

## 熔鉄豫備處理用 $Al_2O_3$ -SiC-C 系 耐火物 開發

金義勳 · 李碩根 · 李哲秀\* · 徐丙吉\* · 朴政穆\*\* · 李在鈺\*\*

浦項綜合製鐵(株) 技術研究所

\*浦項綜合製鐵(株) 爐材管理室

\*\*朝鮮耐火(株) 技術研究所

(1986年 8月11日 接受)

## Development of $Al_2O_3$ -SiC-C Refractory for Hot Metal Pretreatment

E. H. Kim, S. K. Lee, C. S. Lee\*, B. K. Seo\*, J. M. Park\*\* and J. O. Lee\*\*

Pohang Iron & Steel Co., Ltd. Technical Research Laboratories

\*Pohang Iron & Steel Co., Ltd. Refractory Control Office

\*\*Cho Sun Refractories Co., Ltd. Technical Research Laboratories

(Received August 11, 1986)

### ABSTRACT

As there is a growing trend to make high quality steel, improving production efficiency and utilizing slag as resources, the technologies of hot metal pretreatment have been progressed to meet these demands. Although mull scale,  $Na_2CO_3$  and CaO used as fluxes proved to be excellent agents, they can severely corrode refractories such as chamotte and high alumina for torpedo or open ladle car. Thus it was considered necessary to develop new refractories which can endure such conditions.

Desulfurization fluxes vastly used in POSCO are  $CaCO_3$  and CaO. Recent trials have been made by testing phenol resin bonded  $Al_2O_3$ -SiC-C bricks in torpedo ladle car for hot metal pretreatment. The results showed that the life of this brick became about 1.2 times longer than that of foreign products. And the crushing strength, M.O.R., corrosion resistance and oxidation resistance were tested.

### 1. 緒 論

最近 鋼品質의 高級化, 生産의 能率化 및 合理化에 對應한 工程開發로서 各種 熔銑予備處理 技術 開發이 進行되고 있다. 予備處理에는  $CaC_2$ , CaO, 酸化鐵, 燒結矽 및  $Na_2CO_3$  等 여러 種類의 處理劑가 使用되는데 이들은 內張 耐火物에 對해서 強力한 侵蝕劑로서 作用한다.<sup>1-4)</sup> 따라서 從來 使用되어 오던 남석, 샤모트(chamotte) 및 低級 알루미나 등을 主體로 한 耐火物에 있

어서는 物理·化學的 損傷이 顯著히 나타나 結果의 由로 操業安定을 헤치고, 大型事故의 위험마저 안고 있어 適正 耐火物의 選定 및 開發은 매우 重要하다.

現在 當社에서는 熔銑予備處理中 脫黃操業을 實施하고 있으며, 處理劑로서는 從來  $CaC_2$  系를 使用하여 왔었으나 꾸준한 處理劑 開發과 1984年 4月 +2TDS (Torpedo Desulfurizing System) 設備稼動으로 CaO 系 處理劑를 並行하여 使用하고 있고 脫黃 處理量도 90%를 上回하고 있다. 現場操業이 이와같이 變化할 때

內張 耐火物은 CaO系 處理劑 使用에 依한 Anorthite (CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>), Gehlenite (2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>) 等 低融點化合物 生成의 加速化로 化學的 侵蝕이 심해지고,<sup>5)</sup> 吸入時間 및 린스 깊이에 依한 影響으로 物理的 損耗가 增入되어 既存 耐火物의 檢討가 要求된다.

따라서 本 研究에서는 操業時 內張 耐火物의 損傷 機構, 使用原料 및 添加物에 따른 耐火物의 特性 發現 效果 等を 詳明하고 이를 根據로 製造된 試製品을 現場 坩堝車(以下 T·L·C)에 適用 檢討하여 當社의 熔鐵 脫黃 操業에 適合한 耐火物을 開發하고자 하였다.

