

CaO-Al₂O₃-SiO₂계 슬래그와 스피넬의 반응에 미치는 스피넬중의 MgO 함유량의 영향

조문규 · 홍기곤

포항산업과학연구원 재료공정연구센터 고온내화재료 연구팀
(1999년 1월 23일 접수)

Effects of MgO Content of Spinel on the Reaction of Spinel with CaO-Al₂O₃-SiO₂ Slag

Mun-Kyu Cho and Gi-Gon Hong

Inorganic Materials Research Team, Material Processing Research Center,
Research Institute of Industrial Science & Technology(RIST),
P.O.Box 135, Pohang 790-600, Korea

(Received January 22, 1999)

초 록

MgO 파잉의 스피넬, 화학양론적 스피넬 및 Al₂O₃ 파잉의 스피넬과 CaO-Al₂O₃-SiO₂계 슬래그와의 반응성을 고찰하기 위하여 스피넬과 슬래그로 구성된 시편을 1500°C에서 2분~30분동안 열처리한 후의 생성상과 미세구조를 분석하였으며, 알루미늄-스피넬계 유입재의 미분부에 스피넬을 적용하여 유입재의 내용성을 평가하였다. MgO 파잉의 스피넬과 화학양론적 스피넬은 슬래그와의 반응에 의하여 결정질의 고용점 화합물은 생성되지 않았으며, free MgO 성분이 우선적으로 슬래그 중으로 용해되었다. Al₂O₃ 파잉의 스피넬에서는 슬래그의 주된 상인 12CaO · 7Al₂O₃과 스피넬 내의 free Al₂O₃가 반응하여 점차적으로 CaO · Al₂O₃ → CaO · 2Al₂O₃ → CaO · 6Al₂O₃ 등의 고용점 화합물로 변화되었다. 또한, 슬래그 중의 Fe-oxide는 스피넬 클링커내에 존재하는 화학양론적 스피넬에 의해서만 고용되며, 스피넬에 고용되는 Fe-oxide 성분의 양은 스피넬 클링커중의 MgO 함유량과 관계없이 유사하였다. 알루미늄-스피넬계 부정형 내화물의 미분부에 스피넬을 적용한 결과, 슬래그에 대한 내침식성은 스피넬중 MgO의 함유량에 비례한 반면에 슬래그에 대한 내침윤성은 MgO 함유량에 반비례 하였다.

ABSTRACT

The reactivity of three kinds of spinels with CaO-Al₂O₃-SiO₂ slag was investigated in terms of mineral phases and microstructures. New crystal products were not formed by reaction of 12CaO · 7Al₂O₃ in the slag with spinels and free MgO component was preferentially dissolved into slag for MgO-rich spinel and stoichiometric spinel. Meanwhile, mineral phase was changed from 12CaO · 7Al₂O₃ to CaO · Al₂O₃, to CaO · 2Al₂O₃, finally to CaO · 6Al₂O₃ having high melting point for Al₂O₃-rich spinel. The Fe-oxide component of the slag was taken up by only stoichiometric spinel grains within the spinel clinker, and the trapped amount of Fe-oxide was independent of MgO content of spinel clinker. As a result of adding fine spinel powders in Al₂O₃-spinel castables, the more content of MgO in spinel clinker, the more the resistance to slag corrosion, but the less resistance to slag penetration.

Key words : Spinel, Slag, Phase, Al₂O₃-Spinel Castable, Corrosion, Penetration

1. 서 론

최근들어 제강용 레이블(ladle)의 내장 내화물로서는 알루미늄-스피넬계 및 알루미늄-마그네시아계 부정형 내화물이 주류를 이루고 있다. 알루미늄-스피넬계 부정

형 내화물은 알루미늄계 내화물에 MgO-Al₂O₃계 스피넬을 첨가한 재료로써, 첨가된 스피넬은 고온에서 주위의 알루미늄과 반응하여 2개의 Al³⁺ 이온이 3개의 Mg²⁺ 이온과 치환됨으로써 양이온 격자결합 구조를 가지게 된다. 이와 같은 양이온 공공 격자결합을 가지는 스피넬을

