

Tundish Coating Powder의 鹽基性化에 關한 研究

鄭馥煥 · 金義勳 · 吳英佑 · 金宗熙*

浦項綜合製鐵(株)技術研究所

*韓國科學技術院材料工學科

(1983年 9月 12日 接受)

A Study on the Basic Tundish Coating Powder

Bok-Hwan Jung, Eu-Hoon Kim, Young-Woo Oh
and Chong Hee Kim*

Technical Research Laboratories.

Pohang Iron & Steel Co. Ltd.

*Dept. of Materials Science and Engineering

KAIST

(Received Sept. 12 1983)

ABSTRACT

The properties of basic tundish coating powder were investigated, comparing with acidic tundish coating powder, especially in the corrosion resistance to the molten steel and the influence on non-metallic inclusion. The results show that the basic coating powder is superior to the acidic coating powder in corrosion resistance. It is appeared that the basic coating powder lining has less influence on the formation of non-metallic inclusions. These results will be promising to reduce the coating thickness in tundish lining operation.

1. 序 論

Tundish coating 材의 使用 目的은 Tundish 內張材를 보호하여 作業能率을 向上시키기 위함이며 熔鋼과 直接 接觸하는 部位에 使用되므로 耐侵蝕性이 優秀하여야 할 뿐만이 아니라 解澇時에 地金の 제거가 잘 되어야 하며 侵蝕된 耐火物이 非金屬 介在物에 미치는 影響이 적어야 한다.

Coating 材는 Alumina 質과 Magnesia 質의 2 種類가 主로 使用되고 있으며 그 中에서도 近來에는 Magnesia 質을 많이 使用하고 있다. 本 研究에서는 酸性質(J社 製品)과 鹽基性質(S社 製品)이 鋼에 미치는 影響과 反應性에 關한 研究를 實施하여 鋼의 品質向上과 연주(連鑄)操業에 기여시켜 하였으며 현장 적용 시험은 photo. 1 과 같은 Tundish 에서 실시하였다.

2. 實驗方法

2-1. 試片의 製造 및 燒成.

酸性과 鹽基性 coating 材 試料에 13~14%의 水分을 添加하여 5 分間 混練한 後 40×40×160mm 의 크기로

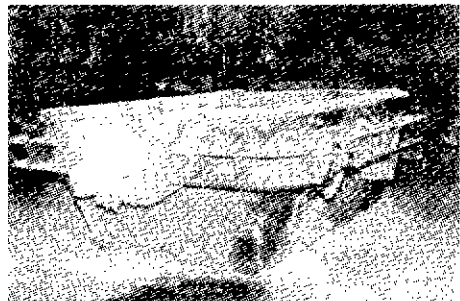


Photo 1. Tundish for slab.

強度試片을 製造하였으며, 侵蝕試片과 非金屬 介在物 測定 試驗을 위한 試片은 各各 Fig. 1 및 Fig. 2와 같은 크기로 製造하였다. 製造된 試片을 24時間의 自然 乾燥後 dry oven에서 110°C로 함량이 될 때까지 乾燥 시켰으며 이들을 各各 1000°C, 1450°C에서 3時間 燒成하였다.

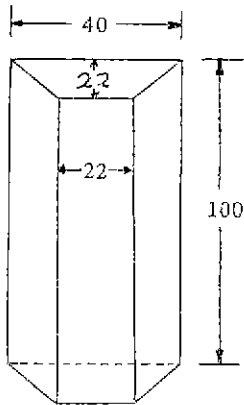


Fig. 1. Specimen size (mm)

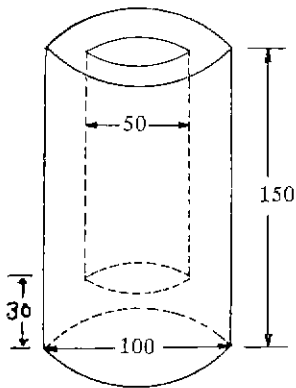


Fig. 2. Specimen size (mm)

2-2. 一般物性 試驗

化學分析(KSL 3120), 粒度分析, 比重 및 氣孔率(KSL 3114), 線變化率(KSL 3117), 壓縮強度 試驗(KSL 3115)을 하였으며, 熱間격압 強度 試驗은 DIN 51048에 準하여 實施하였다.

