creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사 학위논문

Formation of MgO dense layer in MgO-C refractories by carbothermic reaction and its influence to the refractory corrosion by molten slag

산화 반응에 의한 **MgO-C** 내화물의 **MgO** 조밀층 형성과 용융 슬래그에 의한 내침식성에 미치는 영향

2021 년 **02** 월

서울대학교 대학원
재료공학부
이동주

Formation of MgO dense layer in MgO-C refractories by carbothermic reaction and its influence to refractory corrosion by molten slag

지도교수 정 인 호

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함
2021 년 02 월

서울대학교 대학원
재료공학과
이 동 주

이동주의 공학석사 학위논문을 인준함
2021 년 02 월

위 원 장 _____ 이 경 우 _____ (인)
부 위 원 장 _____ 정 인 호 _____ (인)
위 원 _____ 정 용 석 _____ (인)

Abstract

Formation of MgO dense layer in MgO-C refractories by carbothermic reaction and its influence to the refractory corrosion by molten slag

Dong Ju Lee

Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

Seoul National University

In order to investigate the MgO dense layer formation in MgO-C refractory, isothermal oxidation tests of commercial MgO-5wt.%C and MgO-14wt.%C refractories were carried out in air at 1500 ℃, 1550 ℃, 1600 ℃, and 1650 ℃ for up to 12 hrs. The thickness of the MgO dense layer and the weight change of the refractories were measured with time at each temperature. It is found that the uniform formation of a MgO dense layer is largely dependent on temperature and carbon content of the MgO-C refractory. Multiple dipping corrosion test of MgO-C refractory by MgO saturated MnO-rich slag shows that the MgO dense layered MgO-C refractory has much higher corrosion resistance to slag than the original MgO-C refractory.

상업용 MgO-C 내화물에서 MgO dense layer의 형성이 내화물의 내부 구조와 표면에 미치는 영향과 내침식성에 미치는 영향을 연구하기 위해서 등온 산화 실험과 침적 실험을 수행하였다.

본 연구에서는 카본 조성이 다른 두 가지 상업용 내화물 (MgO-5wt.%C, MgO-14wt.%C) 을 사용하여 1500 ℃에서 1650 ℃까지 최대 12시간 동안 일반 대기 상태에서 등온 산화 실험을 수행한 결과 MgO dense layer의 형성은 카본의 조성과 온도에 영향을 받음을 확인하였다. 저카본 내화물은 1500 ℃부터 간접산화의 영향으로 표면에 MgO dense layer가 형성되었다. 그러나 고카본 내화물은 1500 ℃에서 직접산화의 영향으로 MgO dense layer가 형성되지 않았고, 1550 ℃ 부터 내부에 MgO dense layer가 형성되기 시작하여 온도가 증가할수록 layer의 위치가 내부에서 표면으로 이동하였다. 이를 통해서 카본 조성에 따라 내화물의 공극률 (porosity)이 달라지는 요인으로 MgO dense layer가 형성되는 속도가 다르며, 온도가 증가함에 따라 우세해지는 간접산화로 MgO dense layer가 형성되는 속도가 빨라지는 것으로 사료된다. 각 내화물에 형성된 MgO dense layer의 두께를 정량적으로 측정한 결과 온도와 카본 조성이 높을수록 더 두꺼운 MgO layer가 형성되며 시간에 따라 포물선 성장으로 증가하면서 일정해지는 것을 관찰하였다. 이는 온도가 높을 수록 우세해지는 간접산화의 영향과 카본 조성이 높을수록 MgO와 C의 접촉점이 많아 고상 반응이 활발해지는 영향으로 사료된다.

MgO dense layer가 형성되면 산소가 더 이상 내부로 확산하지 못하기 때문에 카본이 보호되어 MgO dense layer가 protective layer의 역할을 할 수 있다. 그러나 간접산화는 평형에 도달할 때까지 계속됨으로 MgO dense layer 뒤로 MgO와 C이 소모되고 Mg 가스와 CO 가스의 축적되어 공극이 형성될 수 있어서 이 부분은 내화물의 strength를 낮추는 취약한 부분으로 보여진다. 따라서 MgO-C 내화물에 형성된 MgO dense layer가 슬래그와 반응에서 내침식성에 미치는 영향을 평가하기 위해서 고 MnO 슬래그와 침적실험을 수행하였다.

침적 실험은 실제 공정에서 내화물이 재사용되는 것을 고려하여 single, double dipping 방법으로 진행하였고, 실험 전후 내화물의 미세구조와 용손된 내화물의 부피 계산 및 슬래그의 조성분석을 통하여 내화물의 내침식성을 평가하였다. 상업용 고카본 내화물의 주요 침식 반응은 extrinsic oxidation으로 내화물의 C이 슬래그의 MnO 성분으로 인해 산화되어 소모되는 것이다. 이로 인해서 내화물의 계면에서부터 채널이 형성되어 슬래그가 내부로 침투하고 periclase grain들이 노출되어 슬래그로 떨어져 나가면서 corrosion과 erosion이 발생하는 것을 관찰하였다. 또한 열역학 계산을 통해서 슬래그의 MnO 성분이 감소함에 따라 MgO의 용해도가 증가함을 확인하였고 이는 내화물의 MgO가 슬래그로 지속적으로 용해될 것으로 판단된다.

표면에 MgO dense layer가 있는 고카본 내화물은 single

dipping 실험 후 MgO dense layer의 형태가 유지되어 어느 정도 protective layer로서 역할을 하는 것으로 확인했다. 반응 전, 후 슬래그의 조성을 비교한 결과 변화가 거의 없는 것은 반응 전 슬래그에 MgO가 포화되어 있어서 더 안정했을 것으로 판단된다. 그러나 내화물의 미세구조를 분석한 결과 MgO dense layer를 구성하는 일부인 original poly crystal periclase의 grain-boundary로 액상 슬래그가 침투하여 부분적으로 붕괴되기 시작하는 것을 관찰하였다. Double dipping 실험 후 내화물 표면에 extrinsic oxidation으로 인해 Mn-C 계 metal droplet이 형성되고 MgO dense layer가 일부 떨어져 나간 것을 관찰하였다. 이를 통해서 고 MnO 슬래그에 MgO가 포화되어 화학적으로 안정할지라도 MgO dense layer를 구성하는 original ploy crystal periclase로 인해서 손상이 발생하는 것으로 판단된다.

일반 상업용 고카본 내화물과 표면에 MgO dense layer가 있는 고카본 내화물의 내침식성을 비교하기 위해서 % Volume change를 비교한 결과 MgO dense layer가 있는 고카본 내화물을 double dipping 한 것이 상업용 고카본 내화물을 single, double dipping 실험한 것보다 작음을 확인하였다. 이는 MgO dense layer가 슬래그에 의한 내화물의 용손을 효과적으로 줄일 수 있다는 것을 의미한다.

결과적으로 본 연구를 통해서는 MgO-C 내화물의 표면에 형성시킨 MgO dense layer가 슬래그의 침투를 막아주는 protective

layer의 역할을 할 수 있지만, 물리적으로 MgO dense layer를 구성하는 original periclase의 상태에 따라서 내화물이 지속적으로 손상이 될 수 있음을 확인하였다. 따라서 MgO dense layer가 영구적인 역할을 할 수는 없지만, MgO가 포화되어 있는 고 MnO 슬래그와 반응할 경우 일반 상업용 MgO-C 내화물을 사용하는 것보다 용손의 정도가 작아 내화물의 수명을 늘릴 방안으로서의 가능성을 확인하였다.

Keywords: MgO-C refractory, MgO dense layer, Protective layer, High MnO slag, Corrosion resistance

Student number: 2018-23387

Table of Contents

Abstract i

Table of Contents vi

List of Figures viii

List of Tables xv

Chapter 1. Introduction 1

Chapter 2. Literature review 3

2.1. Indirect oxidation 3

2.2. Formation of MgO dense layer 6

2.3. Corrosion resistance of Dense MgO or MgO dense layer 10

2.4. Corrosion test of MgO-C refractory with reducible oxide containing slag 11

Chapter 3. Isothermal oxidation test 16

3.1. Introduction 16

3.2. Experimental 18

3.2.1. Refractory materials 18

3.2.2. Isothermal oxidation test 19

3.3. Results and Discussion 21

3.3.1. Microstructure of as-received MgO-C refractories 21
3.3.2. Refractory after isothermal oxidation test.....23
3.4. Summary 34
Chapter 4. Refractory dipping test.....63
4.1. Introduction 63
4.2. Experimental 65
4.2.1. Refractory materials.....65
4.2.2. Pre-melted slag.....66
4.2.3. Dipping test 68
4.2.4. Analysis 69
4.2.5. Thermodynamic calculations.....70
4.3. Results and Discussion.....70
4.3.1. Change in slag composition.....71
4.3.2. Refractory samples prior to dipping test 71
4.3.3 Refractory samples after dipping test (Single).....73
4.3.4 Refractory samples after dipping test (Double).....82
4.4. Summary 86
Chapter 5. Conclusions.....123
Appendix.....127
Appendix-1. Microstructure of isothermal oxidation test samples.127
References 178

List of Figures

Figure 2.1. Gibbs free energy of MgO and CO.

Figure 3.1. (a) and (b) photo image for low and high C refractory samples (c) schematic diagram of the sample.

Figure 3.2. Experimental apparatus used in the present study.

Figure 3.3. Measurement of decarburized volume. (a) area mapping of decarburized zone using Image J program, and (b) conversion of decarburized area to volume.

Figure 3.4. (a) SEM BSE image of High C refractory after oxidation at 1650 ℃ for 12hrs and (b) expample for the random measurement of MgO layer thickness.

Figure 3.5. (a) SEM BSE image of High C refractory after oxidation at 1600 ℃ for 12hrs and (b) example for the subject measurement of MgO layer thickness after removing the original MgO grains in refractory.

Figure 3.6. Photo image of as-received MgO-C refractories.

Figure 3.7. SEM BSE image of as-received MgO-C refractories.

Figure 3.8. Overview of the MgO-5wt.%C refractory: 1 cm x 2 cm size sample.

Figure 3.9. Overview of the MgO-14wt.%C refractory: 2 cm x 4 cm size sample.

Figure 3.10. (a) Measurement of size distribution of MgO grains in MgO-5wt.%C refractory using Image J program, and (b) size distribution data of MgO grains (1000 grains) in the same refractory.

Figure 3.11. (a) Measurement of size distribution of MgO grains in MgO-14wt.%C refractory using Image J program, and (b) size distribution data of MgO grains (1000 grains) in the same refractory.

Figure 3.12. Cross sectional veiw of MgO-5wt.%C refractories after isothermal oxidation experiments.

Figure 3.13. Cross sectional view of MgO-14wt.%C refractories after isothermal oxidation experiments.

Figure 3.14. Surface of MgO-C refractories after isothermal oxidation test at 1650 ℃.

Figure 3.15. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-C refractories after oxidation at 1550 ℃ and 1600 ℃ for 3hrs. (a) and (b) for MgO-5wt.%C refractories, and (c) and (d) for MgO-14wt.%C refractories.

Figure 3.16. Schematic diagrams describing the formation of MgO dense layer in MgO-5wt.%C refractories depending on temperature.

Figure 3.17. Schematic diagrams describing the formation of MgO dense layer in MgO-14wt.%C refractories depending on temperature.

Figure 3.18. Elemental anlysis of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C refractory.

Figure 3.19. Elemental analysis of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C refractory.

Figure 3.20. Weight change of MgO-5wt.%C refractory with oxidation time.

Figure 3.21. Weight change of MgO-14wt.%C refractory with oxidation time.

Figure 3.22. Pore formation in MgO-14wt.%C refractory after 12hrs oxidation test at 1650 ℃.

Figure 3.23. Change in decarburized volume of MgO-14wt.%C refractory with oxidation time.

Figure 3.24. Variation of the thickness of MgO dense layer with temperature: MgO-5wt.%C refractory.

Figure 3.25. Variation of thickness of MgO dense layer with temperature: MgO-14wt.%C refractory.

Figure 3.26. Comparision of thickness of MgO dense layer depending on carbon content and temperature.

Figure 4.1. Schematic diagram of the refractory samples prepared for the present experiments: (a) sample for the microstructure analysis prior to dipping test, and (b) sample for the dipping test.

Figure 4.2. Evolution of calculated RH slag composition during the RH degassing treatment in the production of 2wt.%Mn steel: see the details in the reference by Van Ende et al. [1].

Figure 4.3. Schematic of induction furnace used in the present dipping test.

Figure 4.4. Procedure of refractory dipping test.

Figure 4.5. Position for the refractory microstructure analysis: (a) sample prior to dipping test, and (b) sample after dipping test.

Figure 4.6. Refractory sample images prior to and after dipping tests.

Figure 4.7. Sample A: SEM BSE image of original MgO-14wt.%C

refractory.

Figure 4.8. Sample B: MgO-14wt.%C refractory after 3hrs oxidation at 1200 ℃. (a) Photo image and (b) SEM BSE image of the refractory internal structure.

Figure 4.9. Sample C: MgO-14wt.%C refractory after 3hrs oxidation at 1600 ℃. (a) Photo image and (b) SEM BSE image of the refractory internal structure.

Figure 4.10. Thickness of MgO dense layer formed on the structure of sample C.

Figure 4.11. Cross sectional view (SEM BSE image) of sample A after single dipping test.

Figure 4.12. Enlarged view (SEM BSE images) of sample A after single dipping test: the locations of 1 to 4 region are indicated in Fig 4.11.

Figure 4.13. EDS element mapping result of region 2 of sample A after single dipping test (see region2 in Fig 4.12).

Figure 4.14. Change of maximum MgO solubility in slag: depending on the MnO content in the slag of 43.2 CaO-10.8 SiO2-31 Al2O3.

Figure 4.15. SEM BSE images for remaining slag in MgO crucible after dipping of sample A.

Figure 4.16. Cross sectional view (SEM BSE image) of sample B after single dipping test.

Figure 4.17. SEM BSE image for remaining slag in MgO crucible after dipping of sample B.

Figure 4.18. Cross sectional view (SEM BSE image) of sample C after single dipping test.

Figure 4.19. Enlarged view (SEM BSE images) of sample C after single dipping test: the locations of 1 to 4 region are indicated in Fig 4.18.

Figure 4.20. Binary phase diagram of MgO-MnO.

Figure 4.21. Formation of (Mg, Mn)O layer on the surface of MgO dense layer of sample C.

Figure 4.22. Formation of (Mg, Mn)O solid solution.

Figure 4.23. Equilibrium composition of (Mg, Mn)O solid solution.

Figure 4.24. SEM BSE image for remaining slag in MgO crucible after dipping of sample C.

Figure 4.25. Sample D: Shape change of MgO-C refractory after first and second dipping test.

Figure 4.26. Cross sectional view (SEM BSE image) of sample D after double dipping test.

Figure 4.27. Enlarged view (SEM BSE images) of sample D after single dipping test: the locations of 1 to 4 region are indicated in Fig 4.26.

Figure 4.28. SEM BSE image for second dipping remaining slag in MgO crucible after dipping of sample D.

Figure 4.29. Sample E: Shape change of MgO-C refractory after first and second dipping test.

Figure 4.30. Cross sectional view (SEM BSE image) of sample E after double dipping test.

Figure 4.31. Refractory wear (%volume change) for sample A, D and E.

Figure appendix 1.1. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1400 °C for 2h.

Figure appendix 1.2. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1450 °C for 1h.

Figure appendix 1.3. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1500 °C for 1h.

Figure appendix 1.4. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1500 °C for 2h.

Figure appendix 1.5. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1500 °C for 3h.

Figure appendix 1.6. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1500 °C for 6h.

Figure appendix 1.7. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1500 °C for 12h.

Figure appendix 1.8. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1550 °C for 1h.

Figure appendix 1.9. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1550 °C for 2h.

Figure appendix 1.10. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1550 °C for 3h.

Figure appendix 1.11. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1550 °C for 6h.

Figure appendix 1.12. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1550 °C for 12h.

Figure appendix 1.13. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1600 °C for 1h.

Figure appendix 1.14. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1600 °C for 2h.

Figure appendix 1.15. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1600 °C for 3h.

Figure appendix 1.16. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1600 °C for 6h.

Figure appendix 1.17. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1600 °C for 12h.

Figure appendix 1.18. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1650 °C for 1h.

Figure appendix 1.19. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1650 °C for 2h.

Figure appendix 1.20. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1650 °C for 3h.

Figure appendix 1.21. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1650 °C for 6h.

Figure appendix 1.22. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1550 °C for 1h (#1).

Figure appendix 1.23. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1550 °C for 1h (#2).

Figure appendix 1.24. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1550 °C for 2h (#1).

Figure appendix 1.25. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1550 °C for 2h (#2).

Figure appendix 1.26. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1550 °C for 3h (#1).

Figure appendix 1.27. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1550 °C for 3h (#2).

Figure appendix 1.28. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1550 °C for 6h (#1).

Figure appendix 1.29. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1550 °C for 6h

(#2).

Figure appendix 1.30. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1550 °C for 12h (#1).

Figure appendix 1.31. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1550 °C for 12h (#2).

Figure appendix 1.32. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 °C for 1h (#1).

Figure appendix 1.33. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 °C for 1h (#2).

Figure appendix 1.34. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 °C for 2 h (#1).

Figure appendix 1.35. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 °C for 2 h (#2).

Figure appendix 1.36. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 °C for 3 h (#1).

Figure appendix 1.37. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 °C for 3 h (#2).

Figure appendix 1.38. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 °C for 6 h (#1).

Figure appendix 1.39. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 °C for 6 h (#2).

Figure appendix 1.40. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 °C for 12 h (#1).

Figure appendix 1.41. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 °C for 12 h (#2).

Figure appendix 1.42. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1650 °C for 1h (#1).

Figure appendix 1.43. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 °C for 1h (#2).

Figure appendix 1.44. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1650 °C for 2h (#1).

Figure appendix 1.45. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1650 °C for 2h (#2).

Figure appendix 1.46. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1650 °C for 3h (#1).

Figure appendix 1.47. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1650 °C for 3h (#2).

Figure appendix 1.48. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1650 °C for 6h (#1).

Figure appendix 1.49. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1650 °C for 6h (#2).

Figure appendix 1.50. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1650 °C for 12h (#1).

Figure appendix 1.51. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1650 °C for 12h (#2).

List of Tables

Table 3.1. Composition of low and high C MgO-C refractories.

Table 3.2. Condition of isothermal oxidation test.

Table 4.1. Composition of as-received high C refractory.

Table 4.2. Pre-oxidation conditions for high C refractory used in the present study.

Table 4.3. Composition of target slag.

Table 4.4. Composition of pre-melted slag analyzed by XRF.

Table 4.5. Refractory dipping test.

Table 4.6. Sample names used for the present study.

Table 4.7. Composition of before and after dipping test.

Table 4.8. EDS point analysis of MgO dense layer to confirm the MnO diffusion to MgO layer.

Chapter 1. Introduction

MgO-C 계 내화물은 철강 생산공정에서 사용되고 있다. 특히 C은 슬래그와 내화재의 젖음성(wetting)을 적게 하여 MgO 내화재의 용손(degradation)을 최소화시킬수 있는 것으로 알려져 있다. Steelmaking 공정에서 liquid steel의 품질을 유지하고 열충격에 의한 내화물의 손상을 최소화하기 위해서 내화재의 예열은 필수적이다. 이 과정에서MgO-C계 내화물의 C의 주된 산화 매커니즘이 온도에 대해서 달라지며 일반 대기 분위기에서 내화물의 표면 구조가 porous해 지거나 MgO dense layer가 생성될 수 있다. 직접산화(Direct oxidation)은 C가 O_2와 반응해서 CO 가스가 형성되고 내화물은 다공성 구조로 변한다. 간접산화(Indirect oxidation)는 내화물의 재료인 MgO와 C이 반응하여 Mg와 CO 가스를 생성하는 반응으로, 산소가 있는 분위기라면 생성된 Mg 가스가 O_2와 반응하여 MgO로 다시 재결하면서 새로운 MgO가 내화물 표면에 증착되어 결국엔 MgO dense layer를 형성하게 된다.

$$2C_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2CO_{(g)} \qquad (1.1)$$

$$MgO_{(s)} + C_{(s)} \rightarrow Mg_{(g)} + CO_{(g)} \qquad (1.2)$$

$$2Mg_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow 2MgO_{(s)} \qquad (1.3)$$

MgO dense layer가 protective기능이 있다고 이전 연구들에서 언급되어 왔지만 실제로 슬래그와 반응을 통해 확인한 사람은 거의

없다. 한편 슬래그의 저급산화물(reducible oxide) 때문에 C이 산화되될 수 있는데, MnO을 포함한 슬래그와 MgO-C 내화물의 부식실험에서 내화물 표면에 Metal droplet과 (Mg, Mn)O 층의 형성에 대한 보고가 있어왔다.

본 연구에서 표면 조건이 다른 세 가지 내화물(상업용 MgO-C 내화물, 다공성 구조의 MgO-C 내화물, 표면에 MgO dense layer가 있는 MgO-C 내화물)의 고 MnO 슬래그에서 반응성을 테스트하여 간접산화에 의해 형성된 MgO dense layer가 있는 내화물의 용손에 끼치는 영향에 대해서 연구하고자 하였다. 이를 위해서 먼저 MgO-C 내화물을 1500 ℃ ~ 1650 ℃에서 공기 중에서 산화시키면서 C의 직접산화 및 간접산화에 의해 내화물의 내부 구조 및 표면의 MgO dense layer 형성에 대해서 면밀히 연구하였다. 이후 다양한 조건에서 준비된 내화물의 고 MnO 슬래그와 반응성을 살펴보기 위하여 침식실험을 실시하여 MgO dense layer의 고 MnO 슬래그 하에서 내화물 용손에 미치는 영향을 평가하였다.

Chapter 2. Literature review

2.1. Indirect oxidation

간접산화(Indirect oxidation)인 식(1.2)는 식(2.1) – 식(2.2)로 얻어질 수 있다.

$$C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = CO_{(g)} \qquad (2.1)$$

$$Mg_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = MgO_{(s)} \qquad (2.2)$$

그림 2.1.은 식(2.1)과 식(2.2)를 Ellingham Diagram 유형으로 자유에너지(Gibbs free energy)를 온도에 따라 계산한 것으로서 MgO와 CO의 화학적 안정성(chemical stability)을 보여준다. 열역학적으로 평형 상태일때 ΔG_{rxn} =0 이되며, 식(1.2)가 정반응이 일어나 Mg와 CO 가스가 생성되기 위해서는 ΔG_{rxn} <0가 되어야 한다. [2]

$$\Delta G_{rxn} = \Delta G^{\circ}_{rxn} + RTlnp_{Mg}p_{CO}$$

평형일때,

$$\Delta G_{rxn} = 0 \text{ 이므로, } \Delta G^{\circ}_{rxn} = -RTlnK_{eq}\,, K_{eq} = p_{Mg}p_{CO}$$

예를 들면 그림 2.1.에서 PCO = 1 atm 를 기준으로 할 때 온도에 따라서 생성될 수 있는 PMg 가 달라지는 것을 알 수 있다. 즉, CO의 분위기에 따라서 그리고 온도에 따라서 Mg의 평형분압이 달라지는 것으로 볼 수 있다.

Yamaguchi [3]는 실제공정에서 CO 가스는 조절이 가능하지만 Mg 가스를 조절할 수 없다는 점을 고려했을때, MgO와 C의 반응이 거의 일어나지 않은 낮은 온도(1127 ℃)에서는 평형분압이 아닌 고상반응(solid phase reaction)이 속도결정단계(rate-determining step)가 된다고 보고하였다. Thermogravimetric method로 온도에 따른 내화물의 무 게손실을 측정했을 때, 급격히 증가하는 온도가 MgO와 C의 고상반응이 일어나기 시작하는 온도이며, 이 온도 이상에서부터 Mg 가스가 생성되기 때문에 분압에 따른 반응이 조절된다고 보고하였다. CO 분압에 따라 무게 손실이 증가하는 온도를 비교하면 CO의 분압이 낮을수록 간접산화가 일어나기 시작하는 온도가 상대적으로 낮다고 보고하였다. Pickering and Batchelor [2]와 Leonard and Herron [4]도 내화물을 N_2, He와 CO 분위기를 비교하였을 때, CO 분압이 높을 수록 동일 온도에서 무게 손실이 낮은 것을 관찰하였다.

Tabata et al. [5]는 MgO의 grain size를 변수로 만든 MgO-C 내화물을 사용하여 진공 퍼니스에서 Isothermal test를 수행한 결과 온도가 증가할 수록 (1000 ℃ ~ 1600 ℃) MgO grain 사이즈가 작은 내화물에서 무게손실이 증가하는 것을 관찰하였고, 고상반응을 두 단계로 나누어서 설명하였다.

1) the chemical reaction at the MgO-C interface

2) diffusion of Mg(g) and CO(g) as the product gases from the specimen inside to the surface.

Heterogeneous model을 사용하여 무게손실을 계산했으나 실험값과 계산값의 오차는 내화물의 불균일한 재료특성으로 보고하였다.

Rongti et al. [6]는 동일한 사이즈의 MgO와 C의 파우더를 사용하여 MgO-C 내화물을 만들어서, 압축 응력, MgO/C 몰비율, 등온속도, Ar가스 유량, CO 분압을 변수로 하여 Thermogravimetric method로 25 ℃에서 1700 ℃ 온도구간에서 reduction ratio를 관찰하였다.

Stage I: $MgO(s) + C(s) = Mg(g) + CO(g)$

Stage II: $MgO(s) + CO(g) = Mg(g) + CO_{2(g)}$

%Mass loss를 관찰했을 때 onset temperature (기울기가 다른 두 접선의 교차점으로 재료의 반응이 일어나기 시작하는 온도)가 1477 ℃가 되어 reduction reaction을 두 단계로 구분하였는데, Stage I은 Solid phase boundary reaction이 주된 반응으로 MgO와 C의 접촉점에서 반응이 일어나 Mg와 CO 가스가 생성된다고 판단하였다. Tabata et al. [5]가 관찰한 것과 같이 반응이 진행될수록 MgO와 C의 거리가 멀어지는 것을 확인하였다. Stage II에서는 gas solid reaction이라 하여 생성된 CO 가스가 MgO를 환원시키는데 기여하기 때문에 온도가 증가할수록 reduction의 반응이 가속화된다고 설명하였다. 따라서 카본 함량이 증가할 수록 reduction ratio가 급격히 증가하는 것이 stage I, II로 설명된다.

따라서 MgO-C 내화물에서 MgO와 C의 반응이 Mg와 CO의 평형분압뿐만 아니라 분위기, MgO grain size, 카본 함량 과 MgO와 C

의 분포에 따라 발생하는 온도가 다를 것으로 판단된다.

2.2. Formation of MgO dense layer

MgO dense layer가 형성되는 매커니즘을 연구하기 위해서 온도, 카본 조성, 산소 분압, 가스 조건, MgO grain size, 산화방지제를 변수로 하여 많은 연구가 수행되었다.

변수: 온도 (MgO dense layer가 형성되기 시작하는 온도)

Volkova et at. [7]는 MgO-7, 14wt.%C 내화물을 사용하여 isothermal test와 non-isothermal 실험을 통해서 C의 산화 거동을 연구하였다. 두 내화물에서 MgO dense layer가 형성되는 것을 관찰하고 온도가 증가함에 따라 무게 손실이 감소하는 결과를 바탕으로 식을 이용하여 두 내화물에서 MgO dense layer가 형성되기 시작하는 온도를 계산하였는데, 저카본 내화물(MgO-7wt.%)은 1319 ℃, 고카본 내화물(MgO-14wt.%C)은 내화물은 1399 ℃의 값을 얻었다. 또한 저온에서는 카본함량에 따른 무게손실의 차이가 없지만 고온으로 올라갈 수록 카본 함량에 대한 효과로 고카본 내화물에서 무게손실이 커진다고 보고 하였다. 또한 공기의 유량을 변수로 1200 ℃에서 1시간동안 non-isothermal test를 수행한 결과 무게변화가 동일하게 측정된 것을 통해서 직접산화로 인한 탈탄반응은 external gas diffusion이 아닌 탈탄층에서 internal gas diffusion에 의해서 조절될 수 있다고 제시하였다.

Ghosh et al. [8]는 실험실에서 만든 MgO-20wt.%C 내화물을 사용하

여 800 ℃에서 1600 ℃ 구간에서 Isothermal test를 수행하였고, Thermogravimetric method로 온도와 시간에 따른 내화물의 무게 변화를 관찰하였다. 실험 결과 산화 온도가 증가할수록 무게 손실과 탈탄층 무게가 점차 증가하지만, 1400 ℃, 1550 ℃, 1600 ℃ 세 온도에서는 큰 차이가 나타나지 않은 것을 관찰하였다. 따라서 내화물의 산화 거동이 1400 ℃ 이상에서는 온도의 함수가 아니라고 판단하였다. 분석을 통해 800 ℃에서 1400 ℃까지는 산화 속도가 증가하지만 그 이상의 온도에서는 변화가 없는 것을 통해 1400 ℃를 직접산화와 간접산화의 transition temperature로 보고하였다. 결과적으로 간접산화로 새로 생성된 MgO로 인해서 공극률(porosity)이 줄어들어 무게 변화가 감소한 것으로 해석하여 1550 ℃부터 MgO dense layer가 형성된다고 판단하였다. 그러나 미세조직을 관찰한 결과 부분적인 MgO layer를 봤지만 연속적인 MgO layer를 관찰하지 못했다. Leonard and Herron [4]가 비슷한 온도에서 저카본 내화물(MgO-5wt.%C)에 MgO dense layer가 형성된 것과 비교했을 때, 고카본 내화물의 높은 공극률로 인해 같은 온도라도 MgO dense layer가 형성되기 어렵다고 판단하였다.

Leonard and Herron [4]는 Pitch impregnated brick (4-5wt.%C)을 사용하여 1204 ℃에서 1600 ℃ 구간에서 Thermogravimetric method를 사용하여 무게변화를 관찰하였다. 실험 결과 1482 ℃ 부터 온도가 증가해도 무게감소의 변화가 없는것으로 보아 1482 ℃부터 MgO dense layer가 형성된다고 보고하였다.

변수: 산소분압, 가스조건

Sunayama and Kawahara [9]는 산소분압과 온도를 변수로 하여 MgO-5wt.%C 내화물에서 변화하는 무게를 Thermogravimetric method로 측정하였다. 무게 손실과 topochemical reaction model(고상의 계면에서 일어나는 화학반응)을 사용하여 산소의 확산 계수(Effective diffusion coefficient)를 계산함으로써 MgO dense layer가 생성되는 온도는 온도를 유추했다. 계산 결과 저산소 분압(PO_2 = 0.36 atm)은 1400 ℃, 고산소분압(PO_2 = 0.21 atm)은 1600 ℃로 나왔으며 미세조직 분석 결과 MgO dense layer를 확인하였다. 따라서 산소분압에 따라서 MgO dense layer가 생성되는 온도와 위치가 다르다고 보고하였다.

Volkova et al. [10]는 공기유량을 변수로 하여 MgO-12wt.%C 내화물을 1500 ℃, 1600 ℃에서 등온 실험을 수행하였다. 실험 결과 유량을 주었던 샘플에서 조밀한 MgO layer가 관찰되어 hot face에서 산소분압이 높을수록 더 두꺼운 MgO dense layer가 형성된다고 보고하였다.

변수: MgO grain size

Yu-lian and Semler [11]는 MgO grain size (coarse, intermediate, fine)를 변수로 하여 4종류의 MgO-10wt.%C을 만들어서 1600 ℃에서 등온 실험을 수행하였다. Quality Index (Q.I) 지표를 사용하여 MgO dense layer의 두께를 수치화하였다. Q.I 는 n/N로 정의하였다. N은 측정한 전체 두께의 수, n은 전체 평균값에서 ±20%에 포함되는

두께의 수이다. 즉, QI가 높을수록 균일한 두께의 MgO dense layer가 형성되었다는 의미로 해석하였다. 실험 결과 균일한 크기의 MgO grain일수록 두껍고 균일한 MgO dense layer가 형성되었다. 또한 산화 시간에 따른 무게 손실과 탈탄층 면적도 적게 형성되어 MgO grain 크기를 조절하면 직접산화로 카본이 손실을 줄일 수 있다고 제시하였다. 또한 1600 ℃ 실험 후 내화물의 부피가 증가하는 것을 관찰하여 내화물의 strength가 낮아질 수 있음으로 MgO dense layer의 장단점을 고려해야 한다고 보고하였다.

Sunayama et al. [12]도 MgO grain size를 변수로 두 가지 MgO-C 내화물의 산화 속도를 비교하였다. PO_2가 0.36 atm인 분위기에서 온도에 따라 변하는 산소의 확산 계수를 계산하였다. 두 내화물에서 산소의 확산 계수가 급격히 감소하는 온도는 1400 ℃로 비슷했고, 동일한 온도에서 MgO dense layer가 형성된 것을 확인하였다. 그러나 미세조직을 관찰한 결과 MgO grain size가 클수록 생성된 pore가 크지만 MgO dense layer가 더 쉽게 형성된다고 보고하였다.

변수: 산화방지제

Brenzy and Semler [13]는 Mg metal이 산화방지제로서 MgO-C 내화물에서 내산화성(oxidation resistance)의 개선 여부와 MgO dense layer를 만드는데 효과적인지 연구하기 위해서 Mg Metal을 변수로 하여 두 개의 샘플을 만들어서 1200 ℃와 1600 ℃에서 최대 12시간 등온 실험을 수행하였다. Mg metal을 함유한 MgO-C 내화

물이 직접산화에 의해 탈 탄되는 정도가 적었으며, 1600 ℃에서 더 두꺼운 MgO dense layer가 형성되었고, Mg 가스의 확산 계수도 계산되었다. 따라서 Mg metal을 산화방지제로 첨가할 경우 직접 산화로 인한 카본의 손실도 줄이고 MgO dense layer를 만드는데 효과적일 것으로 보고 하였다.

2.3. Corrosion resistance of Dense MgO or MgO dense layer

Sunayama et al. [14]은 표면 조건이 다른 여러 종류의 내화물 (sintered MgO, MgO-5wt.%C, MgO-Cr_2O_3 , MgO dense layered MgO-5wt.%C)을 FeO slag에 담가서 corrosion test를 수행하였다. 침식속도(corrosion rate)은 시간에 따른 내화물의 radius 변화로 정의하였고 radius는 샘플링한 슬래그에서 MgO의 조성 변화를 이용하여 계산하였다. 실험 결과 MgO-C 내화물의 표면에 MgO dense layer가 있는 샘플에서 침식속도가 가장 느린 것이 확인되었다. 또한 MgO dense layer가 mass transfer를 제한하는 역할을 하기 때문에 슬래그와 반응으로 CO 가스가 형성되는 저급산화물이 포함된 슬래그를 사용할 경우 MgO dense layer가 산화속도를 줄이는 긍정적인 역할을 할 수 있다고 보고했다. 그러나 본 실험에서 내화물의 직접적인 관찰은 보고되지 않았다.

Liu et al. [15]은 sessile drop technique을 이용하여 High density MgO와 MgO-12wt.%C 내화물과 FeO slag를 반응시켜서 wetting 과

Corrosion behavior를 비교 연구하였다. Dense MgO에 카본이 없기 때문에 젖음성이 MgO-C보다 높았다. 하지만 슬래그의 부피를 계산했을 때 두 샘플에서의 차이가 없었다. Dense MgO는 슬래그로 MgO 용해에 따른 채널이 형성되어 슬래그의 침투가 발생하고, MgO-C 내화물은 슬래그의 FeO 성분으로 인한 Extrinsic oxidation으로 채널이 형성되어 슬래그의 침투가 일어난다고 보고하였다. 공극률을 비교하면 MgO-C 내화물이 더 높기 때문에 저급산화물이 포함된 슬래그와 반응할 경우 Dense MgO와 MgO-C에서 비젖음성의 차이는 크게 없다고 보고하였다.

Yamaguchi [3]는 MgO dense layer가 있는 내화물과 FeO slag를 반응시켜봄으로써 MgO-C내화물과 MgO dense layer의 계면에 Fe metal droplet이 형성되는 것을 관찰하였다. FeO가 슬래그로 확산되어 간접산화로 형성된 Mg 가스에게 산소를 공급해 주는 역할을 하여 MgO dense layer가 유지될 수 있도록 도와주는 역할을 한다고 보고하였다.

2.4. Corrosion test of MgO-C refractory with reducible oxide containing slag

Liu et al. [16]은 MgO-C 내화물에서 C의 역할을 알아보기 위한 목적으로 카본 조성이 다른 3개 (5, 10, 15 wt.%)의 내화물과 고 MnO 슬래그와 침식실험을 하였다. 실험 후 슬래그의 EDS 분석을 통하여 MnO와 MgO의 함량을 비교하였는데, 내화물의 카본

함량이 높을수록 실험 후 슬래그에서 MgO의 함량은 낮고 MnO의 함량은 높게 측정되었다. 결과적으로 C의 비젖음성으로 내화물에서 슬래그의 침투를 막아주는데 효과적이라는 결론을 내렸다. 하지만 모든 슬래그에서 MnO의 함량이 초기 20 wt.%에서 8~11wt%으로 감소한 것과 모든 내화물과 슬래그의 계면에서 Mn metal droplet이 만들어진 것으로 보아 내화물의 침식은 지속적으로 일어날 것으로 판단된다.

Um et al. [17]는 실제 공정에서 생성되는 ferromanganese slag와 MgO-17wt.%C 내화물을 온도와 시간에 따라 반응시켜 봄으로써 용손되는 정도를 연구하였다. MnO로 인해서 슬래그의 녹는점이 낮아지는 것과 Extrinsic oxidation으로 일어나는 C의 소모로 인해 온도와 시간이 증가함에 따라 내화물이 radius의 감소와 corrosion rate이 증가한다는 결론을 내렸다.

Van Ende et al. [18]는 MgO-C 내화물의 용손에 미치는 MnO의 영향을 연구하기 위해 MnO 함량이 다른 3개의 슬래그와 MgO-5.5 wt.%C 내화물을 사용하여 실험을 하였다. 실험 결과 MgO-C 내화물의 무게 손실와 침식속도가 가장 높게 측정되는 것은 고 MnO 슬래그가 아닌 MgO가 불포화된 슬래그였다. 또한 생성된 Metal particle의 함량에서도 Mn보다 Cr이 조성이 높게 측정되었다. 따라서 MgO-C내화물의 용손에는 슬래그의 MgO 용해도과 포화 유무가 가장 크다고 보고하였으며, 저급산화물인 FeO, CrO, MnO를 비교했을 때 MnO가 내화물의 침식에 미치는 영향은 적

다고 판단하였다.

Xie et al. [19] Tundish에서 stopper tip으로 사용되는 MgO-19 wt.%C 내화물과 조성이 다른 고 MnO 슬래그를 1570 ℃에서 두 시간 동안 corrosion test를 수행하였다. MnO 함량이 높을수록 계면에 더 많은 Metal droplet (Mn, Si) 이 형성되고 용손되는 정도가 심한 것을 관찰하였으며, 신기한 점은 Metal droplet과 MgO-C 내화물 사이에 새로운 Spinel phase가 형성된 것으로서 저자는 slag의 Al2O3 phase와 노출된 MgO가 만나서 형성된 것이라고 보고하였다. 이러한 부착물들이 슬래그와 내화물의 반응성을 낮출 수 있다고 제시하였다.

Wang et al. [20]은 Vanadium 슬래그에 포함된 V_2O_3, FeO, TiO_2, MnO, MgO의 영향이 MgO-C 내화물에 미치는 영향을 연구하기 위해서 5시간 동안 corrosion test를 수행하였다. 실험 후 내화물과 슬래그의 분석을 통해 Fe함량이 높은 Metal particle이 발견되다. 슬래그에서 MgO 함량이 높고 FeO 함량이 낮을수록 계면에 생성된 Metal양이 적고 탈탄 층의 면적이 적다고 보고하였다. 계면에 (Fe, Mn, Mg)O solid solution 층도 관찰하였다. FeO, MnO와 MgO는 같은 rock-salt structure 구조로서 cation들의 치환반응으로 고용체 (solid solution)이 형성된다고 했으며, cation의 radius가 작을 수록, 슬래그의 viscosity가 작을수록 확산 계수(diffusion coefficient)가 높아져서 확산이 잘된다고 보고하였다. 실험결과 MgO의 깊이가 증가할 수록 FeO/MnO의 비율이 증가하는 것도 관찰하였다.

따라서 MgO-C 내화물이 저급산화물이 포함된 슬래그와 집접적으로 반응하면 카본의 장점을 잃기 때문에 MgO dense layer가 MgO-C내화물의 수명을 연장시킬 수 있는 protective layer의 역할을 할 수 있는지 면밀히 살펴보는 것이 필요하다.

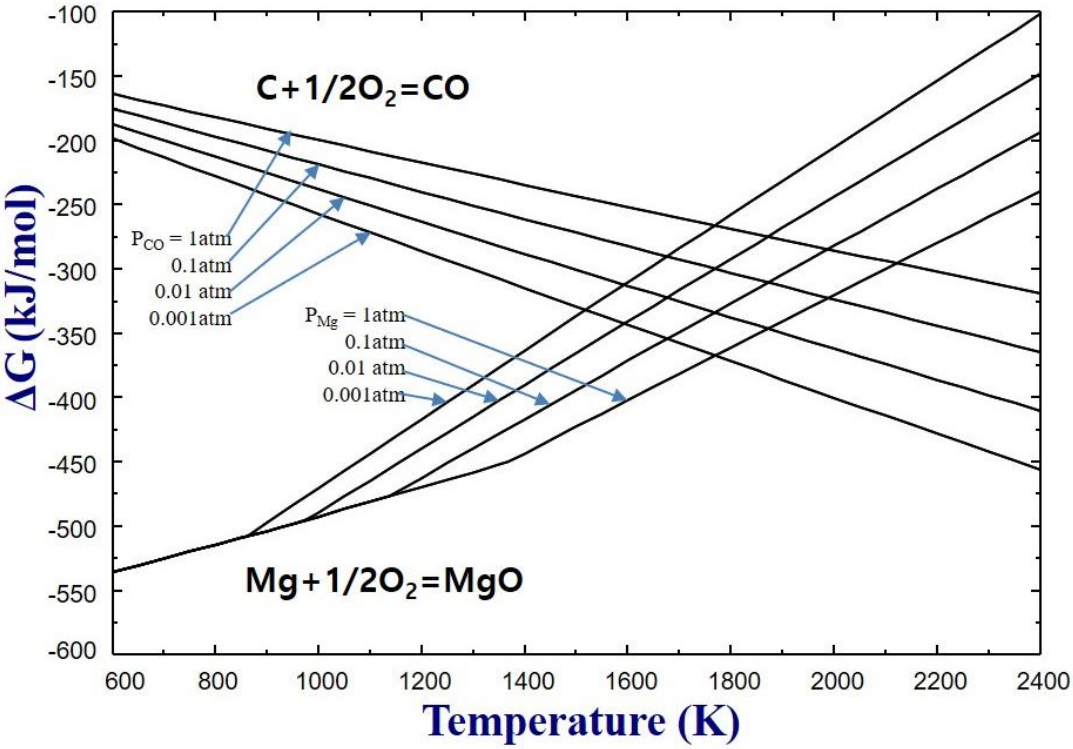


Figure 2. 1. Gibbs free energy of MgO and CO.

Chapter 3. Isothermal oxidation test

3.1. Introduction

MgO-C 내화물은 철강공정에서 널리 사용되는 내화물이다. C 은 녹는점이 높고 우수한 내침식성 (corrosion resistance), 열충격 저항성 (thermal-shock resistance) 및 높은 열전도성 (thermal conductivity) 등의 장점이 있지만 무엇보다 비젖음성(non-wetting)의 특징으로 MgO-C 내화물에서 슬래그 및 steel 의 반응을 제한하는 역할을 하기 때문에 내화물의 수명과 연관이 있다. [21, 22] 그러나 카본은 쉽게 산화되는 단점이 있기 때문에 MgO-C 내화물에서 카본의 산화 매커니즘을 알기 위한 많은 선행연구가 수행되었다. 카본의 산화는 두 가지로 나눌 수 있다. 첫 번째는 직접산화 (Direct oxidation)로서 카본이 산소와 반응하여 소모되는 반응으로 식(3.1)로 표현된다.

$$C_{(s)} + 1/2O_{2(g)} = CO_{(g)} \qquad (3.1)$$

카본 함량, 온도, 분위기를 변수로 하여 산화 실험이 수행되었고 [8, 23-25] 다공성 구조가 형성되어 내침식성(corrosion resistance)이 감소한다고 알려져 있다. 두 번째는 간접산화(Indirect oxidation)로 카본과 MgO 가 반응하는 것으로 식(3.2)로 표현된다.

$$MgO_{(s)} + C_{(g)} = MgO + CO_{(g)} \qquad (3.2)$$

특히 산소가 있는 분위기에서 Mg 가스가 표면으로 확산되면 산소를 만나 MgO 로 재결합을 하는데, (1600°C, $PO_2 > 10^{-19}$ atm)

새로 형성된 MgO 가 표면근처에 증착되면서 전체적인 공극률을 줄여서 MgO dense layer 가 형성된다고 보고되어 지며 (i)~(iii)같은 효과가 있음이 잘 알려져 있다. [8]

(i) bridging between the grains of periclase

(ii) enlargement of the periclase grains

(iii) periclase densification

MgO dense layer 가 형성되면 더 이상 산소가 내부로 확산되지 않아 직접산화가 중단되어 내화물의 카본을 보호할 수 있기 때문에 protective layer 로서 거론되어 왔다. 따라서 MgO-C 내화물에서 MgO dense layer 가 형성되는 매커니즘을 연구하기 위해 산소 분압, 가스 조건, 카본 함량, 온도, MgO grain size, 산화방지제 등을 변수로 많은 선행연구가 진행되었다. [2, 4, 7-13, 26] 몇몇 연구에서는 MgO dense layer 가 형성되고 난 후 내부에 축적된 Mg 가스와 CO 가스로 인해 내화물의 부피가 증가하는 모습을 관찰하여 self-destructive 한 모습을 보인다고 보고되어져왔다. [2, 11] 지금까지 MgO dense layer 가 형성되는 조건에 대한 연구는 많이 이루어졌지만, 실제 공정에서 사용되는 상업용 MgO-C 내화물에서 간접 산화로 MgO dense layer 가 형성되고 내화물에 어떤 영향을 미치는지에 대한 이해가 부족하기 때문에 본 연구를 진행하게 되었다. 본 연구의 목표는 1500 ℃에서 1650 ℃ 온도구간에서 카본조성이 다른 두 MgO-C 내화물을 산화시켜봄으로써 발생하는 간접산화의 영향을

이해하고 MgO dense layer 의 형성 및 성장이 내화물에 끼치는 영향을 이해하는 것이다.

3.2. Experimental

3.2.1. Refractory materials

카본조 성이 다른 두 종류의 내화물은 내화물 제조업체 ((주) 한국내화)에서 벽돌 형태로 공급받았다. 내화물 제조업체에 따르면 고카본 내화물 (MgO-14wt.%C)에는 산화방지제로 3 wt.% Al과 인상흑연 14 wt.% 가 첨가되었고, 저카본 내화물 (MgO-5wt.%C)에는 3wt.% Al 및 Si 산화방지제와 3wt.% 인상흑연이 첨가되었다고 보고하였다. 아래 표 3.1은 내화물 제조업체에서 받은 조성 표이다. 내화물이 대기 중에서 수분과 반응하는 것을 방지하기 위해서 모든 내화물은 80 ℃ 오븐에서 저장하여 건조 상태를 유지시켰다. 본 실험을 위해서 내화물 샘플은 low speed diamond cutter를 이용하여 면적 1 x 1 cm^2, 높이 2cm의 bar 모형의 샘플로 절단하였고, 직경 0.5 mm Pt wire를 연결하기 위해서 위쪽에서 0.5 cm 되는 부근에 직경 2 mm 구멍을 carbide drill bit를 이용하여 뚫어주었다. Pt wire는 수직로에서 걸어주기 위해서 사용했는데 알루미나 브릭 위에 내화물을 위치시켜 고온에서 실험하면 내화물의 MgO와 Al_2O_3가 반응하여 Spinel phase를 형성하여 붙기 때문에 실험 후에 시편 회수가 힘들므로 본 실험에서는 수직로에서 Pt wire로 걸어주는 방법으로 실험한 것이다. 그림 3.1. (a), (b) 은 본 실험에서

사용된 저카본, 고카본 내화물 샘플의 모습이다.

3.2.2. Isothermal oxidation test

등온 실험은 수직로에서 수행하였다. 그림 3.2.는 본 실험에서 사용한 장비의 모식도를 보여준다. 알루미나 튜브 (McDanel Advanced Ceramic Tech, USA)의 내경은 63 mm, 길이는 1080 mm이다. 장비 내부의 온도는 R-type 열전대로 측정하였고, 알루미나 튜브의 내부 온도를 정확히 측정하기 위해서 B-type 열전대를 사용하였다.

장비 내부의 온도가 target 온도가 되면 수직로 위쪽 lid를 열어주어 Pt wire에 연결되어 있는 내화물 샘플을 cold zone에 걸어주고 lid를 닫았다. 안정한 실험 온도를 확인한 다음에 Pt wire를 내려서 내화물 샘플이 hot zone 영역에 반응할 수 있게 하였다. 내화물을 hot zone에 내리는 시간은 10초 내외였다. 지정된 반응시간이 끝나면 Pt wire를 빠르게 올려서 내화물 샘플을 cold zone으로 이동시키고 밖으로 빼내서 Ar gas를 불어주어 냉각하였다. 실 험 중에는 알루미나 튜브 내에 공기를 50ml/min 유량으로 주입하였다. 표 3.2는 isothermal oxidation 실험 조건을 정리한 것이다. 본 실험에서 온도의 영향을 보기 위해서 1500 ℃ ~ 1650 ℃에서 50 ℃ 간격으로 각각 1~12시간 동안 유지하였다.

실험이 끝난 후 산화된 내화물은 low viscosity liquid resin과 hardener (Struers, Denmark)를 10 : 1 비율로 섞은 용액에 담궈서

cold mounting을 했고, 그림 3.1 (c)에 보이는 내화물 샘플의 바닥과 2 mm 홀 중간지점 되는 곳을 low speed diamond cutter를 사용하여 수평방향으로 자른 후 Red Lube polishing lubricant와 oil based Monocrystalline Diamon suspension 1㎛를 사용하여 폴리싱하고 건조한 뒤 진공 데시케이터에 보관하고 SEM을 찍기 직전에 conductive Pt layer를 코팅하였다. 내화물의 미세조직분석에는 서울대학교 기초과학공동기기원(NCIRF)에서 FE-SEM (JSM-7800F Prime, JEOL Ltd, Japan) 장비를 사용했다. 분석 조건은 15kV accelerating voltage, Prob current 6kV로 하였다. 원소분석(point, mapping)은 prob current를 9kV로 올린 뒤 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) detector를 사용하여 측정하였다. 산화 후 실험의 무게 변화는 산화전 (W_I), 후(W_F) 무게를 측정하고 식 3.3 을 이용하여 계산하였다. 또한 시편의 단면은 Image J (Image processing and analysis program) 프로그램을 이용하여 분석하였고, 이를 체적변화 등의 계산에 사용했다.

$$Weight\ loss = \frac{W_I - W_F}{W_I} \times 100\% \qquad (3.3)$$

$$Decarburized\ volume = \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100\ \% = \frac{l_0^3 - l^3}{l_0^3} \times 100\ \% \qquad (3.4)$$

내화물 내 탈탄 영역 부피 (Decarburized volume)은 식 3.4를 사용하여 계산하였다. Image J 프로그램을 사용하여 실제 단면 이미지에서 decarburized 와 un-decarburized area를 계산한 후 그림 3.3에서 보는 것과 같이 정육면체 체적으로 환산하여 decarburized volume (l^3) 을 계산하였다.

MgO dense layer의 두께는 (i) 범위 내에 있는 모든 MgO를 고려하여 무작위로 측정하여 계산하는 방식과 (ii) 많은 오차를 일으키는 large original periclase를 임의적으로 제외하고 측정하는 두 가지 방법을 모두 사용하였다. 그림 3.4 와 3.5를 이용하여 구체적으로 두 가지 측정 방법을 설명할 수 있다. 그림 3.4에서 보듯이 첫 번째 방법은 표면 근처의 연결된 모든 MgO를 이미지 처리하여 준비한 후 4면의 MgO layer 들에 대해서 각 면별로 일정한 간격으로 50개의 지점에서 무작위적으로 두께를 측정하였다. 즉, 총 200개의 두께를 측정하였다. 다른 방법은 임의적으로 내화물에 처음부터 존재하고 있던 큰 MgO particle을 제외하고 나머지 layer에 해당하는 부분의 총면적을 4면에 걸쳐서 이미지 분석을 이용하여 측정하고, 총 4면의 길이를 나누어 줌으로써 평균 두께를 계산하였다. 그림 3.5에서 보듯이 처음부터 존재하던 큰 MgO grain은 쉽게 구분될 수 있음으로 임의적으로 이러한 오차 유발 요소를 쉽게 찾아내 분석에서 제외할 수 있었다. 결론적으로 (i)의 방법으로 측정한 두께 (그림 3.4.) 보다 그림 3.5.에 도시된 임의적으로 original MgO particle를 제외하고 측정한 두께(ii)가 신뢰도가 높은 것으로 판단되어 이 방법을 이용하여 MgO dense layer의 두께를 측정하였다.

3.3. Results and Discussion

3.3.1. Microstructure of as-received MgO-C refractories

그림 3.6 은 본 실험에서 사용된 MgO-C 내화물의 겉보기 모습이다. (a)는 Low C refractory로 인상 흑연이 5wt.% 정도, (b)는 High C refractory로 인상흑연이 14wt.% 정도 들어가 있다. 저카본 내화물의 MgO는 회색 및 하얀색인데 비해서 고카본 내화물의 경우 MgO grain이 갈색을 나타내는 이유는 magnesite의 원료에 따라서 clinker의 색깔은 다르게 나타날 수 있기 때문이다.

그림 3.7의 BSE 이미지는 실험 전 MgO-C 내화물이 어떻게 구성되어 있는지 보여준다. (b)고카본 내화물은 blackish 카본이 periclase 사이를 채워 매트릭스를 구성하고 있는 모습을 볼 수 있고, (a)저카본 내화물은 작은 greyish MgO particle가 대부분 매트릭스를 채우고 있고 듬성듬성 blackish 카본이 있음을 볼 수 있다. 회색깔의 불균일한 사이즈의 fused periclase와 매트릭스 사이에 하얗게 보이는 Al, Si이 산화방지제로 퍼져 있다. Fused periclase의 내부에는 intra/intergranular impurity가 종종 발견되었는데 이러한 impurity를 EDS 분석해보면 대부분이 CaO 와 SiO_2 성분으로 구성돼 있다. [27]

상업용(commercial) 내화물로 실험할 경우 가장 난해한 점은 실험 샘플들의 부위에 따라서 periclase의 입자 사이즈와 morphology가 불균일하여 시편의 초기 상태가 계속 달라질 수 있음으로 실험 결과의 오차가 발생하여 reproducibility를 확보하기 힘들다는 것이다. 본 실험을 위해 공급받은 내화물도 실제 실험에서 사용하는 샘플 사이즈에 비해 2배(Low C), 8배(High C) 큰 샘플의 조직을

미리 관찰하여 샘플 초기조건의 변화 정도를 미리 확인하고자 하였다. 본 산화 실험에서 사용되는 내화물 샘플의 면적이 (1 x 1 cm^2)인데 내화물의 불균일한 재료 특성 (irregular refractory material property)를 고려한다면 무게 손실과 탈탄 영역에는 필연적으로 오차가 나올 수밖에 없다. 그림 3.8은 저카본 내화물, 그림 3.9는 고카본 내화물의 overview 사진으로 SEM BSE 이미지를 여러장 촬영하여 하나의 사진으로 다시 합친 것이다.