함유하는 내화물이 슬래그와 접촉하면 슬래그중의 FeO가 이러한 스피넬의 양이온 격자결합부에 고용된다. 즉, Fe²⁺가 공공으로 존재하는 Mg²⁺ 이온의 자리로 침입하는 것이다. FeO의 함량이 높은 슬래그는 점도가 낮아 내화물 속으로 침투하기가 쉽지만, FeO가 위와 같은 과정에 의해 스피넬 속으로 고용되면 FeO의 함량이 감소한 슬래그의 점도는 크게 높아지므로 슬래그의 침투 속도를 낮출 수 있다. 한편, 내화물중의 Al₂O₃ 성분들이 슬래그내로 용해됨에 따라 CaO-Al₂O₃계 화합물이 석출되는데, 이러한 반응에 의해서 슬래그의 성분은 CaO 농도가 감소한 SiO₂ 과잉의 조성으로 변하므로 점도가 더욱 증가하게 되어 더 이상의 슬래그의 침투가 억제된다.¹⁾ 알루미늄-마그네시아계 부정형 내화물은 스피넬을 첨가하지 않고 마그네시아를 직접 첨가함으로써 조업중에 전량 2차 스피넬 형성을 목적으로 한 재료이다. 이 경우 스피넬 생성에 의한 부피 팽창이 구속하에 억제되므로 구조체의 기공율이 감소하여 치밀화됨으로써 슬래그의 침투가 억제된다. 또한, 생성되는 스피넬은 Al₂O₃가 80% 이상인 격자결합 구조의 스피넬이므로 슬래그 성분인 FeO나 MnO의 고용에도 효과적이다.²⁾

알루미늄-스피넬계 부정형 내화물에 있어서, 스피넬의 조성에 따른 재료 특성에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.^{3,6)} I.Takano 등³⁾은 Al₂O₃ 함량이 90 wt% 이상인 Al₂O₃ 과잉의 스피넬을 알루미늄-스피넬계 부정형 내화물의 전 입도에 걸쳐 적용한 결과, 조립의 내식성 향상 효과와 미분의 슬래그 침윤 억제효과가 양립하여 내식성 및 내침윤성이 모두 향상된다고 보고한 바 있다. A. Nagasoe 등⁶⁾은 MgO 함량이 5~50 wt%인 다양한 스피넬 골재들을 알루미늄-스피넬계 부정형 내화물의 전 입도에 걸쳐 사용한 결과, MgO 함량이 20 wt%인 스피넬 골재를 사용한 시편에서 가장 양호한 내침윤성을 나타내었으며, MgO 함량이 5 wt%인 Al₂O₃과잉 스피넬의 경우에는 슬래그 중에 존재하는 CaO와의 반응으로 CA₂ (CaO · 2Al₂O₃, 이하, CaO 및 Al₂O₃를 각각 C 및 A로 표기함)나 CA₆가 과량 생성되어 균열 발생을 일으킨다고 보고 한 바 있다. 반면에, Al₂O₃ 과잉의 스피넬과 CaO 사이의 반응에 의한 CA₂나 CA₆의 생성에 대해서는 C.

Chen-Feng 등⁵⁾도 보고한 바 있는데, 이들은 MgO 함량이 10 wt%인 Al₂O₃ 과잉의 스피넬을 미분부에만 사용한 부정형 재료에서 결합제로 사용한 알루미늄 시멘트에 함유된 CaO 성분과 스피넬 중의 Al₂O₃ 성분이 반응하여 생성되는 CA₆ 상에 의해 지지부의 결합력이 강화되는 현상을 확인하였다. 그러므로, Al₂O₃ 과잉의 스피넬을 알루미늄-스피넬계 부정형 내화물에 사용할 경우에는 스피넬중의 Al₂O₃ 함량, 사용 입도 및 첨가량의 조절에 유의하여야 한다. 한편, P.Korgul 등⁶⁾에 의하면 MgO 과잉의 스피넬(MgO-rich spinel)을 알루미늄-스피넬계 부정형 내화물의 스피넬 원료로 사용할 경우에는 MgO 성분의 CaO-Al₂O₃-SiO₂계 슬래그로의 용해에 의하여 슬래그에 의한 내화물 중의 Al₂O₃ 성분의 용해속도가 감소됨으로써 알루미늄-스피넬계 부정형 내화물의 내식성이 향상된다고 보고된 바 있다.

