

마그네시아와 돌로마이트의 특성에 미치는 Fe_2O_3 의 첨가영향

박재원 · 홍기곤

포항산업과학연구원 소재연구부문 내화재료연구팀
(1997년 6월 5일 접수)

Effects of Fe_2O_3 Addition on the Properties of MgO and Dolomite

Jae-Weon Park and Gi-Gon Hong

Research Institute of Industrial Science & Technology(RIST)
P.O.Box 135, Pohang, Korea
(Received June 5, 1997)

요 약

출발원료로서 미세구조 및 CaO의 함유량이 다른 2종의 돌로마이트와 마그네시아를 사용하여 Fe_2O_3 를 2~8wt% 첨가한 후 각 출발물질의 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. MgO- Fe_2O_3 계 및 dolomite- Fe_2O_3 계의 소성시 치밀화에 기여하는 2차상은 각각 magnesioferrite 및 dicalciumferrite이었다. 또한, MgO- Fe_2O_3 계 및 dolomite- Fe_2O_3 계의 소결성은 각각 magnesioferrite 및 dicalciumferrite의 생성량과의 상관관계가 성립하였으며, dolomite의 소결성은 Fe_2O_3 의 첨가량 뿐만아니라 출발물질의 MgO와 CaO의 분포에 따른 미세구조에도 의존하였다. MgO- Fe_2O_3 계에서는 Fe_2O_3 의 첨가량 2wt%에서 격임강도가 최대값을 나타내었으나, dolomite- Fe_2O_3 계에서는 Fe_2O_3 의 첨가량 변화에 따른 격임강도의 변화는 미약하였다. MgO의 입자크기가 작고 CaO의 분포가 연속적인 돌로마이트 클링커보다 MgO의 입자크기가 크고 CaO의 분포가 불연속적인 dolomite 클링커가 내수화성이 더욱 우수하였다. 또한, dolomite 클링커의 수화방지를 위한 Fe_2O_3 의 최소 첨가량은 4wt% 내외였다. MgO- Fe_2O_3 계에서는 Fe_2O_3 의 첨가량이 증가됨에 따라 고융점의 magnesioferrite의 생성량이 증가하여 MgO의 공극을 고립화시킴으로써 내침윤성이 향상되었다. 반면에, dolomite- Fe_2O_3 계에서는 Fe_2O_3 의 첨가량이 증가되면 MgO의 입계에 생성되는 저융점의 dicalciumferrite의 생성량 증가에 의하여 Fe_2O_3 함유량 2wt%를 기점으로 내침윤성이 다소 저하되었다.

ABSTRACT

MgO clinker and two kinds of dolomite clinkers with different microstructures and CaO contents were used as starting materials, and the effects of Fe_2O_3 addition on the properties of MgO and dolomite were investigated in the range of 2 to 8 wt% of Fe_2O_3 content. Secondary phases contributed to densification of MgO- Fe_2O_3 and dolomite- Fe_2O_3 were magnesioferrite and dicalciumferrite, respectively. Sinterabilities of MgO- Fe_2O_3 and dolomite- Fe_2O_3 were directly proportional to the amount of secondary phases. Also, sinterability of dolomite itself was dependent on the microstructure of starting material including distribution of CaO and MgO as well as the addition amount of Fe_2O_3 . The flexural strength of MgO- Fe_2O_3 was maximum in about 2wt% of Fe_2O_3 content, while that of dolomite- Fe_2O_3 according to the change of Fe_2O_3 content was almost constant. The hydration resistance of dolomite with large size of MgO and discontinuous distribution of CaO was higher than that of dolomite with small size of MgO and continuous distribution of CaO. Also, the minimum content of Fe_2O_3 to prevent the hydration of dolomite was about 4wt%. As increasing Fe_2O_3 content, the penetration resistance of MgO- Fe_2O_3 was improved by the increment of magnesioferrite. On the other hand, the penetration resistance of dolomite- Fe_2O_3 was decreased because of the increment of dicalciumferrite having low melting point.

Key words : MgO, Dolomite, Fe_2O_3 , Magnesioferrite, Dicalciumferrite, Sinterability, Flexural Strength, Hydration Resistance, Penetration Resistance

1. 서 론

제강공정의 조업조건이 가혹화되면서 내스폴링성 및 고염기도의 슬래그에 대한 내용성 등이 우수한 내화물의 개발이 요구되고 있다. 현재 염기성질 내화물로 주류를 이루고 있는 마그네시아는 고용점(2800°C)이며 내침식성이 우수한 반면, 내스폴링성 및 내침윤성이 취약하다는 결점을 지니고 있다.¹⁾ 이러한 점을 보완하기 위하여 고용점(2570°C)이며 내스폴링성 및 내슬래그 침투성이 우수한 CaO를 함유한 돌로마이트 클링커의 사용이 검토되고 있다. 그러나, CaO를 함유한 내화물은 수화되기 쉬운 결점이 있으므로, 시공 후 강도저하 및 탈락 등의 문제가 발생하고 있다. 그러므로, 이러한 돌로마이트의 내수화성을 향상시키기 위해 많은 연구가 수행되고 있다.^{2,3)} 현재까지 보고된 내수화성 향상 방법으로는 첨가물에 의한 방법¹⁾, 클링커를 고밀도화시키는 방법⁴⁾, 내수화성이 우수한 물질로 표면을 피복시키는 방법⁵⁾ 등이 이용되고 있다. 이 중 첨가물에 의한 방법에 있어서는 첨가제로서 Fe₂O₃, TiO₂ 및 Al₂O₃ 등이 주로 사용되고 있으며, 입자의 표면을 충분히 내수화성 물질로 피복할 목적으로 첨가제를 다량 사용한다.⁶⁾ 그러나, 마그네시아와 돌로마이트의 수화방지제로 사용한 산화물들이 마그네시아와 돌로마이트 클링커의 소결특성, 기계적특성 및 내침윤성에 미치는 영향에 관한 연구는 거의 보고된 바 없다.

