

## 용강에 의한 돌로마이트 클링커의 침식거동

박재원 · 홍기곤

포항산업과학연구원 소재연구부 내화재료연구팀  
(1998년 9월 8일 접수)

### Corrosion Behavior of Dolomite Clinkers by Molten Steel

Jae-Weon Park and Gi-Gon Hong

Refractory Materials Research Team, Materials Research Division,  
Research Institute of Industrial Science & Technology(RIST),  
P.O.Box 135, Pohang 790-600, Korea  
(Received September 8, 1998)

#### 요 약

1550°C~1600°C의 온도범위에서 stamp 재의 원료로서 사용되는 돌로마이트 클링커의 용강에 의한 침식거동을 연구하였다. 돌로마이트 클링커중에 생성되는 magnesioferrite( $MgO \cdot Fe_2O_3$ )와 dicalciumferrite( $2CaO \cdot Fe_2O_3$ ) 중에서 용강중으로의 용출은 dicalciumferrite가 선행되었으며, dicalciumferrite가 용출된 가동면 부분에서는 magnesioferrite의 보호층이 생성되었다.  $Fe_2O_3$ 가 첨가되지 않은 돌로마이트 클링커의 경우에는 침투된 용강과 클링커중의  $MgO$ 와  $CaO$ 가 반응하여 각각 magnesioferrite와 dicalciumferrite를 생성하지만, 생성된 magnesioferrite는  $MgO$ 의 skeleton을 유지하면서 magnesioferrite를 생성하는 반면에  $CaO$ 는 skeleton이 소멸되어 magnesioferrite의 입계상의 형태로 존재하였다.  $Fe_2O_3$ 가 첨가된 돌로마이트 클링커의 경우에는 출발물질중에 존재하던 dicalciumferrite의 분해반응에 의하여 생성된  $Fe_2O_3$ 가 클링커의 가동면으로 이동하여  $MgO$ 와의 반응에 의하여 magnesioferrite를 생성함으로써 용강의 침투를 억제하며,  $Fe_2O_3$ 가 가동면으로 확산된 층에서는  $CaO$ 가  $Fe_2O_3$ -free  $CaO$ 로서 존재하였다. 용강의 온도가 상승됨에 따라  $Fe_2O_3$ 가 함유되어 있지 않은 돌로마이트 클링커의 경우에는 dicalciumferrite의 생성깊이는 증가되는 반면에 돌로마이트 클링커의 가동면에 생성되는 magnesioferrite의 층은 미약하였다. 반면에,  $Fe_2O_3$ 가 함유된 돌로마이트 클링커는 용강의 온도가 상승됨에 따라 dicalciumferrite의 분해반응에 의하여 생성된  $CaO$  성분이 용강중으로 용출되는 양이 증가되어 magnesioferrite의 층이 두꺼울 뿐만 아니라 magnesioferrite의 입성장도 수반되었다.

#### ABSTRACT

For dolomite clinkers used as stamp materials, the corrosion behavior of those by molten steel was investigated in the range of temperatures between 1550°C and 1600°C. In hot face, the dicalciumferrite of magnesioferrite and dicalciumferrite formed within dolomite clinkers was preferentially dissolved into molten steel and the protective layer of magnesioferrite was formed. For dolomite clinker without  $Fe_2O_3$ , magnesioferrite maintained the skeleton of  $MgO$ , while the skeleton of  $CaO$  disappeared by the formation of dicalciumferrite and it existed as grain boundary phases of magnesioferrite. For dolomite clinker with  $Fe_2O_3$ , only  $CaO$  existed in the layer of dicalciumferrite that  $Fe_2O_3$  was diffused into hot face by the decomposition of dicalciumferrite. With increasing temperature of molten steel, the formation depth of dicalciumferrite was increased and the magnesioferrite layer in hot face was decreased for dolomite clinker without  $Fe_2O_3$ , while the layer thickness and grain sizes of magnesioferrite in hot face was increased due to the increment of the decomposition reaction of dicalciumferrite for dolomite clinker with  $Fe_2O_3$ .

