SiO₂와 반응하여 fayalite를 생성시키며 CaO 및 FeO는 mu-

Table 3. Chemical Analysis of Zones in Used Alumina Brick.

No.	Furnace	Heats	Distance behind hot face (mm)	Chemical composition								
				Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	TiO ₂
1	A	150	0 - 8	20.34	9.82	55.21	4.99	5.43	0.73	2.45	-	0.68
			8 - 16	54.31	13.38	26.22	0.43	2.94	0.28	1.12	-	0.86
			16 - 39	75.38	16.34	4.32	0.09	1.12	0.18	0.19	1.12	1.31
			39 - 64	77.12	17.10	1.8	0.07	0.64	0.21	0.16	1.43	1.32
			64 - 104	78.42	16.55	1.6	0.08	0.48	0.59	0.15	1.43	1.34
2	A	162	0 - 17	41.78	12.79	36.31	2.42	4.53	0.30	1.05	-	0.63
			17 - 27	73.88	15.48	6.57	0.15	1.85	0.17	0.03	0.89	0.85
			27 - 38	77.38	17.08	1.82	0.16	0.46	0.21	0.04	1.15	1.12
3	B	130	0 - 15	43.64	11.49	38.15	0.67	3.89	0.49	0.80	-	0.77
			15 - 36	74.03	16.45	5.57	0.16	1.45	0.18	0.17	0.75	1.02
			36 - 55	77.41	17.45	1.65	0.05	0.56	0.17	0.06	1.12	1.05
4	C	145	0 - 14	40.03	12.37	35.36	5.61	4.75	0.37	0.69	-	0.63
			14 - 29	72.29	17.98	4.87	0.45	1.65	0.19	0.16	0.92	1.40
			29 - 59	75.91	19.26	1.52	0.14	0.31	0.14	0.09	1.13	1.41

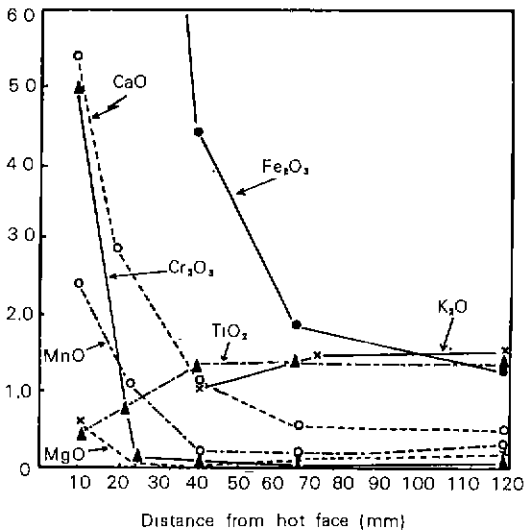


Fig. 3. Chemical component of a 78 percent alumina brick after 150 heats in arc-furnace roof.

llite와 반응하여 gehlenite 및 fayalite를 생성시킨다. 이들 생성물의 용점은 anorthite가 1550°C, gehlenite가 1590°C, hercynite가 1450°C, fayalite가 1210°C인 저융점이므로 모두 용제물질로 작용하고 있다.

고알루미나벽돌에 FeO가 흡수되어 저융점을 형성하기 쉬운 이유중의 하나가 Johnson과 Joseph¹⁰⁾은 Fe₂O₃가 mullite에 고용되기 때문이라 하였으며 이는 Fe⁺³이온과 Al⁺³이온의 크기와 하전이 유사하기 때문에 치환이 쉽게 일어난다¹¹⁻¹³⁾고 하였다.

아-크로 분위기는 제강작업동안 산소 취입시 많은 산화철 분진을 발생케하며 또한 고철의 2차~3차 장입이나 합금철의 첨가, 산소 취입시 용강의 비등, 격렬한 반응으로 슬래그가 비산되어 벽돌표면에 흡착된다.