2-3. 耐侵蝕性 試驗

Fig. 1과 같은 試片 6個를 小型高周波 誘導爐內의 도가니에 설치하여 slag를 Killed 鋼의 3%가 되게 混合하여 1550°C에서 熔融시켜 1時間 維持시킨 後 出

鋼하여 slag line과 熔鋼 line의 侵蝕狀態를 調査하였다³⁾.

2-4. 急速加熱試驗

Fig. 3, 4와 같은 方法으로 施工後 急速 乾燥, 加熱로 인한 균열 및 爆裂現象를 試驗하였다^{6,7)}.

2-5. 非金屬 介在物 試驗

Fig. 2와 같은 도가니를 高周波 誘導爐內에 설치하여 電解鐵을 넣고 1550°C에서 熔融시켜 1時間 維持後 徐冷하여 試片을 製造하였으며, 이 試片을 電子顯微鏡, X-Ray 回折, AA分析으로 非金屬 介在物을 調査하였으며, 아울러 現場連鑄用 Tundish에 두 材質을 coating. 하여 比較하였다^{1,2)}.

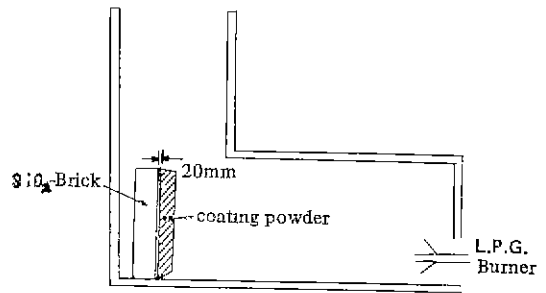


Fig. 3. Schematic diagram of test heating furnace

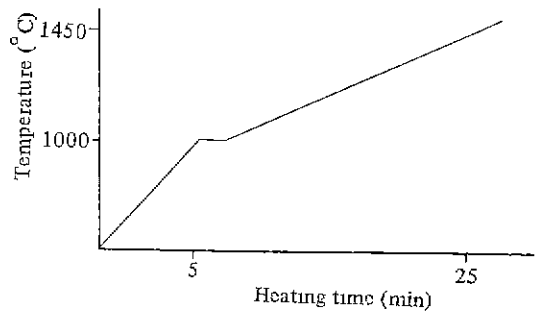


Fig. 4. Heating schedule

2-6. 反應性 試驗

coating 材의 施工 두께에 따라 Tundish內張材로 使用되는 酸性 벽돌과의 反應狀態를 調査하기 위하여 coating 材를 15, 20, 25mm의 두께로 coating한 도가니에 鋼을 熔融시킨 狀態로 1時間 維持後 出鋼하여 內張材와 coating 材와의 反應狀態를 調査하였다⁸⁾.

3. 實驗 結果 및 考察

3-1. 一般物性試驗

3-1-1. 化學分析 및 粒度分析

Table 1 과 같이 鹽基性 coating 材는 SiO_2 49%, Al_2O_3 43%로서 X-Ray 回折 分析結果 Sillimanite 鑛物로 되어있고, 不純物로서는 Fe_2O_3 , CaO , Na_2O 가 存在하고 있다. 또한 酸性 coating 材가 鹽基性 coating 材보다 大粒 및 微粒의 混이 많았다.

Table 1. Properties of coating powder

Coating powder		Basic	Acidic
Chemical composition (%)	MgO	88.6	2.1
	Al_2O_3	0.7	43.3
	SiO_2	4.7	49.5
Particle size (%)	<1.41 (mm)	4.9	30.4
	<0.074 (mm)	8.5	10.5
Apparent porosity (%)	110°C	25.8	25.4
	1000°C×3h	29.0	28.2
	1450°C×3h	26.3	27.3
Linear shrinkage (%)	110°C	0.1	0.07
	1000°C×3h	0.1	1.5
	1450°C×3h	0.72	0.69
Bulk density (g/cm^3)	110°C	2.39	1.89
	1000°C×3h	2.41	1.92
	1450°C×3h	2.53	1.92
cold compressive strength (Kg/cm^2)	110°C	75	43
	1000°C×3h	58	75
	1450°C×3h	300	320
Hot modulus of rupture (Kg/cm^2)	1450°C×3h	2.8	3.0

3-1-2. 부피比重 및 겉보기氣孔率

鹽基性 coating 材는 부피比重의 變化가 1000°C 까지 는 없었으나 1450°C에서 약간 커지는 傾向을 보였으며, 酸性 coating 材는 거의 變化가 없었다. 또한 110°C 보다 1000°C에서 氣孔率이 높은 것은 水分 및 硅酸質, 矽酸鹽 binder 등의 蒸發 分解에 의한 것이며 1450°C에서는 燒結이 進行되어 減少한 것으로 豫想된다.

