

산화물계 SEN내화물의 슬래그 라인부 침식특성 연구

성영택¹ · 손정훈¹ · 이승석² · 배동식^{1†}

¹창원대학교, ²포항산업과학연구원

Study on the Corrosion Characteristics in the Slag Line of SEN Oxide Refractory

Young Taek Sung¹, Jeong Hun Son¹, Sung Seok Lee² and Dong Sik Bae^{1†}

¹School of Nano & Advanced Materials Engineering, Changwon National Univ., Gyeongnam 641-773, Korea

²New Materials Research Department Senior Researcher, RIST, Gyeongbuk 790-330, Korea

(2013년 12월 21일 접수 : 2014년 1월 6일 최종수정 : 2014년 1월 6일 채택)

Abstract The corrosion resistance of submerged entry nozzle (SEN) materials were investigated for high-class steel manufacturing. Composite samples were fabricated by mixing ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO , mullite, spinel, and carbon. The raw materials were mixed with attrition milling, compacted in a uniaxial pressure of 200MPa and calcined at 1000 °C for 3 h in N_2 atmosphere. The bulk density and apparent porosity of the calcined samples were measured by the liquid displacement method in water using Archimedes's principle. The corrosion resistance of the samples were measured by cup test with mold powder at 1550 °C for 2 h. The microstructure and elemental analysis of samples were observed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrum (EDS), and X-ray diffraction pattern (XRD). The XRD result shows that the starting raw materials were crystalline phase. The microstructure of fabricated specimen was investigated before and after corrosion tests at 1000 °C and 1550 °C for 2h. ZrO_2 -C composite showed good resistance in the slag corrosion test. Among the composite oxide materials, ZrO_2 - Al_2O_3 -C and ZrO_2 - MgO -C showed better resistance than ZrO_2 -C in the slag corrosion test. The diameter variation index of ZrO_2 -C refractory was 16.1 at 1000 °C for 2 h. The diameter variation index of the ZrO_2 - Al_2O_3 -C refractory was larger than that of the ZrO_2 -C refractory at 1550 °C for 2 h.

Key words oxide refractory, submerged entry nozzle, corrosion resistance, ZrO_2 -C.

1. 서 론

철강 생산 원가의 절감을 위해 내화물 업계에서는 내화물의 사용 수명 연장 및 업계 자체의 생산성 향상과 값 싼 원료확보를 통해 내화물 가격 인하의 노력을 하고 있다. 강의 고급화를 위해 각 강의 특성에 맞는 내화물을 개발 하고 있으며, 그 중에서 강의 품질과 특별한 관계가 있는 연속 주조용 내화물은 전 세계의 우수한 내화물 회사가 중점을 두고 있다. 최근의 제강 조업은 연속 주조 조업의 급속한 진보, 발전으로 강 품질 향상 및 생산성 향상을 위한 주조시간의 연장, 대상 강종의 확

대, 연주 비의 증가 등의 추세에 따라 연속주조용 내화물의 많은 발전도 요구되고 있다. 강의 고급화를 위해 각 강의 특성에 맞는 내화물을 개발하고 있으며, 그 중에서 강의 품질과 특별한 관계가 있는 연속 주조용 내화물은 전 세계의 우수한 내화물 회사가 중점을 두고 있다. 최근의 제강 조업은 연속 주조 조업의 급속한 진보, 발전으로 강 품질 향상 및 생산성 향상을 위한 주조시간의 연장, 대상 강종의 확대, 연주 비의 증가 등의 추세에 따라 연속주조용 내화물의 많은 발전도 요구되고 있다.

연속주조에 사용되는 침지노즐 혹은 쉬라우드 노즐 (Submerged entry nozzle or shroud nozzle)은 조업조건

[†]Corresponding author

E-Mail : dsbae7@changwon.ac.kr (D. S. Bae, Changwon Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

의 가혹성을 극복할 수 있는 복합적인 성질인 용강의 갑작스런 변화를 이겨낼 수 있는 높은 내열충격성, 침지 노즐 내벽에서의 응고를 방지할 수 있는 저열전도도, 침지부분에서의 용강난류에 대한 내침식성과 mold powder에 대한 화학적 내침식성을 필요로 한다.¹⁾ 이러한 침지 노즐의 수명연장으로 인한 조업을 안정하게 함으로써 생산성 향상에 크게 기여 한다.