내화벽돌은 흡착된 슬래그 성분이 내화벽돌 표면의 경계를 침투하여 확산 용해하여 침식이 일어난다고 한다¹⁴⁾. 천정벽돌도 마찬가지로 산화철, CaO, Al₂O₃ 및 SiO₂로 형성된 슬래그에 의해 벽돌표면의 침식이 현저하였다.

Table 3에서 No. 1 시료의 경우 벽돌의 뒷면에서부터 가동면으로 갈수록 Al₂O₃ 함량이 78.4%에서 20.3%로 현저하게 감소하였고, 벽돌에 흡착된 산화물의 함량은 증가하였다. 벽돌내의 온도구배에 의한 용제성분의 극부적인 확산이 확인되었다.

각기 다른 3개의 가마에서 취한 4종의 벽돌시료의 분석으로부터 Fe₂O₃ 및 CaO는 가동면 부근에 현저하게 존재함을 알 수 있다. 이 CaO와 철산화물은 천정용 고알루미나벽돌내부에 침투하며 그 침투깊이는 기공율과 온도에 상관된다.

Table 4. Constitution of Used Alumina Bricks by X-ray Diffractions.

No.	Furnace	Heats	Distance behind hot face (mm)	Phases observed by x-ray examinations								
				α -Al ₂ O ₃	Spinel	CAS2	A3S2	C2A6	F2S	FeO, TiO ₂	CA6	Other phases
1	A	150	0-8	m	F'A: m F'F: m	VI	m	-	m	m	m	Cr ₂ O ₃ : m K ₂ O, Al ₂ O ₃ AS: S
			8-16	VI	F'A: VI	l	m-l	-	-	m	m	
			16-39	VI	MA: S	S-m	m	-	-	S	S-m	
			39-64	VI	MA: S	S-m	S-m	-	-	S	S-m	
			64-104	VI	MA: S	S-m	m	-	-	S	S-m	
2	A	162	0-17	ml	F'A: m-l F'F: m-l	VI	m	m	m	m	m	C2F: m, Cr ₂ O ₃ m AS: S
			17-27	VI	F'A: S F'F: m	S-m	S-m	S	-	Tr	S	
			27-38	VI	-	S-m	S-m	S	-	S	S	
3	B	130	0-15	l	FA: m-l MA: m-l	l	m	m-l	m	m	m-l	C2F: m-l C2F: S K ₂ O,
			15-36	VI	MA: VS	S-m	m	Tr	-	S-m	S-m	
			36-55	VI	-	-	S	S-m	-	VS	VS	
4	C	145	0-14	l	F'A: m F'F: S-m	m	m	m	m	Tr	m	CF: m CF: S-m
			14-29	VI	F'A: S	l	m	-	Sm	Tr	Tr	
			29-59	VI	-	Sm	Sm	-	-	-	-	

Note

F': FeO, F: Fe₂O₃

Trace (tr) up to 5 % medium (m) 40-60
 Very small (vs) 5-10 medium large (m-l) 60-75
 Small (s) 10-20 large (l) 75-90
 Small medium (s-m) 20-40 very large (vl) over 90

Johanson, Joseph 및 Taylor^{10, 15)}에 의하면 열기 성로에 투입된 철산화물 및 칼슘산화물은 고알루미나 벽돌중의 SiO₂나 Al₂O₃와 반응하여 고알루미나 벽돌의 mullite 화를 저해한다고 보고하였다.

3.3 광물학적 변화

Greaves와 Lakm²⁾은 알루미나 벽돌에 CaO 및 Fe₂O₃를 첨가하여 광물변화를 조사하였다. 이 보고에 의하면 CaO 함량이 6%에 달하면 CaO·6Al₂O₃가 생성되며 α -Al₂O₃, anorthite, CaO·6Al₂O₃ 및 극소량의 mullite가 존재한다고 하였다.

