

제강용 레이들 슬래그에 의한 스피넬 클링커의 침식 거동

조문규 · 홍기곤

포항산업과학연구원 재료공정연구센터 고온내화재료연구팀
(1999년 7월 21일 접수)

Corrosion Behavior of Spinel Clinkers by Ladle Slag

Mun Kyu Cho and Gi Gon Hong

Inorganic Materials Research Team, Materials & Processes Research
Center, Research Institute of Industrial Science & Technology(RIST),
P.O.Box 135, Pohang 790-600, Korea
(Received July 21, 1999)

초 록

MgO 과잉 스피넬 클링커, 화학양론적 스피넬 클링커 및 Al_2O_3 과잉 스피넬 클링커 3종에 대하여 CaO/Al_2O_3 및 CaO/SiO_2 비가 각각 1.3 및 5.3인 제강용 레이들 슬래그에 의한 침식거동을 1500~1600°C의 온도범위에서 고찰하였다. 스피넬 클링커의 가동면에 생성되는 $MgO \cdot (Al, Fe)_2O_3$ 복합스피넬 층의 생성량은 클링커중에 함유된 MgO의 양에 비례하였으며, 이러한 복합스피넬 층은 클링커 내부로의 슬래그 침입을 억제하였다. 스피넬 클링커의 구성광물중 free MgO와 스피넬은 슬래그 성분중 주로 Fe_2O_3 를 포획하였으며, 스피넬 클링커중의 free Al_2O_3 는 슬래그중의 CaO 성분과 반응하여 클링커의 가동면에 고융점의 $CaO-Al_2O_3$ 계 화합물을 형성함으로써 클링커 내부로의 슬래그 침입을 억제하였다.

ABSTRACT

The corrosion behavior of three kinds of spinel clinkers, containing different MgO content, was investigated based on the reaction with ladle slag between 1500°C and 1600°C. The amount of $MgO \cdot (Al, Fe)_2O_3$ complex spinel formed near the hot face was proportional to the MgO content in spinel clinkers, and the complex spinel depressed the slag penetration into the spinel clinkers. The free MgO and spinel minerals mainly trapped Fe_2O_3 among the slag components. The $CaO-Al_2O_3$ compounds were formed by the reaction between the free Al_2O_3 in spinel clinker and the CaO component in slag, and the slag penetration into the spinel clinkers was retarded by the compounds.

Key words : Spinel, MgO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Slag

1. 서 론

최근들어 제강용 레이들(ladle)의 내장 내화물로서는 알루미늄-스피넬계 및 알루미늄-마그네시아계 부정형 내화물이 주류를 이루고 있다. 알루미늄-스피넬계 부정형 내화물은 알루미늄계 내화물에 $MgO-Al_2O_3$ 계 스피넬을 첨가한 재료로써, 첨가된 스피넬은 고온에서 주위의 알루미늄과 반응하여 2개의 Al^{3+} 이온이 3개의 Mg^{2+} 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, Fe^{2+} 가 공공으로 존재하는 Mg^{2+} 이온의 자리로 침입하는 것이다. FeO의 함량이 높은 슬래그는 점도가 낮아 내화물 속으

로 침투하기가 쉽지만, FeO가 위와 같은 과정에 의해 스피넬 속으로 고용되면 FeO의 함량이 감소한 슬래그의 점도는 크게 높아지므로 슬래그의 침투 속도를 낮출 수 있다. 알루미늄-마그네시아계 부정형 내화물은 스피넬을 첨가하지 않고 마그네시아를 직접 첨가함으로써 사용중에 전량 2차 스피넬 형성을 목적으로 한 재료이다. 이 경우 스피넬 생성에 의한 부피 팽창이 구속하여 억제되므로 구조체의 기공율이 감소하여 치밀화됨으로써 슬래그의 침투가 억제된다.^{1,2)}