본 연구에서는 MgO 함량이 다른 3종의 스피넬 클링커(MgO 과잉의 스피넬, 화학양론적 스피넬, Al₂O₃ 과잉의 스피넬)와 CaO/Al₂O₃ 및 CaO/SiO₂의 비가 각각 1.3과 5.3인 슬래그 사이의 반응을 고찰하였으며, 이를 근거로 미분부에 사용한 스피넬의 종류에 따른 알루미늄-스피넬계 유입재의 침식 및 침윤 거동을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 스피넬 클링커 및 슬래그에 대한 화학성분 및 광물상을 Table 1에 나타내었다. 스피넬 미분과 슬래그와의 반응성을 평가하기 위하여 평균입径이 23.1 μm(0.074 mm이하)인 스피넬과 분쇄후 200 mesh 이하로 체가름한 슬래그를 중량비로 2:1이 되도록 혼합하고 PVA(polyvinyl alcohol)를 결합제로 사용하여 혼련한 다음, 금속제 몰드를 이용하여 1.5 ton/cm²의 성형압으로 15 mm(직경)×4 mm(두께) 크기의 원형 시편을 제조하였다. 1500°C로 유지된 전기로에 시편을 장입하고, 2분~30분까지 유지한 다음 시편을 꺼내어 상온으로 급냉하였다. 열처리 조건에 따른 생성상의 변화를 조사하기 위해서 Rigaku-Denki사의 X-ray 회절분석기를 이용하였으며, 미세 구조의 변화는 SEM-EDS를

Table 1. Chemical Compositions and Mineral Phases of Spinel Clinkers and Slag

	Chemical composition (wt%)						Mineral phases
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Others	
S-50	0.52	49.59	0.56	48.80	0.34	0.19	Spinel, Periclase
S-70	0.35	71.61	0.50	26.53	0.83	0.18	Spinel, Periclase
S-90	0.28	86.27	0.18	12.85	0.19	0.23	Spinel, Corundum(α-Al ₂ O ₃)
Slag	7.52	30.65	39.84	5.54	13.10	3.35	C ₁₂ A ₇ , CA ₂ , Gehlenite(C ₂ AS) (C=CaO, A=Al ₂ O ₃ , S=SiO ₂)

이용하여 관찰하였다.

3종의 스피넬을 미분부에만 사용하였을 경우에 알루미늄-스피넬계 부정형 내화물의 CaO-Al₂O₃-SiO₂계 슬래그에 의한 침식 및 침윤 거동을 고찰하기 위하여 Table 2에 나타난 조성이 되도록 칭량한 후 혼합하고, 분산제로 헥사메타인산소다를 0.2 wt% 첨가하였으며, 증류수를 전체 중량에 대해 6.5 wt% 첨가한 다음 5분간 혼련하였다. 혼련물을 27(윗면)×56(밑면)×15(높이)mm 크기의 몰드를 이용하여 성형하였으며, 상온에서 12시간 양생한 다음 110°C에서 24시간 건조하여 시편을 제조하였다. 각 시편의 침식성 및 침윤성의 평가를 위하여 고주파 유도용해로를 사용하였으며, 침식제로는 Table 1에 나타난 슬래그를 사용하여 1625±25°C의 조건하에서 2시간 실시하였다. 시험 완료후 각 시편의 침식량은 시험 전후의 침식 면적을 측정하여 산출하였으며, 슬래그의 침윤 깊이는 시편의 절단면을 연마하여 광학현미경으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

알루미늄-스피넬계 부정형 내화물에서 미분부에 사용되는 스피넬 클링커와 슬래그와의 반응성 평가를 위하여 미분의 스피넬 클링커와 슬래그가 중량비로 2:1이 되도록 혼합하여 제조된 시편을 1500°C에서 2분~30분간 열처리 한 후에 상온에서 광물상을 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. MgO 과잉의 스피넬(S-50)이나 화학양론적 스피넬(S-70)의 경우에는 슬래그와 스피넬간의 반응에 의한 새로운 결정질 화합물의 생성은 확인되지 않았다. 또한, 반응 초기에 존재하는 슬래그의 주된 상인 C₁₂A₇이 반응 시간이 경과함에 따라 소멸되었으며, 스피넬 중의 MgO의 회절 강도도 점차 감소하고 있음을 알 수 있다. Fig. 1의 광물상 분석결과를 회절각 25~40°의 범위에서 확대한 Fig. 2를 살펴보면, MgO 과잉의 스피넬이나 화학양론적 스피넬의 경우에는 회절각이 25~35°인 범위에서 전형적인 비정질 화합물의 존재를 나타내는 완만한 곡선의 회절피크가 존재하고 있을 뿐만 아니라 반응시간이 경과됨에 따라 비정질 화합물의 회절피크가 더욱 현저해 진다는 사실을 알 수 있다.

