

## Corrosion mechanism of zirconia/graphite SEN by molten steel and slag

Sik Sunwoo, Hwan Kim\* and Jong-Kook Lee\*\*

Chosun Refractories Co., Pohang 790-380, Korea

\*Division of Materials Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

\*\*Department of Materials Engineering, Chosun University, Kwang-ju 501-759, Korea

(Received February 22, 2000)

**Abstract** Corrosion mechanisms by molten steel and slag were investigated in the zirconia/graphite composite as a material of submerged entry nozzle (SEN) using for producing high quality steel. Most of corrossions were started by the dissolution of zirconia particles into molten steel and oxidation of graphite, but subsequently three modes of corrosion were observed. Firstly, the penetration of slag into zirconia matrix was induced to the diffusion of stabilizing agent outward cubic zirconia grains, and the destabilization of cubic to fine monoclinic zirconia particles, which is enhanced to the decomposition and dissolution of them into slag. Secondly, molten slag penetrates into large cubic zirconia particles along grain boundary, and decomposed them to fine cubic grains, which is also enhanced to the dissolution of zirconia grains into slag. Lastly, reaction between carbon and cubic zirconia was formed porous ZrC and enhanced the dissolution of it into slag.

## 용강 및 슬래그에 의한 지르코니아/흑연계 침지노즐의 침식기구

선우식, 김 환\*, 이종국\*\*

(주) 조선내화, 포항, 790-380

\*서울대학교 재료공학부, 서울, 151-742

\*\*조선대학교 재료공학과, 광주, 501-752

(2000년 2월 22일 접수)

**요 약** 침지노즐(SEN)의 재료로 사용되는 지르코니아/흑연 재질에서 용강 및 슬래그에 의한 침식의 형태를 살펴본 결과, 침식의 첫번째 기구는 부분안정화 지르코니아 내 안정화제인 CaO가 용강 및 슬래그에 의해 용해되면서 입방정 안정화 지르코니아가 단사정상으로 상전이하여 일어났는데, 상전이 시 부피팽창에 의한 균열이 발생하고 파괴가 진행되었고, 이로 인하여 미세 ZrO<sub>2</sub> 입자의 용해 및 탈락이 촉진되었다. 침식의 두 번째 기구는 슬래그가 큰 c-ZrO<sub>2</sub> 입자의 입계를 따라 침투하여 작은 입자들로 분리시키고, 작은 입자들이 용강과 슬래그에 탈락되어 진행되었다. 마지막 기구로는 입방정 지르코니아와 흑연이 반응하여 다공질의 미세한 ZrC 상을 형성하고, 이들이 slag에 용해되면서 침식이 진행되었다.

### 1. 서 론

고급강을 제조하기 위해 전로로 부터 출강된 용강은 각종 정련 처리 과정을 거치면서 마지막으로 tundish를 통해 구리 mold 속으로 주입되어 블룸(bloom)이나 슬라브(slab)의 형태를 가진 철강제품이 된다. 이 과정에서 침지노즐(submerged entry nozzle; 이하 SEN이라 표기한다)은 tundish와 구리 mold 사이에서 용강과 공기 간의 접촉을 막으면서 동시에 mold 속으로 일정한 양의 용강을 흘려보내고 용강의 흐름을 안정하게 한다. SEN은 용강의 산화를

억제하면서 장시간 안정적으로 용강을 이동시켜야 하기 때문에 급격한 온도변화에 대한 내열충격성이 우수하여야 하며, 용강 및 slag에 대한 높은 내침식성 및 내마모성을 가져야 하고, 용강의 압력에 견딜 수 있는 충분한 강도를 가져야만 한다[1-2].

일반적으로 SEN 본체에는 알루미늄/흑연 소재를, slag line에는 내침식성 및 내마모성이 우수한 지르코니아/흑연 소재로 구성된 2층재질이 주로 사용되고 있으나 다연연주에 의한 용손이 심하고, Al-Killed 강에서 내공 막힘이 발생하는 단점이 있다. SEN의 수명단축 요인으로는 크게 두