알루미늄-스피넬계 부정형 내화물에 있어서, 스피넬의 조성에 따른 재료 특성에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.³⁻⁶⁾ I.Takano 등³⁾은 Al_2O_3 함량이 90 wt% 이상인 Al_2O_3 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.Nagaoe 등⁴⁾은 MgO 함량이 5~50 wt%인 다양한 스피넬 클링커들을 알루미늄-스피넬계 부정형 내화물의 전 입도에 걸쳐 사용한 결과, MgO 함량이 20 wt%인 스피넬 클링커를 사용한 조성에서 가장 양호한 내침윤성을 나타내었으며, MgO 함량이 5 wt%인 Al₂O₃ 과잉 스피넬의 경우에는 슬래그 중에 존재하는 CaO와의 반응으로 CA₂나 CA₆가 과량 생성되어 균열 발생을 일으킨다고 보고한 바 있다. 반면에 Al₂O₃ 과잉의 스피넬과 CaO간의 반응에 의한 CA₂나 CA₆의 생성에 대하여 C.Chen-Feng 등⁵⁾도 보고한 바 있는데, 이들은 MgO 함량이 10 wt%인 Al₂O₃ 과잉의 스피넬을 미분부에만 적용할 경우에 결합제로 첨가된 알루미늄 시멘트층의 CaO 성분과 스피넬 중의 Al₂O₃ 성분과의 반응에 의하여 생성되는 CA₆ 상에 의하여 부정형 내화물 지지부의 결합력이 강화되는 현상을 확인하였다. 그러므로, Al₂O₃ 과잉의 스피넬을 알루미늄-스피넬계 부정형 내화물에 사용할 경우에는 Al₂O₃ 과잉 스피넬의 입도 및 첨가량에 유의하여야 한다. 한편, P.Korgul 등⁶⁾에 의하면 MgO 과잉의 스피넬(MgO-rich spinel)을 알루미늄-스피넬계 부정형 내화물의 스피넬 원료로 사용할 경우에는 MgO 성분이 CaO-Al₂O₃-SiO₂계 슬래그 중으로 용해되어 슬래그에 의한 내화물층의 Al₂O₃ 성분의 용해속도를 감소시킴으로써 알루미늄-스피넬계 부정형 내화물의 내식성이 향상된다고 보고된 바 있다.

그러나, 이러한 알루미늄-스피넬계 및 알루미늄-MgO계 부정형 내화물의 연구결과에도 불구하고, 스피넬 클링커의 조성에 따른 슬래그와의 반응성 및 손상기구 등은 명확히 규명되어 있지 않다. 그러므로, 본 연구에서는 알루미늄-스피넬계 부정형 내화물의 원료로서 사용되고 있는 MgO 함량이 다른 3종의 스피넬 클링커(MgO 과잉의 스피넬, 화학양론적 스피넬, Al₂O₃ 과잉의 스피넬)를 대상으로 CaO/Al₂O₃의 비와 CaO/SiO₂의 비가 각각 1.3 및 5.3인 제강용 레이블 슬래그에 의한 각 스피넬 클링커의 침식 거동을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용한 3종의 MgO-Al₂O₃계 스피넬 클링커 및 제강 슬래그에 대한 화학성분 및 구성광물상을 Table 1에 나타내었다.

각 스피넬 클링커와 슬래그와의 반응성 평가에 있어서 슬래그와 스피넬 클링커의 접촉 및 슬래그의 용해속도를 균일하게 하기 위하여, 본 연구에서는 분쇄후 200 mesh 이하로 체가름한 슬래그를 사용하였다. 또한, 슬래그로의 미립자의 용해에 의한 슬래그의 조성변화를 제어하기 위하여 각 스피넬 클링커는 5 mm의 대조립을 사용하였다.

분쇄후 200 mesh 이하로 체가름한 슬래그와 5 mm 크기의 스피넬 클링커를 중량비가 1:1이 되도록 혼합하고 30(가로)×50(세로)×10(높이)mm 크기의 고순도 알루미늄 도가니에 투입하여 시험용 시료를 준비하였다. 준비한 시료를 전기로에 넣고 대기분위기에서 10°C/min의 속도로 승온하여 1500°C 및 1600°C에서 5분간 유지한 후 상온으로 냉각하였다. 냉각후 알루미늄 도가니를 제거한 후, 슬래그와 스피넬 클링커로 구성된 시편을 절취한 다음 mounting하여 경면으로 연마하였다. 경면으로 연마된 시편을 대상으로 SEM-EDAX 분석을 실시하였으며, EDAX를 이용한 선분석 시에는 각 성분의 측정된 intensity를 full scale intensity에 대한 백분율로 환산하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 본 연구에서 사용된 3 종류의 스피넬 클링커에 대한 미세구조를 나타내었다.(이하, MgO 과잉 스피넬, 화학양론적 스피넬 및 Al₂O₃ 과잉 스피넬을 각각 S-50, S-70 및 S-90으로 표기함) MgO 과잉의 스피넬 클링커는 연속분포를 나타내는 화학양론적 스피넬 결정립에 free MgO 결정립이 불연속적으로 존재하는 복합구조를 지니고 있음을 알 수 있으며, EDAX 분석결과 결정입계에서 저융점 화합물의 입계상은 확인되지 않았다. 화학양론적 스피넬 클링커는 거의 화학양론적 스피넬의

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	0.38	46.69	0.70	50.76	0.19	1.28	Spinel, Periclase
S-70	0.25	69.12	0.42	29.30	0.17	0.74	Spinel, Periclase* (*minor)
S-90	0.12	93.59	-	5.77	0.07	0.45	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) (*major)

