

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C 내화물의 특성에 미치는 MgO의 첨가 효과

조문규 · 정두화 · 이석근

포항산업과학연구원 소재연구부문 내화재료연구팀  
(1997년 12월 1일 접수)

### Effects of MgO Addition on the Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C Refractory

Mun-Kyu Cho, Doo-Hoa Jeong and Seok-Keun Lee

Department of Materials Research and Refractory Research Team

(Received December 1, 1997)

#### 요 약

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C계 내화물에 MgO 분말을 첨가하여 시편을 제조하였으며, MgO 첨가에 의한 내산화성 및 내침식성 증진을 조사하였다. 시편의 내산화성은 MgO의 첨가량에 비례하여 증가하였으며, 내침식성은 2 wt% 이상 첨가시 오히려 감소하였다. MgO의 첨가에 의한 산화 억제 기구는 온도 영역별로 구분되는데, 1200~1300°C에서는 spinel 생성에 의한 조직 치밀화이고 1300°C 이상에서는 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 액상 생성 과정이었다. 첨가한 MgO의 입경 및 순도에 따른 시편의 무게 감량을 측정된 결과, 0.074 mm 이하의 입경과 95% 이상의 순도에서는 거의 동등한 내산화성을 보여 주었다.

#### ABSTRACT

The effects of MgO on the resistance to corrosion and oxidation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C refractory have been investigated. The resistance to oxidation was improved as the amount of MgO increased. The resistance to corrosion was enhanced until 2 wt% in MgO content but degraded over that content. From the dependence of temperature on the oxidation resistance, oxidation was suppressed by the microstructural densification caused by spinel formation over 1200~1300°C and the formation of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> liquid-phase over 1300°C. The weight loss of specimens containing MgO with various purity at range of 95 to 99% and particle size of -0.045 mm to -0.074 mm was examined. The oxidation resistance was not changed significantly with the particle size and purity of MgO powders.

**Key words :** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C refractory, Oxidation, MgO

#### 1. 서 론

혼선차(Torpedo car)는 고로에서 용선(pig iron)을 수선하여 용선예비처리를 거쳐 제강공장으로 운반하는 설비로서 1919년 미국에서 최초로 사용되었으며, 그후 각 제철소에서는 85톤 용량에서부터 600톤 용량까지 다양한 혼선차가 사용되고 있다. 혼선차 내장 내화물의 재질은 초기에는 점토질이었으나 용선예비처리율의 증대에 따라 고알루미나질로 변경되었으며 최근에는 이들 내화물의 문제점을 보완한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C계(이하 Alsica로 약기함) 내화물이 개발되어 적용되고 있다.<sup>1)</sup>

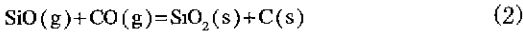
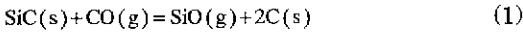
Alsica 내화물은 슬래그(slag)에 대한 강한 내침식성

과 열충격 저항성이 우수한 흑연의 특성을 이용하여 알루미나계 내화물의 단점인 낮은 열충격 저항성 및 염기성 슬래그에 대한 낮은 내침식성을 보완한 내화물로, 이 경우 고온에서 산화하기 쉬운 흑연의 단점이 나타난다. 슬래그에 의한 Alsica 내화물의 침식은 소지(matrix)에 존재하는 흑연의 산화 → 조업중에 흑연이 손실된 부위를 통한 슬래그의 침투 → 슬래그에 의한 알루미나 골재(clinker)의 용손으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaO-FeO 혹은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-FeO계 화합물 생성 → 슬래그 침투 부위의 탈락 순으로 일어나므로, 사용 수명을 향상하기 위해서는 흑연의 산화 억제가 중요하다.<sup>1)</sup>

Alsica 내화물에서 흑연의 산화를 억제하기 위해 SiC,

B<sub>2</sub>C 등의 탄화물, Si, Al-Mg, Al 등의 금속 분말, 저융점 복합산화물인 frit 등을 첨가하거나 내화물 표면에 유리 질 피막을 도포하는 방법들이 적용되고 있다.<sup>2-6)</sup>

SiC에 의한 산화 억제 효과는 비교적 고온에서 발현되어 1525°C까지 유효하며, 주위 분위기의 산소분압에 크게 영향을 받는다. Alsica 내화물 내부의 산소 분압은 C이 공존하므로 평형하에서 10<sup>-16</sup>~10<sup>-19</sup> atm(1000~1400°C)으로 추정되어 거의 CO(g) 분위기라고 간주된다. 이 경우 다음과 같은 화학 반응이 진행된다고 알려져 있다.