침지노즐은 흑연의 열 충격을 흡수함으로 실제 수명은 몰드 분말에 대한 내침식성에 좌우된다. 몰드 분말은 윤활제의 역할을 수행할 수 있는 낮은 점도를 유지하고 용강 중에 비 금속 계재 물을 용융 흡수하기 위한 불소 및 알카리 화합물을 함유하고 있는 규산 산화물이다.²⁻⁵⁾

연주 시 산화물/흑연 침지 노즐의 슬래그 인접부 국부침식은 먼저 슬래그가 노즐과 접하여 산화물이 슬래그에 침식되고 용강이 상승하여 노즐의 흑연을 용해하여 산화물 입자가 노즐표면에 노출되며 슬래그에 의해 다시 침식되는 반복과정에 의한다고 보고되고 있다.⁴⁻⁸⁾

본 연구에서는 SEN(Submerged Entry Nozzle)에 사용 가능한 산화물의 침식특성을 고찰하고, 침식저항성이 우수한 산화물을 탐색하고자 하였다.

2. 실험 방법

원료는 산화물 계 원료인 ZrO₂, Al₂O₃, MgO, Mullite, Spinel의 전용물을 사용하고, graphite와 복합체를 제조하였다. Graphite는 80 mesh의 크기를 가지는 인상흑연을 사용하였다. 전체적인 실험공정은 Fig. 1에 나타내었다. 침식 시험 및 물성시험 시편은 원료 분말에 결합제인 페놀 레진을 혼합한 후 ø16 크기의 원형 몰드에 각각 원료 분말은 5g으로 동일하게 넣고 200 MPa의 압력으로 성형 하였다. 성형한 시편은 환원분위기에서 1000 °C로 3시간 하소하였다. 분위기는 N₂ 가스를 사용하였고 몰드 분말과의 침식 시험은 1550 °C에서 2시간동안 유지 하였다. 시편 성형에서의 원료와 결합제의 비율은 5 wt%로 고정 하였고, 산화물 + graphite의 비율은(80 % + 20 %)로 하고, 산화물 + 산화물 + graphite와(40 % + 40 % + 20 %)의 비율로 혼합하였다. 침식시험은 몰드 분말과 시편

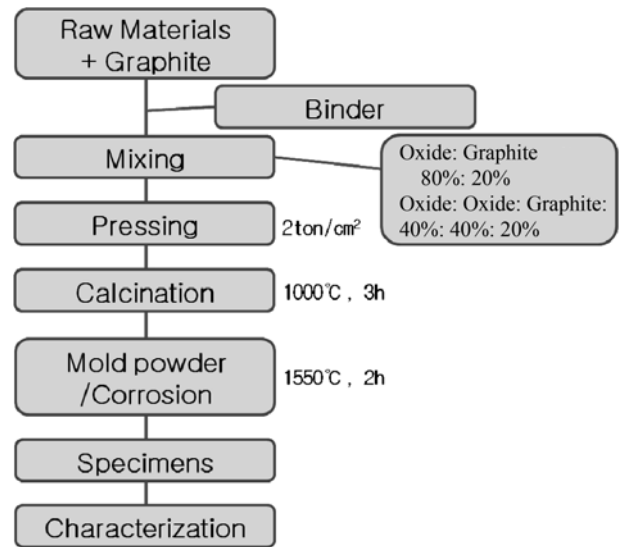


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

을 담을 수 있는 알루미늄 도가니에 성형된 시편과 5g의 몰드 분말을 넣고 침식 시험을 실시 하였다. 침식된 시편은 알루미늄 도가니와 함께 반으로 절단하고, 나란히 놓고 절단면을 사진으로 촬영 하여 침식된 부분을 확인하였다. 절단된 면을 EDS(JSM-5620, Japan)를 통해 가장자리부터 차례대로 중심부까지 일정한 간격을 두고 분석하여 절단면에 남아 있는 몰드 분말의 성분을 통하여 침식유무를 확인하였다. 이때 중심부까지의 거리를 확인할 수 있도록 침식 시험이 끝나고 절단된 시편은 SEM(JSM-5620, Japan)으로 미세구조변화를 관찰하고, EDS를 통해 침식된 시편의 성분과 침윤 정도를 분석 하였다.

실험에 사용된 산화물계 내화재료들의 물성을 XRF(S4 Pioneer, Bruker, Germany)를 이용하여 원료와 몰드 분말의 화학성분을 측정하였다. 원재료에 포함된 분말의 조성은 Table 1과 같다.

