

MgO-Carbon 내화물의 산화반응기구와 TiC 첨가에 의한 산화방지 효과

천승호 · 공현식 · 전병세[†]
경남대학교 신소재공학부
(2004년 1월 14일 접수; 2004년 8월 20일 승인)

Kinetics of Oxidation, and Effects of TiC on Oxidation Resistance in MgO-Carbon Refractory

Sungho Cheon, Hyunsik Kong, and Byungsei Jun[†]

Division of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
(Received January 14, 2004; Accepted August 20, 2004)

초 록

마그카본계 내화물의 산화저항성을 증대시키기 위하여 섭씨 1000°C에서 1200°C에서 산화기구를 조사하고, TiC를 첨가하여 산화저항성 증가에 대한 효과를 관찰하였다. 산소공급을 위해 공기를 분당 0.2리터의 속도로 흘려주었으며 열천칭으로 무게변화가 없어질 때 까지 매 30초 간격마다 무게감소를 측정하였다. 본 실험에서 사용된 마그카본계 시편의 산화거동과 관련한 유효확산 계수는 $1.39 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{sec}$ 이다. 이러한 실험조건에서 총체적인 산화과정은 산화된 기공층을 통하여 내부로 향하는 산소의 확산에 의해 지배되는 반응으로 해석할 수 있다. TiC를 첨가한 시편은 마그카본계 내화물의 산화 저항성을 증대시켰다.

ABSTRACT

The kinetics of oxidation and disappearance of graphite in MgO-C refractories containing TiC were, in the temperature range from 1000 to 1200°C, investigated to enhance the oxidation resistance of MgO-C refractories. The air was blown into the furnace at flow rate of 0.2 liters per minute, and then weight decrease was measured with a thermo balance at 30 seconds intervals until the value of weight became unchanged. The value of effective diffusion coefficient (De) for the specimen of MgO-C was $1.39 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{sec}$. The diffusion of oxygen through decarburized layer was the rate determining step in the overall oxidation process under present experimental conditions. The TiC additions enhanced the oxidation resistance of the MgO-C refractories.

Key words : Kinetics, Oxidation, TiC, Oxidation resistance, MgO-C

1. 서 론

마그카본계 내화물에서 마그네시아는 고용점과 내마모의 특성을 가지고 있어 주 골재로 사용되고 있고 흑연은 높은 열전도율의 특성이 있어 이러한 형태의 내화물 복합재료는 고용점, 내마모, 그리고 내스폴링 특성을 가지고 있다. 이와 같은 마그카본계 내화물이 주로 제강용으로 사용되고 있고, 사용조건도 또한 가혹해져 용융강으로 탄소의 유입량이 증가하여 품질에 막대한 영향을 미치고 있다. 이 과정에서 용융강 속으로 탄소유입의 중요한 변수는 탄소의 산화과정이다.

따라서 마그카본계 내화물에서는 흑연이 탄소의 출발 물질이며, 산화거동을 이해하고 이를 저지시키는 것이 중

요한 이슈로 되고 있다. Carniglia¹⁾와 Tabata 등²⁾은 마그네시아와 탄소의 반응이 지배적인 섭씨 1400°C 이상과 낮은 산소분압 분위기에서 산화반응 기구 규명을 위해 노력하였다. Ozgen과 Rand^{3,4)}는 알루미늄 카본계를 700°C와 1200°C 범위에서 등온 열중량법으로 공기 중 산소를 이용한 산화거동을 통해 반응 기구를 규명하였다. Ichikawa 등⁵⁾은 1000°C의 공기 중 분위기에서 판상 흑연입자 모서리에 산소의 접근성을 고려하였고, Komarek 등⁶⁾과 Leonard 등⁷⁾은 낮은 산소분압에서 산화거동을 규명하였다. Rigaud 등⁸⁻¹⁰⁾은 기공율과 제품의 모양 그리고 충전 및 배열모양과 제품 주위로 흐르는 가스 종들의 흐름 특성 그리고 판상흑연의 반응성 등이 산화반응에 어떠한 영향을 미치는 가하는 변수들을 사용하였다. Rigaud 등⁹⁾이 제시한 모델은 산화반응 중 발생된 일산화탄소가 시간 의존성으로 이산화탄소로 전환되는 양을 기초로 하여 산화반응 속도를 규명하였다. 이를 토대로 하여 Yamaguchi는¹¹⁾ 산화반응 과정을 시편과 반응한 기공을 통하여 시편 내부로 산소