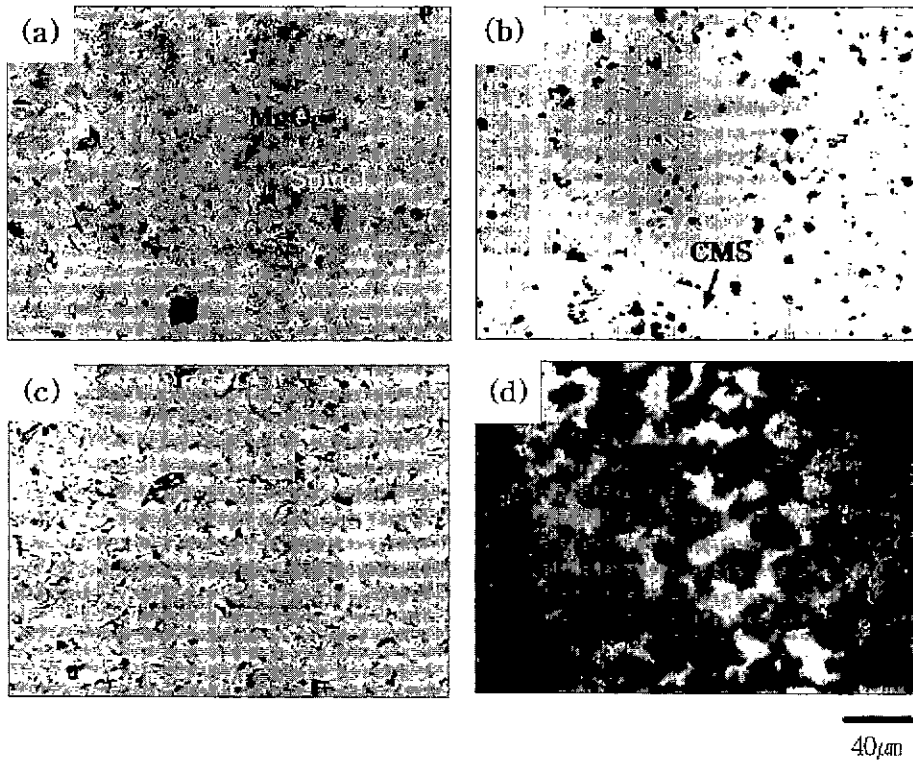


Fig. 1. Back scattered electron images of specimens of (a) S-50 spinel, (b) S-70 spinel and (c) S-90 spinel clinker, (d) EPMA images (Mg mapping) of (c).

결정립만으로 구성되어 있으며 부분적으로 미세한 MgO 결정립이 소량 존재하고 있음을 알 수 있으며, EDAX 분석결과 중량비로 CaO : MgO : SiO₂ = 29.3 : 28.3 : 42.4인 CaO-MgO-SiO₂계 비정질 화합물이 입계상으로 관찰되었다. 한편, Al₂O₃ 과잉의 스피넬 클링커는 free Al₂O₃ 결정립과 화학양론적 스피넬 결정립이 혼합된 복합구조라는 사실을 알 수 있으며, EDAX 분석결과 결정립계에서 저융점 화합물의 입계상은 확인되지 않았다.

스피넬 클링커와 슬래그 분말을 중량비로 1 : 1이 되도록 혼합하여 알루미나 도가니에 넣고 1500°C에서 5분간 유지한 다음 상온으로 냉각한 스피넬 클링커에 대한 미세구조와 EDAX에 의한 선분석 및 정량분석 결과를 각각 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 및 Table 2에 나타내었다.

Fig. 2에 나타낸 MgO 과잉 스피넬의 클링커에 부착된 슬래그의 조성(Table 2의 Point 1 및 Point 2)과 침식제로 사용된 슬래그의 조성(Table 1)을 비교하면, 스피넬 클링커중의 MgO 성분은 거의 슬래그 중으로 용출되지 않았다는 사실을 알 수 있다. 스피넬 클링커의 가동면 부근에는 두께가 약 40 μm 정도인 MgO · (Al, Fe)₂O₃ 복합스피넬(Table 2의 Point 3 참조) 층의 생성을 확인할 수 있는데, 이것은 MgO 성분이 슬래그중으로 용출되지

않았다는 사실을 고려하면 클링커중의 free MgO가 슬래그 성분인 Fe₂O₃를 포획하여 MgO-Fe₂O₃ 화합물을 형성한 후 MgO · Al₂O₃ 스피넬과의 반응에 의하여 생성되거나 MgO · Al₂O₃ 스피넬이 Fe₂O₃를 직접 포획함으로써 생성된 것으로 생각된다. 이와같은 MgO-Fe₂O₃ 화합물의 생성은 Table 2의 정량분석 결과(point 6)에서 알 수 있듯이 클링커 내부로 침투한 슬래그 성분중의 Fe₂O₃가 MgO 결정립내로 고용되어 있는 것으로 부터도 확인할 수 있다. Fig. 2의 선분석 결과로 부터 슬래그 성분이 클링커 내부로 침투되는 거동을 살펴보면, Fe나 Mn 성분의 침투는 클링커의 가동면 근처에 집중되어 있는 반면에 Ca 및 Si 성분의 침투는 클링커 내부까지 비교적 깊게 진행되어 있음을 알 수 있다. 또한, 슬래그와의 반응에 의해 클링커를 구성하는 결정립의 슬래그중으로의 헤리는 관찰되지 않았다.