**Key words :** Dolomite Clinker, Decomposition, Dicalciumferrite, Magnesioferrite, Molten Steel, Corrosion

## 1. 서 론

Stamp 재, spray 재 및 내화벽돌 등의 열기성용 내화물의 원료로 사용되고 있는 돌로마이트 클링커는 마그네시아 클링커에 비하여 용강이나 slag에 대한 내침윤성이 우수할 뿐만 아니라 내 spalling 성도 우수한 것으로 알려져 있으며, 강중으로의 내화성 개재물의 pick-up을 최소화하여 고청정강 제조용 내화물로서 가장 적합한 것으로 보고되고 있다.<sup>1,2)</sup>

돌로마이트 클링커는 클링커중에 함유되어 있는 CaO 성분이 slag 중의 SiO<sub>2</sub> 성분과 반응하여 침투되는 slag의 점도를 상승시켜 돌로마이트 클링커의 가동면에 치밀층을 형성하여 slag의 침윤을 억제하므로, 돌로마이트 클링커는 특히 저염기도 slag에 대한 내식성이 우수하다.<sup>3)</sup> 그러나, slag 성분중의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 돌로마이트 클링커가 접촉하면 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계 및 CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계 저융점 화합물의 생성에 의하여 돌로마이트 클링커의 침식을 가속화시키는 것으로 알려져 있다.<sup>3,4)</sup> 그러므로, 돌로마이트 클링커는 염기도의 비가 낮고 slag 성분중 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 total Fe가 낮은 조업조건하에서 사용하는 것이 바람직하다.

돌로마이트 클링커는 고온에서의 내식성, 내침윤성 및 내 spalling 성이 우수하지만 수분과 접촉하면 분화붕괴를 일으키는 단점이 있다. 이러한 slaking 현상을 방지하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있으며,<sup>5-8)</sup> 현재까지 보고된 방법으로서의 첨가물에 의한 방법,<sup>5,6)</sup> 클링커를 고밀도화시키는 방법,<sup>7)</sup> 내수화성이 우수한 물질로 피복시키는 방법<sup>8)</sup> 등이 있다. 첨가물에 의하여 돌로마이트 클링커중에 함유된 CaO 성분의 slaking 현상을 방지하기 위한 첨가제로서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이 주로 사용되고 있으며,<sup>6)</sup> 특히 돌로마이트 클링커 제조시에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 고온에서 소성함으로써 CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계 화합물을 생성시키고 동시에 클링커를 치밀화시키는 방법이 현재 상용화 되어 주로 전기로용 stamp 재의 원료로서 사용되고 있다. 상용화된 돌로마이트 클링커의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함유유무에 따른 내수화성에 대해서는 여러 문헌에서 보고<sup>6,8)</sup>되고 있지만, 용강과의 반응시에 돌로마이트 클링커의 손상 거동에 대한 연구는 거의 없다.

그러므로, 본 연구에서는 1550°C~1600°C의 온도범위에서 stamp 재의 원료로서 사용되고 있는 돌로마이트 클링커의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함유유무에 따른 용강에 의한 침식 거동을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 Fig. 1에 나타난 산소 및 프로판 가스를 열원으로 하는 회전침식시험기를 이용하여 metal을

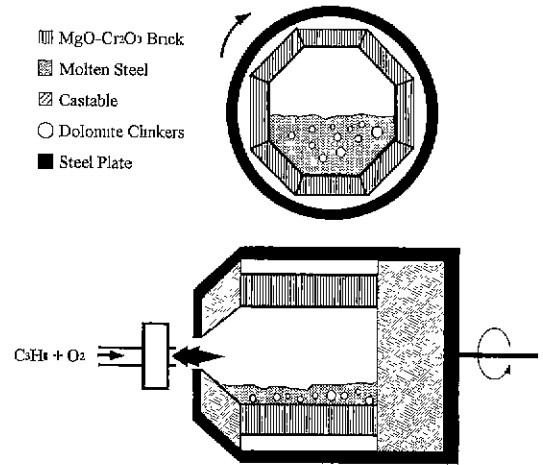


Fig. 1. Schematic diagram for corrosion test of dolomite clinkers.

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

|           | CaO   | MgO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Na <sub>2</sub> O |
|-----------|-------|-------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| Clinker A | 25.48 | 72.62 | 0.80                           | 0.90             | 0.15                           | 0.03                          | 0.01              |
| Clinker B | 24.61 | 64.71 | 4.35                           | 5.77             | 0.38                           | 0.14                          | 0.04              |