그림 3.8, 3.9의 샘플 사진을 Image J 프로그램을 사용하여 1000개의 MgO grain의 크기를 모두 분석하였다. 실제 MgO grain의 모양이 spherical shape이라고 가정한 뒤 원의 넓이(2 dimension) $A = \pi r^2$ 공식을 이용하여 r을 구하고 Excel에서 COUNTIFS function을 사용하여 범위 안에 있는 r의 개수를 카운트하여 size distribution을 관찰하였다. 그림 3.10 (a), 그림 3.11 (a)는 추출한 1000개의 grain의 모습을 보여주며 그림 3.9 (b), 그림 3.10 (b)는 r [㎛]의 범위를 0에서 2500까지 100단위로 나누었을 때 각 범위에 포함되는 r의 사이즈를 가진 MgO grain의 개수를 보여준다. 1000개를 추출한 이유는 그림 3.8, 3.9에서 추출할 수 있는 대부분의 MgO를 포함했고, distribution의 데이터를 계산하기에 충분한 수라고 생각했기 때문이며, r의 최대 사이즈가 2497㎛였기 때문에 범위를 최대 2500으로 정한 것 이다.

3.3.2. Refractory after isothermal oxidation test

그림 3.12 와 3.13는 각각 저카본 내화물과 고카본 내화물의 단

면의 모습을 정리한 것이다. 선행연구 따르면 저카본 샘플이 고카본에 비해 더 낮은 온도에서 MgO dense layer가 형성될 수 있다고 했는데 본 실험에서도 비슷한 결과를 얻었다. [2, 7, 8] 저카본 내화물은 그림 3.12에서 보여지는 것처럼 모든 샘플이 산화 실험 후 표면만 일부 검은색이 없어지고 엷은 하얀색으로 변하 것을 볼 수 있는데, 이는 내부의 내화물은 반응 없이 원래 상태로 유지하는 것처럼 보여진다. 이는 1500 ℃ 이상에서 MgO dense layer가 표면에 형성되여 내부의 내화물은 원래 형태를 그대로 유지하는 것으로 볼 수 있다. Jansson et al. [28]은 저카본 내화물과 비슷한 조성의 MgO-5.5wt.%C 내화물을 동일한 온도와 조건에서 산화시켰는데 30분 만에 모두 탈탄 되는 결과를 얻었다. 본 실험에 사용된 샘플보다 큰 사이즈를 사용했지만, 내화물의 구성 차이로 인해서 다른 결과나 나온것으로 판단된다.

그림 3.13에서 확인되는 것과 같이 고카본 내화물은 온도에 따라서 산화 후 내화물의 모습이 많이 다르다는 것을 알 수 있다. 1500 ℃ 에서는 1시간 반응시켰을때 중심부에 거무스르한 내화물이 남아 있지만 2~3시간 후면 완전히 소모되어 노란색깔로 변한 것으로 보아 직접산화로 C이 대부분 반응하여 없어졌다고 판단할 수 있다. 1550 ℃부터는 12시간 동안 반응시켜도 blackish 한 내화물이 남아았었는데 decarburized area와 un-decarburized area 사이에 MgO dense layer가 형성되고 더 이상 직접산화의 영향을 받지 않은 것이다. 내화물의 불균일한 재료 특성 때문에 매우 불규칙한 모양으로 decarburized area가 형성되었다. (그림 3.9 참고) 고

카본 내화물은 온도에 따라 주된 산화 매커니즘이 달라지고 불규칙한 재료 특성이 있는 걸로 보아 산화 실험을 두 셋트 반복하여서 오차를 확인했다. 1600 ℃ 이상부터는 MgO dense layer가 표면 근처에 생성되어 내부 내화물의 상태가 유지되는 것처럼 보여진다. 하지만 1650 ℃에서 12시간 유지한 샘플에는 dense layer 뒤에 큰 pore가 형성된 것이 발견되고 내화물의 겉보기 부피가 조금 증가했다. MgO dense layer가 생기면서 더 이상 산소가 내부로 확산될 수 없기 때문에 직접산화의 영향은 없어지지만 MgO dense layer 뒤 내화물 재료 자체로서는 간접산화가 계속 일어나서 C과 MgO가 소모되고 Mg과 CO가스는 계속 축적된다. 이 반응은 두 가스가 평형분압에 이를 때까지 계속되는데 내부에서 가스압력이 높아지면 부피팽창을 야기할 수 있는 것으로 판단된다. [2, 11]

저카본 내화물과 고카본 내화물에서 MgO dense layer가 표면에 형성되는 1600 ℃, 1650 ℃에서 시간이 지날수록 표면에 새로운 하얀색들이 생성되고 증가하는 모습을 보였다. [7,10] 그림 3.14은 EDS 분석 결과 MgO 성분으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다. 이는 내부에 축적된 가스들이 MgO dense layer 중 약한 부분이나 grain-boundary를 뚫고 나오면서 표면에 있던 산소와 만나서 순간적으로 MgO가 내화물 표면에 증착되어 형성되기 때문으로 설명되어 질 수 있다.

형성된 MgO dense layer의 구조를 보기 위해서 내화물을 polishing

한 뒤 얇은 conductive Pt layer를 코팅해서 SEM BSE 이미지를 관찰하였다. 앞서 설명한 것처럼 고카본 내화물을 1500 ℃에서 산화시킨 샘플을 제외하고 모든 샘플에서 MgO dense layer를 볼 수 있었다. Volkova et al. [7]는 상업용 MgO-14wt.%C 내화물을 사용한 실험을 통해 MgO dense layer가 생성되는 온도가 1399 ℃로 보고하였지만 본 연구에서는 1500 ℃에서 MgO dense layer가 형성되지 않았다. Gao et al. [26]은 MgO-14wt.%C를 사용하여 1500 ℃에서 decarburized area와 un-decarburized area 사이에서 dense layer 관찰하였는데, 이는 본 실험보다 큰 사이즈의 샘플을 이용하였기 때문으로 크기 차이로 인해서 형성된 것일 수도 있다.

그림 3.15는 내화물 전체 SEM BSE 이미지로 저카본 내화물과 고카본 내화물을 1550 ℃, 1600 ℃에서 산화시킨 후 형성된 MgO dense layer와 내부 미반응 내화물 부위의 확대 사진을 보여주고 있다. 선행연구에서 간접산화로 인해 Mg와 CO 가스가 생성되면 Mg 가스는 hot face에서 산소와 재결합하여 다시 MgO 가되어 pore를 채워주며 periclase 사이를 연결해 주는 역할을 한다고 했듯이[8], 그림 3.15 (a)~(d)에서 보여지는 공통점은 original large periclase 사이가 연결되어 연속적인 MgO layer를 구성하고 있다는 점이다. 하지만 같은 온도라고 할지라도 내화물의 구성이 달라지면 MgO dense layer가 형성되는 위치가 다르다는 것을 본 실험에서 확인할 수 있었다. 표 3.1을 보면 두 내화물의 porosity가 다르며, 저카본 내화물은 상대적으로 많은 양의 MgO로 고카본은 상대적으로 적은 양의 MgO로 구성되어 있음을 볼 수 있고 이와

부합하게 그림 3.7을 보면 저카본 내화물은 large periclase 사이를 작은 MgO flakes들이 채워서 매트릭스를 구성하지만 고카본 내화물은 카본이 매트릭스를 채우고 있음을 볼 수 있다. 따라서 내화물의 구성 따라 연속적인 MgO dense layer를 형성하는데 다른 양의 MgO가 필요한 것이다. 그림 3.15 (a)와 (c)를 비교하면 동일한 1550 ℃지만 저카본 내화물은 표면에 연속적인 MgO dense layer가 형성되고 고카본 내화물은 내부에 MgO dense layer가 형성된 것을 볼 수 있는데, 이는 고카본 내화물이 카본 함량이 많은 만큼 직접산화에 의한 영향으로 형성되는 porosity가 더 높기 때문에 연속적인 layer를 만들기 위해서 더 많은 MgO를 필요로 하게 되는 것이다. [23, 24]

1550 ℃에서 고카본 내화물의 내부에 MgO dense layer가 생기는 이유는 평형 Mg 분압이 낮기 때문이다. 새로 생성되는 MgO가 적어서 MgO dense layer를 형성하는 속도가 느리므로 어느 정도 직접산화의 영향을 받아서 MgO dense layer가 내부에 형성는 것으로 설명할 수 있다. 그러나 1600 ℃ 가 되면 Mg와 CO 가스의 평형분압이 더 높아져서 간접산화가 우세해지며, 1550 ℃ 보다 많은 양의 MgO가 빨리 만들어져서 고카본 내화물의 경우 표면에 MgO dense layer 형성이 되기 시작하는 것으로 판단된다. 온도가 높아질수록 간접산화가 우세해지는 만큼 저카본 내화물과 고카본 내화물에서 좀 더 두꺼운 MgO dense layer가 형성되는 것이 보여지며 MgO dense layer 뒤에 비어있는 공간이 관찰된다. 저카본 내화물인 경우 (a)보다 (b)의 왼쪽 모서리에 더 큰 빈 공간이 보

여지며 이부분의 부피가 약간 팽창된 것 처럼 보여지고, 고카본 내화물인 경우 (c)와 (d)를 비교해보면, (d)에서 좀 더 두꺼운 layer가 형성되었으며 전반적으로 뒤쪽에 빈 공간이 있는 것이 보여진다. 1550 ℃보다 1600 ℃에서 더 많은 빈 공간이 만들어지는 이유는 더 높은 Mg와 CO의 평형분압으로 인한 활발한 간접산화 때문일 것이다. MgO dense layer 내부에서 MgO 와 C가 반응하는 간접산화는 Mg와 CO가 평형을 이룰 때 까지 계속된다. 즉 자체 재료들이 소모되고 가스가 쌓이게 되면서 빈 공간이 만들어지는 것이며 축적된 가스들이 부피 팽창을 야기에 평평했던 표면이 wavy해 지는데 기여한 것으로 보여진다.

또한 고카본 내화물인 경우에 저카본 내화물 보다 빈 공간이 많이 생기는 이유는 카본 함량과 연관이 있다. carbothermic-reduction의 매커니즘을 보고한 선행연구들에서 [3, 5, 6] MgO와 C의 반응으로 Mg와 CO가스가 생성되는 반응은 일차적으로 고상반응이기 때문에 카본 함량이 많을 수록, MgO grain size가 작을 수록 MgO와 C의 접촉점이 많아서 반응이 더 잘일어날 수 있는 조건이라고 보고했다. 그림 3.8과 3.9를 참고하면 고카본 내화물의 경우 MgO(periclase)가 C 과의 접촉이 많이 되어 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서 같은 온도라 할지라도 고카본 내화물에서 더 활발한 간접산화가 일어나서 MgO와 C의 소모가 많을 것이며 더 많은 Mg 가스 생성으로 인해 더 두꺼운 MgO dense layer가 생성될 수 있는 것이다. 고려해야 할 점은 두꺼운 MgO dense layer가 만들어지는 만큼 자체 재료가 소모되는 것과 MgO dense layer 뒤에

빈 공간이 형성되어 strength를 낮출 수 있다는 점이다. 선행연구에는 MgO dense layer 뒤에 축적된 Mg와 CO 가스가 냉각하면서 다시 재결합하여 MgO와 C가 되고 내부로 MgO dense layer가 성장할 수 있다고 보고하였지만 [29], 본 연구에서는 이 부분에 초점을 두고 분석하지 않았기 때문에 확신할 수 없다. 그림 3.16과 3.17은 저카본 내화물과 고카본 내화물에서 온도에 따라 형성되는 MgO dense layer 모습을 그림으로 표현한 것이다.

보다 정확히 MgO dense layer 영역의 형성을 이해하기 위해서 EDS elemental mapping을 통해 MgO dense layer가 화학적으로 어떤 원소로 구성되어 있는지 확인하였다. 본 분석의 예로써 그림 3.18, 3.19에는 각각 1600 ℃에서 3시간 동안 산화시킨 저카본 내화물과 고카본 내화물의 EDS 성분분석 결과를 도시하였다. 그림 3.18와 3.19의 mapping 이미지를 보면 MgO dense layer은 Mg와 O 성분으로 만 구성된 것을 볼 수 있고 주변에 CaO, Al_2O_3, SiO_2 가 있는데 특히 CaO와 SiO_2 성분은 original periclase의 intra/intergranular로 있던 impurity (C/S=1)들의 녹는점이 낮아서 1600 ℃에서 녹아서 뭉쳐진 것이다. [2, 28] MgO dense layer 뒤편으로는 기존의 재료들인 다양한 사이즈의 periclase 들과 C, 산화방지제들이 퍼져있는 것을 볼 수 있다. 앞서 설명하였듯이 고카본 내화물에서 더 두꺼운 MgO dense layer가 형성된 것 처럼 보여지며 MgO dense layer와 내부 내화물 사이에 빈 공간이 많은 것 처럼 보여진다. 이러한 MgO dense layer가 샘플 전체게 연속적인 layer로 있다는 것은 그림 3.15 이미지를 통해서 한번 더 확인 할 수 있다.

MgO-C 내화물이 산소와 반응하면서 나타나는 무게 변화는 식 3.3을 이용하여 온도와 시간에 따라 분석하였다. 무게 변화는 카본의 손실을 정량적으로 보여주는 것으로서 그림 3.20과 3.21에 저카본 내화물과 고카본 내화물에서의 계산 결과를 도시하였다. 저카본 내화물의 경우 1500 ℃ ~ 1650 ℃의 모든 실험 조건에서 표면에 MgO dense layer가 쉽게 만들어져 직접산화가 발생하지 않음으로 내부의 C이 보호되어 무게 손실도 약간의 오차가 있을 뿐 온도와 시간에 있어서 큰 차이가 없었다. [8] 무게 손실이 (-)로 된 것은 오히려 산화방지제로 첨가된 Al, Si 등이 산화되어 무게가 증가하였거나 다른 실험적 오차 때문으로 판단된다.

고카본 내화물은 온도가 증가할수록 무게 손실이 감소하는 경향성을 보여준다. [4, 7] MgO dense layer가 형성 속도가 느려서 직접산화에 의해 모두 탈탄이 진행된 1500 ℃에서는 무게손실이 14%에 다다랐는데 이는 모든 탄소가 산화되어 없어지면 생기는 무게 감소와 같다. 1550 ℃부터는 표면에서 약 0.25 cm 부근, 1600 ℃는 표면에서 MgO dense layer가 생기면서 초기 1시간 경과 후 무게 손실이 4~6 %까지 줄어들었고 이후로는 변화가 없었다. 1650 ℃에서는 시간이 증가하면서 무게 손실도 점차 증가하는 경향성을 보여주는데 이것은 내화물의 부피가 증가하고 MgO dense layer 뒤에 pore가 생긴 것과 연결하여 설명할 수 있다. [2, 11] MgO와 C이 반응하여 Mg와 CO가 생기는 간접산화는 1650 ℃에서 1기압 이상의 Mg와 CO 가스를 발생하게 되어 MgO dense layer의 약한 부분을 뚫고 가스들이 외부로 나오면서 무게 감소가 지속적으로

일어날 수 있기 때문으로 판단된다. 실제 1650 ℃ 에서 시편을 보면 내부가 공공으로 되어 있는 형태를 관찰할 수 있다. (그림 3.22 참고)

MgO-C 내화물에서 탈탄은 산소에 의한 직접산화와 MgO와 반응으로 인한 간접산화에 의하여 일어난다. 내화물 시편의 단면에서 탈탄층이 있어야 초기 샘플의 면적 비교해서 탈탄 부피를 계산할 수 있다. 따라서 MgO dense layer가 표면에 발달한 모든 저카본 내화물과 1650 ℃에서 산화시킨 고카본 내화물은 고려하지 않았다. 즉 본 연구에서는 고카본 내화물을 1500 ℃, 1550 ℃, 1600 ℃에서 산화시킨 샘플에서만 계산하였다. 그림 3.23에 도시된 것처럼 1500 ℃에서는 2시간 이후에는 1 x 1 cm^2의 단면적의 내화물이 100 % 탈탄이 완료되고 이후 추가적인 탈탄은 일어나지 않는다. 1600 ℃에서는 산화된 샘플은 약 1시간 후 30% 정도의 탈탄이 일어나고 이후 거의 변화가 없다. 이렇게 시간에 따라 변화하지 않는 이유는 산소에 의한 직접산화 탈탄이 일어나는 동시에 MgO에 의한 간접산화가 일어나면서 MgO dense layer가 발생하기 때문이다.

MgO-C 내화물의 카본 양과 온도에 따라서 Mg 가스 발생 압력이 달라지므로 MgO dense layer의 두께가 달라질 수 있다. 따라서 얼마만큼의 MgO layer가 생성되는지 정량적으로 분석하기 위해 두께를 측정하였다. 선행연구에서 유일하게 두께를 재려고 시도했던 사람은 Yu-lian과 Semler [11] 와 Brenzy 와 Semler[13]이다.

Yu-lian 과 Semler [11]은 MgO grain size (coarse, intermediate, fine)를 조절하여 만든 MgO-10wt.%C 내화물을 1600 ℃에서 산화시킨 뒤 시간에 따라 증가하는 MgO dense layer의 두께를 측정했다. 내화물의 불균일한 재료 특성을 표준화하기 위해서 Quality Index 지표를 사용하였는데, 이 지표는 MgO dense layer를 직접적으로 보여주지 않고 MgO grain size를 변수로 했을 때 두께의 균일한 정도를 비교할 수 있는 값이므로 본 연구와는 적합하지 않아 사용하지 않았다. Brenzy와 Semler [13]는 산화 실험 후 형성된 MgO dense layer를 광학현미경으로 관찰한 뒤 두께를 측정했지만 정확히 어떤 범위를 어떠한 방법으로 측정했는지 언급하지 않았기 때문에 본 연구에서 적용할 수 없었다. 따라서 두 연구에서 사용한 방법이 본 연구에 적합하지 않아서 새로운 방법을 고안하게 된 것이다.

앞서 설명했듯이 MgO dense layer는 새로 증착된 MgO와 original periclase grain이 연결되어 만들어진 것 이기 때문에 large periclase가 주는 오차를 포함하고 있을 수밖에 없다. 앞에서 제시한 측정 방법 (i)과 (ii)를 비교했을 때 (ii)의 방법이 오차를 줄이는 방법이라고 판단했기 때문에 본 연구에서는 (ii) 방법을 채택하여 데이터를 정리하였다. 앞에서 살펴본 바와 같이 온도에 따라서 형성되는 Mg와 CO의 평형분압이 다르기 때문에 특히 고카본 내화물에서는 MgO dense layer가 생성되는 위치가 달라짐을 볼 수 있었고 이에 따라 형성되는 MgO dense layer의 두께도 달라짐을 확인할 수 있었다. 그림 3.24 과 3.25에는 저카본 내화물과 고카본 내

화물에서 형성되는 MgO dense layer의 두께를 도시화하였고, 그림 3.26에는 카본 조성과 온도에 따라서 형성되는 MgO dense layer의 두께를 비교하였다. 고카본 내화물은 온도에 따라 다른 영향을 받아 reproducibility를 고려하여 두 번 실험했기 때문에 두 내화물에서의 평균값 사용하고 error bar를 사용하였다.

그림 3.24, 3.25는 저카본 내화물과 고카본 내화물에서 각각 온도에 따른 MgO dense layer의 변화를 보여주는 그림으로 온도와 시간이 증가할수록 더 두꺼운 layer가 형성되는 경향성을 볼 수 있다. 이는 온도에 따라 더 높은 Mg와 CO 평형 분압이 생성되기 때문이고 한번 MgO dense layer가 형성이 되면 내부에 축적된 가스들이 약한 부분을 뚫고 나오면 hot face에서 바로 산소를 만나 증착되기 때문에 MgO dense layer의 두께가 두꺼워지고 조밀화(densification) 되는 것으로 판단한다. 임의적으로 오차를 유발하는 large periclase grain을 제거하였다 하더라도, 내화물 자체에 평균적으로 사이즈가 좀 더 큰 periclase들이 있었다면 산화 시간이 짧더라도 두께가 더 높게 측정될 수 있어서 초기 1~2시간에는 온도에 따라 오차가 발생된 것으로 판단된다. 그러나 산화 시간이 길어질수록 생성되는 새로운 MgO가 많아지는 것을 고려하면 시간이 지남에 따라 온도에 따라 형성되는 두께차이가 더 선명해지는 것을 알 수 있다. 그림 3.26는 카본 조성과 온도에 따른 MgO dense layer의 두께를 비교한 그림으로 각 내화물에서 1600 ℃보다 1650 ℃에서 layer가 더 두껍게 형성되는 것과 고카본일 수록 더 두꺼운 layer가 형성됨을 확인할 수 있다. 이는 앞서 설명

했듯이 Mg 가스는 초기에 MgO와 C의 고상반응으로 형성되기 때문에 MgO와 C의 접촉점이 많은 고카본 내화물에서 반응이 더 활발할게 일어나는 점을 고려하면 동일한 온도에서 산화 시간이 길어질수록 더 많은 Mg 가스의 생성으로 더 두꺼운 MgO layer가 형성된다고 설명된다.

MgO dense layer가 성장하는 방향은 그림 3.14에서 시간이 지날수록 표면에 하얀색 deposit들이 큰 periclase 주변으로 모여서 성장하는 것과 그림 3. 23에서 시간이 증가할수록 직접산화로 형성된 탈탄영역이 감소하는 것을 고려하면, MgO dense layer가 초기에 형성되면 이후로 바깥 방향으로 성장한다고 사료된다.

3.4. Summary

본 연구에서는 카본 함량이 다른 두 가지 상업용 내화물(MgO-5wt.%C, MgO-14wt.%C)을 공기 중에서 1500 ℃에서 1650 ℃까지 50 ℃ 간격으로 최대 12시간의 등온 산화 실험을 수행하였다. 이를 통해서 내화물의 내부 구조 변화와 표면에서 형성되는 MgO dense layer에 대해서 연구하였다.

저카본 내화물(MgO-5wt.%C)은 모든 온도에서 표면에 MgO dense layer가 형성되어 내부의 내화물은 유지되었지만, 고카본 내화물(MgO-14wt.%C)은 1500 ℃에서 직접산화에 의해 모든 카본이 소모되어 내화물의 구조가 다공성으로 변했으며, 1550 ℃부터 내부의 decarburized area와 un-decarburized area 사이에 MgO dense layer

가 생성되기 시작하여 온도가 높아질 수록 MgO dense layer가 점점 표면쪽에서 형성하는 것을 관찰할 수 있었다.

열역학적으로 온도가 높아짐에 따라 MgO와 C가 반응하는 간접산화에 의해서 Mg 가스와 CO 가스의 평형분압이 높아지기 때문에, 고카본 내화물에서는 온도가 증가할수록 직접산화로 형성되는 다공성의 구조가 줄어들고, 간접산화로 형성되는 Mg 가스가 외부 산소와 반응하여 MgO dense layer가 형성되며 위치가 내부에서 표면으로 이동하는 사실을 확인하였다. 이를 통해서 MgO-C 내화물에서는 1500 ℃ 이상으로 온도가 높아질수록 직접산화보다 간접산화가 우세해짐을 확인할 수 있었다.

MgO-C 내화물에서 카본 함량도 산화 매커니즘에 영향을 미치는 것을 확인하였다. 동일한 1500 ℃에서 저카본 내화물은 표면에 MgO dense layer가 형성되고 고카본 내화물은 전체가 다공성 구조가 되었다. 이를 통해서는 카본 함량이 적을수록 직접산화로 형성되는 공극률이 적고 또한 초기에 많은 MgO가 이미 존재하므로, MgO dense layer를 형성하는데 적은 양의 새로운 MgO가 필요하므로 쉽게 MgO dense layer가 형성됨을 볼 수 있다. 고카본 내화물에서는 표면에 충분한 MgO dense layer를 만들어주기 위해 평형 Mg 가스 분압이 높은 온도 조건이 되어야 한다.

간접산화는 고상반응 (Solid phase boundary reaction)으로 MgO와 C의 반응으로 초기에 Mg 가스가 생성이 된다. 따라서 카본 함량이 많을수록 MgO와 C의 접촉점이 많이 때문에 동일한 온도라

할지라도 고카본 내화물에서 더 활발한 간접산화가 일어날 수 있는 조건이 된다. 1600 ℃와 1650 ℃에서 시간에 따라 형성되는 MgO dense layer를 비교했을 때 저카본 내화물 보다 고카본 내화물에서 더 두꺼운 MgO dense layer가 형성되는 것을 확인했다. 산화 초기에는 original periclase grain의 영향으로 두께에 오차가 있었지만, 산화 시간이 길어질수록 카본 함량과 온도에 따라 두께 변화가 달라지는 것을 명확히 확인하였다. 이는 간접산화으로 생성되는 Mg 가스와 외부 산소와의 반응에 의해서 다시 응고되는 MgO의 영향 때문이다.

MgO dense layer 근처에는 CaO와 SiO_2 (C/S < 2) 성분으로 된 얇은 slag layer를 종종 관찰할 수 있었는데 이는 MgO dense layer를 구성하는 original periclase grain에 존재했던 inter/intragranular impurity로써 실험 온도 보다 녹는점이 낮아 액상이 되어 뭉쳐진 것으로 확인된다.

MgO dense layer가 형성되면서 내화물의 open pore가 줄어들어서 외부의 가스들이 내부로 확산되지 못해서 C을 지켜낼 수 있는 protective layer의 기능이 있지만 MgO dense layer 뒤로 Mg와 CO가스가 평형에 도달할 때까지 간접산화가 지속되어 pore 가 발생하고 가스들이 축적되면서 부피가 변하는 현상은 내화물에 부정적인 영향을 미칠 것으로 사료된다. 고카본 내화물을 1650 ℃에서 산화할 경우 내화물의 변형과 터져 나오는 가스들로 인해서 무게 손실이 증가하는 모습도 관찰되었고, 이는 내화물의 손상으로

해석하여야 한다.

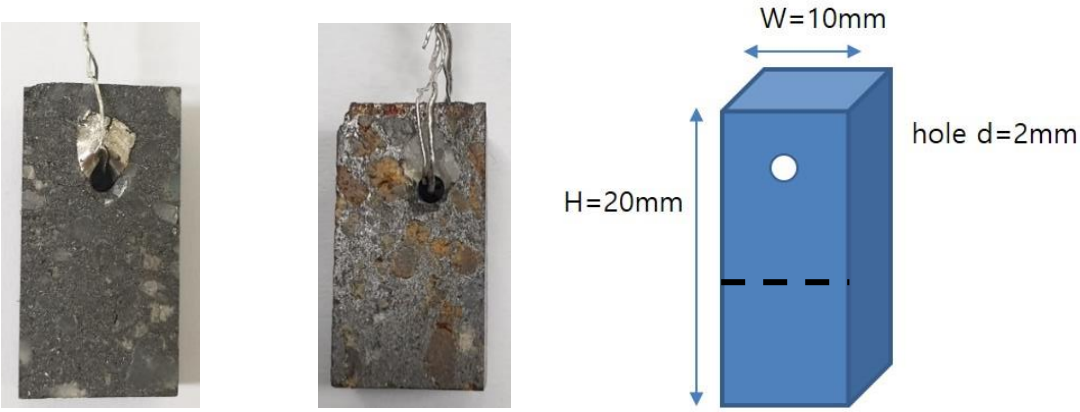
본 연구를 통해서는 카본 조성이 다른 두 내화물에서 간접산화로 인해서 형성되는 MgO dense layer 형성과 내화물 구조의 변화를 관찰할 수 있었다. 내화물마다 적절한 위치와 두께의 MgO dense layer를 만들어주기 위해 온도와 시간을 잘 선택해야 한다. 이렇게 간접산화로 발생한 MgO dense layer가 슬래그와의 반응에서 protective layer로써 기능이 있는지는 살펴보기 위해서 Chapter 4의 refractory dipping test를 수행하였다.

Table 3. 1. Composition of low and high C MgO-C refractories.

	MgO	Fixed C	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	Total (wt%)	Porosity (%)
MgO-14wt.%C	75.78	15.13	5.62	0.76	1.52	0.54	0.15	99.5	3.00
MgO-5wt.%C	85.07	5.98	5.14	2.21	1.06	0.39	0.15	99.22	2.10

Table 3. 2. Condition of isothermal oxidation test.

Temperature (℃)	Time (hr)	Atmosphere
1500, 1550, 1600, 1650	1, 2, 3, 6, 12	Air (50ml/min)



(a) Low C (b) High C (c) Size of sample

Figure 3. 1. (a) and (b) photo image for low and high C refractory samples (c) schematic diagram of the sample.

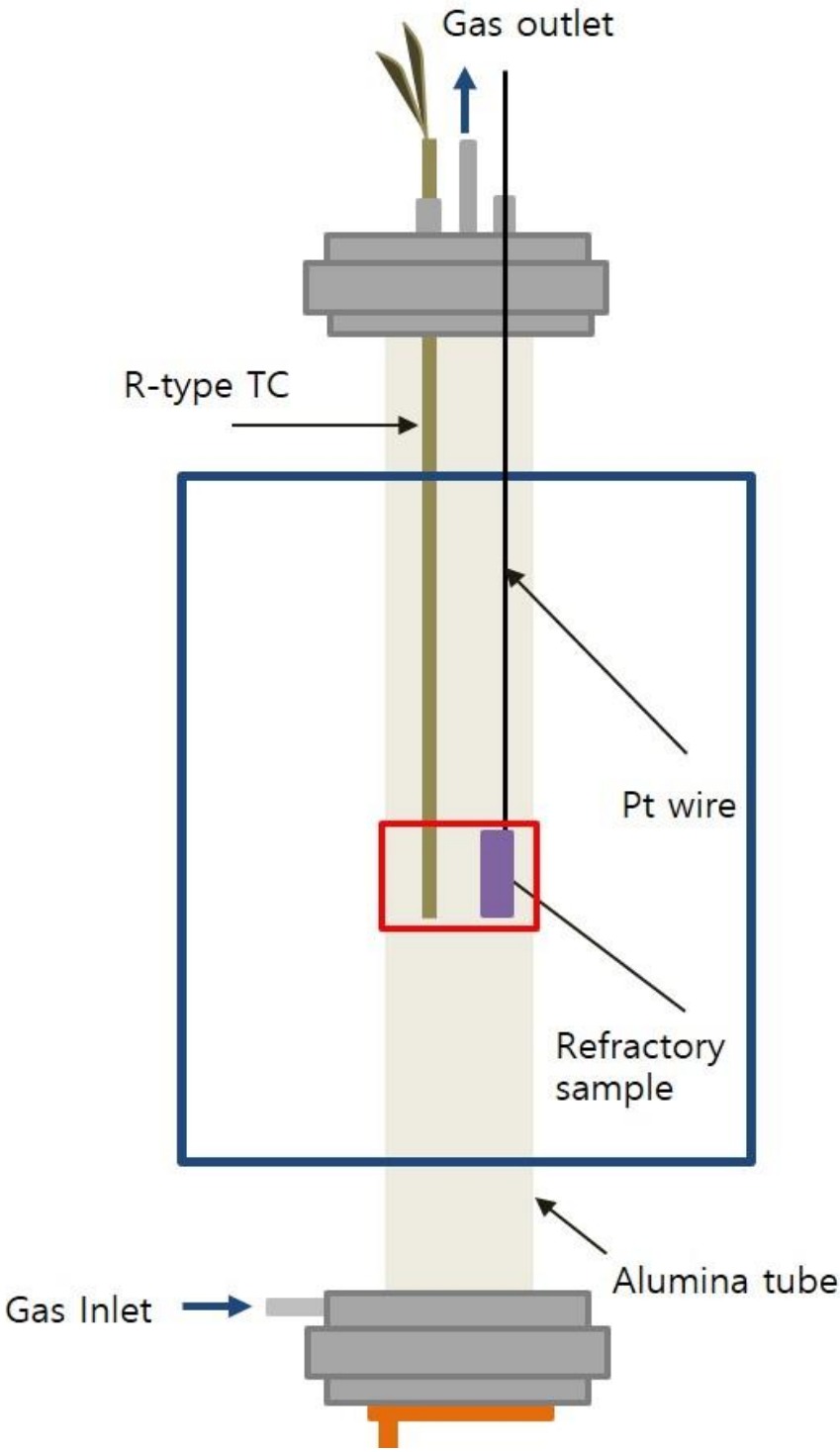
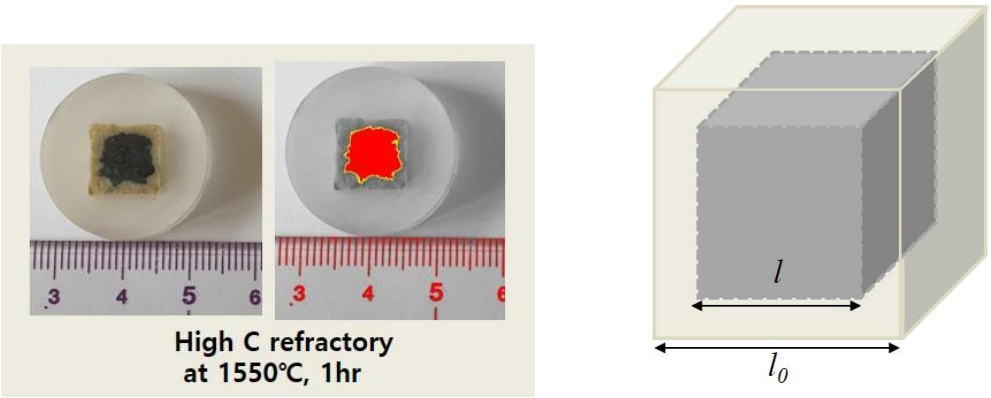


Figure 3. 2. Experimental apparatus used in the present study.



(a) (b)

Figure 3. 3. Measurement of decarburized volume. (a) area mapping of decarburized zone using Image J program, and (b) conversion of decarburized area to volume.

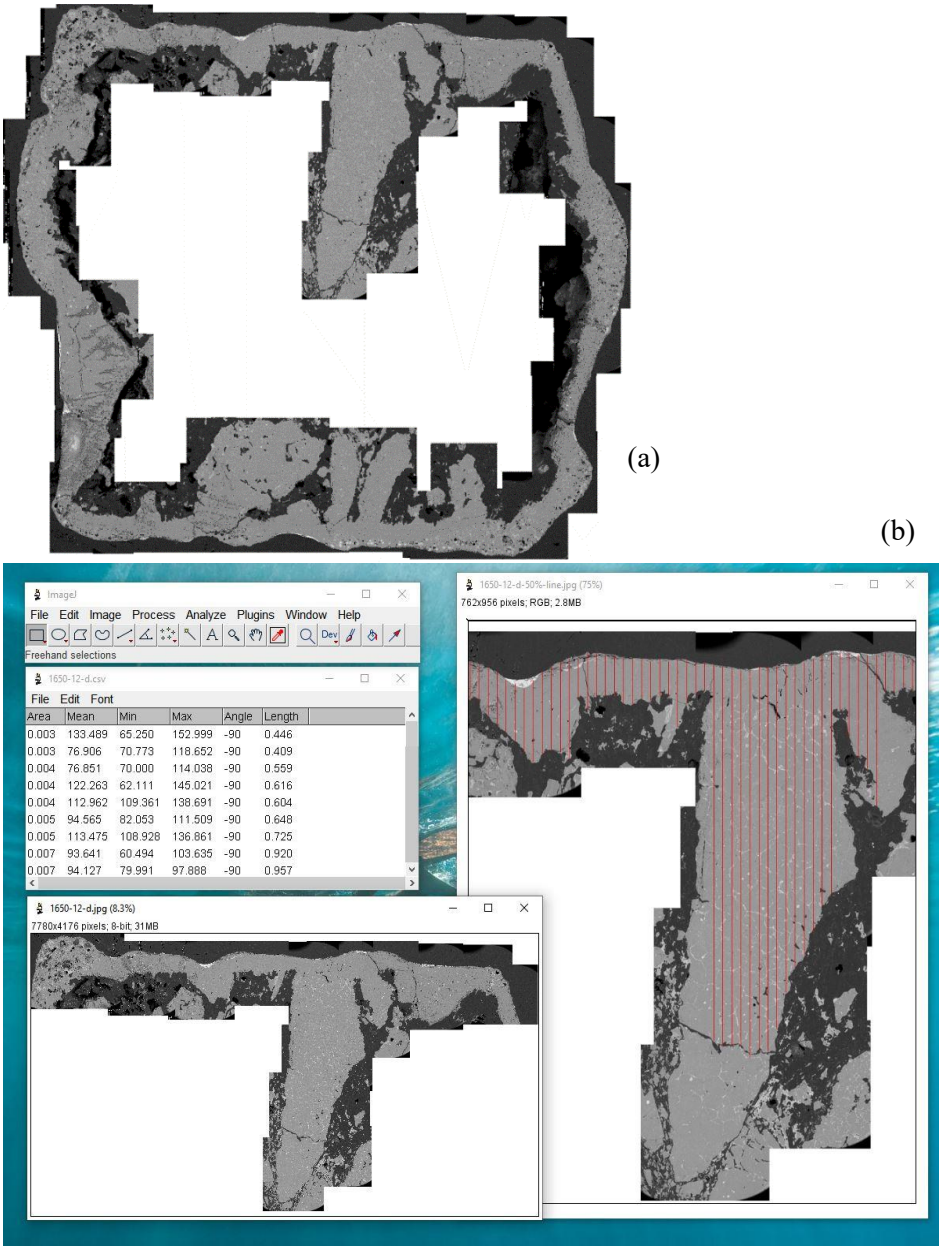
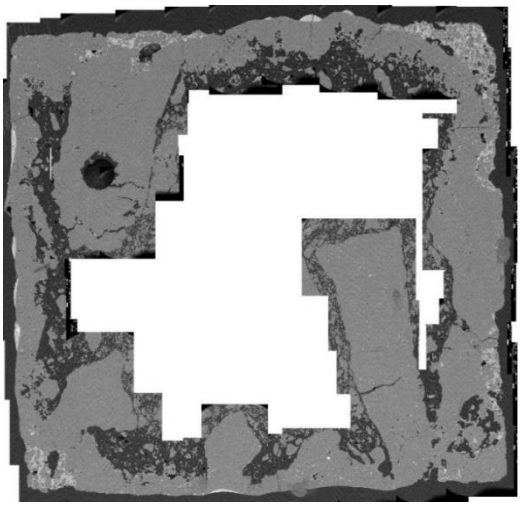


Figure 3. 4. (a) SEM BSE image of High C refractory after oxidation at 1650 °C for 12hrs and (b) example for the random measurement of MgO layer thickness.



(a)

(b)

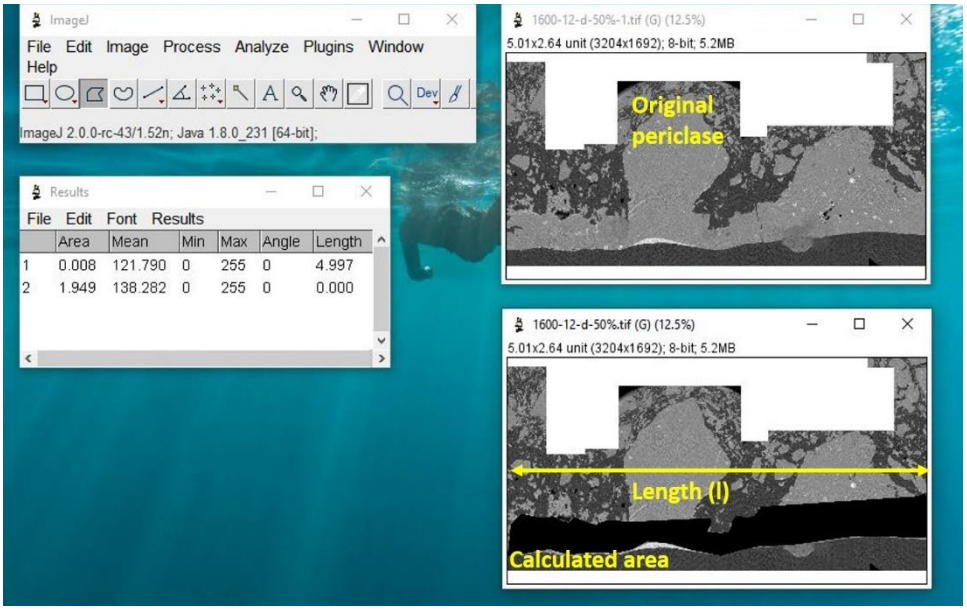
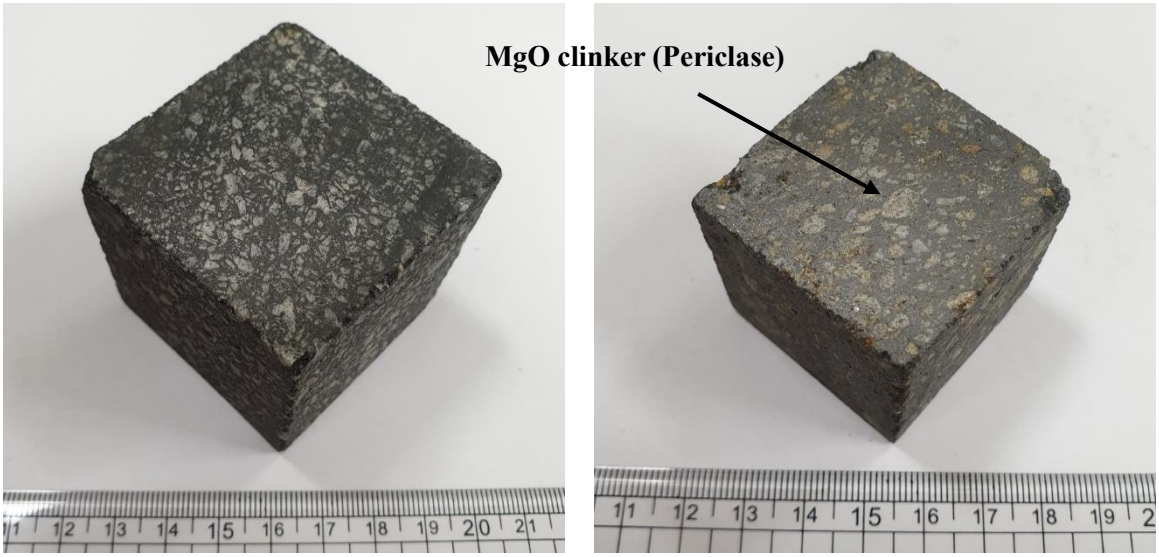
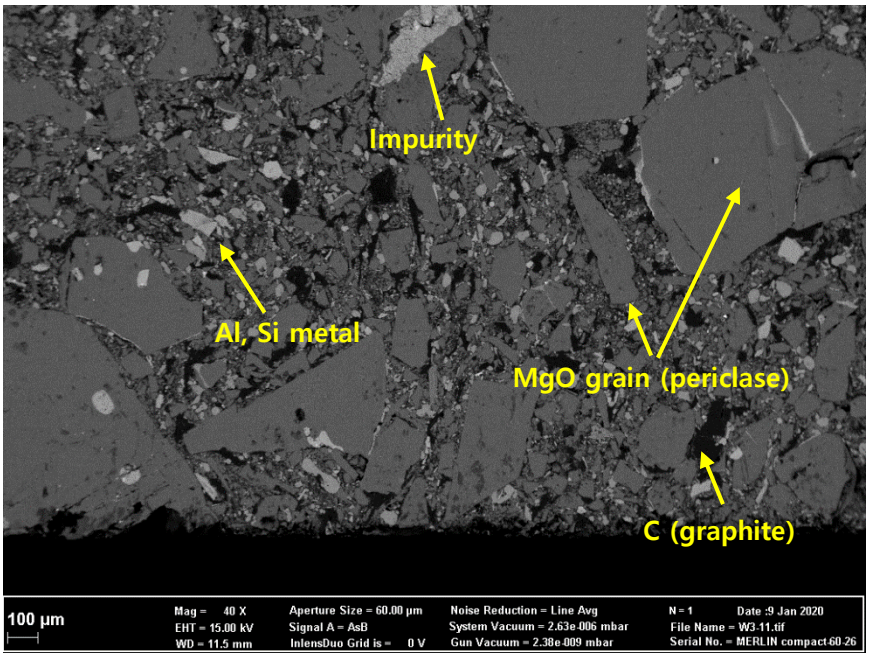


Figure 3. 5. (a) SEM BSE image of High C refractory after oxidation at 1600 ℃ for 12hrs and (b) example for the subject measurement of MgO layer thickness after removing the original MgO grains in refractory.

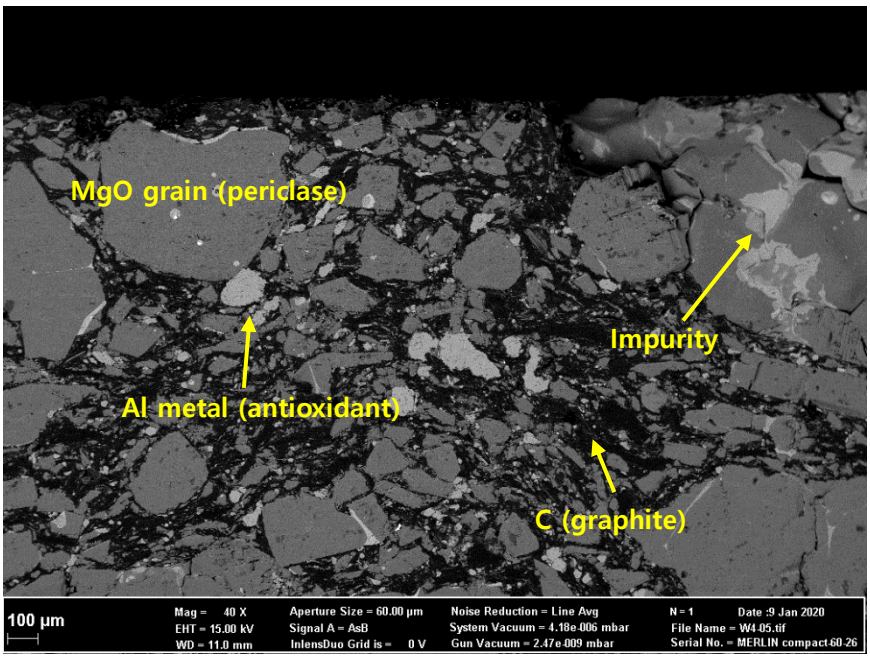


(a) MgO-5wt.%C (Low C) refractory (b) MgO-14wt.%C (High C) refractory

Figure 3. 6. Photo image of as-received MgO-C refractories.



(a) MgO-5wt.%C (Low C) refractory



(b) MgO-14wt.%C (High C) refractory

Figure 3. 7. SEM BSE image of as-received MgO-C refractories.

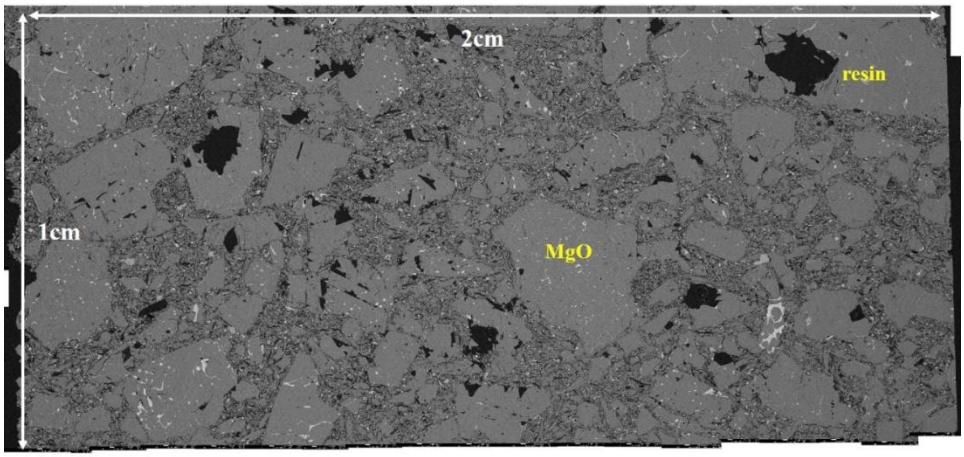


Figure 3. 8. Overview of the MgO-5wt.%C refractory: 1 cm x 2cm size sample.

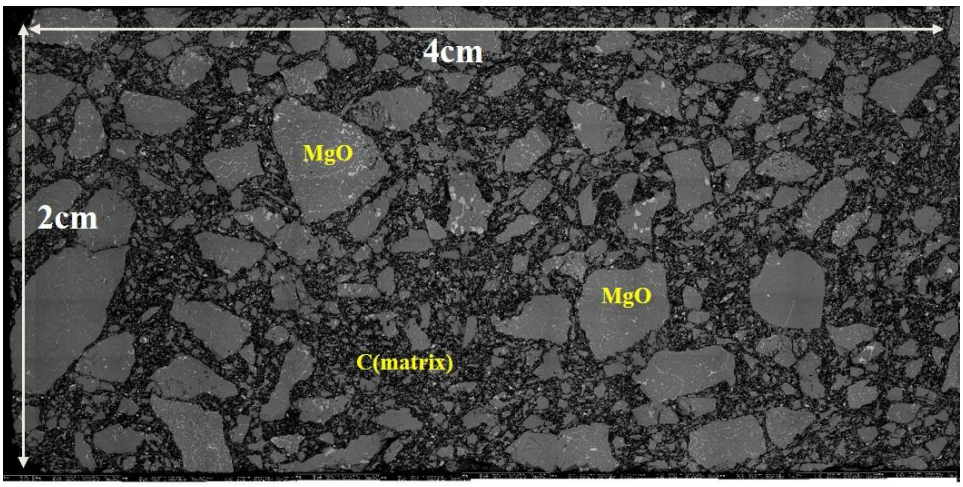
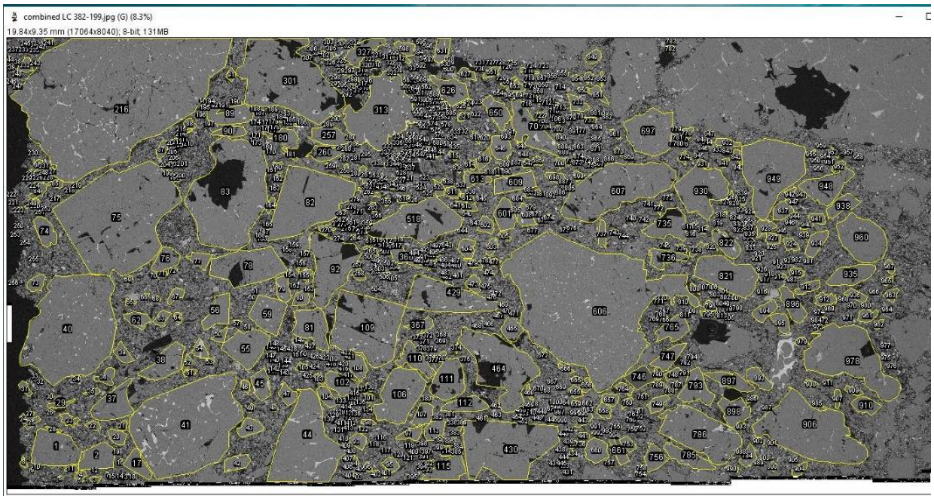
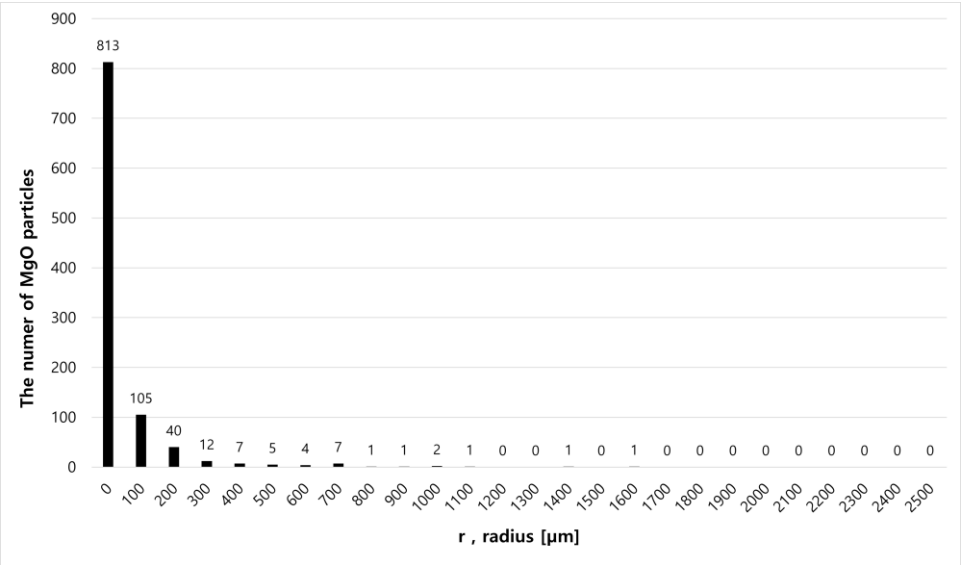


Figure 3. 9. Overview of the MgO-14wt.%C refractory: 2 cm x 4 cm size sample.