화학양론적 스피넬 클링커의 경우(Fig. 3)에는 MgO 과잉의 스피넬 클링커와 거의 유사한 미세구조를 나타내고 있지만, 가동면에 존재하는 결정입계가 소멸된 MgO · (Al, Fe)₂O₃ 층의 두께(Fig. 3에서 a-b)가 MgO 과잉의 스피넬의 경우에 비하여 약 1/2배 정도 얇을 뿐만 아니라 Fe₂O₃ 외에도 CaO 및 SiO₂ 성분들의 침투(Table 2

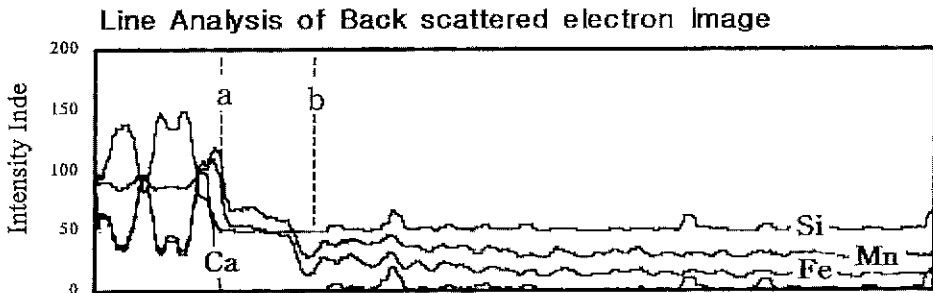
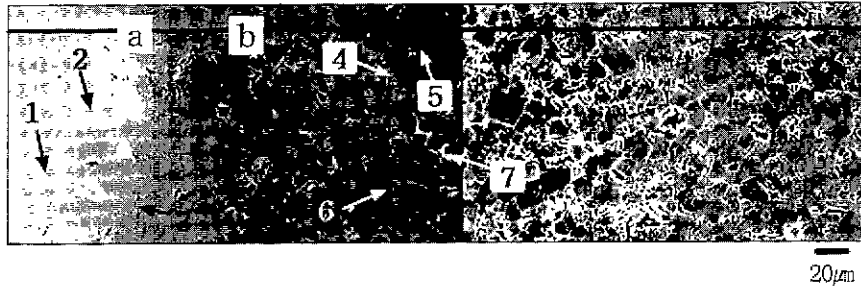


Fig. 2. Back scattered electron image and line analysis for hot face of S-50 spinel clinker from corrosion layer to original layer after slag corrosion test at 1500°C for 5 min.

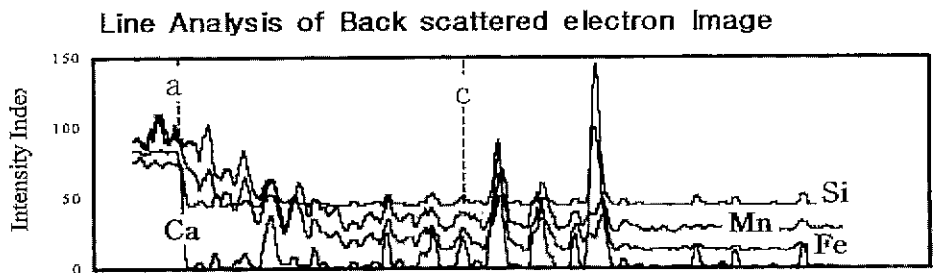
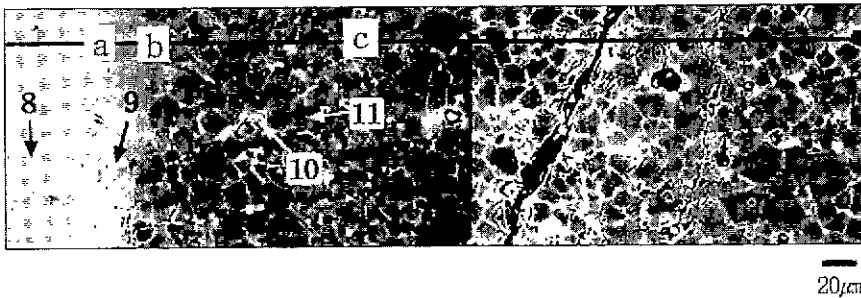


Fig. 3. Back scattered electron image and line analysis for hot face of S-70 spinel clinker from corrosion layer to original layer after slag corrosion test at 1500°C for 5 min.