[†]Corresponding author : Byungsei Jun
E-mail : bsjun@kyungnam.ac.kr
Tel : +82-55-249-2694 Fax : +82-55-248-5033

확산에 의한 계면반응을 기초로 반응 기구를 설명하였다. Sunayama 등¹²⁾은 산화반응 기구를 Yamaguchi와는 달리 산화된 층을 통하여 이산화탄소와 일산화탄소가 분자 상호확산에 의한 반응을 기초로 하여 반응 기구를 설명하였다.

또한 산화반응을 저지하기 위하여 산화 방지제를 첨가하는 등 일련의 연구들이 진행되고 있는 실정이다. Yamaguchi 등은¹³⁾ 흑연에 SiC와 알루미늄을 첨가를 가정하여 흑연의 산화과정을 열역학적으로 계산하였으며, Shibata 등은^{14,15)} 이들을 첨가하여 실험적으로 입증하였다. Kyoden 등은^{16,17)} 알루미늄 및 알루미늄과 마그네시아 합금을 첨가하여 산화방지를 시도하였으며, 알루미늄과 실리콘을 소량 첨가하여 1000°C에서 Al₄C₃나 SiC 등과 같은 탄화물 생성을 유도하였으나 고온에서 이들이 산화반응을 억제하기에는 무리가 있음을 발견하였다. 특히 SiC를 마그카본계 내화물에 산화 방지를 위하여 첨가하였을 경우 산화된 SiO₂가 저 융점 화합물을 생성시킬 가능성이 높고, 내화물 침식이 슬래그라인 부근에서 집중적으로 일어나는 점을 감안하면 매트릭스 부분에서 저융점 화합물을 생성시킬 가능성이 적은 물질을 발견하는 것이 무엇보다 중요하다.

본 연구에서는 Ozgen과 Rand 등이 알루미늄-카본계의 산화거동을 관찰하기 위하여 섭씨 700°C와 1200°C 범위에서 등온 열중량법으로 공기 중 산소를 이용한 산화거동을 관찰한 방법과 마찬가지로, 마그네시아에 흑연을 첨가한 마그카본계 내화물 시편의 산화반응 과정을 조사하기 위하여 공기 중 산소를 이용하여 1000°C 부근의 온도에서 직접산화에 의한 방식으로 무게 변화를 동정하였다. 이때 흑연의 공기 중 산소에 의한 산화반응이 어떠한 반응기구에 의하여 지배되고 있는지를 규명하고자 한다. 또한 산화방지를 위해 첨가제로서 섭씨 3000°C 이상의 고융점 화합물이며, 사용 중 저 융점 화합물을 생성시킬 가능성이 적은 TiC를 마그카본계 내화물에 소량 첨가하여 산화저항성 증가에 대한 효과를 관찰하고자 한다.

2. 실험 방법

마그카본계 내화물의 시편 제조를 위해 Table 1과 같은 조성을 가진 원료를 사용하였는데, MgO(China)는 Fused, sintered 두 종류를 사용하였으며, C(China)는 인상흑연을 사용하였다. 첨가제는 TiC(Aldrich Chemical Company Inc.,

Table 1. Compositions of the MgO-C Refractory Bricks

| Materials | Particle size | Purity (%) | wt% |
|-----------------------|---------------|------------|------|
| Fused magnesia | 0.3 – 2 mm | >99 | 70 |
| Sintered magnesia | <63 μm | >99 | 25 |
| Graphite | <149 μm | >99 | 5 |
| Additive TiC | <44 μm | >99 | 0.25 |
| Binder Phenolic resin | Liquid | | 4 |

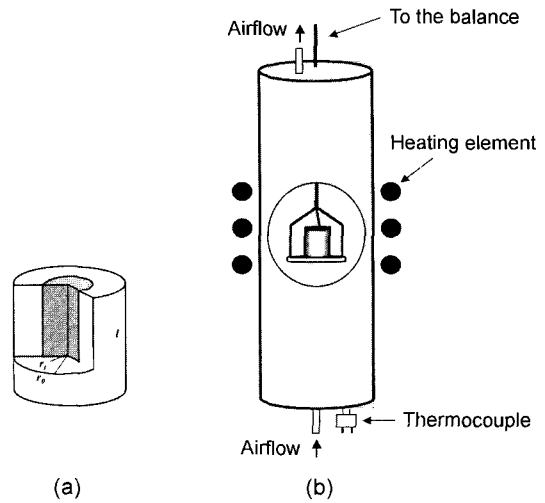


Fig. 1. (a) model of the oxidized sample at the time of oxidation process and (b) schematic view of the experimental apparatus.¹¹⁾

