

비산화물 내화재료 개발동향

글 _ 범진형, 강해성
(주) 화인테크

1. 서론

국내의 내화재료는 제철 및 제강, 비철금속, 시멘트 유리, 석유화학 등 전통적 중화학 산업의 기초소재로써 필수 불가결한 재료로 자리매김되어 왔다. 대한민국이 POSCO를 중심으로 세계적 수준의 철강기술을 확보하여 경쟁력 있는 철강제품을 생산하기까지는 용강을 정련, 주조에 필요한 신내화재료 기술발전도 한몫을 하였기에 가능한 것으로 생각된다. 극저탄소강, 고 장력 냉연강판 등 특수목적의 고청정강(clean steel) 생산은 초고온의 열적 내구성과 고인성, 고강도 등의 기계적 특성, 또한 우수한 용강에 대한 내침식성, 내산화성 등의 화학적 특성을 만족하는 신 내화재료의 발전으로 연결되었고 이러한

특성을 발현시킨 배경에는 비산화물계 내화재료의 응용이 밀받침 되었다고 생각된다. 향후에도 고성능화, 에너지 절감형 재료 등이 필요하기 때문에 내화재료시장의 대부분을 차지하는 알루미늄나 등 산화물위주에서 비산화물 계 내화재료 수요는 점진적으로 증대될 것으로 예상된다. 본보에서는 내화재료의 70% 이상을 사용하고 있는 철강 제조공정을 중심으로 적용되고 있는 비산화물계 내화재료의 개발동향을 살펴보았다.

2. 본론

2.1. 제철 제강공정

철강 공정중의 내화재료의 필요특성을 살펴보기 위해

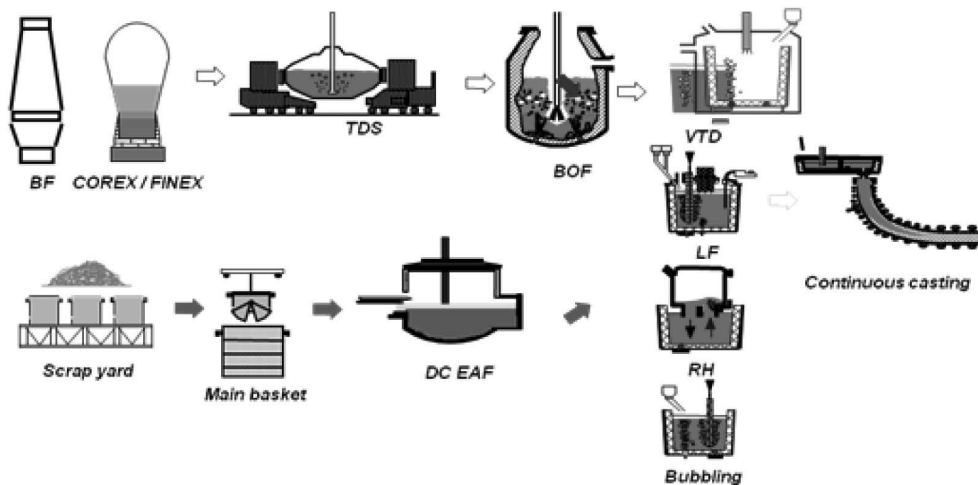


Fig. 1. 제철 제강공정의 개략도

서 제철 제강공정에 대해 아래와 같이 요약하였다. 고로에 철광석과 유연탄을 넣고 약 1200°C의 송풍을 가하면 유연탄의 발열과 더불어 CO가 생성되며 이 CO 가스는 철광석을 환원시켜 쇳물을 만드는 제선(고로)공정과 쇳물에서 불순물을 제거하여 강철로 만드는 즉, 탄소(C) 인 (P) 유황(S)와 같은 불순물을 제거 정련하는 제강공정, 또한 액체 상태의 용강을 주형에 주입하고 연속 주조기를 통과하면 고체가 되어 슬래브(slab), 블룸(Bloom), 빌렛(billet) 등의 중간 제강소재가 만들어지는 연주공정, 이후 사용 용도 규격에 맞도록 냉간 또는 열간 압연공정을 거쳐서 얇은 박판이나 선재 등을 최종적으로 생산하는 압연공정으로 크게 구분할 수 있다.