의 Point 10 및 Fig. 3의 선분석 결과가 깊숙히 진행되어 있음을 알 수 있다. 이러한 사실은 MgO가 MgO · Al₂O₃ 스피넬 보다 슬래그 성분중 Fe₂O₃의 포획능이 더 우수하다는 것을 의미한다고 생각된다. 한편, 클링커 가동면에서 MgO · (Al, Fe)₂O₃ 복합스피넬의 입성장을 확인할 수 있는데, 이는 Fe₂O₃의 함유량으로 부터 설명할

수 있다. 즉, 가동면으로 갈수록(Fig. 3의 선분석 결과에서 a-c 부분) Fe₂O₃의 양이 증가하는데, MgO-Fe₂O₃계 상태도⁷⁾에서 알 수 있듯이 Fe₂O₃의 양이 증가할수록 MgO-Fe₂O₃계 화합물의 용점이 저하되므로 액상소결에 의하여 MgO · (Al, Fe)₂O₃계 복합스피넬의 소결성이 향상되는 것에 기인한 것이라 생각된다. MgO 과잉의 스피

넬의 경우와 마찬가지로 슬래그와의 반응에 의한 클링커 결정립의 해리는 발생하지 않았다.

Al₂O₃ 과잉의 스피넬에서는 Fig. 4에 나타난 선분석 결과로부터 슬래그 성분들이 클링커의 내부로 거의 침투되지 않는다는 사실을 알 수 있다. 이러한 현상은 스피넬 클링커의 원질층의 표면 부위에 CaO-Al₂O₃계 화합물의 생성(Table 2의 Point 15)이 관찰되는 것으로 부터 설명할 수 있다. 즉, 스피넬 클링커내의 Al₂O₃ 성분(특히, free Al₂O₃ 결정립)과 슬래그중의 CaO 성분 간의 반응에 의한 Al₂O₃ 성분의 증가로 인하여 슬래그의 점도가 높아지므로 클링커내로 슬래그의 침투능이 저하되기 때문이다 생각된다. 한편, free Al₂O₃ 결정립의 소실로 인하여 슬래그 중으로 헤리된 스피넬 결정립들(Fig. 4의

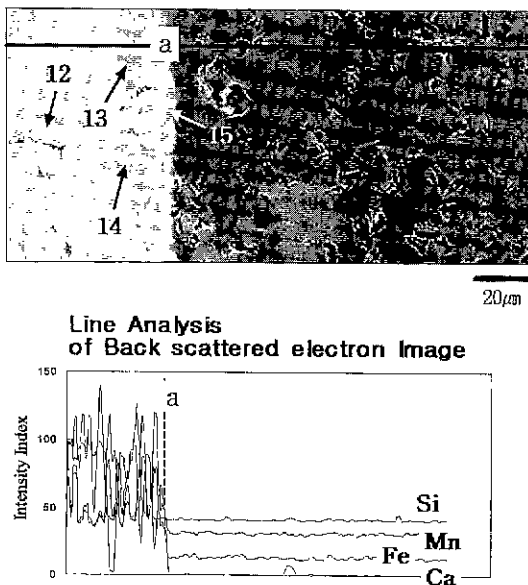
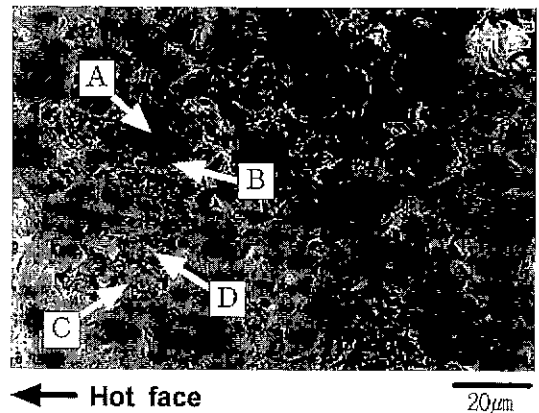


Fig. 4. Back scattered electron image and line analysis for hot face of S-90 spinel clinker from corrosion layer to original layer after slag corrosion test at 1500°C for 5 min.

13과 같은 결정립들)은 슬래그중의 Fe₂O₃ 성분을 주로 고용(Table 2의 Point 13)함으로써 변질되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 5에는 MgO 과잉의 스피넬과 슬래그를 1500°C에서 5분간 반응 시험한 후 절취한 시편에서 변질층과 원질층의 경계부위를 확대하여 정량분석한 결과를 나타내었다. 슬래그 성분들의 침투에 의하여 변질된 부위를 살펴보면, 원래 MgO 결정립이 존재하고 있던 부위에 MgO-Fe₂O₃계 화합물(D 부위)과 미세한 MgO·(Al, Fe)₂O₃ 복합스피넬 입자들(C 부위)이 존재하고 있으며, 스피넬 결정립들의 주변부(B 부위)에는 슬래그 성분인 Fe₂O₃가 고용되어 있다는 사실을 알 수 있다. MgO 과잉의 스피넬 클링커에 존재하는 (C) 및 (D)와 같은 화합물들의 생성 과정은 다음과 같이 유추할 수 있다. 즉,



	Point A	Point B	Point C	Point D
MgO	24.7	21.8	16.5	68.2
Al ₂ O ₃	67.4	50.0	20.5	-
MnO	-	-	3.8	4.5
Fe ₂ O ₃	7.9	28.2	59.2	27.3

Fig. 5. Back scattered electron image and EDAX result of S-50 spinel clinker after slag corrosion test at 1500°C.