그러므로 본 연구에서는 내수화방지제로 가장 널리 사용되고 있는 Fe₂O₃를 마그네시아(이하 MF)와 돌로마이트 클링커(이하 CaO 함량 11중량% : DF1, CaO 함량 25중량% : DF2)에 2~8 wt%첨가한 후 그에 따른 각 클링커의 소결특성, 내침윤성 및 기계적 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

본 연구에서는 Table 1에 나타난 조성의 마그네시아 및 돌로마이트 클링커를 vibratoring mill을 사용하여 동일조건에서 분쇄한 후, 200 mesh 이하로 체가름하여 입도분석결과 분쇄후의 입도분포는 3종 모두 동일한 것으

로 나타났으며, 평균입도는 11.1 μm였다. 입도조정된 각 클링커 분말에 상용시약인 순도99%급의 Fe₂O₃ (Hayashi Pure Chemical Industries Ltd. JAPAN)를 2~8 wt%첨가하고 500 kg/cm²의 압력으로 15×60 mm의 크기로 성형하였다. 성형된 시편을 전기로를 사용하여 10°C/mm의 속도로 승온한 후 1600°C에서 3시간 소성하였다.

2.2. 일반물성 시험

선변화율은 각각 성형후의 길이와 소성후의 길이변화를 측정된 후 길이변화율로 나타내었다. 밀도 및 기공율은 소성된 시편을 JIS R2205의 방법에 준하여 비중 및 기공율을 측정하였다.

2.3. 상온 꺾임강도 시험

소성된 시편을 Micro Cutter를 이용하여 4×4×50 mm의 크기로 절단한 후, 연마하여 만능재료 시험기 (Instron)를 사용하여 500 kg의 load cell로 cross head speed 0.5 mm/min. 외부 span거리 30 mm, 내부 span거리 10 mm의 조건으로 파괴하중을 구한후 4점 꺾임강도 식에 따라 계산하였다.

2.4. 내수화성 시험

증기를 이용한 상압하의 Close System에서 24시간까지 측정하였으며, 각 유지시간에서의 중량변화는 흡착수의 제거를 위하여 100°C에서 12시간 건조한 후 측정하였다.

2.5. 내침윤성 시험

Φ40 mm×15 mm(높이)의 크기로 2.1항의 방법에 준하여 소성된 disk형의 시편을 Fig. 1과 같이 Setting하고 1600°C에서 3시간 열처리 한 후 절단하여 침윤 깊이를 측정하였다. 본 연구에서의 침식제로는 Table 2에 나타난 염기도 비기 2.09인 전기로 슬래그를 사용하였다.

2.6. 미세구조 및 성분분석

Fe₂O₃ 첨가에 따른 시편의 미세구조 및 성분분석을 위하여 각 조성의 시편을 표면 연마한 후, SEM-EDAX

Table 1. Chemical Compositions of Starting Materials(Unut : wt%)

Compositions Symbols	Ig. Loss	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
MF	0.18	2.70	0.05	2.05	94.62	0.22	0.16	0.02
DF1	1.67	0.70	0.01	11.57	85.68	0.13	0.23	0.01
DF2	0.17	0.90	0.03	25.44	72.50	0.15	0.80	0.01

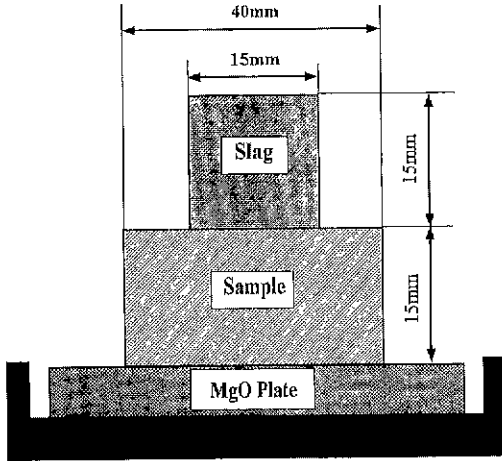


Fig. 1. Schematic diagram for slag test.

Table 2. Chemical Compositions of Slag for Electric Arc Furnace(Unit:wt%)

SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO/SiO ₂
14.48	0.70	30.23	5.28	3.38	46.89	0.04	2.09

분석을 행하였다.

2.7. 상분석

Fe₂O₃의 첨가에 따른 광물상의 변화를 확인하기 위하여 회절각 10~70°의 범위에서 X선 회절분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 본 연구에서 사용한 마그네시아 클링커 및 돌로마이트 클링커의 출발원료에 대한 미세구조를 나타내었다. MF는 25 μm정도 크기의 periclase로 구성되어 있으며, periclase grain사이에는 CaO-SiO₂계 화합물의 생성에 의하여 공극부가 생성되어 있다. DF1은 7.5

μm정도 크기의 마그네시아가 CaO에 의하여 불연속적인 분포를 나타내는 반면에, DF2는 15 μm정도 크기의 마그네시아가 연속적으로 분포되어 있고 그 주위에 CaO가 고립되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 3에는 Fe₂O₃를 6 wt%첨가하였을 경우에 MF, DF1 및 DF2의 X선 회절분석결과를 나타내었다. MF의 경우에는 Fe₂O₃가 첨가됨으로써 magnesioferrite(MgO · Fe₂O₃)가 생성된 반면에 DF에서는 dicalciumferrite(2CaO · Fe₂O₃)가 생성되었다. 즉, DF에서는 Fe₂O₃의 첨가에 의하여 MgO-Fe₂O₃계 화합물이 생성되지 않았으며, CaO-Fe₂O₃계 화합물만이 생성되었다는 사실을 알 수 있다. 이것은 CaO-Fe₂O₃계 상태도⁷⁾ 및 MgO-Fe₂O₃계 상태