식 (1), (2)와 같은 반응에 의해 내화물 표면에는 SiO<sub>2</sub> 성분의 보호 피막이 형성되며, 내부에서는 SiO<sub>2</sub> 및 C의 석출로 기공 조직이 치밀해진다. 즉, SiC에 의한 흑연의 산화 억제에는 내화물 표면에서의 유리 피막의 형성 및 C 석출에 의한 조직의 치밀화에 기인한다. SiC의 첨가는 산화 억제에는 효과적이거나, 고온에서 슬래그중의 FeO에 의해 분해되므로 과량 첨가시 내침식성에는 나쁜 영향을 미친다.

금속 분말은 SiC와 함께 산화 방지를 위한 목적으로 첨가된다. 금속 분말은 내화물중의 C과 반응하여 탄화물을 생성함으로써 조직을 치밀하게 하거나, 주위의 CO(g)를 환원시켜 C을 석출하게 한다. 따라서 내화물의 소지부가 강화되어 열간 강도, 내산화성, 내침식성이 향상된다. 그러나 탄화물이 과량 생성될 경우 내화물의 탄성율이 증가하므로 스폐링(spalling) 저항성은 저하된다. 금속 분말의 종류에 따른 산화 억제효과로서는 Al, Si 등과 같은 1성분계보다는 2성분계인 Al-Mg의 첨가가 효과적이다. 즉, 다성분계에서는 각각의 반응성 차이로 인하여 금속 분말의 탄화, 질화, 산화 반응이 동시에 일어나지 않고 주위분위기 및 온도에 따라 각각 작용하게 되어 보다 넓은 온도 영역에서 산화억제 효과가 지속된다.

B<sub>2</sub>C나 저융점 복합산화물인 frit는 고온에서보다 저온에서의 산화방지 효과가 우수한 것으로 알려져 있으며, 저융물 생성에 의한 내침식성 저하를 고려하여 첨가 범위가 극히 제한적이다.

Alsica 내화물에 대한 MgO의 첨가 효과에 관한 연구는 Taira 등<sup>7)</sup>에 의해 수행된 바 있다. 이들의 연구 결과에 의하면 MgO를 첨가할 경우 고온에서 spinel이 생성되었으며, 열간 강도 및 내침식성이 향상되었다. 또한, spinel 생성에 의하여 시편의 잔존 선편창율이 증가하였다. 하지만, MgO의 입경이나 순도에 따른 첨가 효과나 MgO 첨가에 따른 내산화성 증진 기구 등에 관한 연구

는 보고된 바가 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 Alsica 내화물의 내산화성 및 내침식성 증진을 목적으로 MgO 분말을 첨가하여 시편을 제조하였으며, 사용한 MgO 분말의 입경, 순도, 그리고 첨가량에 따른 Alsica 내화물의 특성 변화와 산화 억제 기구를 분석하였다. MgO 분말의 첨가에 의한 침식 억제 기구 및 조업 적용 시험의 결과에 대해서는 후속 논문에 그 결과를 제시하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편 제조

본 실험에 사용한 원료 분말들의 특성과 시편 제조에 사용된 첨가량을 Table 1에 정리하였다. 원료 분말과 결합제로 사용한 페놀 레진(phenolic resin)을 Plate mixer를 이용하여 가압 혼련한 다음, 성형 및 건조하여 시험 시편을 제조하였다. 산화 방지제로 사용한 원료중에서 Si는 2 wt%, Frit는 1 wt%로 외삽으로 첨가하였으며 MgO는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 미분과 치환하여 0.75~3.2 wt% 범위로 첨가하였다. Frit의 경우 MgO를 첨가한 시편에는 사용하지 않았다. MgO 분말의 입경과 순도는 내화물 제조에 일반적으로 사용하고 있는 범위로 한정하였으며, 평균 입경은 23.7 μm(0.074 mm이하) 및 20.1 μm(0.045 mm이하)였고 순도는 95~99% 범위였다. 성형 압은 1.5 ton/cm<sup>2</sup>으로 고정하였으며, 150°C에서 48시간 건조하였다. 코크스(coke) 분말내에 시편을 함입한 후 전기로를 이용하여 1000°C 및 1400°C에서 환원 소성하였다.

**Table 1.** The Properties of Raw Materials and Chemical Compositions of Specimens used in the Experiment

Name of material	Property	Chemical composition of specimens(wt%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Electrofused(-3 mm) and calcined alumina	73
Graphite	98% purity, -0.18 mm	13
SiC	95% purity, -0.045 mm	11
Si	-0.074 mm	2
Clay	-0.045 mm	3
Frit	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -based system, -0.074 mm	1
MgO	95~99% purity, -0.074 and -0.045 mm sintered magnesia	0~3.2