가지가 있는데[3-4], 첫째는 SEN의 내부면과 용강의 계면에 부착되는  $Al_2O_3$ 의 clogging 현상으로 내공부를  $Al_2O_3$  부착물이 폐쇄시킴으로써 충분한 유량의 용강을 흘려보내지 못하게 되어 수명이 단축된다.  $Al_2O_3$ 의 clogging 현상의 원인은 SEN 내공부에 사용되는 AG 재질의 열적 spalling 성을 개선하기 위해 열팽창율이 극히 작은 용융  $SiO_2$ 를 사용하기 때문인데,  $SiO_2$ 가 흑연과 반응하여  $SiO$  가스상을 생성시키고 이 성분이 용강 내 Al 성분과 반응하여  $Al_2O_3$ 를 내공부와 용강의 계면에 석출되므로써 clogging 현상이 나타나게 된다[3]. SEN의 수명단축에 대한 두 번째 요인은 SEN 외측부 mold powder line부의 침식에 의해 일어난다[4]. 구리 mold 속으로 용강이 흘러 들어간 후 용강 표면의 산화 방지와 용강의 이동성 및 용강 표면을 매끄럽게 하기 위해 mold powder라는 저융점 분말이 사용되는데, 여기에는 Na, F, Li 등이 포함된 혼합물이 주로 사용된다[5-6]. 이와 같은 저융점 화합물에 대한 내침식성을 강화하기 위해 SEN 표면부의 재질로는 화학적으로 안정되고 저융점 화합물의 형성이 어려운  $ZrO_2$ 와 우수한 열적 spalling성과 slag에 젖지 않는 흑연이 혼합된 지르코니아/흑연계 재질이 사용되고 있다[4].

본 연구에서는 SEN의 powder line부에 사용되는 지르코니아/흑연계에서 용강 및 슬래그에 의한 침식특성에 대하여 고찰하고 그 기구를 규명하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

연속주조 공정에 있어서 tundish와 mold 사이에 사용되는 SEN의 powder line부 재질은 지르코니아/흑연재를 사용하는데, 본 연구에서 사용된 지르코니아/흑연재는 조선 내화(주)에서 제조되어 실제공정에 투입되는 것으로 그 물성은 Table 1과 같다. 제강슬래그와 mold powder가 용융된 1530~1560°C의 온도에서 150분~200분 정도 사용된 후의 지르코니아/흑연재를 선택하여 침식기구를 규명하였다. 이때 사용된 mold powder와 슬래그의 화학적 조성 및 물성은 Table 2와 같다.

침식이 일어난 지르코니아/흑연재를 용융슬래그와 mold

Table 1  
The properties of zirconia/graphite product

Chemical composition	ZrO <sub>2</sub> 75 wt% C 21 wt% CaO 3 wt%
Apparent porosity	18.0 %
Bulk density	3.5 (g/cm <sup>3</sup> )
MOR at room temperature	110 (kg/cm <sup>2</sup> )
Thermal expansion at 1000°C	0.43 %

Table 2  
Chemical compositions and properties of mold powder and slag

Compositions & properties	Mold powder	Slag
CaO	37.25	38.38
SiO <sub>2</sub>	31.21	34.14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.14	9.71
Na <sub>2</sub> O	4.55	-
K <sub>2</sub> O	0.22	0.02
F	6.70	-
Li <sub>2</sub> O	1.40	-
MgO	0.62	11.81
TiO <sub>2</sub>	0.28	0.94
FeO	0.40	0.68
CO <sub>2</sub>	6.80	-
C	5.87	-
Bulk density	0.83	-
Ig. loss	12.31	-
Base ratio (CaO/SiO <sub>2</sub> )	1.19	1.12
Softening point (°C)	1128	-
Melting point (°C)	1150	-
Viscosity at 1300°C (cps)	2.03	-

powder로 부터 분리시킨 다음, 시편을 절단하여 연마한 후 주사전자현미경(Model 명; JEOL사의 JSM-840A)으로 침식부위의 미세구조를 관찰하였으며, 각 부분의 조성분석을 EDS(모델명; Oxford사의 ISIS-300)로 행하여 침식기구를 규명하였다. 지르코니아 및 탄화 지르코늄의 상분석은 XRD(모델명; Rigaku사의 D/Max-111A) 회절분석을 통하여 행하였다. 실험 결과 침식은 크게 세가지 경로 나누어져 진행하였으며, 이에 따라 본 연구에서는 이들 세가지 침식기구에 대하여 자세히 고찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 용강 및 슬래그에 의한 지르코니아/흑연계 재질의 침식특성