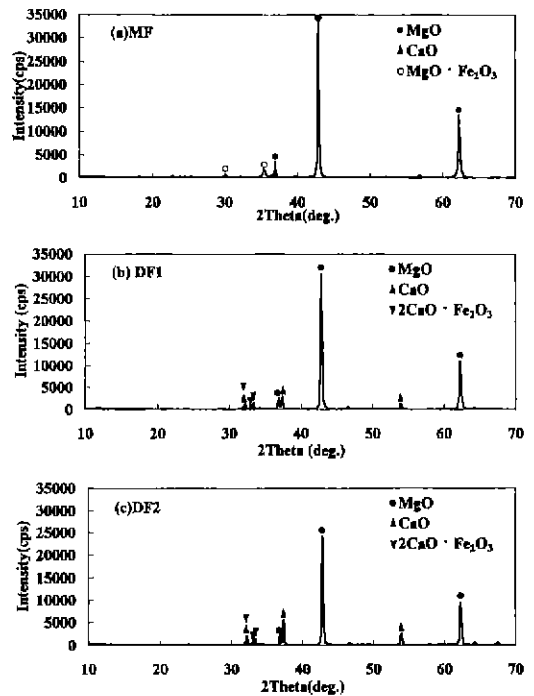


Fig. 3. XRD patterns of MgO and dolomite bodies sintered at 1600°C for 3h. (Fe₂O₃ content : 6 wt%)

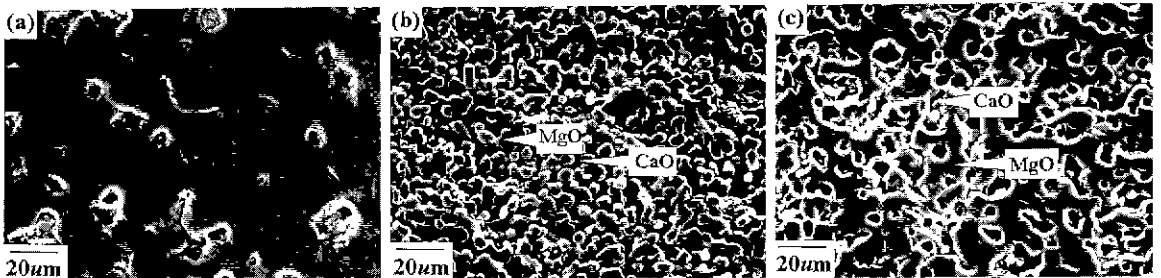


Fig. 2. SEM images of starting materials; (a) MF (b) DF1 and (c) DF2.

도⁸⁾를 비교하면 dicalciumferrite의 용점이 1449°C인 반면에 magnesioferrite의 용점이 1780°C라는 액상생성개시온도의 차이에 의한 것이라 생각된다. 즉, CaO와 MgO가 공존하는 플로마이트에 Fe₂O₃가 첨가되면 CaO가 Fe₂O₃에 의하여 우선적으로 용융되어 액상소결이 진행되고 냉각시에 dicalciumferrite로서 석출되는 것이라 판단된다. 플로마이트에 Fe₂O₃가 첨가되면 dicalciumferrite의 생성에 의하여 액상소결이 진행된다는 사실은 Fig. 6에서 고찰할 Fe₂O₃ 함유량 변화에 따른 기공율의 변화로부터도 확인할 수 있다.

Fig. 4에는 MgO (200)면과 magnesioferrite (311)면, CaO (200)면과 dicalciumferrite (320)면을 사용하여 상대강도비를 식(1)과 (2)로부터 구한 결과를 나타내었다.

$$I_{MgO \cdot Fe_2O_3} / I_{MgO} \quad (1)$$

$$I_{CaO \cdot Fe_2O_3} / I_{CaO} \quad (2)$$

$I_{MgO \cdot Fe_2O_3}$: MgO · Fe₂O₃ (311)면의 회절강도

I_{MgO} : MgO (200)면의 회절강도

$I_{CaO \cdot Fe_2O_3}$: CaO · Fe₂O₃ (320)면의 회절강도

I_{CaO} : CaO (200)면의 회절강도

Fe₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 MF 및 DF에서는 각각 magnesioferrite의 생성량과 dicalciumferrite의 생성량이 직선적으로 증가된다는 사실을 알 수 있다.

MF와 DF1, DF2를 1600°C에서 3시간 소성한 후 선변화율의 측정결과를 Fig. 5에 나타내었다. MF, DF1 및 DF2 모두 출발원료의 종류에 관계없이 Fe₂O₃의 첨가량이 증가됨에 따라 소성후의 수축율이 직선적으로 증가하

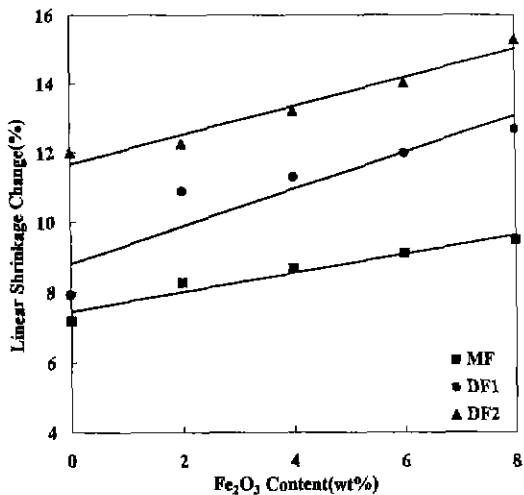


Fig. 4. Linear shrinkage change according to Fe₂O₃ content.