3-1-3. 線變化率

鹽基性 coating 材는 乾燥 收縮後 1000°C까지 線變化가 없었으나 酸性 coating 材가 1000°C에서 약간 收縮이 일어난 것은 鹽基性 coating 材에 比하여 보다 낮

은 溫度에서 燒結이 進行된 것으로 生覺한다.

3-1-4. 壓縮強度

鹽基性 coating 材의 壓縮強度가 110°C에서는 높았으나 1000°C에서 낮은 것은 有機 Binder의 揮發에 의한 것으로 생각되며, 反對로 酸性 coating 材는 燒結이 進行되어 약간 높아진 것으로 보여진다. 1450°C에서 鹽基性 coating 材가 急激히 높아진 것은 強度를 높이기 위하여 添加된 硅酸質과 磷酸鹽 binder 등이 1450°C에서 유리相을 이루어 骨材를 強하게 結合시켜 주었기 때문이며 酸性 coating 材는 1000°C에서 부터 燒結이 進行되어 1450°C에서는 強度가 急激히 증가되었다.

3-1-5. 熱間꺾임 強度

酸性 coating 材가 鹽基性 coating 材보다 熱間꺾임 強度가 높은 것은 낮은 溫度에서 燒結이 進行되었기 때문이며, 鹽基性 coating 材는 添加된 硅酸質과 磷酸鹽 Binder 등이 1450°C에서 熔融되어 낮은 強度를 나타내는 것으로 생각된다.

3-2. 耐侵蝕性 試驗

Fig. 5, Table 2와 같이 鹽基性 coating 材는 溶鋼과 接觸하는 곳에서는 거의 侵蝕되지 않았고 slag line에 단 약간 侵蝕이 일어났다. 또한 酸性 coating 材는 溶鋼 line과 slag line을 區別 할 수 있을 정도로 侵蝕이 심하게 일어났다.

侵蝕의 原因을 查明하기 위하여 非金屬 介在物試驗

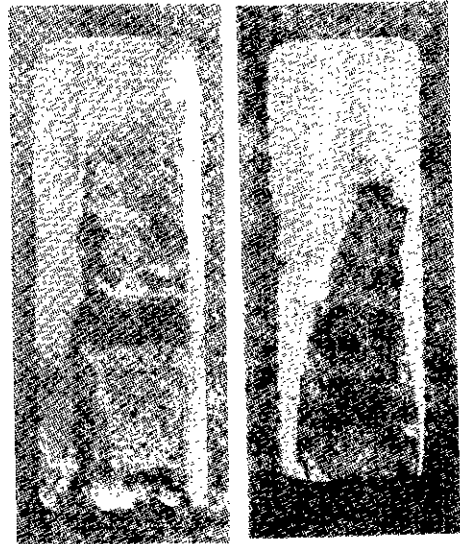


Fig. 5. Photographs of corrosion test specimen showing substantial slag attack.

(A) Basic coating powder.

(B) Acidic coating powder.

Table 2. Results of corrosion tests. (mm)

Line \ Powder	Basic	Acidic
Slag line	3.3	19.8
Molten steel line	0.4	19.0

後 生成된 slag 들 X-Ray 回折分析하였다. Fig 6 과 같이 酸性 coating 材와 反應하여 生成된 slag 에는 Fayalite ($2FeO \cdot SiO_2$), Mullite ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) 등의 生成이 確認되었으며 鹽基性 coating 材와 反應하여 生成된 slag 에는 Magnsioferrite ($MgO \cdot Fe_2O_3$), Forsterite ($2MgO \cdot SiO_2$) 등의 鑛物相이 存在함을 알 수 있다.

酸性 coating 材에서 生成된 Fayalite 는 特히 低融點 鑛物로서 高溫인 溶鋼과 SiO_2 가 O_2 와 쉽게 反應하여 slag 에 混入된 것으로 생각된다.