USA)를 사용하였으며, 결합제는 약 250°C에서 열경화성을 나타내어 강도가 우수한 페놀수지(phenolic resin)를 사용하였다. 첨가제와 결합제는 마그네시아와 흑연의 혼합 무게에 대해 중량 퍼센트로 부가하여 첨가하였다. 시편은 (직경(Φ) 20 mm, 높이(l) 20 mm) 원기둥 형태로 45 MPa의 압력으로 성형하였으며, 250°C에서 5시간동안 유지시켜 수지를 경화시켰다. 경화된 시편은 흑연도가니에 장입한 후 흑연분말을 채우고, 공기분위기의 전기로에서 분당 5°C의 속도로 1000°C까지 승온 시킨 후 1시간동안 유지시키고 열처리하여 시편을 준비하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 원통형 시편을 산화시험 장치에 넣고 산화시험을 실시하였다. 로내의 온도를 1000°C 그리고 1200°C로 승온한 후 최고온도에서 30분부터 180분까지 30간격으로 증가시키면서 유지하였다. 산소공급을 위해 공기를 분당 0.2 리터의 속도로 흘려주었으며 시편의 옆면만을 산화시키기 위해 시편의 위, 아래 부분에 알루미늄 판으로 덮어 두었다. 무게측정은 저울을 컴퓨터의 실시간 측정 프로그램에 연결하여 측정 및 저장하였으며 측정시간 간격은 30 초 주기로 설정하였다. 무게측정 프로그램은 Mettler-Toledo GmbH(스위스)사의 BalanceLink V3.0이다. 산화율은 시편 속에 포함된 흑연의 무게와 산화에 의해 감소된 무게의 비로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산화반응기구

마그카본 내화물에서 흑연의 산화반응 기구를 규명하기 위하여 수학적 모델을 제시하고 반응 기구를 해석하려고 노력하고 있다.^{5,9)} 그들 중 Li 등⁹⁾이 제시한 모델은

산화반응 중 발생된 일산화탄소가 시간 의존성으로 이산화탄소로 전환되는 양을 기초로 하여 산화반응 속도를 규명했지만, 산화 과정은 정상 상태 확산이고 또한 발생한 가스가 이상기체라고 가정한 점은 데이터 해석에 다소 무리가 있어 좀더 정확한 모델링이 필요하다고 제안하였다. 이를 토대로 하여 Yamaguchi는¹¹⁾ 산화반응 과정을 대기 중의 산소가 시편 표면으로 접근하고, 시편과 반응한 기공을 통하여 시편 내부로 확산에 의해 반응 계면으로 접근하며, 계면에서 흑연과 산소의 반응이 일어나고, 기공을 통하여 일산화탄소가 시편 밖으로 확산에 의해 나오며 궁극적으로 일산화탄소가 공기 중으로 방출되는 5단계로 설정하였다. 유입되는 산소량과 확산을 통하여 반응되고 시편 외부로 나오는 일산화탄소의 양 등을 물질수지 방정식을 기초로 하여 만든 이론적인 반응식은 산화 시간과 산화된 시편의 반경을 기초로 하고 있다. 실험 과정에서 구한 무게변화와 이론적으로 구한 반응식을 고려하여, 산화 시간과 산화된 시편의 반경과의 상관관계를 구하고 여기서 얻은 선을 nonlinear regression method를 이용하여 수학적 해석 방법으로 반응기구들을 구하였지만 이러한 접근방법이 정확한지에 관해서는 논란의 여지가 있다.