또한 최근에는 값이 싼 가루형태의 철광석과 석탄을 직접 사용하여 쇳물을 생산하는 파이넥스(FINEX) 공법도 상용화하여 적용되고 있는데, 파이넥스(FINEX) 프로세스는 소결광이나 코크스 제조공정이 필요 없기 때문에 설비투자비와 오염물질을 대폭 절감할 수 있는 한 단계 발전된 제철기술로 평가 받고 있다.

2.2. 고로 제선공정

고로에 장입된 철광석이 쇳물로 나오기까지 5~6시간 정도 소요되고 이때 쇳물의 온도는 약 1500°C정도이며

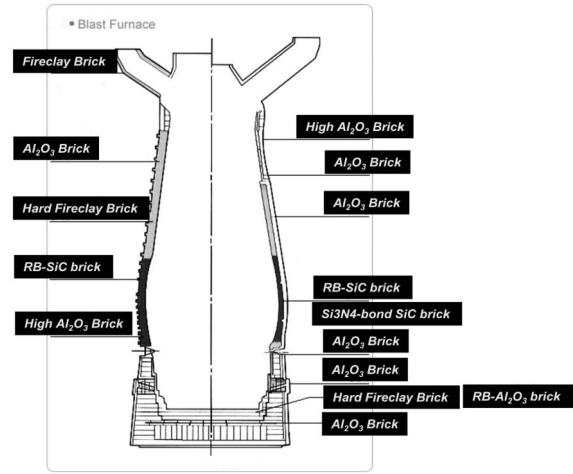


Fig. 2. 고로용 내화재료의 부위별 사용재질.

고로내 분위기, 내용손성등을 고려하여 Al₂O₃, SiC, C계 내화재료가 주로 적용되고 있다. 고로의 장수명화와 더불어 노체 냉각기술이 발전되면서 최근에는 반응소결 SiC brick이나 Si₃N₄ bond SiC brick의 사용이 정착화 되었는데, Bosh부나 Tuyere부의 경우 alkali나 zinc 증기의 침투와 용선 및 slag의 접촉이 발생하기 때문에 nitride 결합 Silicon carbide 내화재료가 바람직한 내화재료로 평가되고 있으며 향후에는 보다 경제성 있게 생산하는 제조기술이 필요하다고 생각된다.