용융한 후, 1550°C 및 1600°C의 온도에서 Table 1에 나타난 화학성분을 갖는 3~5 mm 크기의 돌로마이트 클링커를 투입하였다. 각 온도에서 돌로마이트 클링커를 투입하여 2분간 유지한 후, glass sampler를 이용하여 용강과 반응한 돌로마이트 클링커를 sampling 하여 수중으로 급냉하였다. 용강과 돌로마이트 클링커와의 반응이 진행될 동안에 회전침식시험기에 내장된 내화물에 의한 영향을 최소화 하기 위하여 110(길이)×40(높이)×83(윗변)×116(아랫변) mm 크기로 절단한 마그네시아-크로미아질 내화벽돌 8개를 내장내화물로서 사용하였다. 채취된 시편은 냉각이 종료된 후에 수분을 제거하기 위하여 110°C에서 24시간 건조하였으며, 건조된 시편을 mounting하여 경면으로 연마한 후, SEM-EDAX 분석을 행하였다. EDAX를 이용한 선분석 시에는 Mg, Ca 및 Fe 각 성분의 측정된 intensity를 full scale intensity에 대한 백분율로 환산하여 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 본 연구에서 사용된 2종류의 돌로마이트 클링커에 대한 미세구조를 나타내었다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 돌로마이트 클링커 A는 결정립의 크기가 약 5~20 μm 인 MgO가 연속적으로 분포되어 있으며, 마그네

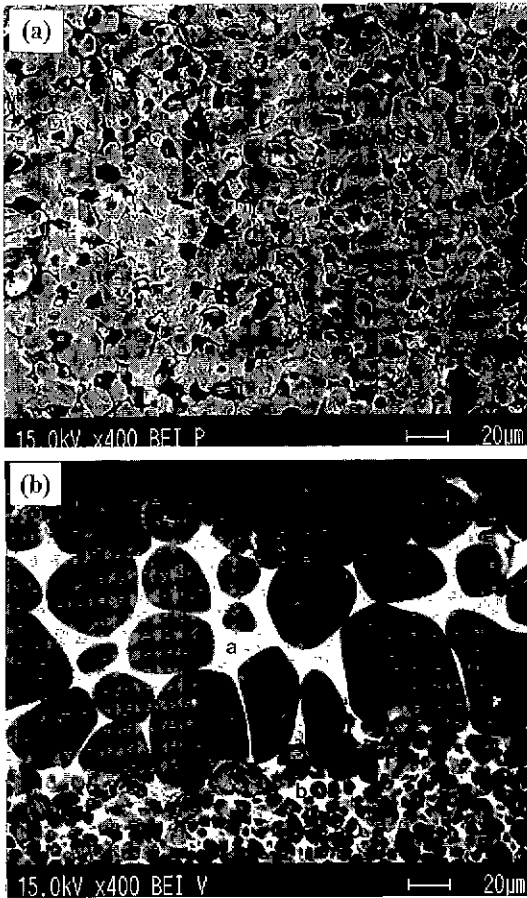


Fig. 2. Secondary SEM images of dolomite clinkers. (a) Dolomite clinker without Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Clinker A) and (b) Dolomite clinker with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Clinker B)

시아의 결정립 사이에 CaO가 불연속적으로 존재하고 있다는 사실을 알 수 있다. 반면에, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 돌로마이트 클링커 B는 CaO의 수화를 방지하기 위하여 표면으로부터 약 100~160 μm의 두께로 MgO를 조립화 함과 동시에 MgO의 입계에 존재하는 모든 CaO를 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 결합시켜 dicalciumferrite(2CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로 안정화(Table 2의 point a) 시켰다는 사실을 알 수 있다. 또한, 클링커 표면의 CaO 안정화층의 내부에는 약 10 μm 정도인 MgO가 dicalciumferrite(Table 2의 point b)에 의하여 연결되고 있으며, free CaO의 표면도 dicalciumferrite로

Table 2. EDAX Result of Dolomite Clinker B of Fig. 2(wt.%)

|         | CaO   | MgO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO  |
|---------|-------|------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|
| Point a | 41.46 | 2.86 | 40.83                          | 6.99             | 4.61                           | 3.25 |
| Point b | 39.05 | 6.13 | 38.75                          | 4.93             | 8.80                           | 2.34 |

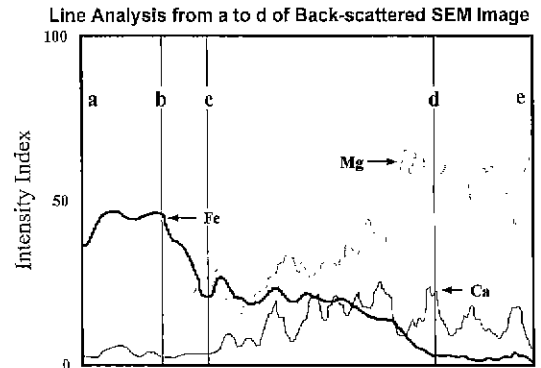
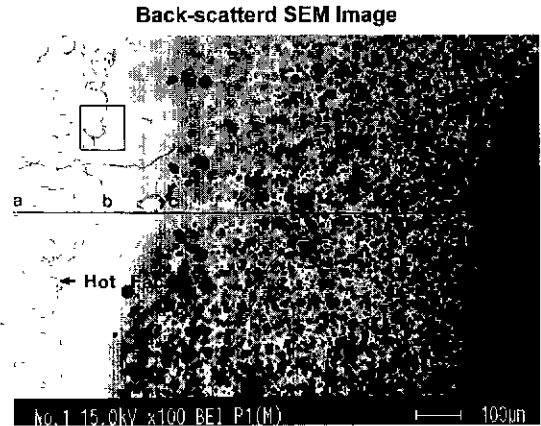


