

## 불소성 $Al_2O_3$ -C질 내화벽돌의 특성에 미치는 첨가물의 영향

홍기곤 · 채상택\*

POSCO 기술연구소

\*조선내화(주) 기술연구소

(1994년 3월 23일 접수)

### Effects of Additives on Properties of Unfired $Al_2O_3$ -C Bricks

Gi-Gon Hong and Sang-Tack Chae\*

Technical Research Laboratories, POSCO

\*Research Center, Chosun Refractories Co.

(Received March 23, 1994)

#### 요 약

본 연구에서는 불소성  $Al_2O_3$ -C질 내화벽돌의 특성에 미치는 carbon 증량효과, 복합금속의 채용효과 및 MgO와 Spinel 첨가효과를 고찰하였다. 불소성  $Al_2O_3$ -C질 내화벽돌에 carbon 성분을 증량시키고 MgO나 Spinel을 첨가함으로써, 불소성  $Al_2O_3$ -C질 내화벽돌의 내스폴링성 및 내식성이 증가되었다. 또한, carbon 성분의 증량에 따른 내산화성 저하를 방지하기 위하여 산화방지제로서 Al과 Si 금속분말을 복합채용함으로써, carbon 성분의 증량에도 불구하고 불소성  $Al_2O_3$ -C질 내화벽돌의 내산화성이 증진되었다.

#### ABSTRACT

The effects of additives on properties of unfired  $Al_2O_3$ -C bricks were investigated. The increase of carbon content and the addition of MgO or spinel improved the resistances against spalling and corrosion of unfired  $Al_2O_3$ -C bricks. Also, the oxidation resistance of unfired  $Al_2O_3$ -C brick was increased by adopting complex metals of Al and Si in spite of the increase of carbon content.

#### 1. 서 론

제강용 내화물로서 사용되고 있는 고알루미나질 내화벽돌의 손모를 율속하는 요인으로서 슬래그 등의 외래성분의 침윤에 따른 구조적 스폴링에 의한 파괴, 팽창응력에 따른 기계적 스폴링에 의한 파괴, 팽창특성 및 재질특성에 따른 줄눈손모(目地損耗) 등이 있는데 대부분의 경우는 이러한 요인들이 복합적으로 작용한다.

Carbon을 첨가하면 내식성 및 내스폴링성이 증진되는데, carbon을 다량 함유한 내화벽돌을 래들용 내장재로 사용하면 온도 및 개재물의 문제 때문에 carbon 양을 10% 이하로 하는 경우가 많다. 반면에, MgO계에서는 저 carbon type인 경우에는 균열발리에 의한 손모가 크게 된다. 이에 대한 대책으로서 골재자체의 내스폴링성이 우수한 알루미나계에 carbon을 사용조건에 따라 2~10% 범위내에서 첨가하여 사용하고 있다<sup>1)</sup>.

본 연구에서는 가열시의 광물상 변화에 의한 응력완화기구를 이용하여 기존의  $Al_2O_3$ -C질 내화벽돌의 내식성 및 내스폴링성을 증진시키기 위하여  $Al_2O_3$ -MgO-C질 및  $Al_2O_3$ -Spinel-C질 불소성 내화벽돌을 제조하고, 각 내화벽돌의 특성 및 금속분말의 거동을 고찰하였다.

#### 2. 시험품의 특징

Table 1에 나타낸 바와 같이, 가열시의 광물상 변화에 의한 응력완화기구를 이용하여 기존의  $Al_2O_3$ -C질 내화벽돌(이하 AC라고 함)의 내식성 및 내스폴링성을 증진시키기 위하여 0.074 mm 이하의 MgO를 첨가한  $Al_2O_3$ -MgO-C질 내화벽돌(이하 AMC라고 함)과  $Al_2O_3$ -MgO-C계 내화벽돌의 용적안정성을 고려하여 MgO 대신에 Spinel을 첨가한  $Al_2O_3$ -Spinel-C질 내화벽돌(이하 ASC라고 함) 2종류를 제조하였다.

**Table 1.** Starting Materials of Refractory Bricks Prepared in This Work

	AC	AMC	ASC
Aggregate	Fused Alumina	Fused Alumina	Fused Alumina
Matrix	Mullite Clay Ultra Fine Carbon	Magnesia Graphite Ultra Fine Carbon Fused Alumina	Sintered Spinel Graphite Ultra Fine Carbon Fused Alumina
Metal	Al	Al, Si	Al, Si
Binder	Phenol Resin	Phenol Resin	Phenol Resin
Note	1. Amount of Graphite and Ultra Fine Carbon in AMC and ASC: Graphite>Ultra Fine Carbon 2. Metal Content: AC≒AMC≒ASC 3. Amount of Metal Al and Si in AMC and ASC: Al>Si 4. Metal Al: -74 μm, Metal Si: -44 μm		