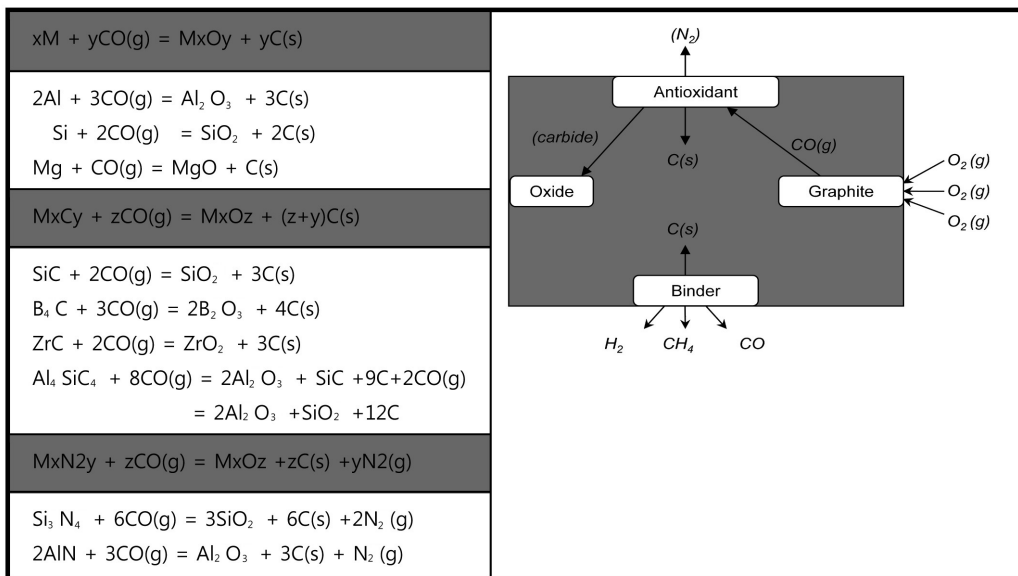


Fig. 3. 비산화 재료의 산화방지 기구 모식도

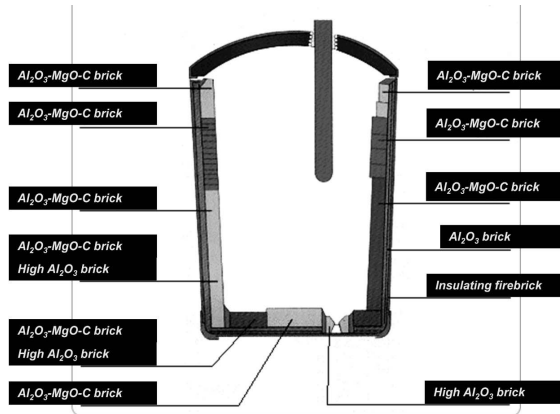


Fig. 4. 특수 정련로 (예).

고로 조건의 카본함유 내화물에서 비산화 원료는 주원료 이외에 부원료로서의 역할을 수행하는데 주로 산화방지의 기능성 나타낸다. Fig. 3에서 금속, 탄화물, 질화물의 비산화 원료의 산화방지 기구를 표시하였다. 이러한 비산화 원료는 카본의 산화로 발생하는 CO(g)를 C(s)으로 환원시킴으로써 조직을 치밀화시키고, 표면산화물을 형성하여 보호층을 형성하며, 또한 열간강도를 증가시키는 것으로 보고되고 있다. Nitride계는 질소가스를 발생시켜 기계적인 용강침투억제 및 접촉된 용강점도를 높이는 효과를 나타내어 "Self healing" 개념의 내화재료로 응용되고 있는데, AlN을 카본함유 내화물에 첨가할 경우 표면에 치밀한 Al₂O₃ layer를 형성하여 내식성이 향상되며 카본의 산화방지제로서의 역할과 질소가스의 생성으로 용강침투가 억제되는 것으로 나타났다. 내화재료 grade로 사용 가능한 AlN 원료합성 연구는 SHS, 직접질화 등의 방법이 있다.

용선이 tap hole을 통해서 출선(분출)되면 대통이라 불리는 runner를 통하여 혼선차로 용선이 이송된다. 대통을 구성하는 내화재료는 산화물과 비산화물이 복합된 Al₂O₃-SiC-C계 부정형 내화물이 주로 사용되고 있다. 대통의 슬라그 라인부에는 slag에 내식성이 우수한 고 SiC계가 주류를 이루며 고로의 로황이나 조업조건이 가혹화 될수록 슬라그 라인의 침식이 가속화 되기 때문에 향후에는 더욱 치밀하고 SiC 함량이 높은 비산화 내화재료의 적용이 예상된다.

2.3. 정련 제강공정

고로에서 만들어진 용선(쇳물)은 고탄소, 인, 유황과 같은 불순물이 포함되어 있어 이러한 쇳물을 강철로 만들려면 탄소의 양을 줄이고 불순물을 제거하는 정련공정이 제강공정에서 이루어지는데 용선예비처리, 전로, 래들에서의 2차 정련 공정으로 구분할 수 있다. 첫째, 용선에 비처리되는 쇳물에 포함된 불순물 인과 유황 성분을 제거하는 공정이며 둘째, 전로제강공정은 전로에 쇳물을 부은 후 고압, 고순도의 산소를 불어넣어 탄소를 태우고 불순물을 없애는 공정으로서 철강의 기본적인 품질을 결정하는 공정이다. 마지막으로 래들에서 LF처리나 진공 탈가스 처리 등 2차 정련이 진행되는데 최종제품의 성분 등을 요구조건에 맞게 제어하는 공정이다. 전로용 내화물은 주로 MgO-C계 내화재료가 주류를 이루고 있으며, 2차 정련설비중의 하나인 래들 내장재의 경우 Slag line에는 MgO-C, Metal line부에는 Al₂O₃계 내화재료가 사용되어 지고 있다. 정련공정은 1650°C 이상의 고온이며 정련처리에 따른 Slag중의 산소농도가 높아 비산화물계 내