Fig. 3. Back-scattered SEM image and line analysis for hot face of clinker A after corrosion test by molten steel at 1550°C for 2 min.

coating된 구조라는 사실을 알 수 있다.

1550°C로 유지된 용강에 돌로마이트 클링커를 투입하여 2분간 유지한 후, 수증으로 급냉시킨 돌로마이트 클링커 A 및 B에 대한 미세구조 및 성분분석 결과를 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다.

1550°C로 유지된 용강중에서 출발물질중에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가유무에 따른 돌로마이트 클링커의 가동면 부근에 생성되는 dicalciumferrite와 magnesioferrite(MgO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 존재율을 Fig. 3과 Fig. 4로부터 비교하면, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 돌로마이트 클링커의 경우(Fig. 3)가 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 돌로마이트 클링커(Fig. 4)에 비하여 약 2배 정도 크다는 사실을 알 수 있다.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 돌로마이트 클링커의 경우에는 클링커중의 MgO와 CaO가 침투된 용강과 반응하여 각각 magnesioferrite와 dicalciumferrite를 생성하지만, 생성된 magnesioferrite는 MgO의 skeleton을 유지하면서 magnesioferrite를 생성하는 반면에 CaO는 skeleton이 소멸되어 magnesioferrite의 입체상의 형태로 존재한

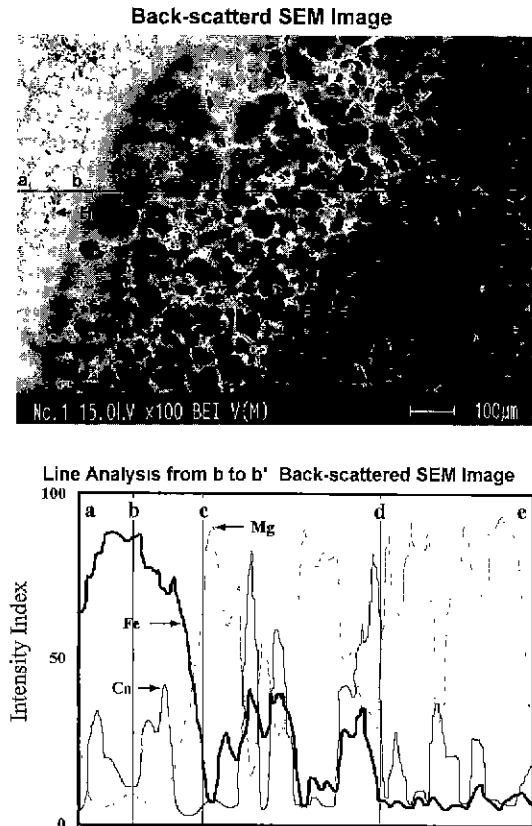
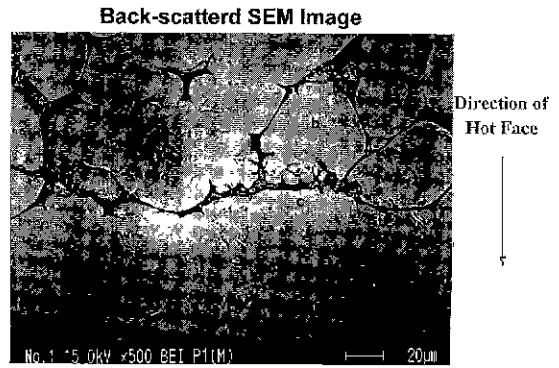


Fig. 4. Back-scattered SEM image and line analysis of for hot face clinker B after corrosion test by molten steel at 1550°C for 2 min.