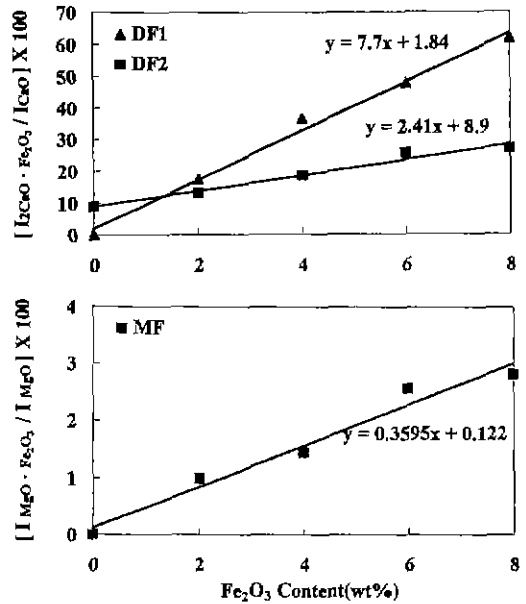


Fig. 5. Relationship between Fe₂O₃ content and the amount of magnesioferrite and dicalciumferrite formed within each specimens.

고 있다. Fig. 4와 Fig. 5를 비교해 보면 Fe₂O₃의 첨가에 의한 각 조성의 수축율과 magnesioferrite 또는 dicalciumferrite의 생성량과는 상관관계가 성립된다는 사실을 알 수 있다. 그러므로, Fe₂O₃의 첨가에 의하여 생성되는 magnesioferrite 및 dicalciumferrite는 각각 MF와 DF의 소결성 증진에 효과적이라는 사실을 알 수 있다.

Fig. 6에는 1600°C에서 3시간 소성한 MF, DF1 및 DF2의 Fe₂O₃첨가량에 따른 기공율의 변화를 나타내었

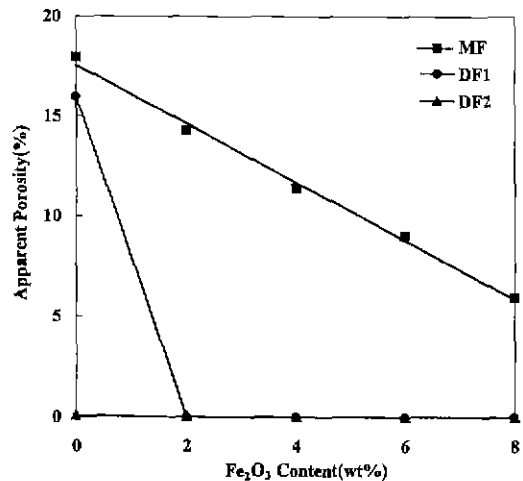


Fig. 6. Apparent porosity according to Fe₂O₃ content.

다. MF는 Fe_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 기공율이 직선적으로 감소하는 것으로 나타났다. 반면에, DF2는 Fe_2O_3 첨가량에 관계없이 DF2 자체만으로 거의 치밀화가 완료되었으며, DF1의 경우는 Fe_2O_3 가 첨가됨으로써 치밀화가 촉진된다는 것을 알 수 있다. 이러한 MF 및 DF1의 치밀화 거동으로부터, Fe_2O_3 가 MgO 및 dolomite의 소결성 향상에 효과적이라는 사실은 명백하다. 그러나, 돌로마이트 클링커만으로 이루어진 소결체를 비교해 보면 DF2는 자체만으로 치밀한 소결체가 얻어진 반면에 DF1의 경우는 Fe_2O_3 무첨가시 16% 정도의 기공율을 나타내었는데 이것은 Fig. 2에서 알 수 있듯이 미세구조적 요인에 의한 것이라 생각된다. 즉, DF2는 MgO가 연속분포를 하고 있으므로 소결이 용이한 반면에 DF1은 MgO가 CaO에 의하여 불연속분포를 하고 있으므로 MgO-CaO사이에 화합물이 존재하지 않는다는 사실을 고려하면 DF1의 소결성이 DF2보다 작게 나타난 것은 당연한 결과라 판단된다. 그러므로, 돌로마이트의 소결성은 Fe_2O_3 의 첨가량 뿐만 아니라 미세구조의 의존성도 크다는 사실을 알 수 있다.