**Table 2.** Chemical Compositions of Refractory Bricks Prepared in This Work (Unit: wt.%)

Materials Compositions	AC	AMC	ASC
Ig. Loss	0.30	0.51	0.31
SiO <sub>2</sub>	4.94	0.41	0.51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90.49	85.48	82.86
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.40	0.26	0.29
CaO	0.17	0.10	0.10
MgO	0.06	4.77	7.37
Na <sub>2</sub> O	0.20	0.15	0.20
K <sub>2</sub> O	0.08	0.07	0.10
TiO <sub>2</sub>	0.10	0.05	0.07
Total Carbon	3.26	8.20	8.19

AC는 성형시의 충전성 향상 및 열팽창억제를 위하여 clay를 첨가하고, carbon의 산화방지를 위한 산화방지제로서 Al 금속분말이 첨가되어 있으며, 내스폴링성 및 내식성을 향상시키기 위하여 초미분 carbon이 소량 첨가되어 있는 것이 주된 특징이다.

반면에, AMC 및 ASC는 Table 2에서 알 수 있듯이 SiO<sub>2</sub>-less type이며, AC의 내스폴링성 및 내식성을 향상시키기 위하여 carbon 성분을 증량하고, 내산화성을 증진시키기 위하여 복합금속을 채용하였으며, graphite 사용에 따른 충전성의 향상을 위하여 graphite의 일부를 초미분 carbon으로 대체한 것이 주된 특징이다.

또한, AMC는 Spinel화 반응을 촉진시키기 위해서 미분부에 MgO를 첨가하였으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 모두 전용알루미나

만을 사용하였다.

염기도(CaO/SiO<sub>2</sub>)가 높은 슬래그에 대해서는 골재의 염기성화가 유효하므로, Spinel이 비교적 저팽창성이며 내식성도 우수하다는 사실에 착안하여 ASC 내화벽돌을 제조하였다. 즉, 알루미나질 유입제에 있어서 최적의 Spinel 첨가량은 10~30% 정도이며, 미분부에 Spinel을 사용할 때에 slag의 침투가 작고 내식성이 가장 양호한 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>. 그러므로, ASC와 알루미나질 유입제의 입도구성 및 binder는 다르지만 ASC에도 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MgO의 비가 약 71:29인 Spinel을 25% 첨가하였다.

### 3. 실험방법

#### 3.1. 시편제조

Table 1에 나타낸 원료를 Table 2에 나타낸 화학조성이 되도록 칭량하였다. 칭량된 원료를 페놀수지를 결합제로 하여 혼련하고 230×230×150 mm의 크기로 성형한 후, 200℃ 부근에서 72시간 동안 열처리하여 시험용 시편을 제조하였다.

#### 3.2. 상온 압축강도 및 쪼임강도시험

40×40×160 mm의 크기로 절단한 후, JIS R2553의 방법에 따라 상온압축강도 및 쪼임강도 시험을 행하였다.

#### 3.3. 비중 및 기공율 시험

강도측정시험이 완료된 시편의 일부를 절취하여 JIS R2205의 방법에 준하여 비중 및 기공율을 측정하였다.

#### 3.4. 고온 쪼임강도 시험

20×20×75 mm의 크기로 절단한 시편을 흑연도가니 내에 장입하고, 1000℃로 예열된 전기로에 장입한 후 30분간 유지하여 시편내의 온도분포를 균일하게 하였다. 시편예열후, 10℃/min의 속도로 1400℃까지 승온하고 1시간 동안 유지한 후 고온꺾임강도 시험을 행하였다. 600~1000℃에서 고온 꺾임강도를 측정할 경우에는 소정의 온도로 유지된 전기로에 앞에서 언급한 방법으로 시편을 장입하여 1시간 동안 유지한 후 고온 꺾임강도를 측정하였다.

### 3.5. 산화율 시험

40×40×56 mm의 크기로 절단한 시편을 가스로내에 내장하고 공기 및 LPG를 열원으로 하여 1500℃에서 2시간 유지한 후 노냉하는 방법으로 산화율 시험을 실시하였다. 산화시험이 완료된 후에 시험편 중앙부분(길이방향)의 절단면을 사용하여 식 (1)로부터 시험전후의 탈탄면적을 구하여 산화율을 측정하였다.

$$\text{산화율(\%)} = \frac{\text{탈탄면적}}{\text{시편의 전체 단면적}} \times 100 \quad (1)$$

### 3.6. 산화율 시험후의 압축강도

각 시험편의 산화후의 강도저하를 비교평가하기 위하여 3.5의 방법에 따라 산화시험을 행한후 JIS R2553의 방법에 의하여 압축강도를 측정하였다.