산화철 및 CaO 첨가의 효과에 대해서는 FeO의 경우 CaO-FeO-Al₂O₃-SiO₂상태도에서 FeO는 Al₂O₃ 성분과 반응하여 hercynite (FeO·Al₂O₃)를 형

성한다는 것을 알 수 있다. 여기에 CaO의 첨가를 고려하면 hercynite에 CaO상이 추가되어 CaO-Al₂O₃-FeO계로 된다. 더 많은량의 FeO와 CaO가 첨가되면 생성되는 상은 FeO/CaO비에 좌우되나 비가 높다면 fayalite와 hercynite가 생성되고 비가 낮다면 CaO·2Al₂O₃와 CaO·Al₂O₃가 생성되며 이외에 안정된 상으로 FeO·SiO₂와 2CaO·Al₂O₃·SiO₂가 존재할 것이다.

아-크로 천정에서 채취한 용손 벽돌에 대하여 X-선회절 분석한 결과를 Table 4 및 Fig. 4에 나타내었다. 가동면으로부터 FeO·Al₂O₃, CaO·Al₂O₃·2SiO₂, CaO·Al₂O₃, 2FeO·SiO₂, FeO·TiO₂, α -Al₂O₃ 및 3Al₂O₃·2SiO₂ 등이 차례로 형성되었다. 이

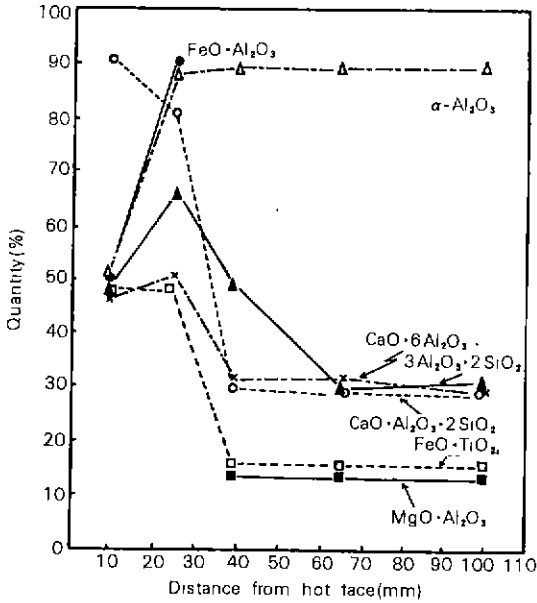


Fig. 4. Mineral composition of a 78 percent alumina brick after 150 heats in an arc-furnace roof.

것은 가동면 부위에 CaO, FeO 산화물이 집중적으로 형성된다는 Nagayama¹⁾의 보고와 일치하고 있다. Table 4의 No. 1의 A로의 경우 가동면으로 부터 0~8mm 사이에는 hercynite (FeO·Al₂O₃), magnetite 등의 스피넬 화합물, CaO계인 anorthite, Calcium hexa aluminate, illmenite (FeO·TiO₂), mullite 및 α-Al₂O₃ 등이 형성되었다. 가동면으로 부터 30mm 이후는 hercynite의 X선회절 peak는 나타나지 않았고, anorthite는 0~15mm까지 강한 peak가 출현했다가 점차로 소실되는 경향을 보인다. fayalite는 가동면에서 0~17mm 사이에 나타나고 있다. FeO-Al₂O₃-SiO₂²⁾계 및 CaO-Al₂O₃-SiO₂상태도^{3, 4)}에서도 fayalite, hercynite, anorthite 및 CaO·6Al₂O₃가 형성됨을 보여주고 있다. 이들 광물은 대부분 저융점 물질이다. hercynite는 magnetite와 결합하여 여러 비율로 존재하고 있으며 magnetite는 가동면으로 부터 멀어질수록 급속히 감소한다. 이들 시편의 분석 및 관찰결과는 CaO-Al₂O₃-SiO₂, CaO-Al₂O₃-FeO-SiO₂, CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 상태도와 화합물과 일치되고 있다.