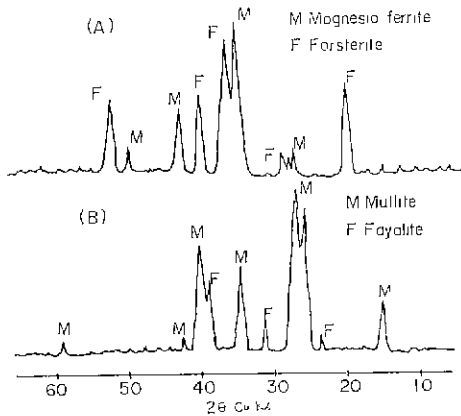


Fig. 6. X-Ray diffraction patterns of slag formed during corrosion test.
(A) Basic (B) Acidic

3-3. 急速 加熱

Tundish coating 材는 castable 처럼 養生後 急速한 加熱을 行하면 內部에 存在하고 있던 水分이 蒸發되어 높은 壓力으로 氣孔等에 存在하게 되는데, 메로는 이들이 爆發하는 爆裂現象을 일으키게 된다. 이와 같은 性質을 調査하기 위하여 Fig. 4 와 같은 加熱方法에 따라 急速加熱 試驗한 結果 鹽基性, 酸性 coating 材 모두 爆裂現象은 나타나지 않았다.

3-4. 非金屬 介在物 試驗

鋼과 coating 材가 反應하여 生成된 介在物의 量, 成分, 形態等을 分析한 結果를 Table 3, Fig. 7 및 Fig. 8 에 나타내었다¹²⁾. Table 3 에서는 酸性 coating 材를 使

用한 境遇가 鹽基性 coating 材보다 熔鋼內에 相當量의 SiO_2 및 Al_2O_3 系 酸化物의 介在物이 存在하고 있음을 볼 수 있다. 酸性 coating 材를 使用한 境遇 鋼中에 많은 介在物이 混入되는 것은 coating 材가 鋼中의 O_2 과 쉽게 反應하여 生成된 化合物이 slag 로 浮上中 鋼中에 남게되거나 侵蝕 過程에서 物理的인 反應으로 coating 材가 탈락되어 鋼中에 存在하다가 冷却時 그대로 남게 되기 때문에 侵蝕이 심한 鹽基性 coating 材가 鹽基性 coating 材에 比하여 鋼中의 介在物에 더 많은 影響을 미친다고 생각된다.

Fig. 7 은 非金屬 介在物의 成分과 形態를 SEM-EPMA 를 使用하여 觀察한 結果를 나타낸 것으로서 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO 와 같은 酸化物이 거의 단독으로 存在하고 있는 것이 보인다. 또한 複化合物로 存在하는 것은 Fig. 8 에서 確認할 수 있다. 介在物의 形態는 大部分 球狀으로 存在하지만 原形으로 보여지는 介在物은 coating 材에서 脫落되어 浮上中 鋼中에 그대로 存在하는 것으로 생각된다.

Table 3 을 確認하기 위하여, 現場連鑄操作을 行한 結果를 Table 4 에 나타내었다. Table 4 에서 보는 마와 같이 slab 表面의 Macro 介在物 指數는 鹽基性 coating 材를 使用하였을 경우 1 Ht(連鑄)가 1.23개/1매, 2Ht(連鑄)는 1.7개/1매로서 鑄造 初期와 末期에 거의 비슷한 發生 程度를 보이고 있으며 全體적으로는 1.47개

Table 3. The amounts of oxide inclusions in steel (W/o)

Coating powder \ Oxide inclusion	Basic	Acidic
MgO	0.0003	0.0001
SiO_2	0.005	0.56
Al_2O_3	0.002	0.01

Table 4. Results of cleanness test.

Coating powder \ Cleanness	Basic	Acidic
NO. of clusters on slab surface (EA/sheet)		
1 st Ht	1.23	1.33
2 nd Ht	1.70	3.50
NO. of inclusions by Sprint (EA/dm)	0.07	0.09
Slab cleanness	0.029	0.033

