

용융금속 프로브용 구조토 내열보호관의 제조 및 특성연구

이만업 · 정확재[†] · 이교운
(주) 우진 계측기술연구소
(2004년 12월 27일 접수; 2005년 3월 23일 승인)

Study on Characteristics and Manufacture of Heat-Resisting Diatomite Protection Tube for Probe Used in Steelmaking Process

Man Eob Lee, Hak Jae Chung,[†] and Kyo Woon Lee
Research Institute of Measuring Technology, Woojin Inc., Whasung 445-813, Korea
(Received December 27, 2004; Accepted March 23, 2005)

초 록

구조토를 주원료로 사용한 서로 다른 조성비의 세라믹 슬러리를 압출성형하여 내열보호관을 제조하고, 기계적 강도, 미세구조, 탄소분석을 하였다. 입도가 50~100 μm 인 다공성 구조토를 60 wt%로 고정하고, 조성물 변수로써 유·무기바인더로 silica sol(4.3~7.3 wt%), CMC(Sodium CarboxyMethyl Cellulose 6~9 wt%) 및 paper powder(4.7~7.7 wt%)를 1 wt%씩 변화시켜 최적의 배합비를 얻었다. 시편의 특성을 조사한 결과, 구조토 60 wt%에 silica sol 5.3 wt%, CMC 7 wt%를 첨가하였을 경우, 꺾임강도 7.12 MPa, 탄성을 1090 MPa, 압축강도 7.47 MPa, 탄소 2.3 wt% 이하로 철강산업에서의 온도·성분 측정 및 sample 채취를 할 수 있는 용융금속 프로브용 구조토 내열보호관을 제조할 수 있었다.

ABSTRACT

A heat-resisting diatomite protection tube, using diatomite as a main component, was manufactured through an extrusion molding of ceramic slurry in different component ratios. And its mechanical strength, carbon analysis and microstructural non-homogeneity were investigated. After fixing 60 wt% of porous diatomite whose particle size was 50~100 μm , the optimum mixture ratio with composition variables by changing 1 wt% of each component that was silica sol(4.3~7.3 wt%) as an inorganic binder, CMC (Sodium CarboxyMethyl Cellulose 6~9 wt%) as an organic binder and paper powder(4.7~7.7 wt%) was obtained. As a result of the investigation on a composition containing 60 wt% diatomite, 5.3 wt% silica sol, and 7 wt% CMC, a heat-resisting protection tube that could be used as a molten steel probe for measuring the temperature and components of molten steel was developed. The bending strength, compressive strength, and elastic modulus of the protection tube developed, that contained ≤ 2.3 wt% carbon, were 7.1 MPa, 7.5 MPa, and 1090 MPa, respectively.

Key words : Heat-resisting protection tube, Diatomite, CMC, Extrusion molding

1. 서 론

철강공정에서 고품질 및 가격 경쟁력을 확보하기 위해서는 무엇보다도 용융금속의 상태를 정확히 측정하고 유지하는 것이 필요하다. 이를 위해 용융금속에 직접 침지되어 용융금속 상태와 로내 분위기에 대한 각종 정보를 제공하는 센서가 프로브이다. 현재 철강공정에서 사용되고 있는 프로브는 용융금속에 침지되어 5~8초 동안에 용융금속의 온도 및 용존 성분(산소, 규소, 탄소, 수소, 질소) 등의 정보를 제공하고, 성분분석을 위한 시료(Sample)

채취를 동시에 할 수 있는 것으로써 공정상태를 신속하고 정확하게 파악하여 최적상태로 유지시키기 때문에 고품질 철강제품을 생산하기 위해서는 절대적으로 필요한 센서이다. 특히, 제강공정에서의 프로브의 적용은 용융금속 정보를 신속하고 정확하게 조업자에게 제공함으로써 공정제어의 흐름을 원활하게 하고, 공정처리 시간을 단축시킬 뿐만 아니라 철강제품의 품질관리 및 에너지절감 측면에서도 그 필요성이 점점 높아지고 있다. 프로브는 열전효과를 이용한 온도측정용 열전대, 산소이온 전도성 소재인 고체전해질에 표준극물질을 삽입하여 만든 산소센서, 용강의 성분분석을 위한 시료채취용 샘플러 등으로 구성되어 있다. 용강 온도측정용 열전대는 1400~1750°C의 용융 금속하에서도 $\pm 2^\circ\text{C}$ 이내의 오차범위를 만족하는 정밀정확도가 높은 센서이며, 산소센서는 용강의 용존산

[†]Corresponding author : Hak Jae Chung
E-mail : hjchung@woojininc.com
Tel : +82-31-379-3440 Fax : +82-31-379-3134

소량을 측정하여 용강의 탈산제인 Al, Si 등의 투입량을 결정하는 정보를 제공하기 때문에 정밀정확한 산소농도의 측정은 용강의 생산원가를 크게 절감할 수 있다. 따라서 산소센서의 농도차 기전력 오차를 $\pm 7\text{mV}$ 이하로 관리하고 있다. 또한 시료채취용 샘플러는 용융금속에서 시료를 채취하여 용융금속의 주요성분인 C, Si, Mn, P, S 등을 분석기를 이용하여 분석할 수 있게 한다. 프로브의 시료채취 기구는 불순물의 혼입이 없고 표면결함이 없는 건전한 시료채취가 되어야 한다. 이러한 특성을 유지하기 위해서는 고온의 용융금속에 의한 측정부의 열화방지와 안정적 샘플링 조건 및 용융금속의 비산에 의한 작업자의 안전성을 확보할 수 있는 내열보호관의 사용이 필수적으로 요구된다. 이러한 내열 보호관이 재성능을 발휘하도록 하기 위해서는 내열성, 단열성, 용융금속 비산 방지성 등이 우수한 재료를 사용하는 것이 요구되어 진다. 그러나 기존의 내열보호관은 섬유상 광물인 아스베스토스(석면)나 무기섬유인 ceramic bulk fiber(Al_2O_3)를 주성분으로 하여 제조되었다.