이와 관련하여 최근 Sunayama 등은¹²⁾ 산화반응 기구를 Yamaguchi¹¹⁾와는 달리 흑연함유 내화물의 산화거동은 산화가 되지 않은 영역과 산화된 영역 계면에 있는 흑연이 산화하며, 산화된 층을 통하여 이산화탄소와 일산화탄소가 분자 상호확산이 일어나고 그리고 반응이 정상상태로 유지되는 과정으로 설정하였다. 이와 같이 국부적인 영역에서 분자 상호 확산에 의해 산화반응이 진행되는 토포케미컬(topochemical) 반응모델을 적용하여 해석하려고 노력하였다. 그러나 이와 같은 산화과정은 이산화탄소를 로 내에 일정한 속도로 주입하고 산화반응이 이산화탄소의 분압에 의해서만 지배된다고 가정한 것으로, 과거의 연구자들의 결과를 고려해 볼 때 재고의 여지가 있다. 기존의 연구결과들을 종합해 볼 때 흑연의 산화는 산화된 층의 기공을 통하여 시편 안으로 들어오는 산소와 내부로부터 방출되는 일산화탄소의 상호확산에 의해 반응이 지배되는 과정으로 이해하는 것이 바람직한 방향이다. 따라서 본 연구에서는 이러한 가정을 전제로 하고 Sunayama 등이¹²⁾ 이미 제시한 식 (1)과 같은 수학적 모델을 이용하여 산화반응 기구를 설명하였다.

$$\frac{\alpha/3k_g + r_0}{1 - (1-\alpha)^{1/3}/k_f (1+2/K)} = (C_b - C_e)t / (a_0 d_0) \quad (1)$$

여기서 α : 산화율, k_g : 가스상에서 물질전달계수(m/s), k_f : 화학반응속도상수(m/s) K : 평형정수(m/s) D_e : 유효 확산상수(m²/s) r_0 : 반응계면의 거리(m) a_0 : 시편의 길이(m) d_0 : 시편속의 탄소함유량(mol/m³) C_b : 가스상 속에

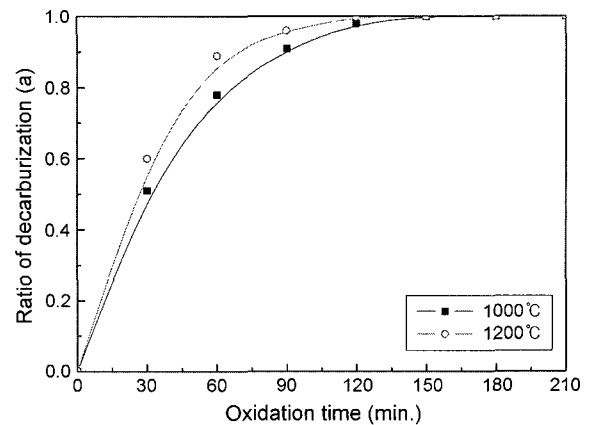


Fig. 2. Mass changes of the MgO-C refractories during isothermal oxidation at 1000°C and 1200°C.

있는 산소의 농도(mol/m³) C_e : 산화층과 비산화층 사이 경계층에 있는 산소의 농도 t : 산화시간이다. 식 (1)에서 첫 번째 항은 가스상에서 경계층에 있는 물질전달의 저항을 표시하고, 두 번째 항은 산화층에서 기공구조를 통한 물질전달에 대한 저항이고, 마지막 항은 화학반응에 대한 저항이며 식의 오른쪽은 산화시간을 나타낸다. 본 실험에서는 산화반응 기구를 조사하기 위하여 Table 1의 조성에서 첨가제를 제외한 마그네시아와 흑연의 조성으로 마그카본계 내화물 시편을 제조한 후 1000°C와 1200°C에서 열중량 변화를 관찰하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 반응 초기에는 반응이 직선적으로 증가하다 일정 시간이 지나면 반응속도가 시간 의존성으로 변화하며 이 과정을 지나면 일정해지는 전형적인 화학반응 곡선의 형태를 유지하고 있다. 이와 같은 결과는 Ozgen과 Rand^{3,4)} 등이 알루미늄 카본계 내화물에서 산화거동을 관찰한 바와 마찬가지로 반응율이 초기에는 직선적으로 증가하다가 점차 포화되어 반응이 완결되고 있는 형태이다. 또한 온도 변화를 1000°C에서 섭씨 1200°C로 변화시켰을 때 초기에는 큰 변화가 없다가 시간이 지날수록 산화되는 양이 증가하고 있어 온도 의존성이 중요하다. Fig. 2에서 구한 산화율을 기초로 하고 식 (1)의 두 번째 항과 산화 시간과의 상관관계를 구해보면 Fig. 3과 같다. Fig. 3에서 보여 주고 있는 바와 같이 총체적인 산화공정이 $1 - 3(1-\alpha)^{2/3} + 2(1-\alpha)$ 와 산화시간의 상관 관계가 직선적으로 나타나고 있는 바 이는 산화된 기공층을 통하여 내부로 향하는 산소의 확산에 의해 지배되는 반응으로 해석할 수 있다. 그리고 Fig. 3에서 횡축의 산화시간과 종축의 $1 - 3(1-\alpha)^{2/3} + 2(1-\alpha)$ 와의 상관관계에서 구한 직선의 기울기로부터 유효 확산 계수를 구하였으며 시편의 유효 확산 계수는 1.39×10^{-4} m²/sec이다. 이와 같은 결과로 볼 때 마그카본 내화물에서 충전 구조는 기공크기와 관련하여 산화반응의 중요한 요소가 되며 특히 미분부의 조절로 미세기공을 형