Table 2. EDAX Results of S-50, S-70 and S-90 Clinker in Figs. 2, 3, 4

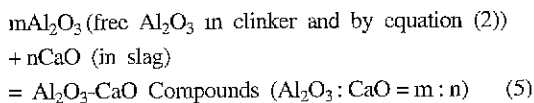
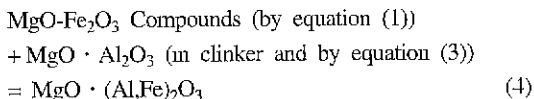
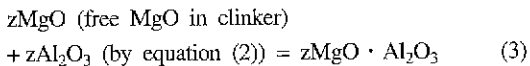
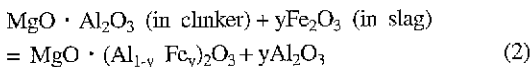
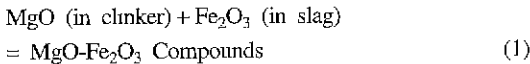
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
MgO	1.14	2.07	23.22	25.62	25.84	91.38	6.99	1.27	24.86	1.29	24.59	1.01	24.46	1.64	1.85
Al ₂ O ₃	11.57	34.32	58.94	66.56	73.04	3.63	18.99	12.60	68.33	11.76	67.80	12.12	67.15	38.53	72.47
SiO ₂	5.65	17.41	-	-	-	-	3.81	5.11	-	5.84	-	4.07	-	8.30	-
CaO	43.63	38.01	-	-	-	-	43.12	43.50	-	42.06	-	43.10	-	39.63	21.27
TiO ₂	1.80	-	-	-	-	-	-	1.74	-	1.93	-	1.04	-	-	-
MnO	2.33	-	1.67	-	-	-	1.94	2.18	0.20	2.56	-	2.05	-	-	-
Fe ₂ O ₃	33.88	8.19	16.17	7.82	1.12	4.99	25.16	33.60	6.61	34.56	7.61	36.61	8.39	11.89	4.41

(wt%)

MgO 과잉의 스피넬 클링커의 기공 조직과 입계를 통해 침투한 슬래그중의 Fe_2O_3 성분이 우선적으로 MgO 결정립내로 확산되어 MgO 결정립과 반응함으로써 MgO- Fe_2O_3 계 화합물이 형성된다. 한편, 침투한 슬래그중의 Fe_2O_3 는 스피넬 결정립내로도 고용되는데, 이는 스피넬중의 Al_2O_3 성분과 침투한 Fe_2O_3 성분간의 치환 반응에 의해 이루어진다. 이러한 치환반응은 변질층에 존재하는 스피넬 결정립의 중앙부(A 부위)와 주변부(B 부위)의 EDAX 분석결과를 비교하였을 때, MgO의 함량은 유사한 반면에 중앙부위에서 주변부위로 갈수록 Al_2O_3 의 함량은 낮아지고 Fe_2O_3 의 함량은 높아지는 것으로부터 확인할 수 있다. 치환반응에 의하여 스피넬 결정립으로부터 유리된 Al_2O_3 성분들은 주위에 존재하는 MgO- Fe_2O_3 계 화합물중으로 확산됨으로써 $MgO \cdot (Al, Fe)_2O_3$ 복합 스피넬을 생성하며, MgO- Fe_2O_3 화합물과 $MgO \cdot Al_2O_3$ 스피넬의 상호확산에 의해서도 $MgO \cdot (Al, Fe)_2O_3$ 복합 스피넬이 생성되는 것으로 생각된다.

한편, 스피넬 결정립과 슬래그중 Fe_2O_3 성분간의 치환 반응에 의하여 유리된 Al_2O_3 성분은 free MgO(특히, MgO 과잉 스피넬)와 반응하여 $MgO \cdot Al_2O_3$ 스피넬을 생성함으로써 Fe_2O_3 성분의 포획능을 증가시키며, 주위에 free MgO가 없이(특히, Al_2O_3 과잉 스피넬) 슬래그와 접촉하면 Fig. 4와 6에서 고찰하였듯이 슬래그중의 CaO 성분과 반응함으로써 CaO- Al_2O_3 계 화합물로 슬래그중으로 용출된다.

이상의 결과를 종합하여 스피넬 클링커와 슬래그간의 반응을 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.