한편, 아스베스토스는 제조가격이 저렴한 장점은 있으나 인체에 암을 유발하는 환경규제 물질이며 내열성 및 내침식성이 나빠서 용융금속에 침지 시 소실되기 쉬운 단점이 있어 사용이 제한되고 있으며, 무기섬유인 ceramic bulk fiber는 내열성과 단열성이 우수하여 아스베스토스

(석면)의 대체용으로 많이 쓰이고 있으나 용융금속에 침지 시 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ 에서 실리카가 용출되어 용융금속을 오염시키고, 내침식성이 있으며, 특히 원재료의 가격이 높아 제조가격 상승의 요인이 되어왔다. 반면, 규조토는 낮은 열전도율, 높은 용융점, 낮은 열 팽창율, 고온에서의 낮은 수축률, 훌륭한 열충격 저항성, 그리고 온도 증가에 따른 강도 향상의 성질을 갖기 때문에 프로브용 내열보호관으로써 적합하여 사용하게 되었다.¹⁾

본 연구는 위에서 언급한 규조토의 장점을 활용하여, 내열보호관의 성분을 주원료로 규조토, 부원료로 ceramic bulk fiber, 무기바인더로 silica sol, 유기바인더로 CMC (Sodium CarboxyMethyl Cellulose) 등의 원료와 물을 혼합하여 슬러리를 제조하고, 이 슬러리를 지관이나 경금속 등으로 제작된 심봉의 외주면에 압출성형 후 열풍이나 상온에서 충분히 건조하여 내열보호관을 제조하는 방법에 대한 연구 뿐만 아니라 제조된 규조토 내열보호관의 각 조성에 따른 슬러리 평가, 미세조직, 기계적특성, 고온내열 충격성, 용융금속에 대한 splash를 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 규조토 내열보호관 제조

본 실험에 사용된 주원료인 규조토(SiO_2 88 wt%, Cellite

Table 1. Chemical Composition of the Diatomite (Unit : wt%)

Component	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	Ig.loss
Sample									
Content	88.7	3.09	0.25	0.29	1.59	0.50	0.21	0.12	5.20

Table 2. Quantity of the Binder (Unit : wt%)

Materials	Diatomite	Ceramic bulk fiber	Silica sol	CMC	Paper powder
Quantity	60	20~28.7	4.3~7.3	6~9	4.7~7.7

Table 3. Composition of each Type (Unit : wt%)

Specimens	Diatomite	Ceramic bulk fiber	Silica sol	CMC	Paper powder
A1	60	28.7	4.3	7	
A2	60	27.7	5.3	7	
A3	60	26.7	6.3	7	
A4	60	25.7	7.3	7	
B1	60	28.7	5.3	6	
B2	60	27.7	5.3	7	
B3	60	26.7	5.3	8	
B4	60	25.7	5.3	9	
C1	60	23	5.3	7	4.7
C2	60	22	5.3	7	5.7
C3	60	21	5.3	7	6.7
C4	60	20	5.3	7	7.7

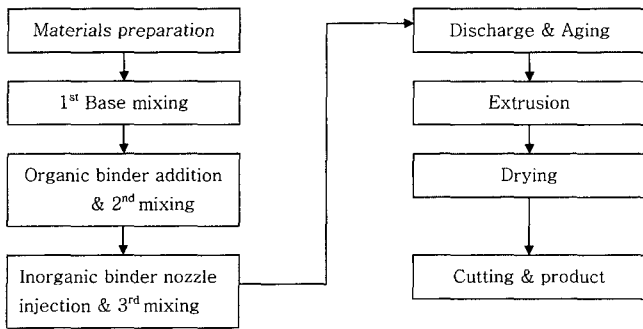


Fig. 1. Preparation process of heat-resisting protection tube.

Korea Co., Korea)는 Table 1과 같은 화학조성을 갖고 있으며, 규조토 분말을 60 wt%로 고정시키고, Table 2와 같은 부원료를 혼합하여 슬러리 형태로 제작한 후 압출하여 기계적 특성을 평가하였다. 이에 따른 기본배합 인자와 수준은 Table 3과 같다.

Fig. 1은 주·부원료에 유·무기바인더를 혼합하여 슬러리 형태로 만들어 규조토 내열보호관을 제조하는 공정도이다. 먼저 규조토와 ceramic bulk fiber(5Al₂O₃·5SiO₂, KCC Co., Korea)를 혼합기에서 2200 rpm으로 20분간 혼합하고, 2차로 유기바인더인 CMC를 투입 후 10분간 혼합한 후, 3차로 물에 희석된 무기바인더 silica sol(SiO₂ 40 wt%, ㈜ 일산이화학, Korea)을 nozzle injection 방법으로 분사 투입하여 10분간 혼합하여 슬러리 형태로 만들었다. 이때 거시크기의 혼합도와 분산을 향상시키고, 결합제를 짓게 하기 위한 액체 확산을 감소시키기 위하여 분말 형태의 유기바인더 CMC를 silica sol 용액 보다 먼저 첨가시켰다.²⁾ 또한, 압출성을 시험하고, 내열보호관의 무게를 줄이기 위하여 paper powder를 사용하였다. 이 슬러리를 숙성한 후, 압출기에서 보호관 형태로 상압 압출하였다. 압출한 규조토 내열보호관은 건조로의 110°C에서 4시간 건조하였다.

2.2. 슬러리 평가

혼합기에서 배출한 슬러리를 1시간정도 숙성한 후 2점 교정된 토양 삼입식 pH Meter(HANNA, HI 99121, ITALY)를 이용하여 슬러리 표본의 20~40 cm 깊이에서 pH를 측정하였고, 압출 시 발생하는 특성을 관찰하였다.

2.3. 특성평가

압출성형 된 후 주·부원료의 혼합상태를 관찰하기 위해 각 타입별 내열보호관 샘플의 파단면의 단면구조를 SEM(Scanning Electron Microscopy Sm-300, Topcon. Co.)으로 20 kV 조건에서 500배율로 관찰하였다. 또한, 바인더의 함유량에 따른 기계적 강도의 변화를 INSTRON사의 Universal Testing Machine을 이용하여 3점 꺾임강도, 탄성률, 압축강도 등을 측정하였다. 이때 시편의 길이는 40 mm, 너비 5 mm, 두께 4 mm로 제작하여 꺾임강도와 탄

성률을 구하였으며, 길이 10 mm, 너비 5 mm, 두께 4 mm의 시편을 세우고, 압축되었을 때의 힘을 구하여 압축강도를 계산하였다.