SEN의 powder line부에는 지르코니아/흑연 혼합재가 주로 사용되는데, 양호한 철강 제품을 생산하기 위해서는 구리 mold에 mold powder를 사용하게 된다. 그러나 mold powder는 용강의 열에 의해 녹아 액상 또는 slag가 되면 서 계면에서 지르코니아/흑연재를 급격히 손상시킨다. mold powder는 생산되는 강 종류에 따라 사용되는 분말조성이 다른데, 대표적인 성분으로는 CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, F, Li<sub>2</sub>O, MgO, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, FeO 등이 있으며, 강 종류에 따라 조합을 달리한 분말이 사용된다[5-6].

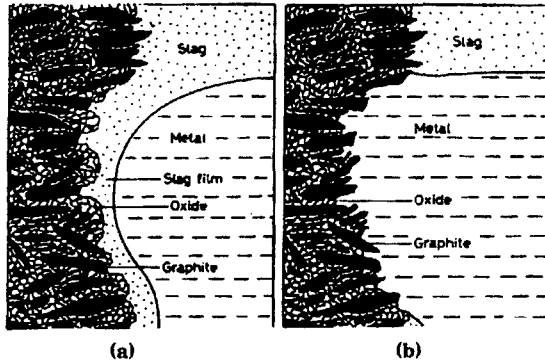


Fig. 1. Schematic diagrams of the corrosion process on the zirconia/graphite composite; (a) initial stage and (b) final stage.

용강 및 슬래그에 의한 지르코니아/흑연제의 일반적인 침식형태를 Fig. 1에 나타내었는데, Fig. 1의 (a)에서 보는 바와 같이  $ZrO_2$ 가 많이 분포된 층이 slag와 접촉하게 되면, 산화물을 잘 적시는 slag film은 지르코니아/흑연제 벽면의  $ZrO_2$ 를 용해시켜  $ZrO_2$ 가 침식되고, 이에 따라 흑연이 많이 분포된 층이 용강에 노출되게 된다. 흑연 과잉층은 slag film을 상부로 이동시키고 젖음성이 좋은 용강과 직접 접촉을 하게 되는데(Fig. 1의 (b)), 이때 흑연 과잉층은 용강에 용해되어 흑연 결핍층, 즉  $ZrO_2$  과잉층을 다시 형성시키게 되며, 이 층을 따라 다시 slag film은 내려오게 된다. 이와 같은 작용이 반복되면서 지르코니아/흑연제의 표면은 용강과 slag에 의해 침식이 일어나게 된다.

일반적으로 slag의 침윤은 염기도가 낮을수록 침윤개시 온도가 저하되고 침윤속도가 빨라지며, slag 침윤에 대한 압력 효과는 염기도가 낮을수록 현저하게 된다. 또한 slag의 침윤이 진행하여 일정 온도 이상이 되면 시편이 붕괴되고 slag 층의 이탈과 분산이 시작되며, 특히 저염기도 slag의 경우 압력 효과에 의해 이 개시 온도가 낮아지게 된다[5-6]. 미립화된  $ZrO_2$  입자는 c- $ZrO_2$ 로부터 m- $ZrO_2$ 로 탈안정화되는데, 이러한 경향은 slag 접촉계면에서 현저하게 된다[7-9]. mold powder의 염기도와 성분 중의  $Na_2O$ ,  $Li_2O$ , F 성분에 대한  $ZrO_2$ 의 용해에 대해 조사한 결과, 고염기도, 고알칼리 조성의 powder의 경우  $ZrO_2$ 의 용해가 진행하고 c- $ZrO_2$ 의 탈안정화는 저염기도, 높은 F 조성에서 현저했으며, 지르코니아/흑연제의 용손은 골재인 c- $ZrO_2$ 의 탈안정화가 가장 큰 영향을 미친다고 보고하였다[5].