### 3.7. 내스폴링성 평가

각 시험편의 산화를 방지하기 위하여 마그네시아질 도가니내에 40×40×40 mm 크기의 시편을 장입한 후 코크스로 충전하였으며, 1400℃×1시간×수냉×6회 반복의 시험조건에서 시험을 행한 후, 시편의 외관관찰 및 JIS R2553의 방법에 따라 압축강도를 측정하여 각 시편의 내스폴링성을 평가하였다.

### 3.8. 내침식성 평가

110(길이)×40(높이)×82.8(윗변)×115.9(아래변)mm 크기의 시편 8개를 조합하고 산소 및 프로판가스를 열원으로 하는 회전침식시험기(Fig. 1)를 사용하여 1750℃×1시간×슬래그 배제×30분 공냉의 시험조건을 3회 반복시험한 후, 시험전후의 침식면적으로 부터 각 시편의 내침식성을 평가하였다. 본 연구에서는 ladle 슬래그(C/S=3.20)만을 침식제로 사용하였다.

### 3.9. 미세구조관찰

각 시험편의 열처리 전후에 있어서의 미세구조 변화를

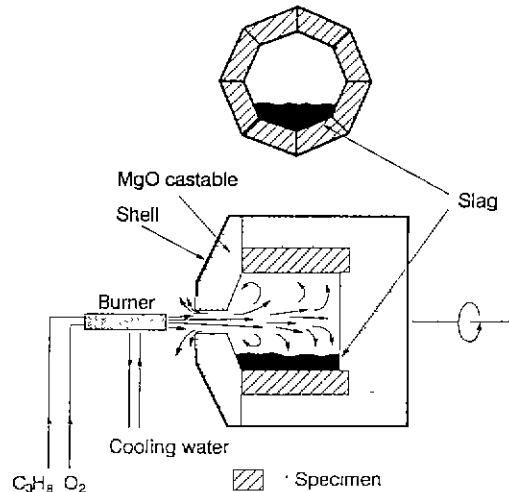


Fig. 1. Schematic diagram of equipment for rotary corrosion test.

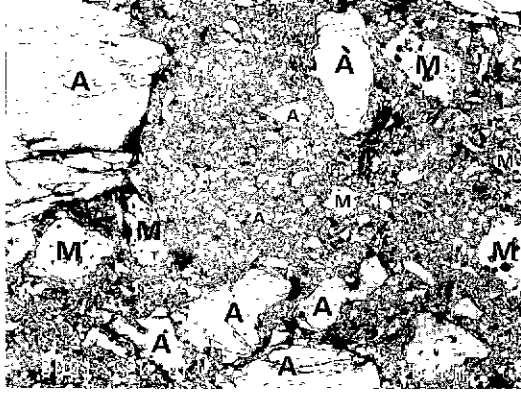
관찰하기 위하여 각 시험편을 표면연마한 후 SEM-EPMA를 이용하여 관찰하였다.

## 4. 결과 및 고찰

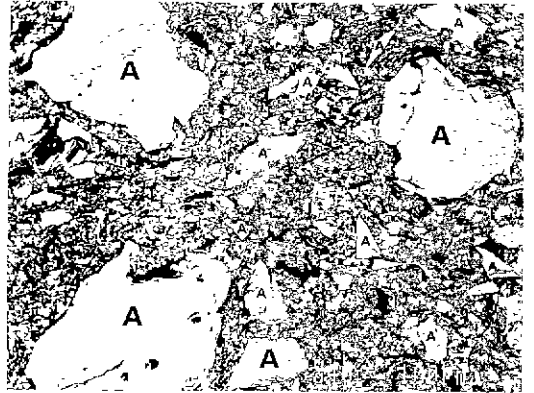
AC, AMC 및 ASC의 미세구조를 각각 Fig. 2, Fig. 3 및 Fig. 4에 나타내었다. 또한, AC, AMC 및 ASC의 특성평가 결과를 Table 3에 나타내었다.

심온물성은 ASC가 AMC보다 더 우수한 것으로 나타났는데, 이것은 충전성(기공율)의 차이에 의한 것이라 생각된다. 즉, AMC는 미분부에 각형의 전용알루미나를 주로 사용한 반면에, ASC는 미분부에 구형에 가까운 소결 Spinel을 사용한 것에 의하여 충전성의 차이가 발생된 것으로 생각된다.