이때 튜브형상의 단면을 가공하였기 때문에 모서리 부분의 응력 집중으로 인한 오차를 줄이기 위해 각진 부분을 연마한 후 각 조건마다 5회의 실험을 통해 평균값을 취하였다. 탄소분석은 LECO사의 C-200을 사용하여 파쇄시킨 시료(0.3~0.5 g)를 촉매(iron chip, Copper metal)와 같이 투여하여, 열을 가해 연소시켜서 연소가스로 사라지는 양을 측정하는 것으로 3회씩 실험을 통해 평균값을 취하였다.

2.4. 고주파 유도로 테스트

고주파 유도로를 이용하여 주강품을 1600°C에서 용해, 현장작업조건(온도 대역: 1250~1750°C, 산소 대역: -200~300 mV)과 유사하게 유지하였다. 시험에 사용된 제품은 지관(L300×φ30.5 mm)에 규조토 내열보호관(L200×φ38.5 mm)으로 온도 및 산소센서를 장착하여, 내열보호관의 용융급속과의 반응에 의한 내열충격성, 파형의 안정성, 용융급속도에 대한 splash 정도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 슬러리 평가

규조토 분말, CMC 및 silica sol을 혼합하여 최적의 슬러리를 만드는 주요한 과정은 젖음(wetting), 용해(dissolving) 및 흡착(adsorption)이다. Silica sol은 첨가제들이 균일하게 분포되도록 보통 분자적 및 이온적인 가공 첨가제를 용해시킨다. 또한, silica sol은 규조토 분말을 분산시키고, CMC를 균일하게 피복 발달시킨다. 이때, silica sol 용액의 용해력은 CMC의 용해를 위해 적절하여야 하며, 규조토 분말에 대한 CMC의 흡착을 방해할 정도로 너무 강해서는 안된다.³⁾ CMC는 슬러리 내에 균일하게 분포되어 가소성 성형체를 만들며, 첨가량 증가에 따라서 유동성이 향상되어 압출성형에 유리하지만, 이러한 유기계 바인더는 첨가량이 많을수록 탈지 및 건조 시 수축이 발생하여 제품에 균열이나 파괴가 발생한다.⁴⁾ 따라서 압출성형체의 형상을 유지할 만큼의 적합한 유기바인더의 양이 요구된다. 세라믹 슬러리의 조성비에 따른 압출성형 시 나타나는 결합의 특성을 조사해 본 결과, Fig. 2에 나타난 것과 같이 A1에서는 분말의 젖음성(wettability)이 불균질하여 압출 건조 시 건조 수축률 차이에 의하여 원주상 인장응력에 의한 방사상 균열(a)이 발생하였으며, 액체함량의 불충분한 혼합영역에서 큰 수축을 나타내는 불균일성에 의해서 달 모양의 균열이 발생하였다. A4에서는 규조토 분말을 과도하게 짓게 하고, CMC를 용해시켜 유동성을 향상시켜서 압출성형이 잘 되었지만, 내열보호관 표면에 주

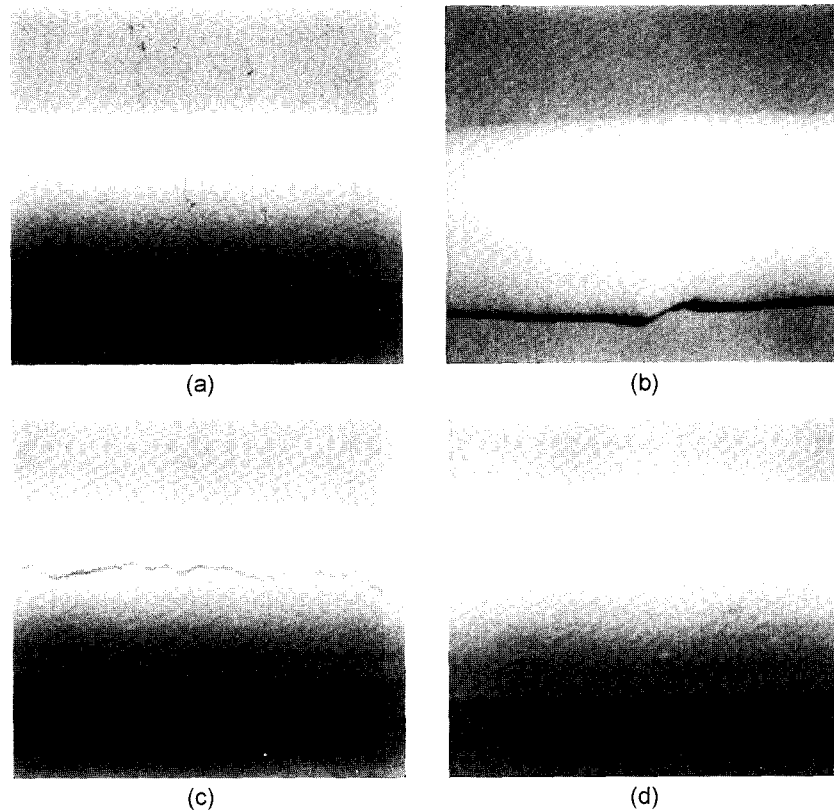


Fig. 2. Extrusion forms : (a) circumferential crack, (b) surface folds, (c) extrusion direction crack, and (d) no defect.

름(b)이 발생하였다. C4에서는 규조토와 paper powder의 서로 다른 배향을 가진 영역들 사이의 차등적 수축으로 체크(checks)라는 미소균열이 발생했다. 또한, 입자들이 잘 분산이 안된 B4와 C4에서는 거친 표면 질감을 가진 작은 영역을 형성하여 빈약한 표면을 만들었으며, 압출 방향(c)으로 균열이 발생하였다.⁵⁾ 압출에 필요한 공급재료는

균일한 조성일 때, 균열이나 주름이 발생하지 않았다.