3. 결과 및 고찰

산화물 + graphite의 침식실험 전과 후의 반으로 커팅한 시편의 단면사진을 Fig. 2에 나타내었다. 시편의 직경은 15 mm 이고, 시편 단면의 관찰결과 시편 내부와 외부

Table 1. Chemical composition of raw materials.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ti ₂ O ₂	ZrO ₂	HfO ₂
ZnO ₂	0.23	0.46	0.03	0.06	0.00	0.13	0.02	0.13	97.74	1.20
Al ₂ O ₃	0.04	99.36	0.08	0.01	0.00	0.42	0.00	0.01		
MgO	0.11	0.17	0.24	0.79	98.66	0.00	0.00	0.03		
Mullite	22.72	70.76	1.92	0.64	0.21	0.05	0.25	3.44		
F.Spinel-0.09 mm	0.17	73.86	0.22	0.42	25.07	0.25	0.01	0.00		
Mold powder	30.19	3.38	0.46	38.67	3.28	7.10	0.14	0.14		

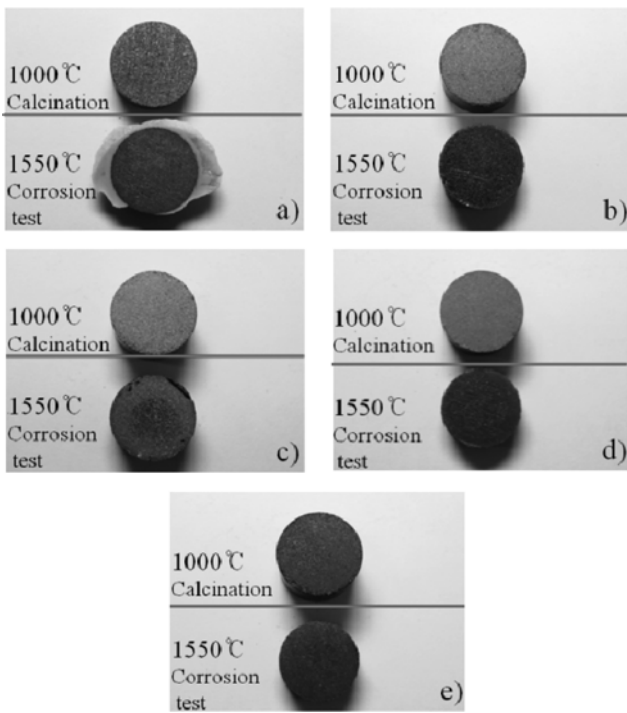


Fig. 2. Cross section of specimens after corrosion test: a) ZrO_2 + graphite, b) Al_2O_3 + graphite, c) MgO + graphite, d) Mullite + graphite and e) Spinel + graphite.

변화는 ZrO_2 가 가장 변화가 없었고, mullite가 가장 변화가 심한 것으로 관찰할 수 있었다.

Fig. 3은 산화물 + graphite의 침식 시험 전과 후의 시편 미세구조를 나타내었다. ZrO_2 계의 경우 흑연이 용강으로 용해되어 지르코니아 입자가 슬래그에 노출되면 슬래그는 지르코니아 입자와 반응하여 침식이 진행되는 기구로 알려져 있다. 이때 노출된 지르코니아 입자 사이에 잔존하는 흑연은 반응하여 슬래그의 성분을 환원하여 지르코니아 입자와의 본드가 취약하게 된다. 침식은 지르코니아 입자가 슬래그에 의해 순수하게 용해되기 보다는 흑연에 의해 환원된 슬래그 성분들이 기상으로 지르코니아 입자 내로 확산하여 안정화제인 CaO와 반응하여 지르코니아 입계를 예칭하고 저점성 슬래그의 침투로 세립화되어 유실되는 현상이 발생한다.⁹⁾

MgO + graphite는 산화된 기공층을 통하여 내부로 향하는 산소와 이산화탄소의 상호확산에 의해 반응이 일어난다.¹⁰⁾

Mullite + graphite는 Al_2O_3 의 함유량이 Spinel보다 적다. 고순도의 알루미나의 첨가로 인한 Mullite의 특성향상을 기대할 수 있다.¹¹⁾ Al_2O_3 과잉 Spinel같은 경우 슬래그와 free Al_2O_3 간의 급격한 반응으로 고 융점의 CaO- Al_2O_3 계 화합물이 생성하게 된다. 그리고 Spinel은 슬래그와의 반응성이 낮기 때문에 시편의 내침식성은 양호한 반면에, 슬래그중의 CaO성분과의 반응성이 적으므로 슬래