## 2.2. 시편 분석

건조품과 환원소성한 시편의 겉보기 기공율과 꺾임강도를 측정하였다. 시편의 겉보기 기공율은 아르키메데스법으로 측정하였으며, 꺾임강도는 3점법을 이용하였다. 산화시험은 전기로를 이용하였으며, 5°C/min의 승온 속도로 800~1400°C 영역에서 시험을 행하였다. 산화 시험 전후의 무게를 이용하여 선변화율을 측정하였으며, 고주파 열충격 시험기를 이용하여 시편의 열충격 저항성을 평가하였다. 시편의 내침식성은 유도용해로 시험을 이용하여 평가하였으며, 사용한 침식제는 염기도 (CaO/SiO<sub>2</sub>)가 약 1.6인 혼선차 슬래그와 용선이였다. 1400~1450°C에서 1시간 30분 유지후 공냉하였으며, 수거한 시편의 최대 침식 깊이를 측정하였다. 산화 시험품에서의 상생성 및 변화를 조사하기 위해서 Rigaku-Denki 사제 XRD 기기를 이용하였고, 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM-EDAX를 사용하였다. 첨가한 MgO의 입도분포는 Microscan사제 X-ray sedigraph를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. MgO 첨가량에 따른 내산화성

Fig. 1은 MgO를 첨가하지 않은 시편과 MgO를 0.75~3.2 wt% 첨가한 시편의 무게 감소율을 열처리 온도에 따라 도시한 그림이다. 800°C와 1000°C에서 열처리한 시편의 경우 MgO의 첨가에 따라 시편의 무게 감소율의 변화가 거의 없다. 반면에 1200°C 이상에서는 MgO의 첨가에 따라 시편의 무게 감소율이 감소하고 있

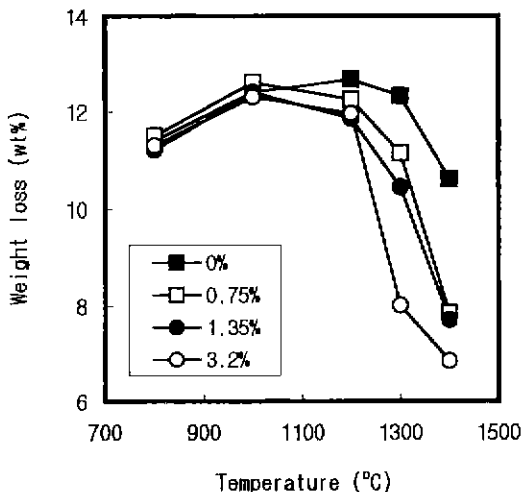


Fig. 1. Weight loss in specimens with various MgO contents as a function of temperature.

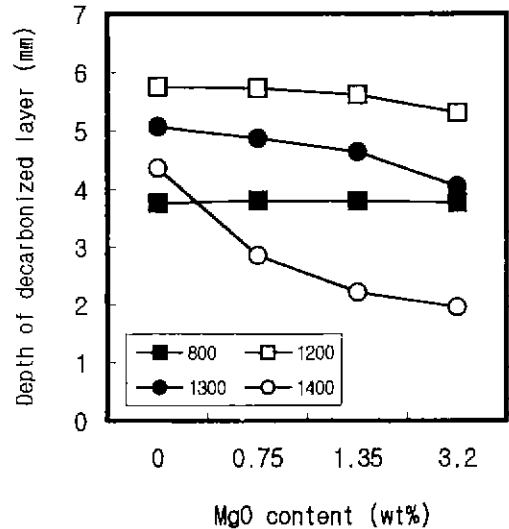


Fig. 2. Depth of decarbonized layer in specimens with various MgO contents as a function of temperature.

음을 알 수 있으며, 이러한 결과는 MgO의 첨가에 의한 내산화성 증진 효과가 1200°C 이상에서 나타남을 의미한다. Fig. 2는 산화 시험품을 절단하여 탈탄층의 평균 두께를 측정된 결과이다. 앞선 무게 감소율 측정 결과와 마찬가지로 MgO의 첨가에 의해 시편의 내산화성이 증진되고 있으며, 첨가량이 증가할수록 보다 저온에서부터 내산화성이 향상됨을 확인할 수 있다. 한편, 탈탄층의 두께는 1200°C를 기점으로 그 미만의 온도에서는 온도 증가에 따라 증가하며, 그 이상의 온도에서는 온도 증가에 따라 감소하고 있음을 알 수 있다. 본 연구에서 사용한 산화 방지제는 Si, SiC, Frit, 그리고 MgO로 이들에 의한 산화억제 작용은 1200°C 이상의 온도에서 활발하게 일어난다.<sup>23,5)</sup> 즉, 산화 방지제의 첨가 효과가 거의 일어나지 않는 1200°C 미만의 온도 범위에서는 온도가 증가함에 따라 탈탄층의 두께가 증가하지만, 1200~1300°C에서는 Frit와 Si, 그리고 1300°C 이상에서는 SiC와 MgO에 의한 산화억제 작용으로 탈탄층의 두께가 감소하게 된다.