2. 實驗方法

2.1 使用 原料

本 研究에서 使用된 原料는 알루미늄, 炭化硅素, 黑鉛 및 粘土로서 이중 炭化硅素의 純度는 92%이며, 黑鉛은 固定炭素 88%인 인상黑鉛을 使用하였고 알루미늄 나로서는 燒結 알루미늄, 熔融 알루미늄, 안달루사이트 (Andalusite) 및 그 種類의 보옥사이트(Bauxite)를 使用하였는데 이들의 化學 成分은 Table 1에 나타내었다. 그리고 이때 粘土는 목천수미 粘土를 使用하였다.

Table 1. Chemical Compositions of Raw Materials.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Sintered Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.5	0.02	0.02
Fused Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99.6	0.04	0.04
Andalusite	59.4	38.8	1.0
Bauxite (A)	89.7	9.5	1.5
Bauxite (B)	85.6	12.4	2.0
Clay	30.9	55.7	2.1

(%)

SiC : 90% ≤

C : 85% ≤

2.2 試片 製造

本 研究에서 試片은 混練, 熟成, 成形 및 乾燥의 4 가지 段階로 大別된 工程을 거쳐 製造되었는데 이때 첫 번째 段階인 混練 工程에서는 먼저 骨材와 粘結劑를 섞어 약 3分間 混練한 後 다시 微粉과 粘結劑를 添加하여 약 20分間 混練하였으며 이와같이 하여 만들어진 坯土는 粒子 表面部에 粘結劑인 液狀 페놀레진이 잘 wetting 되도록 두번째 段階에서 12時間 동안 熟成시켰다. 그리고 이 熟成된 坯土를 가지고 300톤 F/P (Friction Press)를 使用하여 並形 磚돌 形狀으로 成形하는 것이 세번째 段階이며 네번째 段階는 乾燥 工程으로 이는 自然乾燥와 熱風乾燥로 나뉘어질 수 있는

데 前者는 常溫에서 48時間 동안 後者는 常溫으로 부터 180°C 까지 Fig. 1과 같이 72時間 동안 乾燥시켰다.

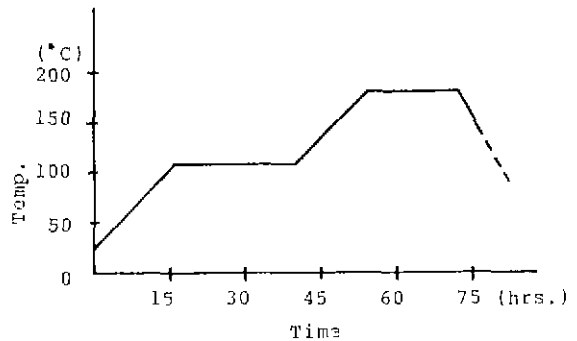


Fig. 1. Time schedule of sample drying.

2.3 熱衝擊 抵抗性 試驗

T·L·C의 內張 耐火物은 受銑時와 空車 待機時의 심한 溫度差(最高 800°C)에 依한 반복되는 熱衝擊으로 큰 損傷을 받고 있으며, 이에 견디는 熱衝擊 抵抗性은 耐火物의 使用壽命에 決定된인 役割을 하고 있다. 따라서 本 研究에서는 各 試片의 熱衝擊 抵抗性을 比較 測定하기 위하여 판넬式 試驗 裝置를 使用하여 다음과 같이 試驗을 行하였다.

各 試驗에서는 並形 크기의 試片을 爐 판넬에 設置하고 5°C/min의 速度로 1000°C까지 昇溫시켜 20分間 維持시킨 다음 판넬은 爐內에서 約 1分間 水冷시킨 後 선풍기를 使用하여 強制空冷을 20分間 實施