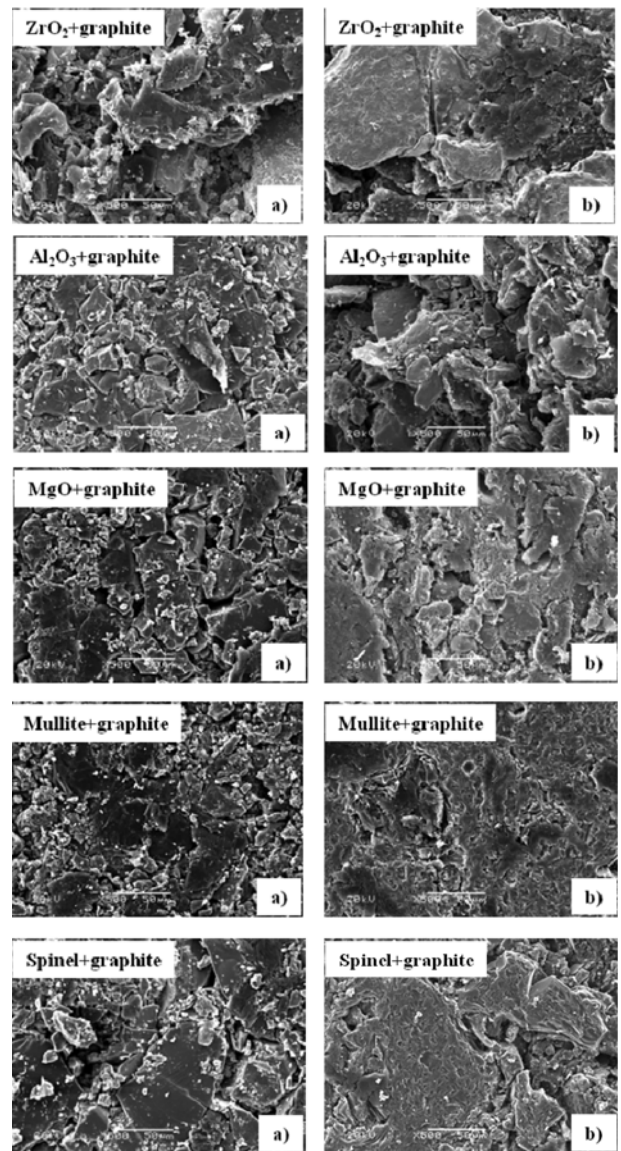


Fig. 3. SEM images of oxide + graphite specimen corrosion test a) $\times 35$, before corrosion test, b) $\times 500$, after corrosion test.

그의 침투 깊이가 적다.¹²⁾

EDS분석 결과는 Fig. 4에 나타내었다. EDS분석 결과 ZrO_2 + graphite 는 a), b), c)까지 Ca, Si가 검출되는 것으로 보아 내부까지 침윤 하였지만 시편의 내, 외부에서 보이는 큰 변화는 찾아 볼 수 없었다. Al_2O_3 + graphite 경우 시편의 표면에만 Ca, Si가 검출되는 것으로 보아 표면까지 mold powder가 침윤된 것으로 판단된다.

MgO + graphite경우는 a), b)까지 Ca, Si성분이 검출되지만 c)로 갈수록 그 양이 줄어드는 것을 확인 할 수 있다. Mullite + graphite는 침식지수에서도 확인 할 수 있었듯이 a), b), c)까지 다량의 Ca가 검출되는 것을 확인 할 수 있다. Mullite성분 속에 Si가 있기 때문에 Ca로 mold powder의 침윤을 확인 하였다. Spinel + graphite는