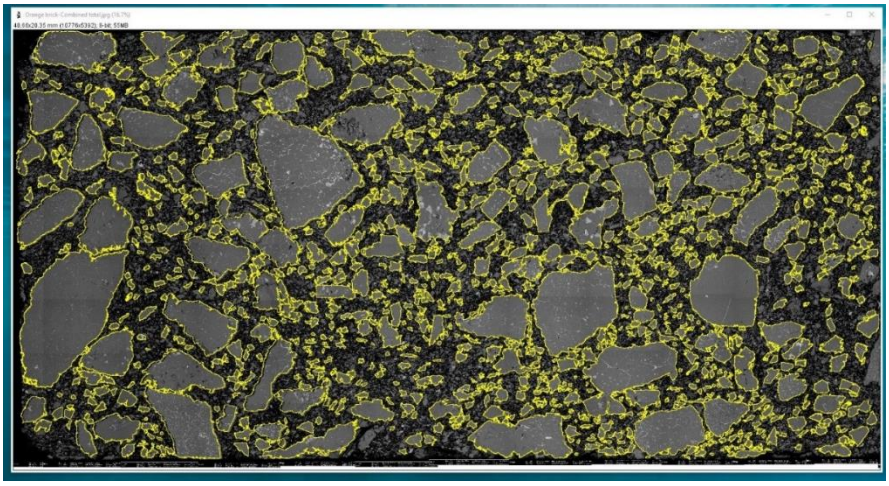


(a)

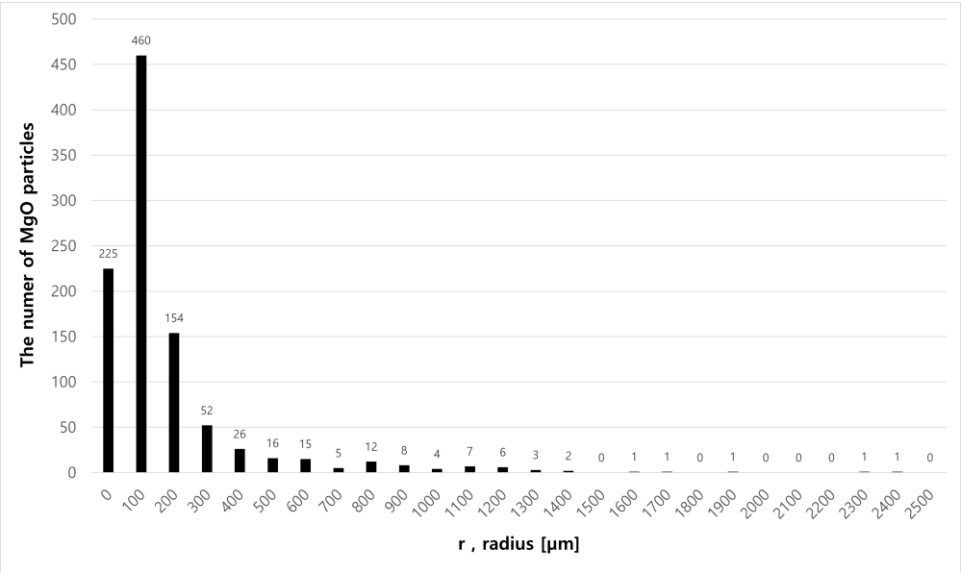


(b)

Figure 3. 10. (a) Measurement of size distribution of MgO grains in MgO-5wt.%C refractory using Image J program, and (b) size distribution data of MgO grains (1000 grains) in the same refractory.



(a)



(b)

Figure 3. 11. (a) Measurement of size distribution of MgO grains in MgO-14wt.%C refractory using Image J program, and (b) size distribution data of MgO grains (1000 grains) in the same refractory.

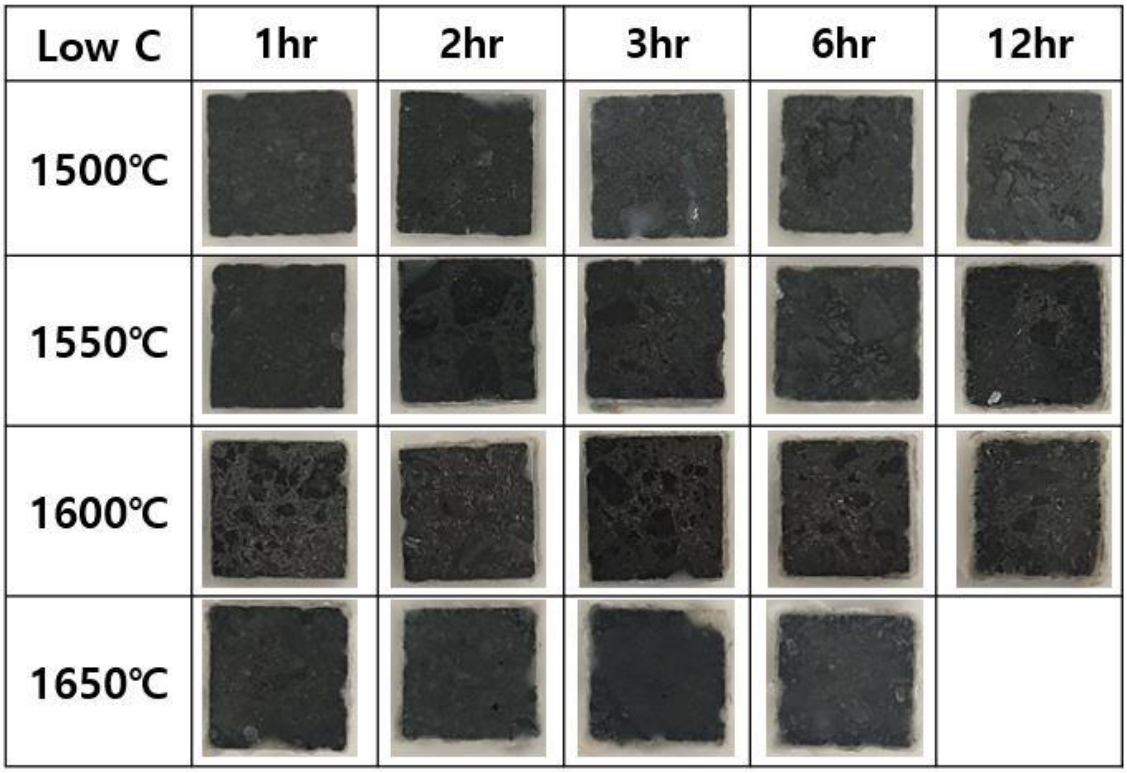


Figure 3. 12. Cross sectional view of MgO-5wt.%C refractories after isothermal oxidation experiments.

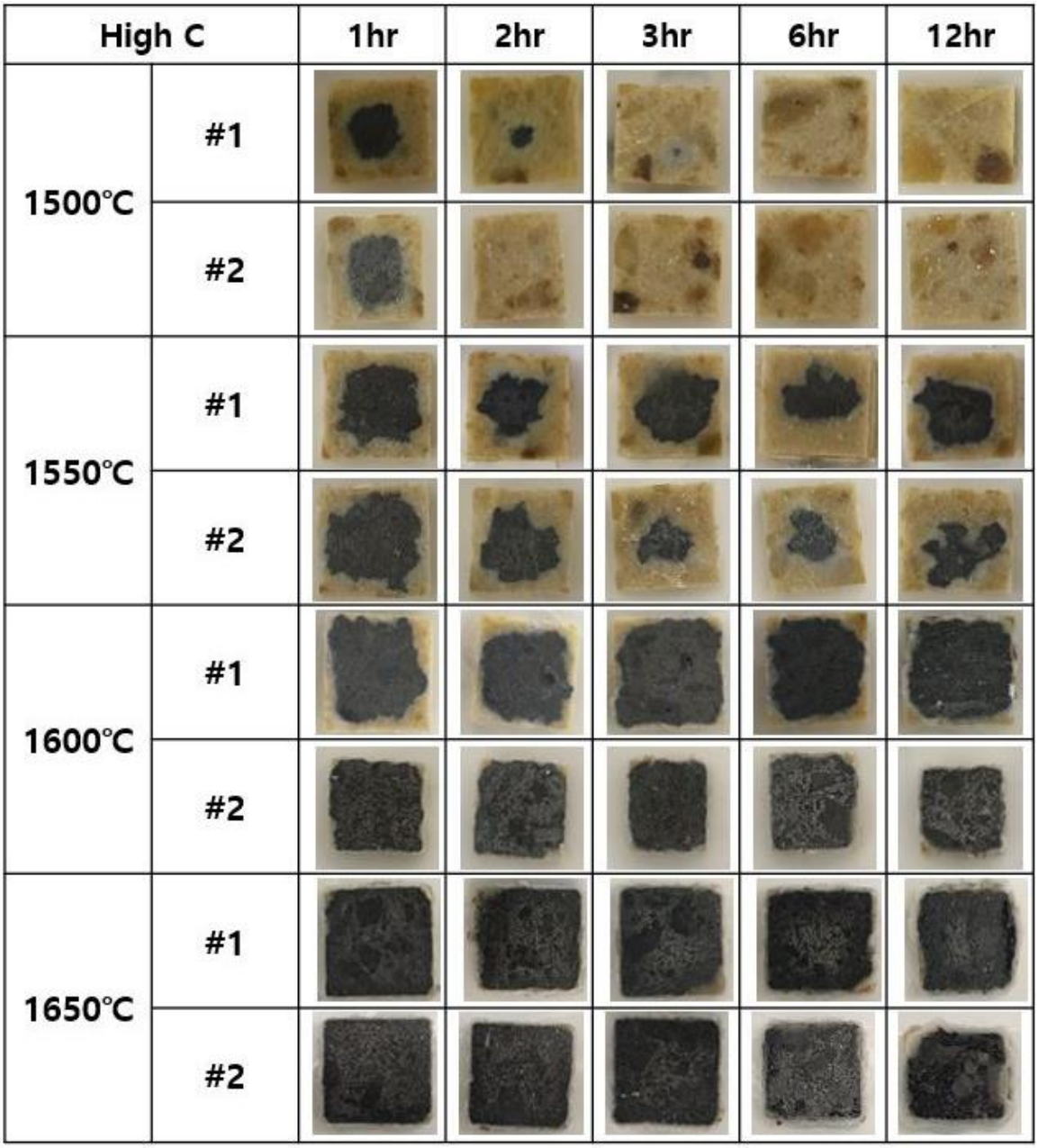


Figure 3. 13. Cross sectional view of MgO-14wt.%C refractories after isothermal oxidation experiments.

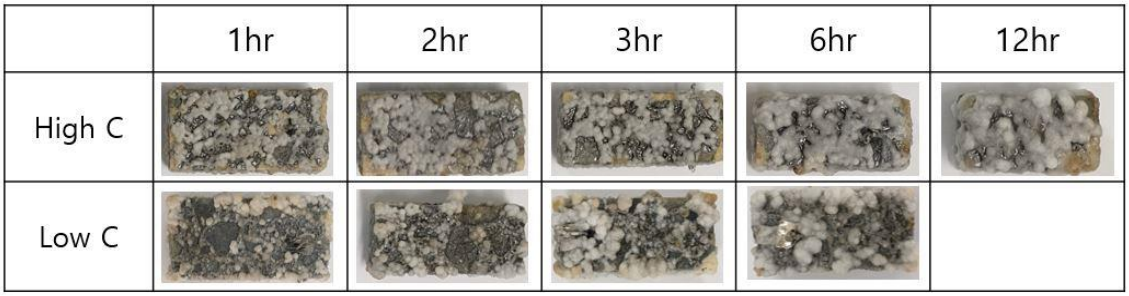
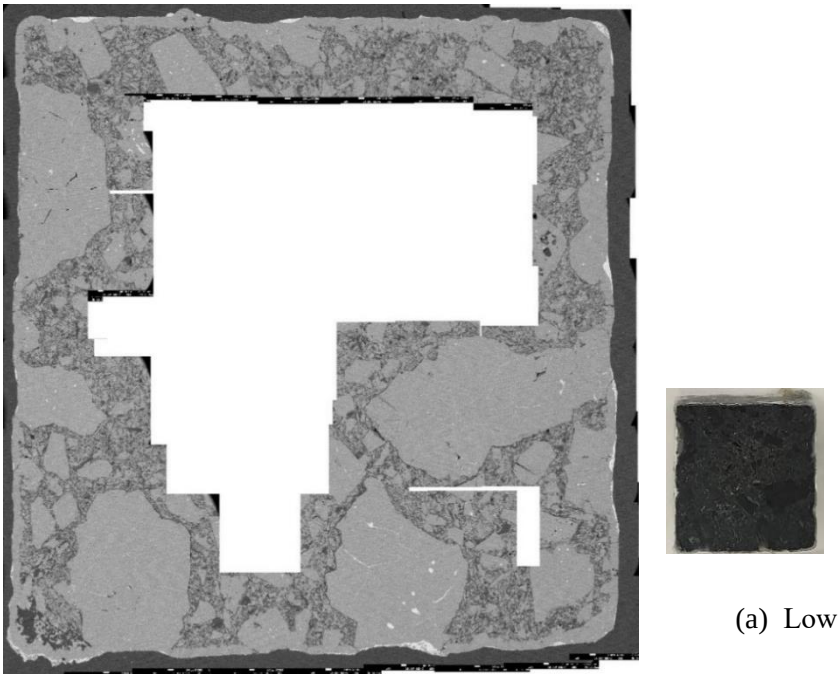
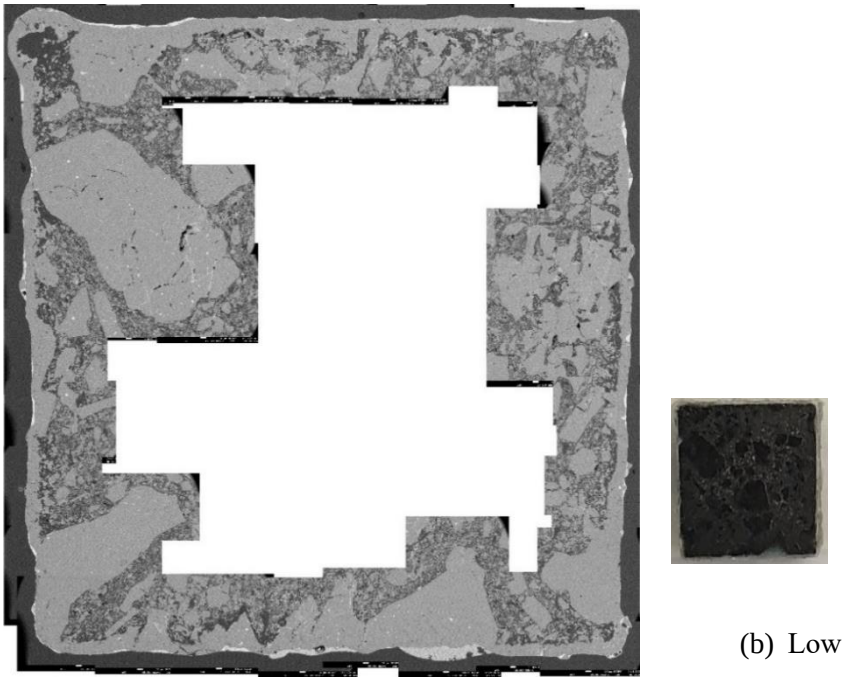


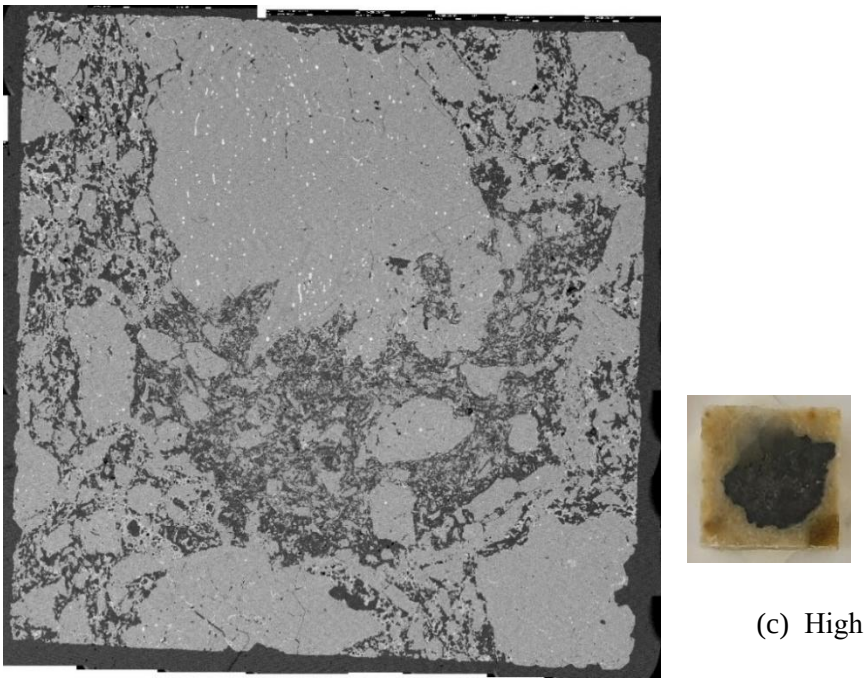
Figure 3. 14. Surface of MgO-C refractories after isothermal oxidation test at 1650 ℃.



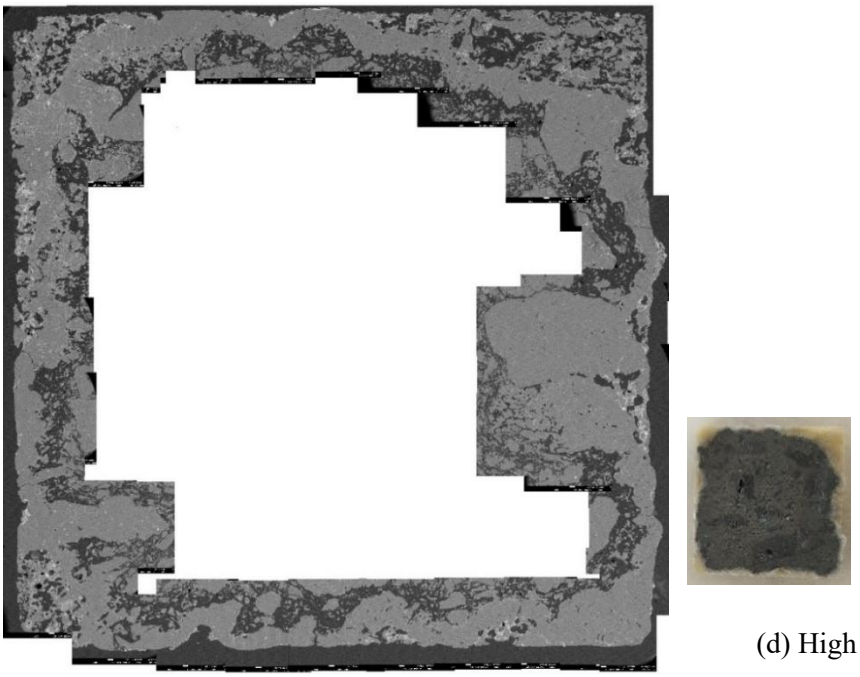
(a) Low C refractory



(b) Low C refractory



(c) High C refractory



(d) High C refractory

Figure 3. 15. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-C refractories after oxidation at 1550 ℃ and 1600 ℃. (a) and (b) for MgO-5wt.%C refractories, and (c) and (d) for MgO-14wt.%C refractories.

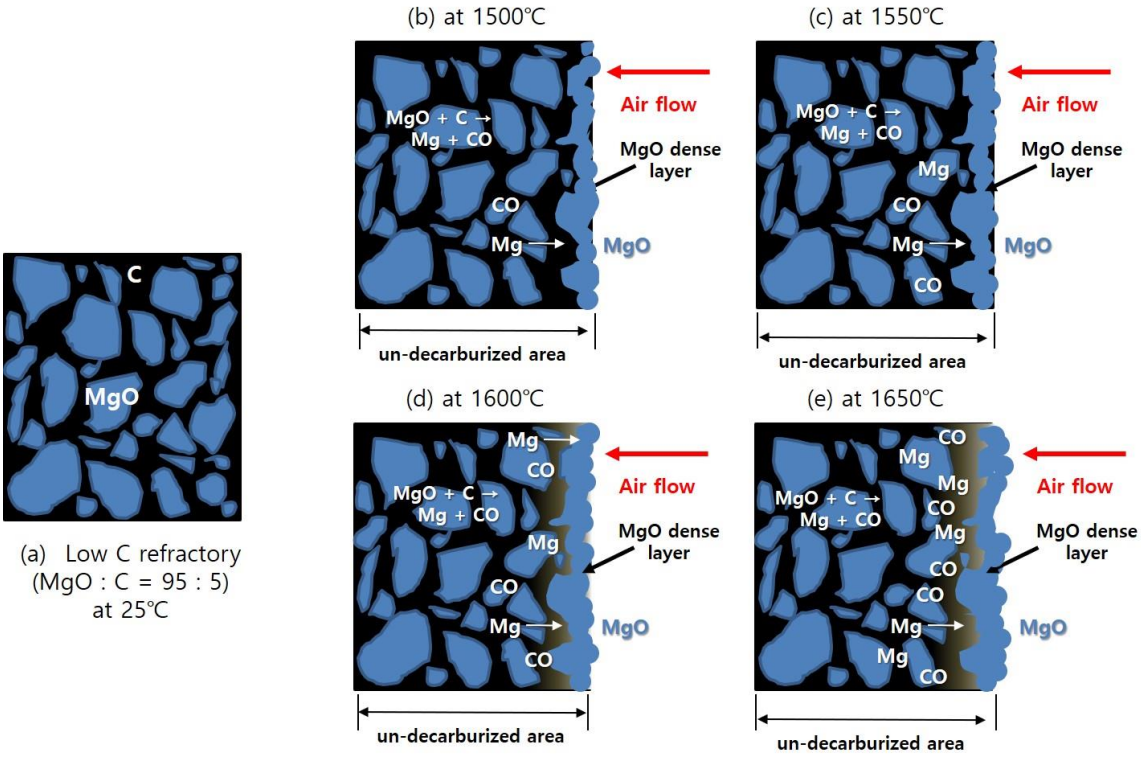


Figure 3. 16. Schematic diagram describing the formation of MgO dense layer in MgO-5wt.%C refractories depenting on temperature.

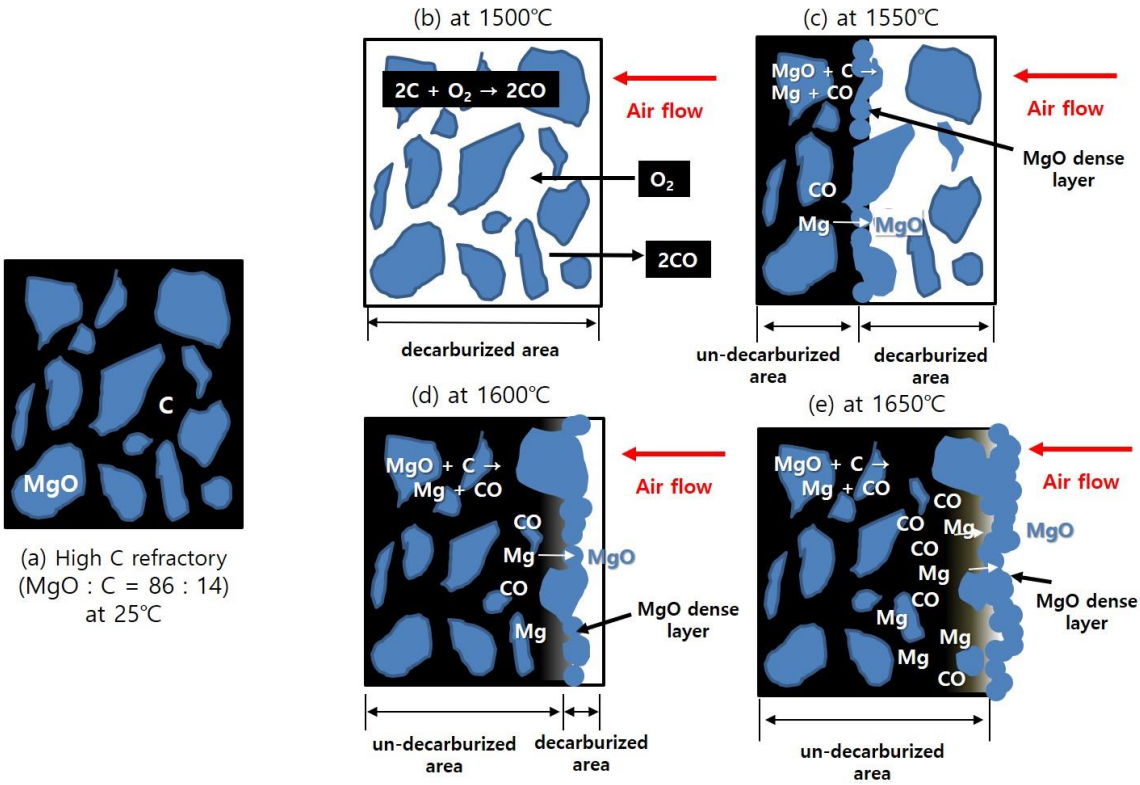


Figure 3. 17. Schematic diagram describing the formation of MgO dense layer in MgO-14wt.%C refractories depending on temperature.

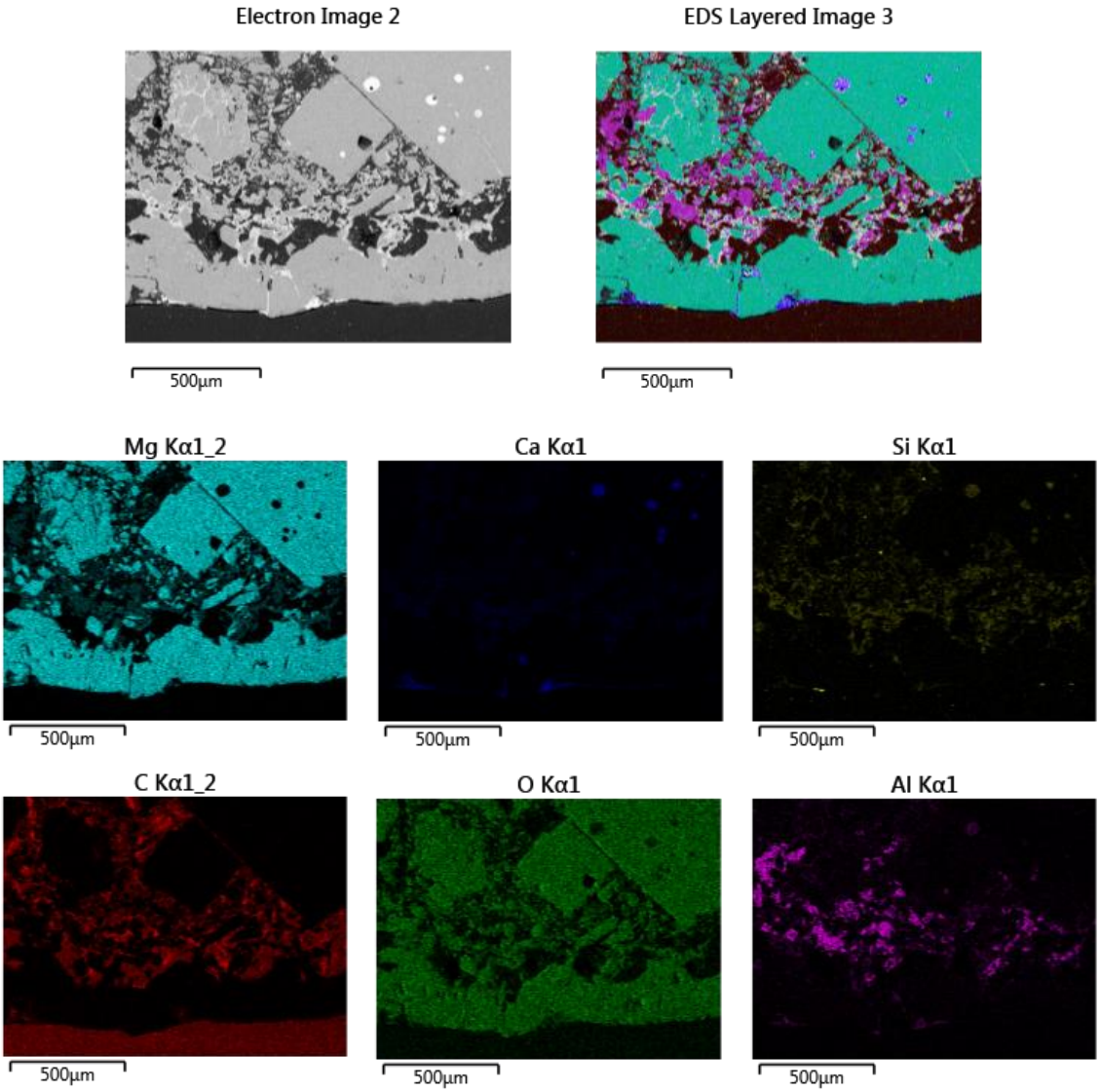


Figure 3. 18. Elemental analysis of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C refractory.

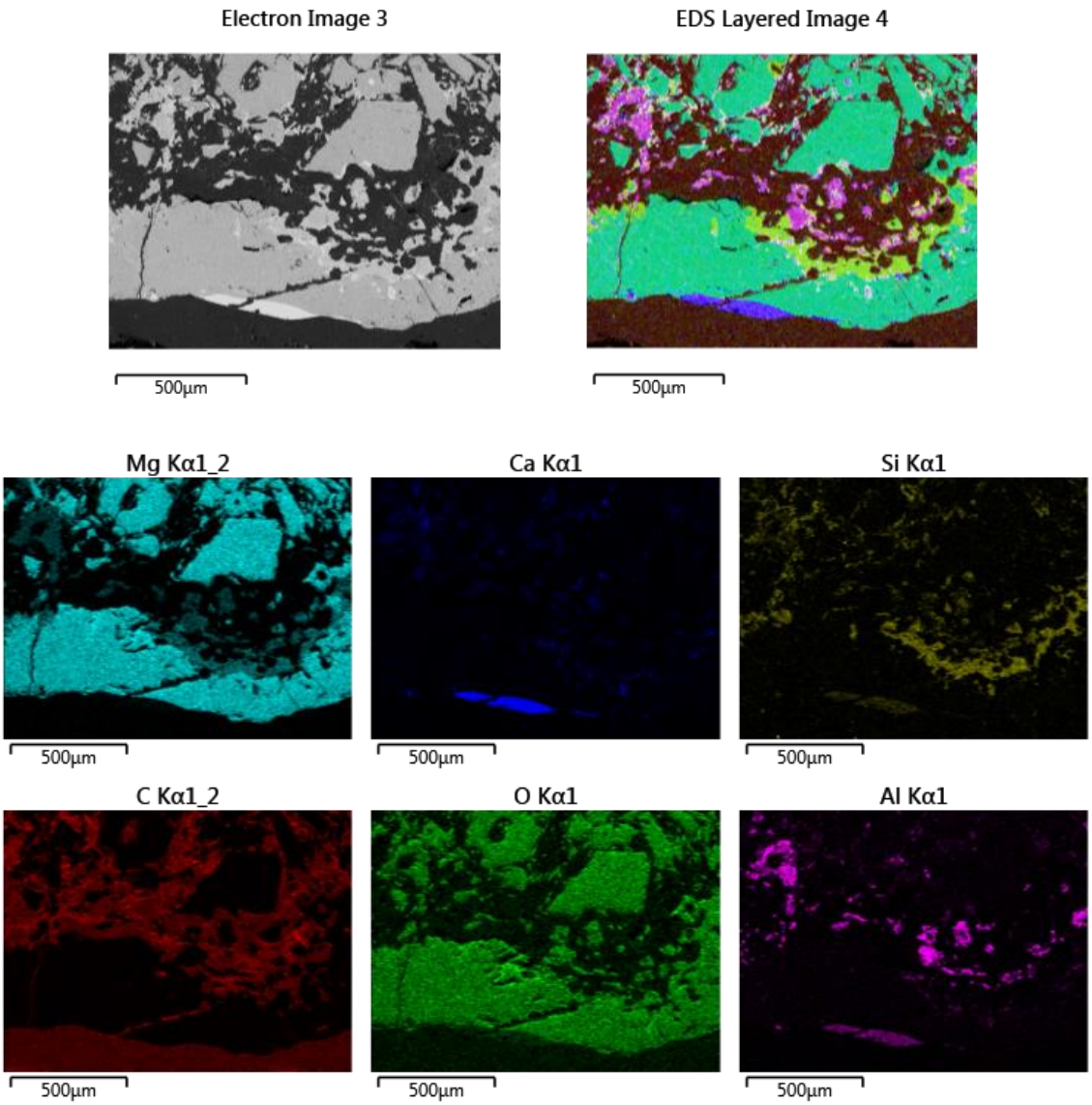


Figure 3. 19. Elemental analysis of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C refractory.

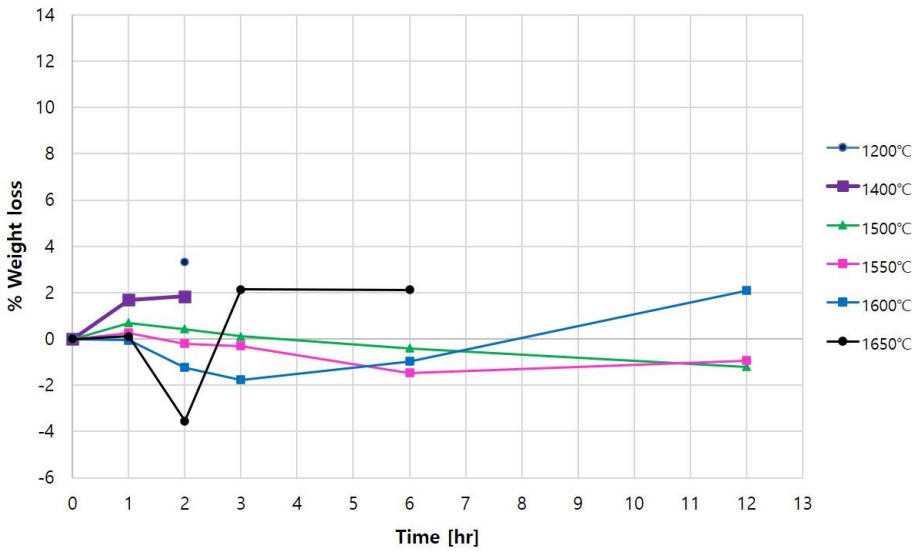


Figure 3. 20. Weight change of MgO-5wt.%C refractory with oxidation time.

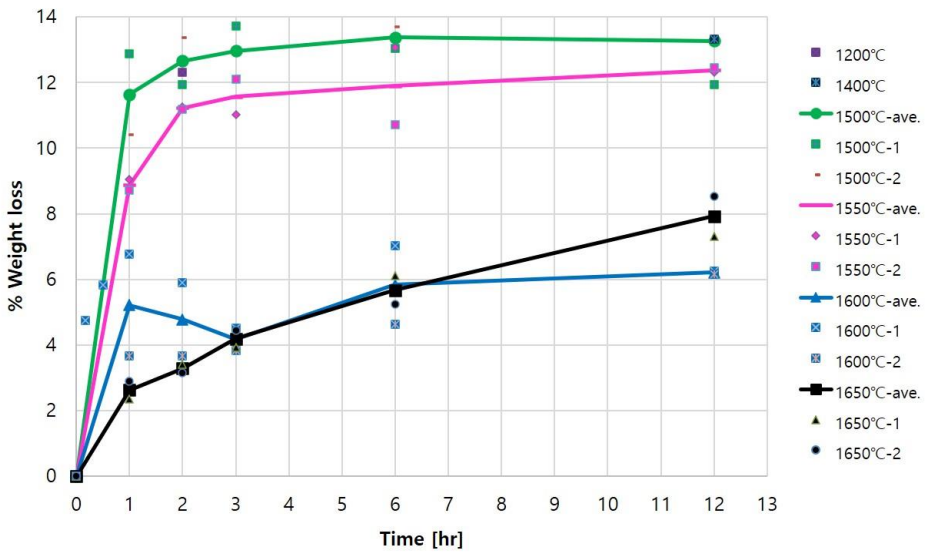


Figure 3. 21. Weight change of MgO-14wt.%C refractory with oxidation time.

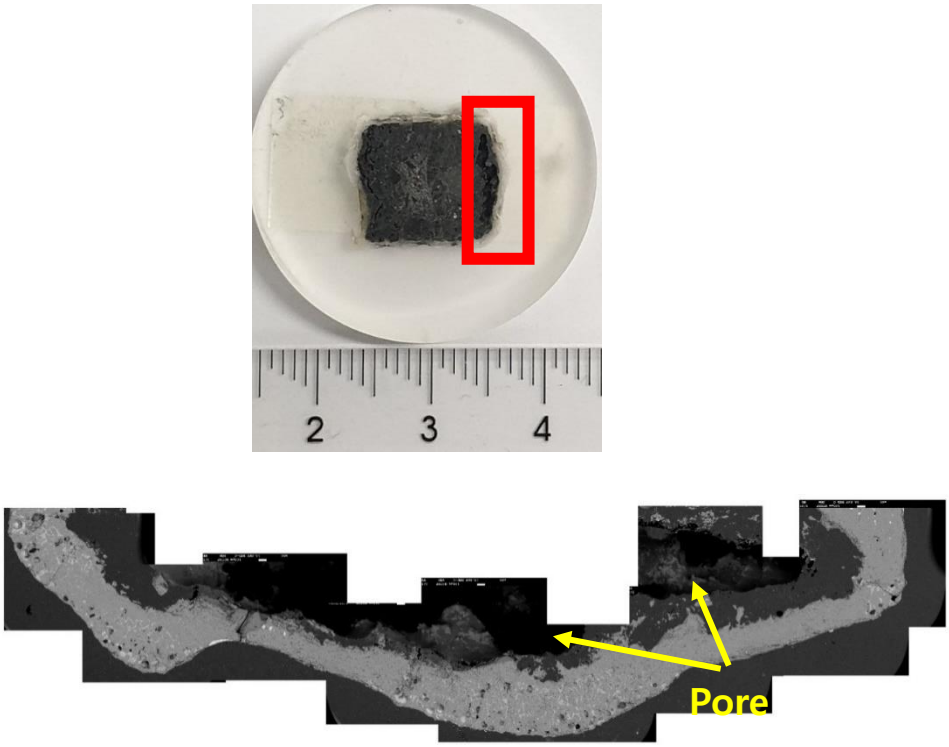


Figure 3. 22. Pore formation in MgO-14wt.%C refractory after 12hrs oxidation test at 1650 ℃.

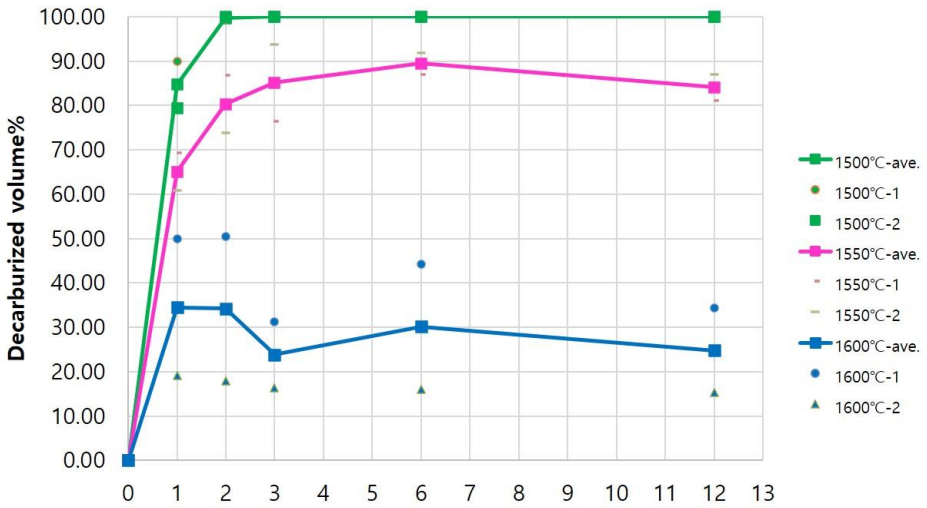


Figure 3. 23. Change in decarburized volume of MgO-14wt.%C refractory with oxidation time.

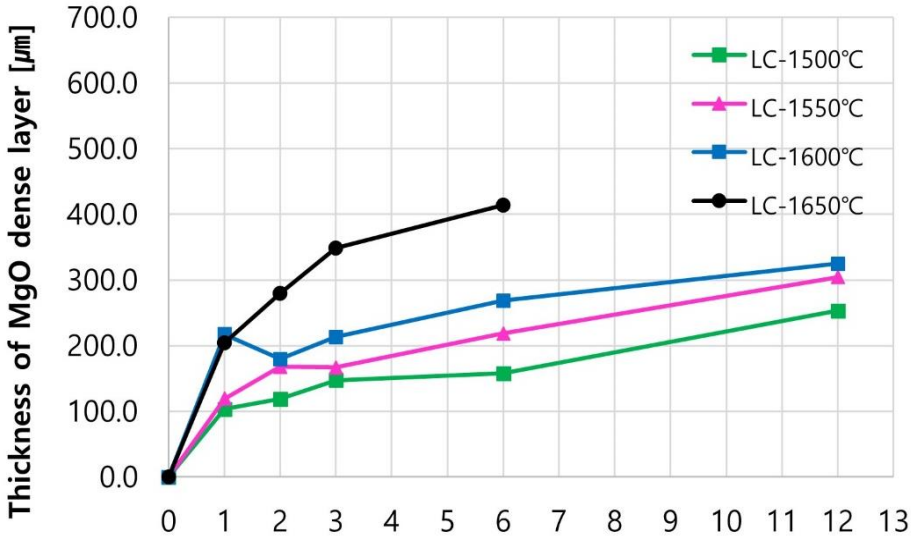


Figure 3. 24. Variation of the thickness of MgO dense layer with temperature:

MgO-5wt.%C refractory.

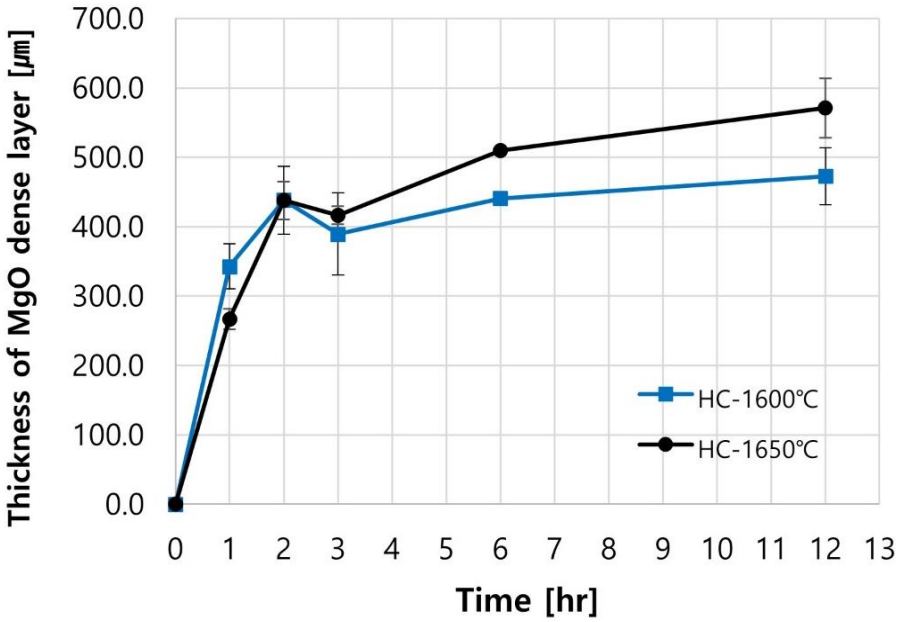


Figure 3. 25. Variation of thickness of MgO dense layer with temperature:

MgO-14wt.%C refractory.

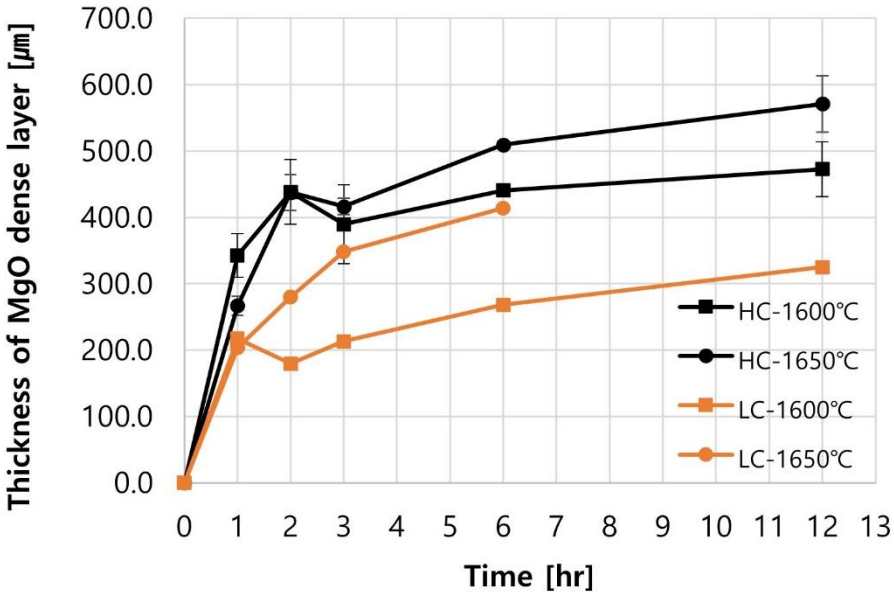


Figure 3. 26. Comparison of thickness of MgO dense layer depending on carbon content and temperature.

Chapter 4. Refractory dipping test

4.1. Introduction

MgO-C계 내화물은 철강공정에서 널리 사용되는 내화물로서 카본의 비젖음성(non-wetting property)의 특징이 슬래그와 내화물의 반응을 제한하여 우수한 내침식성(corrosion resistance)을 보이기 때문에 카본의 유무가 MgO-C 계 내화물의 수명을 좌우한다. 그러나 카본은 산화에 취약한 단점을 가지고 있으며 철강생산중 일어날 수 있는 산화 매커니즘은 세가지가 있다. 산소에 의해서 발생하는 직접산화(direct oxidation)와 carbothermic reduction으로 내화물자체에서 일어나는 간접산화(Indirect oxidation), 그리고 저급산화물(reducible oxide)과의 반응으로 발생하는 Extrinsic oxidation이 있다. [30]

$$(CrO)_{slag} + C_{(s)} \rightarrow Cr_{(l)} + CO_{(g)} \qquad (4.1)$$

$$(FeO)_{slag} + C_{(s)} \rightarrow Fe_{(l)} + CO_{(g)} \qquad (4.2)$$

$$(MnO)_{slag} + C_{(s)} \rightarrow Mn_{(l)} + CO_{(g)} \qquad (4.3)$$

Extrinsic oxidation으로 카본이 소모되면 매트릭스에 채널이 형성되어 슬래그의 침투가 일어나 내화물의 내침식성이 약해지는 것은 내화물의 수명과 직접적인 연관이 있기 때문에 이 산화반응으로 일어나는 corrosion mechanism에 관한 많은 선행 연구가 있었다. [14, 16-19, 27] 슬래그에 저급산화물이 포함되어 있다면 extrinsic oxidation으로 인해서 내화물의 내침식성이 감소할 수 밖

에 없기 때문에 몇몇 선행연구에서는 간접산화로 형성되는 MgO dense layer가 protective layer로써 역할을 할 수 있는지에 대한 시도가 있었다.

Sunayama et al. [14] 는 MgO-C 내화물의 표면에 MgO dense layer를 의도적으로 만든 후 FeO slag과 침식실험을 통해서 MgO dense layer가 표면에 있음으로써 반응속도(mass transfer)를 제한하여 일반 MgO-C 내화물보다 침식속도가 느리다는 것을 확인하여 protective layer로서의 가능성을 보고했다.

Liu et al. [15] 는 Dense MgO와 MgO-C 내화물과 FeO 슬래그의 wetting성을 비교하였는데, Dense MgO가 카본이 없기 때문에 초기에 젖음성이 높지만, 시간이 지날수록 슬래그의 부피가 두 샘플에서 비슷해지는 모습을 관찰하였고, extrinsic oxidation으로 인해 슬래그가 MgO-C 내화물로 쉽게 침투하는 모습을 통해서 Dense MgO와 MgO-C 내화물이 내침식성면에서 큰 차이가 없다고 보고하였다.

Yamaguchi [3] 는 MgO dense layer로 FeO가 확산되어 내화물과 MgO dense layer의 계면에서 $FeO_{(slag)} + Mg_{(g)} \rightarrow Fe_{(l)} + MgO_{(s)}$ 반응으로 MgO dense layer 유지되어 MgO dense layer가 유지될 수 있다고 보고하였지만 아직 고 MnO 슬래그와 반응에서 MgO dense layer의 유지에 효과적인지 보고한 사람은 없다.

Liu et al. [16] 는 고 MnO 슬래그에 대하여 MgO-C 내화물에서 카본 함량을 변수로하여 침식실험을 수행하였다. 카본 함량이 많은

만큼 extrinsic oxidation으로 인한 침식속도를 줄일 수 있다고 보고했지만, 내화물의 용손이 지속적으로 일어나기 때문에 고 MnO 슬래그에 고카본 내화물을 사용하는 것이 적절하지 않다고 생각한다.

선행연구를 비교한 결과 고 MnO 슬래그에 대해서 MgO-C 내화물을 사용하는것이 좋은 것인지 대한 의문이 계속있는 것으로 보여진다. 따라서 본 연구에서는 MgO-C 내화물의 표면에 의도적으로 생성된 MgO dense layer가 수명연장에 효과적인지 판단하기 위해서 새로운 침식실험을 수행하였다. 표면 조건이 다른 (상업용 고카본 내화물, 표면에 카본이 없는 다공성의 고카본 내화물, 표면에 MgO dense layer가 있는 고카본 내화물) 내화물을 고 MnO 슬래그에 multiple dipping 시켜 본 후 내화물에 일어나는 변화들을 관찰하고 비교함으로써 내침식성을 비교하였다.

4.2. Experimental

4.2.1. Refractory materials

본 연구에서 사용한 상업용 고카본 내화물은 내화물 제조업체 ((주) 한국내화) 에서 벽돌형태로 공급받았으며 조성은 표4.1과 같다. 산화방지제는 3wt.% Al이 첨가되었고 14wt.% 인상흑연이 사용되었다. Fixed carbon은 MgO-C 내화물에서 회분 및 휘발가스를 제외한 총 탄소의 양이다. 실험에 사용하기 전에 내화물은 수분과의 반응을 방지하고 건조상태를 유지하기 위해서 80 ℃ 오븐에 보관하였다.

본 실험에서는 고카본 내화물, 표면에 MgO dense layer를 형성한 고카본 내화물, 표면의 카본이 산화되어 다공성으로 변한 내화물을 사용하였다. MgO dense layer와 다공성 구조를 가진 내화물을 준비하기 위한 pre-oxidation 조건은 표 4.2와 같다. Dense layer가 생기는 조건은 Chapter 3의 등온산화실험을 참고하였다. 각 산화 조건에서 두개의 샘플을 만들어서 하나는 slag dipping test전에 표면상태를 확인하는데 사용하였고, 다른 하나는 slag dipping test에 사용하였다.

Pre-oxidation 후 표면 상태를 확인하는 샘플은 low speed diamond cutter를 이용해서 벽돌형태의 내화물을 1 x 1 x 2 cm^3 (그림 4.1(a)) 사이즈로 절단하여 만들고 dipping test를 위한 샘플은 1 x 1 x 4 cm^3 (그림 4.1(b)) 모양으로 준비하였다. 두 시편의 길이는 다르지만 동시에 수직로의 hot zone에서 pre-oxidation처리를 수행하였으므로 표면에서부터 산화되는 거동은 두 시편 모두 동일하였다. 내화물 위쪽에 Pt wire (혹은 Mo rod)를 걸어주기 위해서 carbide drill bit을 사용하여 직경 2mm의 구멍을 만들어 주었다.

4.2.2. Pre-melted slag

본 실험에서는 2wt%Mn 강을 생산할때 RH공정중에 발생할 수 있는 고 MnO 슬래그 조성의 슬래그를 준비하여 고 MnO 슬래그에서 MgO-C 내화물의 부식거동을 살펴보고자 하였다. 슬래그 조성은 Van Ende et al. [1]의 논문에서 나온 결과를 이용하여 정하였다. 그림 4.2는 2wt.%Mn 강을 생산하기 위해서 RH공정중 슬래그

조성 변화를 보여주며 medium carbon FeMn첨가와 Al 첨가의 중간 지점의 슬래그를 본 실험의 dipping test용 슬래그로 사용하였다. 참고로 본 슬래그의 1600 ℃ 에서 포화 MnO 함량은 6.48 wt.%이다. 정확한 슬래그 조성은 표 4.3에 표시하였다.

본 실험을 진행하기 전에 homogeneous한 슬래그를 준비하기 위해서 산화물 파우더를 이용해서 pre-melted slag를 만들었다. Slag pre-melting은 Induction furnace에서 흑연 도가니를 사용하고 Argon 분위기에서 실시하였다. MnO가 흑연도가니와 반응하여 환원될 수 있기 때문에 1차적으로는 MnO를 뺀 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 조성의 슬래그를 만들었다. Regent grade CaO는 CO_2와 수분을 흡수하고 있어서 1000℃에서 12시간 동안 box furnace에서 먼저 calcination 해 주었다. Calcination하면 파우더가 건조해지면서 딱딱해지므로 채반을 이용하여 뭉치지 않도록 흩어주었다. 준비된 CaO와 SiO_2 (Sigma Aldrich), Al_2O_3 (Sigma Aldrich) 파우더를 target 조성양만큼 혼합한 다음에 하루동안 milling하여 골고루 섞어주었다. 준비된 파우더를 흑연도가니에 담은뒤 Induction furnace에서 Argon 분위기에서 녹여주었다. 액상 슬래그가 형성되면 알루미나 rod로 빠르게 몇번 저어주고 copper plate에 부어서 퀜칭하였다. 응고된 슬래그는 다시 분소하여 fine powder로 만들어주었다. 슬래그중에 소량 포함된 C을 제거하기 위해서 알루미나 트레이에 슬래그 파우더를 넣은 뒤 box furnace를 이용하여 1000 ℃ 에서 12시간 동안 대기상태에서 산화처리하였다. 탈탄을 하고 난뒤 슬래그 파우더의 색깔도 변하는 것을 확인하였다. 아래 표 4.4 는 pre-melted

slag의 XRF 분석결과로 target 조성과 잘 맞는것을 볼 수 있다. 본격적인 실험 전에 적정량의 MnO 파우더를 본 슬래그와 섞어 주어 침식실험(dipping test)에 사용하였다.

4.2.3. Dipping test

내화물 침식실험은 Induction furnace 수행하였다. 그림 4.3은 본 실험에서 사용한 Induction furnace의 구성을 보여준다. 슬래그를 담을 고순도 치질밀 MgO 도가니 (38 mm x 32 mm, h=50 mm, TODA, JAPAN)와 발열체용 흑연 도가니, 보호용 다공성 알루미나 도가니를 사용하였다. 내화물에 Mo rod (직경 3mm)와 Mo wire를 엮어서 실험도중 내화물이 분리되지 않도록 단단히 고정시켜주었고 Mo rod 에 vacuum grease를 얇게 발라주어 움직임이 쉽도록 만들어준 후 Induction furnace 윗부분 (cold zone)에서 silicon stopper를 사용하여 Mo rod를 고정하였다. 비어있는 고순도 치질밀 MgO 도가니와 흑연 도가니, 알루미나 도가니들을 Induction Furnace에 장착하고 R-Type 열전대를 MgO 도가니 바닥에서 1cm 부분에 위치시킨 후 30 분간 Ar purging을 해준 뒤 장비의 온도를 상승시켰다. 전 실험 중 Ar + $5H_2$의 가스를 계속해서 주입하여 주었다. 표 4.5는 refractory dipping test의 실험조건을 보여준다.