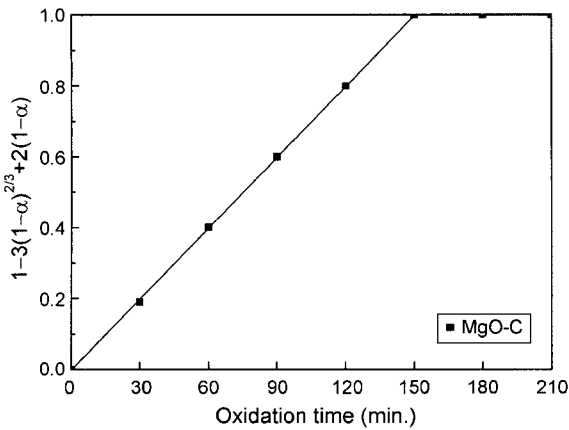


Fig. 3. Relation between $1 - 3(1 - \alpha)^{2/3} + 2(1 - \alpha)$ and oxidation time at 1000°C.

성하는 것이 일차적으로 산화방지에 도움이 되는 것으로 평가되고 있다.

3.2. TiC 첨가에 의한 산화저항성

마그카본계 내화물에서 카본은 열충격과 침식저항과 같은 우수한 성질도 있지만 산화 저항성이 약하고, 결합강도가 작기 때문에 기계적 강도가 약한 단점도 있다. 이러한 결함을 보완하기 위하여 알루미늄, 실리콘, 알루미늄과 마그네슘의 합금과 같은 금속 물질을 첨가하던가, 보론카바이드, 실리콘카바이드 또는 칼슘보라이드, 지르코늄보라이드와 같은 비산화물의 세라믹재료를 첨가하기도 한다. 이들 첨가물들은 내화물을 사용하는 동안 기능면에서 그 역할이 다르다. 금속보라이드를 첨가한 경우 고온에서 산화하여 액상을 형성함으로써 산소의 확산 통로인 결보기공을 메워준다. 금속과 금속탄화물 첨가의 주된 기능은 산화 저항성이고 고온에서 세라믹결합을 형성하기 때문에 고온강도를 높이며, 침식저항의 경우 SiC가 유효한 첨가물로 알려져 있지만, 산화방지 기구에 대하여는 좀더 연구가 되어야 한다고 보고되었다.¹⁸⁾