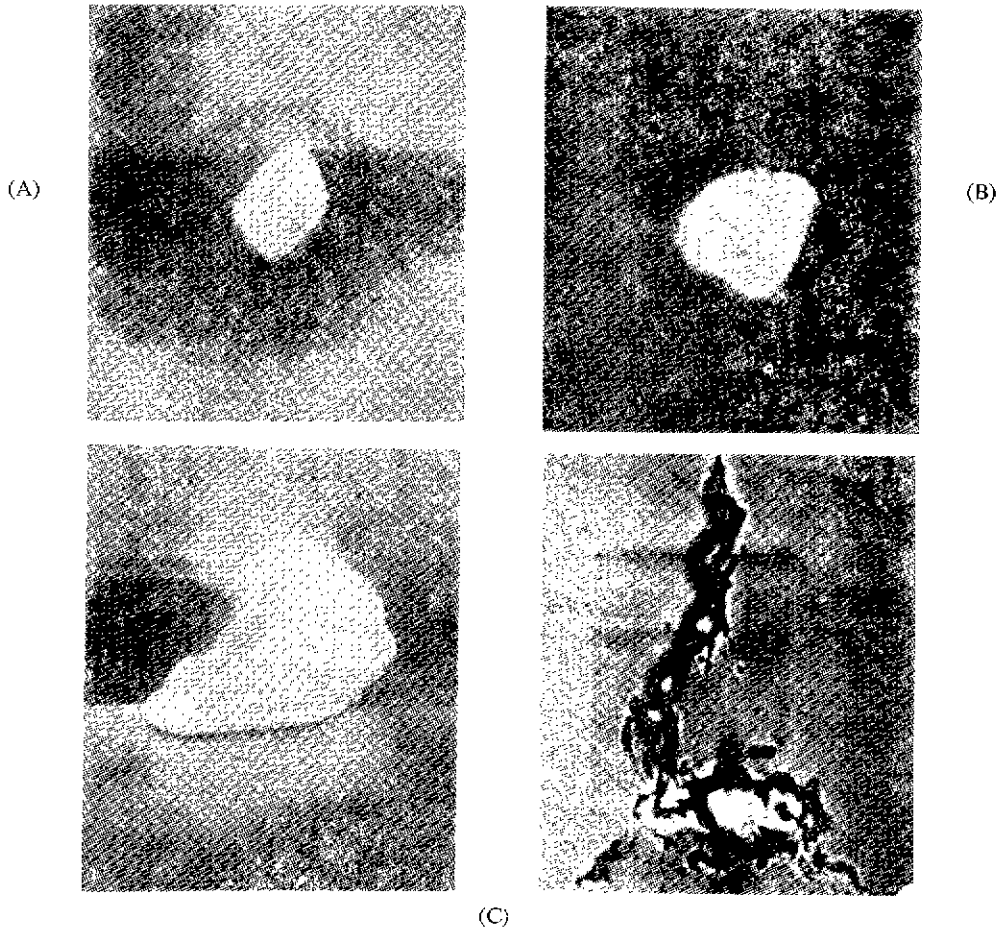


Fig. 7. Oxide inclusions in steel.

(A) SiO_2 (B) MgO (C) Al_2O_3

/1 매로 酸性 coating 材에 比하여 約 35% 程度 減少되었고, S-print 상 Macro 介在物 指數는 鹽基性 coating 材가 約 20% 程度 減少되었으며, slab 清淨度는 鹽基性 coating 材가 酸性 coating 材에 比하여 約 12% 程度 減少 效果를 나타내었다.

3-5. 反應性 試驗

Tundish 內張材와 coating 材와의 反應狀態는 現場適用後의 結果로 調査하였다. 이 結果에 의하면 酸性 coating 材로 coating 한 壁은 모두 熔鋼에 의해 侵蝕되어 內張材가 露出되었으며, 鹽基性 coating 材로 20, 25 mm 두께로 coating 한 試片은 侵蝕이 甚하지 않아 反應이 거의 없었으나 15mm 두께로 coating 한 것은 融着되는 것을 볼 수 있었다. 따라서 酸性 coating 材는 25mm 以上 coating 하여야 하며 鹽基性 coating 材를

15mm 程度 coating 하여 使用할 경우에는 內張材의 材質을 變更하든지, 15mm 以上 coating 하여 使用하는 것이 바람직 한 것으로 생각된다.

4. 結 論

Tundish coating powder 의 鹽基性化를 위하여 實驗室 試驗과 現場適用 試驗을 行한 結果는 다음과 같다.

- 1) 耐侵蝕性은 鹽基性 coating 材가 酸性 coating 材에 比하여 優秀함을 나타 내었다.
- 2) 鋼의 清淨度를 向上시키기 위해서는 酸性 coating 材 보다 鹽基性 coating 材를 使用하는 것이 바람직 하 다.
- 3) 鹽基性 coating 材는 耐侵蝕性이 優秀하므로 酸性 coating 材에 比하여 coating 두께를 薄일 수 있다.