다는 사실을 알 수 있다. 미세구조 및 성분분석 결과를 비교 고찰하면, 돌로마이트 클링커의 가동면(Fig. 3의 b~c 부분)에서는 CaO 성분은 거의 검출되지 않고 magnesioferrite 만이 존재한다는 사실로부터, 용강중으로의 용출은 magnesioferrite에 비하여 dicalciumferrite가 선행된다는 사실을 알 수 있으며, dicalciumferrite가 용출된 가동면 부분에서는 magnesioferrite의 극단적인 입성장 및 일정 두께의 층이 생성된다는 사실로부터 magnesioferrite가 돌로마이트 클링커의 용손에 대한 보호층의 역할을 한다는 사실을 알 수 있다. 이러한 dicalciumferrite의 선행용손 현상은 dicalciumferrite와 magnesioferrite의 용점이 각각 1435°C 및 1750°C라는 사실로부터 추론 가능하며, dicalciumferrite의 분해반응에 의하여 CaO 성분이 용강중으로 용출되는 현상은 Fig. 3의 돌로마이트 클링커의 가동면 부위를 확대하여 미세구조 및 성분분석 결과를 나타낸 Fig. 5로부터 확인할 수 있다. 즉, 냉각시 클링커의 표면에 부착된 용강이 냉각될 때의 산화에 의하여 생성된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 입계에 돌



|                                | Point a | Point b | Point c |
|--------------------------------|---------|---------|---------|
| MgO                            | 1.36    | 6.15    | 18.56   |
| CaO                            | 12.28   | 0.93    | 0.71    |
| MnO                            | 2.74    | 3.31    | 3.55    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 67.90   | 89.60   | 76.03   |
| SiO <sub>2</sub>               | 15.71   | -       | -       |

Fig. 5. Magnified SEM image and EDAX analysis for part □ of Fig. 3.

로마이트로부터 용출된 CaO와 SiO<sub>2</sub> 성분이 확인되므로, dicalciumferrite의 분해에 의하여 생성된 CaO가 용강중으로 용출된다는 것은 명백하다는 사실을 알 수 있다.

또한, 돌로마이트 클링커의 가동면으로 갈수록(Fig. 3의 b~c 부분) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 증가하며, 그와 더불어 magnesioferrite의 입생장이 수반된다는 사실을 알 수 있다. 이러한 현상은 Fig. 6의 MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상태도<sup>10)</sup>에서 알 수 있듯이, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 증가될수록 magnesioferrite의 용점이 저하되므로 magnesioferrite의 소결성이 향상되는 것에 기인한 것이라 생각된다.

이상의 결과로부터, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유되지 않은 돌로마이트 클링커의 경우에는 용강과 클링커중의 CaO 및 MgO가 반응하여 각각 dicalciumferrite 및 magnesioferrite를 생성하고, 생성된 dicalciumferrite 및 magnesioferrite는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포화시켜 용강이 클링커의 내부로 깊숙히 침투되는 것을 억제한다고 생각된다.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 돌로마이트 클링커의 경우(Fig. 4)에는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 돌로마이트 클링커의 경우(Fig. 3)와 거의 유사한 미세구조를 나타내고 있지만, 출발물질 중에 CaO가 dicalciumferrite로서 존재하였다는 사실을 고려하여 고찰하면 다음과 같다는 사실을 알 수 있다. 즉, dicalciumferrite의 분해반응에 의하여 dicalciumferrite로서 존재하던 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 클링커의 가동면으로 이동하여

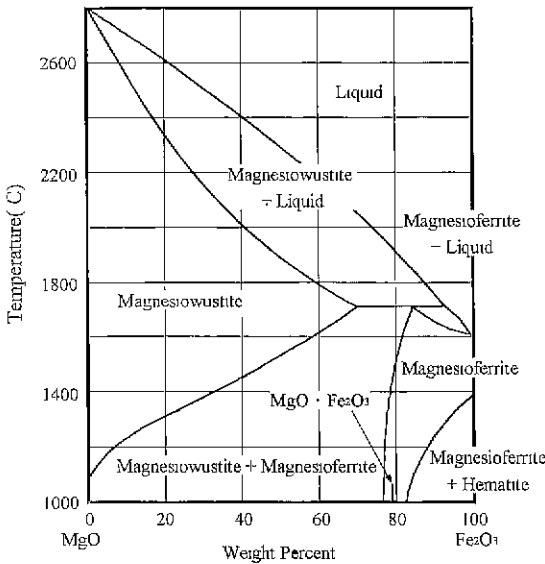
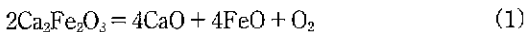


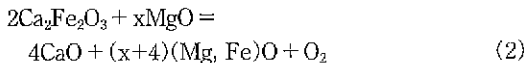
Fig. 6. Phase diagram of MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.

MgO와의 반응에 의하여 magnesioferrite를 생성함으로써 용강의 침투를 억제하며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 클링커의 가동면으로 확산된 층(Fig. 4의 d-e 부분)에서는 CaO가 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-free CaO로서 존재한다. 또한, 용강중의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 MgO와 반응하여 돌로마이트 클링커의 가동면에 magnesioferrite를 생성하는데 기여하는 것으로 생각된다.