즉, MgO- Fe_2O_3 화합물은 식 (1)에 의하여 생성되며, MgO 과잉의 스피넬과 화학양론적 스피넬 클링커의 가동면에 존재하는 $MgO \cdot (Al, Fe)_2O_3$ 복합스피넬 층은 식 (2) 및 (4)의 반응에 의해 생성되는 것으로 생각된다. 또

한, 화학양론적 스피넬보다 MgO 과잉의 스피넬 클링커에서 $MgO \cdot (Al, Fe)_2O_3$ 복합스피넬 층의 두께가 더 두꺼운 이유는 식 (1)에 의한 $MgO \cdot Fe_2O_3$ 의 생성량이 많아 식 (4)의 반응량이 큰 것에 기인한 것으로 생각된다. 한편, MgO 과잉의 스피넬과 화학양론적 스피넬의 가동면 부근에서 결정립의 용출현상이 억제되는 것은 식 (3)의 반응에 의한 $MgO \cdot Al_2O_3$ 의 생성에 의한 것이라 생각되며, Al_2O_3 과잉의 스피넬에서 스피넬 결정립들이 슬래그중으로 용출되는 것은 식 (5)에 의해 주변의 Al_2O_3 결정립들이 슬래그중으로 소실되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 6과 Table 3에는 1600°C에서 슬래그에 의한 침식시험 후의 스피넬 클링커에 대한 미세구조 및 정량분석 결과를 나타내었다.

Fig. 6의 (a)에 나타난 MgO 과잉의 스피넬 클링커의 가동면을 살펴보면, 1500°C에서와 같이 $MgO \cdot (Al, Fe)_2O_3$ 복합스피넬층이 생성되지만 슬래그에 의한 복합스피넬층의 해리가 진행되고 있다는 사실을 알 수 있다. 또한, 슬래그 성분들의 침투깊이도 1500°C의 경우보다 현저히 증가되어 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 1600°C에서 슬래그중의 CaO- Al_2O_3 - Fe_2O_3 계 화합물과 침상의 CaO- Al_2O_3 계 화합물의 화학성분(Table 3의 Point 1과 Point 2)을 1500°C에서의 슬래그 화학성분(Table 2의 Point 1과 Point 2)과 비교하면, 1500°C의 경우에 비하여 1600°C에서 슬래그중의 MgO, Al_2O_3 , 및 Fe_2O_3 의 함량이 다소 증가되었다는 사실로부터, 슬래그의 온도가 1600°C로 높아짐에 따라 클링커의 가동면에 생성된 $MgO \cdot (Al, Fe)_2O_3$ 복합스피넬 층의 일부가 슬래그중으로 용해되면서 클링커 내부로의 슬래그 침투가 효과적으로 억제되지 못하였기 때문으로 판단된다.

Fig. 6의 (b)에 나타난 화학양론적 스피넬 클링커의 경우에는 1500°C에서 관찰되었던 $MgO \cdot (Al, Fe)_2O_3$ 복합스피넬 층이 클링커의 가동면에 존재하지 않았으며, 클링커의 입계를 통하여 침투한 슬래그 성분들에 의하여 스피넬 클링커는 미세 결정립들로 완전히 세립화되었음을 알 수 있다. 또한, 세립화된 각 스피넬 결정립들이 슬래그중의 Fe_2O_3 성분을 고용한다는 사실은 결정립의 테두리 부위에 대한 EDAX 분석결과인 Table 3의 Point 6으로부터 확인할 수 있다.

Fig. 2, Fig. 3 및 Fig. 6의 (a)-(b)로 부터, 스피넬 클링커의 가동면에 생성되는 $MgO \cdot (Al, Fe)_2O_3$ 복합스피넬 층의 두께는 클링커중에 함유된 free MgO의 양 및 슬래그의 온도와 밀접한 관련이 있다는 사실을 알 수 있다.

Fig. 6의 (c)에 나타난 Al_2O_3 과잉의 스피넬 클링커에서는 1500°C의 경우와 마찬가지로 클링커 내부로 슬래그 성분들의 침투는 거의 발생하지 않았다. 또한, 클링커의 가동면에서는 슬래그 성분중의 CaO와 클링커중의