Table 4에서 A2~A4의 슬러리와 같이 pH가 높은 경우에는 입자들이 잘 분산되고, 첨가제가 잘 용해되어 유동성이 향상되었다. C type에서는 paper powder의 흡습 때문에 silica sol 용액이 CMC를 적절하게 용해시키지 못하고, 입자를 분산시키지 못하여 pH가 7 미만으로 낮게 나타났다.⁶⁾ 슬러리 평가에서 최적의 조성비는 silica sol 5.3 wt%와 CMC 7 wt%일 때, 규조토 분말을 최적으로 젖게 하고, 입자를 분산시키며 CMC를 균일하게 피복 발달시켜서 압출 성형성이 우수하고, 건조 시 균열이나 파괴가 발생되지 않았다.

Table 4. pH and Extrusion Forms of each Type

Slurry	pH(at Temperature 25°C)	Extrusion forms
A1	7.54	○
A2	8.05	◎
A3	8.49	△
A4	8.87	×
B1	8.32	△
B2	8.01	◎
B3	7.72	○
B4	7.40	×
C1	6.93	○
C2	6.80	△
C3	6.72	△
C4	6.51	×

◎ : excellent, ○ : good, △ : middle, × : bad

3.2. 미세구조 관찰

규조토 내열보호관의 미세구조는 유·무기바인더 함량에 따른 규조토 및 ceramic bulk fiber의 조밀상태를 압출 성형이 가능한 배합비의 범위에서 관찰하였다. 이때, 시편의 표면은 기공을 통해 수증기와 유기바인더 가스 등이 분출되면서 흡착하여 표면을 덮게 되고, ceramic bulk fiber의 입자가 크기 때문에 좀더 치밀하게 얽힌 조밀구조를 알기 위해서 파단면의 미세구조를 관찰하였다. SEM에서 관찰된 규조토의 모양은 disk-shaped, cylindrical-shaped, bow-shaped 등이었다.⁷⁾ Fig. 3은 규조토 60 wt%, ceramic bulk

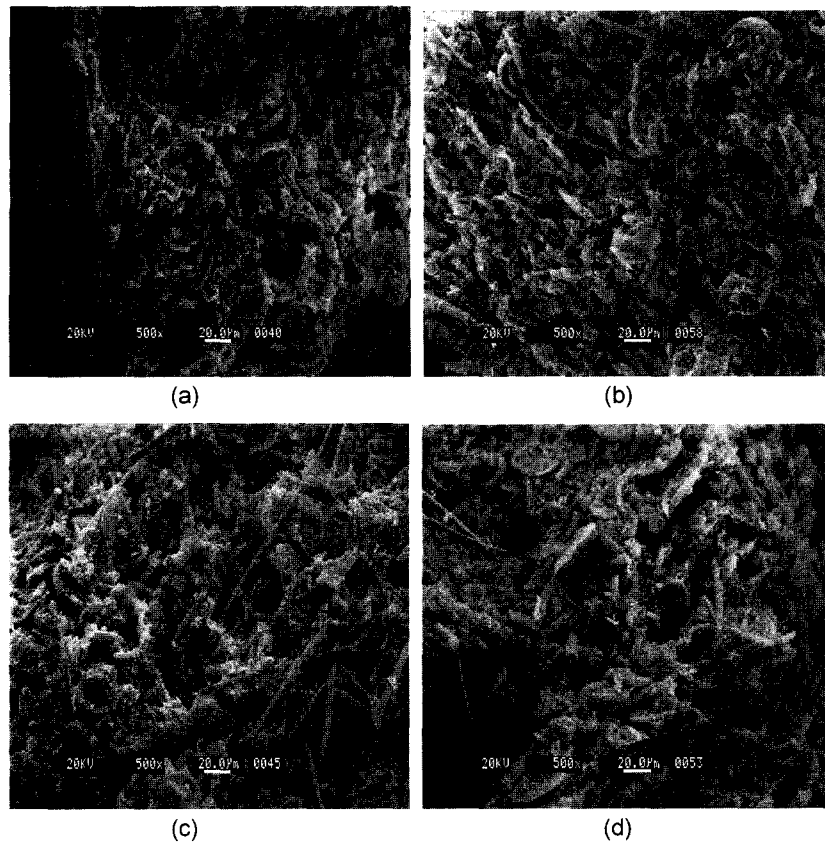


Fig. 3. SEM micrographs of the cross section with different silica sol wt% in a heat-resisting protection tube : (a) 4.3 wt% (A1), (b) 5.3 wt% (A2), (c) 6.3 wt% (A3), and (d) 7.3 wt% (A4).

fiber 28.7 wt%, CMC 7 wt%인 초기 원료 배합비에 무기 바인더인 silica sol을 4.3~7.3 wt%의 범위에서 함량을 변화시키면서 구조도와 ceramic bulk fiber의 거동 및 배열 구조를 살펴보았다. (a), (b)를 비교 분석 해 보면 (b)가 보다 균일하게 구조도와 파이버가 엮여져 있는 형상을 관찰하였다. (c)와 (d)는 (a)보다는 균일하지만 (b)보다는 균일하지 못했다. 이것은 물에 희석된 silica sol의 첨가량이 5.3 wt%일 때 음이온 계면활성제인 CMC의 카르복시염이 가장 활발하게 활성부분인 음으로 하전되어 친액성기를 갖기 때문이다. 따라서 액체의 표면장력을 가장 크게 감소시키고, 슬러리 형태의 구조도의 젖음성을 크게 향상시킨다. 또한 계면활성제 분자들이 계면에 흡착되어 고체-액체 간의 계면장력을 감소시켜서 고체와 액체 매체와의 적합성(compatibility)을 향상시키기 때문이다.⁸⁾

Fig. 4는 구조토 60 wt%, ceramic bulk fiber 28.7 wt%, silica sol 5.3 wt%인 초기원료 배합비에 유기바인더인 CMC를 6~9 wt%의 범위에서 함량을 변화시키면서 구조토와 ceramic bulk fiber의 거동 및 배열구조를 나타낸 것이다. 시편 파단면의 미세조직은 구조토 매트릭스에 줄기 같이 생긴 ceramic bulk fiber들이 촘촘하게 박혀져 있는 모습을 (f)에서 가장 잘 관찰할 수 있었다. 이는 음이온

계면활성제인 CMC의 카르복시염이 7 wt%일 때, 슬러리 형태의 구조토의 젖음을 크게 향상시키고, 계면활성제 분자들이 계면에 흡착되어 고체-액체 간의 계면장력을 크게 감소시켜서 고체와 액체 매체와의 적합성을 향상시키기 때문이다.