MgO 과잉의 스피넬과 슬래그로 구성된 시편의 미세구조를 SEM-EDS를 이용하여 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었는데, 반응시간이 경과됨에 따라 스피넬 입자가 슬래그에 의해 침식되어 점차 세립화 된다는 사실을 알 수 있다. MgO 과잉의 스피넬은 MgO 결정립과 화학양론적 조성의 스피넬 결정립이 혼합된 미세구조를 나타내는데,⁶⁾ 슬래그 중에 포획되어 있는 구형의 입자(Fig. 3의 (d))가 EDS 분석결과 MgO라는 사실로부터

스피넬 입자에 접촉한 슬래그가 스피넬 클링커의 결정 입계를 따라 침투하여 MgO 결정립과 화학양론적 스피넬 결정립으로 분해시키는 과정에서 MgO 결정립들이 우선적으로 슬래그 중으로 용해된다는 사실을 알 수 있다. 이러한 사실은 Fig. 1에서 MgO 결정상의 회절 강도가 반응 시간이 경과됨에 따라 점차 감소되고 있는 것으로 부터도 확인할 수 있다. 즉, 반응 초기에 존재하는 슬래그 중의 주된 상인 C₁₂A₇은 슬래그 중으로 용해된 MgO와 반응하여 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂계 복합 화합물로 변화될 것으로 판단되는데, Fig. 2의 광물상 분석결과에서 나타나는 완만한 비정질의 피크는 이들 복합 화합물들이 시편을 공기중으로 급냉하는 과정에서 미처 결정화가 되지 못하고 비정질 상태로 존재하는 것에 기인한 결과라 생각된다.

화학양론적 스피넬은 반응 시간의 경과에 따른 C₁₂A₇ 상의 소멸 거동 측면에서는 MgO 과잉의 스피넬과 유사

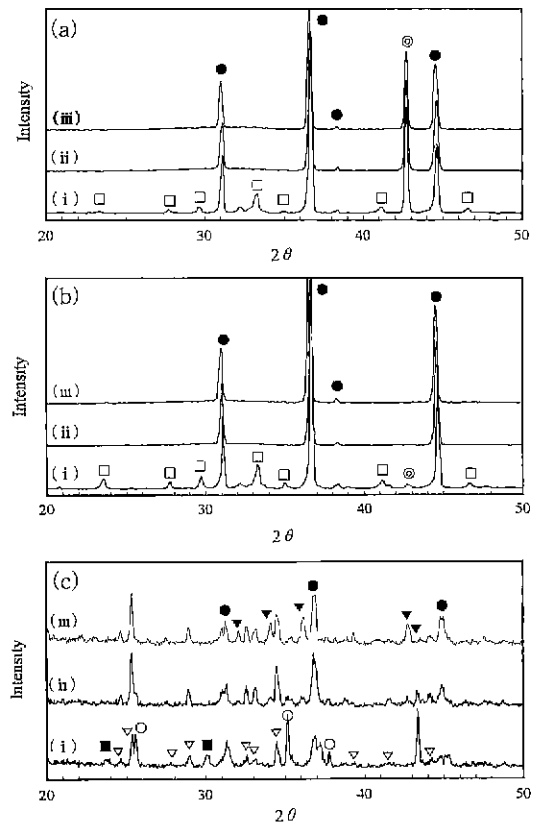


Fig. 1. XRD patterns of specimens of (a) S-50 and slag, (b) S-70 and slag and (c) S-90 and slag fired at 1500°C for (i) 2 min, (ii) 10 min and (iii) 30 min. (○ corundum ● spinel ⊙ periclase □ C₁₂A₇ ■ CA ▽CA₂ ▼ CA₆ phase)