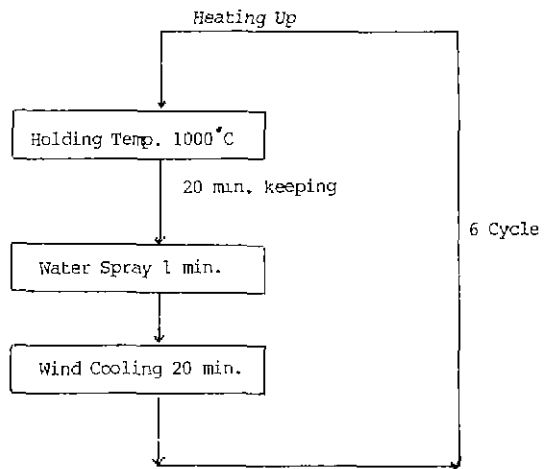


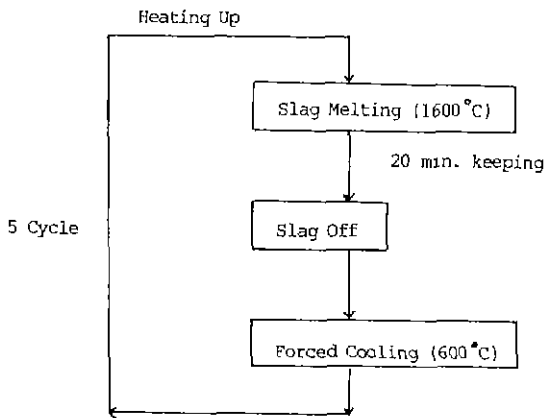
Fig. 2. Diagram for spalling test procedure.

하였다. 이와같은 試驗操作은 6回 反復 實施한 後 外觀 觀察를 通해 試片의 均열 狀態를 診혀 보았으며 試驗 手順은 Fig. 2에 나타내었다.

2.4 耐侵蝕性 試驗

T·L·C 內張 耐火物은 슬래크(slag)과의 反應에 依한 化學的 侵蝕으로 가장 큰 損傷을 받고 있으며 特히 脫黃處理 後 上昇된 鹼基度 즉 增加된 CaO와의 反應에 依한 低融點 化合物 生成에 上로 起因하는데 本 研究에서는 이러한 反應 機構를 糾明하고 試片들의 侵蝕 程度를 比較·調査하기 위하여 高周波誘導熔解爐와 回轉侵蝕試驗 裝置를 使用하여 試驗을 行하였다.

이때 前者에서는 試片들을 六角 板狀으로 設置하여 熔銑을 1時間만에 完全히 熔融시킨 後 슬래크를 投入하여 이들이 完全히 熔融된 것을 確認한 다음 30分동안 維持시키고 나서 熔融物들을 除去시키고, 試片의 中心部를 切斷하여 切斷面의 侵蝕程度와 浸潤層의 깊이 및 試片의 狀態를 調査하였다. 그리고 後者에서는 Fig. 3과 같은 手順으로 試驗을 行하였으며 前者와 마찬가지로 調査·觀察하였다.



g. 3. Diagram for rotary corrosion test procedure.

2.5 試製品 現場適用試驗

基礎研究 및 試驗室의 試驗을 通하여 製造된 試製品은 1983年 現在 當社에서 3次 Profile로 使用되고 있는 外國產 耐火物과 現場 實操業條件 下에서 侵蝕程度 및 狀態를 比較 測定하기 위하여 T·L·C에 3회에 걸쳐(總物量 7.67 Ton) 適用試驗을 實施하였으며 築造 部位는 Fig. 4와 같다. 그리고 이때 比較 測定을 위하여 築造한 外國產 耐火物은 川崎 製品이며 試製品과 比較 方向으로 築造하였다.

Items	Test	1st	2nd	3rd
Tested brick		AlSiCa-1	AlSiCa-2	
		(High grade)	(Middle grade)	
Quantity(Tons)		1.80	3.24	4.07
Period (Days)		163	122	124
Charge of hot metal(ch)		260	203	207
Desulfurization		176(68%)	151(74%)	170(86%)

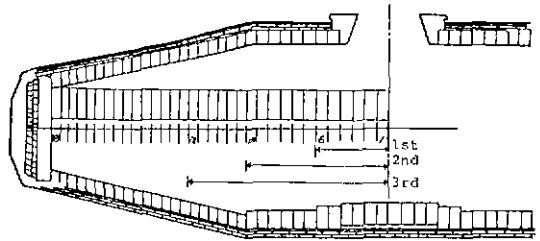


Fig. 4. Schematic diagram for lining profile of field test.