### 3.2. 슬래그와의 반응 및 지르코니아의 상전이에 의한 침식 기구

지르코니아/흑연계 재질에서 용강 및 슬래그에 의해 일

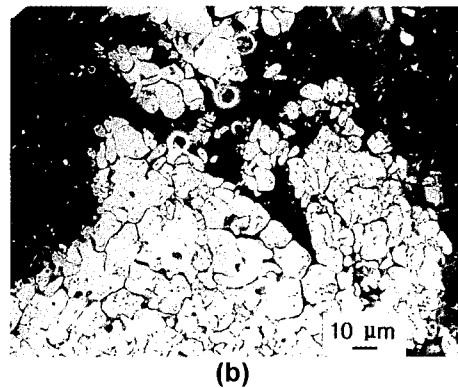
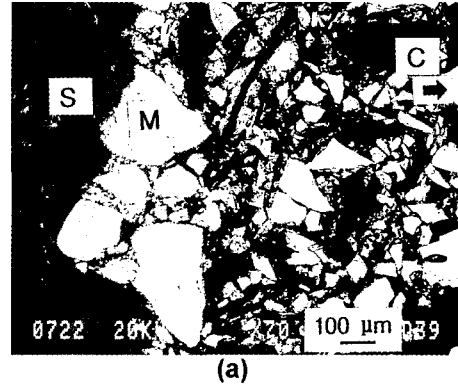


Fig. 2. Scanning electron micrographs of zirconia/graphite composite corroded by the process of CaO separation and destabilization in cubic zirconia particles; (a) cross section of corroded zirconia/graphite composite and (b) transformed fine monoclinic zirconia particles.

어나는 침식형상과 EDS로 슬래그 및 지르코니아에 대하여 조성분석한 결과를 Figs. 2, 3에 각각 나타내었다. Fig. 2의 (a)를 보면 슬래그와 지르코니아/흑연제 계면에서 흑연이 산화되거나 용강에 용해되어 소실된 것을 알 수 있으며, 이로 인하여  $ZrO_2$  입자가 직접 slag와 접촉되는 것을 보여 주고 있다. 슬래그 부분(Fig. 2(a)의 S부분)을 EDS로 분석한 결과를 보면(Fig. 3의 (a)), mold powder의 주성분인  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , F 등의 피크가 관찰되고 있으며,  $ZrO_2$ 와 graphite 성분도 관찰되었다. slag에 접촉된 계면부위의 지르코니아(Fig. 2(a)의 M부분)는 흑연이 소실되면서 지르코니아 입자가 밀집되어 있는 것을 볼 수 있는데, EDS 분석결과(Fig. 3의 (b)) 대부분 지르코니아 피크를 나타냈으며, Ca 피크는 거의 관찰되지 않았다. 반면에 흑연이 소실되지 않아 슬래그와 접촉되지 않은 부위의 지르코니아(Fig. 2의 C부분)를 조성분석한 결과를 보면 지르코니아 피크와 더불어 Ca 피크가 관찰되는 것을 알 수 있는데, 이것으로 미루어 CaO로 부분 안정화된 입

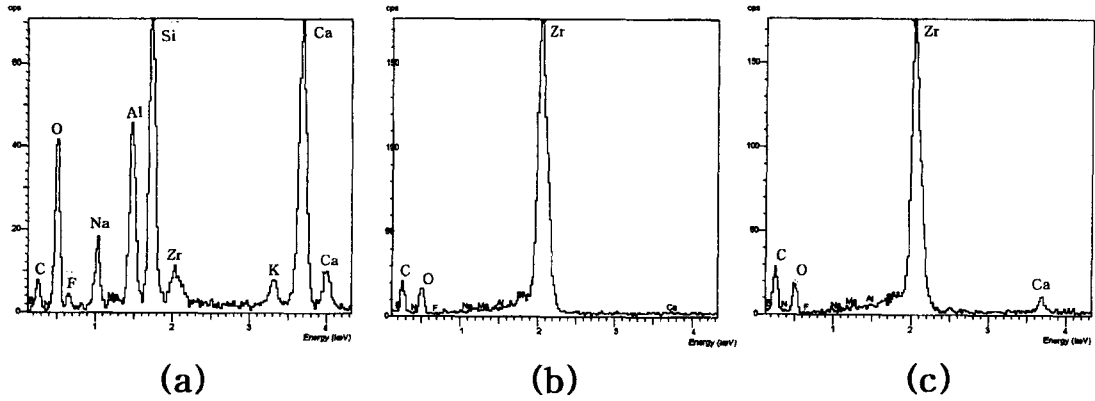


Fig. 3. Energy dispersive spectroscopy (EDS) profiles on the points indicated in Fig. 2 (a); (a) point S, (b) point M, and (c) point C.