Fig. 3은 3.2 wt%의 MgO 분말을 첨가한 시편을 800~1400°C의 온도범위에서 산화시험한 후 존재상을 분석한 결과이다. Si, SiC 및 MgO는 시험 온도가 증가함에 따라 감소하고 있으며, Si와 MgO의 경우 1400°C 이상의 온도에서는 존재하지 않았다. 또한, spinel 결정상은 1200°C 이상의 온도에서 활발하게 생성되었으며, 1400°C에서 cordierite 결정상이 확인되었다. 1400°C에서 관찰되는 cordierite 상은 1200°C에서도 미량 존재하

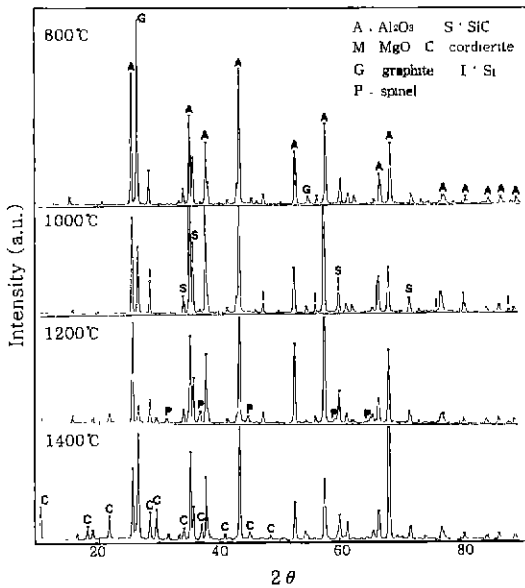


Fig. 3. XRD patterns of specimens fired at various temperatures.

고 있는데, Si 및 SiC의 산화과정에서 생성되는 SiO<sub>2</sub>와 시편의 구성 성분인 MgO 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>간의 반응에 의해 생성되는 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 화합물로부터 시편의 냉각 과정시 석출되는 것으로 판단된다. MgO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 반응하여 spinel이 생성되면 부피 팽창이 수반되므로 기지(matrix)부의 조직이 치밀해진다. 흑연의 고온 산화는 기공 조직을 통한 산화제의 확산과 산화제와 흑연 간의 화학반응에 의해 진행되므로, spinel 형성에 따른 조직의 치밀화는 시편의 내산화성 증진에 기여할 것이다. 한편, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 화합물들은 기공 내부를 채우거나 시편 표면에 피막을 형성함으로써 흑연의 고온 산화를 억제하는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 3.2 wt%의 MgO를 첨가한 시편을 1300°C에서 산화시험한 후, 시편의 미세 조직을 SEM-EDAX로 분석한 결과이다. Fig. 4의 (a)는 1300°C에서 산화시험한 시편의 미세구조 사진으로, 시편의 기지부를 보면 짙은 색을 띠는 입자들(그림에서 A로 표기한 부분) 주위에 옅은 색의 물질(그림에서 B로 표기한 부분)이 연속적으로 존재하고 있음을 알 수 있다. EDAX 분석 결과

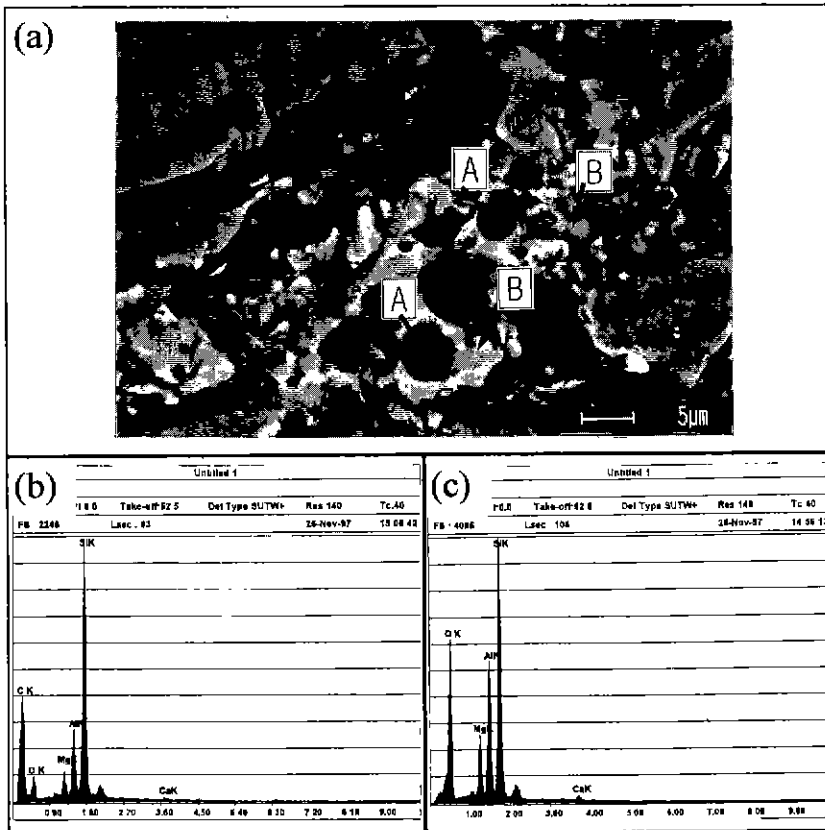


Fig. 4. (a) SEM image, (b) and (c) EDAX analysis for A and B marked on (a) in specimen with 3.2wt% MgO fired at 1300°C for 2h.