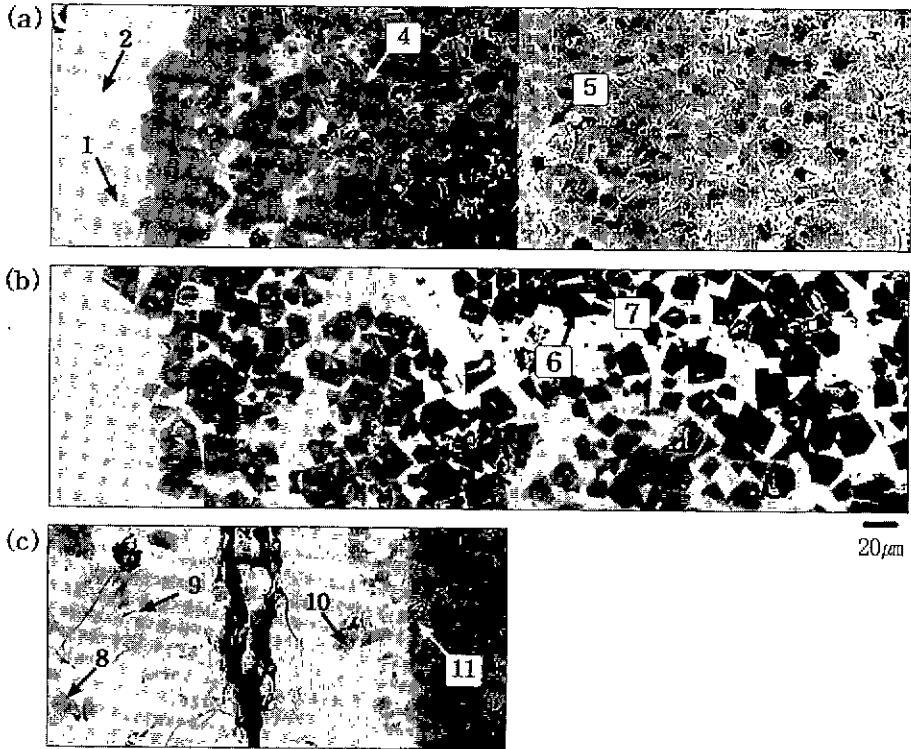


Fig. 6. Back scattered electron images of specimens of (a) S-50 spinel, (b) S-70 spinel and (c) S-90 spinel clinker from corrosion layer to original layer after slag corrosion test at 1600°C for 5 min.

Table 3. EDAX Results of S-50, S-70 and S-90 Clinker in Fig. 6

(wt%)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
MgO	2.00	3.62	1.27	24.85	2.50	24.23	25.82	24.10	-	23.65	3.95
Al ₂ O ₃	13.65	36.90	11.85	63.06	28.43	67.64	73.06	60.36	73.32	68.50	88.40
SiO ₂	5.70	12.14	5.78	-	2.85	-	-	-	-	-	-
CaO	42.00	37.80	43.55	-	47.45	-	-	-	22.38	-	7.65
TiO ₂	1.05	-	1.90	-	2.35	-	-	-	-	-	-
MnO	1.50	-	1.29	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	34.10	9.54	33.39	12.09	16.42	8.14	1.01	15.54	4.31	7.85	-

free Al₂O₃ 결정립간의 반응에 의하여 침상의 CaO-Al₂O₃계 화합물이 생성되어 점차적으로 슬래그중으로 용해되고 있음을 알 수 있으며, 스피넬 결정립들은 슬래그 중의 Fe₂O₃ 성분을 고용하면서 슬래그 중으로 해리된다는 사실을 알 수 있다.

이상의 결과로 부터 total Fe가 높은 제강용 슬래그에 대해서는 슬래그중 Fe₂O₃의 포획능이 우수한 free MgO의 함유량이 높은 MgO 과잉 스피넬 클링커를 적용하는 것이 바람직하며, CaO/Al₂O₃ 비가 큰 제강용 슬래그에 대해서는 슬래그중 CaO 성분과의 반응성이 우수한

Al₂O₃ 과잉 스피넬 클링커를 적용하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

4. 결 론

알루미나-스피넬계 유입재의 원료로서 사용되는 MgO 과잉 스피넬 클링커, 화학양론적 스피넬 클링커 및 Al₂O₃ 과잉 스피넬 클링커 3종에 대하여 CaO/Al₂O₃ 및 CaO/SiO₂ 비가 각각 1.3 및 5.3인 제강 레이들용 슬래그에 의한 침식거동을 1500~1600°C의 온도범위에서 관찰하였

으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 스피넬 클링커의 가동면에 생성되는 $MgO \cdot (Al, Fe)_2O_3$ 복합스피넬 층의 생성량은 클링커중에 함유된 free MgO의 양에 비례하였으며, 이러한 복합스피넬 층은 클링커 내부로 슬래그의 침입을 억제하였다.

2. 스피넬 클링커의 구성광물중 free MgO와 스피넬은 슬래그중 Fe_2O_3 성분을 주로 포획하였으며, free Al_2O_3 는 슬래그중의 CaO 성분과 반응하여 클링커의 가동면에 고융점의 CaO- Al_2O_3 계 화합물을 형성함으로써 클링커 내부로 슬래그의 침입을 억제하였다.

REFERENCES

1. B. Nagai, O. Matsumoto, T. Isobe and Y. Nishiumi, "Wear Mechanism of Castable for Steel Ladle by Slag." *Taika-butsumu*, **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 Catable." *Taikabutsu*, **43**(4), 187-192 (1991).
4. A. Nagasoe, 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° to 1500°C," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(11), 2957-2960 (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. B. Phillips, S. Somiya and A. Muan, "Melting Relations of Magnesium Oxide-Iron Oxide Mixtures in Air." *J Am Ceram. Soc.*, **44**(5), 169-169 (1961).