열간 꺾임강도의 측정결과를 살펴보면 온도증가와 더불어 AMC 및 ASC의 열간 꺾임강도는 계속 증가하고 있으나, ASC의 경우는 1000℃에서 거의 peak에 도달하며 그 이상에서는 완만한 증가를 나타내고 있다. AMC 및 ASC가 1000℃ 이하에서 급격한 열간강도의 증가를 나타내는 것은 첨가한 복합금속(AI 및 Si)의 탄화물생성(SiC 및 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>)에 의한 영향때문이라 생각된다. 1000℃ 이상에서는 AMC는 MgO의 Spinel화 반응에 의한 체적 팽창이 발생되어 열간강도의 계속적인 증가가 일어나지만, ASC는 Spinel화 반응에 의한 체적팽창이 수반되지 않으므로 열간강도의 완만한 증가만을 나타낸 것이라 생각된다. 또한, AMC 및 ASC에서 열간강도의 절대값은 ASC가 더 작게 나타나는데, 이것은 ASC에 Spinel이 25%



**Fig. 2.** Back-scattered SEM photograph of  $Al_2O_3$ -C brick.  
 White Phases: Metal Al  
 A:  $Al_2O_3$   
 M: Mullite



**Fig. 4.** Back-scattered SEM photograph of  $Al_2O_3$ -Spinel-C brick.  
 White Phases: Metal Al and Si  
 Dark Phases: Graphite  
 A:  $Al_2O_3$



**Fig. 3.** Back-scattered SEM photograph of  $Al_2O_3$ -MgO-C brick.  
 White Phases: Metal Al and Si  
 Dark Phases: Graphite  
 A:  $Al_2O_3$

첨가되어 있으므로  $Al_2O_3$ 보다 Spinel의 강도값이 작다는 batch 구성상의 고유한 차이에 기인한 것이라 생각된다. 반면에, AC는  $1000^\circ C$ 까지는 열간강도가 증가하지만  $1000^\circ C$  이후에는 열간강도가 저하되는 경향을 나타내고 있다. 이것은  $1000^\circ C$ 까지는 금속분말(Al)의 탄화물생성( $Al_4C_3$ )에 의하여 열간강도가 증가하지만,  $1000^\circ C$  이상에서는  $SiO_2$ 계 저융점 화합물이 생성되어 열간강도가 저하되는 것이라 생각된다.

이상의 고찰결과는 물질계는 다르지만 Watanabe 등<sup>3)</sup>이 MgO-C질 내화벽돌에 여러 종류의 금속을 첨가하여

첨가된 금속의 거동을 연구한 결과와 잘 일치하고 있다.

즉, Watanabe 등은 금속 Al과 Si는 carbon과 공존하면  $1000^\circ C$  이하의 저온영역에서 식 (2)와 (4)에 의하여  $Al_4C_3$ 와  $SiC$ 로 되고  $1000^\circ C$  이상에서는 식 (6)과 (7)에 의하여  $Al_2O_3$ 와  $SiO_2$ 로 광물상이 변화되는 것으로 보고한 바 있다. 또한, Al과 Si는 식 (6)과 (7)에 의하여 carbon을 석출하므로 carbon의 산화억제기구조 작용함과 동시에, 탄화물( $Al_4C_3$ 와  $SiC$ )을 경유하여 최종적으로 산화물( $Al_2O_3$  및  $SiO_2$ )이 되면서 각각 1.9배 및 3.7배의 체적팽창을 일으켜 조직을 치밀화 시키므로 열간강도의 증진 및 carbon의 산화억제에 기여하는 것으로 보고한 바 있다(내화벽돌 내부는  $CO(g)$  분위기이므로 식 (2)와 (4)의 반응이외에 식 (3)과 (5)의 반응도 생각할 수 있으나, 실제적인 반응속도는 식 (2)와 (4)가 식 (3)과 (5)보다 훨씬 빠르게 일어나므로 Al과 Si는 직접 산화물로 되지 않음).

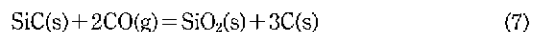
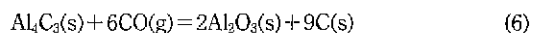
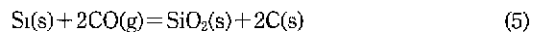
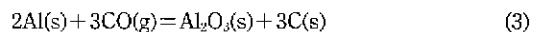


Table 3의 산화시험결과를 살펴보면 내산화성은  $ASC > AMC > AC$ 의 순서로 우수한 것으로 나타났다.

Table 3. Properties of Refractory Bricks Prepared in This Work

Items		Materials	AC	AMC	ASC
Room Temperature Properties	Flexural Strength (Kg/cm <sup>2</sup> )		288	172	261
	Compressive Strength (Kg/cm <sup>2</sup> )		1468	1091	1199
	Bulk Density (g/cm <sup>3</sup> )		3.19	3.17	3.19
	Apparent Porosity (%)		8.35	8.30	5.36
Hot M.O.R. (Kg/cm <sup>2</sup> )	at 1400°C for 1h		340	405	297
	at 1000°C for 1h		544	260	291
	at 800°C for 1h		199	170	127
	at 600°C for 1h		144	116	111
After Firing at 1500°C for 3h in Reducing Atmosphere	Residual Thermal Expansion (%)		0	+0.66	+0.24
	Flexural Strength (Kg/cm <sup>2</sup> )		360	238	421
	Compressive Strength (Kg/cm <sup>2</sup> )		2420	1571	2430
	Porosity (%)		11.72	9.75	2.26
Oxidation Behavior	Compressive Strength (Kg/cm <sup>2</sup> )		1993	1077	1385
	Decarborized Area (%)		42	30	28
	Oxidation Ratio (%)		100	71.4	66.7
Corrosion Resistance Index		Ladle Slag	100	232	274
Spalling Behavior	Compressive Strength (Kg/cm <sup>2</sup> )		652	614	742
	Degradation Ratio of Compressive Strength (%)		56	44	38