3. 結果 및 考察

3.1 損傷機構

TLC 內張 耐火物은 損傷機構에 따라 슬래크部와 熔銑部로 大別될 수 있는데, slag line部는 處理劑에서 起因하는 CaO 등과의 反應으로 인한 低融點化合物 生成에 依한 侵蝕이 主 損傷 要因이며 熔銑部는 FeO와 反應에 依한 化學的 侵蝕과 渦流에 依한 構造的 侵蝕에 依해 크게 損傷을 받고 있다. 그리고 共通的으로 큰 受銑時와 空車 荷期時의 急激한 溫度差로 말미암아 스프링 現象이 일어나고 있다. (Fig. 5 參照)

따라서 이와같은 條件에 適合한 耐火物의 具備條件 으로서는 化學的 安定性, 耐酸化 侵蝕性, 耐스프링 性 및 耐摩耗性 등을 들 수 있으며 이는 本 研究에서 開發 하고자 한 耐火物의 具備特性과 一致한다.

3.2 粘結劑

本 開發品은 炭素를 10% 以上 含有하고 있는 不燒 成品으로서, 使用된 粘結劑는 페놀류에 알데히드류를 부가, 축합反應에 依해 얻어진 樹脂狀 物質을 主體로 하는 페놀형 페놀樹脂이다. 페놀형 페놀樹脂는 첫째 成形性이 良好하고 素地 強度가 優秀한 높은 粘着性과 둘째 多孔質 회색이 可能하고 室溫에서 混練할 수 있는 良好한 混練 作業性 셋째 耐火物 乾燥溫度(100 ~ 200°C)에서 熱硬化되는 乾燥 作業性 등의 特性을 갖고 있는데 이와같은 特性을 耐火物 製造時 充分히 活用

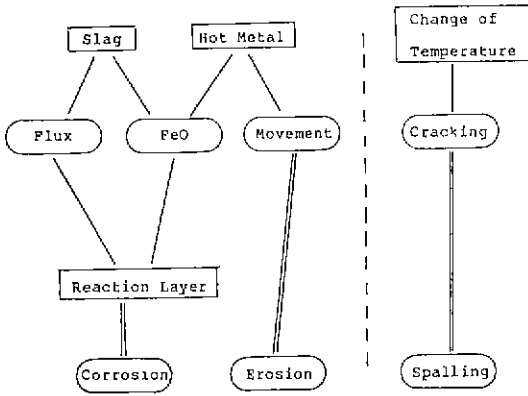


Fig. 5. Wear mechanism of TLC Lining Brick.

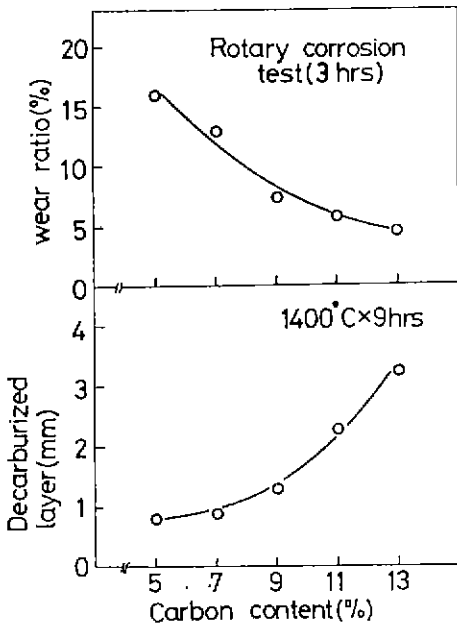


Fig. 6. Variations of wear ratio and decarburized layer with carbon content.

하고 특히 페놀樹脂가 갖고있는 높은 殘炭性和 熱間強度를 耐火物의 特性 發現에 利用하는데 그 目的이 있다

### 3.3 最適 組成의 檢討

#### 3.3.1 炭素量

Fig. 6에 炭素 添加量과 侵蝕率 및 脫炭層 두께를 表示하였다. 炭素는 自體 短點인 酸化때문에 그 適正 配合量은 10% 程度가 適合한 것으로 나타났다.