Fig. 5는 구조토 60 wt%, ceramic bulk fiber 23 wt%, silica sol 5.3 wt%, CMC 7 wt%인 초기원료 배합비에 paper powder 함량을 4.7~7.7 wt%로 변화시키면서 paper powder를 포함한 구조토와 ceramic bulk fiber의 거동 및 배열구조를 나타낸 것으로 paper powder가 구조토와 ceramic bulk fiber를 덮고 있는 모양을 잘 관찰할 수 있지만 paper powder 함량의 증가에 따라서 혼합 원료들의 젖음성 및 적합성이 감소되어 혼합 원료가 잘 배합되지 않았다.

3.3. 기계적 특성평가

첨가제의 증감에 따른 다공성 구조토 내열보호관의 꺾임강도, 탄성률, 압축강도의 기계적 특성을 평가하였다. 그 결과는 Figs. 6, 7, 8과 같다.

Fig. 6에서와 같이 꺾임강도는 4.96~7.4 MPa이었다. Silica sol 증감에 따른 꺾임강도(A)는 A2 5.3 wt%일 때 계면활성제 CMC의 젖음성과 적합성이 가장 크기 때문에 가장

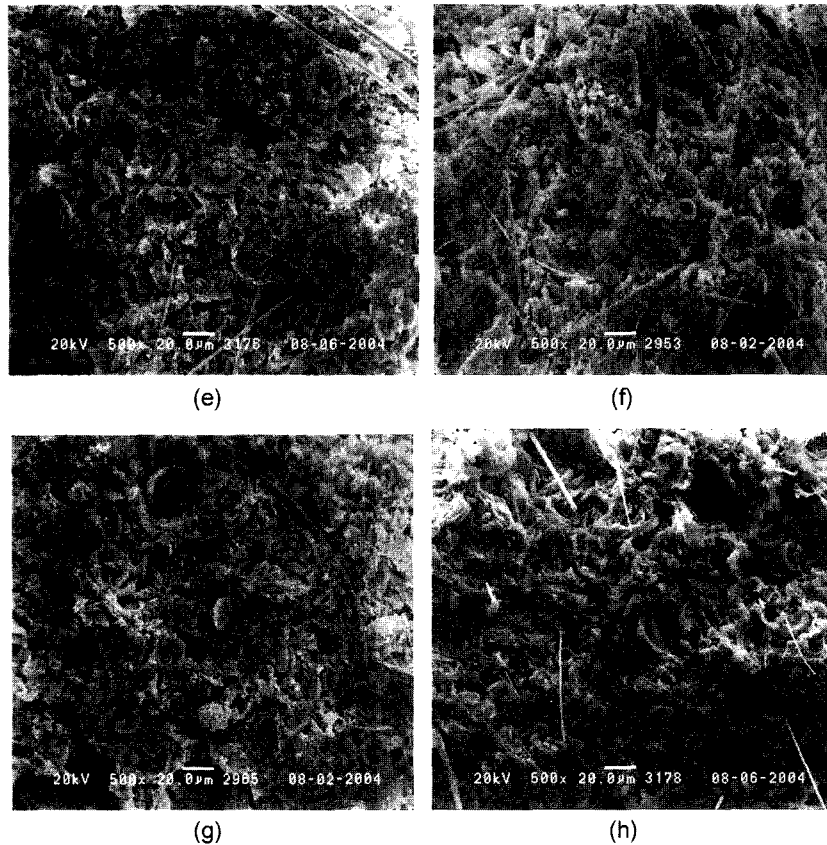


Fig. 4. SEM micrographs of the cross section with different CMC wt% in a heat-resisting protection tube : (e) 6 wt% (B1), (f) 7 wt% (B2), (g) 8 wt% (B3), and (h) 9 wt% (B4).

큰 꺾임강도를 나타내었고, 유기바인더인 CMC 증감에 따른 꺾임강도 (B)는 B2 7wt%일 때 가장 큰 꺾임강도를 나타내었다. 유·무기바인더 함량 변화에 따라서 혼합 시 원료가 균일하게 배합이 되지 않기 때문에 부위별로 젖음성과 적합성이 달라져서 압출 후 건조로에서 건조할 때 잔류응력(residual stress)이 발생하여 균열이 발생하였다. Fig. 6에서 보면 A2에서 항복응력이 극대화 되고, A3와 A4에서 점차적으로 감소하는 경향을 보이는데, 이는 silica sol 액체의 함량이 높아져 응집성 강도를 감소시켰기 때문이며, B type에서는 B2에서 극대화 되고, B3와 B4에서 감소되는 이유는 혼합되는 동안에 CMC를 젤화 시키는 액체의 함량이 부족하였기 때문에 불충분한 강성을 가지게 되었다.⁹⁾ 또한, paper powder의 첨가량이 증가할수록 혼합원료들의 젖음성 및 적합성이 감소되어 꺾임강도가 감소되는 이유도 A와 B와 같은 이유로 해석할 수 있다. 결국, silica sol 용액 5.3 wt%와 CMC 7 wt%일 때, 최적의 젖음, 용해 및 혼합으로 젤 강도가 커져서 항복강도가 증가하게 되었다.¹⁰⁾

Fig. 7은 탄성률을 나타낸 것으로써 644~1098 MPa의 범위를 가졌고, C type의 paper powder의 첨가량이 증가할수록 탄성률이 낮아졌다. 다공성 재료의 탄성계수를 정확

히 평가하는 것은 매우 어려우나, 기공은 재료의 하중 지지면적을 감소시키고 응력 집중현상을 유발시키므로 기공률(porosity)이 증가하여 탄성계수를 감소시킨 것으로 사료된다.¹¹⁾ Fig. 7에서 A2와 B2는 CMC의 젖음성과 적합성이 가장 크기 때문에 조직이 치밀하여 기공률이 작아서 탄성계수가 가장 크게 나타났다.