Lakin, Greaves²⁾ 및 Chester³⁾에 의하면 80% 알루미나 벽돌에서 CaO와 산화철의 첨가에 의해서 일

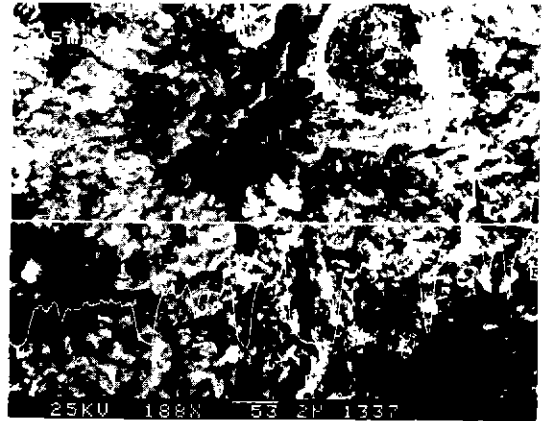


Fig. 5. EPMA of a 78 percent alumina brick from arc-furnace roof, No. 1 A furnace 150 heats. Distance from 150heats.

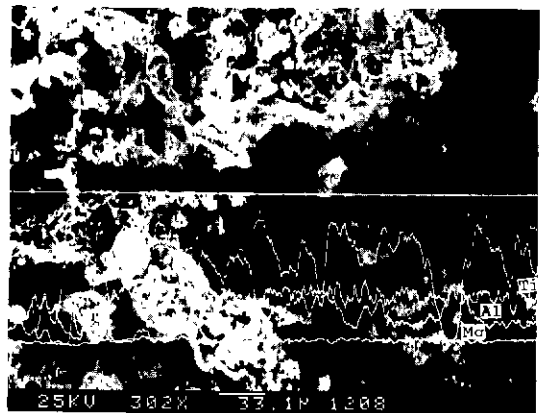


Fig. 6. EPMA of a 78 percent alumina brick from arc-furnace roof, No. 1 A furnace 150 heats. Distance from hot face 12mm.

어나는 변질층의 화합물은 CaO·Al₂O₃·2SiO₂, FeO·Al₂O₃, CaO·6Al₂O₃·Fe₂O₃, CaO·Al₂O₃ 및 2CaO·Al₂O₃·SiO₂라고 한다.

Fig. 5, Fig. 6 및 Fig. 7은 침식부위와 변질층의 경계부위에 흡착된 철산화물을 조사하기 위하여 나타낸 EPMA 사진이다. Fig. 5는 산화물의 농도구배를 알아보기 위하여 Fe에 대하여 선분석한 결과이다. 가동면으로 부터 5mm부분에 많은 철산화물이 존재하며 가동면에서 변질층 구역으로 갈수록 농도구배가 낮아지고 있다. Fig. 7, Fig. 8은 벽돌의 가

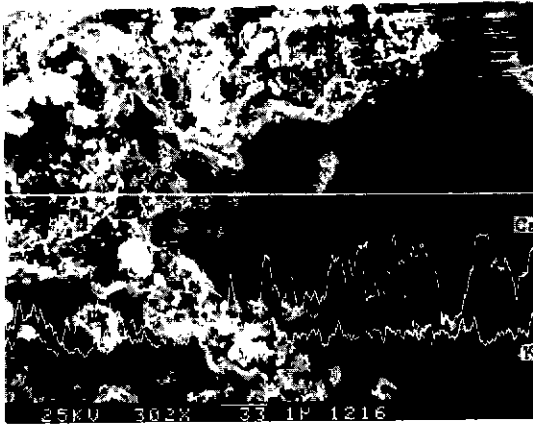


Fig. 7. EPMA of a 78 percent alumina brick from arc-furnace roof. No.1 A furnace 150 heats, times. Distance from hot face 12mm.

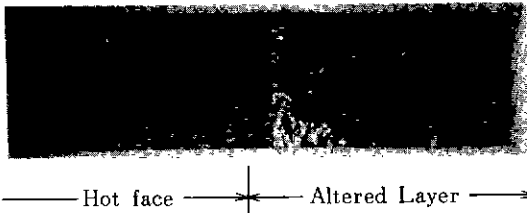


Fig. 8. Microstructure of working face of a 78 percent alumina brick from arc-furnace roof. No. 2 A furnace 162 heats. White cubic, white crystals, spinel. Grey lath CA6 with Fe₂O₃ solid solution. Drak grey matrix. anorthite + mullite (X200).