즉, AMC는 AC보다 carbon 함유량이 많고 기공율이 유사함에도 불구하고 AMC의 내산화성이 AC보다 더 우수한 것으로 나타났다. 이것은 AMC가 0.074 mm 이하의 MgO를 사용하고 복합금속의 채용, graphite와 초미분 carbon을 병용함으로써 carbon 증량에 따른 충전성의 저하를 방지하였기 때문이라 생각된다.

ASC는 초미분 carbon 및 graphite의 첨가량, 복합금속분말의 첨가량은 AMC와 동일하나, Table 3의 상온물성에서 알 수 있듯이 ASC의 충전성이 가장 우수하므로 내산화성이 AMC보다 우수하게 나타난 것이라 생각된다.

Table 3의 회전침식시험결과를 살펴보면 ASC의 내식성이 가장 우수한 것으로 나타났는데, 이것은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spinel질 유입체의 슬래그 침윤기구<sup>4)</sup>로부터 추정할 수 있다. 즉, (1) Spinel 첨가에 의하여 Spinel과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와의 반응에 의한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich 격자결합형 Spinel 고용체(MgO·nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가 형성되고, (2) SiO<sub>2</sub>의 침입에 의한 Spinel의 세립화 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich 격자결합형 Spinel 고용체의 생성이 조장되고, (3) FeO가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-rich 격자결합형 Spinel 고용체에 pick-up되어 (Mg, Fe)O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 고정되므로 내

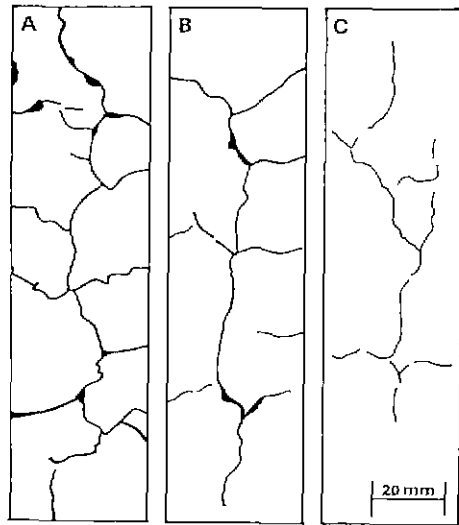


Fig. 5. Features of crack propagation after spalling test of refractory bricks prepared in this work.

- A: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Brick
- B: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-C Brick
- C: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spinel-C Brick