W. M. Siegel 등<sup>10)</sup>은 dicalciumferrite는 산소분압이 높을 경우에만 안정하며 산소분압이 낮거나 환원분위기 하에서는 다음과 같이 분해된다고 보고한 바 있다.



식 (1)의 평형산소분압은 1300°C 및 1400°C에서 각각  $5.93 \times 10^{-11}$  및  $7.0 \times 10^{-8}$  이다. 용강중의 산소분압은 매우 낮기 때문에 식 (1)과 같은 dicalciumferrite의 분해반응이 일어나기 용이하며, dicalciumferrite의 주위에 MgO가 존재하면 식 (2)의 반응에 의하여 magnesowustite가 생성된다.



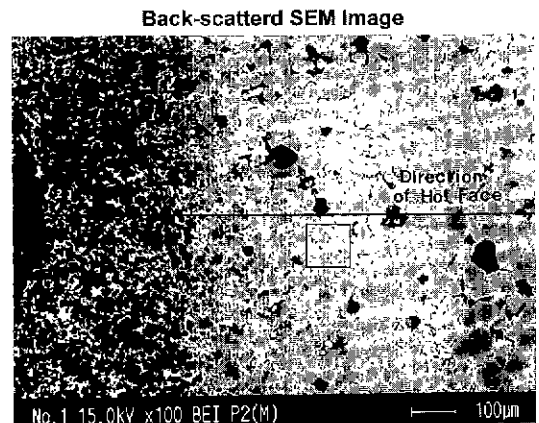
즉, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유되어 있는 돌로마이트 클링커의 표면부가 용강과 접촉하면 산소분압이 낮아지므로, 돌로마이트 클링커의 표면부의 입계에 존재하던 dicalciumferrite가 분해되어 CaO는 용강중으로 용출되고 잔존한 FeO는 마그네슘이와 반응하여 (Mg, Fe)O 층이 생성된다. 또한, 용강배제후나 냉각시에는 산소분압이 높아지므로 (Mg, Fe)O 층에 존재하는 FeO의 산화에 의하여 MgO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

가 상온에서 검출되는 것으로 생각된다.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유되어 있지 않은 돌로마이트 클링커의 경우에는 용강의 산화에 의하여 생성된 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분이 클링커의 내부로 침투되어 MgO 및 CaO와 반응하여 각각 magnesioferrite 및 dicalciumferrite를 생성한 후, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 클링커와 같은 dicalciumferrite의 분해반응이 진행되는 것으로 생각된다.

Fig. 7과 Fig. 8에는 1600°C로 유지된 용강에 돌로마이트 클링커를 투입하여 2분간 유지한 후, 수중으로 급냉시킨 돌로마이트 클링커 A 및 B에 대한 미세구조 및 EDAX에 의한 선분석 결과를 나타내었다.

Fig. 3과 Fig. 7을 비교하면 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유되어 있지 않은 돌로마이트 클링커의 경우에는 용강의 온도가 상승됨에 따라 dicalciumferrite의 생성깊이가 증가될 뿐만 아니라 돌로마이트 클링커의 가동면에 생성되는 magnesioferrite의 층도 미약하다는 사실을 알 수 있다. 반면에, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 돌로마이트 클링커인 Fig. 4와 Fig. 8을 비교하면 용강의 온도가 상승됨에 따라 dicalcium-



Line Analysis from c to c' Back-scattered SEM Image

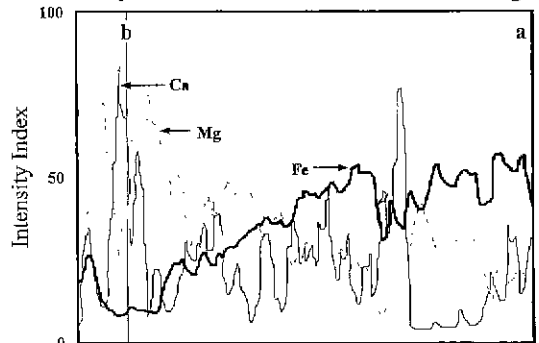
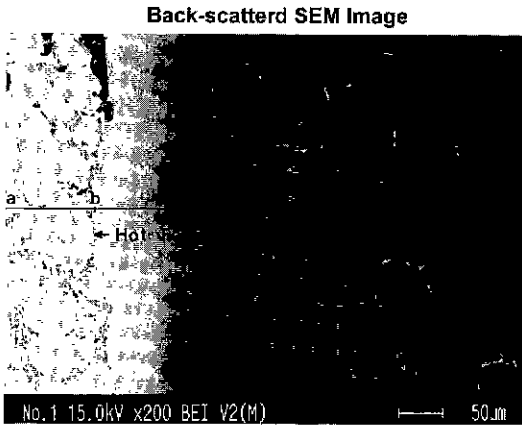


Fig. 7. Back-scattered SEM Image and line analysis for hot face of clinker A after corrosion test by molten steel at 1600°C for 2 min.