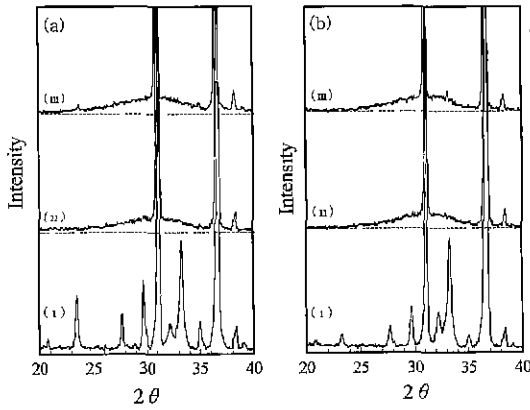
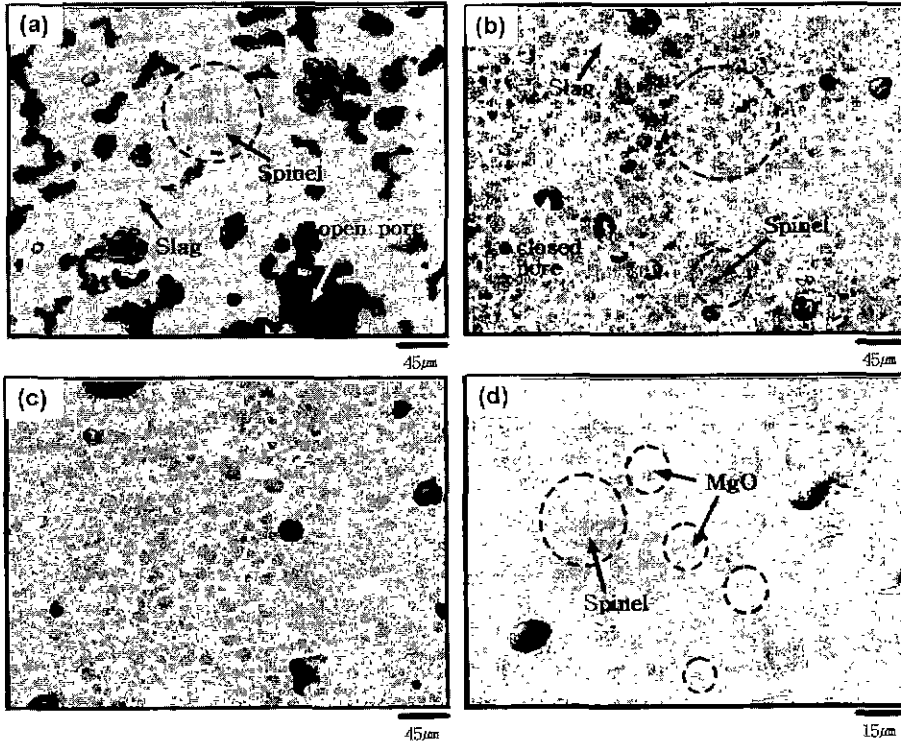


Fig. 2. XRD patterns of specimens of (a) S-50 and slag, (b) S-70 and slag fired at 1500°C for (i) 2 min, (ii) 10 min and (iii) 30 min.

한 거동을 나타내었다. 즉, Fig. 4의 (d)에 나타난 바와 같이 스피넬의 결정 입계로 침투한 슬래그(Fig. 4의 (d)에서 화살표로 표시한 영역)에 의해서 결정립이 세분화되었으며, 슬래그와의 반응에 의한 새로운 결정질 화합물의 생성은 관찰되지 않는 반면에 비정질 화합물의 존재를 나타내는 완만한 회절피크가 확인되었다. 이것은 Table 1에 나타내었듯이 스피넬 중에 소량 존재하는 free MgO 결정립들이 슬래그중으로 용해되는 과정에서 슬래그중의 C₁₂A₇ 상과 반응하여 비정질 화합물들이 생성된 결과로 생각된다.

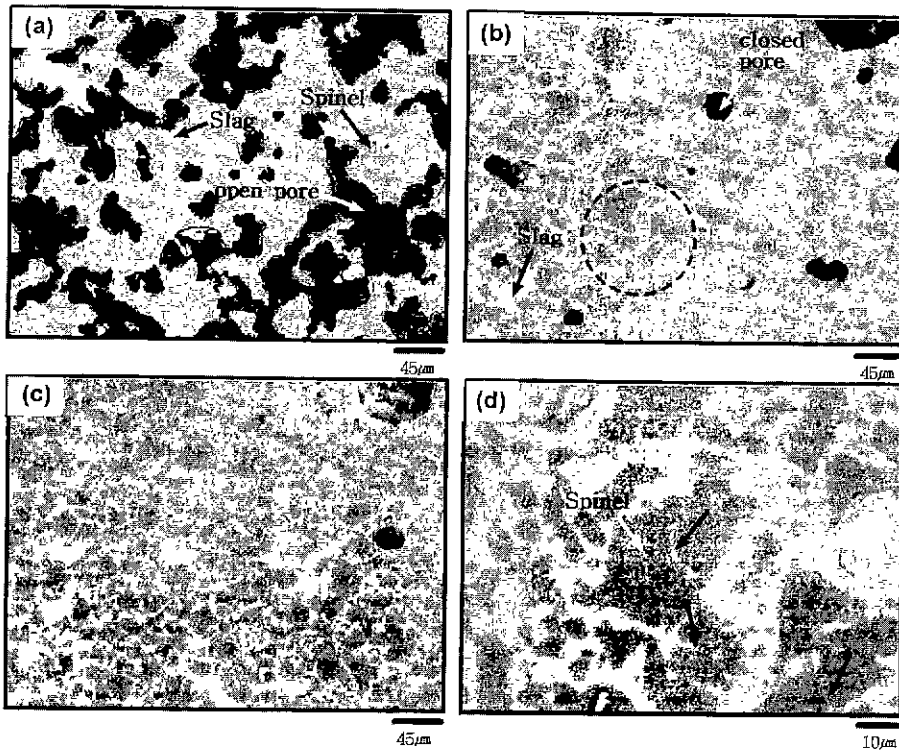
Al₂O₃ 과잉의 스피넬에서는 Fig. 1의 (c)에 나타난 바와 같이 새로운 화합물의 생성이 활발하게 진행되었으며, 이러한 화합물은 스피넬내의 free Al₂O₃와 슬래그중의 CaO 성분 간의 반응에 의한 것으로 판단된다. 즉, 반