방정상의 지르코니아가 슬래그와 반응하면서 CaO 성분이 이탈되고 이로 인하여 단사정 지르코니아로 전이되는 것을 알 수 있다. 부분안정화 지르코니아에서 단사정상으로 상전이가 일어나면 부피가 팽창하는데, 이로 인하여 많은 미세 균열이 발생하고 입자는 미립화된다[7-9]. Fig. 2의 (a) 중

슬래그와 반응하여 형성된 단사정상 지르코니아 미립자를 Fig. 2의 (b)에 확대하여 나타내었다. CaO의 용출은 슬래그 성분 중 SiO<sub>2</sub> 성분이 촉진하는 것으로 보고되고 있으며[3], 미립화된 m-ZrO<sub>2</sub> 입자는 slag속으로 쉽게 용해되면서 침식이 더욱 진행하게 된다.

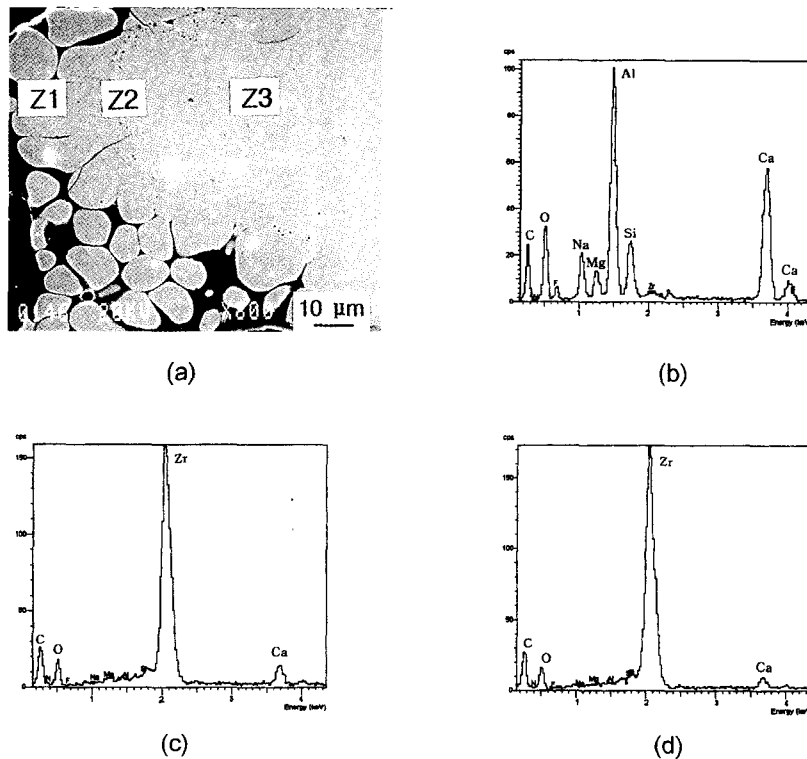


Fig. 4. (a) Scanning electron micrograph of zirconia/graphite composite corroded by the separation process of large cubic zirconia particles by the penetration of molten slag along grain boundary, and (b)-(d) EDS profiles on the points Z1, Z2, Z3 indicated in Fig. 4 (a), respectively.

### 3.3. 슬래그에 의한 입방정 지르코니아의 용해 및 침식

Fig. 4는 슬래그에 의한 침식 후 지르코니아/흑연재의 또 다른 미세조직 및 조성분포를 보여주는 그림으로 Fig 4의 (a)를 보면 Fig. 2에서와 마찬가지로 흑연이 소실되면서 slag의 침투가 일어나며, slag와 접촉하고 있는  $ZrO_2$  입자의 경우 작은 입자로 분리, 용해되면서 침식이 진행되는 것을 알 수 있다. 그러나 slag와 접하고 있는 계면에서의 지르코니아 입자를 선택하여 EDS 분석한 결과 (Fig. 4의 (b)-(d)), 지르코니아 입자에서는 slag와의 거리가 가까울수록 CaO의 함량이 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 슬래그와 지르코니아가 반응할 경우 상전이 없이도 입방정 지르코니아 입계를 따라 slag가 침투하여 미세한 구형 입자로 지르코니아 입자가 분리되고, 이들이 slag 속으로 이탈 및 용해되어 침식이 진행되는 것을 의미한다.