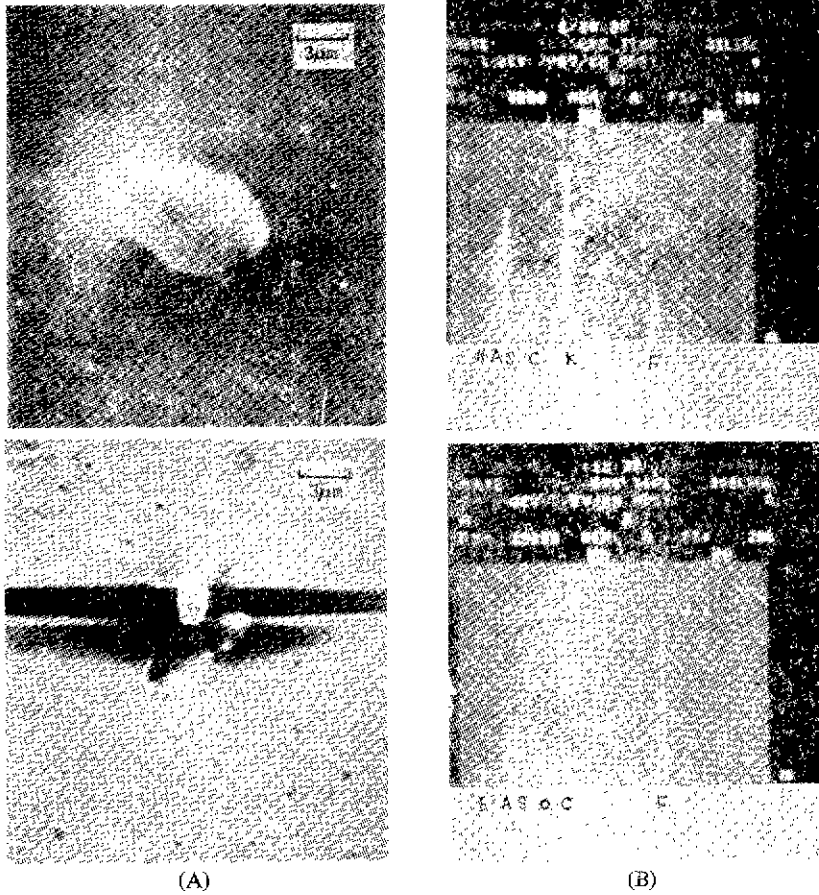


Fig. 8. Photographs of complex oxide inclusions in steel and their EPMA spectrums.

(A) SEM N:Na C:Cl
 (B) EPMA A:Al O:S
 S:Si F:Fe

參 考 文 獻

- 1) 谷口泰造, “空氣連行斷熱性 TD コーティング材の開発”, 耐火物. 34 (9) 15-20 (1982)
- 2) 京田洋, 品川資料(1982)
- 3) 大城鐵二郎, “TD コーティング材の諸性質に及ぼす氣孔率の影響”, 耐火物. 29 (1) 11 (1977)
- 4) 花岡完, “タンディッシュ湯當りれんがの使用後比較”, *ibid.* 29 (1) 27-30 (1977)
- 5) 橋本恒市, “連鑄用タンディッシュの保温板について”, *ibid.* 29 (1) 32 (1977)
- 6) 花岡完, “タンディッシュコーティング材の材質改良について”, *ibid.* 28 (3) 9 (1976)
- 7) 谷口泰造, “マグネシア質タンディッシュコーティング耐火材について”, *ibid.* 28 (3) 12-15 (1976)
- 8) 平橋敬資, “タンディッシュコーティング材の評価方法について”, *ibid.* 28 (3) 15-17 (1976)
- 9) 片山平太, “連鑄用タンディッシュの耐火物について”, *ibid.* 28 (3) 17-20 (1976)
- 10) 己部照, “釜石製鐵所におけるタンディッシュ耐火物の経過について”, *ibid.* 28 (3) 20-22 (1976)
- 11) 宮下隆夫, “タンディッシュの内張” *ibid.* 27 (7) 37-40 (1975)
- 12) 笹井興士, “Si 脱酸に及ぼす坩鍋材質の影響”, 鐵と鋼. No. 13 103-108 (1971)