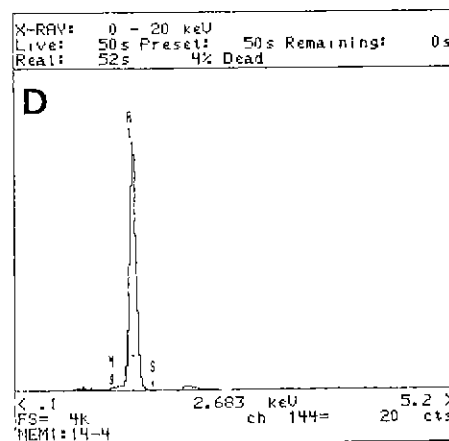
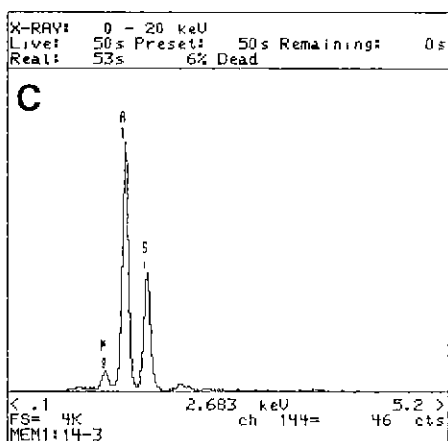
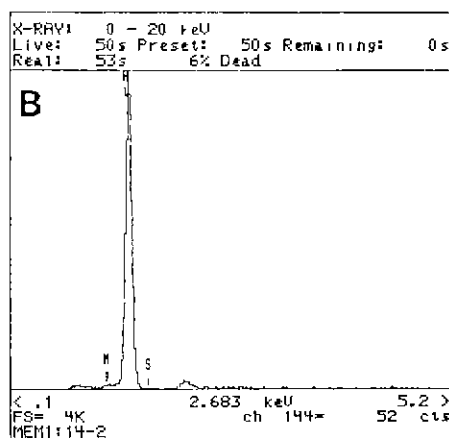
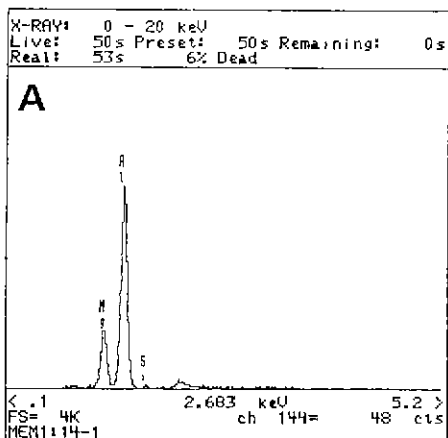
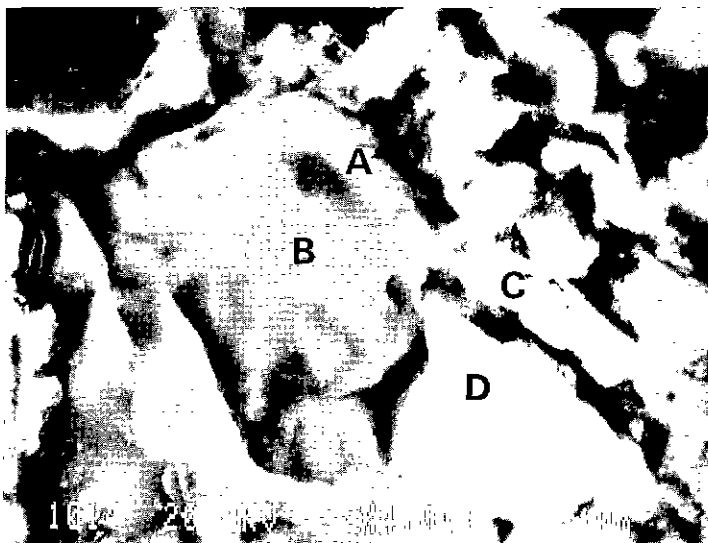


Fig. 6. SEM photograph and EPMA analysis of matrix part of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-C}$  brick fired at  $1400^\circ\text{C}$  for 1h in coke.

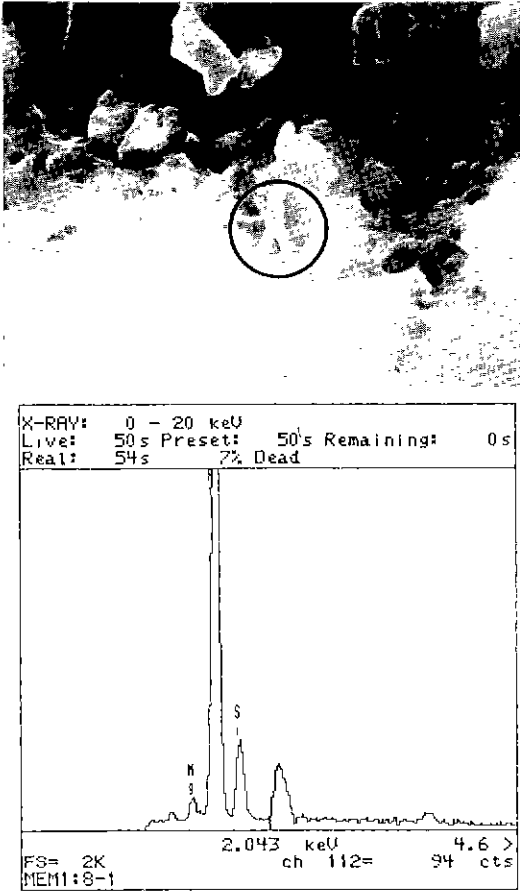


Fig. 7. SEM photograph and EPMA analysis of matrix part of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-C brick fired at 800°C for 1h in coke.

식성이 향상되는 것이라 생각된다. 또한, AMC의 내식성이 ASC의 내식성보다는 다소 저하되었지만, AC의 내식성에 비해서는 매우 우수한 것으로 나타나므로 MgO의 첨가에 의한 Spinel화 반응이 내식성의 증진효과에 있어서 유효하게 작용한다는 사실은 명백하다.

Table 3과 Fig. 5에 스펙링 시험결과를 나타내었다. AC보다 AMC 및 ASC의 내스플링성이 우수하였는데, 이것은 Table 1과 Table 2에서 알 수 있듯이 carbon양의 현격한 차이에 의한 것이라 생각된다. 또한, ASC가 AMC보다 내스플링성이 더 우수하게 나타난 것은 Table 3의 열팽창을 실험결과(AC에 비하여 AMC 및 ASC의 잔존열팽창율이 큰 것은 주로 carbon 성분의 증량에 의한 영향때문 임.)에서 알 수 있듯이 용적안정성의 차이에 의한 것이라 생각된다.