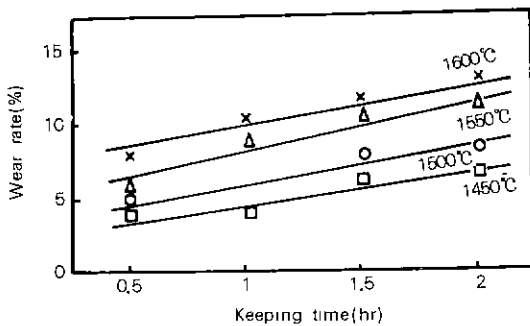


Fig. 9. Relation between keeping time and wear rate.

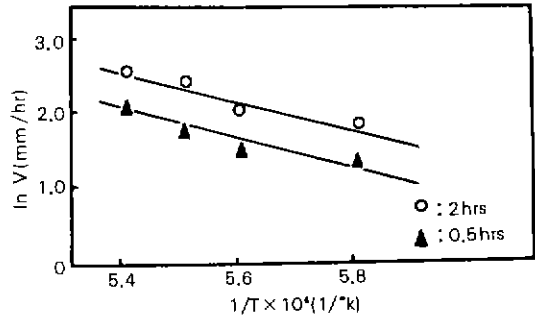


Fig. 10. Relation between lnV and 1/T.

동면으로 부터 12mm까지의 슬래그층과 변질층 사이를 EPMA 선분석한 결과 Si, Ti, Mg는 농도구배가 큰 차이가 없지만 Ca는 가동면측(slag 형성측)의 농도구배가 높고, 안으로 들어갈수록 낮아지고 있다. 이것은 Table. 3의 화학분석에서와 같이 계강조업중 많은 CaO를 흡착하여 CaO 복합물을 형성한다는 것이 증명된다.

Fig. 8은 No. 2의 A로에서 162회 사용한 벽돌의 반사현미경사진이다. 가동면으로 부터 2mm, 변질층은 2~8mm부분의 광물조직을 나타낸것이다. 사진에서 백색결정 및 백색 입방정은 FeO·Al₂O₃이고, 회색 봉상은 CaO·6Al₂O₃와 Fe₂O₃고용체, 암회색 matrix는 anorthite와 mullite이다.

3.4 활성화 에너지

미사용 벽돌을 도가니법에 의한 슬래그 침식시험결과를 Fig.9 및 Fig.10에 나타내었다. 용융 슬래그에 의한 용해반응속도는 온도의 상승에 따라 지수함수적으로 감소하며 다음의 Arrhenius¹⁷⁾ 식으로 표시된다.

$$V = V_0 e^{-Q/RT} \dots\dots\dots(1)$$

- 여기서 V : 용해반응속도
- V₀ : 용해반응속도 상수
- Q : 활성화에너지
- T : 절대온도

식(1)에서 V를 용해속도(mm/hr)로 하고, lnV와 1/T을 좌표상에 plot하여 그 직선의 기울기로부터 활성화에너지를 산출하였다.

Fig. 9는 각 온도단계에서 유지시간에 대한 침식율을 나타내었고 Fig.10은 소정온도에서 일정한 유지시간 즉 0.5시간과 2시간에 대한 lnV와 1/T의 관계를 plot한 것이다. 활성화에너지는 0.5시간 유지하였을 때는 51 Kcal/mole 이고 2시간 일때는 47

Kcal/mole 이었다. 이 값은 Hiragushi¹⁷⁾가 75% 알루미나 벽돌에 대하여 구한 활성화에너지 50 Kcal/mole 과 부합된다.

4. 결 론

아-크로 천정용 고알루미나질 벽돌의 용손과정을 SEM, 반사현미경 관찰, X-선 회절분석 및 E PMA 조사등에 의하여 검토하고 다음과 같은 결과를 얻게 되었다.