### 3.4. 슬래그와 $ZrO_2$ 입자간의 반응에 의한 ZrC의 생성 및 용해에 의한 침식

Fig. 5는 침식시험 후 지르코니아/흑연재의 미세구조를 나타낸 사진으로 흑연의 산화로 인해 소실된 부분은 약 2 mm 정도였다. Fig. 5의 (a)는 전체적인 침식형태를 나타내는 사진으로 침식정도에 따른 미세조직을 살펴보기 위하여 내부부터 표면까지 3개의 부분으로 나누었는데, A 부분은 침식이 일어나지 않은 시편의 내부를, B 부분은 산화 및 침식이 부분적으로 일어난 경계 부위를, C 부분은 slag와의 반응층을 각각 나타내었다. 각 부분을 확대하여 Fig. 5의 (b)-(d)에 각각 나타내었으며, EDS 분석을 통하여 반응층 및 침식상태를 각각 고찰하였다.

우선 침식이 일어나지 않은 내부를 살펴보면(Fig. 5의 (b)), 이 부분에는 외부로부터 slag의 침투나 산소의 침입 흔적이 거의 없고 이 때문에 외적으로인 의한 흑연의 산화와 소실이 거의 보이지 않는 것을 알 수 있다. 그러나 지르코니아 입자에 있어서 흑연과 경계를 이루고 있는 부위에서는 많은 미세기공이 형성되어 있었다. Fig. 6에는 Fig. 5의 (b)에 나타난 점들에 대한 EDS 분석 결과를 비교하였는데, 지르코니아 입자 내부(점 A1)에 비하여 흑연과 경계를 이루고 있는 점 A2 부분의 경우 Ca 및 산소 피크

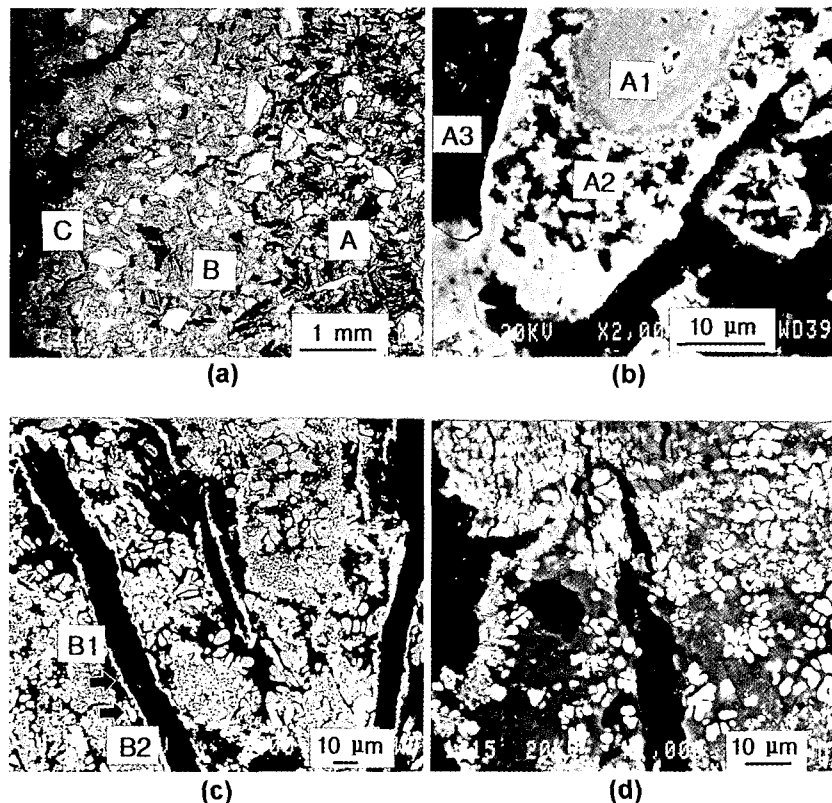


Fig. 5. Scanning electron micrographs of zirconia/graphite composite corroded by the process of the porous ZrC formation, and the reaction between ZrC and molten slag; (a) cross section of corroded zirconia/graphite composite (b) A area, (c) B area, and (d) C area magnified in Fig. 5 (a), respectively.