MgO 도가니 바닥으로 부터 1cm 위에 위치한 열전대의 온도가 안정한 1600 ℃가 되면 열전대를 위로 빼고 석영관을 이용하여 준비된 40g의 MnO가 포함된 pre-melted slag 파우더를 MgO 도가니에 넣어서 녹였다. 슬래그를 넣고 5분 경과 후에 MgO 도가니

위쪽으로 내화물을 내려서 1000 ℃ ~ 1200 ℃ 구간에서10분간 예열해주고 내화물을 액상 슬래그에 담궜다. 10분간의 반응이 끝나면 내화물을 cold zone까지 올려서 냉각하였다. 내화물과 반응 전, 후 슬래그의 조성변화를 보기 위해서 내화물을 담그기 2분 전과 실험이 끝난 직후에 steel rod로 sampling을 실시하였다. 조건이 다른 3가지 내화물을 이용하는 각각의 경우에 대해서 동일한 시간 간격 및 과정으로 실험을 진행하였다. 매 실험에서 새로운 MgO도가니와 새로운 slag를 사용했으며, Double dipping 실험 시 첫번째 반응이 끝나면 장비를 끄고 새로운 MgO 도가니를 장학한 후 동일한 절차를 반복하였다. (그림 4.4 참고)

4.2.4. Analysis

슬래그와 미반응한 표면 조건이 다른 3개의 작은 내화물(1 x 1 x 2 cm^3) 과 슬래그와 반응한 내화물 (1 x 1 x 4 cm^3)은 low viscosity liquid resin과 hardener (Struers, Denmark)를 10 : 1비율로섞은 용액에 담궈서 Cold mounting을 한 후 그림 4.5와 같이 중앙을 수직방향으로 절단하여 바닥부터 1cm높이가 되는 곳을 분석하였다. 실험 후 MgO 도가니와 잔류 슬래그도 관찰하였다. 내화물 샘플과 MgO 도가니에 남아 있는 슬래그는 polishing하고 conductive Pt layer를 코팅하여 SEM BSE 이미지 관찰 및 EDS를 통해 elemental analysis를 했으며, sampling 슬래그는 grinding하여 fine powder로 만든뒤 glass bead 전처리 후에 XRF로 조성분석을 하였다. 내화물 샘플은 수분과의 반응을 방지하고 보존하기 위해서 Red Lube

polishing lubricant 와 oil based Monocrystalline Diamond suspension 1 ㎛를 사용하여 폴리싱하고 세척은 Cyclohexane (anhydrous, 99.5%, Sigma-Aldrich)으로 한뒤 건조 시켜서 진공 데시케이터에 보관하고 SEM을 보기 직전에 conductive Pt layer를 코팅하였다.

SEM BSE 이미지는 서울대학교 기초과학공동기기원(NCIRF)에서 FE-SEM(7800 prime JEOL, JAPAN)을 사용하여 관찰했으며 분석 조건은 15kV accelerating voltage, Prob current 6kV로 하였다. 원소 분석(point, mapping)은 prob current를 9kV로 올린뒤 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) detector를 사용해서 측정하였다. Sampling 슬래그의 조성은 서울대학교 농생명과학공동기기원 (NICEM)에서 X-ray fluorescence (WDXRF) spectrometry (S8 Tiger, Bruker, Germany)를 사용하여 4kW vacuum조건으로 XRF분석하였다.

4.2.5. Thermodynamic calculations

열역학 계산은 FactSage software version 7.3으로 수행하였다. 슬래그 조성의 평형계산은 EQUILIB module을, 상태도 계산은 Phase Diagram module을 사용하였다. 슬래그의 조성 및 상태도 계산시에 FToxid-SLAGA(slag), FToxid-SPINB(spinel solution), FToxid-MeO_A (monoxide solution of CaO–MgO–FeO, etc.)등이 사용되었다.

4.3. Results and Discussion

본 실험에서 사용된 내화물 샘플의 명칭은 표 4.6 와 같이 정하였다. 3가지 내화물 중 1200 ℃에서 산화시켜 다공성 구조가 된

sample B는 single dipping 실험 후에 완전히 분해되어서 double dipping 실험을 하지 않았다. 그림 4.6는 실험 전 후 내화물 샘플의 모습이다.

4.3.1. Change in slag composition

표 4.7은 슬래그의 XRF 분석 결과이며 내화물을 담그기 전 후 슬래그 조성 변화를 볼 수 있다. Target 슬래그 조성에는 MgO가 없었지만, 내화물을 dipping하기 전 슬래그를 MgO 도가니내에서 13분간 녹이는 중에 Pick up된 것이며 FactSage를 사용한 열역한 계산값과 비교하면 (6.48 wt.% MgO) 1600 ℃에서 포화상태에 이미 도달한 것으로 판단된다.

4.3.2. Refractory samples prior to dipping test

Sample A는 내화물 제조업체에서 공급받은 내화물을 그대로 사용한 것으로써 pre-oxidation을 하지 않았다. 그림 4.7에서 보는 것과 같이 다양한 사이즈의 large sintered, fused periclase (짙은 회색)가 있는 모습을 볼 수 있다. Periclase 내부에 밝은 회식 물질들은 CaO, SiO_2으로 구성된 불순물 [16, 27] 로서 periclase의 sintering이나 fusion중에 불순물로 있는 물질들이 grain-boundary로 몰려들어서 형성된 것이다. 검은색의 카본이 매트릭스를 구성하고 있으며 매트릭스에 있는 밝은 색의 입자들은 산화방지제로 첨가된 Al과 Si 들이다. 사진에서 보듯이 MgO grain의 사이즈가 매우 불균질한 것을 확인 할 수 있다.

Sample B는 Sample A와 동일한 내화물을 다공성 구조로 만들어 주기 위해서 1200 ℃ 에서 3시간 동안 대기상태에서 산화시킨 것으로 내화물의 카본이 직접산화의 영향으로 산소와 반응하여 소모되고 내화물의 색깔이 엷은 노란색으로 바뀐 모습을 볼 수 있다. Resin (carbon fiber)으로 mounting을 했기 때문에 EDS elemental mapping에서는 잔여 carbon이 남아 있는지 직접 확인할 수 없지만 무게변화와 resin을 사용하지 않고 분석하면 카본들이 모두 산화되어 없어진 다공성의 구조를 가지고 있음을 바로 확인 할 수 있다. 그림4.8 (b)를 보면 직접산화로 카본은 소모되었지만 large fused periclase와 작은 flakes 들이서로 약한 network를 형성하고 있는 모습이며 periclase 내부에 inter/intragranular impurity는 그대로 유지되어 있는 모습을 볼 수 있다.

Sample C는 Sample A와 같은 내화물의 표면에 MgO dense layer를 만들어 주기 위해서 1600 ℃ 에서 3시간 동안 대기상태에서 산화시켰다. Dense layer를 만들기 위한 조건은 앞서 등온 산화실험의 결과를 참고하여 정하였다. 그림 4.9에 실제 내화물의 표면사진과 내부의 조직을 SEM BSE 이미지로 찍은 사진을 도시하였다. 내화물 단면 사진을 보면 표면에 하얀색깔의 layer가 있으며 내부의 내화물들은 성분들이 그대로 유지되어 있는 것을 볼 수 있다. 그림 4.19 1번 영역의 MgO dense layer의 두께를 측정했을때 376.2㎛가 나왔으며 산화실험 결과의 오차범위 안에 들어가는 것을 확인하였다. (그림 4.10)

4.3.3. Refractory samples after dipping test (Single dipping)

Sample A, B, C의 내화물을 10분간 슬래그에 침식한 후 꺼내서 내화물의 표면과 내부의 변화와 슬래그의 내부도 관찰하였다. MgO-C 내화물이 저급산화물(FeO, MnO, CrO…etc)이 들어간 슬래그와 반응할 경우 extrinsic oxidation이라 하여 카본이 이러한 산화물과 반응하여 CO가스가 만들어지고 계면에 metal droplet이 만들어 진다고 잘 알려져 있는데 [14, 16-19, 30], Sample A 실험에서도 똑같은 결과를 관찰할 수 있었다. 격렬한 산화반응으로 생성된 CO가스로 인해서 slag foaming이 일어나는 현상을 관찰할 수 있었고 침식실험 후 sample A를 보면 (그림 4.6) 위쪽에 슬래그가 굳어있는 모습을 확인할 수 있다. 이는 부풀어 오른 슬래그가 내화물을 타고 올라왔을 때 내화물 위쪽편이 온도가 슬래그의 녹는점보다 낮아 고체가 되는 것이다. 본 실험에서는 slag가 너무 위쪽으로 부풀어 올라서 Mo rod로 슬래그를 절어주거나 내화물을 조금씩 움직여서 slag가 도가니 밖으로 넘쳐 흐르는 것을 방지하고자 하였다.

침식 실험 후 내화물의 바닥 부위에서 1cm의 구간에 대한 SEM 분석을 실시 하였고 그 결과가 그림 4.11와 4.12에 도시되어 있다. 그림 4.11 에서 보는 바와 같이 내화물의 표면에 슬래그가 묻어 있고 슬래그 층에 bubble (CO gas)의 모양이 남아있는 것이 확인 된다. 내화물 자체만 보면 표면이 울퉁불퉁하게 거칠어진 것을 볼 수 있고 또한 부분적으로 슬래그가 침투한 지역 (1, 2번

영역)과 또한 MgO가 일부 유실 된 것과 같은 부위 (3번 영역)도 보인다. 또한 MgO grain들이 위태롭게 매트릭스에 붙어 있어 쉽게 슬래그로 떨어져 나갈 것 같은 부분 (4번 영역)도 보인다. 그림 4.11의 남색깔 네모틀은 폭 1cm의 침식 실험 전 초기 내화물의 면적을 나타내준다. 따라서 이로부터 슬래그와 반응 후 내화물의 부식된 정도를 확인 할 수 있다.

그림 4.11의 각 부위 (1~4) 보다 확대된 이미지가 그림 4.12에 나타내어 있다. 그림 4.12의 1과 2 영역에서는 내화물과 슬래그의 계면에 metal droplet이 (Mn-C계 metal) 이 형성되어져 있는 모습을 볼 수 있다. 3번 영역은 periclase 주변에 있던 카본과 작은 periclase particle들이 없어진 영역으로 보여지며 4번 영역에서는 매트릭스인 C이 소모되면서 periclase grain이 위태롭게 붙어있는 모습으로 슬래그로 금방 떨어져 나갈 상태이다. 즉 MgO grain이 슬래그에 corrosion뿐만 아니라 물리적으로 떨어져 나가는 erosion 형태도 내화물 wear가 일어나는 것을 보여주고 있다. [14, 16, 22]

표 4.7 슬래그 조성 분석결과 침적실험 전 후의 MgO 조성을 비교해보면 7 wt.% 에서 12.5 wt.% 로 증가했는데 이는 MgO의 최대 용해도보다 훨씬 높은 양으로서 extrinsic oxidation으로 매트릭스인 카본이 소모되면서 노출된 periclase들이 슬래그로 떨어져 나가면서 녹지 않고 slag에 suspension으로 존재하는 MgO particle이 많아져서 슬래그 중 총 MgO의 함량이 높아진 것으로 판단된다.

카본의 우수한 비젖음성이 슬래그의 침투를 어느정도 막아주는 역할을 하지만 슬래그의 MnO와의 반응으로 산화가 되면 매트릭스는 카본이 사라진 만큼의 채널이 형성되어 슬래그가 내부로 확산될 수 있는 통로를 만들어 준다. [15, 16] 그림 4.12의 2번 영역은 계면에 metal droplet이 형성된 곳은 카본과 슬래그가 반응중인 영역으로 보여 이 부분에서 내화물과 슬래그간의 반응을 정확하게 이해하기 위해서 SEM EDS element mapping 분석을 수행하였고 그 결과가 그림 4.13에 도시되어 있다. 슬래그가 내화물에 얼마큼 침투되었는지 확인할 때 Ca 성분을 보면 알 수 있다. 왜냐하면 Mg와 O는 기본 내화물 성분이고 Al, Si는 산화방지제로 첨가되기도 하지만 Ca (CaO)는 내화물에 impurity level로만 존재한다. 따라서 본 실험에서 사용한 슬래그의 주성분인 CaO (Ca)는 슬래그에서 온 성분으로 고려할 수 있다. Ca의 분포를 볼때 내화물과 슬래그의 계면에서 약 300㎛ 정도까지 카본이 없는 open channel을 통해서 슬래그가 침투해 들어가고 있는 것을 확보할 수 있다.

슬래그의 조성이 변하는 것 또한 내화물의 용손에 큰 영향을 미칠 수 있다. FactSage7.3 Equilib module에서 슬래그의 MnO 조성 변화에 따른 MgO 용해도 변화를 계산해 보았는데, 그림 4.14에 보는 것처럼 슬래그 중 MnO 양이 줄어들 수록 MgO 포화 용해도는 서서히 증가하는 것을 확인했다. 열역학 계산 결과에 의하면 본 슬래그 조건 1600 ℃에서 MnO가 15 wt.% 일때 슬래그 중 MgO의 최대 고용한계는 6.48 wt.% 이고 MnO가 0 wt.%일 때 최

대 고용한계는 9.06 wt.% 이다. 즉, 내화물과 슬래그의 계면에서 extrinsic oxidation으로 슬래그의 MnO가 줄어들면 MgO의 용해도는 높아져서 내화물의 periclase(MgO)가 용해되는 양이 증가할 수 있으므로 내화물의 입장에서는 C과 MgO를 계속 잃어가게 된다. 선행연구에서 슬래그에서 MgO 포화 우뮤가 MgO-C 내화물이 침식되는 가장 큰 요인이라고 보고하였다. [18] 하지만 고 MnO 슬래그의 경우에는 이미 MgO가 포화되었다 하더라도 계면에서 C과의 반응으로 MnO의 함량이 줄어들면서 슬래그의 MgO 용해도가 높아져서 MgO-C 내화물의 침식이 추가적으로 일어날 수 있음을 유추할 수 있다. 그림 4.15에는 MgO 도가니 내에 남아있던 슬래그를 분석한 image인데 Mn metal droplet이 떠다니는 것을 볼 수 있다. 그러나 MgO-C 내화물에서 떨어져 나온 MgO particle은 보지 못했는데 이는 전체 MgO 도가니 내 남아있는 슬래그에 있을 수 있겠지만 분석한 영역에서는 찾이 못한 것으로 판단된다. Van Ende et al. [18] 은 MnO 함량이 다른 3종류의 슬래그와 MgO-C 내화물을 반응시킨 실험에서 오히려 MnO가 제일 높은 슬래그와 반응에서 내화물의 무게손실과 침식정도가 가장 낮다고 하여 MnO의 영향이 크지 않다고 보고하였는데, 이는 실험에서 사용한 슬래그에 MgO가 불포화상태여서 MgO 용해의 영향이 컸고, MnO보다 C과의 반응성이 좋은 저급산화물이 FeO와 Cr_2O_3가 들어가 있었기 때문에 MnO가 미치는 영향이 적었다고 해석된다.

Sample B의 경우 내화물의 모든 카본을 직접산화로 제거했기 때문에 슬래그와의 반응에서 가스도 발생하지 않고 안정적으로 침

식실험이 진행되었었다. 그림 4.6에서 보는 것과 같이 침식실험 후 내화물 sample B는 형체를 알아보기 힘들정도로 용손되었다. MgO-C 내화물이 직접산화에 의해서 다공성의 구조가 되어 슬래그와 반응할 경우 용손되는 매커니즘을 Wang et al. [31]은 아래처럼 정리하였다.

1) Internal mass transfer in the pores of the refractory, by both slag penetration and diffusion
2) MgO dissolution

즉, 슬래그가 다공성 내화물로 빨려 들어가면서 내부에서 약한 network를 분해시켜서 결국엔 pore들의 사이가 더 멀어져서 MgO grain들이 분해되는 것으로서, 본 연구에서도 비슷한 결과를 관찰할 수 있었다. 그림 4. 16는 잔존하는 내화물을 SEM BSE image로 관찰한 결과로 slag-penetrated zone이다. 크고 작은 MgO grain들이 액상 슬래그에 존재하고 있는 것을 볼 수 있다. 그림 4.17는 MgO 도가니에 남겨져 있는 슬래그를 분석한 결과이다. 그림에서 보듯이 다량의 MgO sub-grain (periclase)들이 슬래그에 부유하고 있는 것을 확인할 수 있다. 이로 인해서 슬래그의 총 MgO함량이 침식실험전 6.8 wt.%에서 실험 후 15.7 wt.%로 증가하는 것이 설명된다. 결과적으로 MgO-C 내화물의 예열시 직접산화의 영향으로 카본이 소모되고 다공성의 구조가 표면에 만들어 진다면 고 MnO 슬래그 뿐만 아니라 모든 슬래그에서 내화물 wear가 진행되므로 MgO-C 내화물 수명에는 가장 안좋은 상태인 것을 알 수 있다.

Sample C는 표면에 MgO dense layer가 있음으로서 MgO-C 내화물 내부의 카본이 고 MnO 슬래그와 직접 반응하지 못하기 때문에 CO가스가 생성되지 않아서 Sample A처럼 slag foaming이 발생하지 않아 내화물의 침식 실험동안 매우 조용한 반응을 했다. [14, 32] 그림 4.18의 침식 실험 후 내화물의 단면 BSE 이미지를 봤을때 전체적으로 MgO dense layer가 표면에 유지되어 있는 것 처럼 보이지만, 그림 4.18 (A)의 바닥부위 오른쪽 코너 부위에서 보이듯이 일부영역에서는 Periclase grain boundary로 슬래그가 침투되고 있는 것도 확인 된다.

그림 4.19의 1과 2번 영역의 이미지는 슬래그가 MgO sub-grain사이를 침투하면서 큰 Periclase가 분해되고 있는 사진이다. 이러한 현상은 원래 MgO-C 내화물에 있던 fused poly crystal periclase의 grain boundary내부로 슬래그가 침투하면서 발생하는 것으로 판단된다. 이러한 grain-boundaries는 original large periclase에 있던 grain-boundary로 초기 내화물의 BSE image 분석에서 intergranular impurity가 있는 것을 볼 수 있었다. 이러한 불순물은 EDS 분석 결과 대부분 CaO와 SiO_2 성분으로 되어 있는데, $CaO/SiO_2 = 1$에 가까워서 녹는 점이 1600 ℃ 보다 낮았을 것이다. 이렇게 형성된 액상이 poly-crystal인 periclase를 분해시키고 grain-boundaries가 채널 역할을 하여 액상 슬래그가 쉽게 침투할 수 있게 되고 결국 MgO particle들이 붕괴된 것으로 볼 수 있다. 본 침식 실험에서는 모두 분리되어 슬래그로 들어가지는 않았지만 장시간 반응이 일어나면 슬래그가 침투가 지속적으로 이루어져 취약부분이 될 수

있다. 그림 4.19의 3과 4영역에서 보이는 것 처럼 MgO dense layer가 붕괴되지 않은 부분의 공통점은 grain boundary가 없고 MgO dense layer의 두께가 나름 균일한 곳이다. 많은 선행연구에서 간접산화로 새로운 MgO가 생성되고 hot face에 증착하면 porosity를 줄이고 densification하는 역할을 한다고 언급했다. [7-10] 본 연구에서의 MgO dense layer는 protective solid layer로써 grain boundary나 크랙이 없는 상태이므로 고 MnO 슬래그와 MgO-C이 직접 반응하는 것을 막아주는 역할을 할 수 있는 것이다. 이미 고 MnO 슬래그는 MgO가 포화된 상태이므로 추가적으로 MgO layer가 슬래그로 용해되지 않아서 화학적으로 안정하다. Sunayama et al. [14]은 MgO-C 내화물 표면에 MgO dense layer를 만들어준 후 일반 MgO-C 내화물과 FeO slag에서 담궈서 반응시켰고, 슬래그에서 Pick up되는 MgO 비교하며 침식속도를 비교하였다. 이 연구에서는 extrinsic oxidation으로 형성되는 CO가스가 내화물 표면에 노출된 MgO grain을 떨어트리는 mass transfer 역할을 하여 침식을 가속화 할 수 있는데 MgO-C 내화물 표면에 MgO dense layer가 있음으로서 mass transfer를 줄이는 역할을 하여 침식속도를 줄이는 역할을 할 수 있다고 보고하였다. Liu et al. [15]는 sessile drop 실험을 통해 Dense MgO와 MgO-C 내화물을 비교하였는데, Dense MgO의 경우 표면에 C이 없으므로 슬래그의 젖음성이 높지만 전체 슬래그의 부피변화를 계산했을때 Dense MgO와 MgO-C 내화물에서 시간이 증가함게 따라 변화가 적은 것을 관찰했다. 또한 슬래그와 카본의 Extrinsic oxidation으로 MgO-C내화물에 채널이 형성된

다면, porosity가 Dense MgO보다 높기 때문에 슬래그 침투가 더 잘 일어날 수 있는 분위기가 된다고 보고하였다.

MgO-C 내화물과 MnO가 포함된 슬래그가 반응할 경우 일어나는 또다른 현상은 MgO표면에 (Mn, Mn)O monoxide solid solution이 형성되는 것 이다. MgO와 MnO의 crystal structure가 rock-salt structure로 같기 때문에 일어날 수 있는 반응으로 Mg^{2+}와 Mn^{2+} 이온들의 치환 반응이 일어나는 반응이다. [16, 18, 20, 33]

$$Mn^{2+}_{(slag)} + Mg^{2+}_{(periclase)} = Mn^{2+}_{(periclase)} + Mg^{2+}_{(slag)} \qquad (4.4)$$

상태도를 보면 MgO와 MnO는1600 ℃에서는 완전 전율 고용체가 된다. (그림 4.20 참고) 선행연구에 의하면 고망간 슬래그와 MgO-C 내화물이 반응할 때 MnO가 내화물의 C과의 반응 속도가 빠르고, MgO가 불포화된 슬래그라면 MgO 가 용손되는 속도가 빠르기 때문에 monoxide solid solution을 보지 못한 경우도 있었지만, [16, 18] 본 실험에서는 내화물을 담그기 전에 MgO가 포화되어 있고 내화물의 카본이 슬래그와 직접반응할 수 없는 경우였기 때문에 MgO dense layer의 표면에서 (Mn, Mg)O monoxide solid solution의 형성을 관찰할 수 있었다. 그림 4.21에서 보듯이 MnO가 얼만큼 MgO dense layer에 확산되어 들어갔는지 확인하기 위해서 내화물의 MgO와 슬래그의 계면에서 부터 MgO 방향으로 15 ㎛의 일정한 간격으로 EDS point analysis 를 수행했으며 결과는 표 4.8에 정리하였고 그림 4.22에 도시하였다. MgO dense layer와 슬래그의 계면부터 내화물 쪽으로 갈수록 MnO가 확산되어 있는 것을 볼 수 있으며 계면에는 최대 34wt.%가 치환된 것을 볼 수

있다. 그림 4.23의 FactSage를 이용한 계산에서도 이는 확인해 볼 수 있다. 1600 ℃에서 Monoxide solid solution의 activity가 1이될 때부터 (Mg, Mn)O solid solution이 생성될 수 있는데 그때의 solution의 equilibrium composition은 67 wt.% MgO, 31.3 wt.% MnO, 1.2 wt.% CaO, 0.3 wt.% Al_2O_3이다. EDS 분석 데이터의 오차를 고려했을 때 FactSage 계산 값과 거의 일치하는 것을 확인해 볼 수 있었다. 그림 4.19의 4번 영역에 보이는 MgO dense layer 안쪽의 내화물 쪽에 있는 슬래그 상은 (dendrite모양) EDS 분석 결과 MnO가 검출되지 않은 점으로 보아 슬래그가 침투한 곳이 아닌 pre-oxidation의 결과로 MgO dense layer를 만들었을 때 MgO 주변에 모인 불순물 액상으로 보인다. 그림 4.24는 실험 후 MgO 도가니 내에 남아있는 슬래그의 SEM BSE 이미지이다.

Yamaguchi [2]는 MgO Dense layer로 FeO가 확산되면, MgO dense layer 뒤에서 간접산화로 생성된 Mg 가스에게 산소를 공급하는 역할을 하여 MgO와 Fe metal이 생성되어 MgO dense layer를 유지, 성장시키는데 긍정적인 효과가 있다고 보고하였다.

$$FeO_{(slag)} + Mg_{(gas)} \rightarrow Fe_{(liquid)} + MgO_{(solid)} \qquad (4.5)$$

하지만 본 연구에서 저급산화물인 MnO가 포함된 슬래그로 실험했을 때, MgO-C/MgO dense layer 계면에 Mn metal droplet이 형성되거나 dense layer가 성장하는 모습을 보지 못했다. 이는 Wang et al. [20]이 보고했듯이 cation radius가 $Fe^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+}$ 이기 때문에 monoxide solid solution을 형성할때 Mn^{2+} 이 MgO dense layer로 치환

되는 속도가 Fe^{2+} 보다 느리고 본 실험이 10분으로 짧기 때문에 형성되지 못했을 것으로 판단된다.

MgO dense layer 자체는 slag와 반응에서 protective의 기능을 어느 정도 할 수 있지만 추가로 고려해 봐야 할 부분은 MgO dense layer 뒤쪽의 내화물의 상태이다. MgO dense layer가 있음으로써 산소가 더이상 들어가지 못하므로 직접산화에 대한 영향은 더 이상 없지만, 그림 4.18에서 보이는 것과 같이 MgO dense layer 뒤로 간접산화에 의해서 생긴 비어 있는 부분이 있다. 이러한 부분은 구조적인 관점에서 불안정한 요소이다.

Sample C의 경우 슬래그와 한번 반응했을 때, MgO dense layer가 protective layer로써 슬래그와 내화물이 직접반응하는 것을 막아주는 역할을 하는 것으로 보여진다. MgO가 포화된 슬래그와 반응에서 심하게 용손되지 않고 표면에 (Mn, Mg)O monoxide solid solution이 형성되었고, 슬래그의 MgO 함량이 dipping 후에 5.6 wt.%에서 8.7 wt.%로 조금 증가하는 것을 확인하였다. Sample A, B와 비교해서 Sample C의 내화물이 고 MnO 슬래그에 용손이 가장 적은 것은 특이할만한 사항이다.

4.3.4. Refractory samples after dipping test (Double dipping)

Sample D는 Sample A와 같은 상태의 내화물이지만 Double dipping 실험으로 새로운 슬래그에 두번 반응한 샘플이다. 두번째 새로운

슬래그와 반응할 때도 extrinsic oxidation으로 CO 가스가 생성되고 slag forming에 의해서 슬래그가 내화물을 타고 올라왔다. 똑같이 Mo rod로 저어주고 내화물을 조금씩 움직이면서 내화물 위쪽으로 slag crust가 생기지 않도록 해주었지만, 그림 4.6을 보면 sample A보다 더 많은 슬래그가 내화물에 붙어있는 것을 볼 수 있다. 그림 4.25은 dipping 순서에 따라 내화물의 변화 모습을 보여주는 실제 샘플의 사진이다. 그림 4.26은 double dipping 실험 후 내화물의 단면 SEM BSE image이며 파란색 테두리는 원래 초기 내화물 샘플의 면적 (1 x 1 cm^2) 을 나타내어 내화물이 얼마나 용손 되었는지 비교해 볼 수 있다. 앞서 single dipping 테스트 결과보다 훨씬 많은 내화물이 용손된 것을 볼 수 있다. 표면의 슬래그에서도 bubble들이 만들어져 있는 것을 관찰할 수 있다. 표 4.7의 슬래그 조성 변화를 보면 슬래그 중 MgO 함량이 첫 번째 dipping 후 6.4 wt.% → 11.8 wt.%, 두 번째 dipping 후 7.5 wt.% →13.7 wt.%로 늘어난 것으로 보아 dipping test 중 내화물에서 MgO grain들이 계속 떨어져 나온 것으로 볼 수 있다. 그림 4.27 내화물 표면 BSE 이미지를 봤을 때 전반적으로 Sample A 때 보다 더 큰 Metal droplet 들이 형성된 모습이 보여지며, 매트릭스인 C이 소모되는 만큼 더 많은 채널이 형성되어 슬래그가 침투되고 periclase가 노출되어 있는 모습을 하고 있다. 그림 4.28에 MgO 도가니 내에 남아있는 슬래그에서도 Metal droplet을 관찰할 수 있었다. 또한 슬래그 내부에 많은 quenched MgO dendrite가 생긴 것을 볼 수 있다.

Sample E는 Pre-oxidation을 해서 표면에 MgO dense layer를 만들어 준 내화물 샘플을 새로운 슬래그에 두 번 침식하였다. 첫 번째 슬래그와 반응할 때는 Sample C와 비슷한 상황처럼 MgO dense layer 가 MgO-C 내화물과 고 MnO 슬래그의 직접적인 반응을 막아주어서 CO 가스가 발생하지 않아 slag foaming이 일어나지 않았었지만, 두 번째 새로운 슬래그와 반응할 때 7분부터 slag foaming이 조금씩 일어나기 시작했다. 그림 4.29에는 실제 내화물 샘플의 변화 모습을 보여주고 있다. 첫 번째 반응이 끝난 후에는 내화물 표면에 slag가 glazed된 것처럼 보이지만 두 번째 반응이 끝나고 나서는 표면에 pore들이 많이 형성된 것을 볼 수 있다. 그림 4.30는 SEM BSE image를 보여주며 남색 테두리는 초기 내화물의 면적을 표시한 것으로써 실험 후 상대적으로 얼마나 용손 되었는지 볼 수 있다. 상대적으로 single dipping한 sample C에 비해서 MgO dense layer가 유지되고 있는 모습을 확인할 수 있다. 그러나 layer의 두께는 많이 얇아진 것으로 확인 된다.

표 4.7 슬래그 조성 XRF 분석 결과에서 MgO 조성 변화를 참고하면, 첫 번째 dipping 후 7.2 wt.% → 11.1 wt.%, 두 번째 dipping 후 7.1 wt.% → 11.6 wt.% 로 증가한 것을 볼 수 있다. 즉, 앞서 sample C에서 single dipping 한 경우에 비해서 sample E의 첫 번째 dipping 실험에서 슬래그 중의 MgO 양이 상대적으로 많이 증가하였는데 이는 내화물의 불균일한 특징 때문에 발생하는 것으로 보인다. MgO dense layer의 구조를 고려했을 때, 초기에 MgO dense layer에 original large periclase (poly crystal particle) 들이 포함이 되어

있었다면 이러한 MgO particle은 슬래그 침투로 인해 grain들이 분리되면서 slag로 떨어져 나가면서 슬래그 중 MgO 양을 증가시킬 수 있다. 첫 번째 dipping 슬래그에서 MgO 조성은 7.2 wt.%로 포화 용해도에 다다라서 MgO 가 용해되는 driving force는 약한 상태였다는 것을 고려하면, MgO dense layer를 구성하고 있는 poly crystal periclase의 grain-boundaries로 슬래그가 침투하면서 MgO dense layer의 구조를 붕괴시킨 것으로 보여진다. 이런 상황이라면 물리적으로 MgO dense layer가 분해되어 슬래그 내에 MgO particle들이 증가하고 조성이 증가할 수밖에 없는 상황이 된다. 또한 MgO dense layer의 배면에는 간접산화에 의해서 공극이 생긴 부분이 있는데 침식 실험 시에 슬래그가 한번 내부로 들어오게 되면 빈 공간을 따라 계속 침투할 수 있는 상황이 될 수 있다. 그래서 슬래그와 C이 다시 반응할 수 있는 기회가 생겨 extrinsic oxidation이 진행되고 Mn droplet과 CO 가스가 발생하면서 MgO dense layer의 일부를 파괴시키게 되면서 표면에서 떨어져 나와서 슬래그로 들어가게 될 수도 있으리라 생각된다. 그림 4.30 BSE 이미지에서 큰 Metal particle들이 생성된 곳을 보면 MgO dense layer의 일부분이 사라진 것처럼 보여진다. 또한 어느 정도 MgO dense layer가 유지되어 있는 오른쪽 부분과 연속적인 layer가 끊어지고 large periclase grain만 남아있는 왼쪽을 비교해 봤을 때 왼쪽의 내화물이 더 많이 감소되어 있는 모습도 보여진다. 따라서 MgO dense layer가 영구적인 protective layer가 아니라는 것을 알 수 있다. 하지만 Sample B처럼 다공성 구조인 경우 slag와 반응했

을 때 형체를 알아볼 수 없을 정도로 내화물이 손상되는 경우와 비교했을 때는 MgO dense layer가 표면에 있는 것이 더 오래 버틸 수 있는 것으로 보여진다. 그러나 표면에 MgO dense layer가 있더라도 Extrinsic oxidation은 피할 수 없기에 Sample A, D, E의 부피 변화를 계산하여 용손되는 정도를 비교하려고 한다. 그림 4.31에서 상대적인 부피 변화를 비교하였다. 본 부피 계산에서는 초기 내화물 면적을 1 cm x 1 cm로 가정한 후 그림 4.11, 4.26, 4.30의 침식 실험 후 내화물의 면적을 Image J 프로그램으로 구한 후 이를 정사각형으로 가정하여 부피로 환산하였다. 그림 4.31에서 보듯이 sample E의 경우가 sample D보다 내화물의 용손이 상대적으로 적은 것을 확인할 수 있다.

4.4. Summary

고 MnO 슬래그와 반응으로 일어나는 내화물의 내침식성을 비교 연구하기 위해서 표면 조건이 다른 세 가지 내화물(상업용 고카본 내화물, 표면이 다공성인 고카본 내화물, 표면에 MgO dense layer가 있는 고카본 내화물)을 사용하여 1600 ℃에서 10분간 single dipping 및 double dipping 실험을 수행하였다. 이를 통하여 MgO dense layer가 protective layer로써 역할을 할 수 있는지의 여부를 관찰하고자 하였다.

상업용 고카본 내화물(MgO-14wt.%C)인 sample A, D는 카본이 내화물 표면에 있음으로써 비젖음성으로 어느정도 슬래그가 내화물 내부로 침투하는 것을 막아주는 기능이 있다. 하지만 표면에

서부터 활발한 Extrinsic oxidation으로 인해 내화물의 카본과 슬래그의 MnO가 소모되어 내화물의 매트릭스에 슬래그가 침투할 수 있는 open channel이 형성되고 내화물과 슬래그의 계면에 Mn-C계 metal droplet이 생성되는 것을 확인하였다. 또한 슬래그가 매트릭스에 침투하면서 periclase grain들이 슬래그로 쉽게 떨어져 나가는 현상들을 볼 수 있는데, 이는 고카본 MgO-C 내화물은 고 MnO 슬래그와의 반응을 통해 corrosion과 erosion이 동시에 일어날 수 있음을 확인하였다. Single dipping 대비 double dipping 실험 후 내화물의 %volume change가 증가하는 것을 볼 수 있었는데, 이는 MgO-C 내화물이 고 MnO 슬래그와 반응에서 지속적으로 용손될 수 있음을 의미한다. 따라서 고 MnO 슬래그가 생성되는 공정에서 MgO-C 내화물이 사용된다면 본연의 카본의 기능을 다하지 못하고 내화물의 용손이 계속적으로 일어나 내침식성에 호의적이지 않을 것으로 판단된다.

직접산화의 영향으로 표면을 다공성 구조로 만들어준 고카본 내화물은 single dipping 실험 후 완전히 분해되어 가장 취약한 내침식성을 가지고 있음을 확인하였다. Periclase grain와 flakes들이 약한 network를 구성하고 있고 액상 슬래그가 porous media로 쉽게 빨려 들어가며 다공성의 구조가 쉽게 분해되는데 이러한 구조는 실제 공정에서 고 MnO 슬래그뿐만 아니라 모든 슬래그와 반응할 때 쉽게 wear가 일어날수 있음을 알 수 있다.

간접산화의 영향으로 표면에 MgO dense layer를 만들어준 고카본

내화물은 single dipping 실험 후 MgO dense layer의 형태가 잘 유지되어 어느 정도 protective layer로서 역할을 하는 것으로 확인했다. 즉 MgO가 포화된 고 MnO 슬래그와 반응하여 화학적으로 더 안정했을 것으로 판단된다. 하지만 MgO dense layer를 구성하고 있는 내화물의 구조를 보면 일부 poly crystal periclase의 grain-boundary로 액상 슬래그가 침투하여 부분적으로 붕괴되기 시작하는 모습을 볼 수 있다. Double dipping 실험 후에는 내화물의 표면에 Metal droplet이 형성되며 MgO dense layer의 일부가 떨어져 나간 것을 볼 수 있었다. 이러한 현상을 통해서 고 MnO 슬래그에 MgO가 포화되어 화학적으로 안정할지라도 MgO dense layer를 구성하는 original poly crystal periclase로 인해서 손상이 발생하는 것으로 판단된다.

%Volume change를 통해 용손되는 정도를 비교하면 표면에 MgO dense layer가 있는 고카본 내화물을 double dipping (sample E) 한 것이 고카본 내화물을 single(sample A), double(sample D) dipping 한 것보다 작다는 것을 확인하였고 이는 MgO dense layer가 슬래그에 의한 내화물의 용손을 효과적으로 줄일 수 있다는 것을 의미한다.

결과적으로 본 연구를 통해서는 MgO-C 내화물의 표면에 형성시킨 MgO dense layer가 슬래그의 침투를 막아주는 protective layer의 역할을 할 수 있지만 물리적으로 MgO dense layer를 구성하는 original periclase의 상태에 따라서 내화물이 지속적으로 손상이 될

수 있음을 확인하였다. 따라서 MgO dense layer가 영구적인 역할을 할 수는 없지만, MgO가 포화되어있는 고 MnO 슬래그와 반응할 경우 original MgO-C 내화물을 사용하는 것보다 용손의 정도가 작아 내화물의 수명을 늘릴 수 있는 방안으로서의 가능성을 확인하였다.

Table 4. 1. Composition of as-received High C refractory.

MgO	Fixed Carbon	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	Total (wt%)	Porosity (%)
75.78	15.13	5.62	0.76	1.52	0.54	0.15	99.5	3.00

Table 4. 2. Pre-oxidation conditions for high C refractory used in the present study.

Temperature (℃)	Time (hr)	Atmosphere	Remark
1200	3	Air (50ml/min)	Direct oxidation
1600	3	Air (50ml/min)	Indirect oxidation

Table 4. 3. Composition of target slag.

MnO	MgO	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Total (wt.%)	T_m (℃)
15	-	43.2	10.8	31	100	1297.17

Table 4. 4. Composition of pre-melted slag analyzed by XRF.

	MnO	MgO	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Total (wt.%)
Target			43.2	10.8	31	85.0
Analysis			43.8	9.8	31.4	85.0

Table 4. 5. Refractory dipping test.

Temperature (℃)	Time (min)	Atmosphere
1600	10	$Ar+5H_2$ (50ml/min)

Table 4. 6. Sample names used for the present study.

Name	# of dipping	Refractory
A	1	Original MgO-14 wt.%C refractory
B	1	Porous structure MgO-C (1200℃-3hr)
C	1	MgO dense layered MgO-C (1600℃-3hr)
D	2	Porous structure MgO-C (1200℃-3hr)
E	2	MgO dense layered MgO-C (1600℃-3hr)

Table 4. 7. Composition of before and after dipping test.

Before dipping	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MnO	Total (wt.%)
target	43.2	10.8	31		15	100.0
Sample A	40.7	9.1	29.2	7.0	14.0	100.0
Sample B	40.8	9.1	30	6.8	13.2	100.0
Sample C	43.1	9.0	27.3	5.6	15.1	100.0
Sample D (1)	41.3	8.8	29.7	6.4	13.7	100.0
Sample D (2)	41.8	8.5	28.5	7.5	13.7	100.0
Sample E (1)	40.6	8.7	29.3	7.2	13.9	100.0
Sample E (2)	40.6	9.1	29.5	7.1	13.7	100.0

After dipping	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	MnO	Total (wt.%)
target	43.2	10.8	31		15	100.0
Sample A	38.4	8.6	28	12.5	12.6	100.0
Sample B	37.2	8.3	26.4	15.7	12.5	100.0
Sample C	40.4	8.6	27.6	8.7	14.6	100.0
Sample D (1)	38.7	8.5	28.4	11.8	12.5	100.0
Sample D (2)	38	8.6	27.6	13.7	12.2	100.0
Sample E (1)	39.4	8.7	27.7	11.1	13.1	100.0
Sample E (2)	39	8.3	28.2	11.6	13.9	100.0

Table 4. 8. EDS point analysis of MgO dense layer to confirm the MnO diffusion to MgO layer.

Area	point	MgO	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MnO	Total (wt.%)
Dense layer	1	95.2	0.0	3.0	0.0	1.8	100
Dense layer	2	98.1	0.0	0.0	0.0	1.9	100
Dense layer	3	98.4	0.0	0.0	0.0	1.6	100
Dense layer	4	96.8	0.0	0.0	0.0	3.2	100
Dense layer	5	93.9	0.0	0.0	0.0	6.1	100
Dense layer	6	86.1	0.0	0.0	0.0	13.9	100
Dense layer	7	77.8	0.0	0.0	0.0	22.2	100
Dense layer /slag	8	66.0	0.0	0.0	0.0	34.0	100
slag	9	1.9	33.4	8.9	45.4	10.3	100
slag	10	20.3	14.9	4.0	17.9	42.9	100

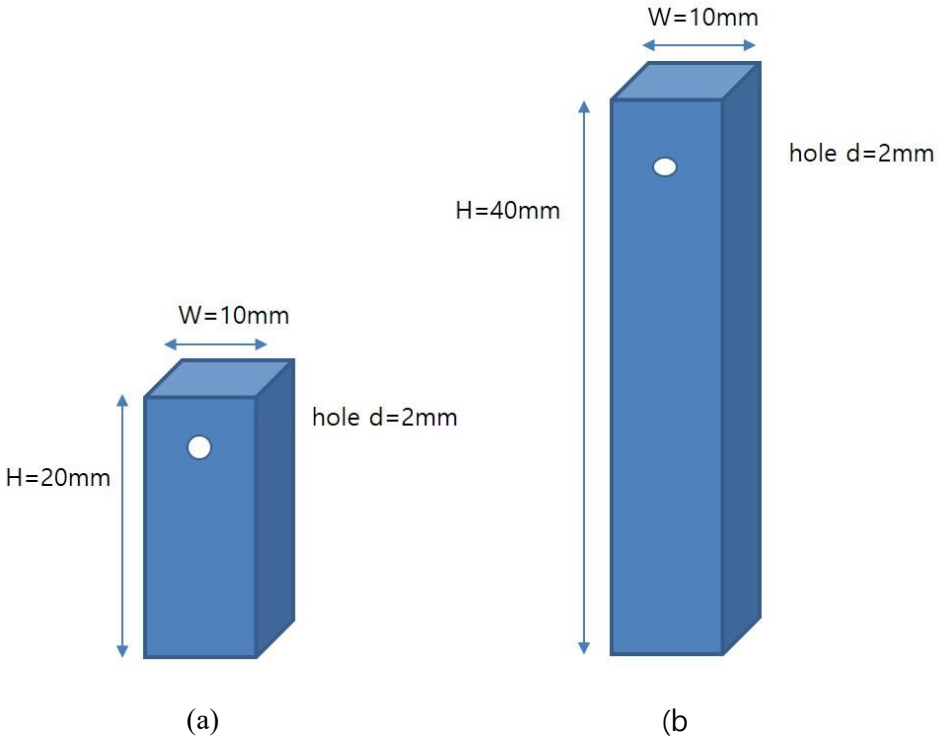


Figure 4. 1. Schematic diagram of the refractory samples prepared for the present experiments: (a) sample for the microstructure analysis prior to dipping tests, and (b) sample for the dipping test.

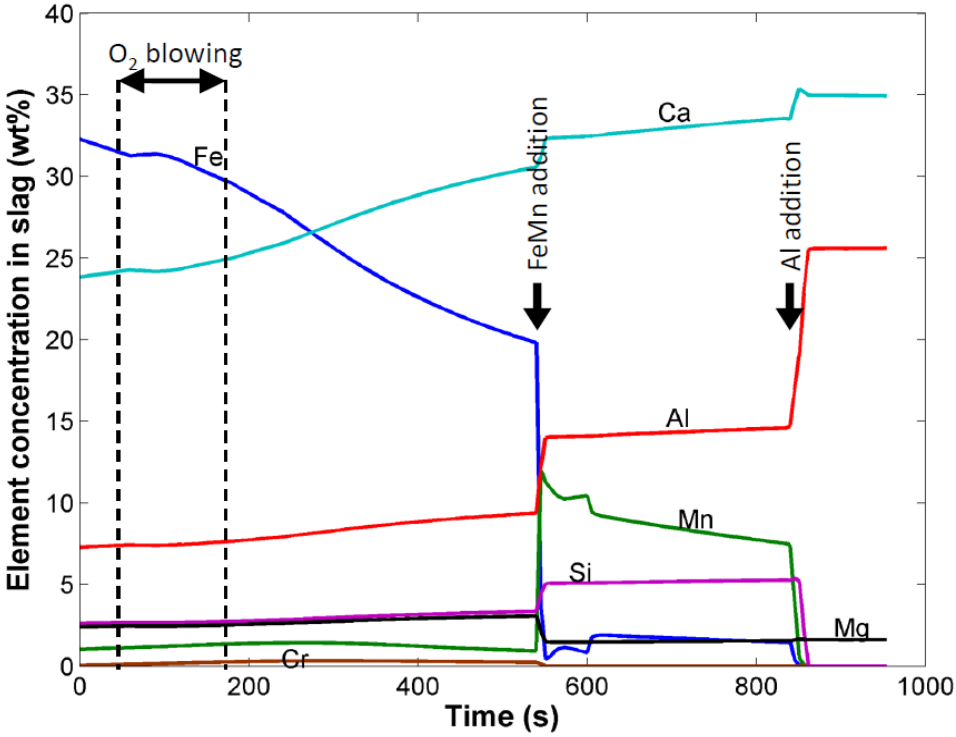


Figure 4. 2. Evolution of calculated RH slag composition during the RH degassing treatment in the production of 2wt% Mn steel: see the details in the reference by Van Ende et al. [1]

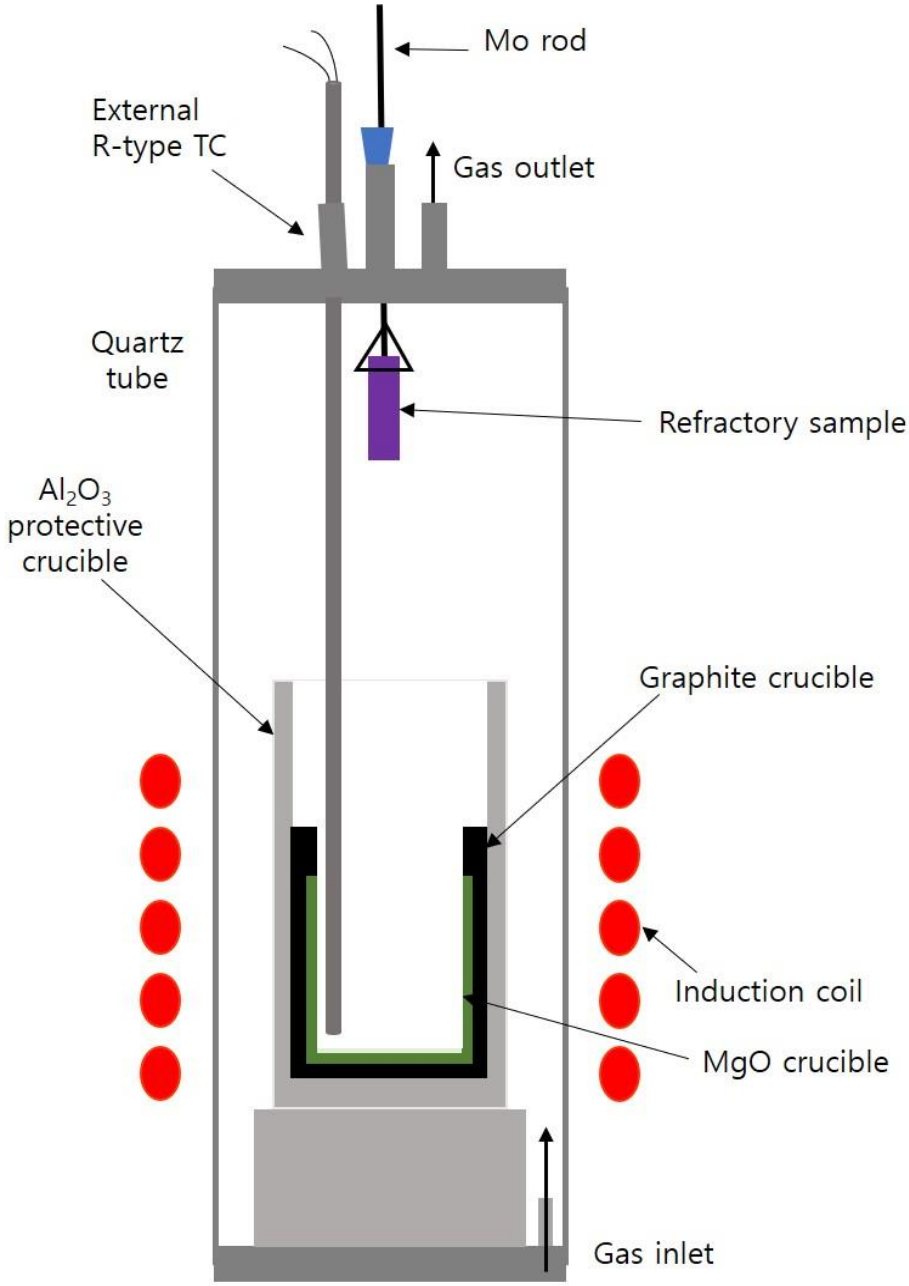
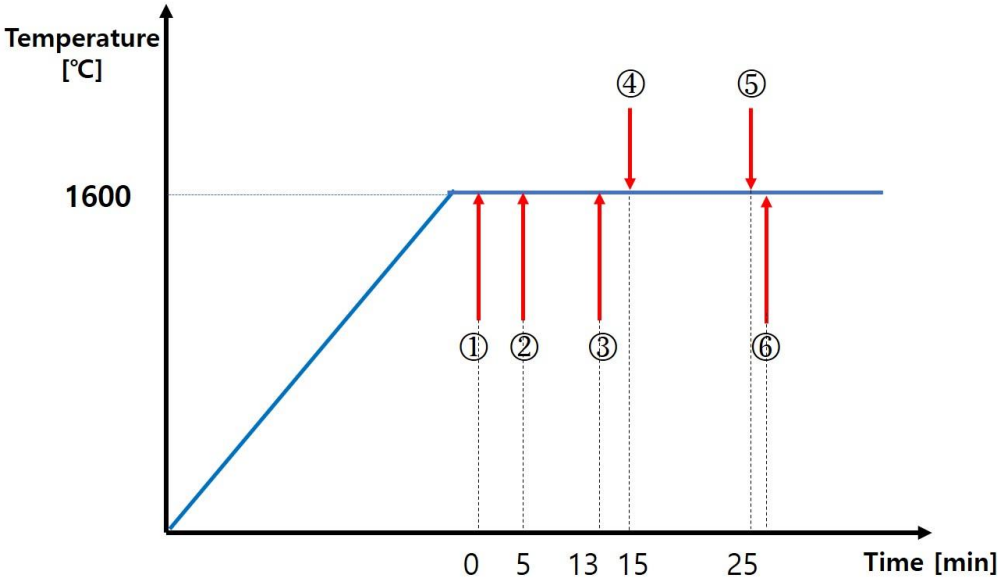


Figure 4. 3. Schematic of induction furnace used in the present dipping test.



① At 1600℃, adding pre-melted slag using a quartz tube.
② After 5min, Lowering the refractory sample and pre-heating just above the crucible for 10min.
③ After 13 min, Sampling the molten slag using a steel rod.
④ Dipping the refractory sample to molten slag.
⑤ After 10min reaction, lifting up the refractory sample to cold zone.
⑥ Sampling the final slag using a steel rod.

Figure 4. 4. Procedure of refractory dipping test.

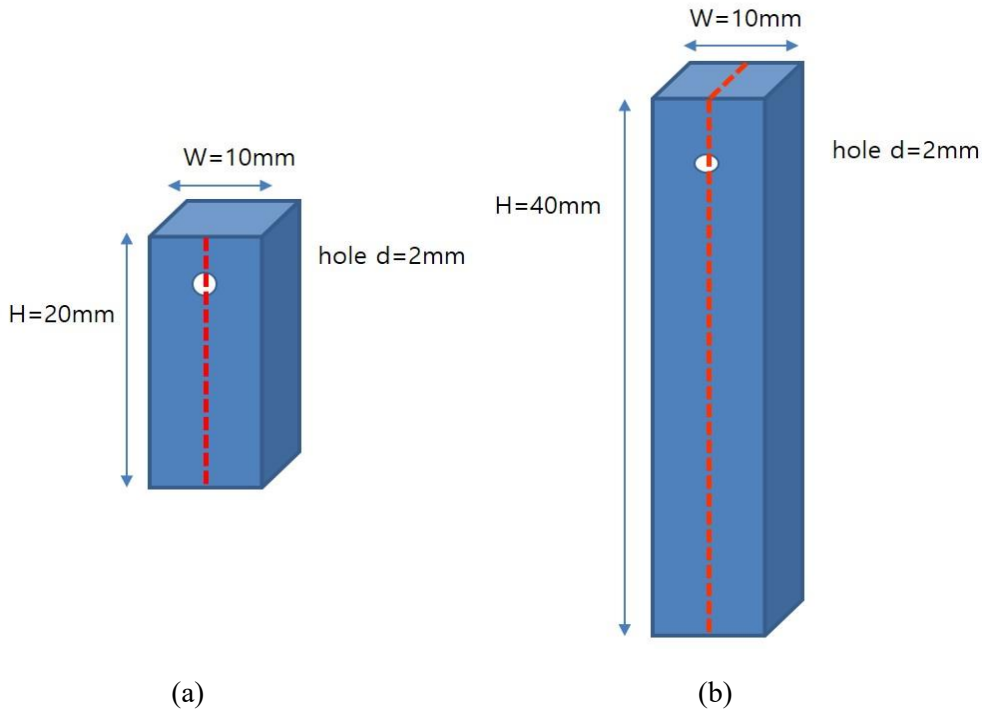


Figure 4. 5. Position for the refractory microstructure analysis: (a) sample prior to dipping test, and (b) sample after dipping test.

	Sample A	Sample B	Sample C
Before			
After (single dipping)			

Figure 4. 6. Refractory sample images prior to and after dipping test.