Fig. 6에는 AMC를 코크스로 충전하여 1400°C에서 1

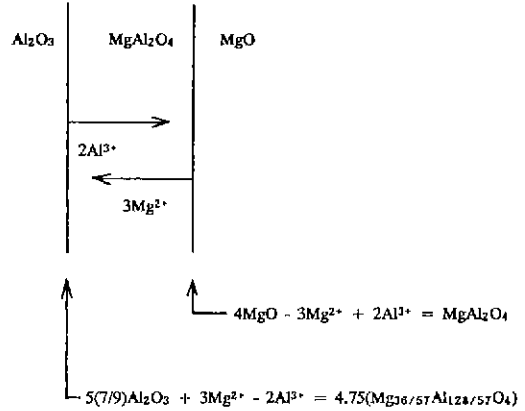


Fig. 8. Formation mechanism of spinel.

시간 동안 열처리한 후의 matrix부에 대한 미세구조 및 EPMA 분석결과를 나타내었다.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자(Point B) 주위에 미분으로 첨가한 MgO와의 반응에 의한 Spinel(Point A)의 생성이 확인되며, 금속 Al과 Si로부터 Mullite(Point C)가 생성되고 Spinel 생성부 및 Mullite 생성부와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 주위에는 Spinel 및 Mullite 생성시의 체적팽창에 의한 미세균열이 발생되어 있음을 알 수 있다.

Point C에 대한 정량분석결과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub> : MgO의 비는 65 : 27 : 8인 것으로 나타났다. 이것으로부터, 금속성분으로부터 유래된 침상결정은 Mullite와 free MgO라는 사실을 알 수 있으며, MgO는 주위의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 확산되어 궁극적으로는 Spinel로 되고 침상결정은 주상의 Mullite로 발전할 것으로 추정된다.

Al과 Si는 577°C 부근에 공정점(共晶点)이 존재하는데, Watanabe 등<sup>5)</sup>은 MgO-C질 내화벽돌에 금속 Al과 Si를 복합첨가할 경우 온도가 상승되면 Al과 Si는 확산이동하여 Al 중에 Si가 석출함을 관찰한 바 있는데, 본 연구에서도 물질계는 다르지만 Al과 Si가 공존함이 관찰되었다. 즉, AMC를 코크스로 충전하여 800°C에서 1시간 동안 열처리한 후의 matrix부에 대한 미세구조 및 EPMA 분석결과를 나타낸 Fig. 7로부터 확인할 수 있다. Al과 Si가 침상결정으로서 공존하며 Al과 Si가 합체될 때에 MgO가 소량 포획(trap)됨을 알 수 있으므로, Point C에 대한 고찰은 타당한 추론이라 생각된다.

Spinel은 Fig. 8<sup>6)</sup>에 나타내었듯이 Mg<sup>2+</sup>와 Al<sup>3+</sup>의 양이온이 고정된 산소격자를 통하여 상호확산함으로써 생성되는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 고찰된 Spinel은 Aggregate(전용알루미나)에 생성되지 않고 미분의 전용알루미나와 MgO가 반응하여 생성되며, 특히 SiO<sub>2</sub>가 존

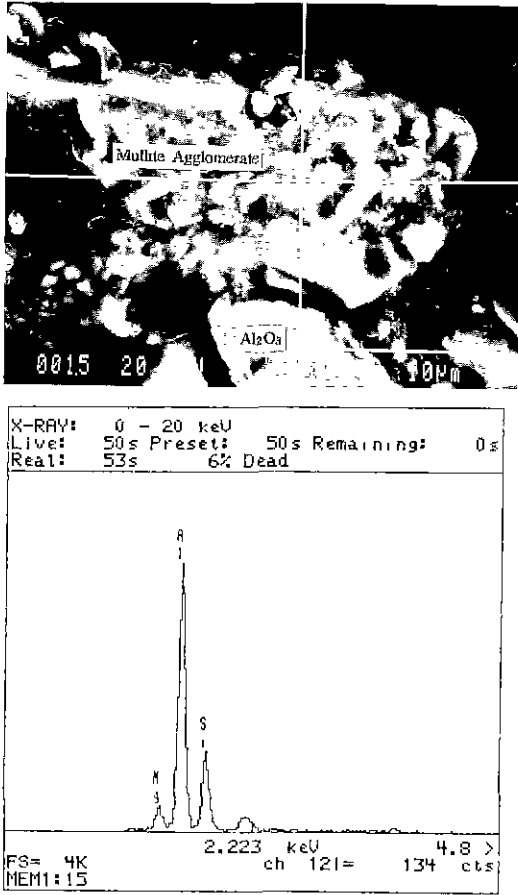


Fig. 9. SEM photograph and EPMA analysis of matrix part of  $Al_2O_3$ -Spinel-C brick fired at  $1400^\circ C$  for 1h in coke.