이와 관련하여 Yamaguchi는 첨가된 SiC가 일산화탄소

와 반응하여 SiO 가스와 고형분의 탄소로 되며, SiO 가스가 내화물의 기공을 통하여 표면으로 확산되어 표면부근에 SiO₂로 응축되고 이들이 슬라그와 반응하여 산화방지 보호막을 형성한다고 하였다. SiC가 5 wt% 이하의 첨가 범위에서 SiC량이 증가됨에 따라 내마모성이 저하되며, 5 wt% 이상 첨가될 때 형성된 SiO₂가 내화물에 액상을 생성시켜 침식저항에 문제를 일으킬 수는 것으로 보고하였다.¹³⁾ 따라서 첨가제로서 SiC의 사용은 앞으로 아주 제한적으로 사용될 전망이어서 새로운 첨가제의 개발이 요구되는 시점이다. Tamura¹⁹⁾ 나노 크기의 카본블랙을 자전연소 합성법에 의해 흑연화 하고 나노구조 매트릭스를 형성하여 저탄소 함유 마그카본 내화물을 제조하였다. 나노 크기의 카본블랙을 흑연의 재료로 사용하였으며 금속분말인 붕소, 티타늄, 지르코늄등과 자전연소 반응을 시킬 경우 자체반응열을 이용하여 카본블랙을 흑연화 할 수 있다고 제안했다. 그러나 새로 개발된 나노 매트릭스 구조의 내화물에서 산화방지 효과는 기존의 흑연을 첨가한 내화물의 성능과 비슷하다고 보고하였으나,²⁰⁾ 이때 티타늄과 탄소의 자전연소 반응에 의해서 생성된 TiC가 마그카본계 내화물에서 사용 중, 산화방지를 포함하여, 어떠한 역할을 하는지 구체적인 언급이 없었다. 따라서 본 연구에서는 TiC의 경우 SiC에 비하여 용점이 높으며 산화가 된다고 하여도 저융점 화합물을 생성시킬 가능성이 적어, TiC를 기존 마그카본계 내화물에 첨가한 후 산화방지 효과에 대하여 관찰하였다.

본 실험에서는 첨가제의 효과를 직접적으로 관찰하기 위하여 기존 마그카본계 조성에서 흑연의 함량을 5 wt% 정도로 줄이고 TiC를 소량 첨가하여 1000°C에서, 공기를 분당 0.2리터의 속도로 주입하며, 시간을 유지한 후 산화된 부분을 관찰하였다. Fig. 4의 결과에서 보는 바와 같이 시간이 진행됨에 따라 흑연이 산화하여 시편의 표면부분의 검은 부분이 점점 줄어들고 있다, 특히 초기 30분까지는 TiC의 첨가 효과가 크게 나타나고 있지만 시간이 지날수록 효과가 크게 줄어드는 경향을 볼 수 있다. 첨가제의 효과를 시편의 무게 변화를 통하여 알아 볼 수 있

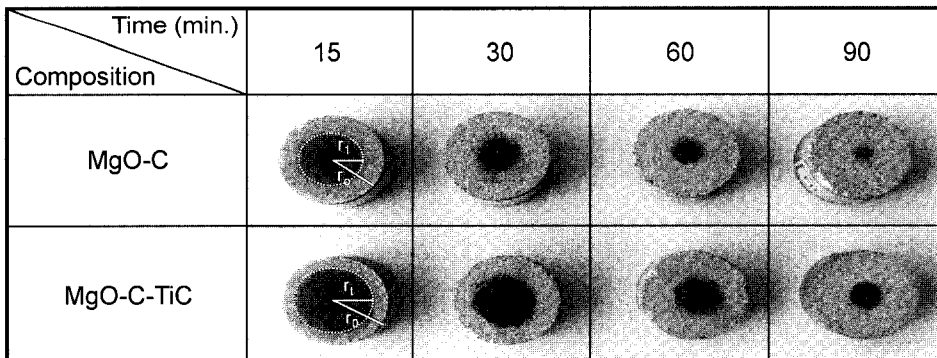


Fig. 4. Photographs of tested specimens during the various oxidation time at 1000°C.