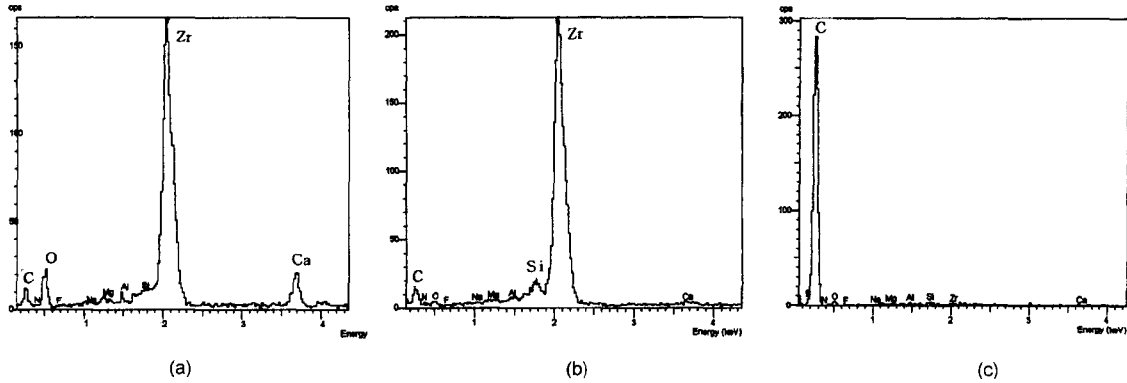


Fig. 6. Energy dispersive spectroscopy (EDS) profiles on the point indicated in Fig. 5 (b); (a) point A1, (b) point A2, and (c) point A3.

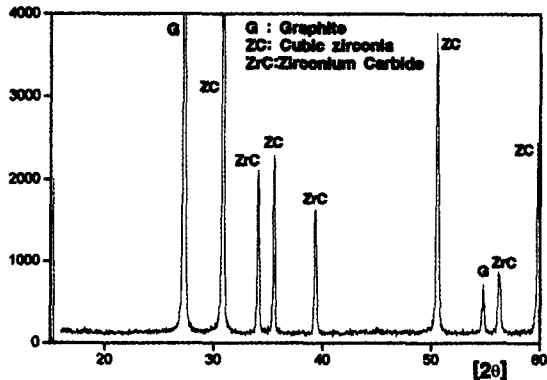
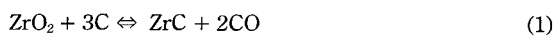
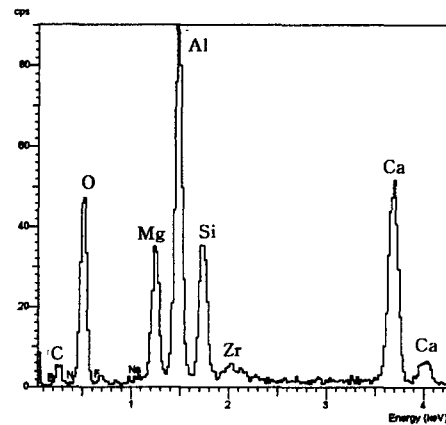


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of zirconia/graphite composite sintered at 1600°C for 1 h in nitrogen atmosphere.

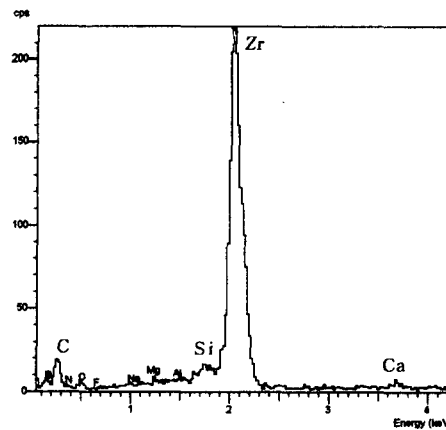
의 크기가 크게 줄어든 것을 알 수 있었다. 이와 같은 다공성과 미세입자는 지르코니아가 탄소와 반응하여 환원되어 ZrC가 형성되어 나타난 것으로 보인다. 부분 안정화 지르코니아 입자와 흑연을 본 실험과 유사한 조성(지르코니아 : 흑연 = 80 : 20 wt%)으로 시편을 만들어 침식이 일어나는 유사조건으로(1600°C 질소분위기에서 1시간) 소성하여 미세조직 관찰 및 조성분석을 해보면, Figs. 5, 6과 유사한 미세조직과 조성이 관찰되었다[10]. 이와 같이 제조된 시편으로 XRD 상분석 결과(Fig. 7), ZrC 피크가 다수 관찰되었는데, 이로 미루어 본 연구에서 사용된 시편의 경우에도 침식과정에서  $ZrO_2$ 가 carbon에 의해 환원되어 미세한 ZrC가 형성된 것으로 보인다.  $ZrO_2$ 와 흑연 간의 환원 반응식은 아래의 (1)식과 같이 나타낼 수 있다.