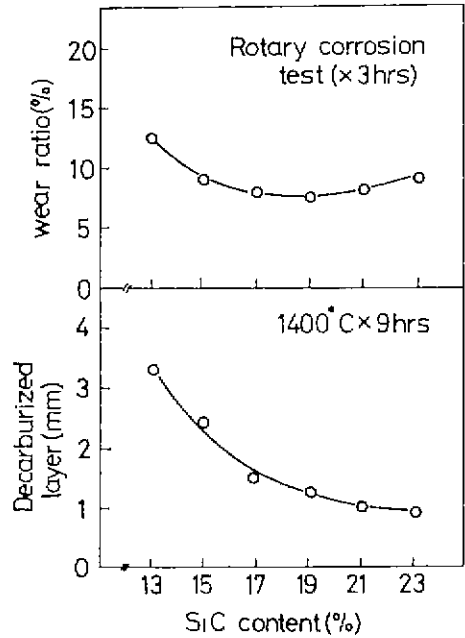


Fig. 7. Variations of wear ratio and decarburized layer with SiC content.

#### 3.3.2 炭化硅素量

炭素의 酸化를 抑制하는 目的으로 添加한 炭化硅素量과 脫炭層 깊이 및 侵蝕率과의 關係를 Fig. 7에 나타냈다. 이를 살펴보면 炭化硅素의 添加量은 20% 以下로 制限됨을 알 수 있는데 이는 炭化硅素 酸化에 依한 自體損傷과  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$  系의 低融點化合物 生成으로의 組織劣化를 초래하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 炭化硅素에 依한 炭素의 酸化防止 效果와 炭化硅素의 粒度는 밀접한 關係를 갖고 있는데, 粒度가 微細할수록 酸化防止 效果는 增加되고 따라서 添加量의 減少도 可能하다.

#### 3.3.3 알루미늄

炭化硅素 및 炭素量에 依해 알루미늄은 決定될 수 있으며, 알루미늄源으로서 使用되는 原料의 種類 및 粒度別로 試片을 만들어 侵蝕 및 物性試驗을 通하여 檢討하였다. 이때 耐侵蝕性의 效果인 向上을 위하여 燒結 및 熔融일루미나의 含有量은 中粒 以下의 粒度(0.5 mm 以下)에서 20% 以上이 必要하였으며, 보오크사이트 레진 안달루사이트를 使用하면 耐스플링性은 向上되나 耐侵蝕性이 떨어지는 것을 알 수 있었다.

以上과 같이 檢討된 不燒成  $Al_2O_3 - SiC - C$  系 耐火

Table 2. Physical Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiC - C Bricks.

Items	Kinds	AlSiCa-1 (High grade)	AlSiCa-2 (Middle grade)	L1 (Kurosaki)	L3 (Kurosaki)	K (Kawasaki)
	Apparent porosity (%)		7.4	8.8	9.7	12.2
Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )		2.85	2.80	2.77	2.72	2.70
Crushing strength (kg/cm <sup>2</sup> )		580	550	520	405	650
M. O. R (kg/cm <sup>2</sup> ) 1,400°C × 1hr		85	65	57	42	67
Chemical composition	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62.5	63	59.3	67.9	67.4
	SiC	18.9	10	20.4	10.4	11.1
	C	9.7	9.7	9.1	9.2	10.2
	SiO <sub>2</sub>	5.6	12	6.8	8.6	8.1
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.9	1.0	0.9	1.0	0.9

	Decarburized Layer Depth (mm)				
	2	4	6	8	10
L1	■	■	■	■	■
L3	■	■	■	■	■
K	■	■	■	■	■
AlSiCa-1	■	■	■	■	■
AlSiCa-2	■	■	■	■	■

Fig. 8. Oxidation test results of samples.