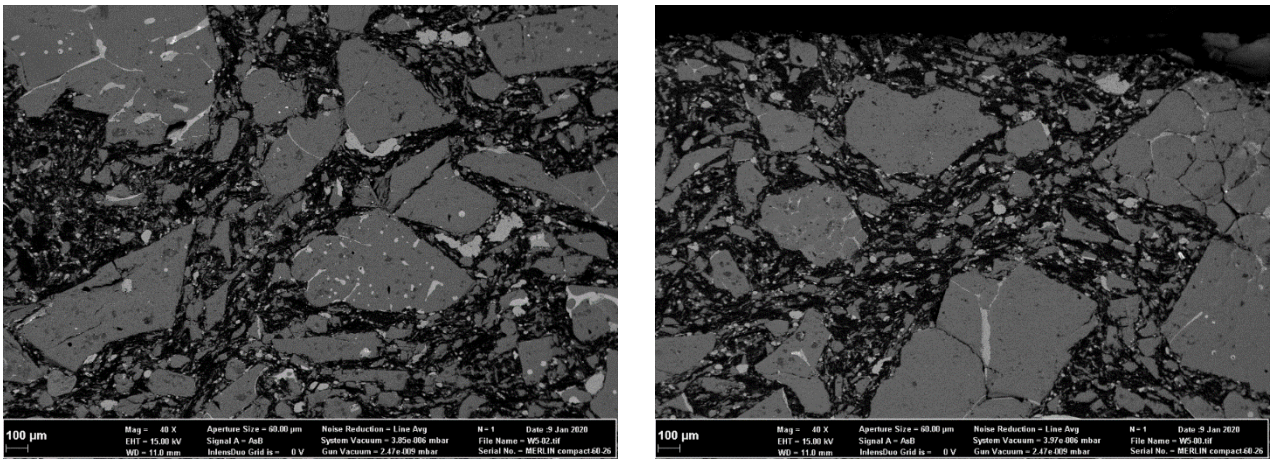


Figure 4. 7. Sample A: SEM BSE image of original MgO-14wt.%C refractory.

(a)

(b)

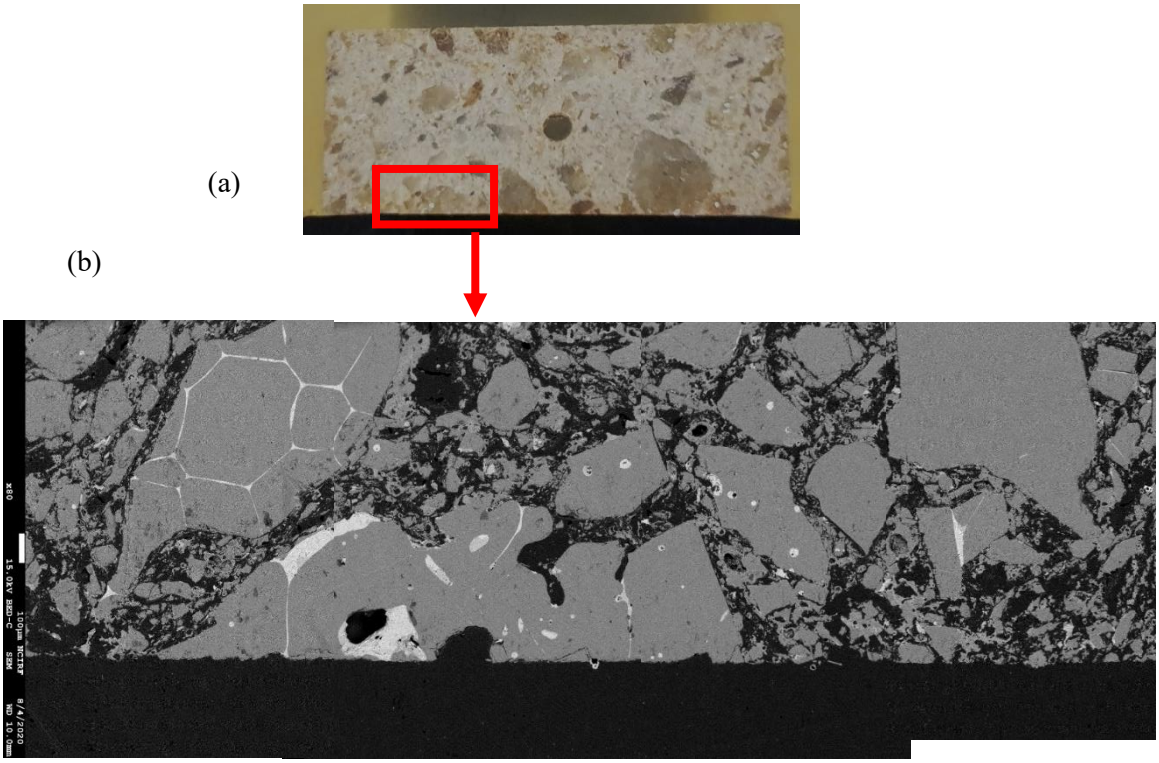


Figure 4. 8. Sample B: MgO-14wt.%C refractory after 3hrs oxidation at 1200 °C (a) Photo image and (b) SEM BSE image of the refractory internal structure.

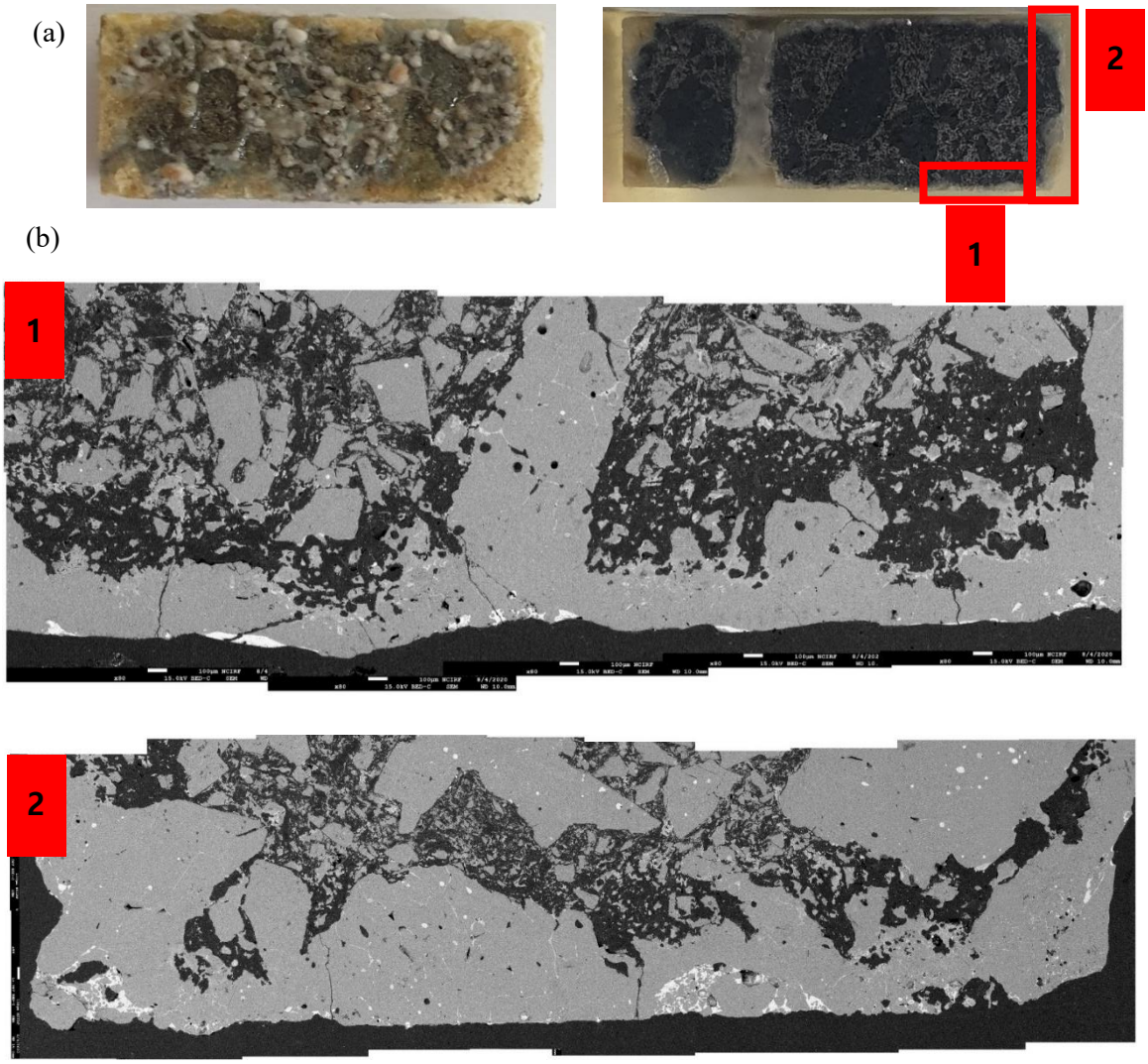


Figure 4. 9. Sample C: MgO-14wt.%C refractory after 3hrs oxidation at 1600 °C. (a) Photo image and (b) SEM BSE image of refractory internal structure.

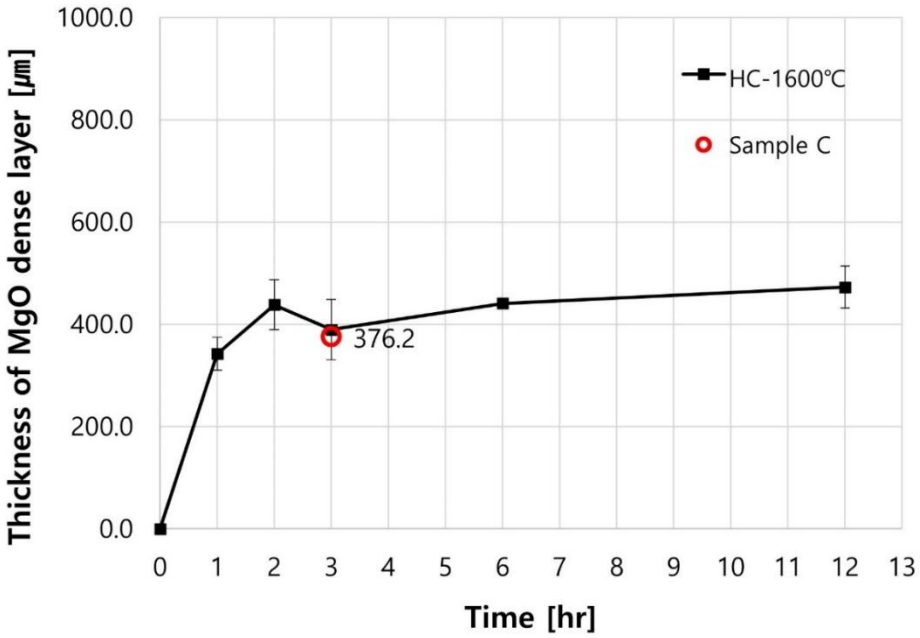


Figure 4. 10. Thickness of MgO dense layer formed on the structure of sample C.

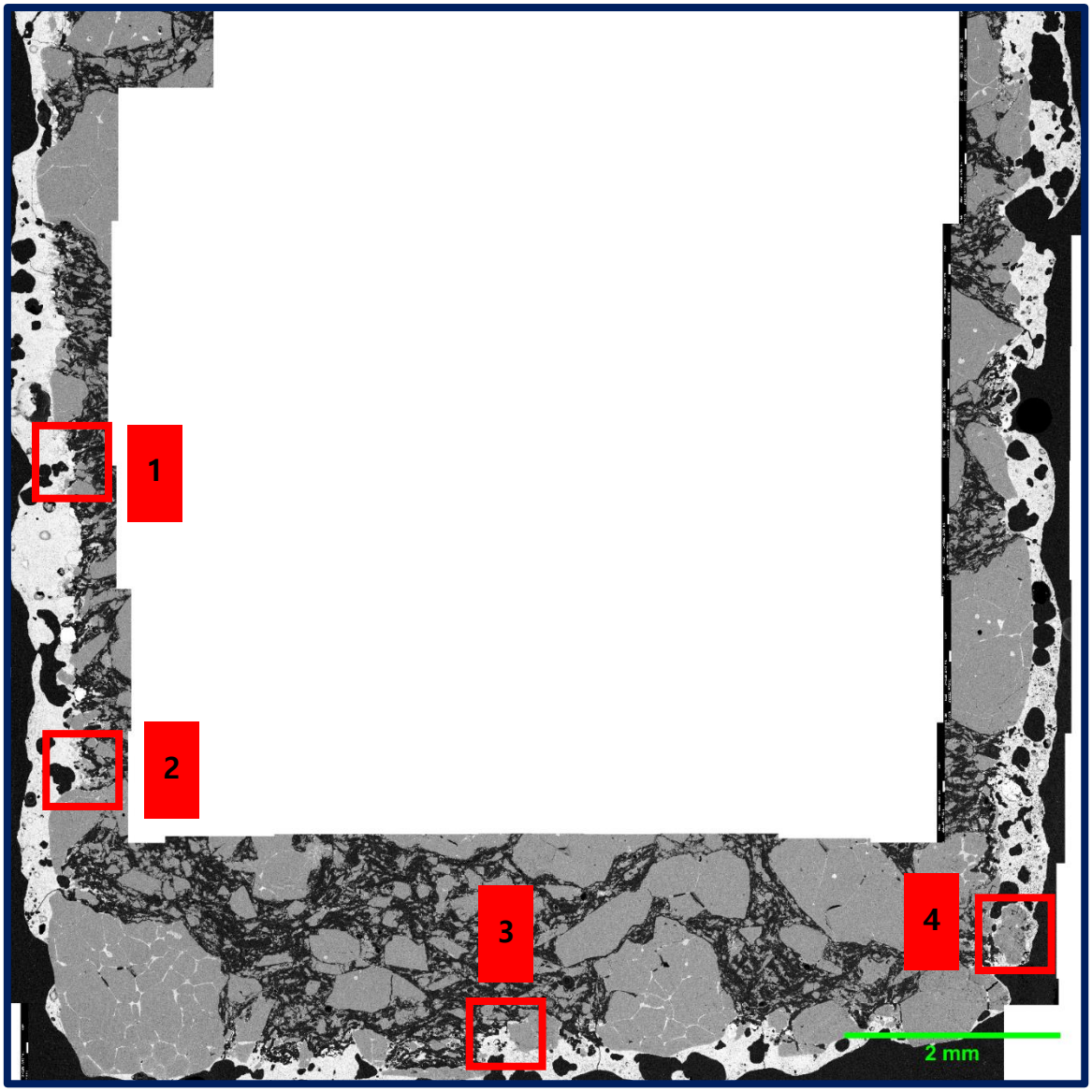


Figure 4. 11. Cross sectional view (SEM BSE image) of sample A after single dipping test.

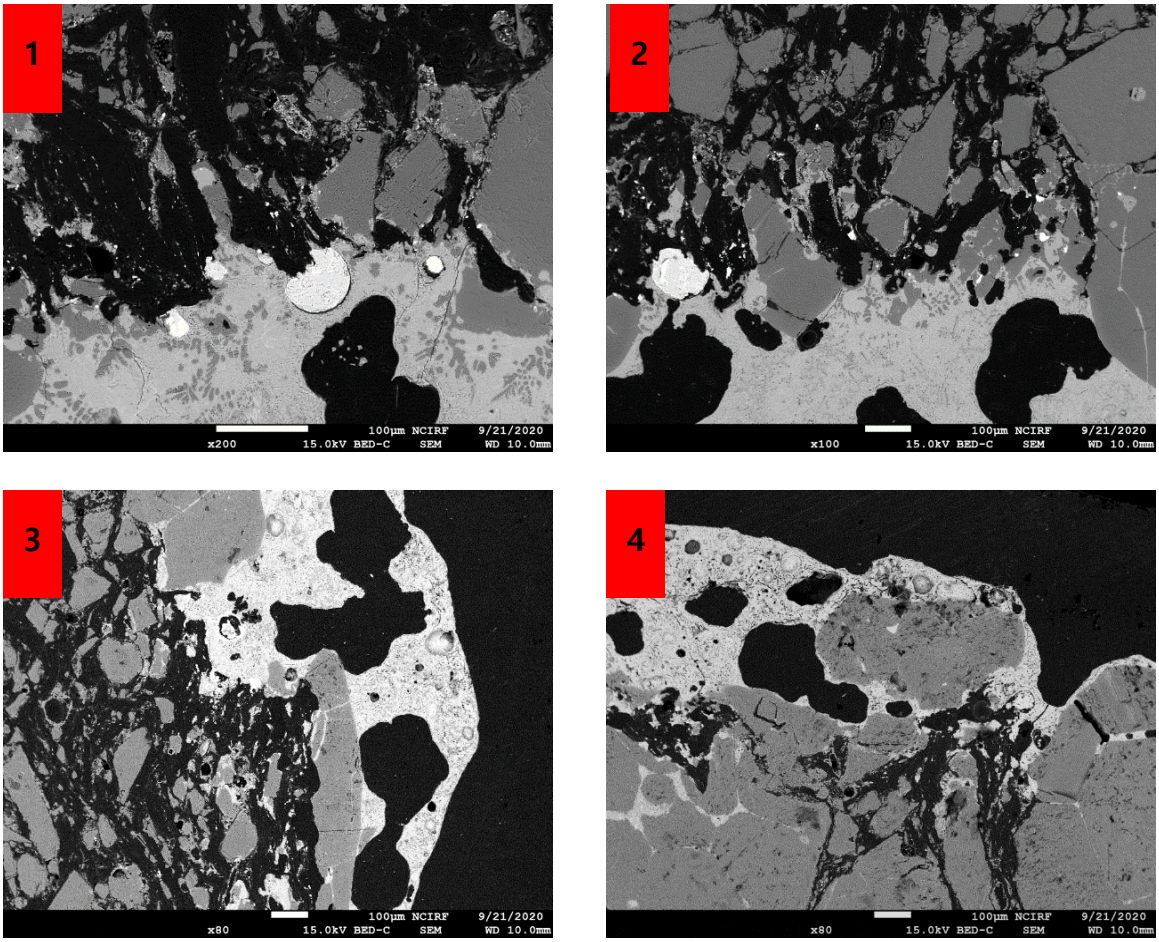


Figure 4. 12. Enlarged view (SEM BSE image) of sample A after single dipping test: the locations of 1 to 4 region are indicated in Fig 4.11.

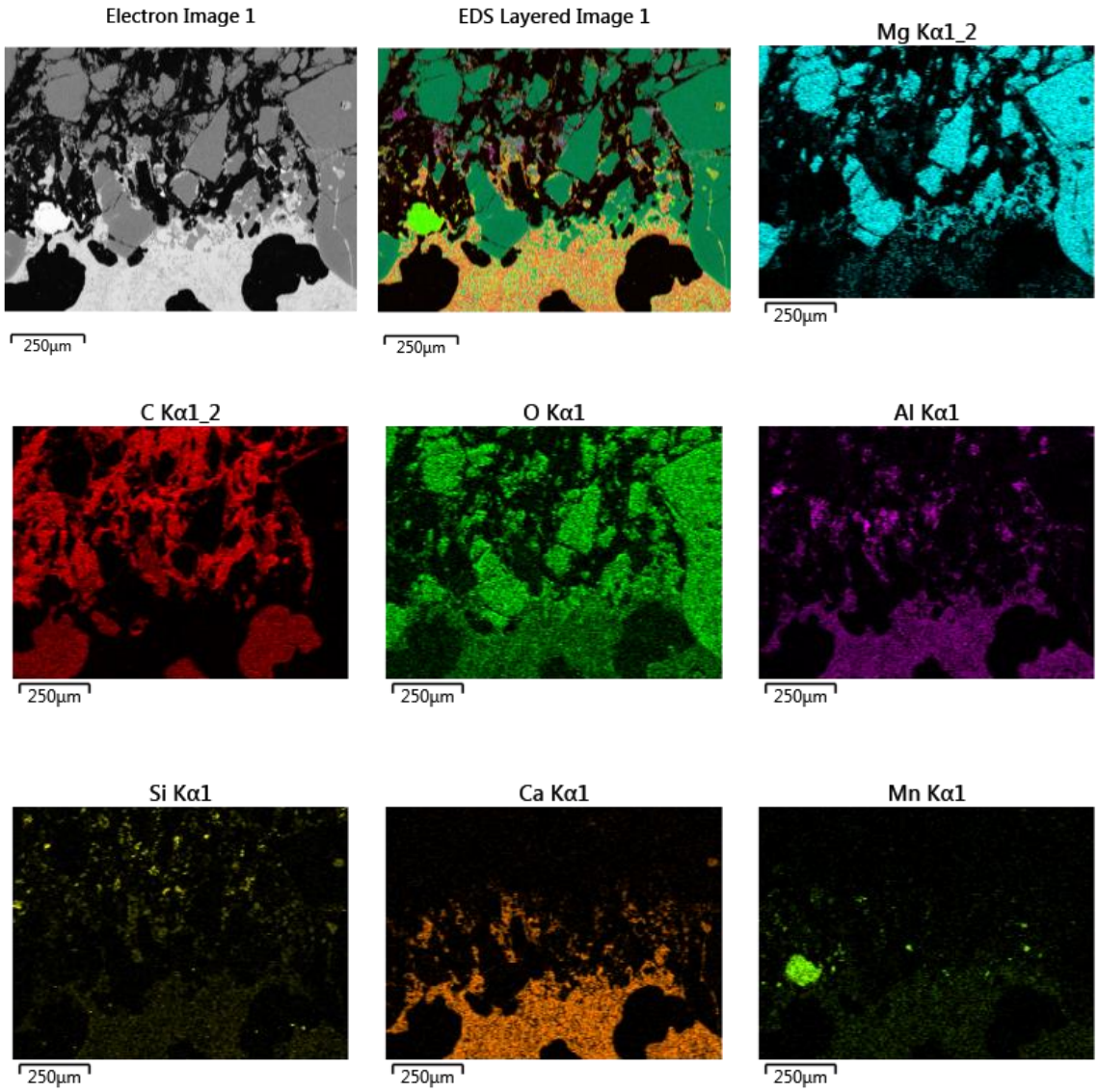


Figure 4. 13. EDS element mapping result of region 2 of sample A after single dipping test (see region2 in Fig 4.12)

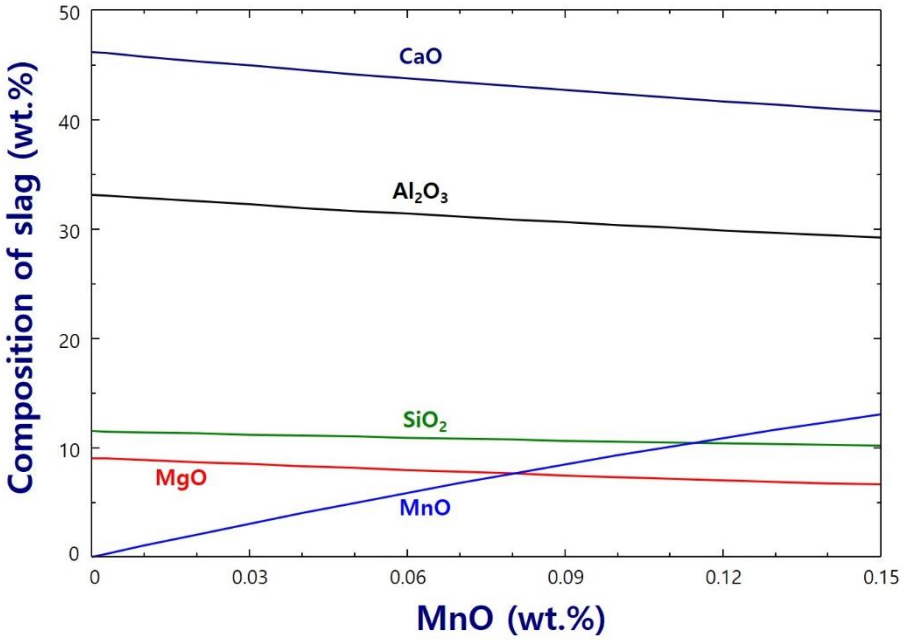


Figure 4. 14. Change of maximum MgO solubility in slag: depending on the MnO content in the slag of 43.2 CaO - 10.8 SiO_2 - 31 Al_2O_3.

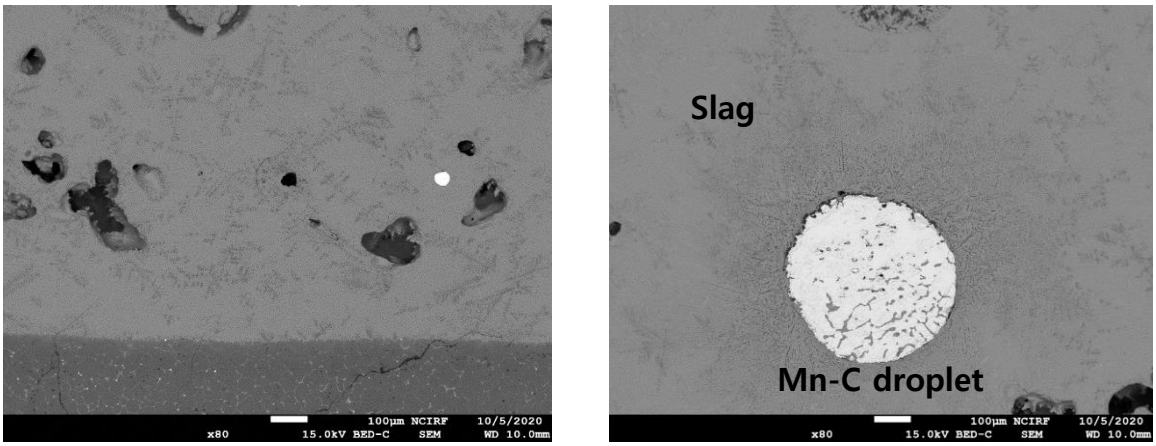


Figure 4. 15. SEM BSE images for remaining slag in MgO crucible after dipping of sample A.

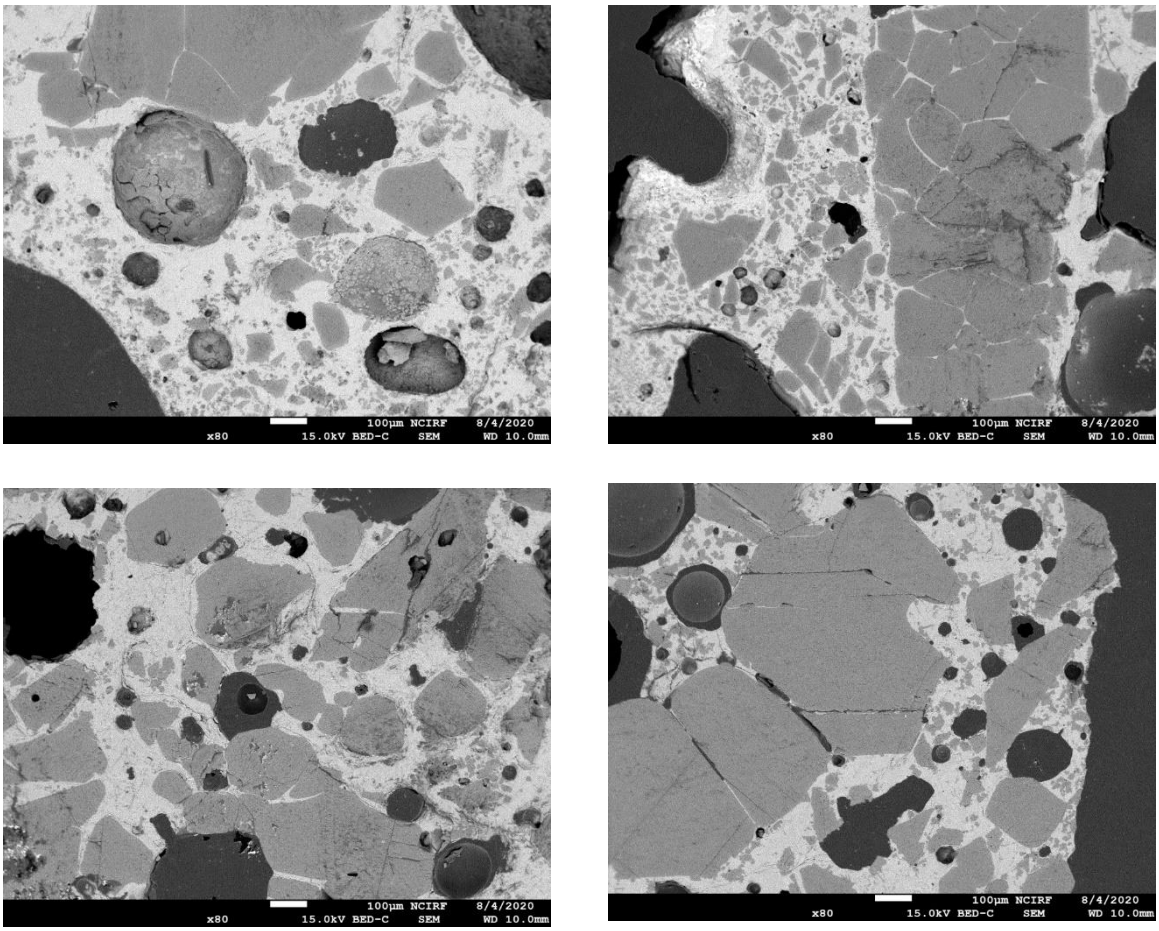


Figure 4. 16. Cross sectional view (SEM BSE image) of sample B after single dipping test.

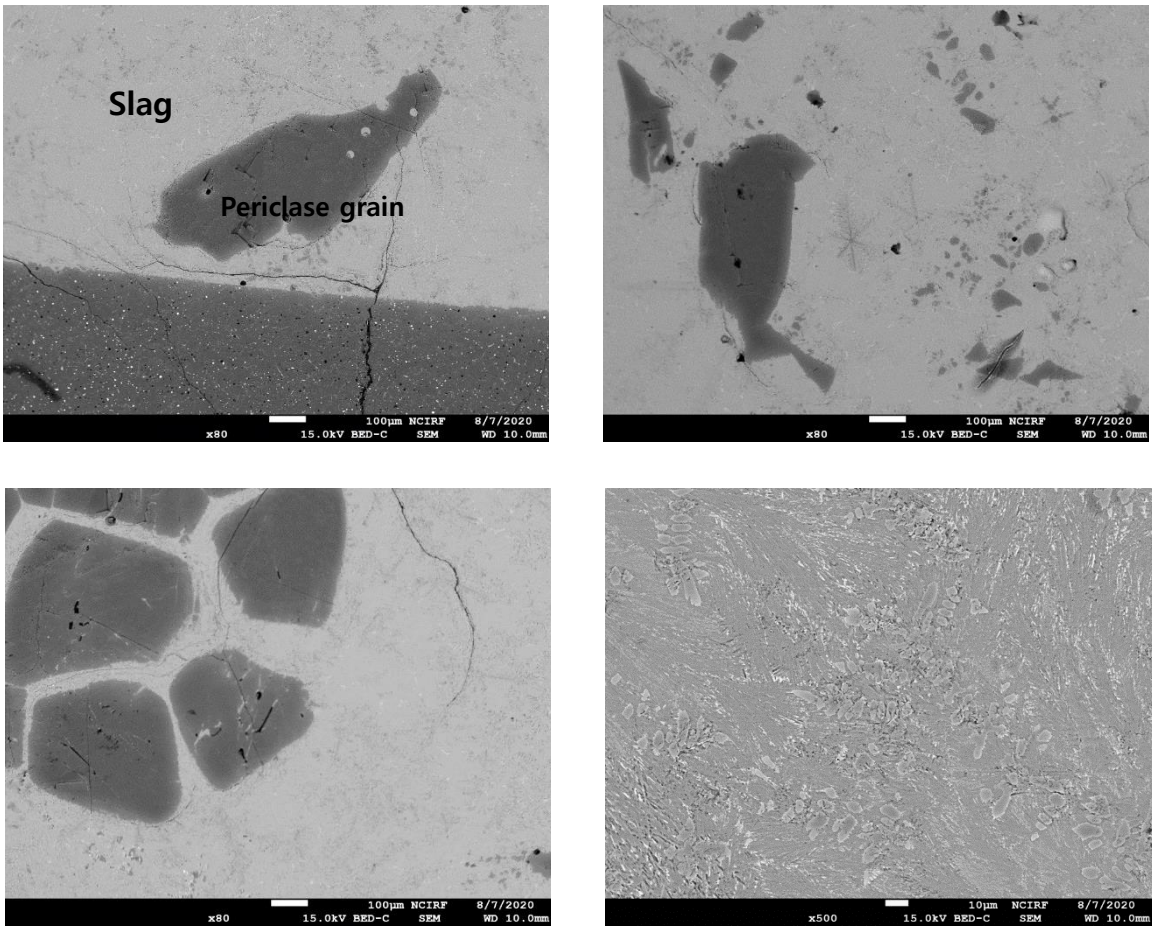


Figure 4. 17. SEM BSE image for remaining slag in MgO crucible after dipping of sample B.

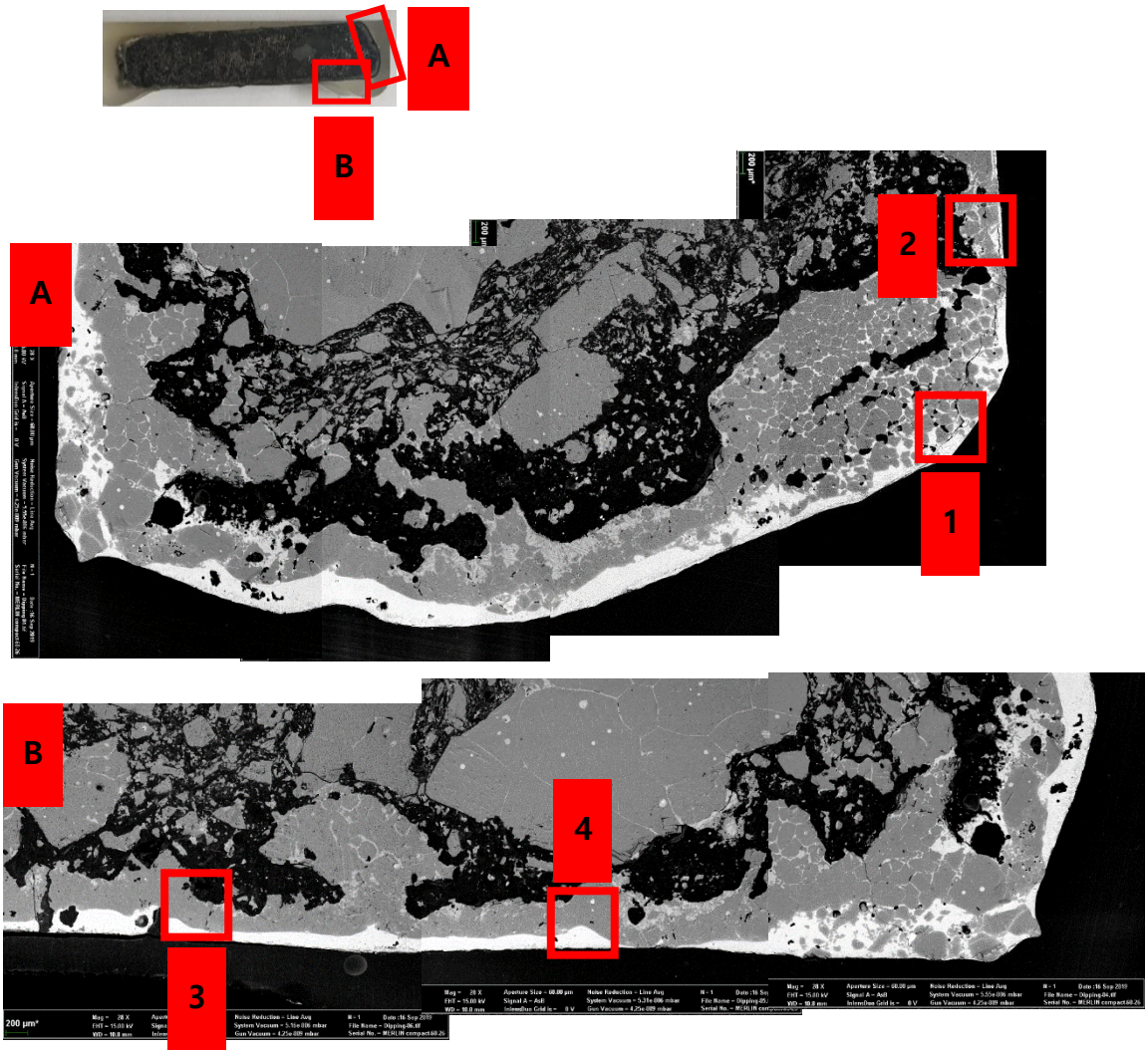


Figure 4. 18. Cross sectional view (SEM BSE image) of sample C after single dipping test.

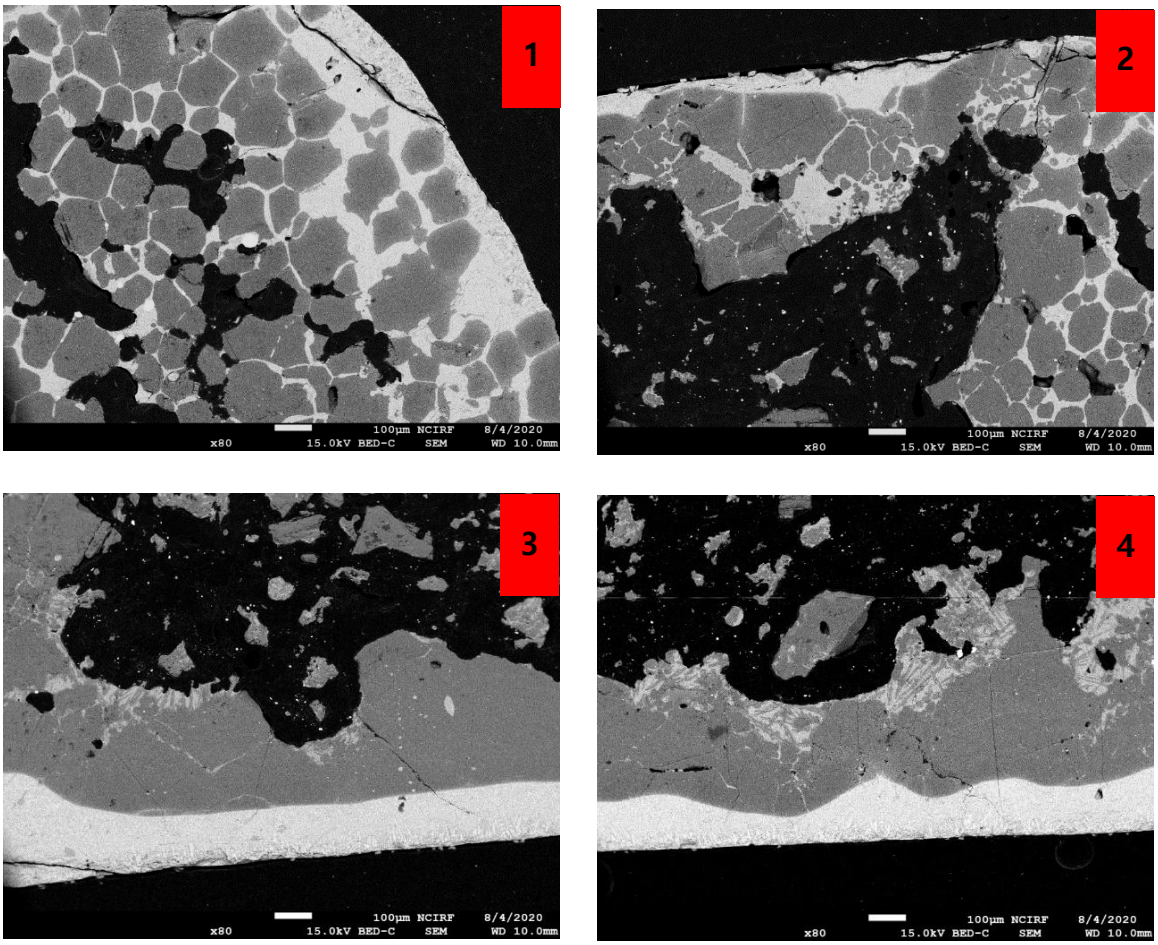


Figure 4. 19. Enlarged view (SEM BSE images) of sample C after single dipping test: the locations of 1 to 4 region are indicated in Fig 4.18.

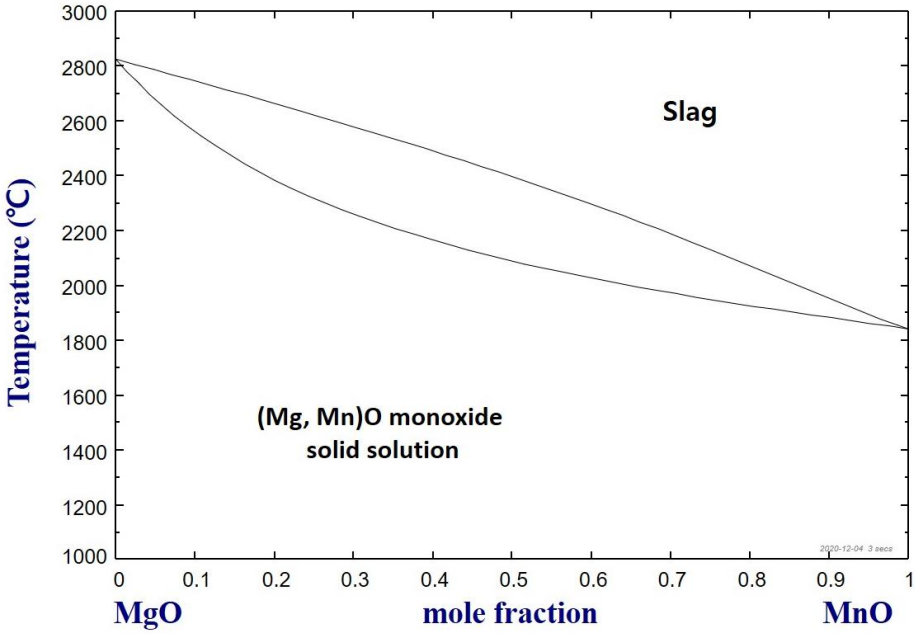


Figure 4. 20. Binary phase diagram of MgO-MnO.

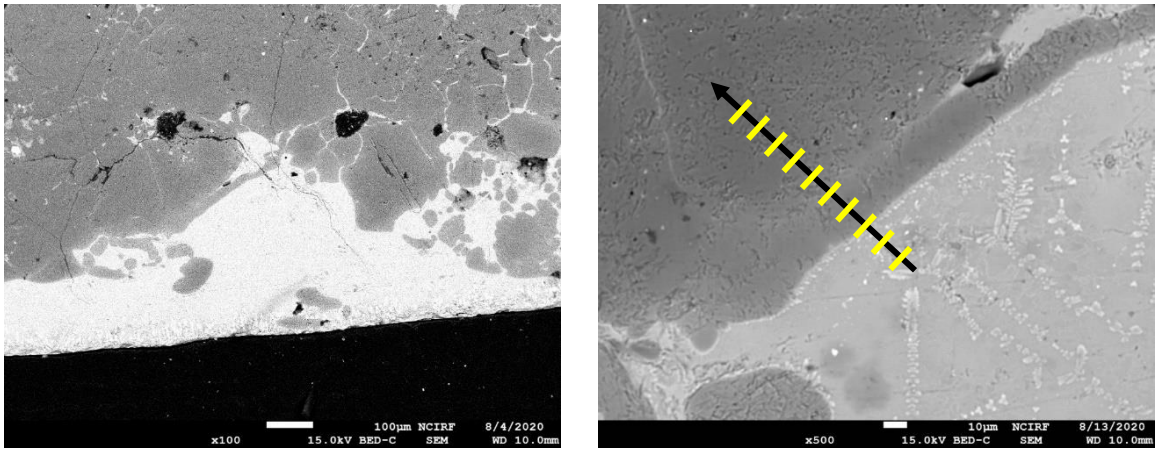


Figure 4. 21. Formation of (Mg, Mn)O layer on the surface of MgO dense layer of sample C.

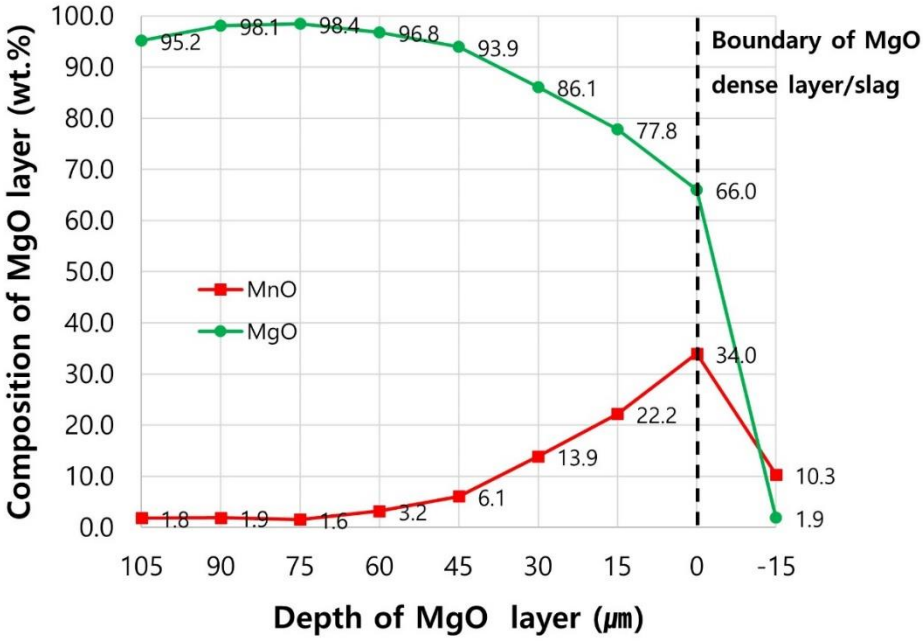


Figure 4. 22. Formation of (Mg, Mn)O solid solution.

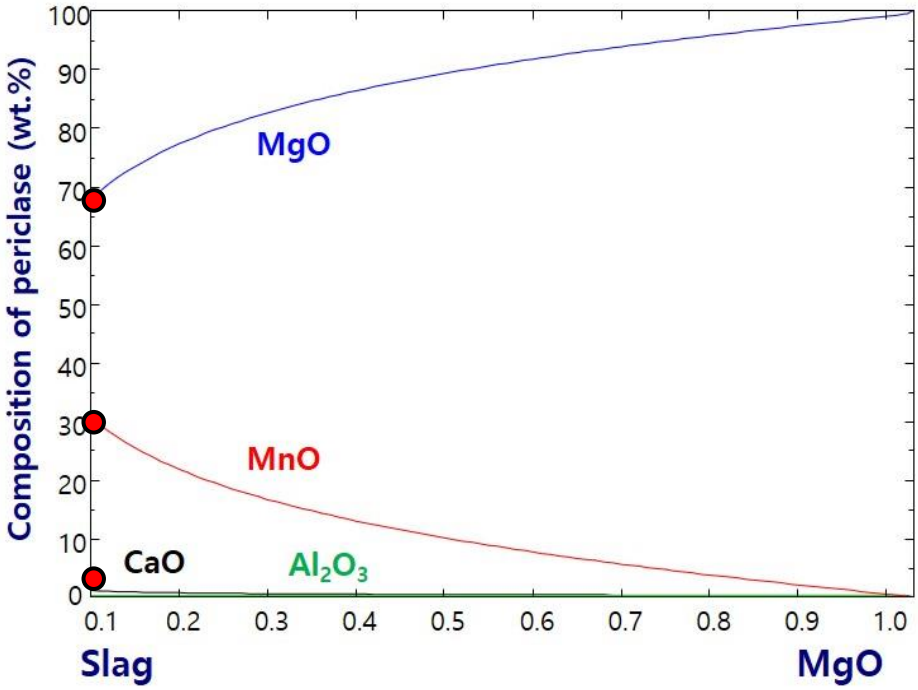


Figure 4. 23. Equilibrium composition of (Mg, Mn)O solid solution.

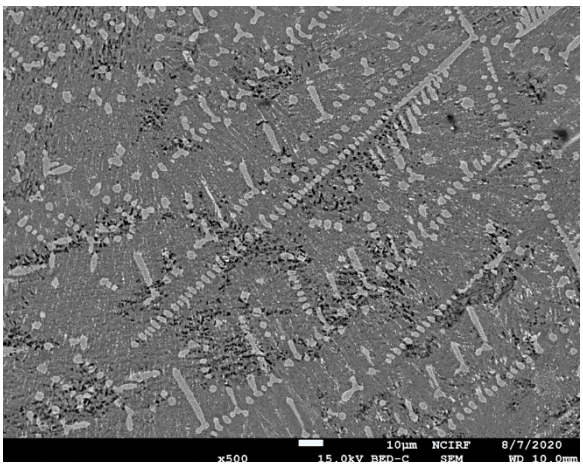


Figure 4. 24. SEM BSE image for remaining slag in MgO crucible after dipping sample C.

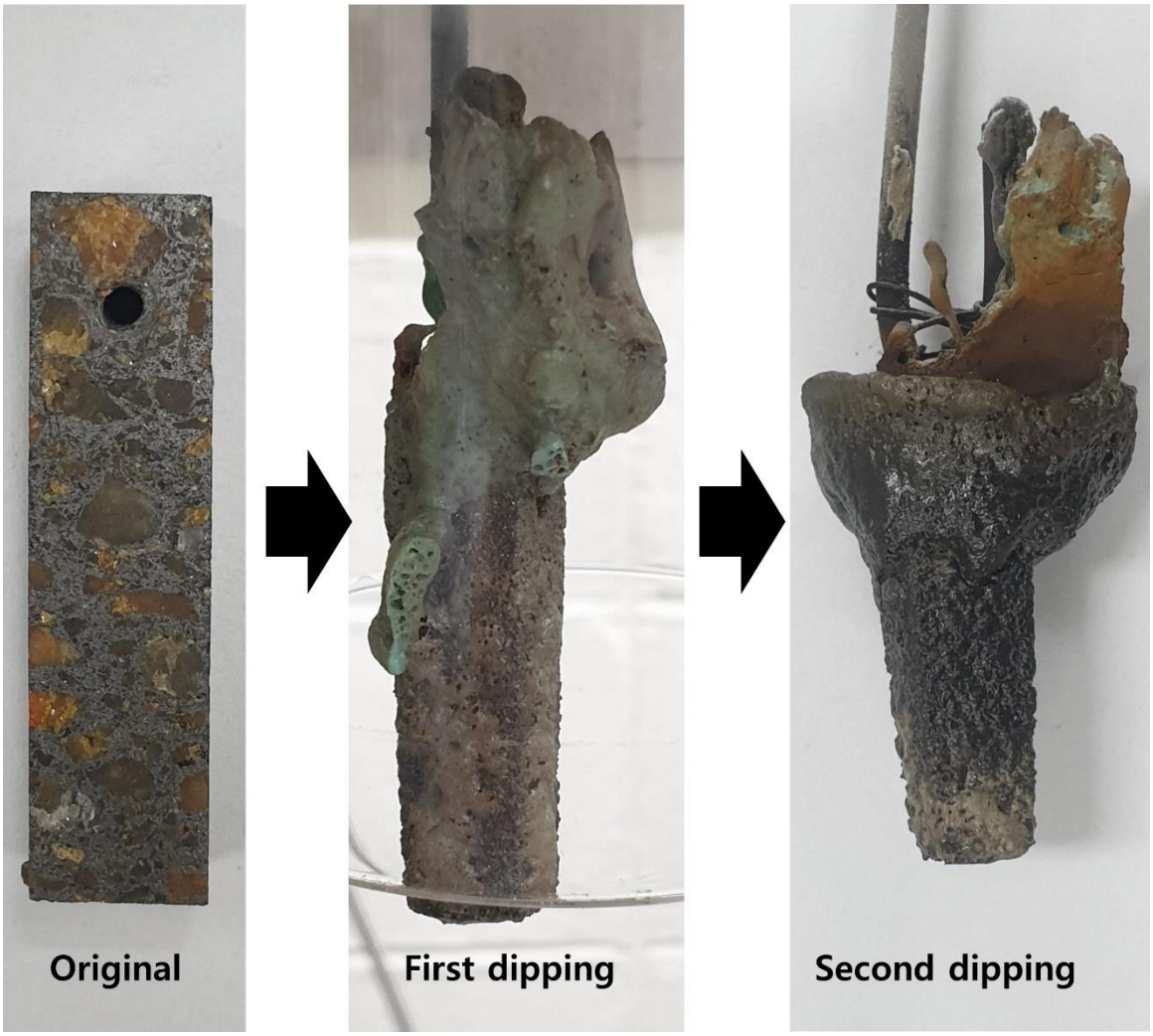


Figure 4. 25. Sample D: Shape change of MgO-C refractory after first and second dipping test.

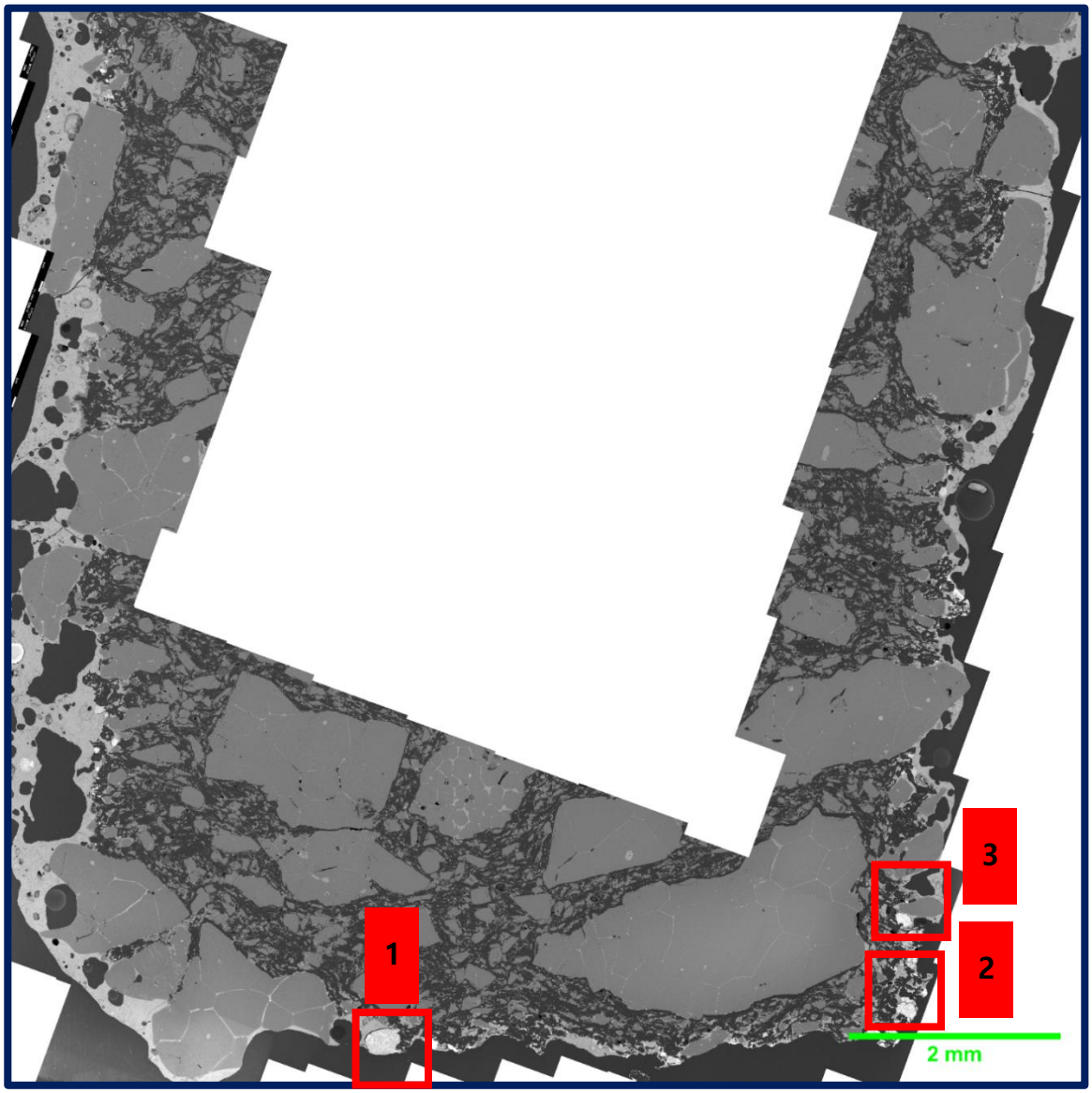


Figure 4. 26. Cross sectional view (SEM BSE image) of sample D after double dipping test.