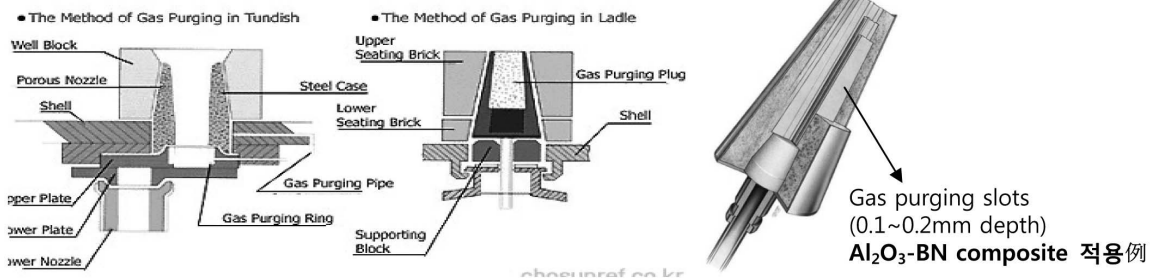


Fig. 5. 티밍래들의 용강 유량제어 장치의 구성 및 Bottom bubbling system.

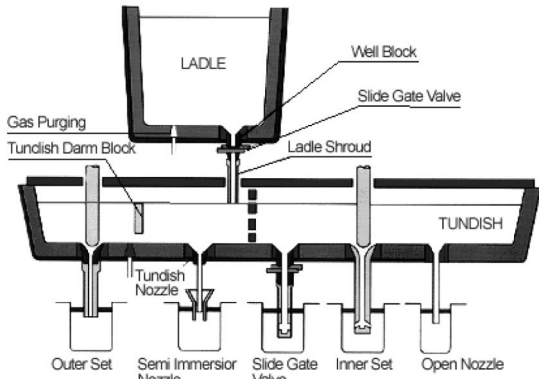


Fig. 6. 연속주조 공정의 부위별 내화재료 구성 (티밍래들~주형).

화재료의 사용이 곤란한 부분도 많이 있다. 일부 Al_2O_3 -Sialon계 내화재료의 사용이 가능하지만 일부분에서 극히 제한적일 수 밖에 없다. Fig. 5는 래들 용강 제어장치의 내화재료 구성과 Bottom bubbling system을 도시하였다.

전로의 경우 바닥부에 MHP brick을 사용하고 있으며 현재는 MHP 벽돌내부에 SUS pipe를 적용 중이나 세라믹스를 코팅한 재질 적용도 가능하다.

래들의 경우 용강을 턴디쉬에 주조하기 위해 유량 및 유속을 제어하기 위한 Sliding gate Nozzle이 사용되며 내침식성 및 sliding시 윤활성, 내열충격성을 모두 갖추어야 한다. 현재는 Al_2O_3 -C계 재료가 주류를 이루고 있지만 Sialon-C, Al_2O_3 -AIN-BN계 등 비산화물을 접목시킨 재료연구가 활발히 진행되고 있다. 일부 insert type으로 비산화물 복합재질이 사용되고 있으며 향후에도 더욱 고

성능의 비산화물 복합 Sliding gate 내화재료 개발이 예상되는 부위이다.

Ladle Bottom bubbling system은 비활성 Gas인 Ar을 래들 바닥에서 취입(blowing)시켜 용강중의 비금속 개재물을 분리 부상시킴과 동시에 래들내의 용강 온도분포를 균일화 시켜 용강의 청정화를 도모하기 위한 장치이다. 미세한 틈사이로 고압의 아르곤가스를 분출시키므로 용강과 접촉되는 내화재료 부위는 극심한 열충격을 받게된다. 따라서 내부에 열충격성이 우수한 세라믹 튜브나 plate를 삽입한 형태 또는 포러스 재질을 삽입한 형태 등이 다양하게 시도되고 있다. 용강에 대한 내식성이 우수하고 용강에 잘 젖지 않으며 내열충격성이 우수한 재질이 필요하므로 Al_2O_3 -BN계 또는 Al_2O_3 -sialon 복합세라믹스 재질이 유망할 것으로 기대된다.