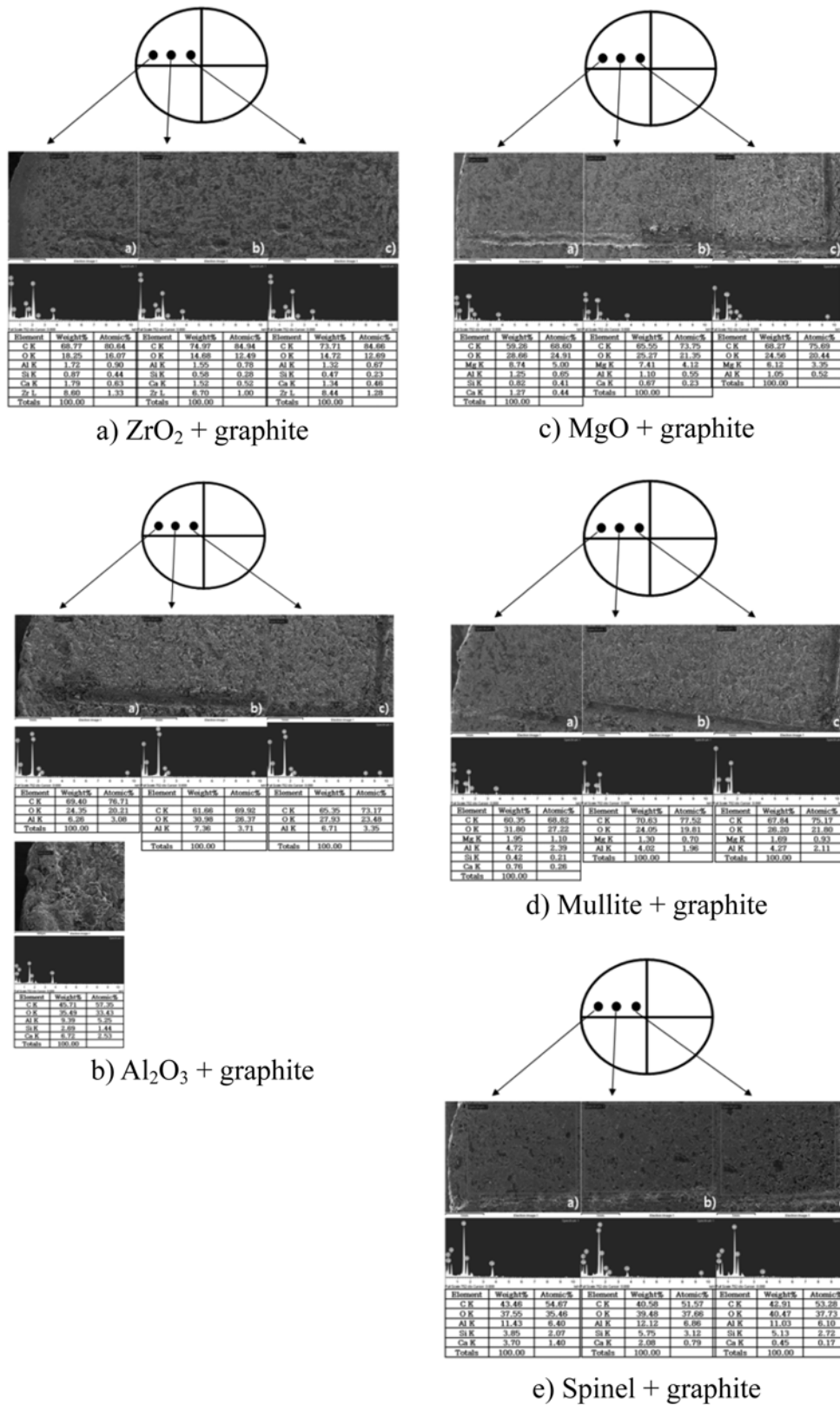


Fig. 4. EDS spectrum of oxide + graphite specimen after corrosion test.

a)부분까지 Ca, Si가 검출되는 것으로 보아 a)까지 침윤 된 것으로 판단된다.

Fig. 5는 침식실험 전, 후 시편들의 직경변화를 나타 내었다. 지름변화 결과 1000 °C하소 와 1550 °C 침식 test

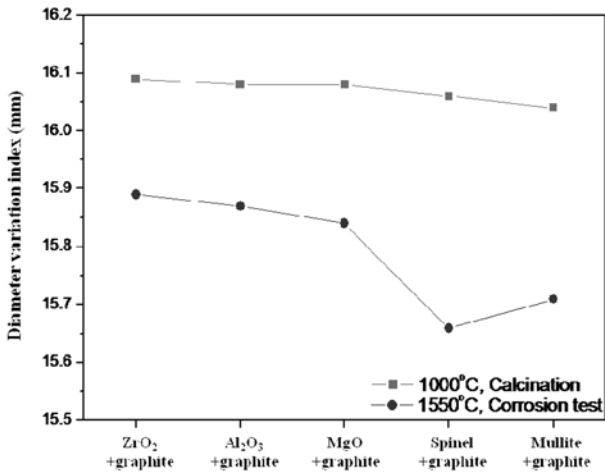


Fig. 5. Diameter variation index of oxide refractories.