MF와 DF1, DF2를 1600°C에서 3시간 소성한 후, 꺾임강도의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. MF는 Fe_2O_3 의 하여 우선적으로 용융되어 액상소결이 진행되고 냉각시에 dicalciumferrite로서 석출되는 것은 Fe_2O_3 2wt% 첨가시 마그네시아 소결성의 향상으로 인하여 강도가 증가하지만, Fe_2O_3 첨가량이 2wt%이상이 되면 magnesioferrite가 마그네시아의 소결성을 향상시키는 반면에, magnesioferrite가 마그네시아의 입체에 다량 생성되어 마그네시아의 입체결합력 약화 및 마그네시아의 입자성장(Fig. 11의 d참조)을 일으키기 때문이라 생각된다. 즉, Fe_2O_3 무첨가시와 2wt%이상 첨가시를 비교하면 강도값이 거의 비슷하므로 magnesioferrite의 생성이 마그네시아의 치밀화에 미치는 기여도와 마그네시아의 입체결합력 약화 및 마그네시아 입자 성장에 의한 강도저하가 서로 상쇄되는 효과를 나타내는 것이라 생각된다. DF1은 Fe_2O_3 의 첨가량이 증가됨에 따라 무첨가시보다 다소 높은 값을 나타내고 있지만, DF2는 오히려 다소 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 DF1에 Fe_2O_3 가 첨가되면 소결성이 향상되지만, Fe_2O_3 첨가량이 증가됨에 따라 입체에 dicalciumsilicate의 생성량이 증가하여 MgO의 입자성장 및 입체에 저융점물질의 생성량 증가에 기인된 것이라 생각된다. DF2는 자체만으로 소결이 이루어짐에도 불구하고 Fe_2O_3 가 첨가됨으로써 입체에 dicalciumsilicate의 생성량의 과다로 오히려 강도를 저하시키기 때문이다. 이러한 분석결과는 Fig. 6에서 고찰한 기공율의 변화와도 잘 일치하고 있으며 후술한 Fig. 11, Fig. 12 및 Fig. 13의 미세구조 사진으

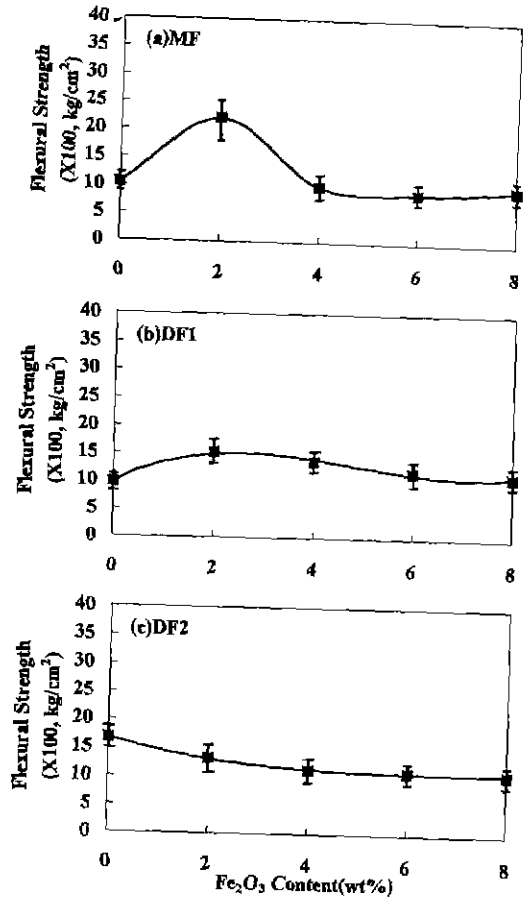


Fig. 7. Flexural strength according to Fe_2O_3 content.

로부터도 확인할 수 있다.

Fig. 8은 CaO가 함유되어 있는 DF1과 DF2의 내수화성 시험결과이다. Fe_2O_3 를 첨가하지 않은 DF1은 3시간 후 CaO가 완전수화되어 분화붕괴되기 시작하였으며, 분화붕괴 후는 Fig. 9의 X선 회절분석결과로부터 알 수 있듯이 마그네시아의 수화도 일어난다는 사실을 알 수 있다. 그러나, DF1에 Fe_2O_3 를 2wt% 첨가하였을 경우에 내수화성이 급격히 향상되었으며, 마그네시아의 수화도 일어나지 않았다. 이것은 DF1에 Fe_2O_3 를 첨가함으로써 마그네시아의 입성장을 급격히 일으킴(Fig. 12 참조)과 동시에 CaO의 표면을 CaO- Fe_2O_3 계 화합물로 피복함으로써 수분과 CaO의 직접적인 접촉을 억제하였기 때문이라 생각된다. DF1에 첨가되는 Fe_2O_3 의 양이 4wt% 이상일 경우에는 수화물 생성에 의한 중량변화가 발생하지 않았다.

반면에, Fe_2O_3 를 첨가하지 않은 DF2는 3시간 후 CaO의 수화로 인한 미세균열이 발생하였으며, 24시간 후 0.4 wt%의 중량증가를 나타내었다. 그러나, DF2에

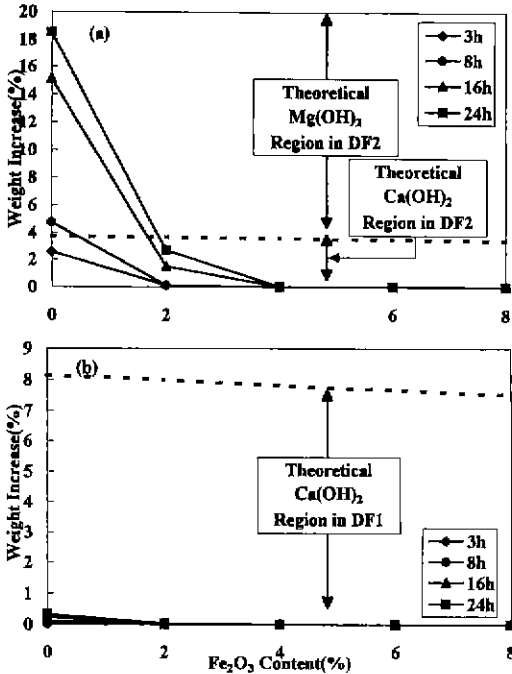


Fig. 8. Hydration resistance behavior according to Fe₂O₃ content in dolomite-Fe₂O₃ system; (a) DF1 and (b) DF2.