2.4. 연속주조 공정

현재 실용화된 연속주조(continuous casting)공정은 용강을 래들(ladle)에서 턴디쉬(tundish)로 불고 다시 주형에 주입하여 일정한 형태로 응고시키는 과정을 연속적으로 생산하는 공정을 말한다. 최근에는 연속주조법을 응용하여 에너지 및 노동력을 획기적으로 절감하고 공정을 압축화 할 수 있는 thin slab casting, strip casting 등의 차세대 연주기술도 개발되었다. 연속주조용 내화재료는 강의 품질과 직결되므로 품질관리나 강의 청정도를 고려한 재질설계, 내화재료의 특수 기능성 등이 요구된다. 사용되는 내화재료는 턴디쉬 내장용 내화재료, 유량조절용

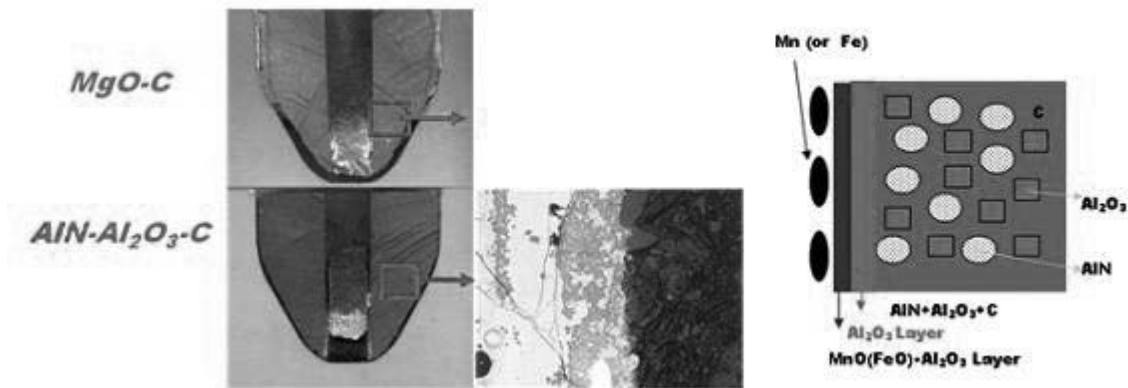


Fig. 7. AlN을 첨가한 기능성 Stopper Head.

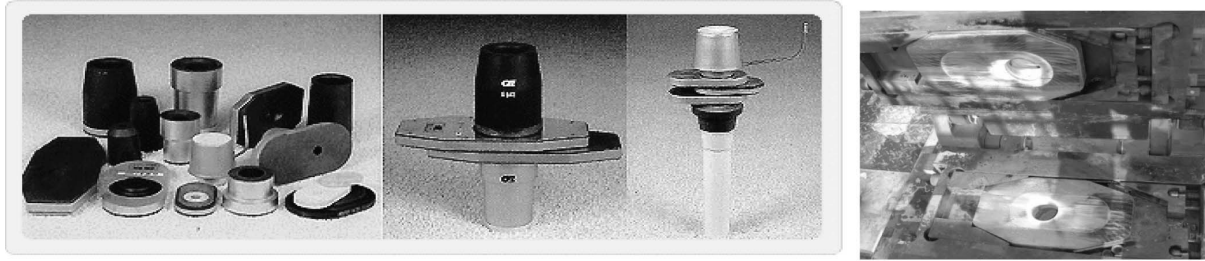


Fig. 8. 연주용 내화물의 종류 및 비산화물계 Boron nitride-X insert SN PLATE.

내화재료, 재산화방지용 내화재료로 구분할 수 있다. 비산화물 내화재료의 선택은 이러한 유량조절시 필요한 기능성과 용강의 재산화방지 기능성에 초점을 맞추어 개발 진행되고 있다.

유량조절용 내화물은 래들에서와 같이 슬라이딩 노즐 방식과 스톱퍼(stopper) 방식의 두가지 방법이 채택되고 있다. 내화재료는 알루미늄-카본(Al_2O_3-C)질이 일반적으로 사용되고 있는데 열충격 저항성이 우수하고 열간마모 변형이 적어야 한다. 텀디쉬는 래들보다 조업온도가 비교적 낮기 때문에 비산화물계 내화재료 적용이 보다 용이한 장점이 있다.

용강중의 산소함유량을 150ppm 내외로 관리해야 하는 스톱퍼방식의 고산소강 제조시에는 기존의 carbon 함유재질을 적용할 경우 노즐중에 함유되어 있는 카본의 영향으로 용강중의 산소제거가 곤란할 뿐만 아니라 주변중에 카본함유량이 증가하는 문제가 있다. 또한 Al_2O_3-C

질은 토출구 부위에서 손상이 심하여 AlN , ZrN , BN , $SiALON$, ZrC 등 비산화물계재질의 적용연구가 진행되어 왔다. 이중 AlN 계 내화재료가 가장 효과적인 재료로 평가받고 있는데 AlN 계 내화재료의 경우 AlN 의 분해에 의한 생성된 gas상이 강중으로 확산하여 FeO 와 반응함으로써 $Al-Fe-O$ 계 화합물이 부착되면서 형성된 2차층이 내화물 조직을 보호하는 역할을 하는 것으로 나타났다.