Line Analysis from d to d' Back-scattered SEM Image

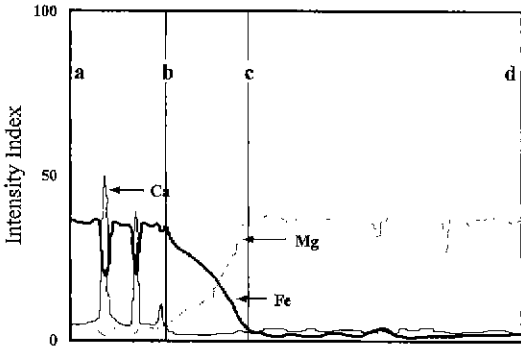
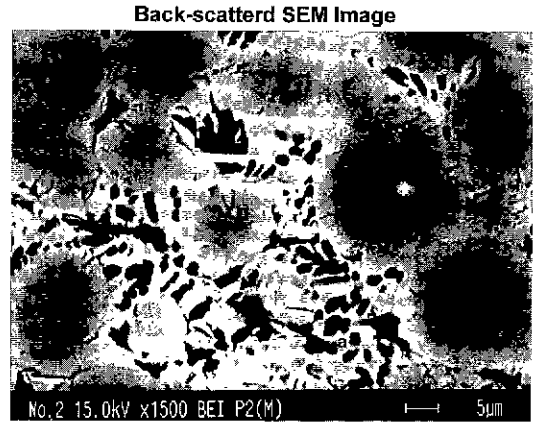


Fig. 8. Back-scattered SEM image and line analysis for hot face of clinker B after corrosion test by molten steel at 1600°C for 2 min.

ferrite의 분해반응에 의하여 생성된 CaO 성분이 용강 중으로 용출되는 양이 증가되어 돌로마이트 클링커의 가동면에 생성되는 magnesioferrite의 층이 두꺼울 뿐만 아니라 magnesioferrite의 입성장도 수반된다는 사실을 알 수 있다.

Fig. 9와 Fig. 10에는 Fig. 7과 Fig. 8의 □ 부위를 확대한 미세구조를 나타내었다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유되어 있지 않은 돌로마이트 클링커의 미세구조 및 화학성분 분석결과를 나타낸 Fig. 9를 살펴보면, 용강으로부터 유래된 Fe-oxide가 MgO에 고용되어 (Mg, Fe)O를 생성하여 (Mg, Fe)O의 입성장을 부분적으로 일으키기도 하지만 (Mg, Fe)O는 저융점 화합물인 dicalciumferrite에 의하여 결합되고 있으며 2CaO · Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 사이에는 free CaO도 존재하는 취약한 구조를 이루고 있다는 사실을 알 수 있다. 반면에, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유되어 있는 돌로마이트의 미세구조를 나타낸 Fig. 10으로부터, 저융점 화합물인 dicalciumferrite는 거의 소멸된 반면에 고용점 화합물인 magnesioferrite의 입성장이 일어난다는 사실을 알 수 있

요엄확회지



|                                | Point a | Point b |
|--------------------------------|---------|---------|
| MgO                            | -       | 47.71   |
| CaO                            | 42.89   | -       |
| MnO                            | -       | 1.67    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 53.34   | 50.62   |
| SiO <sub>2</sub>               | 2.04    | Tr.     |

Fig. 9. Magnified SEM image and EDAX analysis for part □ of Fig. 7.

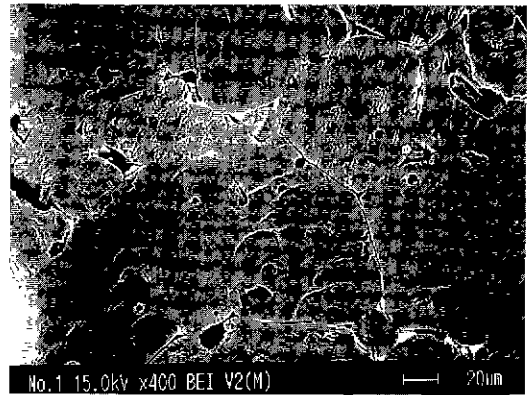


Fig. 10. Magnified SEM image for part □ of Fig. 7.