지만 이는 흑연과 첨가제의 산화를 통한 무게변화를 동시에 고려해야 하기 때문에 정확한 데이터를 확보하기가 어렵다. 따라서 본 실험에서는 관능검사를 통하여 비교 관찰하였고, TiC의 첨가는 산화방지에 도움을 주는 것으로 나타났다. 이러한 TiC의 첨가가 산화방지에 도움을 주는 요인효과는 향후 많은 연구가 필요하다. 특히 탄소를 함유한 내화물의 산화거동과 관련한 주된 연구의 흐름은 산화반응 기구를 규명하는 것이다. 본 실험의 산화 반응 기구에서 밝혀진 바와 같이, 마그카본계 내화물에서 흑연의 산화반응은 산화된 기공 층을 통하여 내부로 향하는 산소와 일산화탄소의 상호확산에 의해 지배되는 반응으로 나타났다. 이러한 점을 고려하여 볼 때 본 실험의 산화반응을 살펴보면, 산화반응 계면 영역에서 일산화탄소의 분압이 상대적으로 높으며 이러한 일산화탄소의 분압이 TiC를 산화시키기에 제한적이다. 그러나 TiC는 0.8 Pa의 낮은 산소 분압의 조건에서 350°C 근처에서 산화가 일어나며, 산소 분압을 0.8부터 19 Pa 변화시키며 1050°C까지 온도를 올리고 반응을 시켰을 때 930°C에서 1020°C까지는 산소 분압과는 관계없이 Ti_3O_5 가 안정한 상으로 나타나는 것으로 보고되었다.²¹⁾ 또한 850°C 부근에서는 형성된 산화물이 산소분압에 의존하고 있고, 9 Pa의 산소분압에서 TiO와 Ti_2O_3 의 영역에 존재하며, 13 Pa 이상에서는 형성된 산화물의 조성이 거의 정량 화합물을 유지하고 있다고 보고하였다.²¹⁾ 이와 같이 TiC는 낮은 산소분압의 조건에서도 비록 작은 양 이기는 하지만 TiO 가스상이 내화물 표면으로 이동하고, 산화층을 형성하여 흑연의 산화를 저지시키는 요인으로 작용하는 것으로 판단된다. TiC의 첨가로 인한 산화방지 역할은 마치 SiC를 첨가로 발생한 SiO 가스가 내화벽돌 표면부근에 SiO_2 로 응축되고 슬라그와 반응하여 액상을 형성함으로써 보호막을 형성하는 기구와 마찬가지로 TiO 가스상이 표면에서 TiO_2 로 응축되고 슬라그와 접촉하여 보호막을 형성하는 기구로 생각할 수 있다. 슬라그의 주 성분은 CaO와 SiO_2 로서 구성이 되어있다. 따라서 CaO와 TiO_2 의 반응성 및 CaO와 SiO_2 의 반응성을 각각의 2성분계 상태도를 통해서 관찰해 본 결과 SiO_2 는 TiO_2 에 비하여 저융점의 화합물을 만들고 있음을 관찰할 수 있다. 또한 MgO와 반응에서는 TiO_2 가 SiO_2 보다 50°C 이상의 높은 온도에서 액상이 생성되는 등 전 반적으로 액상생성 온도가 높다. 물론 슬라그에는 CaO와 SiO_2 외에 Fe_2O_3 등 불순물이 많이 개재되어 있으므로 액상생성 온도가 각각의 2성분계 보다 훨씬 낮아질 것으로 예상된다. 이러한 점들을 고려할 때 TiC의 첨가는 산화방지로서 뿐만 아니라 침식저항에도 기여할 것으로 기대한다.

4. 결 론

1. 마그카본계 내화물의 산화기구는 산화된 기공층을

통하여 내부로 향하는 산소와 일산화탄소의 상호확산에 의해 지배되는 반응으로 해석할 수 있다. 산화동정을 1000°C에서 행한 결과 흑연의 산화시간과 $1-3(1-\alpha)^{2/3} + 2(1-\alpha)$ 의 상관관계로부터 구한 유효확산 계수는 $1.39 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{sec}$ 이다. 탄소함유 내화물에서 입도분포에 의해서 결정되는 기공크기와 분포는 산화반응을 조절하는데 중요한 요소가 될 수 있다.