C type은 paper powder의 첨가량 증가에 따른 탄성률의 변화를 나타낸 그래프이다. Paper powder의 함량이 증가할수록 계면활성제 CMC의 젖음성과 적합성이 감소해 기공률이 증가하여 탄성계수가 작아지는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8은 압축강도를 나타낸 것으로써 5.06~7.99 MPa의 범위를 가졌고, 무기바인더인 silica sol 증감에 따른 압축강도(A)는 A2 5.3 wt%일 때 CMC의 젖음성과 적합성이 가장 크기 때문에 가장 큰 압축강도를 나타내었다. 또한 유기바인더인 CMC 증감에 따른 압축강도(B)는 B2 7 wt%일 때 가장 큰 압축강도를 나타내었다. Fig. 8의 B type에서 B2는 CMC와 silica sol이 균형 있는 배합비를 이루어 높은 분자량의 결합과 응교(flocculation)를 촉진시켜 탄성 압축률을 증가시켰고, B3와 B4로 변화면서 압축강도가 낮아지는 이유는 결합제가 과잉되어 입자분리를 증가시키며, 입자의 PF를 감소시킨 결과이다.¹²⁾

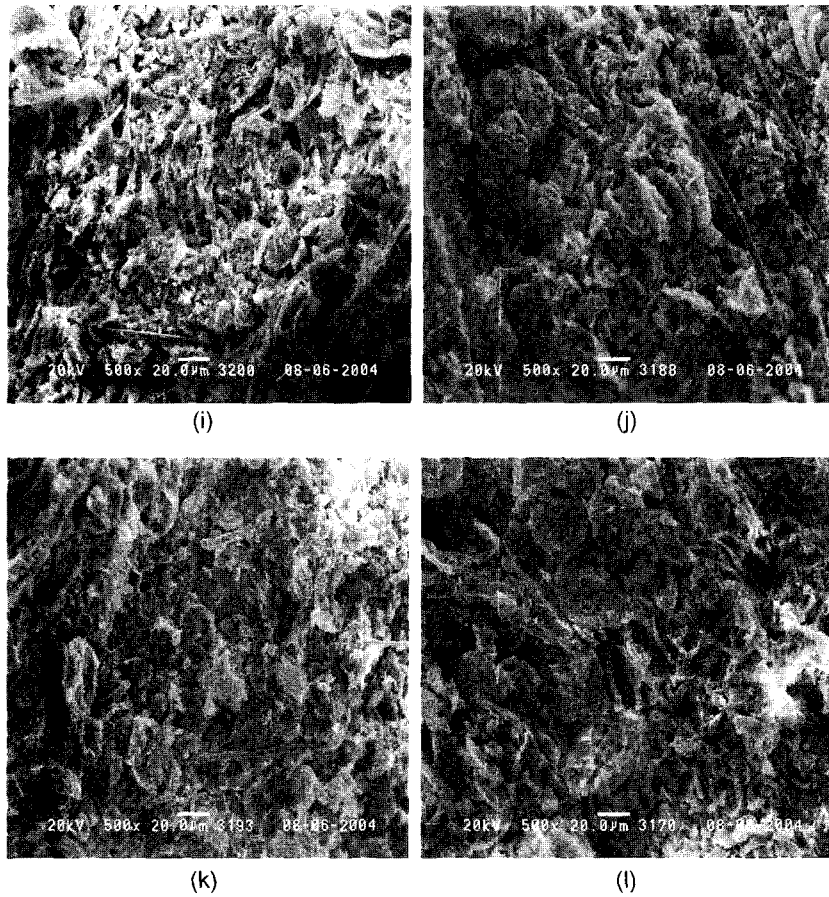


Fig. 5. SEM micrographs of the cross section with different paper powder wt% in a heat-resisting protection tube : (i) 4.7 wt% (C1), (j) 5.7 wt% (C2), (k) 6.7 wt% (C3), and (l) 7.7 wt% (C4).

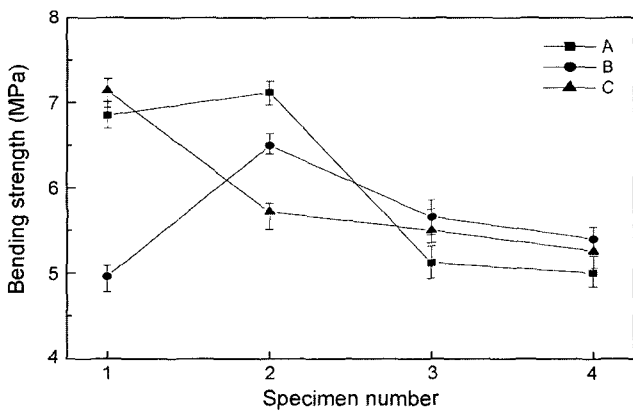


Fig. 6. Average bending strength of samples in each type through the change of composition ratio.

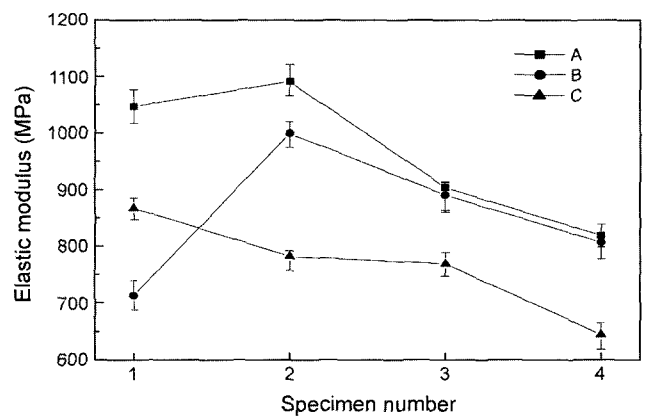


Fig. 7. Average elasticity modulus of samples in each type.

C type에서도 paper powder의 첨가량이 증가할수록 배합비가 맞지 않아 CMC의 젖음성과 적합성이 감소하여 압축강도는 감소하였다.