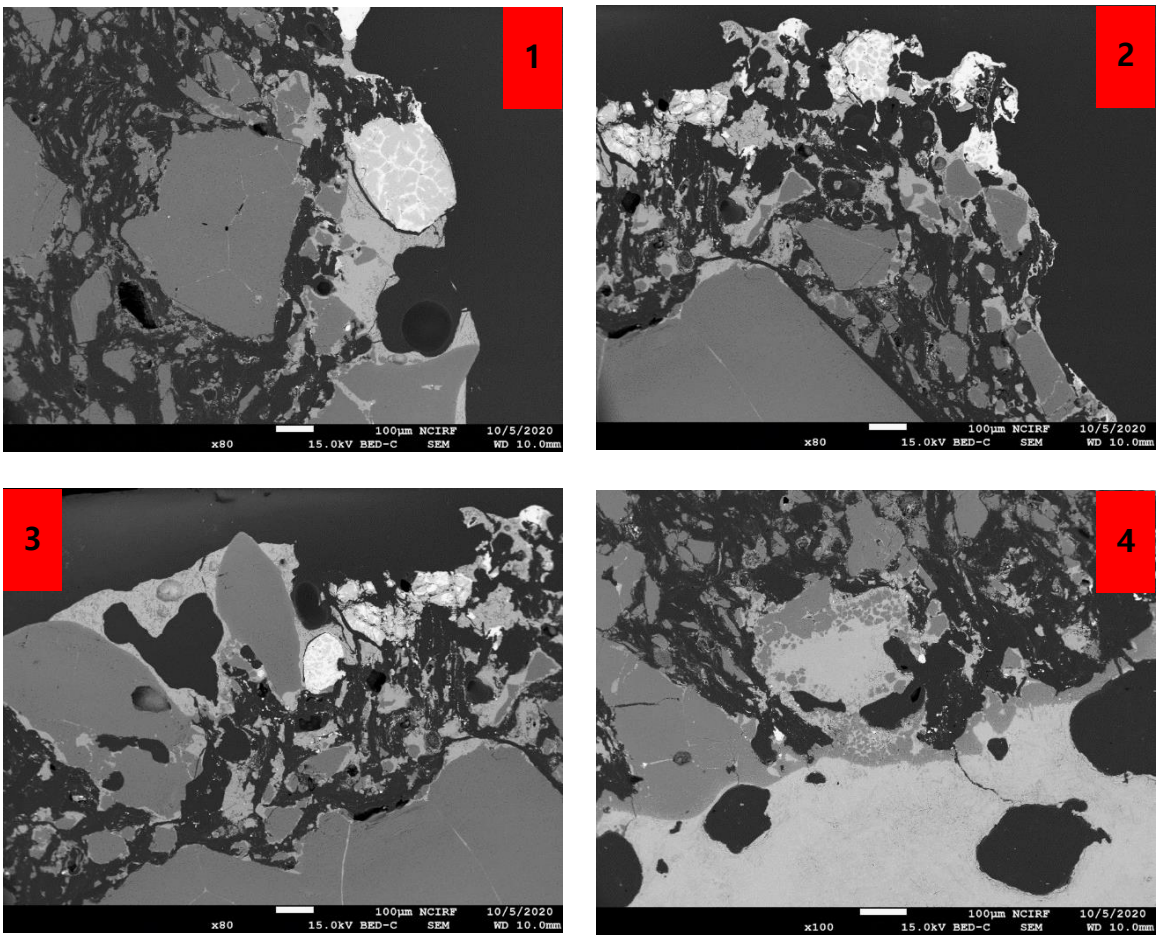


Figure 4. 27. Enlarged view (SEM BSE images) of sample D after single dipping test: the locations of 1 to 4 region are indicated in Fig 4.26.

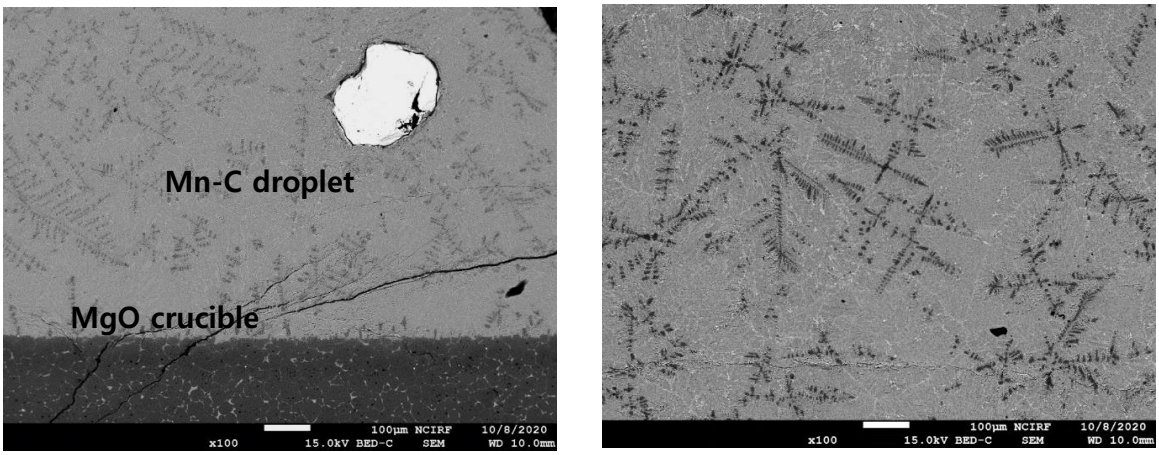


Figure 4. 28. SEM BSE image for second dipping remaining slag in MgO crucible after dipping of sample D.

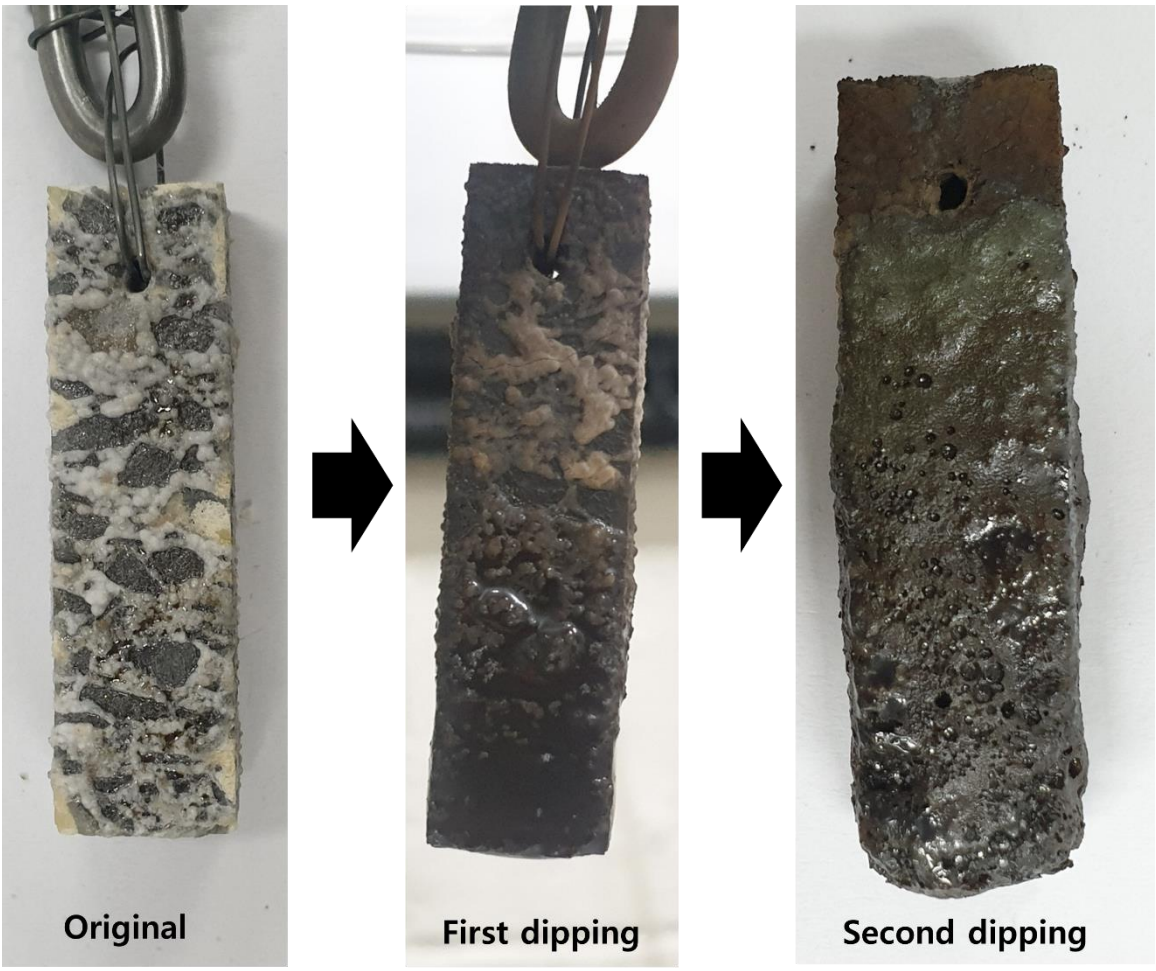


Figure 4. 29. Sample E: Shape change of MgO-C refractory after first and second dipping test.

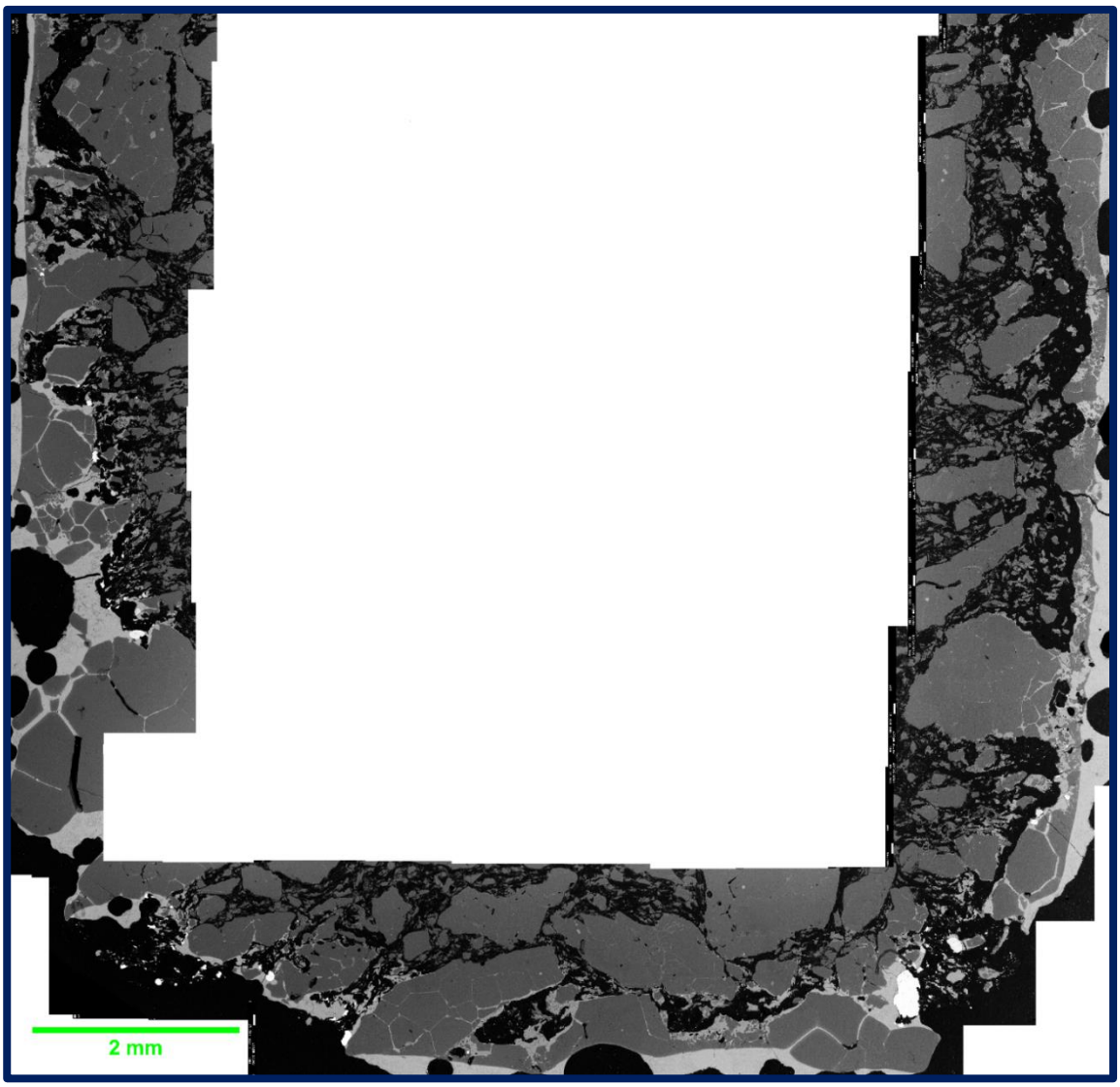


Figure 4. 30. Cross sectional view (SEM BSE image) of sample E after double dipping test.

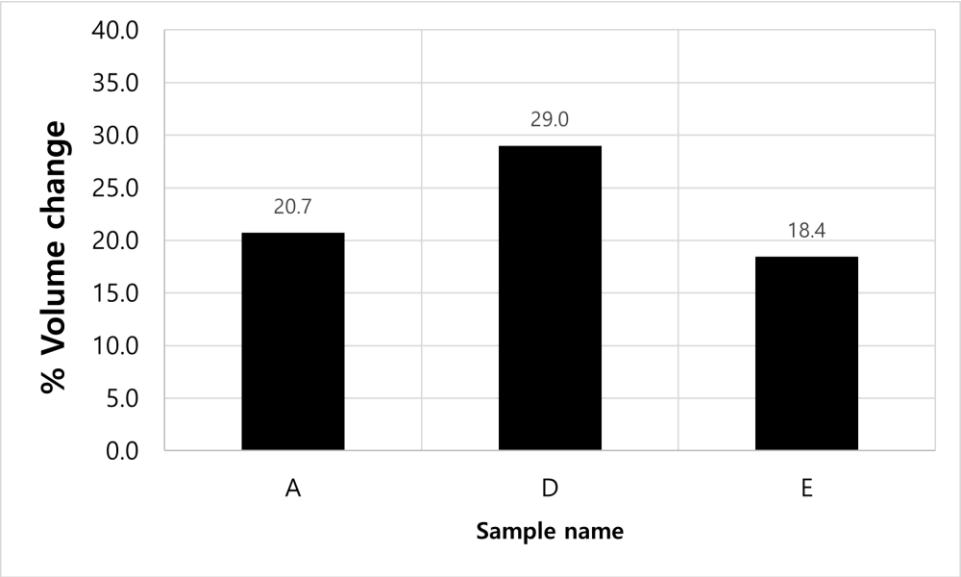


Figure 4. 31. Refractory wear (volume change) for sample A, D and E.

Chapter 5. Conclusion

본 연구에서는 저카본 내화물(MgO-5wt.%C)과 고카본 내화물(MgO-14wt.%C)을 사용하여 간접산화에 의한 내화물의 변화와 MgO dense layer의 형성을 관찰하였고, MgO dense layer가 형성된 내화물을 사용하여 고 MnO 슬래그에 침식 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 내화물의 카본 함량에 따라서 직접산화와 간접산화의 정도가 달라지며 이에 따라서 내화물의 구조가 다르게 나타난다. 저카본 내화물은 카본 함량이 적어서 직접산화의 영향으로 형성되는 porosity 가 적으며 1500 ℃부터 표면에 MgO dense layer 가 형성된다. 고온으로 올라갈수록 MgO layer 의 두께가 두꺼워지고 내부에 축적되는 Mg 가스와 CO 가스로 인해서 부피가 증가하는 모습을 보였다. 고카본 내화물은 카본 함량이 많아서 직접산화의 영향을 저카본 내화물보다 많이 받는다. 고카본 내화물은 1500 ℃에서 전체가 다공성 구조로 변하며, 그 이상의 온도부터는 Mg 가스와 CO 가스의 평형분압의 증가로 인한 우세한 간접산화로 MgO dense layer 가 형성되며, 온도가 증가할수록 MgO dense layer 가 생기는 위치가 내화물의 내부에서 표면으로 이동한다.

2. 저카본과 고카본 내화물에서 동일한 온도에서 형성되는 MgO dense layer 의 두께를 비교했을 때 고카본의 경우 더 두껍게 형성이 되었는데, 이는 간접산화가 고상 반응에 의해서 발생하므로 카본 함량이 많은 만큼 접촉점이 많아서 더 많은 Mg 가스가 생성되기 때문이다. 따라서 고카본 내화물에서 내화물 표면 인근에 두꺼운 MgO dense layer 가 만들어지지만 내화물의 MgO 와 C 이 소모되어 내부에 더 많은 pore 가 형성된다.

3. 표면이 처리되지 않은 고카본 내화물(MgO-14wt.%C)을 MgO 가 포화된 고 MnO 슬래그와 반응시킬 경우 extrinsic oxidation 으로 내화물의 C 의 소모되어 내화물의 표면에 채널이 형성되어 액상 슬래그가 내부로 침투할 수 있게 되고 periclase grain 들이 슬래그로 물리적으로 떨어져 나가면서 용손이 생긴다. 열역학 계산을 통해 슬래그에서 MnO 의 함량이 줄어들수록 MgO 의 용해도가 증가하는 것을 확인하였다. 새로운 슬래그에 Double dipping 실험을 해서 내화물의 부피가 지속적으로 감소하는 것을 확인하였다. 이는 내화물과 슬래그의 접촉면에서 MnO 와 같은 저급산화물이 C 과 반응하면서 내화물의 포화 MgO 함량을 증가시킬수 있으므로 지속적으로 MgO 의 용손이 일어나는 것으로 해석된다.

4. 표면에 MgO dense layer 가 형성된 내화물을 고 MnO 슬래그와 반응시킬 경우 내화물의 C 은 슬래그와 직접 반응하지 못한다. MgO 가 포화된 MnO 슬래그에 MgO dense layer 가 형성된 내화물을 침적 반응을 시킬 경우, MgO layer 는 화학적으로 안정한 것을 확인하였다. 그러나 MgO dense layer 의 일부를 구성하는 original periclase particle 은 온도가 올라갈수록 자발적으로 grain-boundary 의 해체가 일어나고 (grain boundary 의 불순물에 의한 결과로 사료됨), 이에 의해서 외부의 액상 슬래그가 침투할 수 있다. 이를 통해서 내화물의 용손이 일어난다. Double dipping 실험 후에는 일부 MgO dense layer 가 떨어져 나간곳이 발견되었으며 그곳에 Mn-C 계 metal droplet 이 형성된 것을 발견하였고, 이는 내화물의 C 와 슬래그의 MnO 가 반응한 결과물로 해석된다. 즉 간접산화에 의해서 만들어진 MgO dense layer 의 경우에는 MgO 포화된 슬래그와 거의 반응성이 없이 안정하다. 하지만 일부분의 원래부터 있는 MgO particle (MgO 골재)은 안정도가 상대적을 낮아서 이 부분의 용손이 지속적으로 일어나고 이러한 용손이 심각해지면 슬래그가 MgO dense layer 의 배면으로 침투하여 물리적으로 MgO dense layer 가 탈락되는 현상이 나타난다. 따라서 초기 내화물의 periclase 의 품질에 따라서 슬래그에 의한 용손의 정도가 달라질 것으로 판단된다. 본 실험에서는 single 및 double dipping 테스트 후의 결론을 바탕으로 산화를 통해서 MgO dense layer 를 형성시킨

내화물이 미처리 내화물 대비, 슬래그에 의한 용손 저항성이 더 높은 것으로 확인된다. 이를 통해서 MgO dense layer 가 영구적이진 않지만 protective layer 로서 MgO-C 내화물의 용손을 줄이는 역할을 한다고 판단할수 있다.

5. 전체적인 연구결과를 종합하였을 때, 인위적으로 고카본 내화물의 표면을 산화시켜 MgO dense layer 를 만들면 고 MnO 슬래그와 반응에 의한 용손을 단기적으로는 줄일 수 있는 효과를 확인하였다. 하지만 multiple dipping 테스트를 통해서 좀 더 정확한 내화물의 용손거동을 확인하여 이러한 MgO dense layer 의 역할 및 용손 거동을 정확히 판단할 필요가 있다. 또한 저카본 내화물에서도 비슷한 실험을 통해서 그 효과를 확인할 필요가 있고, 이러한 연구결과를 향후 현장에 적용하는 방법에 대해서도 고찰이 필요할 것으로 사료된다.

Appendix

Appendix-1. Microstructure of isothermal oxidation test samples.

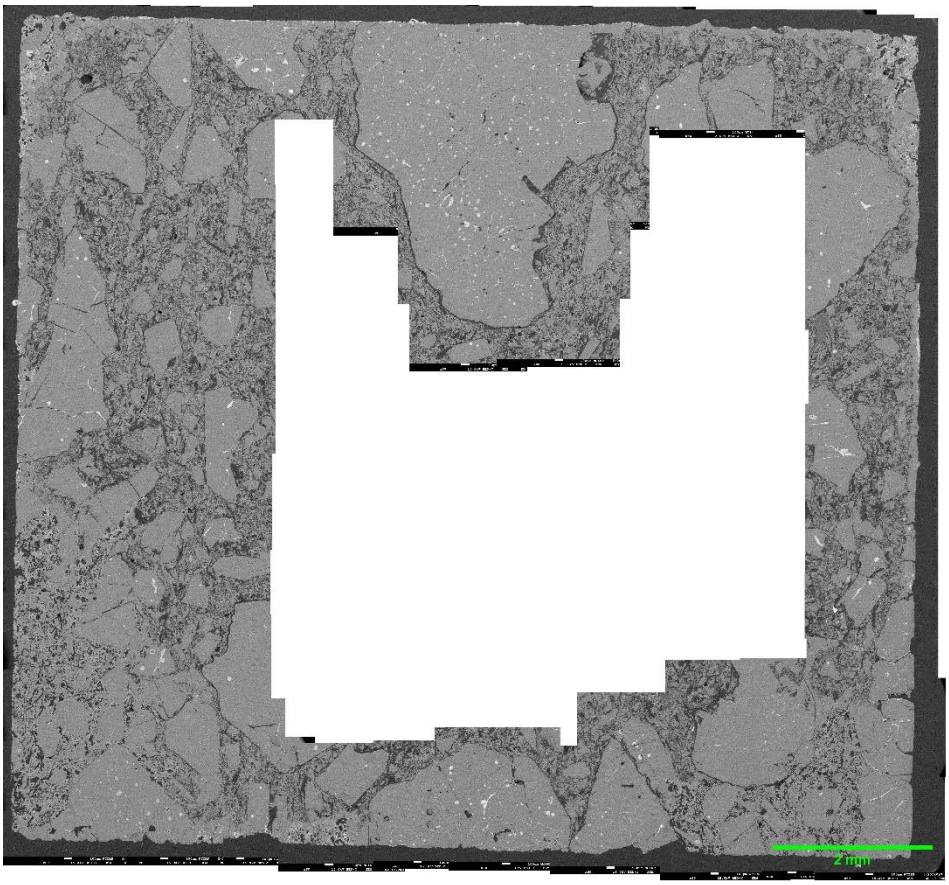


Figure appendix 1. 1. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1400 ℃ for 2 h.

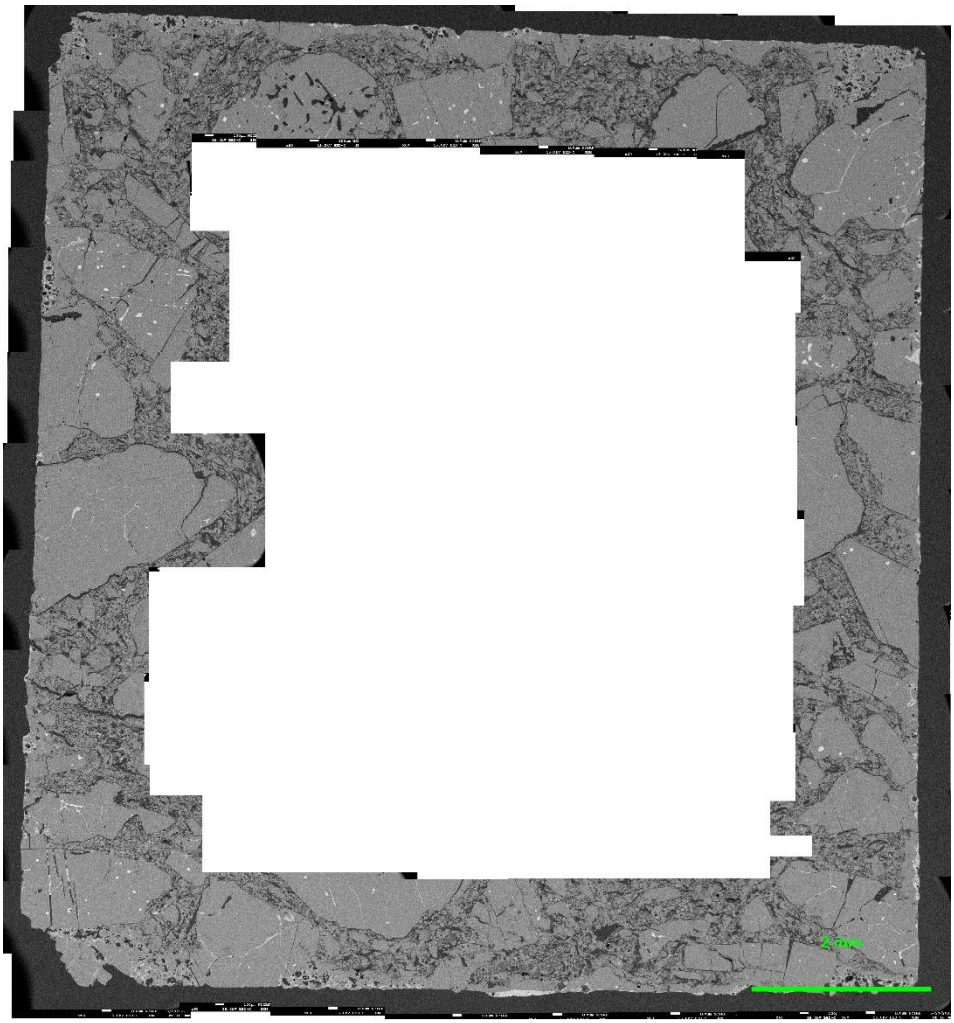


Figure appendix 1. 2. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1450 ℃ for 1 h.

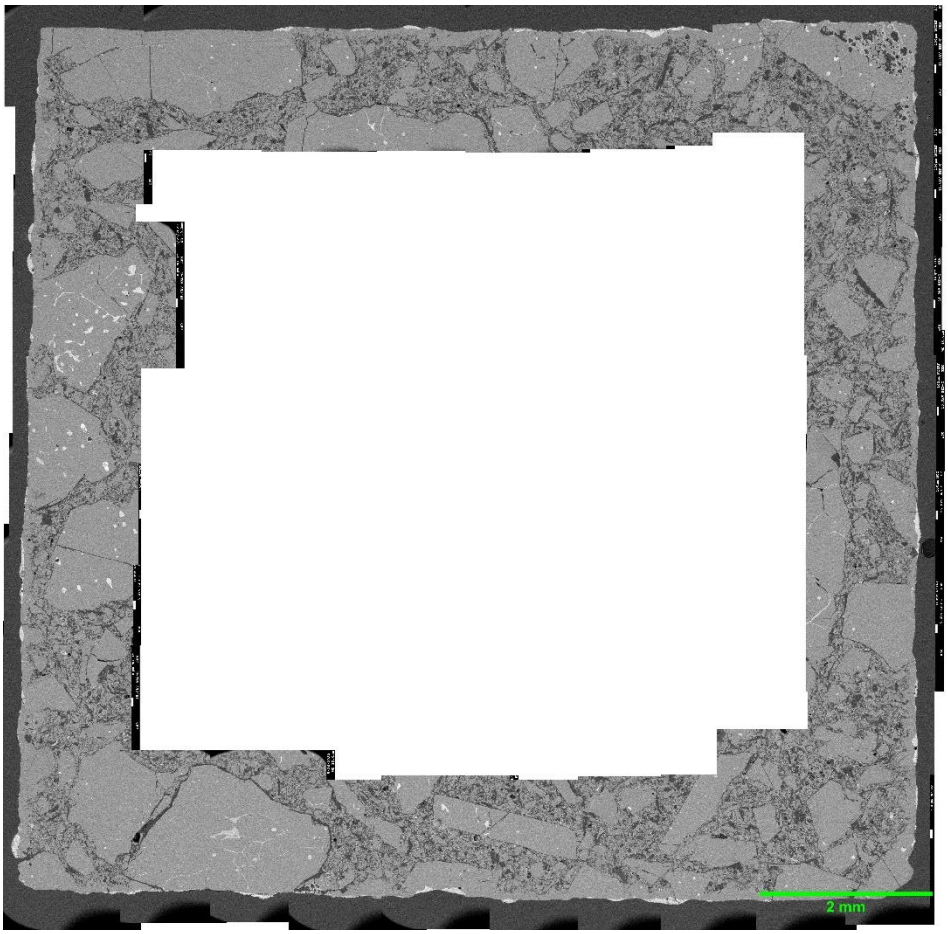


Figure appendix 1. 3. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1500 ℃ for 1 h.

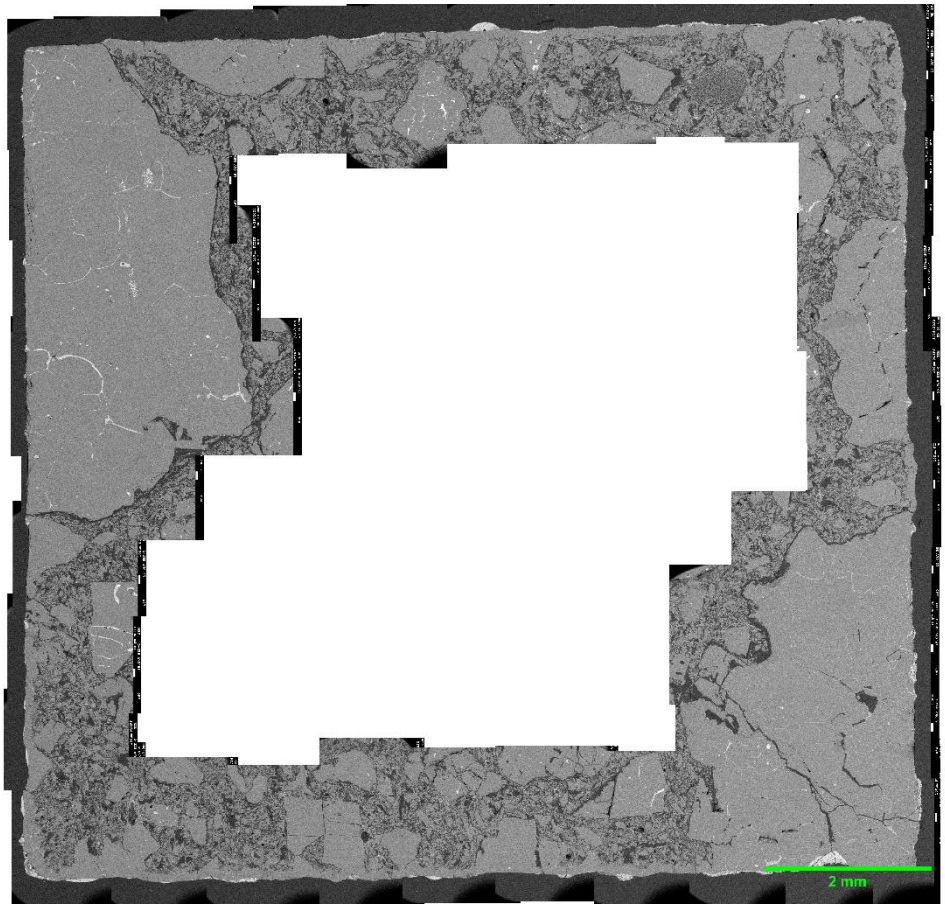


Figure appendix 1. 4. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1500 ℃ for 2 h.

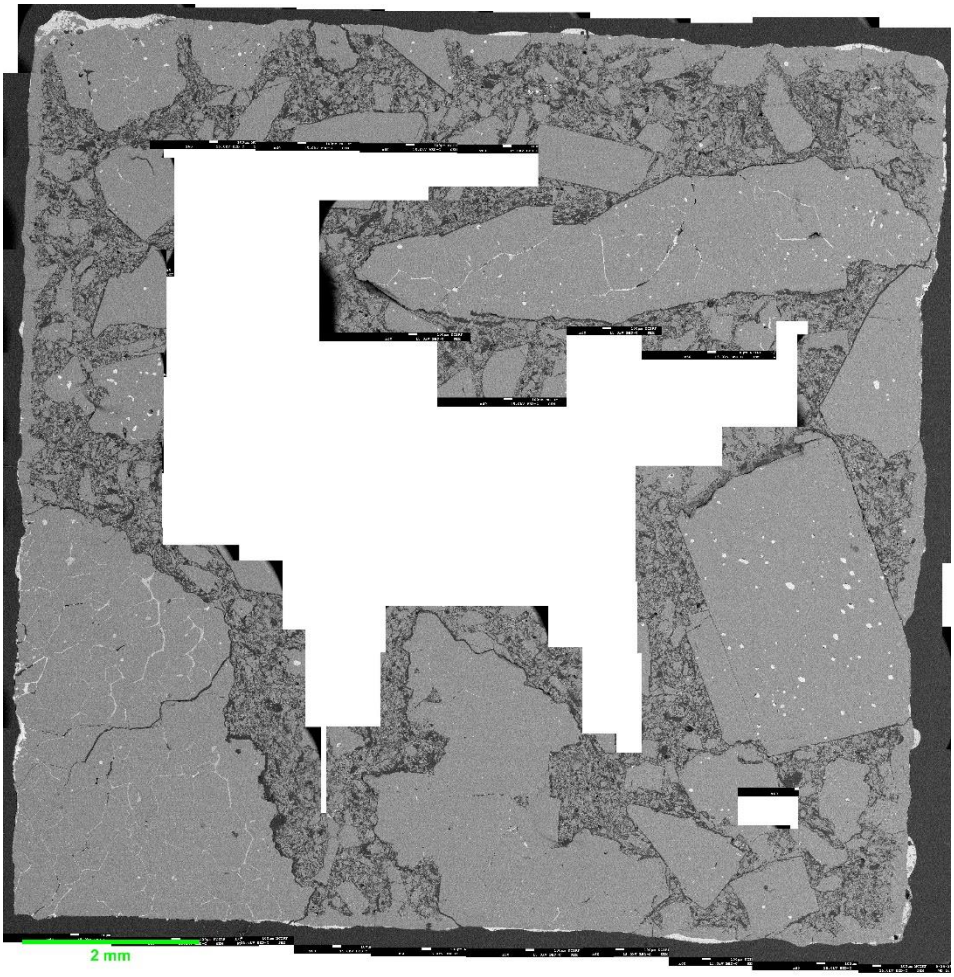


Figure appendix 1. 5. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1500 ℃ for 3 h.

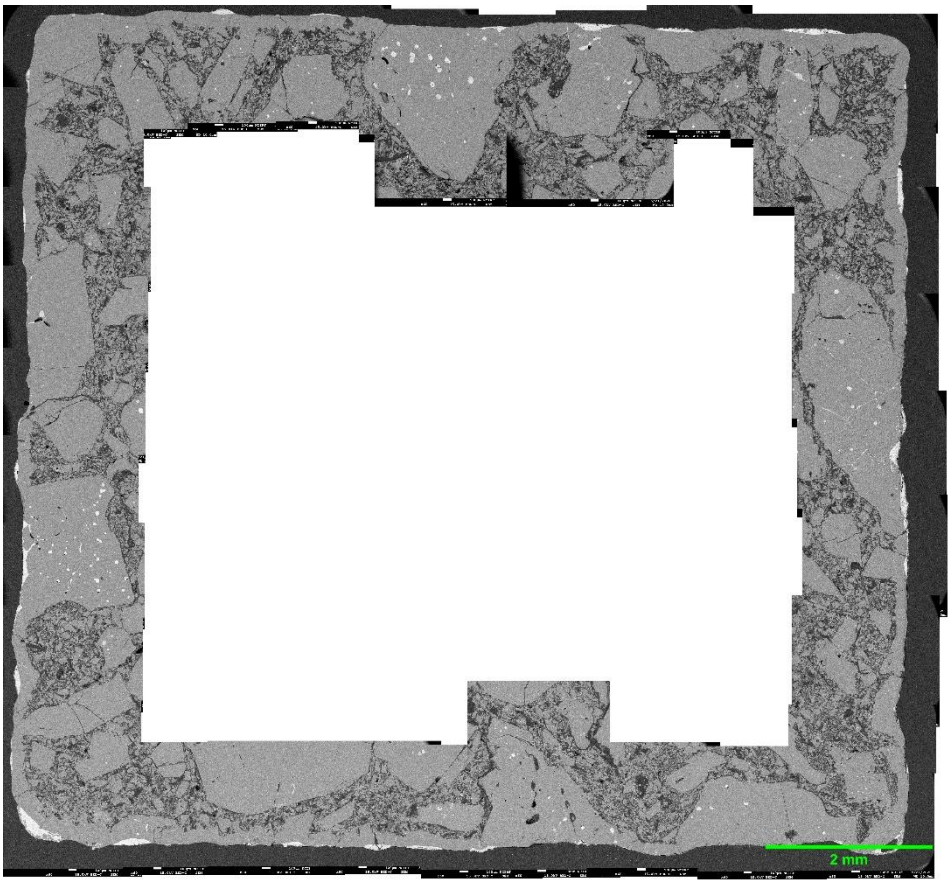


Figure appendix 1. 6. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1500 ℃ for 6 h.

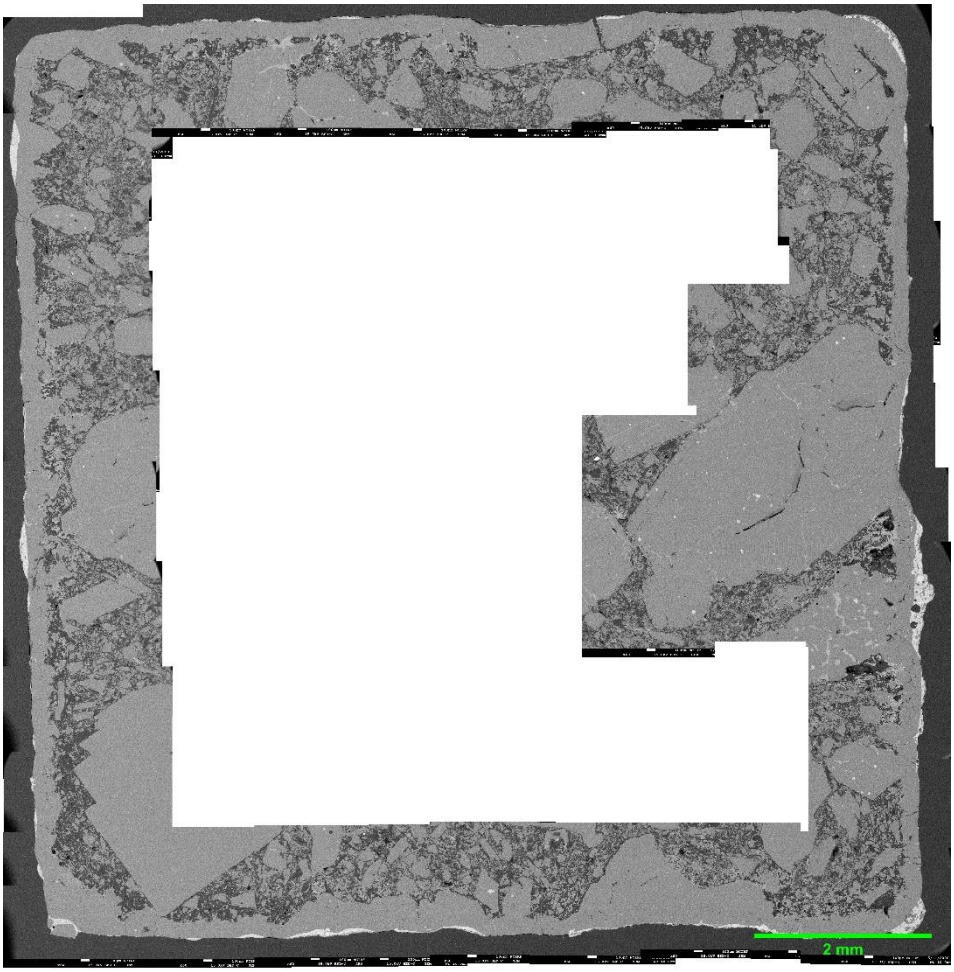


Figure appendix 1. 7. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1500 ℃ for 12 h.

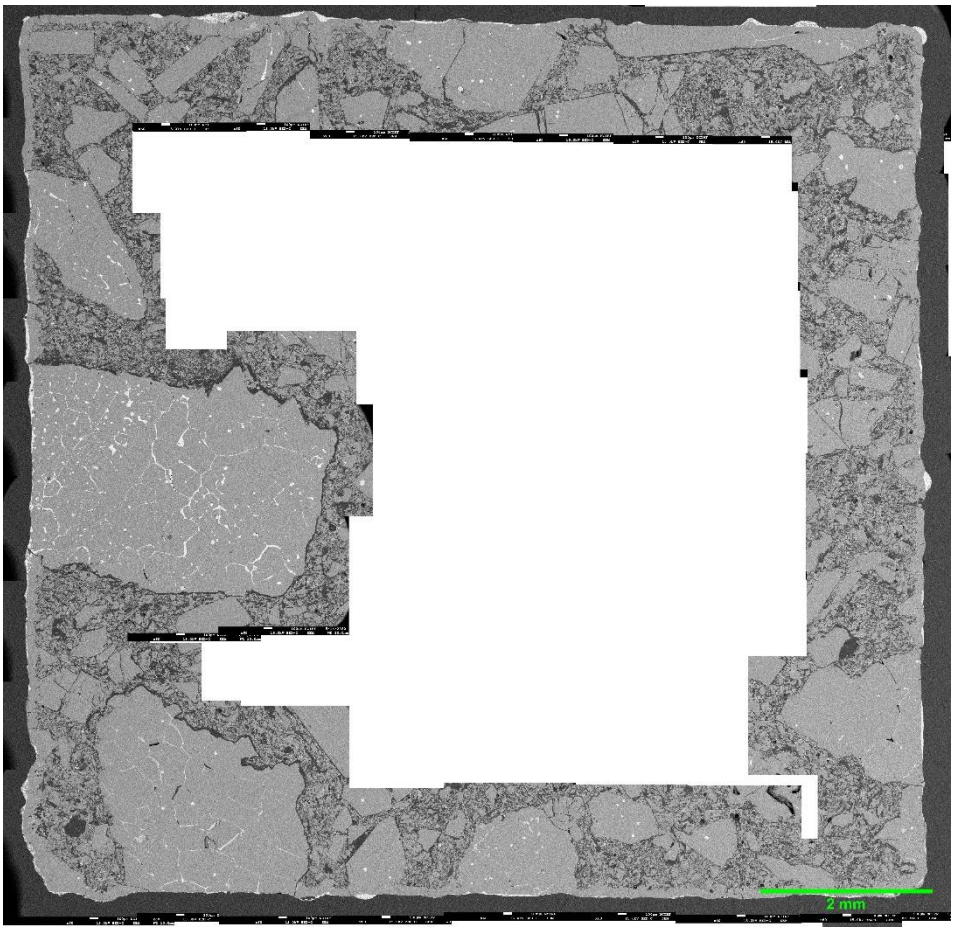


Figure appendix 1. 8. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1550 ℃ for 1 h.

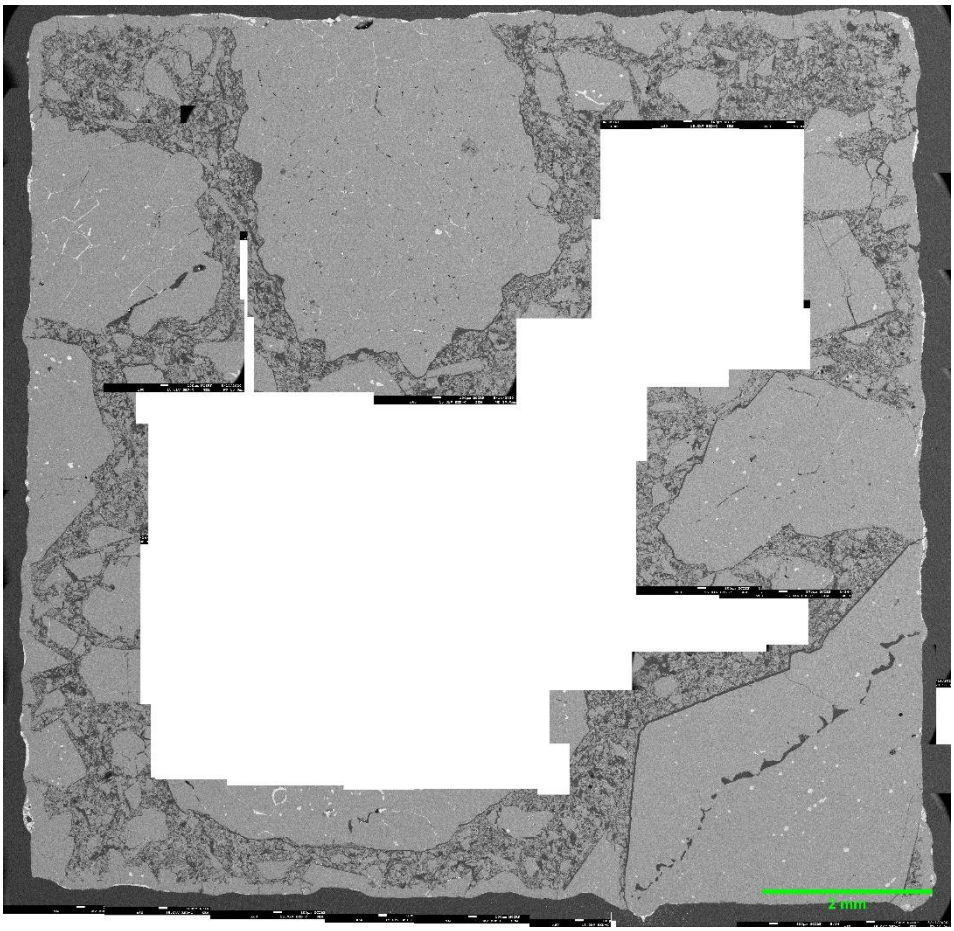


Figure appendix 1. 9. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1550 ℃ for 2 h.

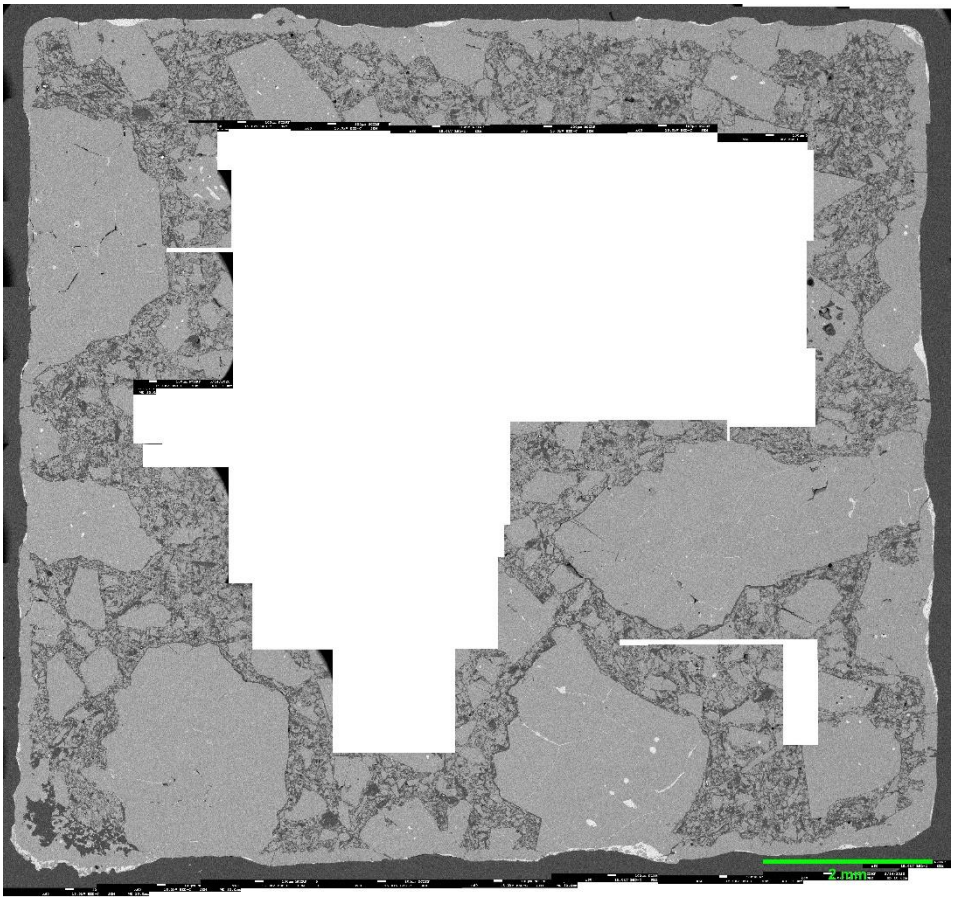


Figure appendix 1. 10. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1550 ℃ for 3 h.

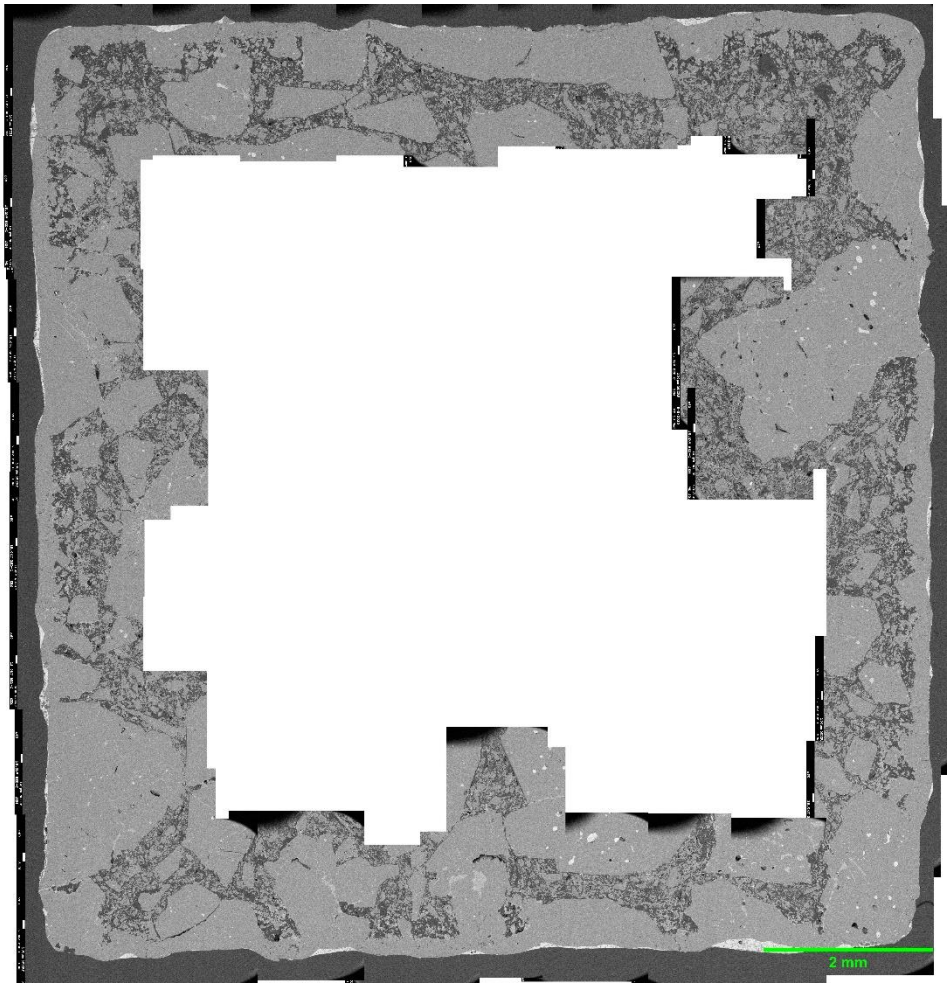


Figure appendix 1. 11. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1550 ℃ for 6 h.