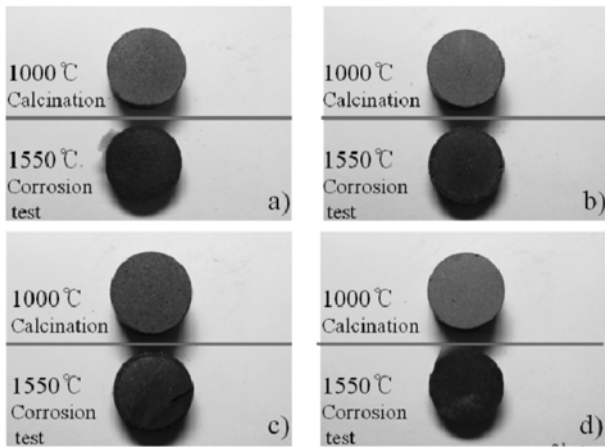


Fig. 6. Cross section of specimens, a) ZrO₂ + Al₂O₃ + graphite, b) ZrO₂ + MgO + graphite, c) ZrO₂ + Mullite + graphite, d) ZrO₂ + Spinel + graphite.

이후의 시편의 지름변화에서 알 수 있듯이 ZrO₂가 침식 test전, 후의 침식지수 변화가 가장 적어 산화물 + graphite에서 가장 뛰어난 특성을 나타내었고, 반면 Mullite의 경우 mold powder에 대한 침식 test전, 후의 값이 가장 차이가 크게 나는 것을 확인할 수 있었고, mold powder에 대한 시편의 내, 외부의 변화가 가장 큰 것으로 나타난 것으로 보아 가장 낮은 침식특성을 가진 것으로 판단된다.

산화물 + graphite의 침식실험 전과 후의 반으로 커팅한 시편의 단면사진을 Fig. 6에 나타내었다. 시편 단면의 관찰결과 시편 내부와 외부 변화는 ZrO₂ + Al₂O₃, ZrO₂ + MgO가 가장 변화가 없었고, ZrO₂ + Mullite가 가장 변화가 심한 것으로 관찰할 수 있었다.

Fig. 7는 산화물 + 산화물 + graphite의 침식실험 결과전, 후의 시편 미세구조를 나타내었다. mold powder와 지르코니아 입자 내로 확산하여 안정화제인 CaO와 반

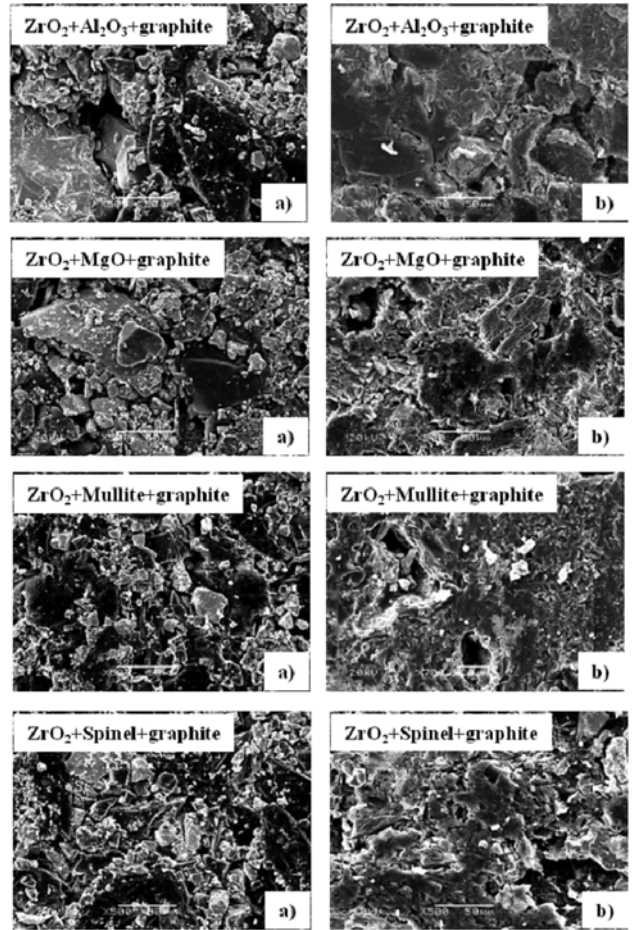


Fig. 7. SEM images of oxide + oxide + graphite specimen corrosion test, a) $\times 35$, before corrosion test, b) $\times 500$, after corrosion test.