물의 最適 組成을 根據로 만든 그 種類의 開發品에 對한 化學組成 및 一般 物性值을 外國產 耐火物과 比較하여 Table 2에 收錄하였다.

3.4 耐酸化性

電氣爐 內에서 1,400°C × 9hrs (昇溫速度 10°C/min) 條件下에서 實施한 酸化試驗 結果를 Fig. 8에 나타냈다. 脫炭層 깊이와 各 耐火物에 含有된 炭化硅素 量과는 밀접한 關係를 갖고 있는 것을 알 수 있는데, 이때 外國產 K와 當開發品이 耐酸化性 面에서 같은 量의 炭化硅素를 含有한 他 製品보다 優秀한 것은 酸化防止用 添加物로서 舍屬 Si를 添加한 때문인 것으로서 이 것은 各 耐火物을 X-ray로 比較 分析한 Fig. 9에 잘 나타나 있다.

3.5 熱衝擊 抵抗性

各 耐火物의 熱衝擊 抵抗性은 AlSiCa-1 > L1 > L3 ≥ K 順으로 나타났으며, 特히 本 開發品은 他 製品에 比해 大部分의 균열이 微細하여 急激한 熱衝擊에 매우

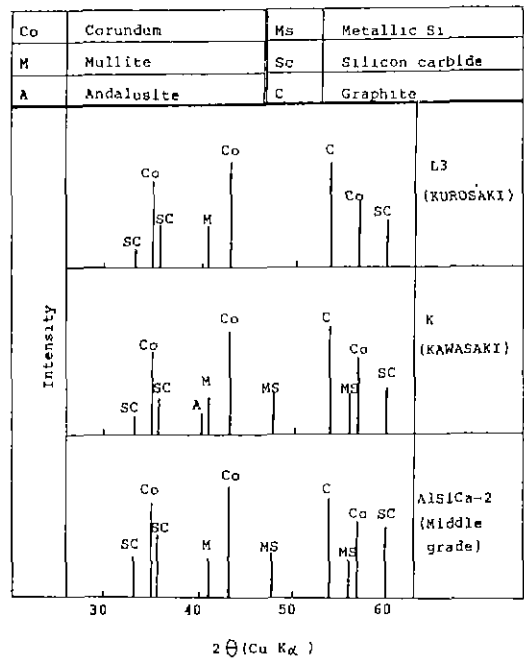


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiC - C bricks.

強한 것으로 評價된다.

3.6 耐侵蝕性

高周波誘導熔解爐와 回轉侵蝕試驗機에서 Table 3에 表示된 組成의 現場 슬래크를 使用하여 試驗한 結果를

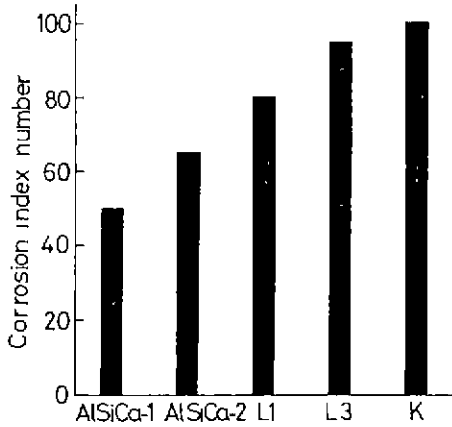


Fig. 10. Corrosion test results (basis is K)

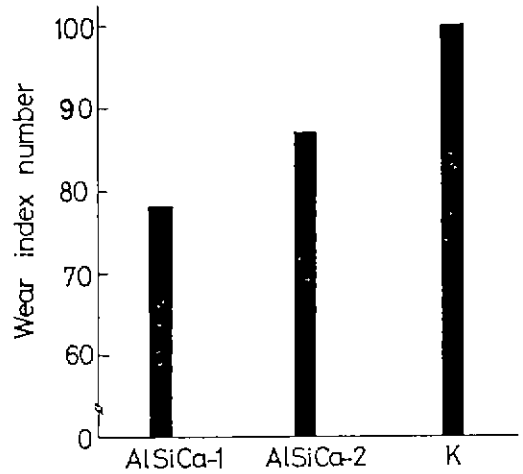


Fig. 11. Results of field test (basic is K)

Table 3. Chemical Composition of Slag for Corrosion Test.