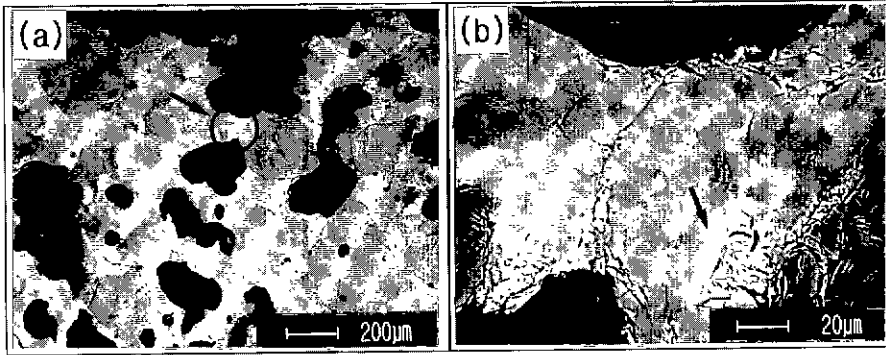
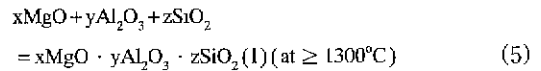
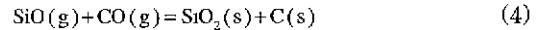
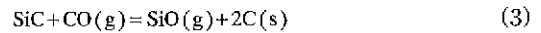
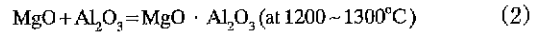


Fig. 5. (a) Back scattered electron image of specimen with 3.2wt% MgO fired at 1400°C for 2h and (b) its enlarged(circle region) image.

(Fig. 4(b)와 (c)), A 입자들의 성분은 SiC, MgO 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성되어 있었으며, 액상으로 생각되는 물질 B는 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 화합물이었다. 앞선 결정상 분석 결과(Fig. 3)와 관련하여 물질 B의 형성 과정을 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, 반응 초기에 시편의 기지부에는 MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, graphite, Si 그리고 SiC가 존재한다. 열처리 온도가 증가함에 따라 MgO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>간의 반응으로 spinel이 생성되고, 또한 Si 및 SiC의 산화에 의해 SiO<sub>2</sub>가 생성된다. 1300°C가 되면 MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 spinel이 SiO<sub>2</sub>와 활발하게 반응하여 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 화합물을 형성하게 되는데, 이러한 화합물의 대부분은 1300°C에서 액상으로 존재하며<sup>8,9)</sup> 기지부에 존재하는 공극을 채움으로써 시편의 미세조직을 치밀하게 한다. 한편, 미반응 상태인 SiC 입자대로 MgO 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 확산됨으로써 Fig. 4의 (b)와 같은 화학성분을 가지는 SiC 입자들이 존재하게 된다. Fig. 5는 3.2 wt%의 MgO를 첨가한 시편을 1400°C에서 산화 시험한 후, 탈탄된 미세 조직을 관찰한 결과이다. 탈탄된 부위가 공극으로 남아 있으며 0.2 mm 이상의 큰 공극도 다수 존재하고 있다. 시편 제조에 사용된 흑연의 입경이 0.18 mm(80메쉬) 이하이므로 이러한 공극을 산화된 흑연이 단독으로 존재하던 부위라고 보기는 어렵다. 또한, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조립과 조립 사이가 치밀한 부위(Fig. 5의 (b)에서 화살표로 표시한 부위)들로 연결되어 있으며 이들에 의해 공극들은 서로 고립되어 분포하고 있음을 알 수 있다. 1400°C에서는 Fig. 3의 XRD 분석 결과에서 알 수 있듯이, 산화 반응에 의한 흑연 입자의 손실과 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 액상의 생성이 활발하게 진행된다. 산화에 의해 흑연 입자들이 손실된 부위는 미세한 공극으로 남게 되는데, 생성되는 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 액상에 의해 액상 소결이 빠르게 진행되므로 입자 재배열 및 미세 공극들의 조대화가 일어난다. 이러한 액상 소결 과정에서 조대화된 공극들은 서로 고립되

며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 미립들과 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 액상(Fig. 5(b)에서 화살표로 표시된 부위)으로 이루어진 치밀한 부위들이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조립들을 서로 연결하게 된다. 따라서 1400°C에서 흑연의 산화는 시편의 표면 근처에서만 일어나며, 조직의 치밀화와 공극의 고립화가 진행됨에 따라 더 이상의 산화는 억제된다. 이상의 논의들을 바탕으로 하여 온도 영역별로 흑연의 산화를 억제하는 반응들을 다음과 같이 정리할 수 있다.