응 하여 지르코니아 입체를 침식하고 저 점성 슬래그의 침투로 반응하여 유실되는 현상이 발생하고 Mullite의 낮은 침식특성이 더해져 ZrO₂ + Mullite + graphite가 가장 시편의 미세구조가 많이 변한 것을 확인할 수 있다.

EDS분석 결과는 Fig. 8에 나타내었다. ZrO₂ + Al₂O₃ + graphite는 a), b), c)부분으로 갈수록 Ca가 줄어드는 것을 볼 수 있지만 ZrO₂의 영향으로 내부까지 침윤된 것으로 확인할 수 있다. ZrO₂ + MgO + graphite 경우도 ZrO₂ + Al₂O₃ + graphite와 마찬가지로 a), b), c)내부까지 침윤된 것으로 확인할 수 있다. ZrO₂ + Mullite + graphite는 ZrO₂의 mold powder에 대한 젖음성과 Mullite의 낮은 침식특성이 더해져 a), b), c)내부까지 다량의 Ca가 침윤된 것으로 확인할 수 있다. ZrO₂ + Spinel + graphite는 a), b)부분에서만 Ca가 검출되는 것으로 보아 a), b)까지 침윤된 것으로 판단된다.

Fig. 9는 침식 실험 전과 후의 시편의 직경변화를 나타내었다. 지름 변화결과 산화물 + 산화물 + graphite의 침식 test후의 mold powder에 대한 침식 특성이 가장 강한 것은 기존에 SEN내화물에 쓰이는 ZG계 보다 ZrO₂ +