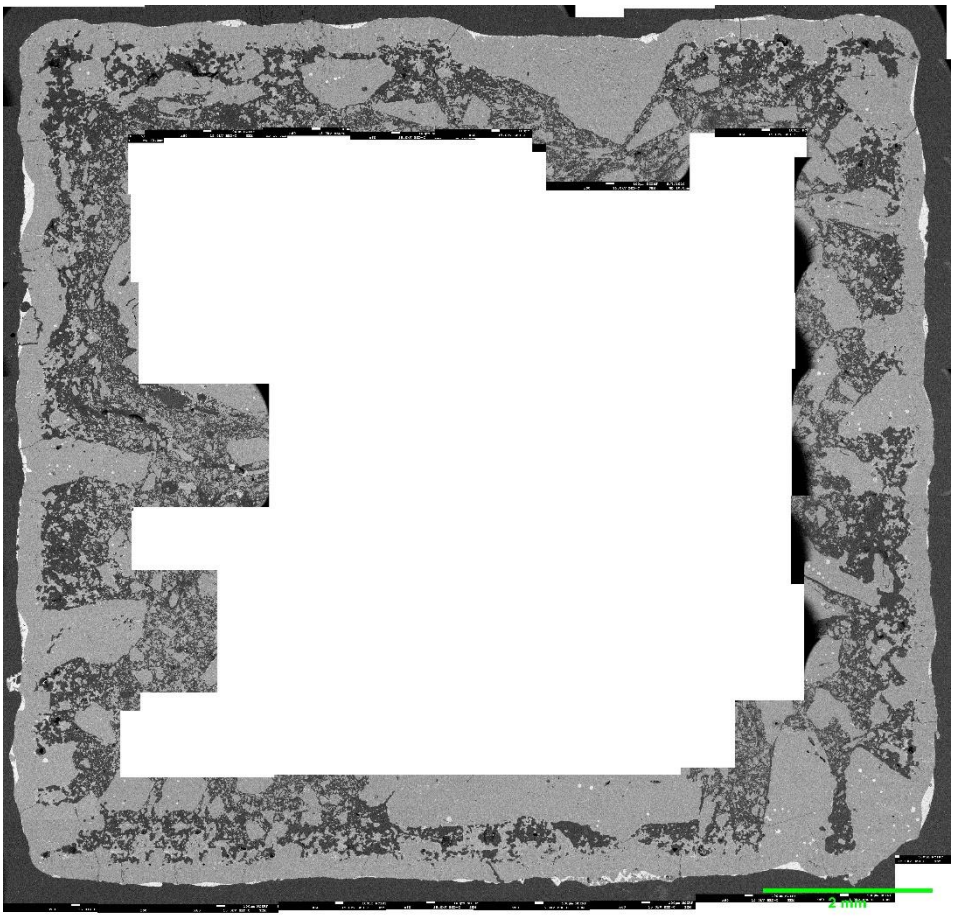


Figure appendix 1. 12. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1550 ℃ for 12 h.

Figure appendix 1. 13. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1600 °C for 1 h.

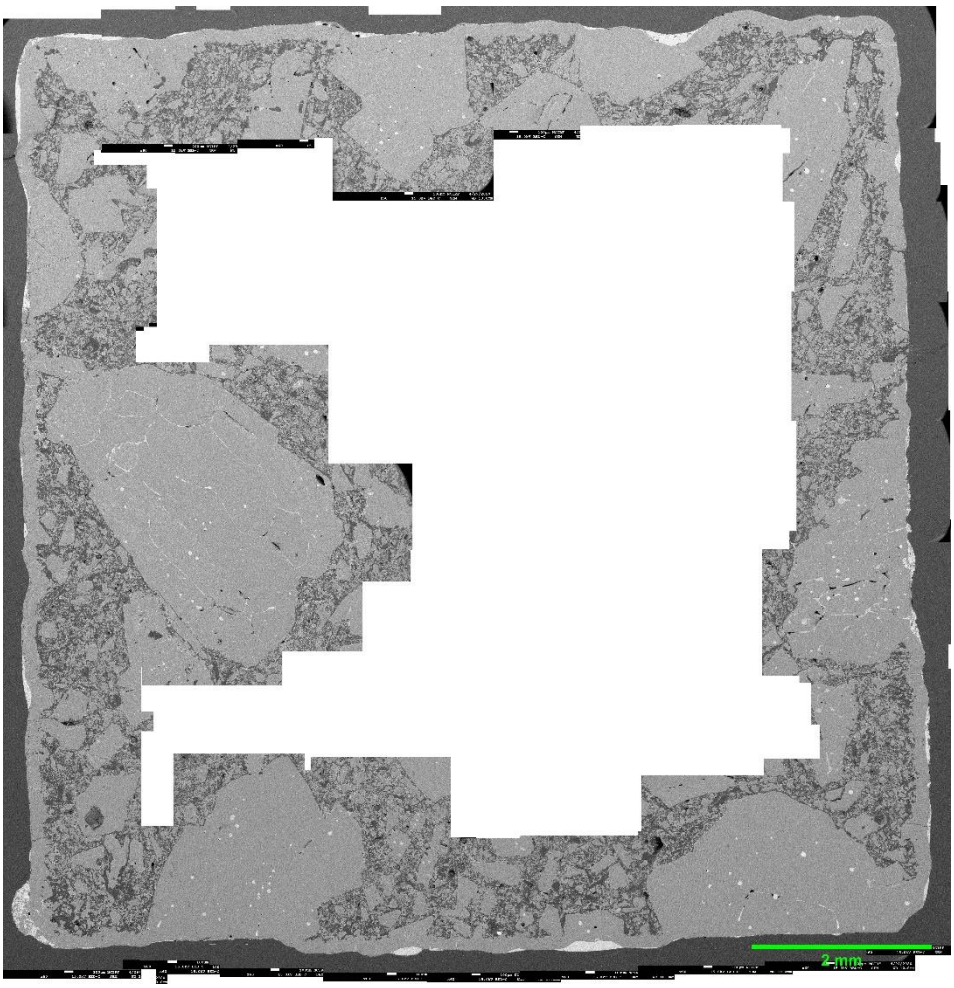


Figure appendix 1. 14. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1600 °C for 2 h.

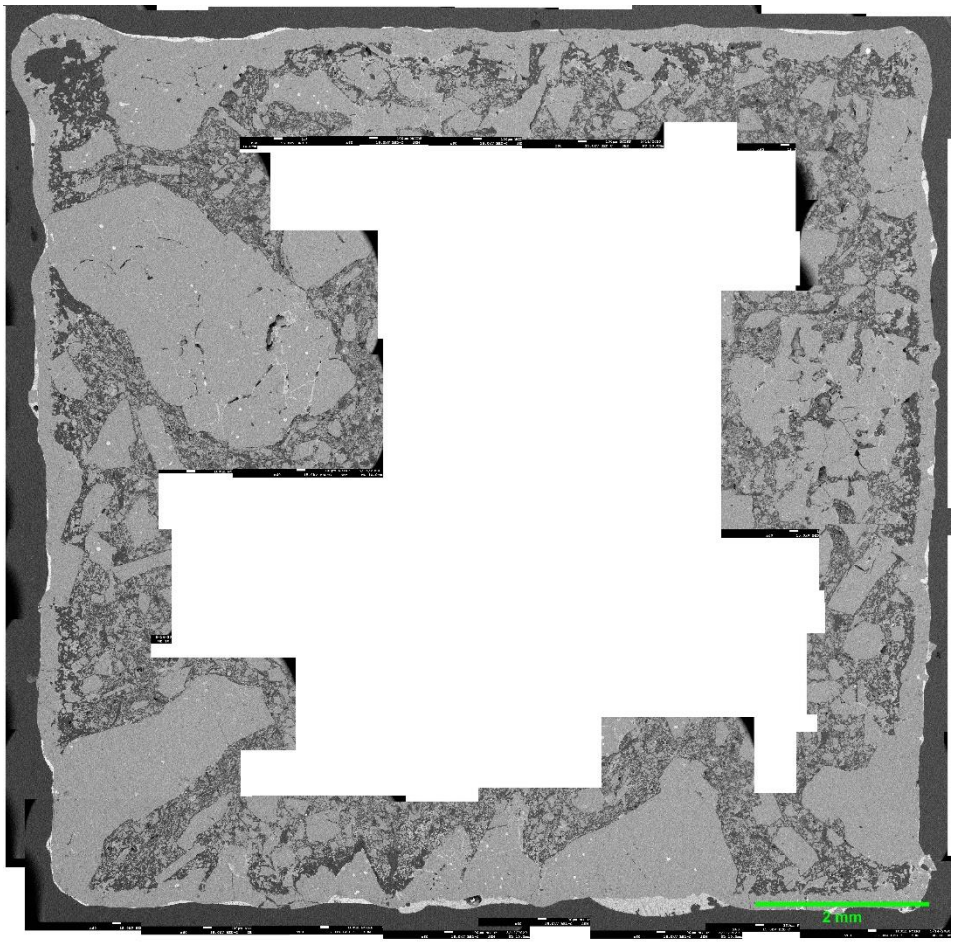


Figure appendix 1. 15. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1600 ℃ for 3 h.

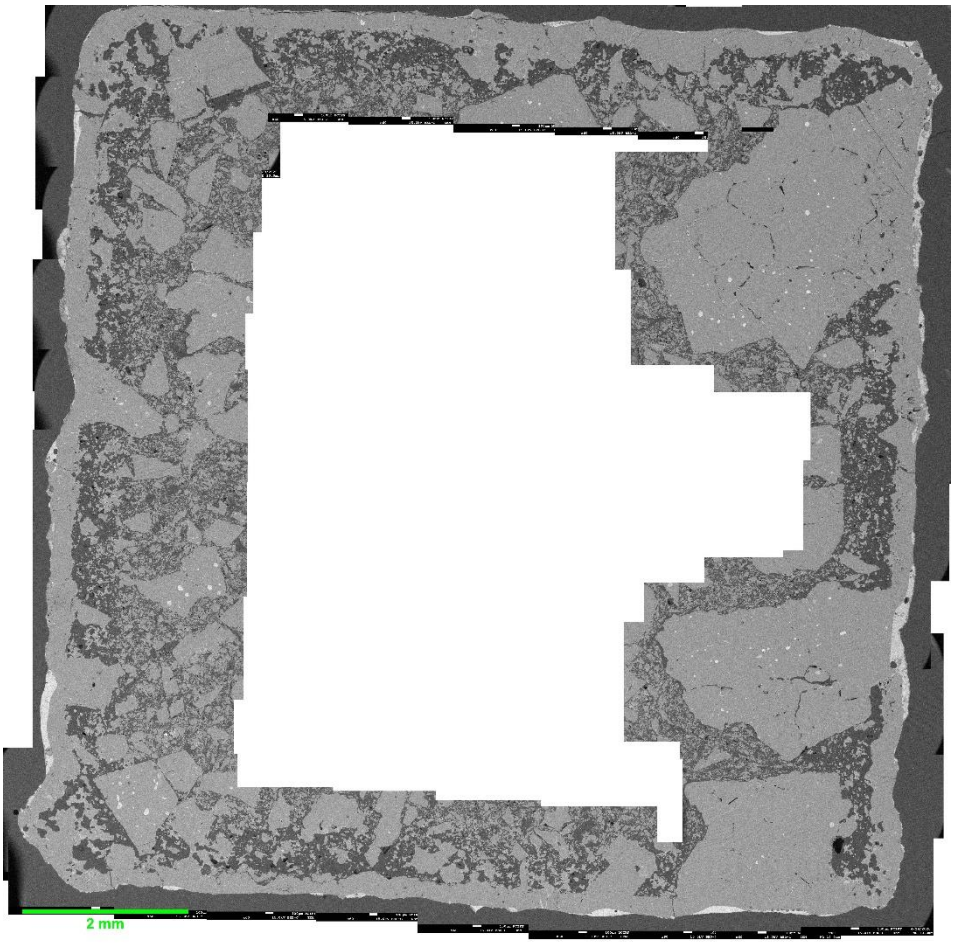


Figure appendix 1. 16. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1600 ℃ for 6 h.

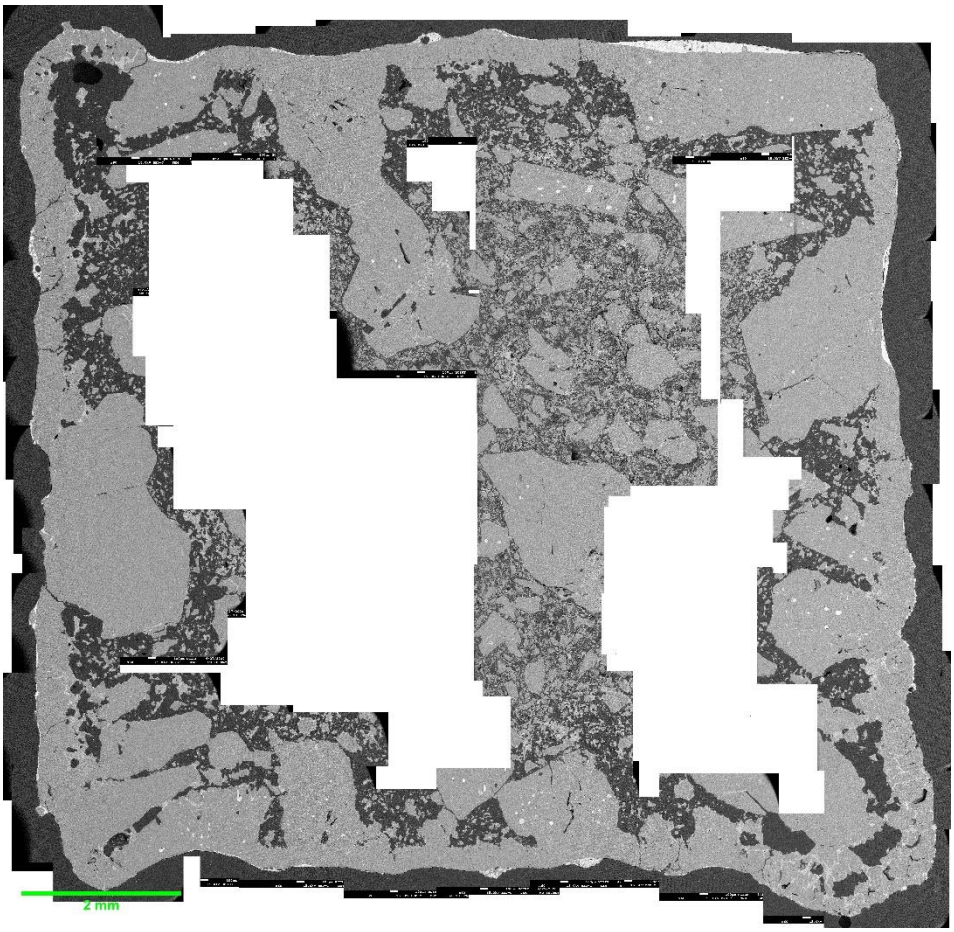


Figure appendix 1. 17. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1600 ℃ for 12 h.

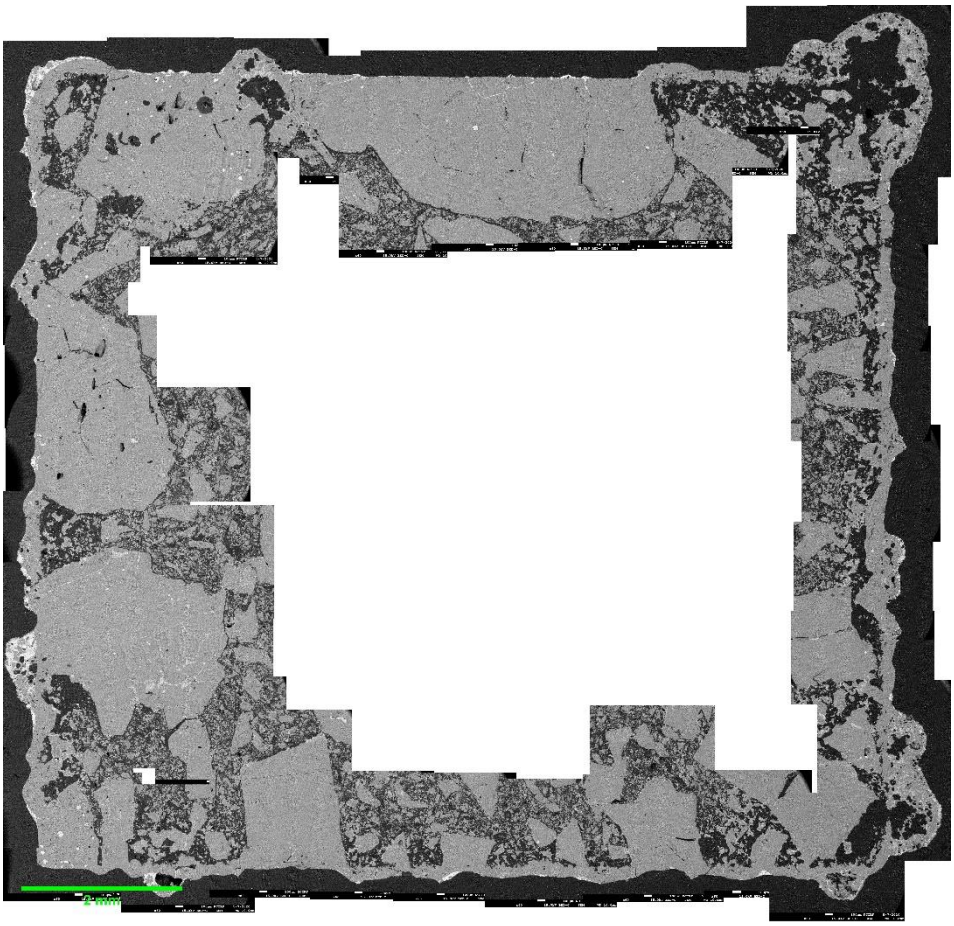


Figure appendix 1. 18. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1650 ℃ for 1 h.

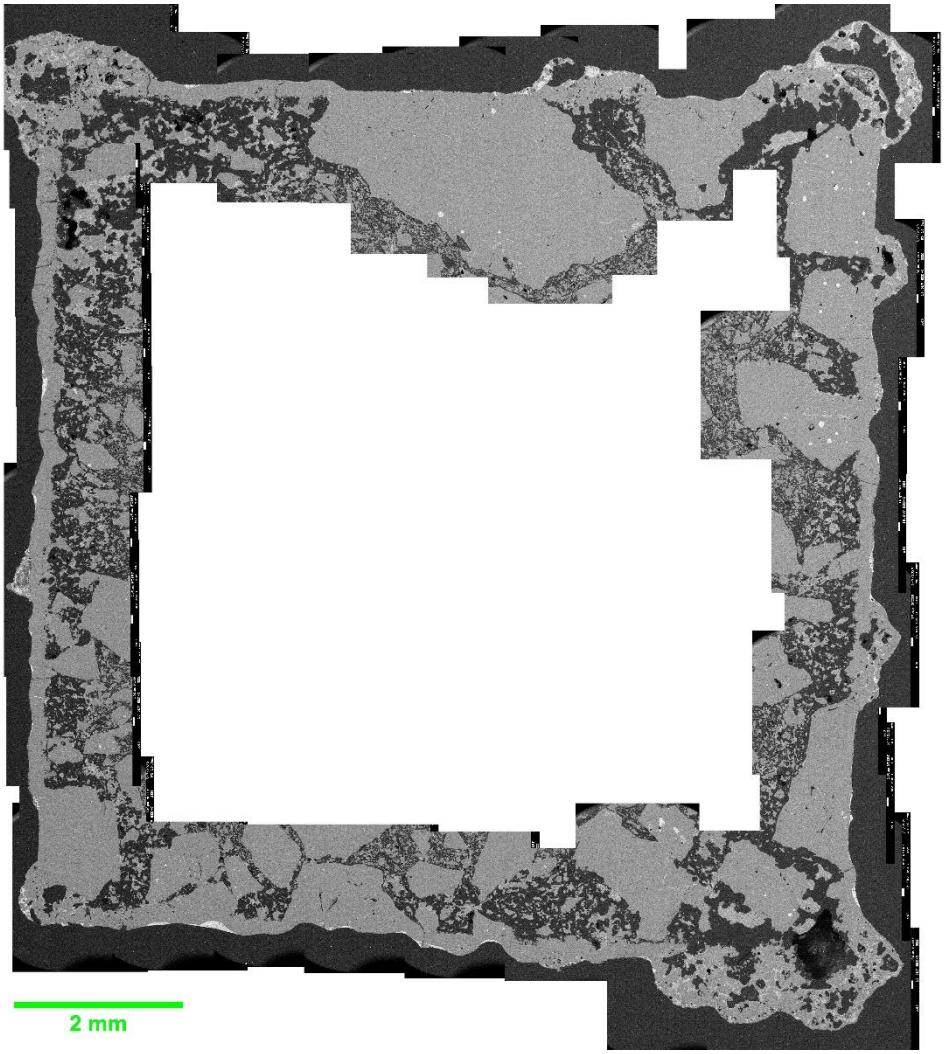


Figure appendix 1. 19. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1650 ℃ for 2 h.

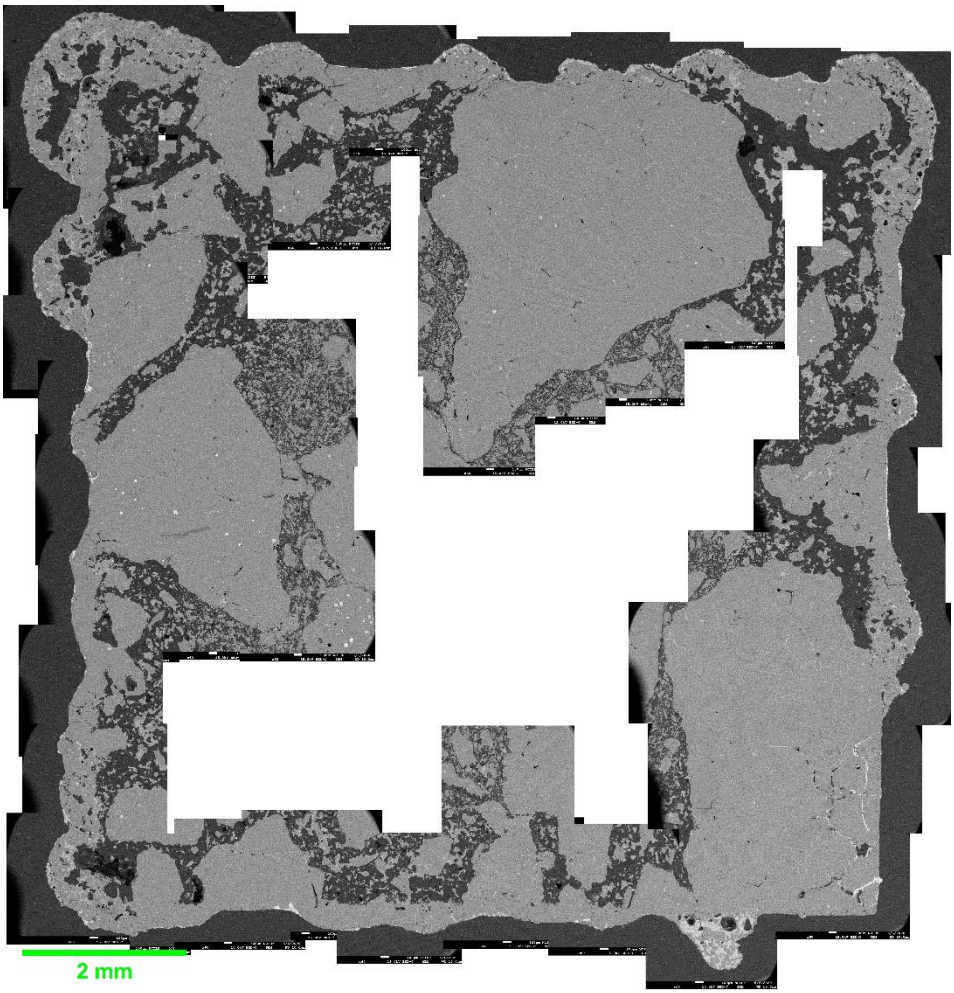


Figure appendix 1. 20. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1650 ℃ for 3 h.

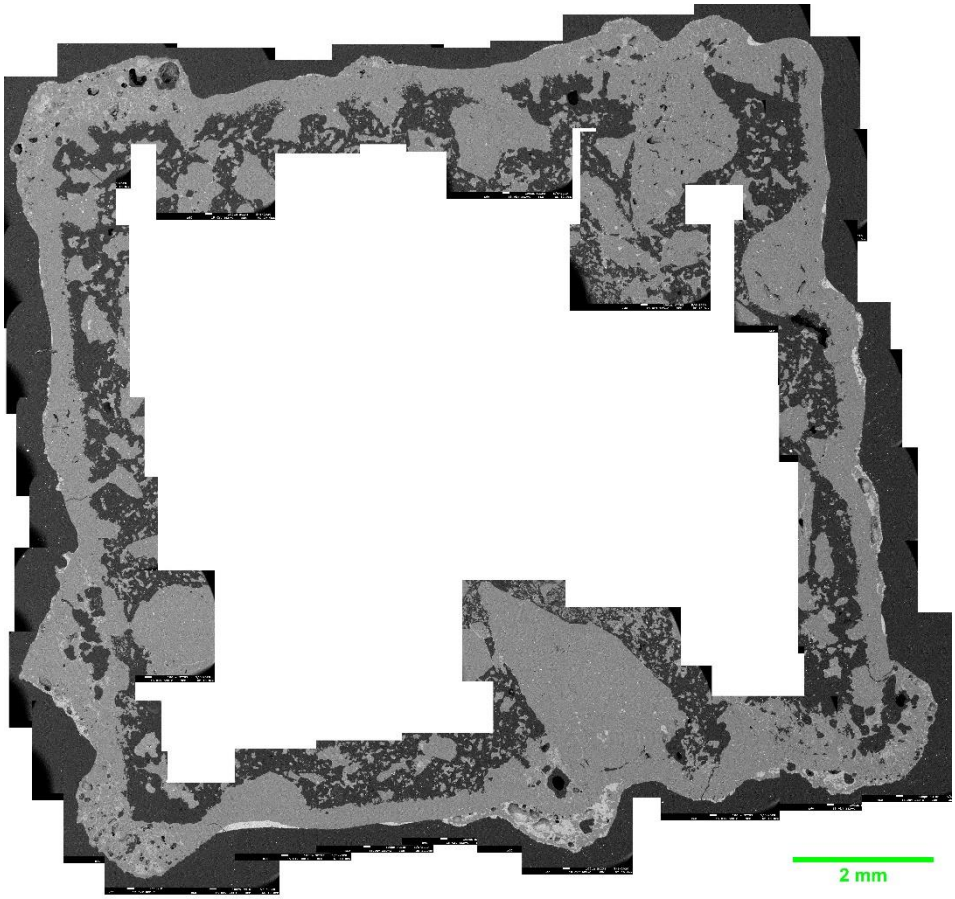


Figure appendix 1. 21. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-5wt.%C (low C) refractory after oxidation at 1650 °C for 6 h.

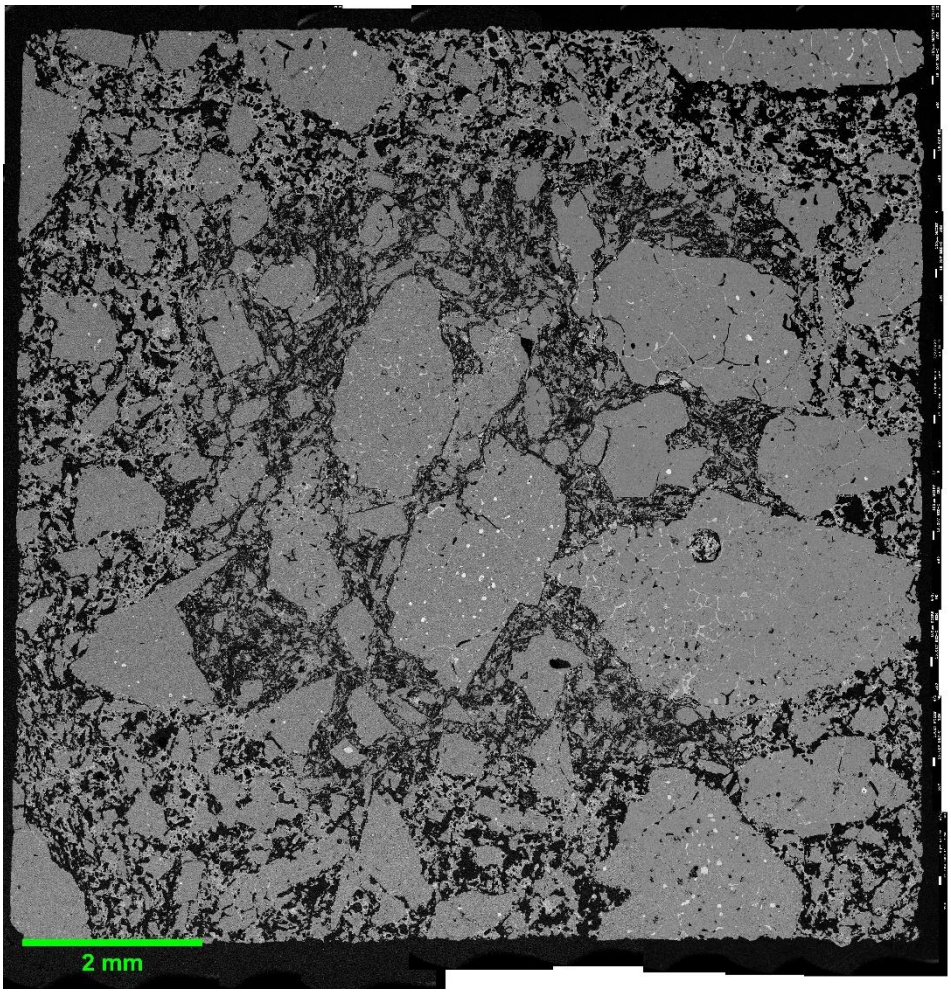


Figure appendix 1. 22. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1550 ℃ for 1 h (#1).

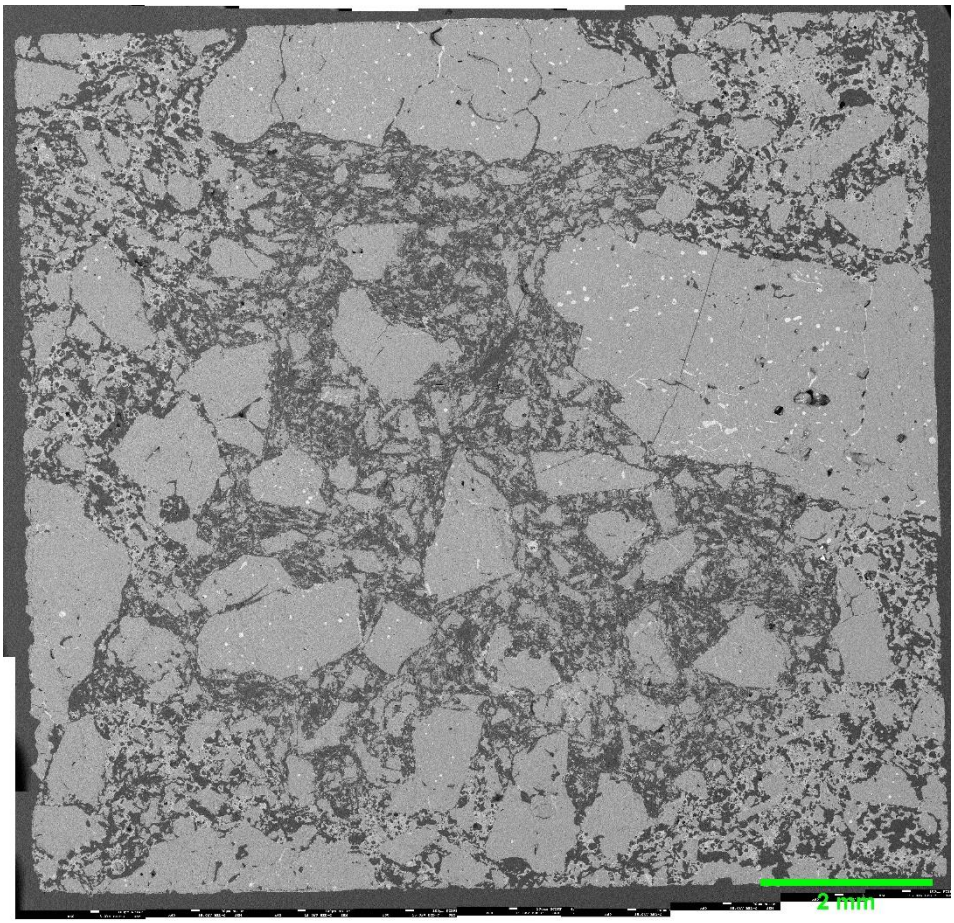


Figure appendix 1. 23. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1550 ℃ for 1 h (#2).

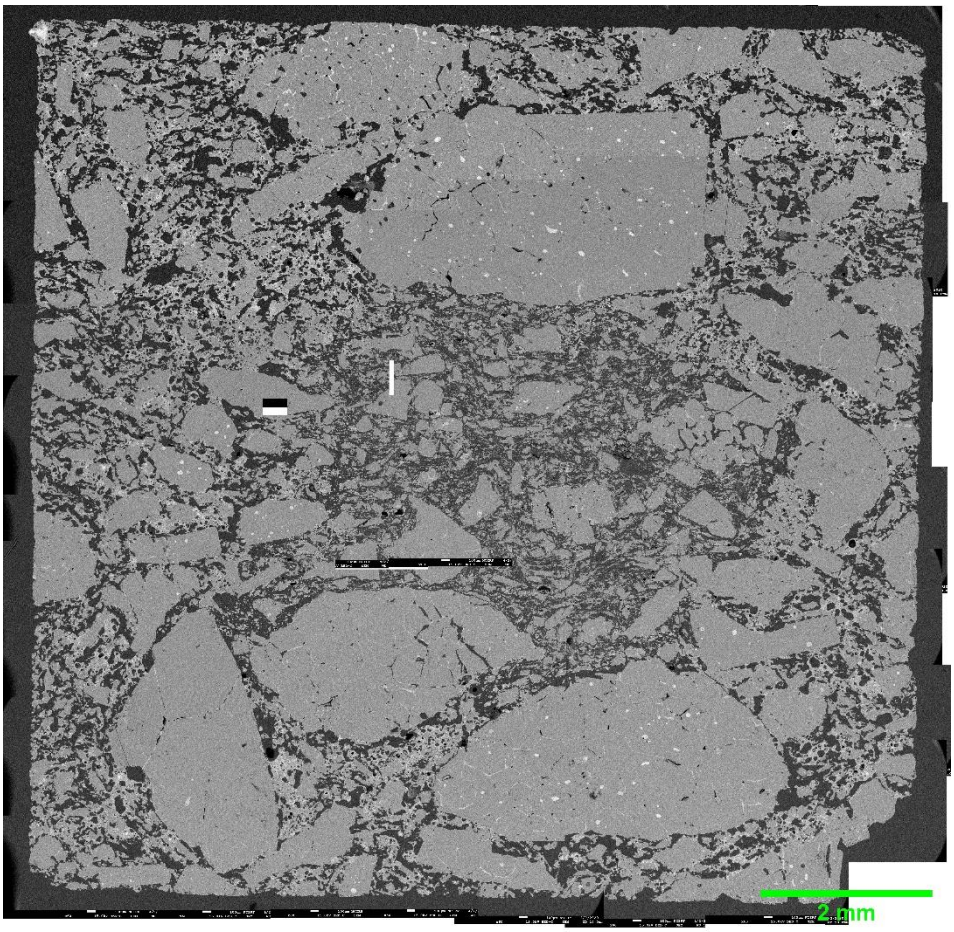


Figure appendix 1. 24. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1550 °C for 2 h (#1).

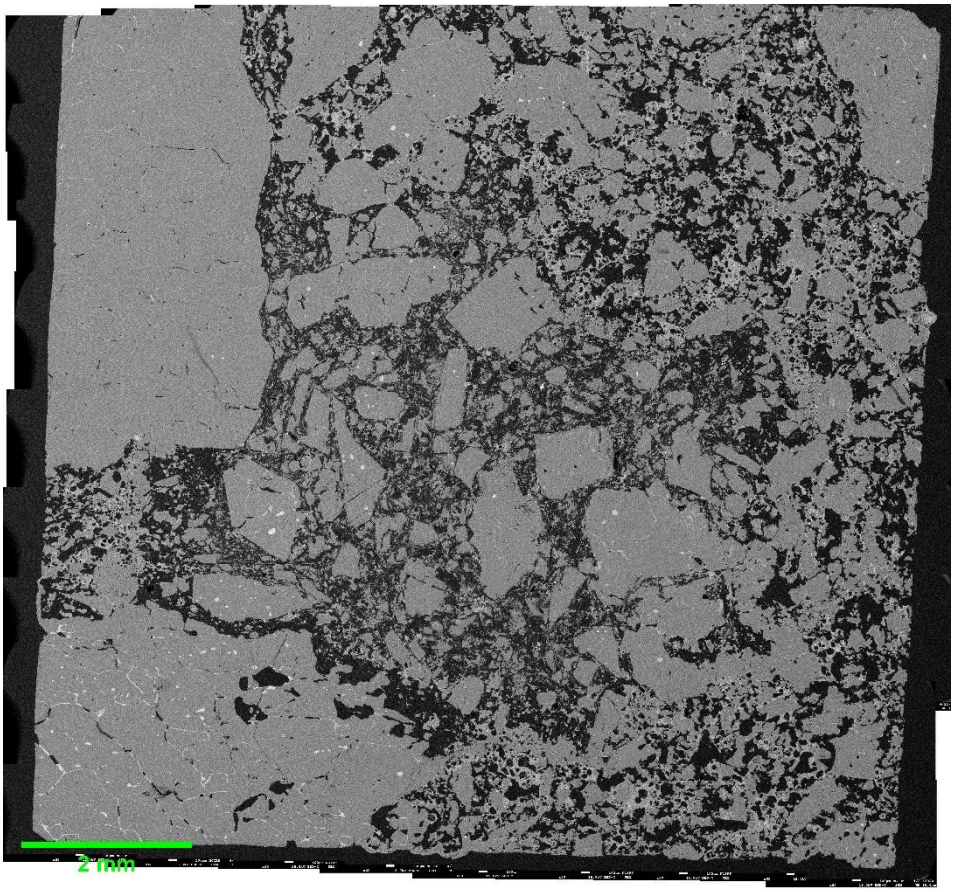


Figure appendix 1. 25. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1550 °C for 2 h (#2).

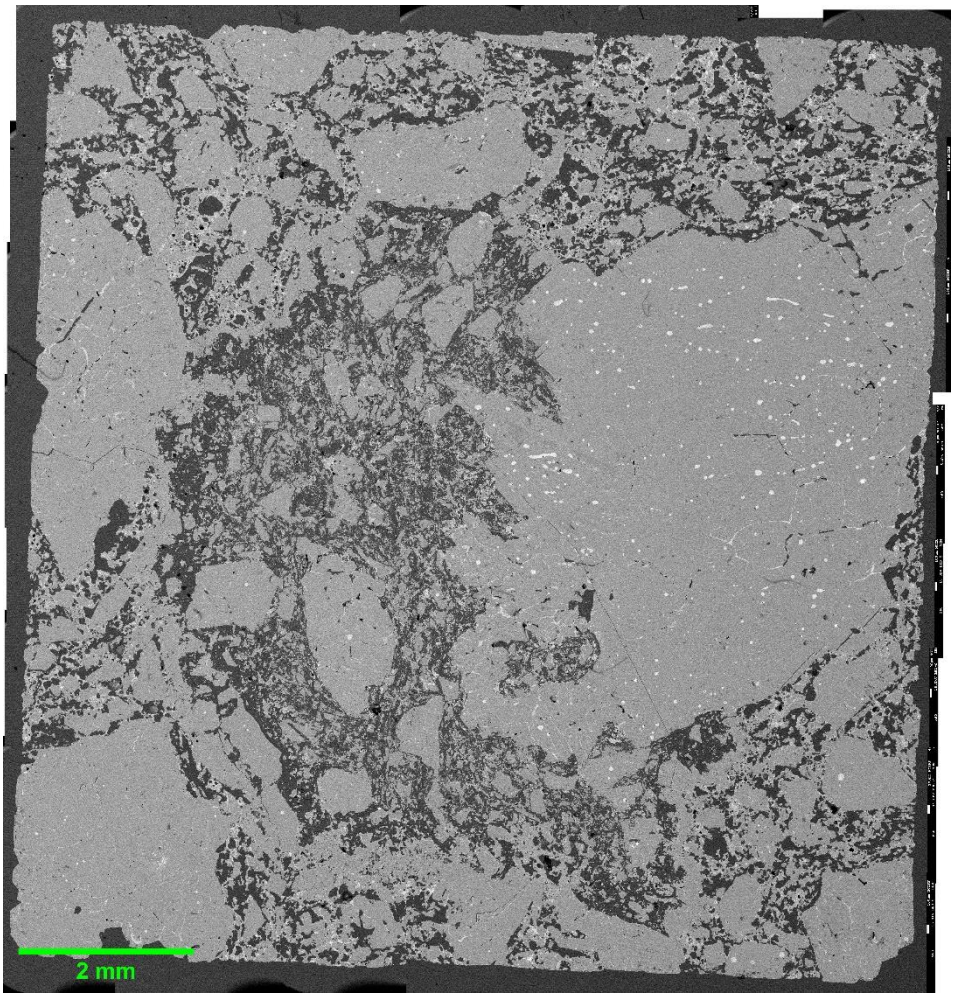


Figure appendix 1. 26. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1550 ℃ for 3 h (#1).

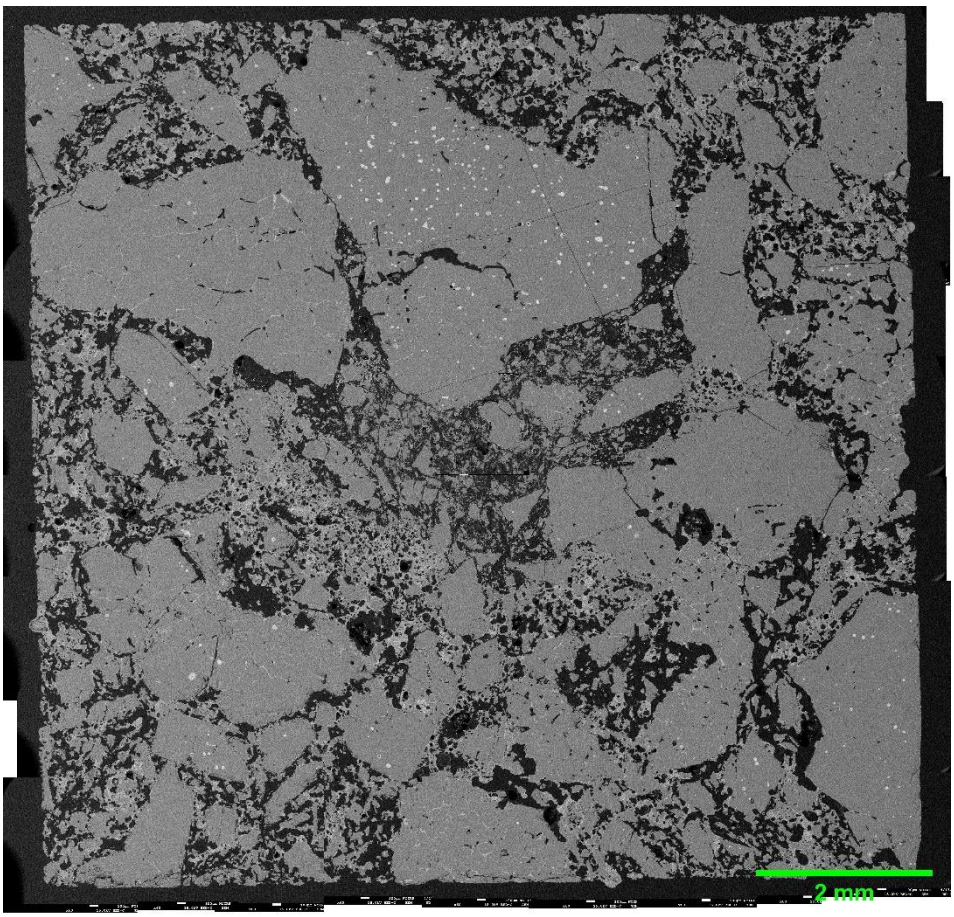


Figure appendix 1. 27. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1550 °C for 3 h (#2).

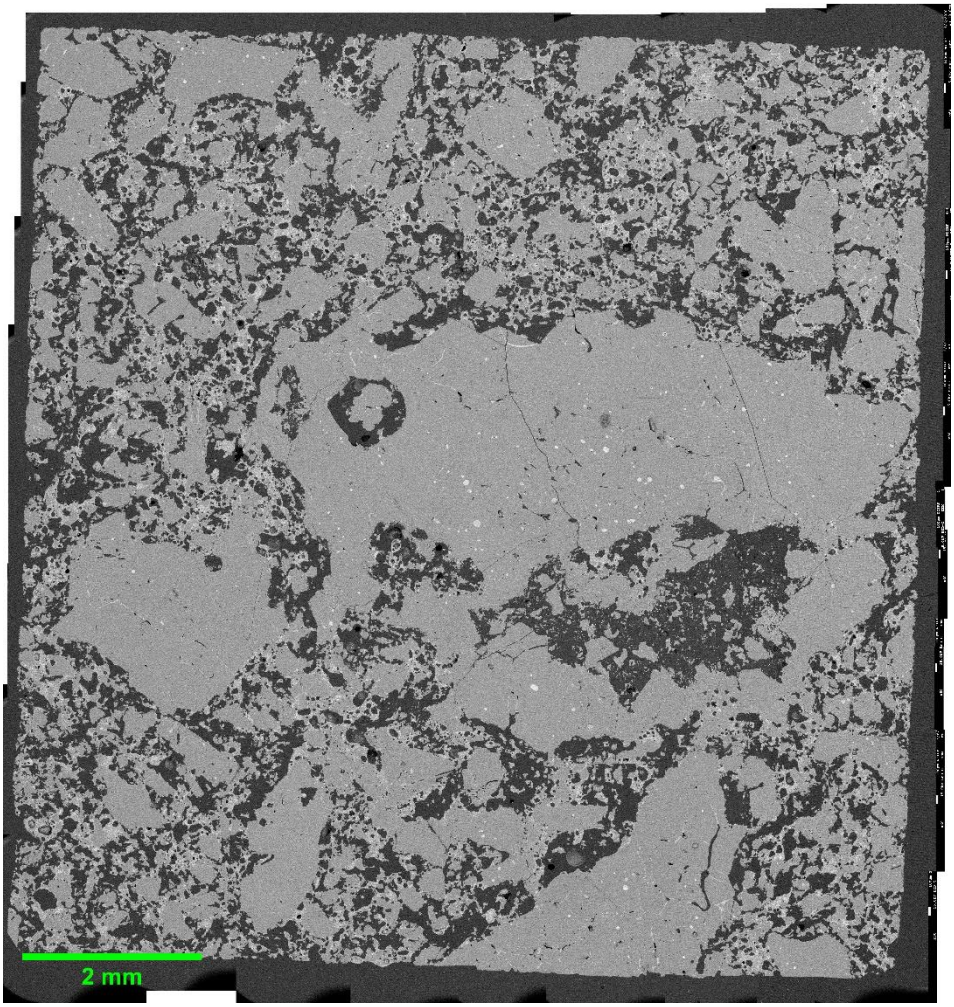


Figure appendix 1. 28. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1550 °C for 6 h (#1).

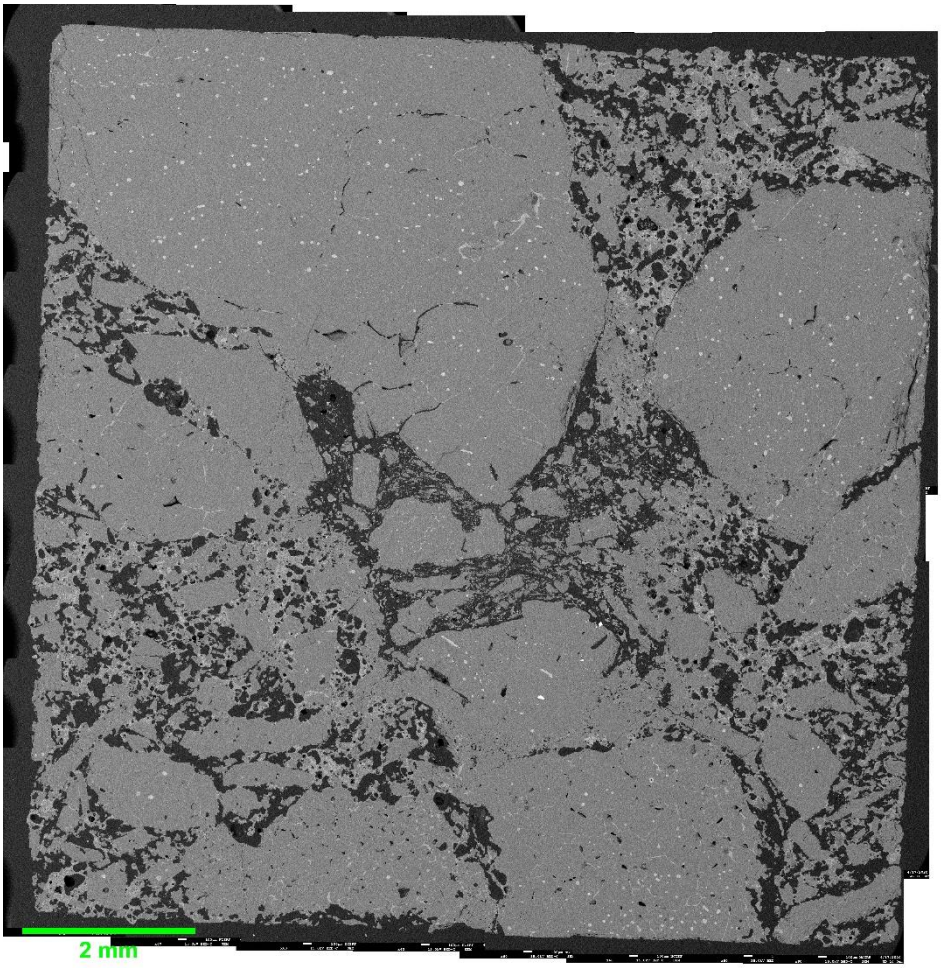


Figure appendix 1. 29. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1550 °C for 6 h (#2).

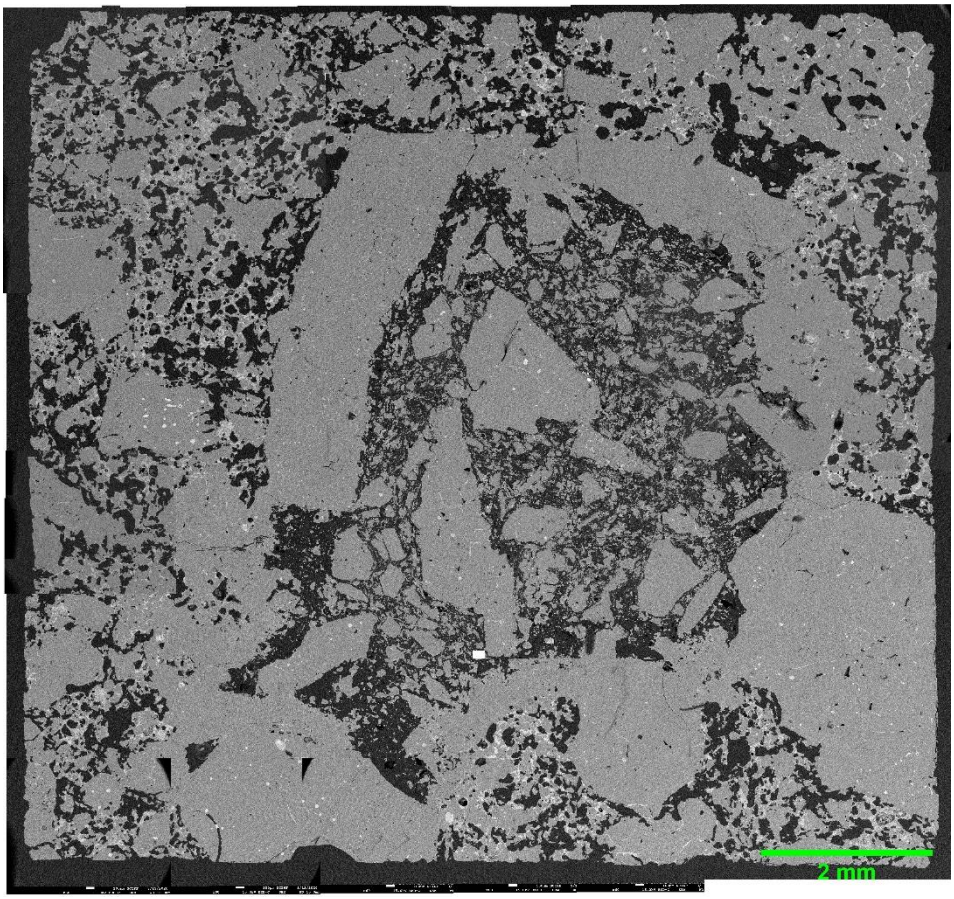


Figure appendix 1. 30. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1550 °C for 12 h (#1).

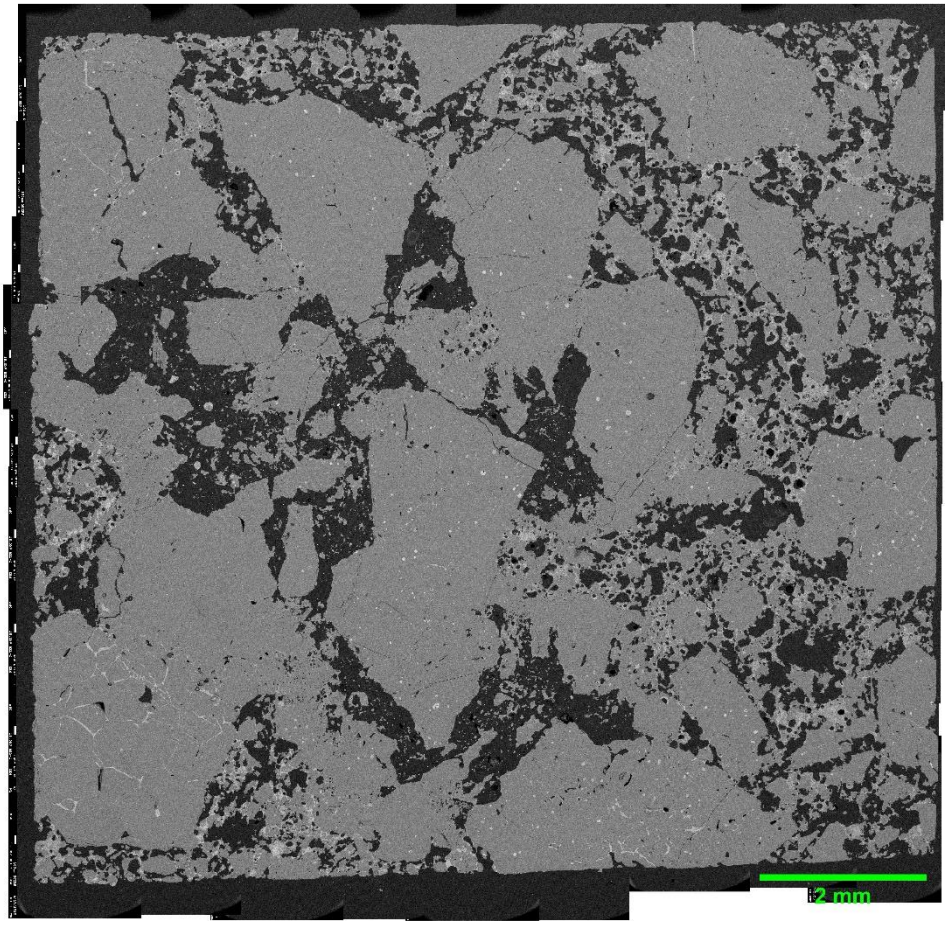


Figure appendix 1. 31. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1550 °C for 12 h (#2).