다. 그러므로, 용강에 대한 내식성 및 내침윤성은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 돌로마이트 클링커가 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유되지 않은 돌로마이트 클링커보다 더 우수할 것이라 판단된다.

#### 4. 결 론

1550°C~1600°C의 온도범위에서 stamp 제의 원료로

서 사용되는 돌로마이트 클링커의  $Fe_2O_3$ 의 함유유무에 따른 용강에 의한 침식거동을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 돌로마이트 클링커중에 생성되는 magnesioferrite와 dicalciumferrite 중에서 용강중으로의 용출은 dicalciumferrite가 선행되었으며, dicalciumferrite가 용출된 가동면 부분에서는 magnesioferrite의 보호층이 생성되었다.

2.  $Fe_2O_3$ 가 첨가되지 않은 돌로마이트 클링커의 경우에는 침투된 용강과 클링커중의 MgO와 CaO가 반응하여 각각 magnesioferrite와 dicalciumferrite를 생성하지만, 생성된 magnesioferrite는 MgO의 skeleton을 유지하면서 magnesioferrite를 생성하는 반면에 CaO는 skeleton이 소멸되어 magnesioferrite의 입계상의 형태로 존재하였다.

3.  $Fe_2O_3$ 가 첨가된 돌로마이트 클링커의 경우에는 가동면 부근에서 CaO가 용출된 후 잔존하는  $Fe_2O_3$ 와 클링커의 내부에 존재하던 dicalciumferrite의 분해반응에 의하여 생성되어 클링커의 가동면으로 이동된  $Fe_2O_3$ 가 MgO와의 반응에 의하여 magnesioferrite를 생성함으로써 용강의 침투를 억제하며,  $Fe_2O_3$ 가 가동면으로 확산된 층에서는 CaO가  $Fe_2O_3$ -free CaO로서 존재하였다.

4. 용강의 온도가 상승됨에 따라  $Fe_2O_3$ 가 함유되어 있지 않은 돌로마이트 클링커의 경우에는 dicalciumferrite의 생성깊이는 증가되는 반면에 돌로마이트 클링커의 가동면에 생성되는 magnesioferrite의 층은 미약하였다. 반면에,  $Fe_2O_3$ 가 함유된 돌로마이트 클링커는 용강의 온도가 상승됨에 따라 dicalciumferrite의 분해반응에 의하여 생성된 CaO 성분이 용강중으로 용출되는 양이 증가되어 magnesioferrite의 층이 두꺼울 뿐만 아니

라 magnesioferrite의 입성장도 수반되었다.

## REFERENCES

1. T. Degawa, S. Uchida and T. Ootani, "The Desulphurization Mechanism of Molten Iron by Using CaO-MgO Refractories," *Taikabutsu*, **40**(2) 16-23 (1988).
2. N. Bannenberg, "Demand on Refractory Material for Clean Steel Production," *ibid.*, **48**(5) 234-251 (1996).
3. D. J. Griffin and C. Richmond, "The Application of Doloma Refractories in Steelmaking Applications," 35th Annual Conference of Metallurgists of CIM, 31-44 (1996).
4. D. J. Griffin, M. Loeffelholz and J. Bennett, "The Effects of Slag Composition on the Wear of Basic Slag Line Refractories Used in Ladle Furnace," UNITECR '89, 575 (1989).
5. K. Sui, A. Kaueyasu and A. Yoshida, "Improvement of MgO-CaO Clinker by  $TiO_2$  Addition and Phosphate Coating," *Taikabutsu*, **47**(3) 114-119 (1995).
6. F. Kawano, I. Yamoto, J. Nomura, J. Yoshitomi, A. Ikesue and H. Sikano, "CaO Clinker Improving Hydration," *ibid.*, **42**(12) 735-742 (1990).
7. Y. Oda, S. Takiuchi, I. Yamato and T. Fukuda, "Raw Materials Containing CaO for Unshape Refractories," *ibid.*, **41**(7) 45-47 (1989).
8. Y. Oda, "Preventive Methods for Hydration of Calcia and Dolomite," *ibid.*, **41**(12) 38-48 (1995).
9. B. Phillips, S. Somya and A. Muan, "Melting Relations of Magnesium Oxide-Iron Oxide Mixtures in Air," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(5), 167-169 (1961).
10. M. Siegel, M. Waidacher, "Unshaped Basic Refractories for Steelmaking Electric Arc Furnace," 35th Annual Conference of Metallurgists of CIM, 111-123 (1996).