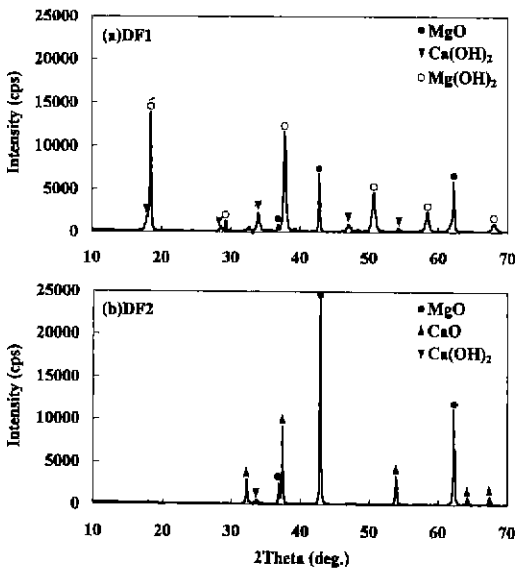


Fig. 9. XRD patterns of dolomite bodies sintered with different Fe₂O₃ addition after hydration test for 24h.

서는 Fe₂O₃를 2wt%이상 첨가하였을 경우 시편상태의 변화와 중량변화가 거의 나타나지 않았다. 이러한 DF1과 DF2에서의 수화거동의 차이는 CaO의 함유량(DF

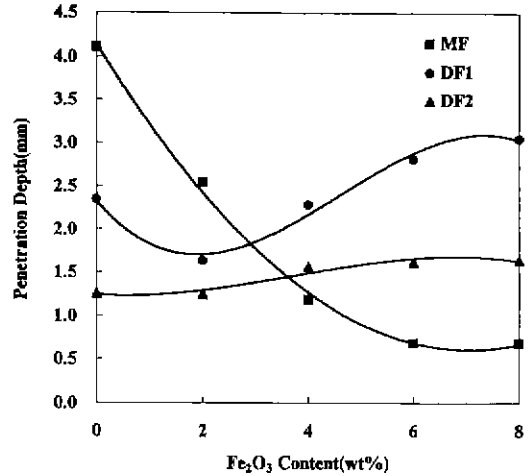


Fig. 10. The result of penetration test by slag for electric arc furnace.

2>DF1)보다는 DF1에 비해 DF2의 마그네시아의 입경이 크고 CaO가 고립되어 있다는 미세구조(Fig. 2)적 요인에 주로 기인한 것이라 생각된다. 즉, Fe₂O₃의 첨가 효과는 마그네시아에 CaO가 고립되어 있는 것보다는 CaO의 분포가 불연속적이거나 마그네시아의 입자크기가 작은 돌로마이트 클링커에서 더 크다는 사실을 알 수 있다.

Fig. 10은 1600°C에서 3시간 소성한 시편의 내침윤성 시험결과이다. MF는 Fe₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 내침윤성이 향상되고 있다. 이것은 Fe₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 입계에 고용점의 magnesioferrite(용점: 1780°C)의 생성량이 증가하여 기공을 고립화시켜 MgO의 입계주위를 도포함으로써 슬래그의 침투를 억제하기 때문이라 생각된다.

그러나, DF1과 DF2의 경우에는 Fe₂O₃가 2wt% 첨가되었을 때에는 내침윤성이 향상되었으나, Fe₂O₃가 2wt%이상 첨가되면 오히려 내침윤성이 저하되었다. 이것은 Fe₂O₃의 첨가량이 2wt%일 때에는 MgO의 입계에 생성되는 저융점의 dicalciumferrite(용점:1448°C)에 의하여 돌로마이트의 소결성이 향상되고 비교적 적은 양의 dicalciumferrite가 생성되지만, Fe₂O₃가 2wt% 이상 첨가되면 MgO의 입계에 저융점 화합물의 생성량이 과다해져 MgO의 입계를 약화시키기 때문이라 생각된다. 또한, 전반적인 내식성이 DF보다 MF가 크게 나타난 것은 MgO의 각 입계에 생성되는 화합물의 용점(magnesioferrite>dicalciumferrite)차이에 기인한 것이라 생각된다.

Fig. 11, Fig. 12 및 Fig. 13에는 각 시편의 소성후 미세구조 사진을 나타내었다. Fig. 11의 Fe₂O₃ 첨가량 변

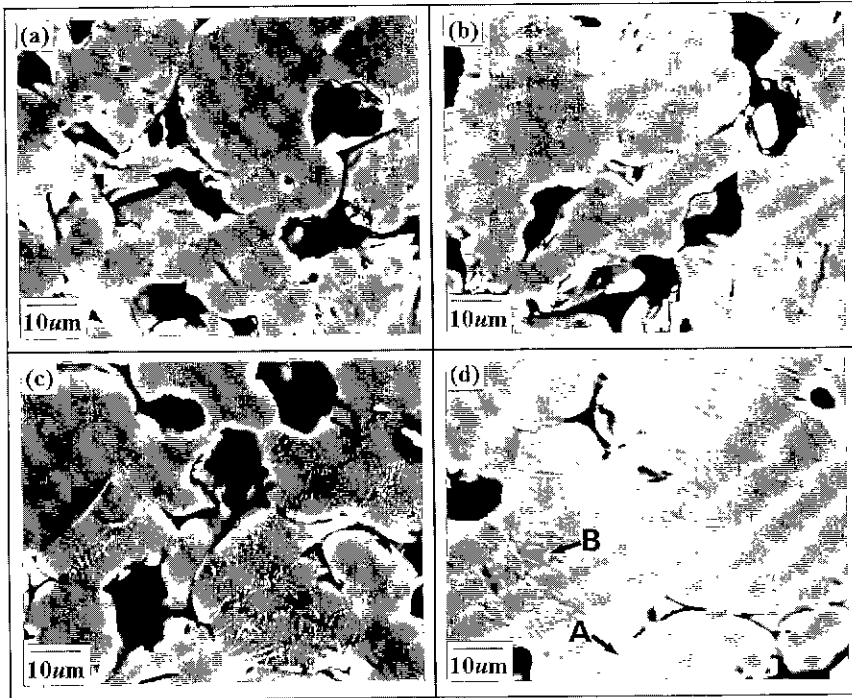


Fig. 11. Back-scattered SEM images of MF according to Fe_2O_3 content.
 (a) Fe_2O : no additive (b) Fe_2O_3 : 2 wt% (c) Fe_2O_3 : 4 wt% and (d) Fe_2O_3 : 6 wt%