	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
Slag phase in (a)	8.7	33.5	44.1	5.3	8.4
Spinel phase in (a)	-	51.0	-	49.0	-
Spinel phase in (d)	-	73.5	-	25.3	1.2

(unit : wt%)

Fig. 3. Back scattered electron images and the results of EDS analysis of specimens of S-50 spinel and slag fired at 1500°C for (a) 2 min, (b) 10 min, (c) 30 min and (d) the enlarged(circle region) image of (b).



	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
Slag phase in (a)	6.1	35.1	43.9	5.0	9.9
Spinel phase in (a)	-	73.6	-	26.4	-
Spinel phase in (d)	-	73.1	-	25.4	1.5

(unit : wt%)

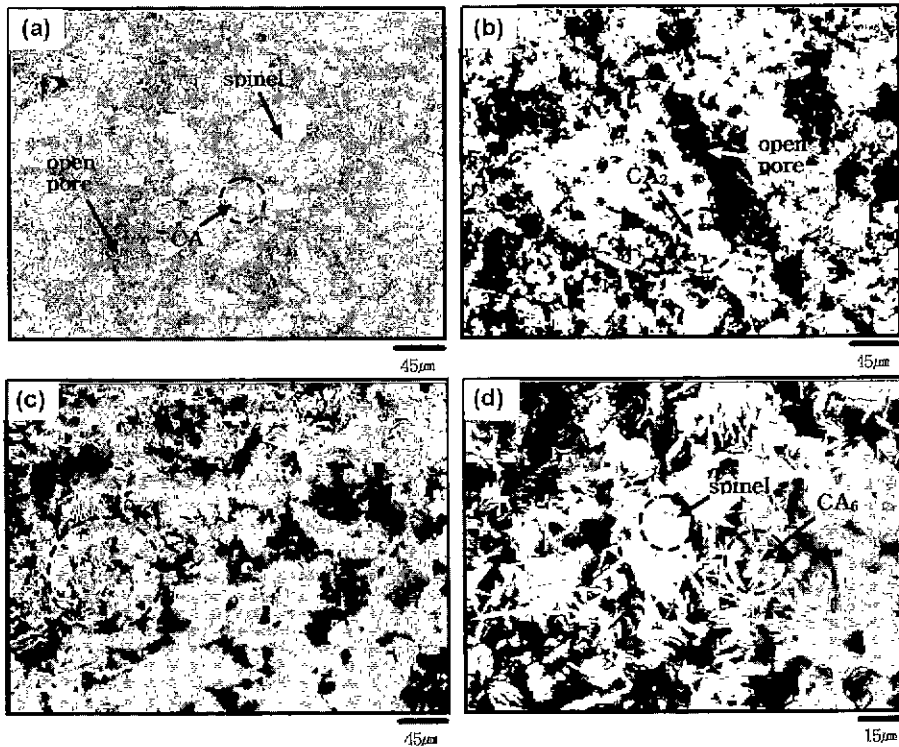
Fig. 4. Back scattered electron images and the results of EDS analysis of specimens of S-70 spinel and slag fired at 1500°C for (a) 2 min, (b) 10 min, (c) 30 min and (d) the enlarged(circle region) image of (b).

응 초기에는 슬래그중의 $C_{12}A_7$ 상과 스피넬내의 free Al_2O_3 간의 반응이 진행되면서 슬래그의 주된 상인 $C_{12}A_7$ 이 감소하고 대신 CA와 CA_2 상의 생성량이 증가되었다. 반응시간이 경과됨에 따라 free Al_2O_3 와 CA 상의 반응으로 CA 상은 전부 CA_2 상으로 변화되었으며, 반응 시간을 30분 이상 유지할 경우 추가적인 free Al_2O_3 와의 반응에 의해 침상의 CA_5 상이 생성되며, 이때 스피넬내에 존재하던 free Al_2O_3 는 거의 소멸된다는 사실을 알 수 있다. 이러한 사실은 SEM-EDS를 이용하여 분석한 결과인 Fig. 5에서도 알 수 있는데, 스피넬 중의 free Al_2O_3 와 슬래그의 주된 상인 $C_{12}A_7$ 간의 반응에 의해 반응시간이 경과됨에 따라 CaO- Al_2O_3 계 화합물이 점차적으로 고용점의 $CA \rightarrow CA_2 \rightarrow CA_5$ 상으로 변화된다는 사실을 알 수 있다.