- 1) 아-크로 천정에 사용된 고알루미나벽돌은 3 ~ 4 개의 변질층이 존재한다는 것이 확인되었다.
- 2) 고염기성 조업법에 의한 분위기로 부터 공급된 산화철, 분진, 슬래그등이 저융점 산화물을 형성하여 벽돌의 가동면으로 부터 내부로 확산한다는 것이 확인되었다.
- 3) CaO와 철산화물이 벽돌 표면의 Al₂O₃ 및 SiO₂와 반응하여 생성된 저융점물질이 벽돌내부에 침투하여 용손을 촉진하고 있다.
- 4) 미사용 고알루미나 벽돌에 대하여 용락말 슬래그로 침식시험을 행하여 활성화에너지를 구한 값은 소정온도(1450~1600℃)에서의 유지시간(30~120 min.)에 따라 조금 차이가 있었으나 47~51Kcal/mole 이었다.

참 고 문 헌

1. International Iron Steel Institute Committee on Technology, "The Electric Arc Furnace", 8, 1-8. 12(1981).
2. E. L. Greaves and J. R. Lakin, "Constitutional Changes in High Alumina Bricks in Arc Furnace Roofs", *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 70, 39-51(1971).
3. J. H. Chester, "Refractories for Iron and Steel Making", 141-166(1974).
4. D. R. F. Spencer, J. May and N. Ball, "Developments in Basic Refractory Materials for Electric Arc-furnace Applications", *Trans. and J. Brit. Ceram. Soc.*, 72(3), 136(1973).
5. E. F. Osborn and A. Muan, "Electric Furnace Steel Making, Chapter 18 Physical Chemistry of Steel Plant Refractories", 2nd ed. Vol. 2, 215-280(1967).
6. H. M. Richardson and M. Lester, "Laboratory Experiments on High Alumina Refractories", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 61, 773-780(1962).
7. G. R. Pole and N. W. Taylor, "Kinetics of Solid-phase Reactions of Certain Carbonates with Mullite, Silica and Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, 18(11), 325-337(1935).
8. Hiroshi Nagayama, "An Experiment on the Mechanism of the Formation of Oxide Inclusions Originated from Casting-pit Refractories", *Iron and Steel*, 58(2), 13, 64-66(1972).
9. 耐火物技術協會(日本), "耐火物とその応用", 151(1979).
10. Sylvia M. Johnson and Joseph A. Pask, "Role of Impurities on Formation of Mullite from Kaolinite and Al₂O₃-SiO₂ Mixtures", *Ceram. Bull.*, 61(8), (1982).
11. S. P. Chaudhry, "Influence of Mineralizers on the Constitution of Hard Porcelain: II, Micro-Structures", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 53(3), 251-254(1974).
12. K. J. D. Mackenzie, The Effects of Impurities on the Formation of Mullite from Kaolinite Type Minerals: the Effects of Exchangeable Cations", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 68(3), 97-109(1969).
13. H. Moore and M. R. Prasad, "The Effects of Various Mineralizing Agents in Promoting Recrystallization of Mixtures of Clay and Alumina During Firing", *J. Soc. Glass Tech.*, 39, 314-50(1955).
14. Tae-il Oh, Lewis N. Shen, Roland W. Shen, Roland W. Ure, Jr and Ivan B. Cutler, "Slag Penetration Into Oxide", *Refractories*, 56(7), 649(1977).
15. W. M. C. Taylor, "Basic Brick Application in Electric Furnace Roof", *Iron and Steel Engineer*, 45(4), 153-155(1968).
16. E. M. Levin, C. R. Robbins, H. F. Mcmurdie "Phase Diagrams for Ceramists", 241(1964).
17. K. Hiragushi, H. Fukuoka, T. Kayama, "A Study on Corrosion of Refractories by Alkali Contained Slag", *Refractories*, 266(32), 58(1980).