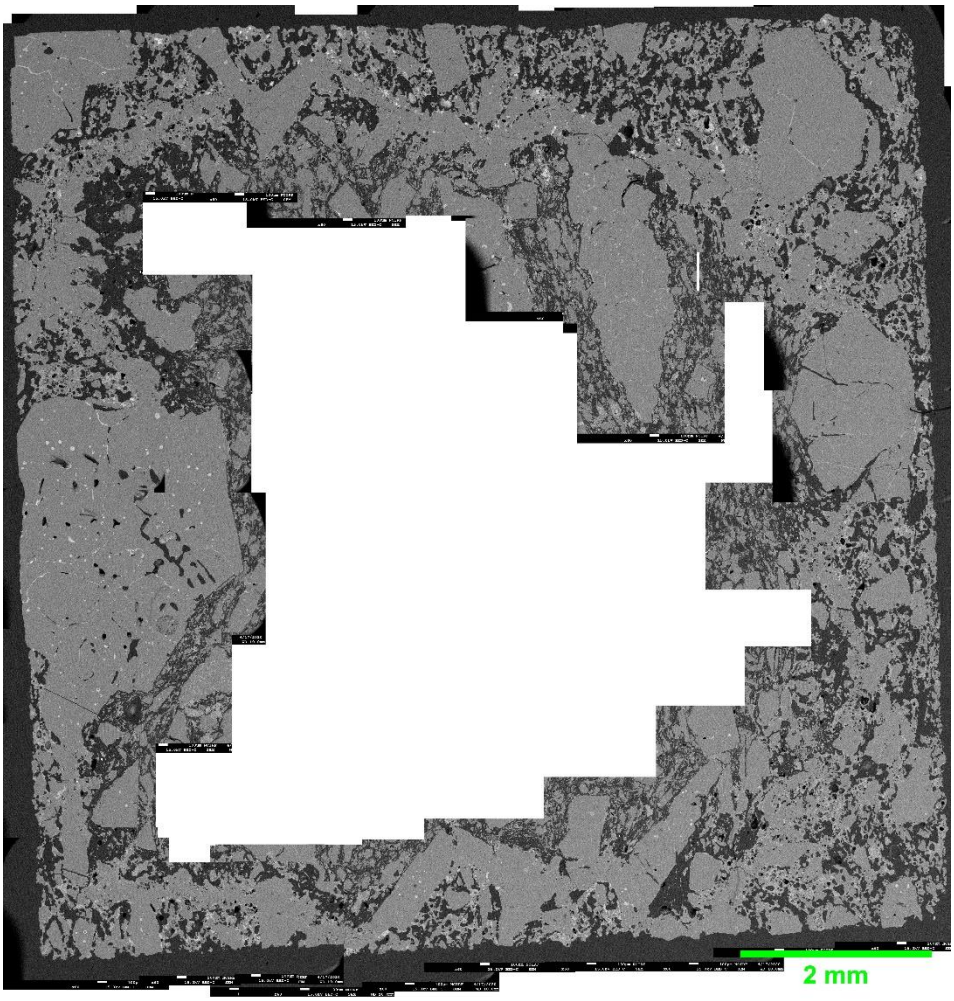


Figure appendix 1. 32. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 ℃ for 1 h (#1).

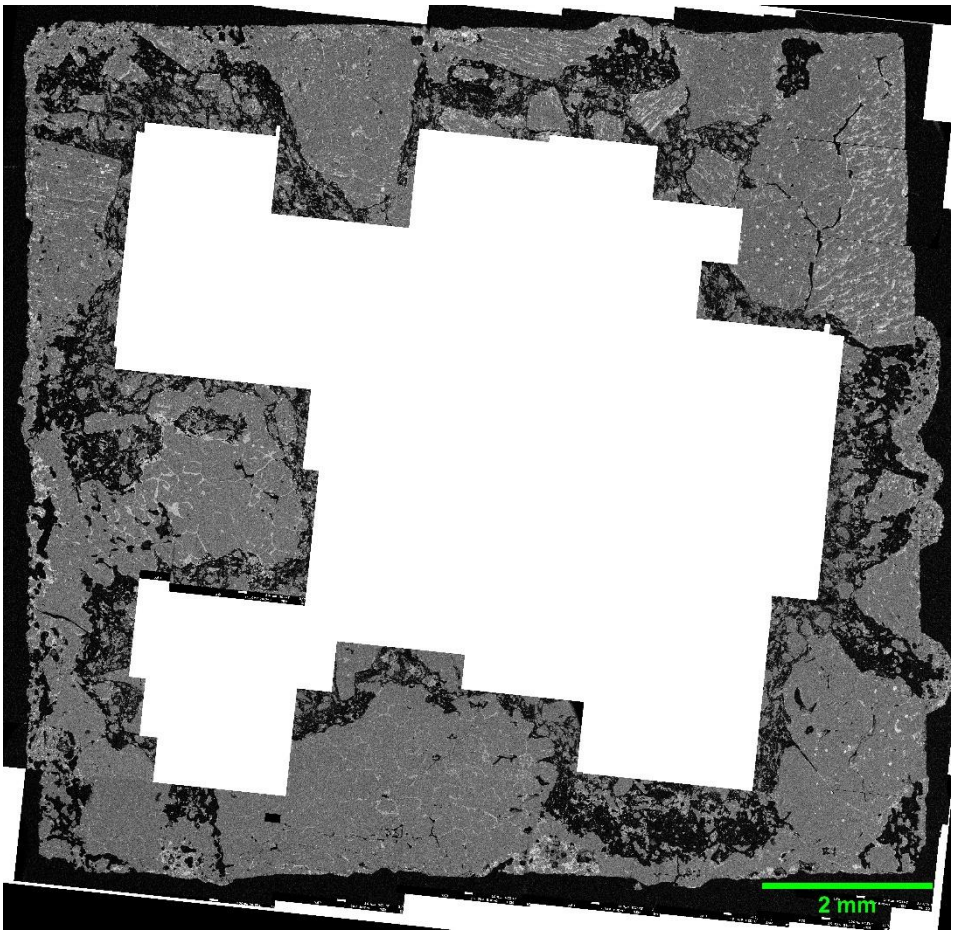


Figure appendix 1. 33. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 °C for 1 h (#2).

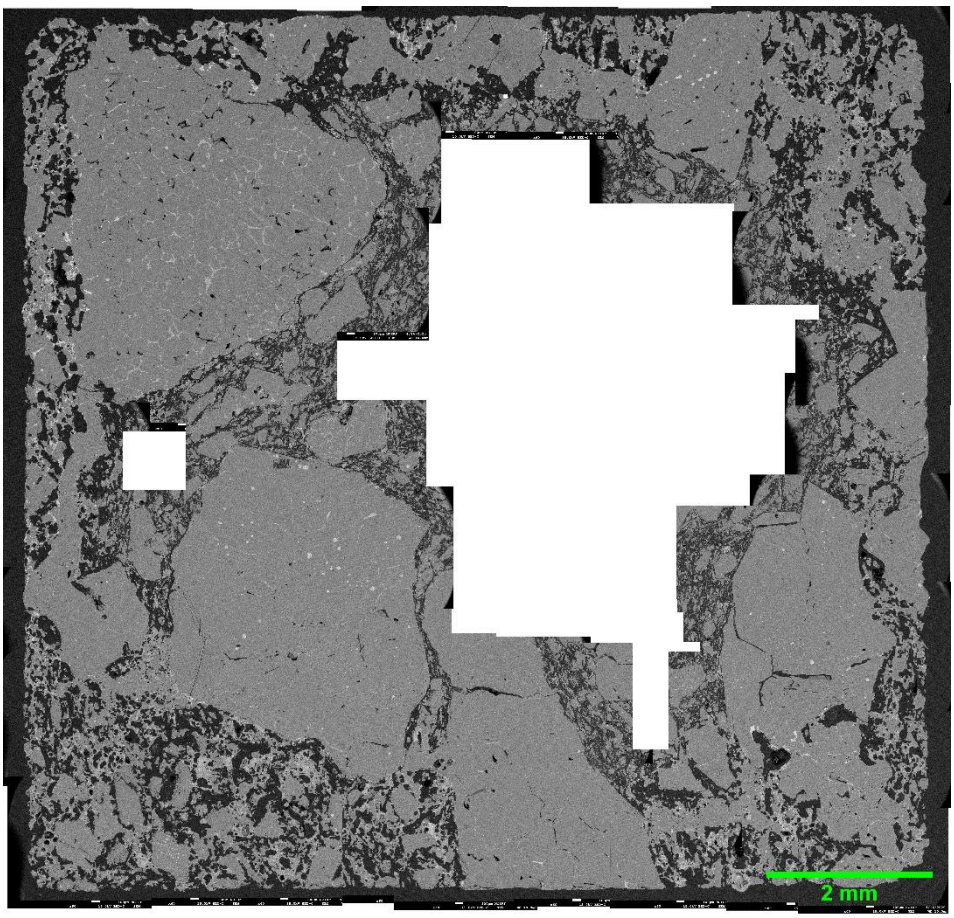


Figure appendix 1. 34. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 °C for 2 h (#1).

Figure appendix 1. 35. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 °C for 2 h (#2).

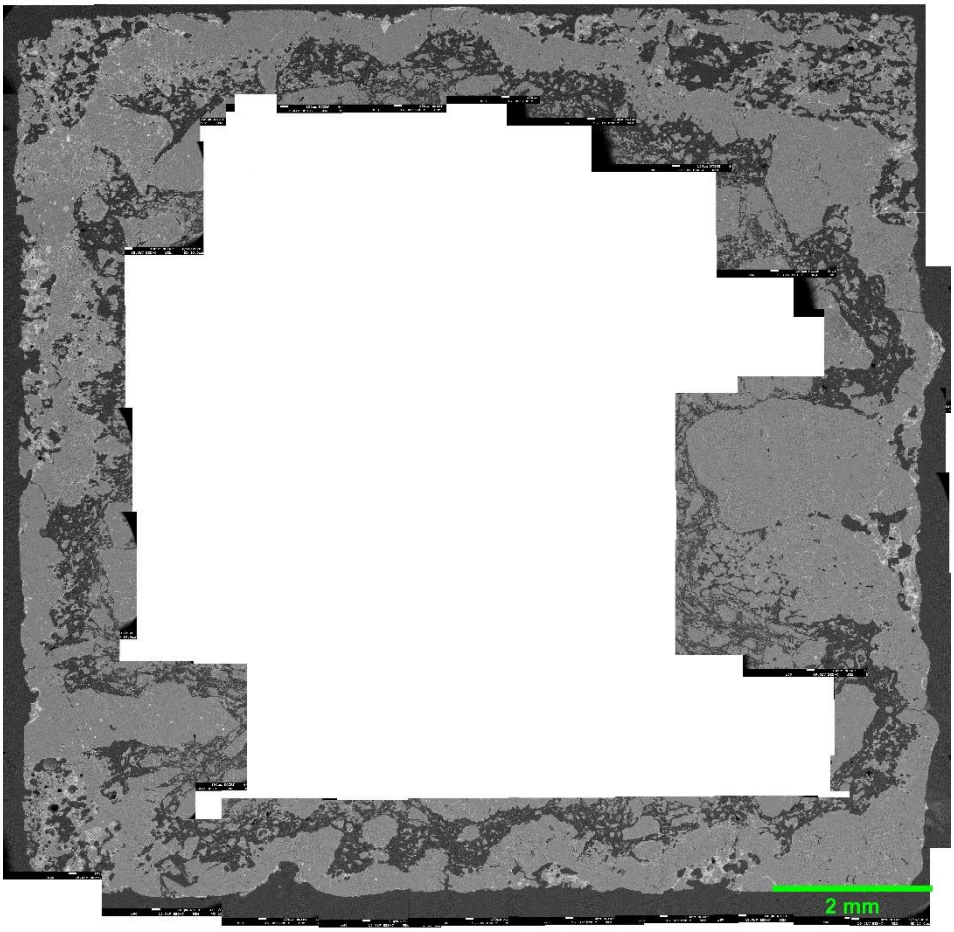


Figure appendix 1. 36. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 ℃ for 3 h (#1).

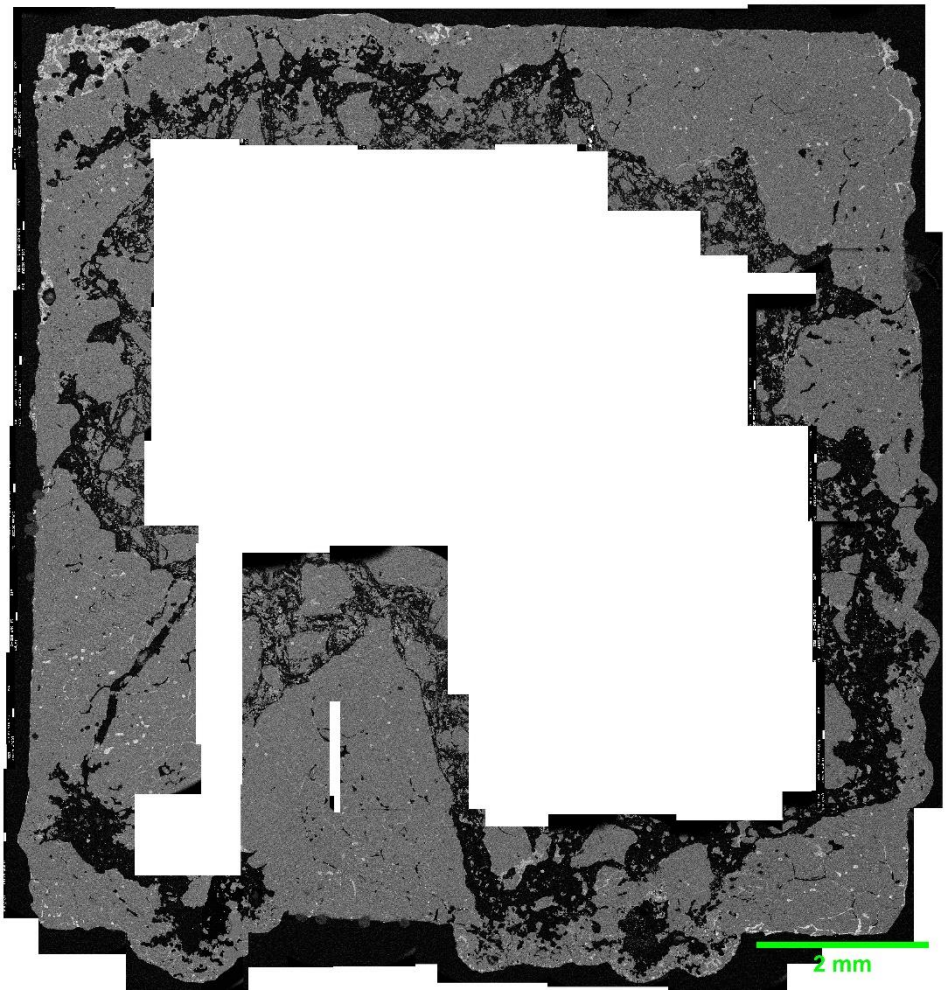


Figure appendix 1. 37. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 °C for 3 h (#2).

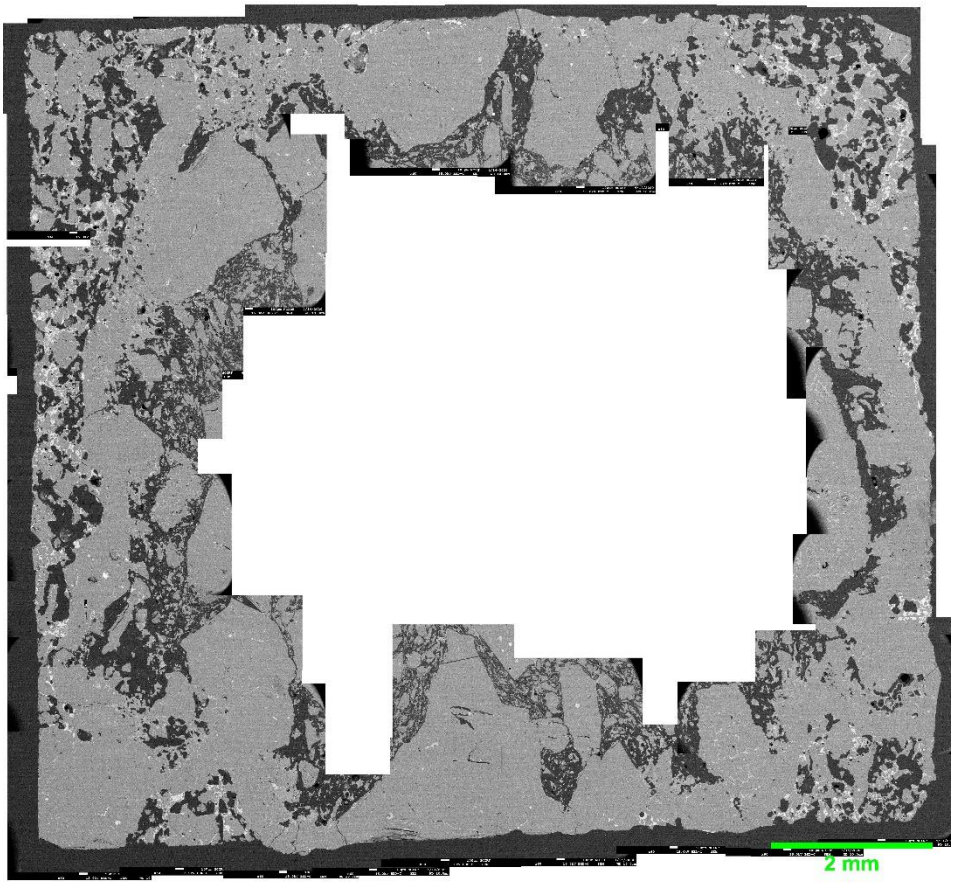


Figure appendix 1. 38. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 ℃ for 6 h (#1).

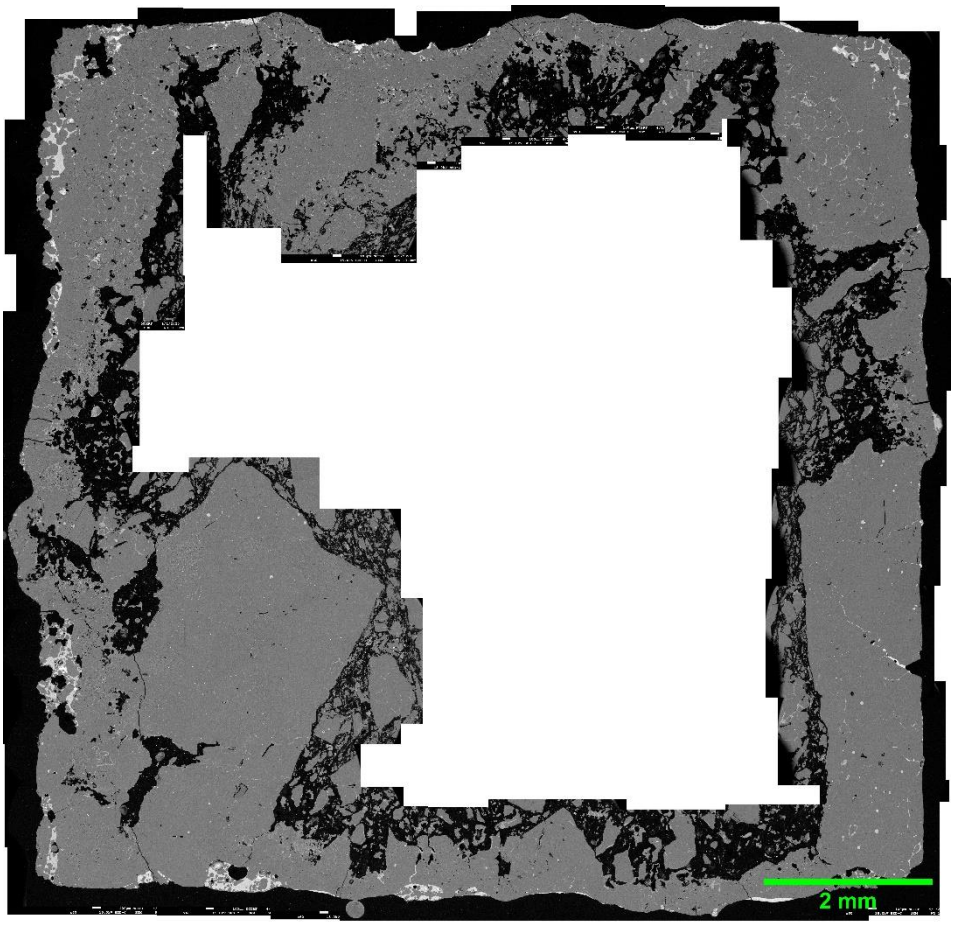


Figure appendix 1. 39. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 ℃ for 6 h (#2).

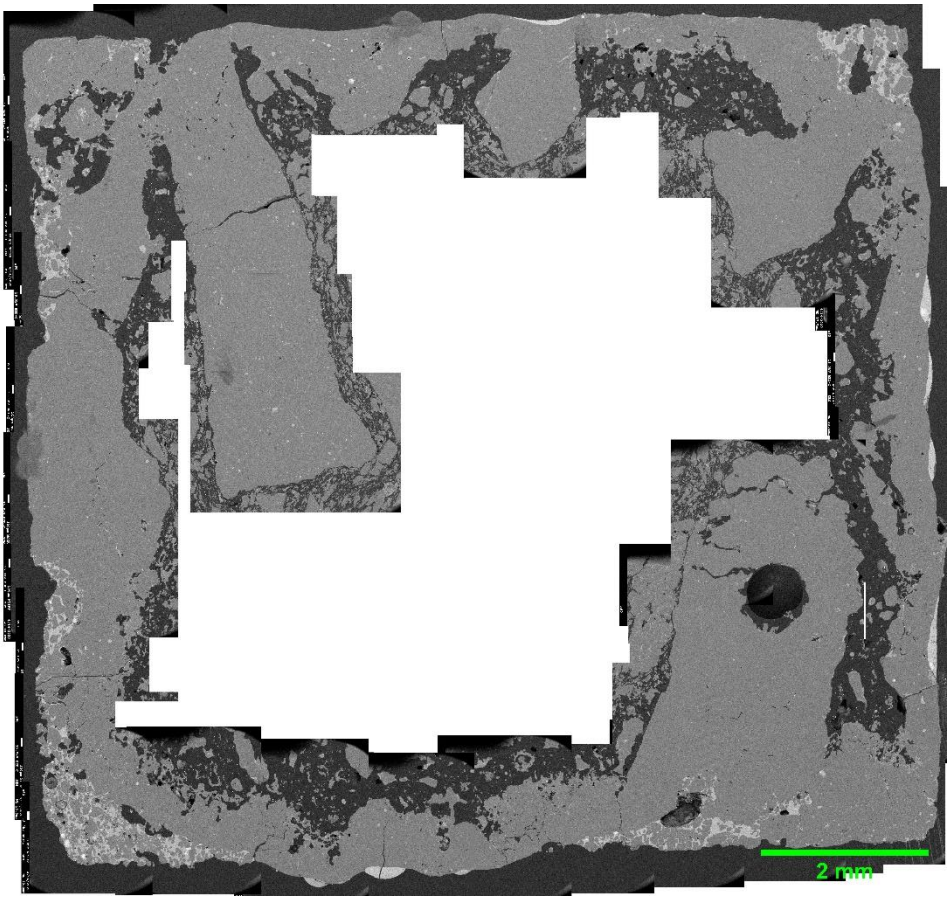


Figure appendix 1. 40. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 °C for 12 h (#1).

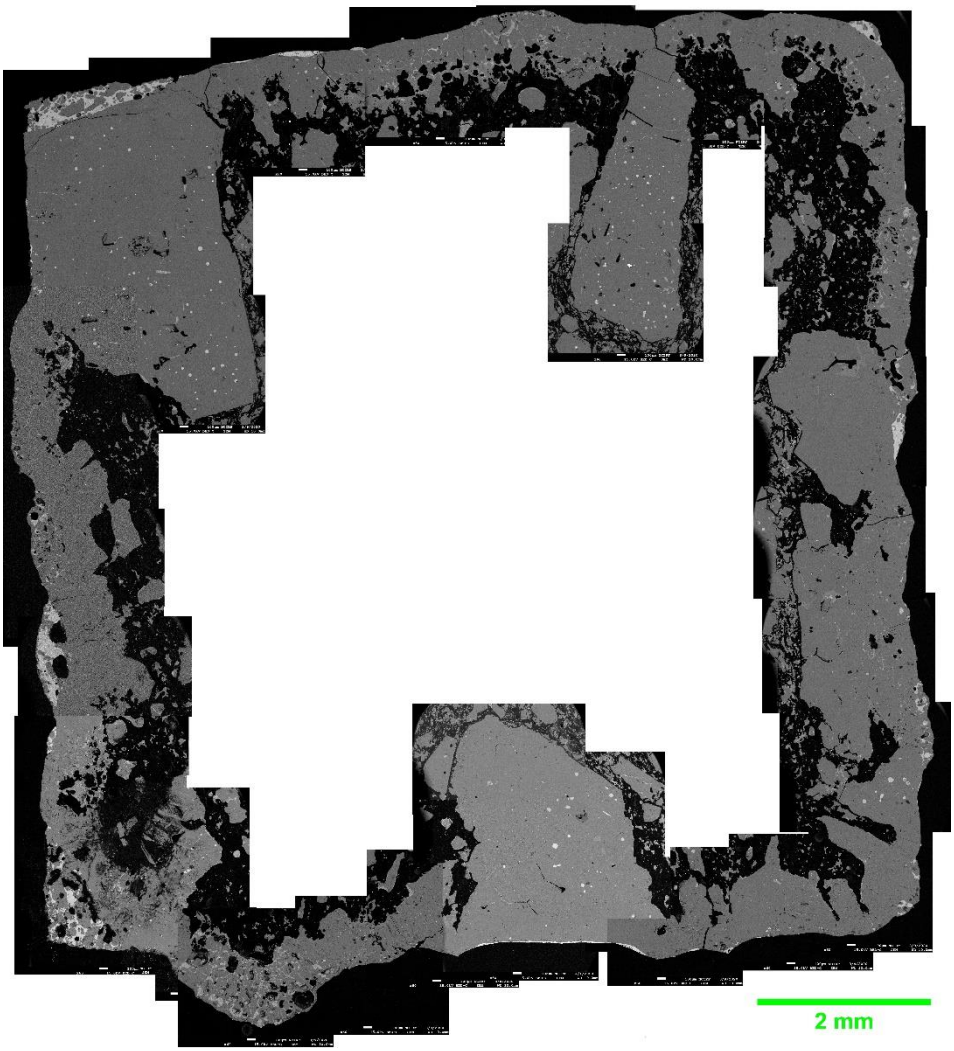


Figure appendix 1. 41. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1600 °C for 12 h (#2).

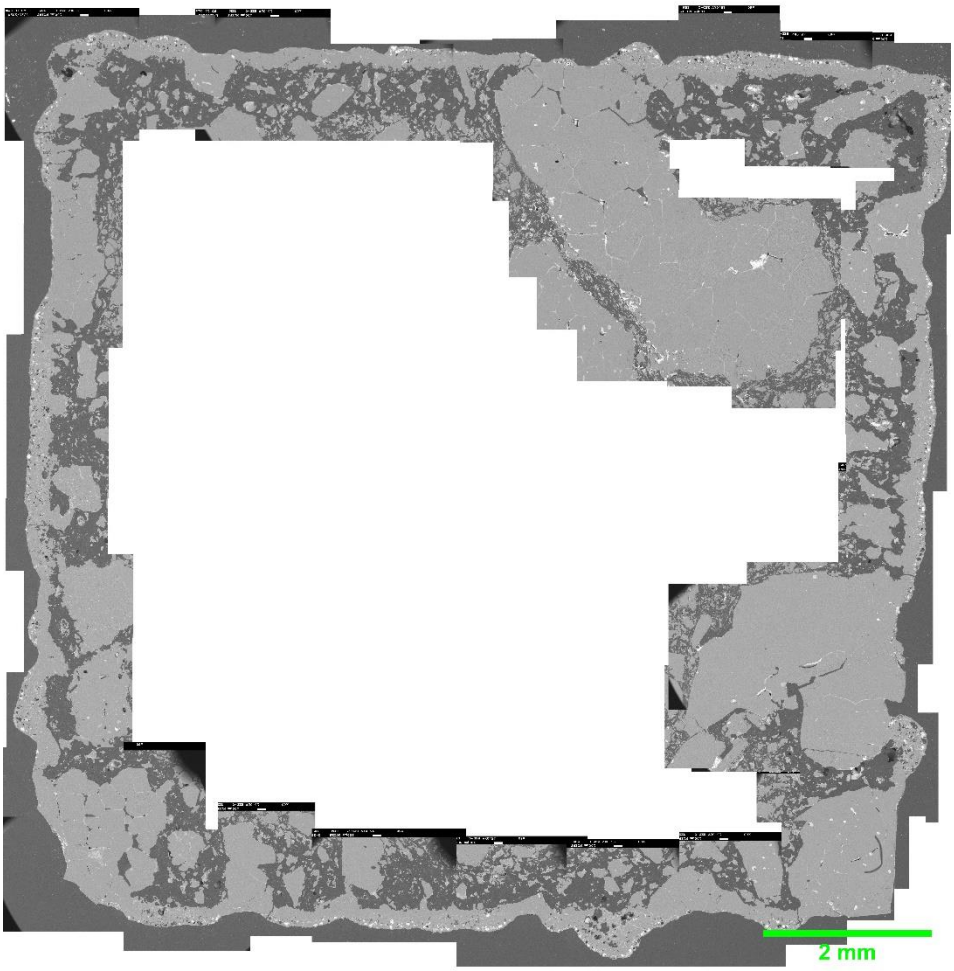


Figure appendix 1. 42. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1650 °C for 1 h (#1).

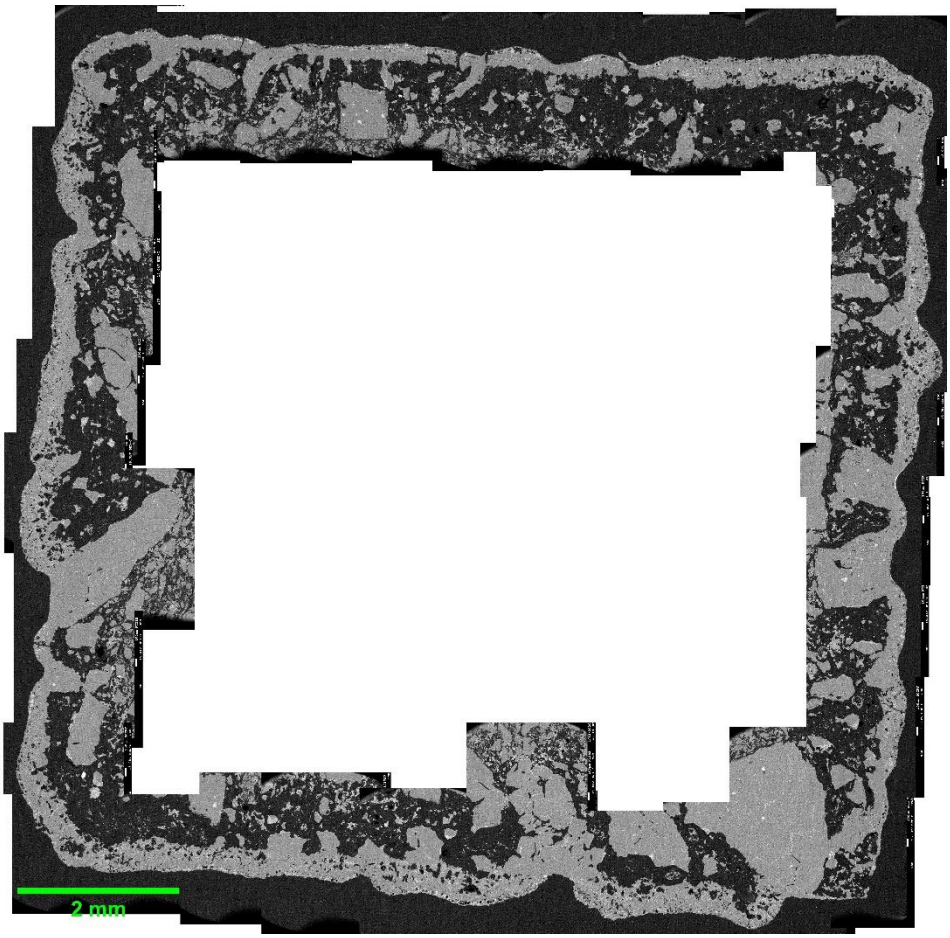


Figure appendix 1. 43. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1650 °C for 1 h (#2).

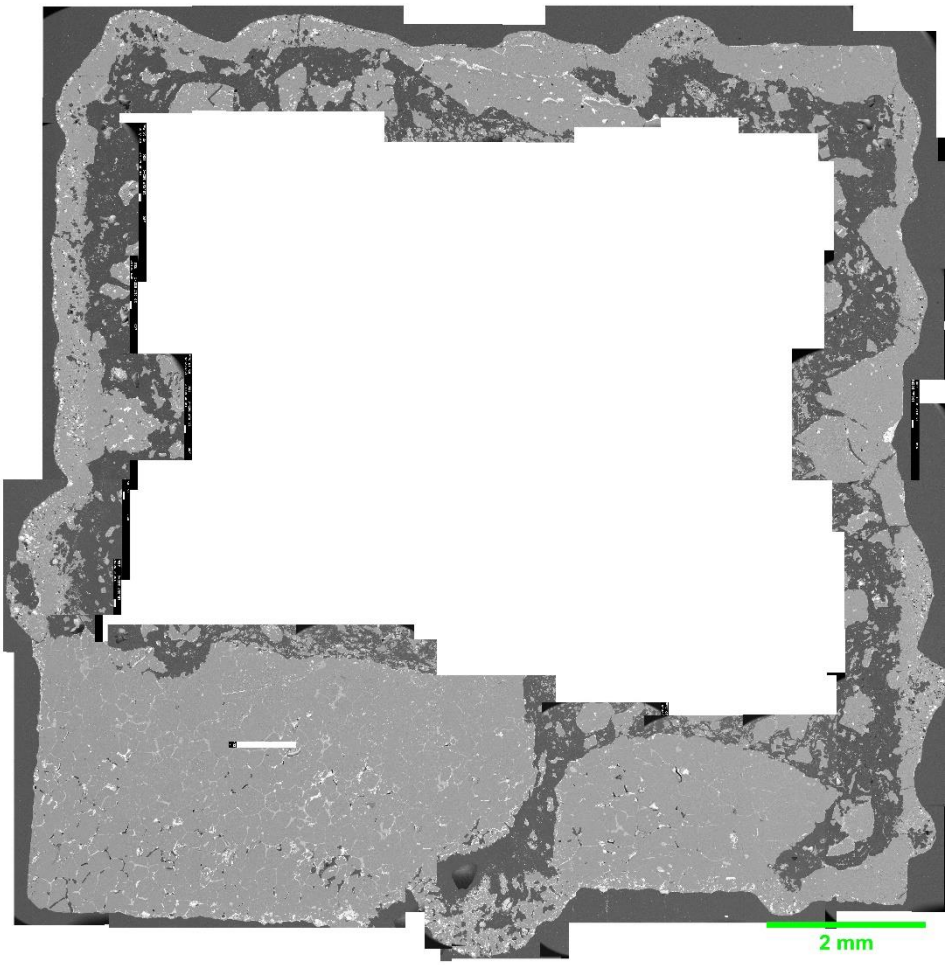


Figure appendix 1. 44. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1650 °C for 2 h (#1).

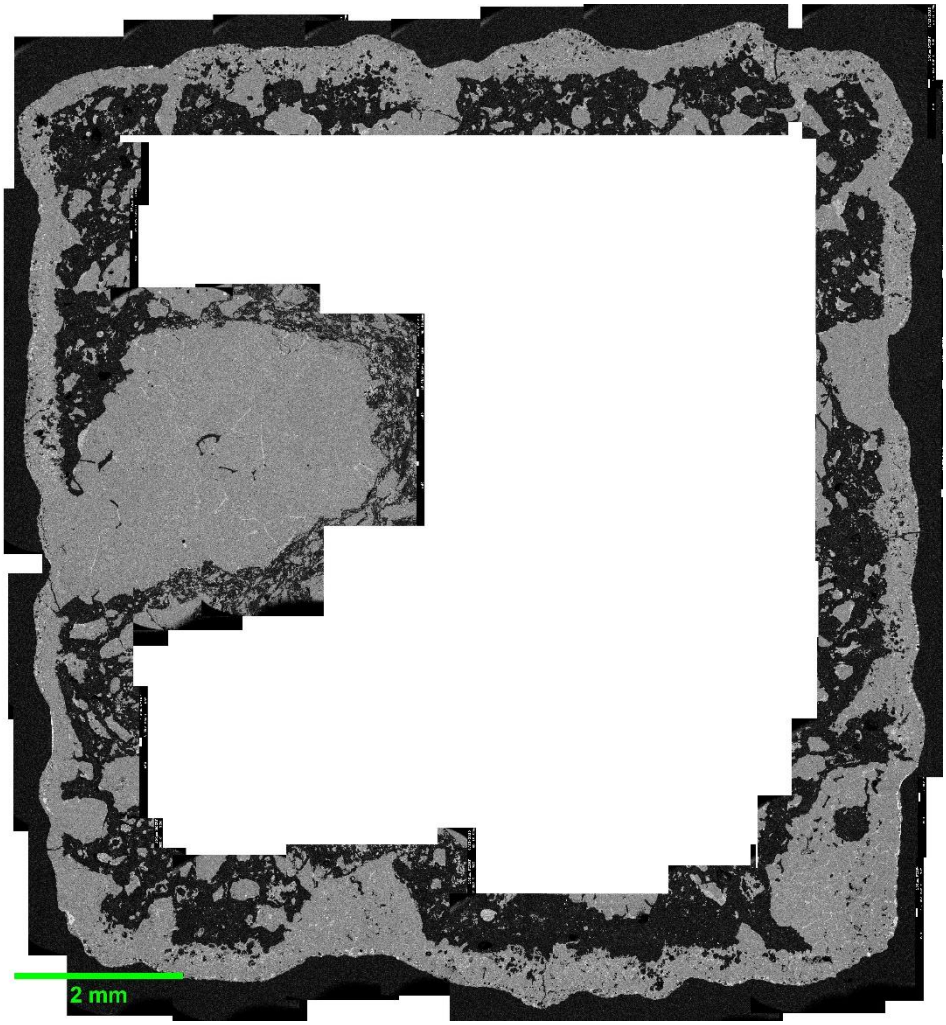


Figure appendix 1. 45. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1650 °C for 2 h (#2).

Figure appendix 1. 46. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1650 °C for 3 h (#1).

Figure appendix 1. 47. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1650 °C for 3 h (#2).

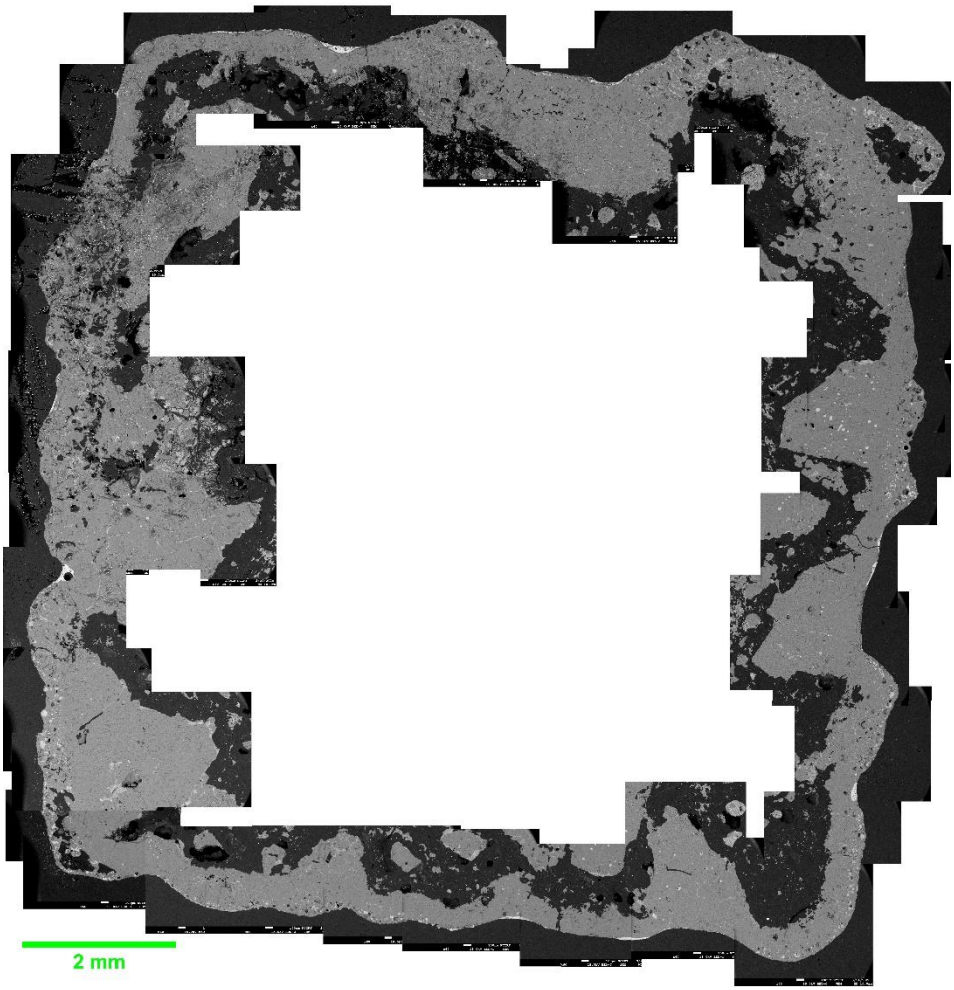


Figure appendix 1. 48. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1650 °C for 6 h (#1).

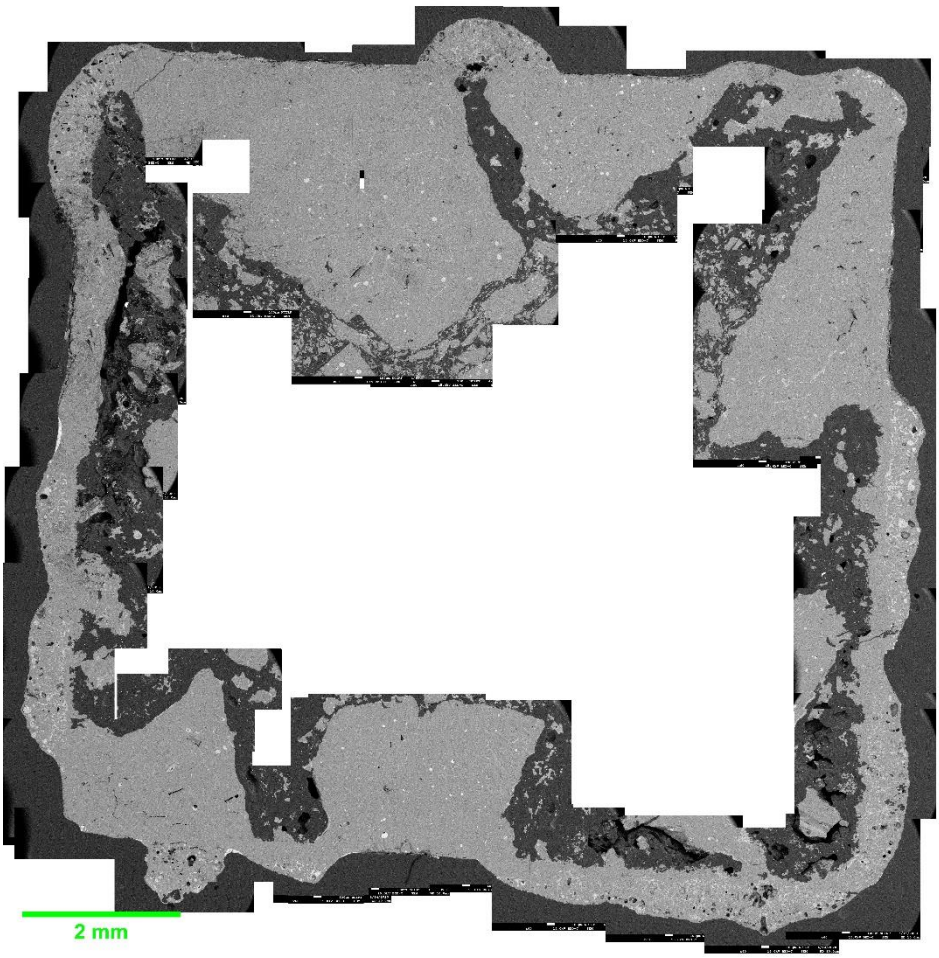


Figure appendix 1. 49. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1650 °C for 6 h (#2).

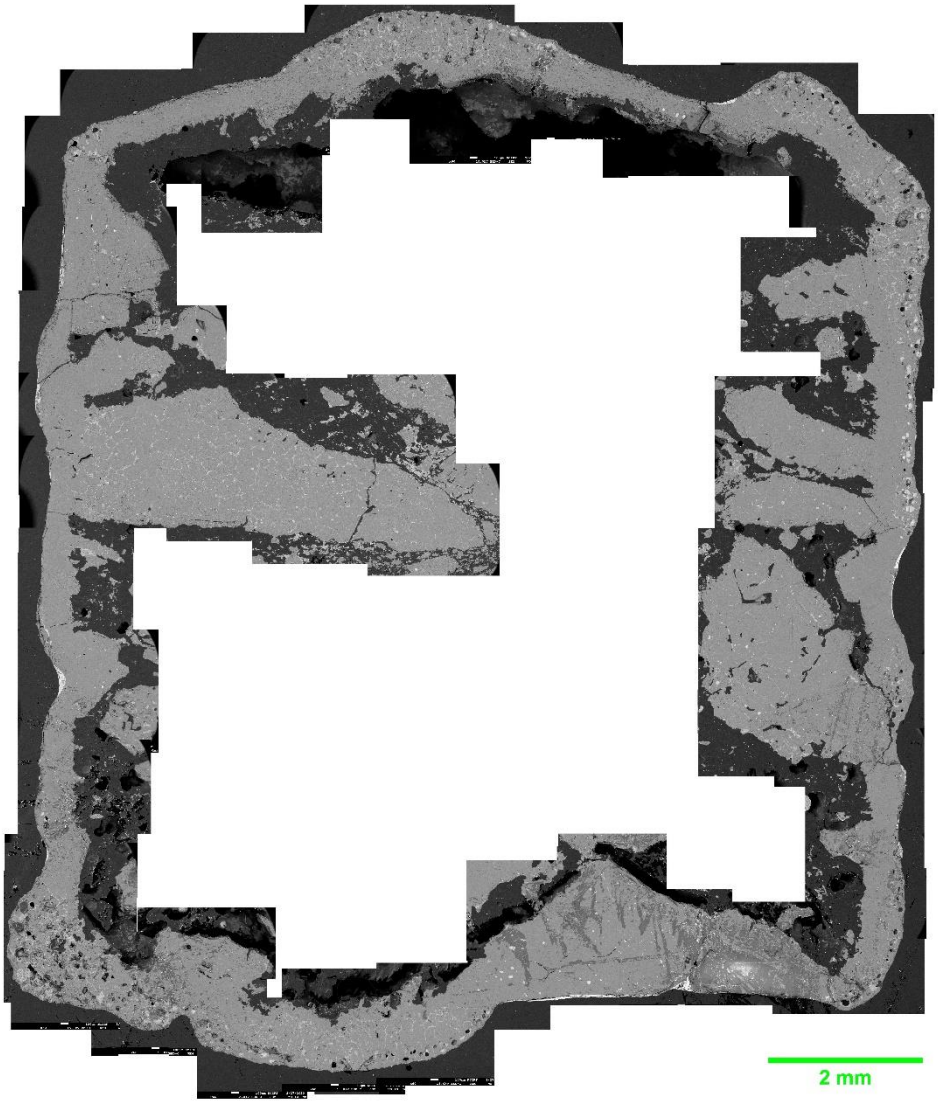


Figure appendix 1. 50. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1650 ℃ for 12 h (#1).

Figure appendix 1. 51. Microstructure of MgO dense layer formed in MgO-14wt.%C (high C) refractory after oxidation at 1650 °C for 12 h (#2).

References

[1] M.-A. Van. Ende, Y.-M. Kim, M.-K. Cho, J. Choi, I.-H. Jung, A Kinetic and Thermodynamic model for the decarburization reaction in the RH Vauum degasser, (2011).
[2] G.D. Pickering, J.D. Batchelor, Carbon-MgO reactions in BOF Refractories, Cercamic Bulletin, 50 (1971) 611-614.
[3] A. Yamaguchi, Control of Oxidation-reduction in MgO-C refractories, Taikabutsu Overseas, 4 (1984) 32-37.
[4] R.J. Leornard, R.H. Herron, Significance of Oxidation-Reduction Reactions Within BOF Refractories, J. AM.Chem. Soc, 55 (1972) 1-6.
[5] K. Tabata, H. Nishio, K. Itoh, A Study on Oxidation-Reduction Reaction in MgO-C Refractories, Taikabutsu Overseas, 8 (1988) 3-10.
[6] L. Rongti, P. Wei, M. Sano, Kinetics and Mechanism of Carbothermic Reduction of Magnesia, Metallurgical and Materials Transactions B, 34B (2003) 433-437.
[7] O. Volkova, P.R. Scheller, B. Lychatz, Kinetics and Thermodynamics of Carbon Isothermal and Non-isothermal Oxidation in MgO-C Refractory with Different Air Flow, Metallurgical and Materials Transactions B, 45 (2014) 1782-1792.
[8] N.K. Ghosh, D.N. Ghosh, K.P. Jagannathan, Oxidation mechanism of MgO–C in air at various temperatures, British Ceramic Transactions, 99 (2000) 124-128.
[9] H. Sunayama, M. Kawahara, The Oxidation Rate of a Magnesia-Carbon Refractory under Low Oxygen Partial Pressures, Journal of The Electrochemical Society, 152 (2005).
[10] O. Volkova, B. Sahebkar, J. Hubalkova, C.G. Aneziris, P.R. Scheller, Ladle Heating Procedure and Its Influence on the MgO–C-Oxidation, Materials and Manufacturing Processes, 23 (2008) 758-763.
[11] Yu-Lian, C. E.Semler, Effects of Oxidation-Reduction Reactions in Magnesia-Graphite Compositions, Ceramic Engineering and Science Proceedings, (1986).
[12] H. Sunayama, Y. Matsuda, M. Kawahara, Effect of MgO Grain Size on the Oxidation Rate of Magnesia-Carbon Refractory, Taikabutsu, 56 (2004) 144.
[13] R. Brenzy, C.E. Semler, Oxidation and Diffusion in Selected Pitch-Bonded Magnesia Refractories, J. Am. Ceram. Soc., 67 (1984) 480-483.
[14] H. Sunayama, Y. Hiramatsu, M. Kawahara, Corrosion Mechanism of refractory immersed in molten slag, ECS Transactions, 33 (2011) 15-20.
[15] Z. Liu, L. Yuan, E. Jin, X. Yang, J. Yu, Wetting, spreading and corrosion behavior of molten slag on dense MgO and MgO-C refractory, Ceramics International, 45 (2019) 718-724.
[16] Y. Liu, Q. Wang, G. Li, J. Zhang, W. Yan, A. Huang, Role of graphite on the corrosion resistance improvement of MgO–C bricks to MnO-rich slag, Ceramics

International, 46 (2020) 7517-7522.
[17] H. Um, K. Lee, J. Choi, Y. Chung, Corrosion Behavior of MgO–C Refractory in Ferromanganese Slags, Isij Int, 52 (2012) 62-67.
[18] M.-A. Van Ende, M. Guo, P.T. Jones, B. Blanpain, P. Wollants, Degradation of MgO–C refractories by MnO-rich stainless steel slags, Ceramics International, 35 (2009) 2203-2212.
[19] D.S. Xie, C. Garlick, T. Tran, The wear of tundish stopper refractories by inclusion slags, Isij Int, 45 (2005) 175-182.
[20] G.-e. Wang, Y. Wang, B. Xie, X.-s. Li, X. Guo, X.-j. Li, Effects of Oxides Contents in Vanadium Slag on Corrosion Mechanism of MgO-C Bricks, Journal of Iron and Steel Research International, 19 (2012) 36-42.
[21] T. Vert, Refractory material selection for steelmaking, John Wiley & Sons2016.
[22] W.E. Lee, S. Zhang, Melt corrosion of oxide and oxide–carbon refractories, International Materials Reviews, 44 (2013) 77-104.
[23] Z. Liu, J. Yu, S. Yue, D. Jia, E. Jin, B. Ma, L. Yuan, Effect of carbon content on the oxidation resistance and kinetics of MgO-C refractory with the addition of Al powder, Ceramics International, 46 (2020) 3091-3098.
[24] B. Hashemi, M.A. Faghihi-Sani, Z.A. Nemati, Effects of Graphite content on the oxidation Resistnace of MgO-C refractory bricks, Scientia Iranica 12 (2005) 274-279.
[25] S. Hu, R. Zhu, R. Liu, K. Dong, Decarburisation behaviour of high-carbon MgO-C refractories in O2-CO2 oxidising atmospheres, Ceramics International, 44 (2018) 20641-20647.
[26] S. Gao, L. Xu, M. Chen, N. Wang, Effect of Fe addition on the microstructure and oxidation behavior of MgO–C refractory, Materials Chemistry and Physics, 238 (2019).
[27] M.-K. Cho, M.-A. Van Ende, T.-H. Eun, I.-H. Jung, Investigation of slag-refractory interactions for the Ruhrstahl Heraeus (RH) vacuum degassing process in steelmaking, Journal of the European Ceramic Society, 32 (2012) 1503-1517.
[28] S. Jansson, V. Brabie, P. Jonsson, Corrosion Mechanism of Commercial MgO–C Refractories in contact with different gas atmospheres, Isij Int, 48 (2008) 760-767.
[29] A. Watanabe, H. Takahashi, F. Nakatani, Mechanism of Dense Magnesia Layer Formation near the Surface of Magnesia-Carbon Brick, J. Am. Ceram. Soc., 69 (1986) C-213 - C-214.
[30] S. Smets, S. Parada, J. Weytjens, G. Heylen, P.T. Jones, M. Guo, B. Blanpain, P. Wollants, Behaviour of magnesia–carbon refractories in vacuum–oxygen decarburisation ladle linings, Ironmaking & Steelmaking, 30 (2003) 293-300.
[31] H. Wang, R. Caballero, D. Sichen, Dissolution of MgO based refractories in CaO-Al2O3-MgO-SiO2 slag, Journal of the European Ceramic Society, 38 (2018) 789-797.
[32] S.-M. Kim, W-K. Lu, Kinetics and Mechanism of the Formation of Dense MgO Layer in Pitch-Bearing Magnesite Brick During Service, (1978).

[33] J.T. Jones, I.B. Cutler, Interdiffusion in the system MnO-MgO, Journal of The American Ceramic Society, 54 (1971) 335-338.