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	C	T. Fe
49.17	11.20	3.05	0.28	1.28	0.12	13.91	7.56

CaO/SiO<sub>2</sub> = 4.4

綜合하여 Fig. 10에 나타났다. 本開發品은 既使用中이던 外國産 耐火物보다 各各 1.5倍, 2.0倍 耐侵蝕性이 優秀하였다. 侵蝕된 面을 살펴보면 matrix 部分이 슬래크에 依해 先行的으로 熔損되었으며, 耐蝕性이 優秀한 알루미늄이나 粒子는 突出되어 있다. 또한 侵潤層이 거의 없는 것으로 보아 炭化硅素 및 炭素가 슬래크의 侵入을 効果적으로 阻止하고 있음을 알 수 있다.

### 3.7 現場 適用

3次에 걸쳐 實施한 現場 適用 結果를 綜合하여 Fig. 11에 損傷指數로서 나타났다. 本開發品이 既使用中이던 外國産 耐火物보다 各各 1.28倍, 1.15倍 耐損性이 優秀하였다. 이때 試驗室的으로 實施한 侵蝕試驗보다 耐損性差가 작게 나타난 것은 實操業보다 侵蝕試驗의 條件(溫度 및 鹽基度 等)이 더 가혹하기 때문인 것으로 생각되어진다.

### 4. 結論

페놀형 페놀樹脂系 粘結劑를 使用하고 不燒成으로 試驗製造한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C系 耐火物의 研究에서 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) 炭素는 알루미늄이나의 短點인 스웰링성을 補完시켜 주며, 슬래크 및 熔鐵의 侵潤을 抑制시킴으로써 耐蝕性

을 向上시키는데 酸化 및 經濟性 測面에서 使用量은 10% 程度가 適合하다.

2) 炭化硅素는 炭素의 酸化 防止에 기여하나, 低融點 化合物 生成으로 그 使用量은 20% 以內로 制限되며 粒子가 微細할수록 그 效果는 增加된다.

3) 金屬 Si는 熱間 強度를 向上시켜 주며 炭化硅素와 함께 炭素의 酸化 防止에 기여하는데 適正 配合量은 3~5%이다.

### REFERENCE

1. H. Nagai and K. Kanematsu, "Development of Soda Ash Resistant Refractories for Torpedo Car", *Refractories, Japan*, **35**(7), 9-15 (1983).
2. T. Takahashi, F. Kitani, Y. Miyashita and A. Yamaguchi, "Role of Silicon Carbide in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C Refractories", *Yogyo Kyokai Shi*, **91**(4), 157-164 (1983).
3. Y. Amemiya, T. Yukinawa, H. Suzuki and K. Komatsu, "Refractories for Pre-treatment Pig Iron Ladle", *Refractories, Japan*, **36**(12), 36-39 (1984).
4. M. Nishi, T. Takahashi, O. Terada, S. Kuriyama, H. Kyoden and Teiichi Fujiwara, "High Wear Resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C Bricks", *Ibid.*, **37**(1), 13-19 (1985).
5. K. Hiragushi, H. Fukuoka, H. Ide and H.

- Nagai, "Study on Wear Mechanism of T.P.C. Lining by Pre-refining for Hot Metal", *Ibid.*, 35 (8), 41-44 (1983).
6. H. Nagai, T. Sato and H. Ide, "Development of Brick for Hot Metal Pretreatment", *Ibid.*, 34 (5), 38-43 (1982).
7. Y. Sanada, "Carbonization of Synthetic Resin and Tar Pitch for Refractory Manufacturing" *Ibid.*, 35 (3), 12-19 (1983).
8. A. Watanabe, H. Takahashi, T. Matsuki and M. Takahashi, "Effects of Metallic Elements Addition on the Properties of Magnesite Carbon Bricks", The 1st International Conference on Refractories, 125-134 (1983).