### 3.2. MgO의 입경 및 순도에 따른 내산화성

MgO 분말의 입경 및 순도에 따른 시편의 내산화성을 비교하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의

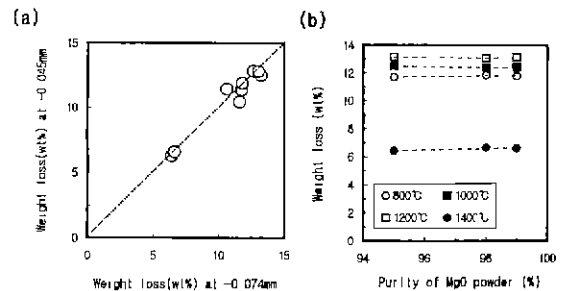


Fig. 6. Comparison of weight loss of specimens as a function of (a) the particle size of MgO and (b) the purity of MgO.

(a)는 MgO 분말의 입경에 따른 시편의 무게 감소율을 비교하여 도식한 결과로 X축에는 입경이 0.074 mm 이하인 MgO를 첨가한 시편의 무게 감소율이며, Y축은 동일한 시험 온도와 시간에서 입경이 0.045 mm 이하인 경우이다. 즉, 동일한 시험 조건에서 0.074 mm이하인 MgO를 첨가한 시편의 무게 감소율이 X이고 0.045 mm이하인 MgO를 첨가한 경우 무게 감소율이 Y라면 (X,Y)들을 X-Y축에 도식한 결과이다. 대칭선을 중심으로 측정값의 분포가 대칭적으로 존재하고 있음을 알 수 있으며, 이는 상기 입경을 가지는 MgO를 첨가할 경우 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 액상이나 spinel 생성에 의한 내산화성의 증진 효과가 거의 동등함을 의미한다. 사용한 MgO 분말의 입도 분포를 분석한 결과, 0.074 mm 이하인 분말의 비표면적은 1488 cm<sup>2</sup>/g이며 0.045 mm 이하인 경우는 1140 cm<sup>2</sup>/g으로 거의 비슷한 값을 나타내었다. 비표면적이 서로 유사하므로 두가지 분말의 화학적 반응성은 동등할 것이며, 따라서 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 액상이나 spinel 생성 속도도 비슷할 것으로 판단된다. Fig. 6의 (b)는 내화물 원료로 통용되고 있는 95% 및 98%급과 시약급 고순도(99% 이상) MgO 분말의 첨가 효과를 비교한 것이다. 내화물의 내침식성을 고려할 때 95% 미만의 순도를 가지는 MgO 분말은 원료로 거의 사용되지 않으므로, 본 연구에서는 배제하였다. 첨가한 MgO의 순도와 무관하게 시편의 무게 감소율이 일정함을 알 수 있다. 즉, MgO 분말의 순도가 95~99%일 경우 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 액상이나 spinel 생성에 대한 불순물의 영향이 거의 유사하며, 따라서 동일한 산화 방지 효과를 나타내는 것으로 생각된다.

**3.3. MgO 첨가에 따른 열적 특성**

첨가한 MgO 분말의 경우 열간 선펡창율이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비해 크고, 또한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하여 spinel이 생성될 때 부피 팽창이 수반된다. 따라서 열간 및 잔존 선변화율과 열충격 저항성을 측정하여 시편의 열적 특성을 비교하고자 하였다.

Fig. 7은 MgO의 첨가량에 따른 시편의 열간 선변화율을 측정 결과이며, Fig. 8은 잔존 선변화율을 값이다. MgO를 첨가함에 따라 선변화율 및 잔존 선변화율이 증가함을 알 수 있다. 또한 1회 시험한 시편을 재시험한 경우 MgO를 첨가하지 않은 시편과 유사한 열간 선변화율을 나타내고 있다. 이러한 거동은 1000~1400°C에서 시편을 환원소성한 후, 존재하는 spinel의 양을 분석한 결과인 Fig. 9에서 알 수 있듯이 spinel의 생성과 밀접한 관련이 있다. Fig. 9에서 spinel의 함량과 비례하는 회절강도의 분율은 존재하는 결정상들의 주 회절강도의 합과 spinel의 주 회절강도의 비로 계산하였다. 즉, MgO의

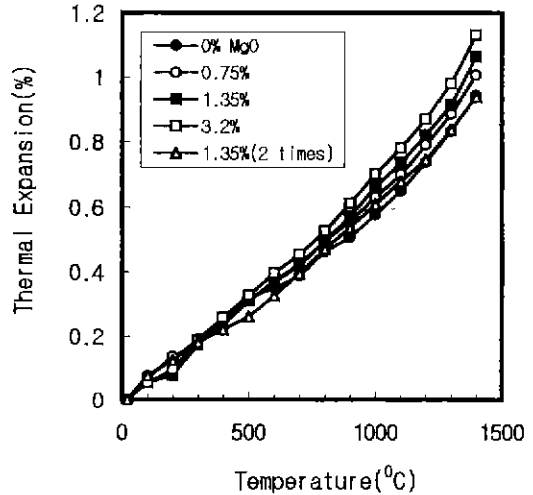


Fig. 7. Thermal expansion curves of specimens with various MgO contents.