한편, 앞선 MgO 과잉의 스피넬이나 화학양론적 스피

넬에서는 성형체 및 반응 초기(2분간 열처리)의 시편에서 존재하던 열린 기공(open pore)들이 $C_{12}A_7$ 의 소멸이 진행됨에 따라 액상소결에 의해 거의 사라지고 일부 닫힌 기공(closed pore)들만 잔존하였으나, Al_2O_3 과잉의 스피넬에서는 슬래그와 free Al_2O_3 간의 급격한 반응으로 고용점의 CaO- Al_2O_3 계 화합물이 생성됨으로써 액상량 부족에 의한 소결성 저하로 성형체 및 반응 초기의 시편에 존재하던 열린 기공들이 그대로 잔류하고 있음을 확인 할 수 있다.

Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5의 EDS 분석 결과로부터 스피넬에 의한 슬래그 중의 Fe-oxide 성분의 고용 저동을 고찰하면, Fe-oxide는 스피넬 클링커내에 존재하는 화학양론적 스피넬 결정립에 의해서만 고용된다는 사실을 알 수 있다. 또한, Fe-oxide 성분이 스피넬에 고용되는 양은 스피넬 클링커 중의 MgO 함유량과는 관계없이 유



	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
CA phase in (a)	-	65.2	34.8	-	-
Spinel phase in (a)	-	86.6	-	13.4	-
CA ₂ phase in (b)	0.5	79.3	19.3	0.9	-
Spinel phase in (d)	-	86.4	-	12.2	1.4
CA ₆ phase in (d)	-	91.1	8.9	-	-

(unit : wt%)

Fig. 5. Back scatterd electron images and the results of EDS analysis of specimens of S-90 spinel and slag fired at 1500°C for (a) 2 min, (b) 10 min, (c) 30 min and (d) the enlarged(circle region) image of (c).

사하다는 사실도 알 수 있다.

Fig. 6에는 Table 2에 나타난 조성이 되도록 시편을 제조한 후 고주파 유도용해로를 이용하여 침식 시험한 결과를 나타내었다. 각 시편의 침식 지수 및 침윤 지수는 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

Corrosion(Penetration) Index

$$= \frac{\text{Corrosion (Penetration) rate of specimens}}{\text{Corrosion (Penetration) rate of specimen B}} \times 100 \quad (1)$$

슬래그에 대한 내침식성은 MgO 과잉의 스피넬을 사용한 시편이 가장 양호하며 Al₂O₃ 과잉의 스피넬을 사용한 시편이 가장 낮다는 사실을 알 수 있다. 반면에, 내침식

성과는 달리 내침윤성은 Al₂O₃ 과잉의 스피넬을 사용한 시편이 가장 우수하였다. 알루미나-스피넬계 유입제에서 미분부에 사용된 스피넬의 종류에 따른 이러한 내침식성 및 내침윤성의 거동은 다음과 같이 설명할 수 있다.

Fig. 1, Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5에서 논의한 바와 같이 Al₂O₃ 과잉의 스피넬은 다른 2종의 스피넬에 비하여 슬래그와의 반응이 활발하므로 이러한 스피넬을 미분부에 사용한 시편의 내침식성은 다른 스피넬을 사용한 경우에 비해 상대적으로 낮아 진다. 그러나, 슬래그중의 저융점 화합물인 C₁₂A₇과 빠르게 반응하여 보다 융점이 높은 CA₂나 CA₆를 형성함으로써 침투하는 슬래그의 화학적 조성을 SiO₂ 과잉으로 변화시키므로 슬래그의 점도

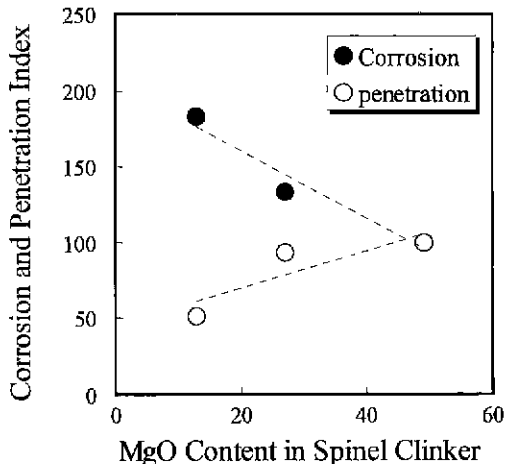


Fig. 6. Corrosion and penetration index with MgO content in spinel clinker.