2. TiC를 첨가하여 1000°C 그리고 공기를 분당 0.2리터의 속도로 주입하며, 시간을 유지한 후 산화된 부분을 관찰한 결과 초기 30분까지는 첨가 효과가 크게 나타나고 있지만 시간이 지날수록 효과가 크게 줄어드는 경향을 볼 수 있다. 따라서 마그카본계 내화물에서 TiC 첨가는 산화방지에 도움을 주는 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2002학년도 에너지관리공단 에너지기술 학술진흥사업(과제번호 2002-R-TIO3-P-03-0-000)에 의하여 연구되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. C. Carniglia, "Limitations on Internal Oxidation-Reduction Reactions in BOF Refractories," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **52** [2] 160-65 (1973).
2. K. Tabata, H. Nishio, and K. Itoch, "A Study on Oxidation-Reduction Reaction in MgO-C Refractories," *Taikabutsu Overseas*, **8** [4] 3-10 (1988).
3. O. S. Ozgen and B. Rand, "Kinetics of Oxidation of the Graphite Phase in Alumina-Graphite Materials : I. Effect of Temperature and Initial Pore Structure at a Fixed Graphite Content," *Br. Ceram. Trans. J.*, **84** [2] 70-6 (1985).
4. O. S. Ozgen and B. Rand, "Kinetics of Oxidation of the Graphite Phase in Alumina-Graphite Materials : II. Materials with Different Graphite Content, Graphite Flake Size and with Clay or Carbon Bonds," *Br. Ceram. Trans. J.*, **84** [6] 213-18 (1985).
5. K. Ichikawa, H. Nishio, and Y. Hoshiyama, "Oxidation Test of MgO-C Bricks," *Taikabutsu Overseas*, **14** [1] 13-9 (1994).
6. K. L. Komarek, A. Coucoulas, and N. Klinger, "Reaction between Refractory Oxides and Graphite," *J. Electrochem. Soc.*, **110** [7] 783-91 (1963).
7. R. J. Leonard and R. H. Herron, "Significance of Oxidation-Reduction Reactions within BOF Refractories," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** [1] 1-6 (1963).
8. X. Li and M. Rigaud, "Anisotropy of the Properties of Magnesia-Graphite Refractories : Linear Thermal Change and Carbon Oxidation Resistance," *J. Can. Ceram. Soc.*, **62** [3] 197-205 (1993).
9. X. Li, M. Rigaud, and S. Palco, "Oxidation Kinetics of Graphite Phase in Magnesia-Carbon Refractories," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [4] 969-71 (1995).

10. X. Li and M. Rigaud, "Effect of Graphite Quality on Oxidation and Corrosion Resistance of Magnesia-Carbon Refractories, in: M. Rigaud, C. Allaire(Eds.)," Proceeding of the Second International Symposium on Advances in Refractories for the Metallurgical Industries, Canada, Ecole Polytechnique, Montreal, Quebec, Canada, pp. 95-107 (1996).
11. M. A. Faghihi-Sani and A. Yamaguchi, "Oxidation Kinetics of MgO-C Refractory Bricks," *Ceram. Int.*, **28** 835-39 (2002).
12. H. Sunayama and M. Kawahara, "Mechanism of Oxidation of MgO-C Refractory by Carbon Dioxide," Proceedings UNITECR 2003 Congress, 8th Biennial Worldwide Conference on Refractories, Osaka, Japan, 509-12 (2003).
13. A. Yamaguchi, "Behaviors of SiC and Al Added to Carbon Containing Refractories," *Taikabutsu*, **35** [11] 617-22 (1983).
14. H. Shibata, M. Kondo, and S. Kashio, "Study of Wear Mechanism of Bottom Refractories for Torpedo Ladle," *Taikabutsu*, **36** [4] 193-201 (1984).
15. O. Y. Lee, Y. G. Lee, and B. S. Jun, "Preparatio of ASC Refractory Materials from Kaolin Using Thermite Reaction," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [4] 429-35 (1995).
16. H. Kyoden, H. Nishio, K. Ito, and S. Horita, "Behavior of Metals Added to Carbon Containing Refractories," *Taikabutsu*, **38** [4] 12-20 (1986).
17. T. H. Choi and B. S. Jun, "Wear Mechnism of MgO-C Refractory with Thermite Reaction Products of MgO and Al," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [7] 832-38 (1995).
18. S. Zhang and W. E. Lee, "Influences of Additives on Corrosion Resistance and Corroded Microstructures of MgO-C Refractories," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 2393-405 (2001).
19. S. Tamura, T. Ochiai, S. Takanaga, T. Kanai, and H. Nakamura, "The Development of the Nano-Structural Matrix," Proceedings UNITECR 2003 Congress, 8th Biennial Worldwide Conference on Refractories, Osaka, Japan, pp. 517-20 (2003).
20. S. Takanaga, T. Ochiai, S. Tamura, T. Kanai, and H. Nakamura, "The Application of the Nano-Structural Matrix to MgO-C Bricks," Proceedings UNITECR 2003 Congress, 8th Biennial Worldwide Conference on Refractories, Osaka, Japan, pp. 521-24 (2003).
21. D. Gozzi, G. Guzzardi, M. Montozzi, and P. L. Cignini, "Kinetics of High Temperature Oxidation of Refractory Carbides," *Solid State Ionics*, **101-103** 1243-50 (1997).