위 반응식에서 평형을 이룰 때의 CO 분압을 계산하여 보면 0.23 atm이 나오는데[10], 즉, CO의 분압이 0.23 atm 이하인 분위기에서는 (1)식의 반응이 정방향으로 진행되어



(a)



(b)

Fig. 8. Energy dispersive spectroscopy (EDS) profiles on the point indicated in Fig. 5 (c); (a) point B1, and (b) point B2.

ZrC가 생성된다. 따라서 본 실험에서도 지르코니아/흑연계의 사용중 CO 분압이 0.23 atm 이하로 내려가 ZrC가

생성된 것으로 보인다.

산화가 일어난 경계부위인 B 부위(Fig. 5의 (c))에서는 입자표면과 미세화된 입자 사이의 공간 부분에 slag 성분이 침투되어 있었는데, 이는 EDS 조성분석으로 확인할 수 있었다(Fig. 8의 (a)). 지르코니아 입자 내부의 조성(Fig. 8의 (b))에 비하여 입자 가장자리에 있는 미세입자의 경우 산소 성분이 크게 감소한 것으로 미루어 이 입자는 ZrC 상으로 추정되었다. 산화와 침식이 완전히 일어난 C 부분의 경우 Fig. 5의 (d)에서 보듯이 slag 반응 부위로 분화된 대부분의 입자는 ZrO<sub>2</sub> 형태를 띠고 있고 흑연은 산화되어 존재하지 않았다.

#### 4. 결 론

침지노즐(SEN)의 재료로 사용되는 지르코니아/흑연 재질에서 용강 및 슬래그에 의한 침식의 형태를 살펴본 결과, 흑연의 산화, 용강의 용해에 의한 소실 및 slag 침투가 공통적으로 발생하였으나, 침식은 다음과 같은 세가지 형태로 진행되었다.

1) 부분안정화 지르코니아내 안정화제인 CaO가 용강 및 슬래그에 의해 용해되고 이로 인하여 입방정 안정화 지르코니아가 단사정상으로 상전이 하였다. 상전이 시 부피팽창에 의한 균열이 발생하고 파괴가 진행되어 미세 ZrO<sub>2</sub> 입자의 용해 및 탈락을 촉진하였으며, 이로 인하여 침식이 내부로 점차 진행되었다.

2) 슬래그가 큰 c-ZrO<sub>2</sub> 입자의 입계를 따라 침투하여 작은 입자들로 분리시키고, 작은 입자들이 용강이나 슬래그에 탈락하여 침식이 진행되었다.

3) 입방정 지르코니아와 흑연이 반응하여 다공질의 미세한 ZrC 상을 형성하고, 이들이 slag에 용해되면서 침식이 진행되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학기술원 재료계면공학연구센터를 통한 한국과학재단 우수 연구센터 지원금에 의한 것입니다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] T. Sugino, TAIKABUTSU 45 (1993) 367.
- [ 2 ] H. Kondo, Shinagawa Technical Report 40 (1997) 29.
- [ 3 ] K. Mukai, TAIKABUTSU 42 (1990) 710.
- [ 4 ] K. Oki, TAIKABUTSU 35 (1983) 123.
- [ 5 ] K. Ichikawa, Shinagawa Technical Report 36 (1993) 109.
- [ 6 ] M. Ikeda, TAIKABUTSU 39 (1987) 2.
- [ 7 ] H. Kyoden, TAIKABUTSU 31 (1979) 281.
- [ 8 ] K. Aratani, TAIKABUTSU 42 (1990) 504.
- [ 9 ] K. Ichikawa, TAIKABUTSU 39 (1987) 21.
- [10] Sunwoo, Sik, 연주용 내화물의 침식기구 및 특성향상, 서울대학교 박사학위 논문 (1999).