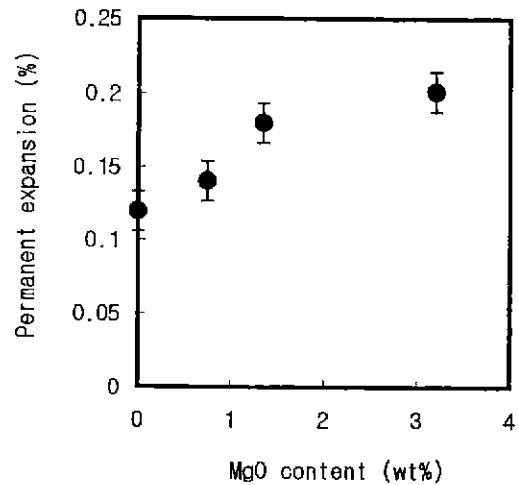


Fig. 8. Permanent expansion of specimens with various MgO contents.

첨가량이 증가할수록 열간에서 spinel의 생성량이 증가하므로, 시편의 선변화율과 잔존 변화율이 증가한다. 반면에 1회 시험후 재시험한 경우는 spinel의 생성이 완료된 이후이므로 MgO를 첨가하지 않은 시편과 유사한 열팽창 거동을 보이게 된다. Fig. 10은 고주파 열충격 시험기로 시편의 열충격 저항성을 측정된 결과이다. 고주파 열충격 시험기의 원리는 인가되는 고주파에 의해 흑연이 발열되는 것을 이용하여 시편내에 국부적인 온도 구배를 유도한 후, 시편이 파괴될때의 최대온도(T<sub>max</sub>)를 측정하는 것이다. 이러한 방식은 흑연이 함유된 내화물의 열충격 저항성 평가에 유용하며, 측정되는 T<sub>max</sub>는 시

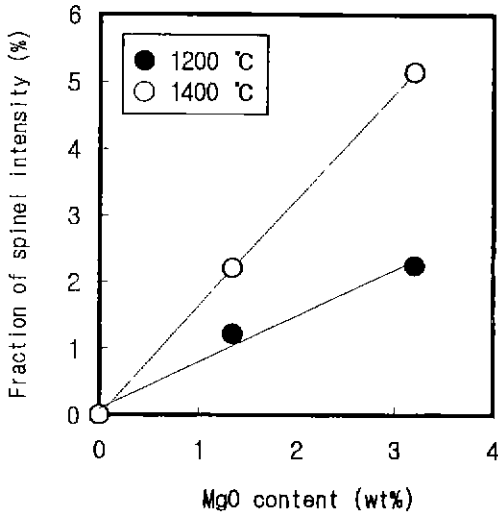


Fig. 9. Relationship between MgO content and the amount of spinel formed in specimens fired at 1200°C and 1400°C.

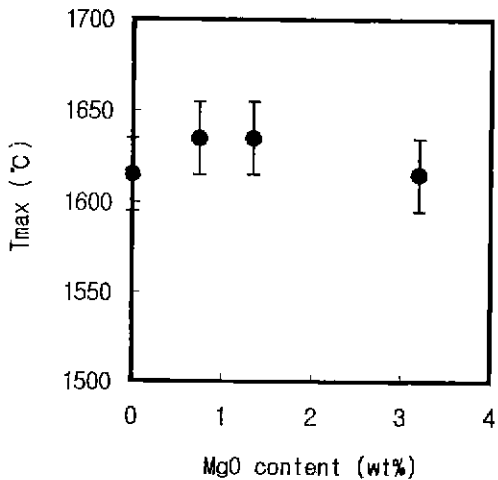


Fig. 10. Maximum temperature(T<sub>max</sub>) of specimens with various MgO contents.

편의 열충격 저항성과 비례한다. MgO의 첨가량이 증가함에 따라 시편의 열충격 저항성은 거의 유사함을 알 수 있다. 이러한 결과는 MgO를 첨가함에 따라 선변화율은 커지지만, Fig. 11에 나타낸 바와 같이 spinel 생성에 의해 기계적 강도도 함께 증가되기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 11은 1000°C와 1400°C에서 환원소성한 후, 시편의 꺾임강도를 측정된 결과로 1000°C의 경우 MgO 첨가에 무관하게 일정한 강도값을 보여주고 있다. 반면에 1400°C에서는 MgO를 첨가함에 따라 강도값이 점진적으로 증가하고 있음을 알 수 있다.