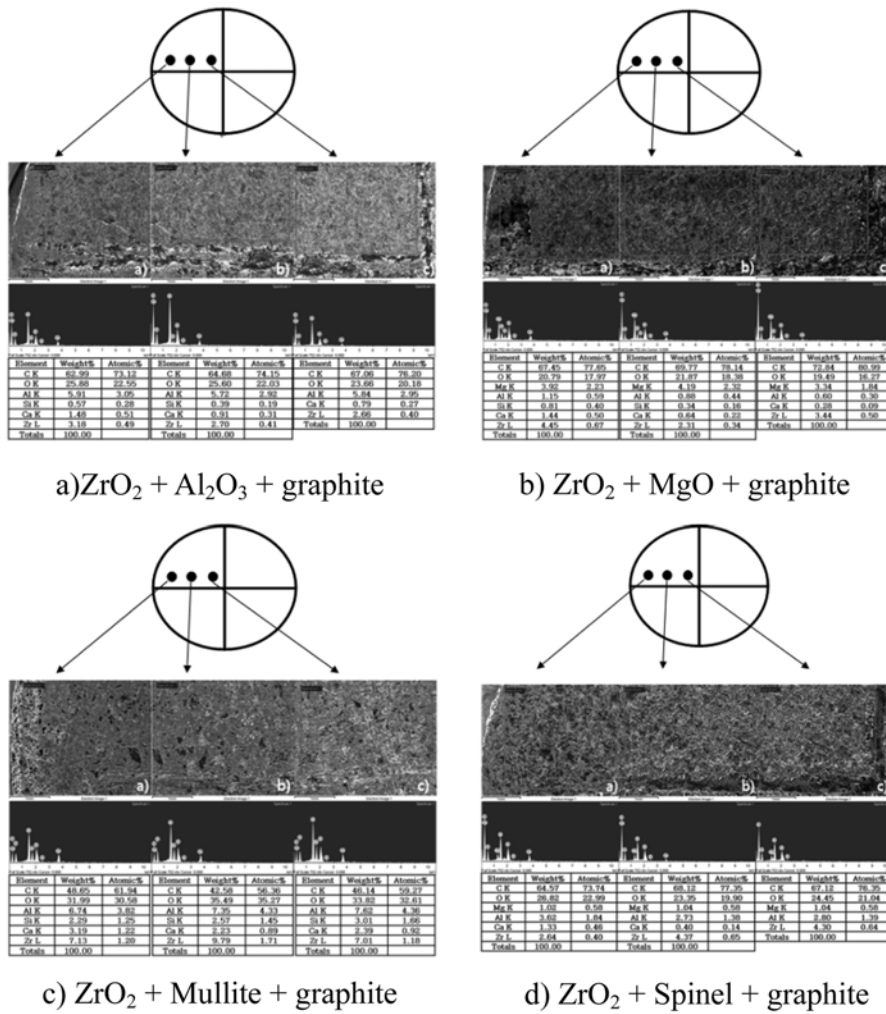


Fig. 8. EDS spectrum of oxide + oxide + graphite specimen after corrosion test.

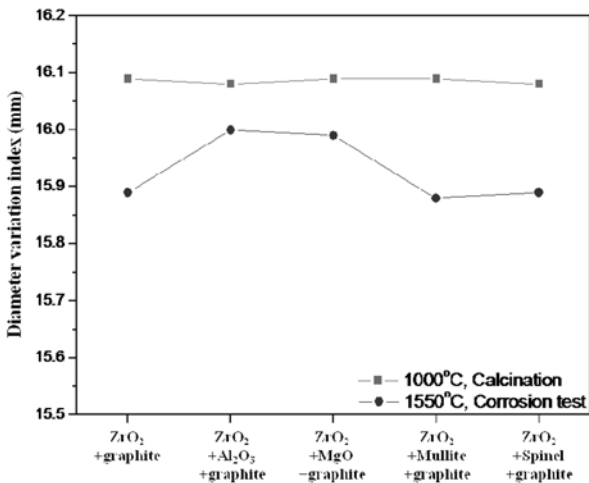


Fig. 9. Diameter variation index of oxide refractories.

Al_2O_3 , $ZrO_2 + MgO$ 가 미세 하지만 침식 특성에 더 강한 것으로 나타났고, $ZrO_2 + \text{Mullite} + \text{graphite}$ 가 mold powder에 대한 침식 특성이 가장 낮은 것으로 나타났다.

4. 결 론

산화물계 내화물의 슬래그라인부의 침식특성 결과 다음과 같은 두 가지 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 단일산화물(산화물 + graphite)의 침식실험 결과 $ZrO_2 + \text{graphite}$ 가 가장 좋은 침식특성을 보였으며, Mullite + graphite가 가장 낮은 침식특성을 보였다.
- 2) 복합산화물(산화물 + 산화물 + graphite)의 침식실험 결과 복합산화물($ZrO_2 + Al_2O_3 + \text{graphite}$)과 복합산화물($ZrO_2 + MgO + \text{graphite}$)가 현재 쓰이고 있는 ZG계보다 특성이 좋은 것으로 나타났고, 복합산화물($ZrO_2 + \text{Mullite} + \text{graphite}$)가 가장 낮은 것으로 나타났다.

감사의 글

이 연구는 포항산업과학기술연구원과 창원대학교(2013)에서 지원한 연구비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. Okamoto, T. Nakamura and M. Kondo, *Iron & Steel Engineer*, Dec., 47 (1982).
2. D. Apelian and W. L. McCauley, *I & SM*, Nov., 28 (1980).
3. A. W. Cramb and Byrne, *I & SM*, May, 27 (1986).
4. R. V. Branion, *I & SM*, Sept. 41 (1986).
5. W. L. McCauley and M. K. Koul, 5th intern. Iron and steel Congress, *Steelmaking proceedings*, Washington D. C., **69**, 87 (1986).
6. G. J. Bayly, *Industrial Heating*, Aril, 18 (1984).
7. R. Stevens, *Zirconia and Zirconia Ceram.*, Magnesium Elektron Ltd. (1986).
8. A. M. Alper ed., *High Temperature Oxides Part II*, Academic press, New York, 5 (1970).
9. S. Sunwoo, H. Kim and J. K. Lee, *J. Kor. A. Cryst. Growth.*, **10**(3), 226 (2000).
10. S. H. Cheon, H. S. Kong, B. S. Jun, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41**(9), 657 (2004).
11. I. S. Kim, S. H. Kim, J. S. Park, J. Y. Kang, K. H. Lee, and B. H. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(3), 238 (2001).
12. M. K. Cho and G. G. Hong, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(4), 410 (1999).