3.4. 탄소분석

Fig. 9는 유 · 무기바인더 및 paper powder의 첨가량에

따른 구조토 내열보호관 시편의 탄소(C)함량의 추이를 나타낸 것이다. Fig. 9에서와 같이 탄소함유량은 무기바인더(silica sol)의 첨가량 증가에 따라 변하지는 않았지만, 유기바인더(CMC) 및 paper powder의 첨가량이 증가함에 따라 탄소함량이 증가되는 것을 알 수 있었다. Fig. 9에서 무기바인더인 silica sol의 첨가량이 1 wt% 증가함에 따

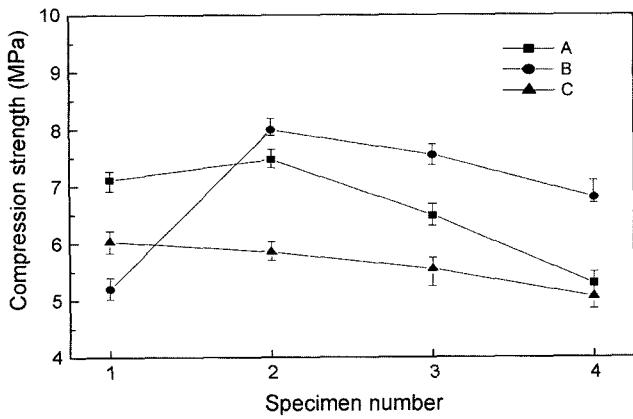


Fig. 8. Average compressive strength of samples in each type.

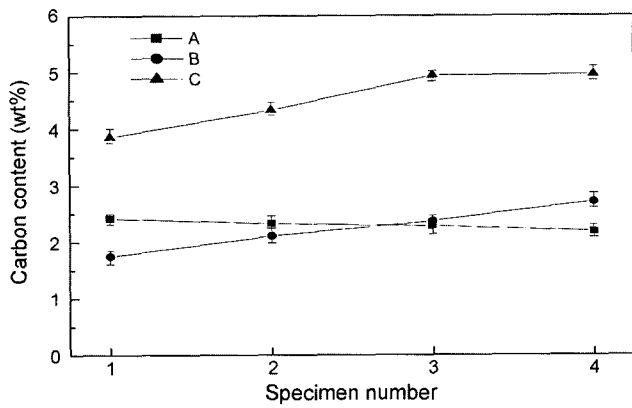


Fig. 9. Average carbon analysis of samples in each type.

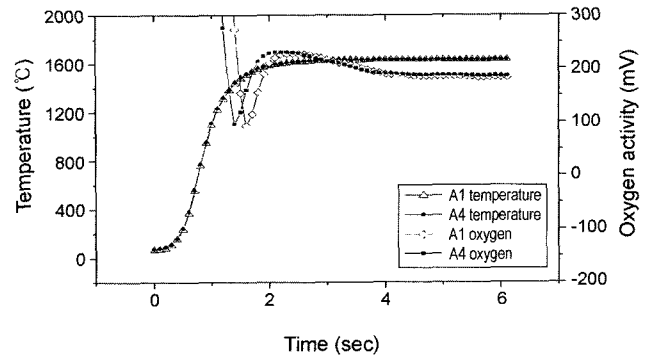


Fig. 10. Temperature and oxygen activity analysis of samples in A1 and A4.

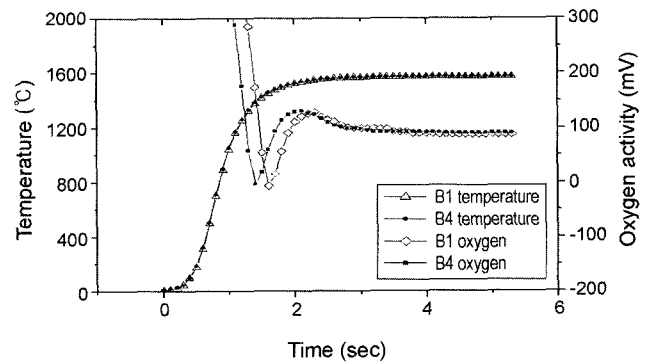


Fig. 11. Temperature and oxygen activity analysis of samples in B1 and B4.

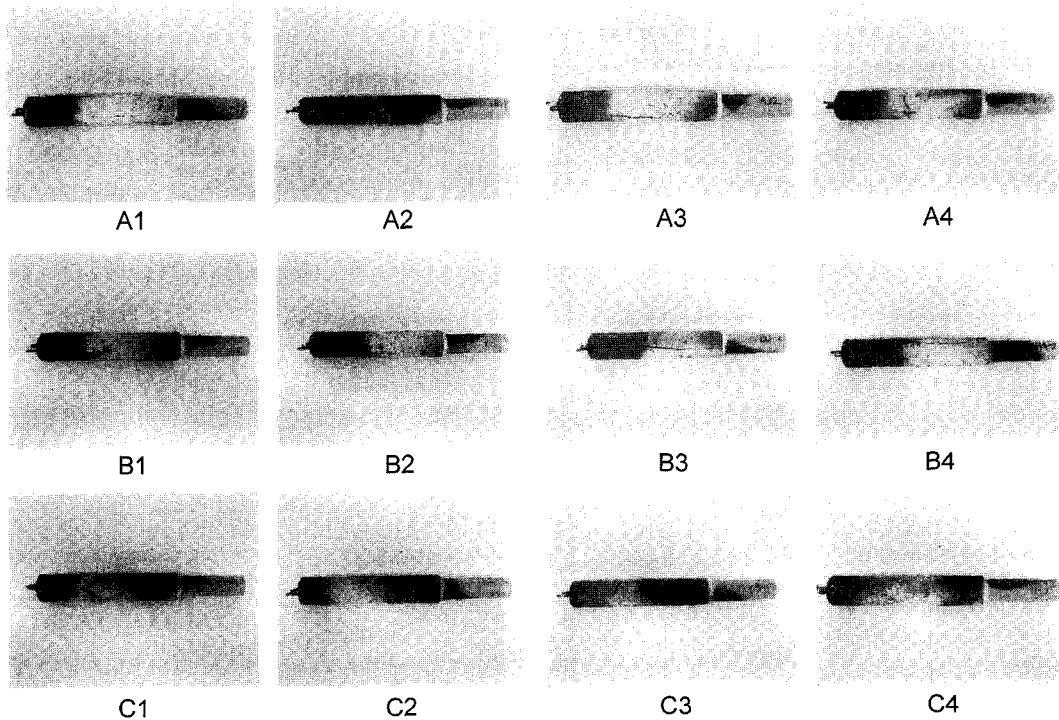


Fig. 12. Visual examination and molten metal reaction response of samples in each type.