용강의 재산화방지 기능의 롱노즐, 침적노즐 내화재료는 내열충격성이 우수할 뿐 아니라 기공을 통한 대기중의 산소를 완벽하게 차단시켜야 하는 기술적 문제를 가지고 있다. 현재 사용하고 있는 연주용 노즐의 내화재료 (Al_2O_3-C)는 조업중 노즐 내벽에 비금속 개재물이 부착되어 노즐의 유효지름을 감소시켜 노즐 주입구 부근의 편류현상과 탕면변동을 유발하며 주변의 품질을 악화시키는 문제점을 가지고 있다. 이러한 nozzle clogging 문제는 1949년 처음 보고 이후 지금까지 수많은 연구자들의 연구와 개



Fig. 9. 침적노즐(Submerged entry nozzle) 요구특성 및 비산화물계 내화재료.

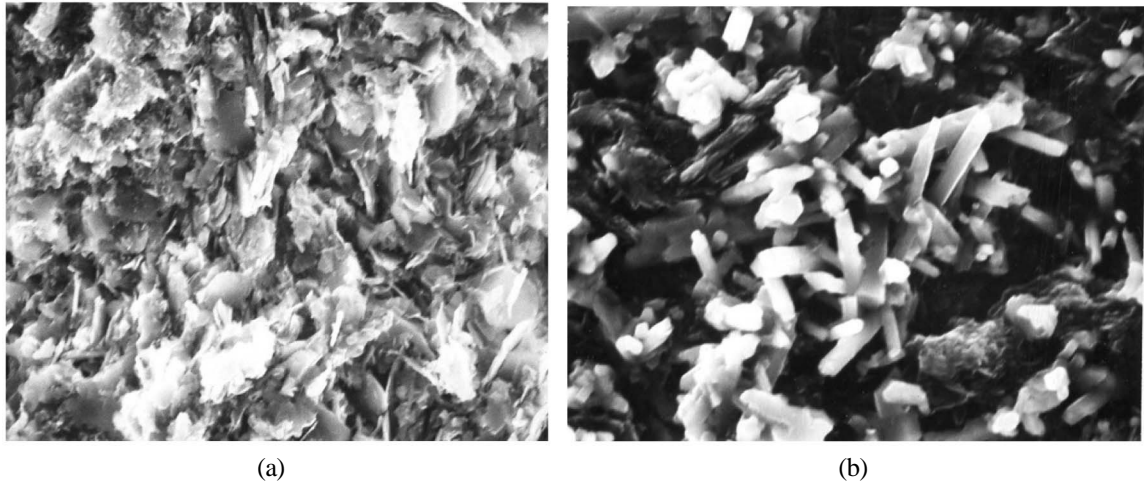


Fig. 10. Sialon-BN composite 미세구조 (a)Fractured surface and (b)Polished & etched.

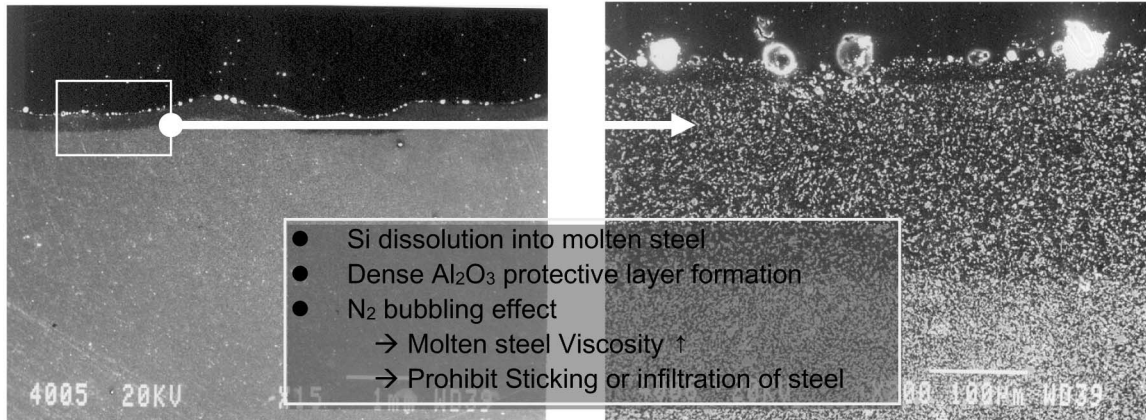


Fig. 11. Stainless steel에서 Sialon-BN의 내식성 발현기구.