재하는 영역(Point C의 침상결정과 Point B의  $Al_2O_3$ 가 접촉해 있는 영역)에서 주로 생성된다는 사실을 알 수 있다. 또한,  $SiO_2$ 가 존재하면  $MgO$ 의 물질이동을 촉진시켜 Spinel 생성을 촉진시킨다는 사실은 Tanaka 등<sup>7)</sup>에 의해서도 관찰된 바 있는데, 이것은 본 연구 결과와도 잘 일치하고 있다.

ASC에서도 금속 Al과 Si의 거동은 유사한 것으로 나타났다. 즉, ASC를 코크스로 충전하여  $1400^\circ C$ 에서 1시간 동안 열처리한 후의 matrix부에 대한 미세구조 및 EPMA 분석결과를 Fig. 9에 나타내었는데, 침상결정의 Mullite 응집체(Agglomerate)내에 소량의 Spinel이 포획되어 있는 것으로부터 확인할 수 있다. 또한, Mullite 생성시의 체적팽창 때문에 발생하는 미세균열이 Mullite 응집체와  $Al_2O_3$  사이에 발생되어 있음을 알 수 있다.

### 5. 결 론

가열시의 광물상 변화에 의한 응력완화기구를 이용하여 기존의  $Al_2O_3$ -C질 내화벽돌의 내식성 및 내spalling성을 증진시키기 위하여 MgO를 첨가하고 carbon의 함량을 증가시키고 동시에 Al 및 Si 복합금속을 첨가한  $Al_2O_3$ -MgO-C질 내화벽돌과  $Al_2O_3$ -MgO-C질 내화벽돌의 용적안정성을 고려하여 MgO 대신에 Spinel을 첨가한  $Al_2O_3$ -Spinel-C질 내화벽돌에 대한 시험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 특성평가결과  $Al_2O_3$ -C질 내화벽돌보다는  $Al_2O_3$ -MgO-C질 내화벽돌 및  $Al_2O_3$ -Spinel-C질 내화벽돌의 물성이 우수하였으며, 특히  $Al_2O_3$ -Spinel-C질 내화벽돌의 물성이 전반적으로 가장 우수하였다.

(2) 복합금속의 첨가는 내산화성의 증진에 기여하였다.

(3) Al과 Si는 온도가 상승함에 따라 침상결정으로서 합체되며 Al과 Si가 합체될 때에 미분의 MgO나 Spinel이 소량 포획되었다. 온도가 보다 고온이 되면  $Al_2O_3$ -MgO-C질 내화벽돌의 경우는 MgO가 주위의  $Al_2O_3$ 로 확산되어 궁극적으로는 Spinel로 되고 침상결정은 Mullite로 되었으며,  $Al_2O_3$ -Spinel-C질 내화벽돌의 경우도 금속성분에서 유래된 침상결정은  $Al_2O_3$ -MgO-C질 내화벽돌에서와 같이 Mullite로 되는데, Mullite 응집체내에 소량의 Spinel이 포획되었다. 또한, Spinel 및 Mullite 주위에는 Spinel 및 Mullite 생성시의 체적팽창 때문에 미세균열이 발생되었다.

### REFERENCES

1. H. Shikano, T. Yagi, M. Kamiide and K. Yamamoto, "Improvement of Side Wall Brick for Refining Ladle," *Taikabutsu*, **39**(11), 645-647 (1987).
2. J. Mori, M. Sakaguchi, M. Yoshimura, Y. Oguchi and T. Kawakami, "Suppression from Slag on Spinel Added Alumina Ladle Castable," *Taikabutsu*, **41**(7), 348-353 (1989).
3. A. Watanabe, H. Takahashi, S. Takanaga, N. Goto, K. Anan and M. Uchida, "Behavior of Different Metals Added to MgO-C Bricks," *Taikabutsu*, **38**(11), 740-746 (1986).
4. S. Asano, E. Yorita, T. Yamamura, Y. Hamazaki, T. Kaneshige and M. Nanba, "Mechanism of Slag Penetration in Alumina-Spinel Castable for Steel Ladle," *Taikabutsu*, **43**(4), 193-199 (1991).
5. Watanabe et al., "Effects of Metallic Elements Addition on the Properties of Magnesia-Carbon Bricks," *Taikabutsu*, **36**(2), 83-85 (1984).
6. M. Ezoe, "Properties and Applications of Spinel for Refractories," *Taikabutsu*, **43**(1), 29-37 (1991).
7. Tanaka et al., "Alternation of Texture after Heat-Treatment on  $Al_2O_3$ -MgO-C Brick," *Taikabutsu*, **41**(11), 603 (1989).