라 탄소함량은 증가하지 않았지만, 유기바인더인 CMC의 첨가량이 1 wt% 증가함에 따라 탄소함량이 0.35 wt%씩 증가하였고, paper powder의 함량이 1 wt% 증가함에 따라 탄소함량이 대략 0.45 wt%씩 증가하였다. 따라서 극저탄소강 제조공정에 사용되는 구조토 내열보호관은 유기바인더 사용을 최소로 하고, paper powder의 사용을 억제하여야 한다.

3.5. 고주파 유도로 시험

Figs. 10과 11에서 보는 바와 같이 A1~B4의 모든 sample 들이 1450~1650°C 부근에서 안정적인 온도파형과 -200~300 mV 산소 활동도 범위에서 안정적인 산소파형을 나타내었다. 이는 구조토를 60 wt% 함유한 구조토 내열보호관은 고온 열충격성이 우수하고, 용융금속 속에서 20초 이상 견딜 수 있었으며, 또한 용융금속과도 반응하지 않기 때문이다. 가장 성능이 우수한 A2와 B2 type 시료는 용융금속과 반응이 일어나지 않기 때문에 침지 시 splash가 거의 없고, 측정을 수행한 후, 외관 검사에서도 crack이 발생되지 않아 내열충격성이 우수하였다. 그러나 paper powder를 다량 첨가한 C type들은 용융금속과 반응을 일으켜 splash가 발생하였으며, 특히 C4인 경우에는 용융금속과 반응이 잘 일어나서 온도측정 시 splash가 크게 발생하였다. 또한 Fig. 12에 나타난 것과 같이 C type의 경우 측정 후 paper powder가 고온에서 연소 및 검게 탄화되어 내열보호관 전체가 검게 되었고, crack이 발생한 것을 볼 수 있었으며, C1에서 C4로 paper powder 함량이 증가할수록 그 정도가 심한 것을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

용융금속 프로브용 구조토 내열보호관을 제조하기 위하여 다공성 구조토를 60 wt%로 고정하고 조성물 변수로써 silica sol(4.3~7.3 wt%), CMC(Sodium CarboxyMethyl Cellulose; 6~9 wt%) 및 paper powder(4.7~7.7 wt%)를 1 wt%씩 변화시켜 슬러리 형태로 만들어서 상압 압출기에서 구조토 내열보호관을 제조하였다. 유·무기바인더 및 paper powder 조성 변화에 따른 구조토 내열보호관의 미세구조, 기계적특성, 고온 내열충격성, 온도·산소파형, 용융금속에 대한 splash 평가 결과는 다음과 같다.

1. 상압 압출하여 건조한 구조토 내열보호관의 미세구조 분석결과는 silica sol 5.3 wt%, CMC 7 wt%일 때 계면활성제 CMC의 젖음성과 적합성이 가장 크기 때문에 조직이 가장 치밀하였다.
2. 특성평가 결과는 silica sol 5.3 wt%, CMC 7 wt%일 때 최적의 젖음, 용해 및 흡착으로 젤 강도가 커지고, 입자 하전과 분산이 일어나 꺾임강도, 압축강도 및 탄성률이 가장 높았다.

3. 탄소분석결과 silica sol의 첨가량 증가에 따라 탄소함량 2.0 wt% 내외로 변화가 없었으나, CMC 첨가량은 1 wt% 증가할 때 마다 탄소함량이 약 0.35 wt%, paper powder 첨가량이 1 wt% 증가할 때 마다 탄소함량이 약 0.45 wt%씩 증가되었다.

4. 구조토 내열보호관의 내열충격성 및 용융금속과의 반응성 평가에서는 silica sol의 함유량이 6.3 wt% 이상에서는 내열충격성에 의하여 미세 crack이 발생하기 시작하였으며, CMC의 함유량이 8 wt% 이상 시 crack이 발생하기 시작하였으며, 9 wt% 이상에서는 용융금속과 반응하기 시작하였다. Paper powder의 함유량이 6.7 wt% 이상에서는 crack이 발생하고, 또한 용융금속과 반응하였다.

5. 구조토 내열보호관 프로브를 이용한 용융금속의 온도·산소 측정 시 silica sol(4.3~7.3 wt%), CMC(6~9 wt%) 및 paper powder(4.7~7.7 wt%) 등의 조성범위 내에서 첨가량 증가에 따른 온도·산소 측정파형에 미치는 영향은 거의 없었다.

REFERENCES

1. J.-Y. Yu, "Korea(Mineral & Industry)," *J. Miner. Soc.*, **13** [1] 39-50 (2000).
2. J. Zheng, W. B. Carlson, and J. S. Reed, "Flow Mechanics on Extrusion through a Square-Entry Die," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [11] 3011-16 (1993).
3. M. V. Parish, R. R. Garcia, and H. K. Brown, "Dispersions of Oxide Powders in Organic Liquids," *J. Mater. Sci.*, **20** 996-1008 (1985).
4. J. R. Fried, "Polymer Science and Technology," pp. 377-90, Ja-you Academy, 1996.
5. J. F. White and A. L. Clavel, "Extrusion Properties of Non-Clay Oxide," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **42** [11] 698-702 (1963).
6. M. Mooney, "The Viscosity of a Concentrated Suspension of Spherical Particles," *J. Colloid. Sci.*, **6** 162-70 (1957).
7. D. Fragoulis *et al.* I "Cement & Concrete Composites," **27** 205-09 (2005).
8. R. J. Thomas, "Water-Its Processing Consequences," pp. 47-54, in *Processing Consequences of Raw Materials Variables*, James R. Varner *et al.*, Eds., Alfred University Press, Alfred, NY, 1985.
9. F. Moore, "The Physics of Extrusion," *Claycraft*, **36** [2] 50-7 (1962).
10. M. E. Woods and I. M. Krieger, "Rheological Studies on Dispersions of Uniform Colloidal Spheres," *J. Colloid Interfac. Sci.*, **34** [1] 91-9 (1970).
11. J. K. Mackenzie, "The Elastic Constants of a Solid Containing Spherical Holes," *Proc. Phys. Soc. London*, **B63** 2-11 (1950).
12. R. Moreno, "The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology : Part-Solvents and Dispersants," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71** [10] 1521-31 (1992). "Part II-Binders and Plasticizers," *ibid*, **71** [11] 1647-57 (1992).