선안들이 도출되었지만 아직까지는 부분적 성공으로 완벽하게 해결되지 못한 상태라고 생각된다. 현재도 산화성 개재물의 석출 원인을 규명하고 내화재료적 차원에서 연구가 활발히 진행되고 있는데 필자는 이 영역에서도 비산화물계 내화재료와 새로운 설계사상을 접목시키면 문제해결의 실마리를 찾지 않을까 기대된다.

2.5. 스트립 캐스팅 공정

“스트립 캐스팅은 래들과 턴디쉬에서 쇳물을 공급하는 공정부터 주조롤에 의한 급속응고 압연기에 의한 두께감소 그리고 냉각과 코일을 감는 과정이 연속적으로 이루어지는 기술이다. 쇳물이 주조롤에 주입되는 속도와 양

은, 응고 상태에 매우 중요한 영향을 미치는데, 최적의 형상과 크기를 갖춘 노즐(SEN)이 쇳물을 안정되고 균일하게 공급해 주며 고열의 쇳물을 빠르게 응고시켜 얇은



Fig. 12. SiC or SiSiC burner tube.

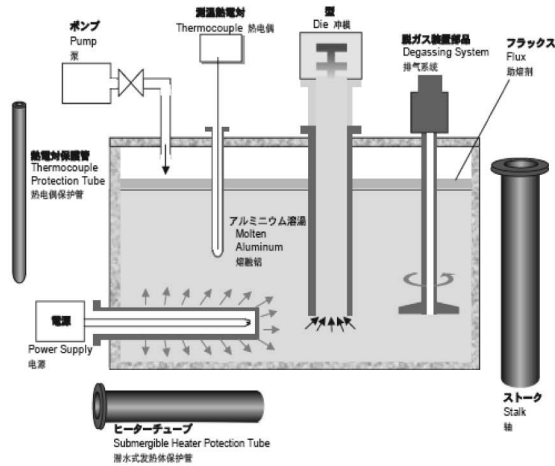


Fig. 13. 알루미늄 용해로용 비산화물계 내화재료 사용예 (Kyocera).



주편을 만드는 주조물에서는 냉각능력이 중요하다” (POSCO 홈페이지) 용강에서 곧바로 3t 이하의 강관을 제조하는 혁신 주조법인데, 한쌍의 주조물 측면부(Edge)를 밀폐해주는 Side Dam 내화재료가 주편 에지부 품질에 영향을 미치기 때문에 에지담 내화재료는 고온의 용강과 회전하는 주조물 측면이 직접 접촉되어 마찰되는 가혹조건에서도 안정적인 용강밀폐 가능성이 요구된다. 따라서 롤(roll)과 접촉면 재질은 Sialon-BN composite 등 비산화물계 복합재료가 사용조건에 적합한 것으로 평가되고 있다.

2.6. 기타 비산화물계 내화재료 적용분야

비산화물계 내화재료는 제철분야 이외의 여러 산업분야에서 다양하게 적용되고 있는데, 그중에서 순산소 연소 system과 비철금속분야를 들 수 있다. 석유 석탄 등의 화석연료 사용에 따른 이산화탄소 배출 억제 대안으로, 순산소 연소시스템에서는 온도가 급격히 올라가는 부분에 적용할 수 있는 고내열충격성 내화재료가 필요하다. 현재 상용화 된 burner tube의 재질은 내열충격성과 기계적 특성이 우수한 반응소결 Silicon Carbide 또는 Silicon Nitride(Si₃N₄)재질이 적용되고 있다. 향후에도 여러 산업분야에서 SiC-Si₃N₄, SiC-BN, Si₃N₄-Sialon 등 복합체 재질의 실용화 연구가 계속적으로 시도될 것으로 보인다.