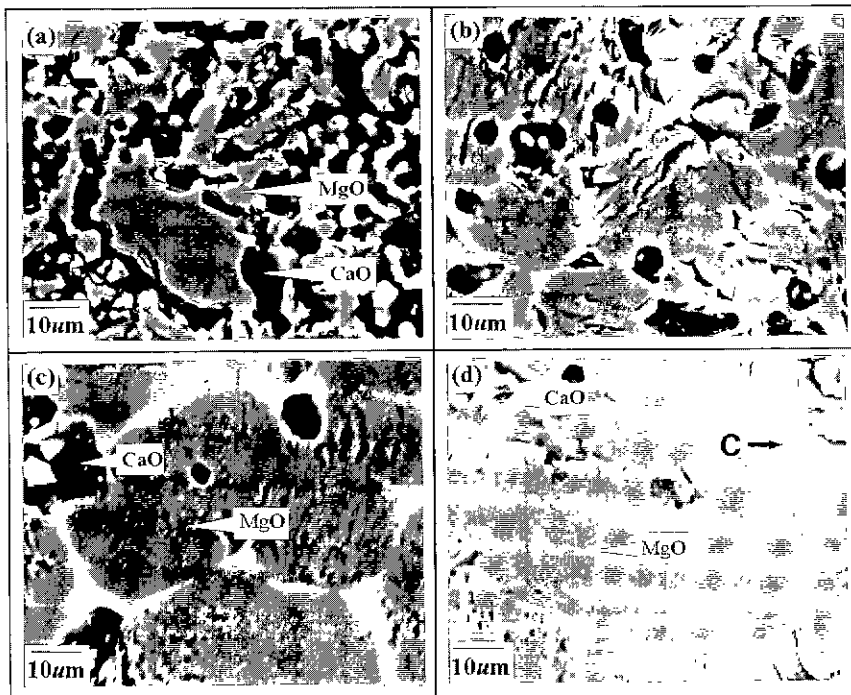


Fig. 12. Back-scattered SEM images of DF1 according to Fe_2O_3 content;
 (a) Fe_2O : no additive (b) Fe_2O_3 : 2 wt% (c) Fe_2O_3 : 4 wt% and (d) Fe_2O_3 : 6 wt%

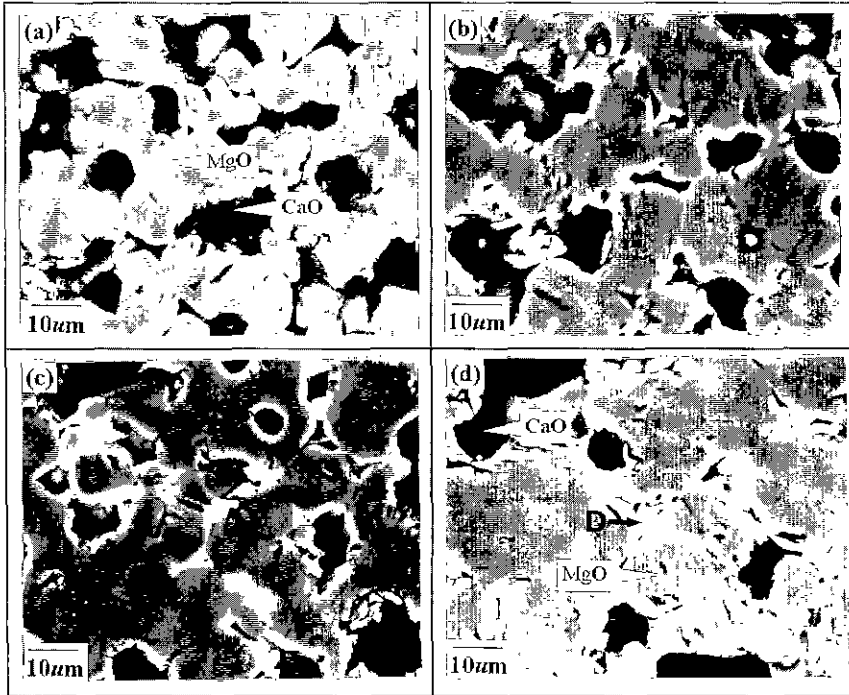


Fig. 13. Back-scattered SEM images of DF2 according to Fe₂O₃ content:
 (a) Fe₂O₃: no additive (b) Fe₂O₃: 2 wt% (c) Fe₂O₃: 4 wt% and (d) Fe₂O₃: 6 wt%

화에 따른 MF의 미세구조와 Table 3의 EDAX 분석결과를 살펴보면, Fe₂O₃가 첨가됨으로써 MgO의 결정립 내부에 magnesioferrite가 일부 석출 (Table 3의 Point B)되고 MgO의 입계에는 excess MgO를 함유한 magnesioferrite가 생성 (Table 3의 Point A)된다는 사실을 알 수 있다. 또한, Fe₂O₃의 첨가량이 증가됨에 따라 MgO의 입내에 존재하는 magnesioferrite의 성장 및 MgO의 입계에 생성되는 magnesioferrite 양이 증가될 뿐만 아니라 MgO의 결정립도 성장됨을 알 수 있다.