Table 2. Component of Test Materials

Type	Properties	A	B	C
Aggregate alumina	-5 mm, $\geq 99\%$	67	67	67
Fine powder				
S-50	-0.074 mm	15		
S-70	"		15	
S-90	"			15
Alumina	-0.074 mm, $\geq 99\%$	8	8	8
Alumina cement	-0.074 mm, Al_2O_3 80%	10	10	10

가 급속히 증가하게 되고,⁶⁾ 그로 인하여 슬래그의 침투 깊이는 다른 스피넬을 사용한 시편에 비하여 크게 감소하게 된다.

화학양론적 조성의 스피넬은 슬래그와의 반응성이 낮기 때문에 시편의 내침식성은 양호한 반면에, 슬래그중의 CaO 성분과의 반응성이 적으므로 슬래그의 침투 깊이가 Al_2O_3 과잉의 스피넬을 사용한 시편에 비하여 크게 나타나는 것이라 생각된다.

MgO 과잉의 스피넬에서는 화학양론적 조성의 스피넬과 마찬가지로 슬래그중의 CaO 성분과의 반응성이 낮으므로 슬래그의 침투 깊이는 크지만, 스피넬 입자의 세립화에 의하여 슬래그중으로 용출되는 free MgO 결정립의 양이 화학양론적 스피넬에 비해 많다. 따라서, CaO- Al_2O_3 -SiO₂계 슬래그 중의 MgO 농도가 증가되어 시편의 주성분인 Al_2O_3 의 용해 속도가 감소되는 정도가 크므로⁷⁾ 화학양론적 스피넬을 사용한 시편보다 내침식성이 양호하게 나타나는 것이라 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 MgO 과잉의 스피넬, 화학양론적 스피넬 및 Al_2O_3 과잉의 스피넬과 CaO- Al_2O_3 -SiO₂계 슬래그와의 반응성을 고찰하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MgO 과잉의 스피넬과 화학양론적 스피넬은 슬래그의 주된 상인 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 과의 반응에 의하여 결정립의 고용점 화합물은 생성되지 않았으며, free MgO 성분이 우선적으로 슬래그 중으로 용해되었다.

2. Al_2O_3 과잉의 스피넬에서는 슬래그의 주된 상인 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 과 스피넬내의 free Al_2O_3 가 반응하여 점차적으로 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 등의 고용점 화합물로 변화되었다.

3. 슬래그 중의 Fe-oxide는 스피넬 클링커내에 존재하는 화학양론적 스피넬 결정립에 의해서만 고용되며, 스피넬에 고용되는 Fe-oxide 성분의 양은 스피넬 클링커중의 MgO 함유량과 관계없이 유사하였다.

4. 알루미늄-스피넬계 부정형 내화물의 미분부에 MgO 함량이 다른 3종의 스피넬 클링커를 적용한 결과, 슬래그에 대한 내침식성은 스피넬중 MgO의 함유량에 비례한 반면에 슬래그에 대한 내침윤성은 MgO 함유량에 반비례 하였다.

REFERENCES

1. B. Nagai, O. Matsumoto, T. Isobe and Y. Nishiumi, "Wear Mechanism of Castable for Steel Ladle by Slag," *Taikabutsu*, **42**(8), 15-20 (1990).
2. M. Kobayashi, K. Kataoka, Y. Sakamoto and I. Kifune, "Improvement of Alumina-Magnesia Castable for Steel Ladle Wall," *Taikabutsu*, **49**(2), 74-80 (1997).
3. I. Takano, H. Shikano, I. Furusato, I. Takita and K. Furuta, "Effect of Spinel Raw Material on Corrosion Resistance for Steel Ladle Castable," *Taikabutsu*, **43**(4), 187-192 (1991).
4. A. Nagasoc, S. Tsurumoto and A. Kitamura, "Refractory Characteristics of Spinel with Various MgO Contents," *Taikabutsu*, **43**(1), 2-10 (1991).
5. C. Chen-Feng and K. Yung-Chao, "Effect of CaO Content on the Hot Strength of Alumina-Spinel Castables in the Temperature Range of 1000°C to 1500°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(11), 2957-60 (1998).
6. P. Korgul, D. R. Wilson and W. E. Lee, "Microstructural Analysis of Corroded Alumina-Spinel Castable Refractories," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 77-84 (1997).
7. K. H. Sandhage and G. J. Yurek, "Direct and indirect Dissolution of Sapphirine in Calcia-Magnesia-Alumina-Silica Melts: Dissolution Kinetics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(12), 3633-42 (1990).