자동차용 실린더헤드, 알루미늄 휠 등을 생산하는 알

루미늄 용해로에 사용되는 세라믹 부재로서 열충격 저항성과 기밀성이 우수한 SiC-Si₃N₄ 또는 sialon질 tube, stalk, 열전대 보호관, 탈기용 부품 등이 사용되고 있다(Kyocera).

스토크의 재질별 종류로는 주철관이 30%, Si₃N₄재질이 40%, SiC 재질이 15%, 기타 15% 사용되고 있다. 현재 국내기준으로 연간 약 450개 정도가 사용되는 것으로 알려져 있다.

3. 결론

최근의 내화재료는 고온의 내열특성, 내열충격성, 내침식성 등 기존의 내화재료가 가지는 기초적 특성 외에 특수한 기능성을 요구하고 있다. 고부가가치 철강제품의 생산에 필요한 특수정련, 신연주기술과 연계되어 용강과 non-wetting성 기능, 개재물 제어기능, 특정성분과의 반응억제 기능, 윤활기능 등 다양한 기능성이 요구되고 있다. 이러한 특정 요구조건을 충족시키기 위해서 비산화물계 내화재료가 가진 독특한 성질을 활용할 필요성이 있고, 내화재료 메이커에서는 산화물과 비산화물의 복합화 연구들이 심도 있게 진행되고 있다. 아직까지 비산화물계 내화재료가 비교적 고가이어서 확대가 쉽지 않은 실정이지만 내화재료용의 비산화물계 원료의 개발 및 양산화가 확대되거나 기존의 제조설비를 분위기 조절 가능



한 설비의 개조가 뒷받침되면 점차 그 수요는 증가할 것으로 보인다.

참고문헌

1. Richard E. Fash, James O. Barrett, "Severstal L-Blast Furnace Hearth Refractories Findings and Repair at Sparrows Point"; Refractories for Iron and Steel Making (2009).
2. A.A.Nourbakhsh and Farhad Golestani-Fard, "The Effect of Silicon and Oxide additives on Properties of Nitride-bonded SiC Refractories." Aachen Proceeding, 47~50 (2000).
3. B.H.Lee, S.Sunwoo, "Development of Continuous Casting Nozzle Containing AlN for high Oxygen Steel, UNITECR'01, 465~474 (2001).
4. Siegfried Prielzel and Klaus Hunnold, "Submerged Entry Nozzle Containing Zirconium Diboride" UNITECR' 01, 983~992 (2001).
5. W.Lin, S.Uchida, O.Nomura, "Research of Reaction between Molten Steel and Refractories and Development of Corrosion Resistant Submerged Entry Nozzle," UNITECR' 01, 47~56 (2001).
6. Ida Mariotti, "High Performance Refractories, Efficient Solutions to meet the Future Energy Needs" Refractories worldforum, 36~39 (2009).
7. Takashi, Miki.Mitsuo, Satoh.Harukiyo, and Tokuda "Improvement of Bof Refractories at NO.2 Steelmaking Plant on Kashima Steel Works for Sole Bof Vessel High Efficiency Operation; Unitecr' 09 (2009).
8. Daniel, Yukichi, Kitaguchi, Kiyoto, Kumazawa "Pressure-less Sintering of Boron Car-Bide Ceramics; Advances in Refractories Basic Sciences (2009).
9. J.zhao, A.Yamaguchi, J.Ommjiji, *J.Ceramic.Soc., Japan* **115** [10] 654-660 (2007).
10. N.Kreuels, "A View on the European Refractory Industry" Refractories Worldforum, 24~33 (2009).
11. N.Tsukamoto, "Refractories Industry in Japan-Recent Situation and Measures to Overcome the Global Crisis, Refractories Worldforum, 45~49 (2010).

●● 범진형



- 1986년 전남대학교 무기재료 공학과 공학사
- 2008년 전남대학교 대학원 무기재료 공학박사
- 1986년 조선내화(주) 기술연구소 입사
- 2005년 조선내화(주) 연구개발부장
- 2006년 조선내화(주) 대덕연구센터장
- 2006년~현재 (주)화인테크(구, 조선내화 대덕연구센터) 대표이사

●● 강해성



- 1989년 한양대학교 무기재료 공학과 공학사
- 1989년 조선내화(주) 기술연구소 입사
- 2007년~현재 (주)화인테크 수석연구원