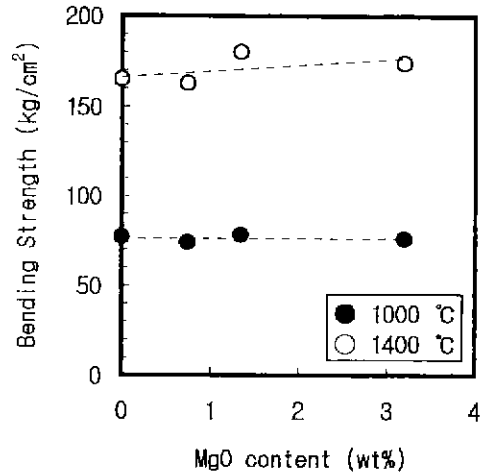


Fig. 11. Bending strength of specimens fired at reduction atmosphere as a function of the MgO content.

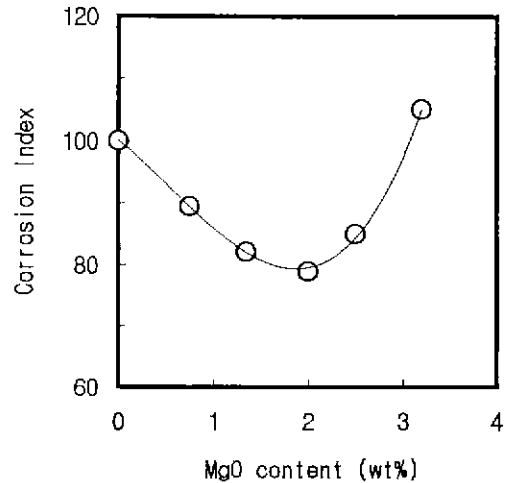


Fig. 12. Corrosion index of specimens with various MgO contents.

### 3.4. MgO 첨가에 따른 내침식성

MgO 첨가에 따른 시편의 내침식성을 유도 용해로 시험을 통하여 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 시편의 침식 지수는 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{Corrosion Index} &= \left( \frac{\text{Corrosion depth of the sample with MgO}}{\text{Corrosion depth of the sample without MgO}} \right) \\ &\times 100 (\%) \end{aligned} \quad (7)$$

MgO를 첨가함에 따라 시편의 내침식성이 향상되다가 3.2 wt% 이상 첨가시에는 오히려 감소하고 있으며,

MgO의 첨가량이 2 wt%일 경우 가장 양호한 내침식성을 보여 주고 있다. MgO의 첨가에 의한 시편의 주된 침식 억제 기구로는 spinel의 형성 및 침투하는 슬래그층으로 MgO의 확산에 의한 고점도의 MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 액상 피막의 형성인 것으로 추정되는데, 이를 규명하기 위한 연구를 진행중에 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 MgO 분말의 입경, 순도, 그리고 첨가량에 따른 Alsica 내화물의 특성과 산화 억제 기구를 조사하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. MgO의 첨가에 의한 Alsica 내화물의 산화 억제 기구는 온도 영역별로 구분된다. 즉, 1200~1300°C에서는 spinel 생성에 의한 조직 치밀화이고, 1300°C 이상에서는 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 액상 형성이었다.

2. MgO의 입경 및 순도에 따른 첨가 효과를 분석한 결과, 0.074 mm이하와 0.045 mm이하의 입경에서, 그리고 95~99%의 순도에서는 거의 동등한 산화억제 효과를 보여 주었다.

3. MgO의 첨가량이 증가할수록 시편의 내산화성은 향상되었지만, 슬래그에 대한 내침식성을 고려할 때 2 wt%가 최적의 첨가량임을 알 수 있었다.

#### REFERENCES

1. H.Nishio and A.Matsuo, "Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C Bricks for Torpedo Car," *Taikabutsu*, **47**(4), 167~176 (1995).
2. S.Yoshida, "Influence of Particle Size of Silicon Carbide on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C Bricks Properties," *Taikabutsu*, **46**(6), 305~311 (1994).
3. C.Taffin and J.Poirier, "The Behaviour of Metal Additives in MgO-C and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C Refractories," *Interceram*, **43**(5), 354~359 (1994).
4. K.Kobatashi, "Formation and Oxidation Resistance of the Coating Formed on Carbon Material Composed of B<sub>4</sub>C-SiC Powders," *Carbon*, **33**(4), 397~403 (1995).
5. S.Aso, S.Harada and S.Fujihara, "Improvement of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C Brick for Torpedo Car," *Taikabutsu*, **43**(6), 275~283 (1991).
6. K.Shimada, A.Doi and K.Kondo, "Development of Refractories for Torpedo Ladle with Hot Metal Pre-treatment," *Taikabutsu*, **40**(3), 145~154 (1988).
7. H.Taira, J.Nakao, Y.Nakamura and T.Matsui, "Effect of MgO Addition to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C Bricks," *Taikabutsu*, **47**(8), 405~406 (1995).
8. T.Hirata, "Reaction between Spinel Aggregates and SiC, C, SiO<sub>2</sub> Powders," *Taikabutsu*, **47**(2), 66~72 (1995).
9. E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie, *Phase Diagrams for Ceramists*. Vol. 1, Am. Ceram. Soc. Inc., 712 (1964).