Fig. 12에는 Fe₂O₃의 첨가량 변화에 따른 DF1의 미세구조 변화를 나타내었다. Fe₂O₃가 첨가되지 않았을 경우 (a)에는 MgO의 결정립 성장이 미약하고 Fig. 2의 출발 원료 상태에서와 동일하게 CaO가 연속적으로 분포되어 있다. 반면에, Fe₂O₃가 첨가되면 MgO의 급격한 입성장 과 동시에 CaO가 고립화될 뿐만 아니라 MgO의 입계에 dicalciumferrite가 생성 (Table 3의 Point C)된다는 사실을 알 수 있다.

Fig. 13은 Fe₂O₃ 첨가량에 따른 DF2의 미세구조 변화를 나타낸 것이다. Fe₂O₃의 첨가유무에 관계없이 MgO가 연속적으로 분포되고 있으며, 그 주위에 CaO가 고립되어 있음을 알 수 있다. 또한, DF1에 비하여 Fe₂O₃ 첨가에 따른 MgO의 입성장은 크게 일어나지는 않지만, MgO의 입계에

Table 3. Result of EDAX Analysis for Each Point from Fig. 11 to Fig. 13

	Point A	Point B	Point C	Point D
MgO	39.44	16.34	3.83	2.47
Fe ₂ O ₃	52.35	72.10	47.40	53.81
Al ₂ O ₃	7.30	9.72	1.43	1.33
SiO ₂	Tr.	Tr.	4.22	2.13
CaO	0.91	1.84	43.12	40.26

생성되는 dicalciumferrite (Table 3의 Point D)의 생성량은 DF1과 마찬가지로 증가된다는 사실을 알 수 있다.

4. 결 론

출발원료로서 미세구조 및 CaO의 함유량이 다른 2종의 돌로마이트와 마그네시아를 사용하여 Fe₂O₃를 2~8wt%첨가한 후 각 출발물질의 특성에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. MgO-Fe₂O₃계 및 dolomite-Fe₂O₃계의 소성시 치밀화에 기여하는 2차상은 각각 magnesioferrite 및 dicalciumferrite이었다.

2. MgO-Fe₂O₃계 및 dolomite-Fe₂O₃계의 소결성은 각 magnesioferrite 및 dicalciumferrite의 생성량과의 상관관계가 성립하였다. 또한, Dolomite의 소결성은 Fe₂O₃첨가량 뿐만아니라 출발물질의 MgO 및 CaO분포에 따른 미세구조에도 의존하였다.

3. MgO-Fe₂O₃계에서는 Fe₂O₃의 첨가량 2wt%에서 적임강도가 최대값을 나타내었으나, dolomite-Fe₂O₃계에서는 Fe₂O₃의 첨가량 변화에 따른 적임강도의 변화는 미약하였다.

4. MgO의 입자크기가 작고 CaO의 분포가 연속적인 돌로마이트 클링커보다 MgO의 입자크기가 크고 CaO의 분포가 불연속적인 dolomite 클링커가 내수화성이 더욱 우수하였다. 또한, dolomite 클링커의 수화방지를 위한 Fe₂O₃의 최소 첨가량은 4wt% 내외였다.

5. MgO-Fe₂O₃계에서는 Fe₂O₃의 첨가량이 증가됨에 따라 고융점의 magnesioferrite의 생성량이 증가하여 MgO의 공극을 고립화시킴으로써 내침윤성이 향상되었다. 반면에, dolomite-Fe₂O₃계에서는 Fe₂O₃의 첨가량이 증가되면 MgO의 입계에 생성되는 저융점의 dicalciumferrite의 생성량 증가에 의하여 Fe₂O₃ 함유량 2wt%를 기점으로 내침윤성이 다소 저하되었다.

REFERENCES

1. K. Usui, A. Kaneyasu and A. Yoshida, "Improvement of MgO-CaO Clinker by TiO₂ Addition and Phosphate Coating," *Taikabutsu*, **47**(3) 114~119 (1995).
2. T. Eguchi, H. Ichiyama, T. Yoshimura, K. Kuroda and M. Koga, "Properties of CaO Rist Gunning Materials for Converter," *Taikabutsu*, **41**(7) 375~378 (1989).
3. T. Yamamoto, N. Tada and M. Yoshimura "Gunning materials used natural dolomite clinker for LD converter," *Taikabutsu*, **32**(3) 30~35 (1980)
4. F. Kawano, I. Yamoto, J. Nomura, J. Yoshitomi, A. Ikesue and H. Sikano, "CaO Clinker Improving Hydration," *Taikabutsu*, **42**(12) 735~742 (1990)
5. Y. Oda, S. Takiuchi, I. Yamoto and T. Fukuda, "Raw Materials Containing CaO for Unshape Refractories," *Taikabutsu*, **41**(7) 45~47 (1989).
6. Y. Oda, "Preventive Methods for Hydration of Calcia and Dolomite," *Taikabutsu*, **41**(12) 38~48 (1995).
7. B. Phillips and A. Muan, "Phase Equilibria in the System CaO-Iron Oxide in Air and at q Atm O₂ Pressure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 445~454 (1958).
8. B. Phillips, S. Somiya and A. Muan, "Melting Relations of Magnesium Oxide-Iron Oxide Mixtures in Air," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(4), 167~169 (1961).