티타늄 첨가강의 연주 노즐막힘 기구

정우광[†] · 권오덕* · 조문규**

국민대학교 공과대학 신소재공학부

*POSCO 기술연구소 제강연구그룹, **포항산업과학연구원 원천소재연구본부

Nozzle Clogging Mechanism in Continuous Casting for Titanium-Containing Steel

Woo-Gwang Jung[†], Oh Duck Kwon* and Mun-Kyu Cho**

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University

*Steelmaking Research Group, POSCO Technical Research Laboratories

**New Materials & Components Research Division, Research Institute of Industrial Science & Technology

(2009년 8월 16일 접수 : 2009년 9월 7일 최종수정 : 2009년 9월 8일 채택)

Abstract In order to provide the mechanism of nozzle clogging, recovered nozzles for high strength steel grade were examined carefully after continuous casting. The thickness of clogged material in SEN is increased in the following order: from the bottom to the top of the nozzle, upper part of slag line, and the pouring hole. Nozzle clogging material begins to form due the adhesion of metal to nozzle wall, the decarburization, and reduction of oxide in the refractory by Al and Ti in the melt. The reduction of oxide in the refractory by Al and Ti improves the wettability of the melt on the refractory and forms a thin Al-Ti-O layer. Metal containing micro alumina inclusions is solidified on the Al-Ti-O layer, and the solid layer grows due to the heat evolution through the nozzle wall. Thermodynamic calculation has been made for the related reactions. The effect of superheat to the nozzle clogging is discussed on ultra low carbon steel and low carbon steel.

Key words Ti containing steel, continuous casting, nozzle clogging, mechanism, wettability, oxide, thermodynamics.

1. 서 론

최근 산업의 발달에 따라 고급강의 비율이 증가하고 수요가 품질요구 수준의 엄격화 그리고 고생산성의 추구에 따라 2차정련 및 연속주조 기술의 중요성이 강조되고 있다. 연속주조 공정은 래들내 용강을 주형을 통하여 응고시켜 제강공정에서 최종 제품을 만드는 공정으로 주편의 품질을 제어하는 최종적인 과정이다. 연주공정에서 용강은 래들에서 텀디쉬 그리고 텀디쉬로부터 주형으로 노즐을 통하여 이동한다. 이때 주조중에 래들 노즐이나 텀디쉬 노즐막힘이 발생하면 용강주입이 불균일해지면서 주형내 용강의 탕면변동량을 증가시켜 주편품질을 악화시키거나, 노즐 부착물이 박리되어 주편내에 혼입될 경우 내부 개재물이 증가하여 제품결함을 유발시키고 생산성 저하와 직결된다. 또한 심한 경우 노즐이 완전히 폐쇄되어 주조가 중단됨으로서 생산성을 크게 저하시키게 되는

경우가 발생한다.

그러므로 안정적인 연주조업을 통한 품질 확보와 생산성 향상을 위해서는 노즐막힘의 원인을 정확히 규명하고 그 방지기술의 방향 설정이 중요하다. 노즐막힘의 발생을 방지하기 위하여 그 원인 및 방지책에 대한 연구가 많은 연구자들에 의하여 수행되어 왔으나, 그 발생원인이 제강공정 및 연주공정의 조업조건에 의해 복합적으로 영향 받기 때문에 확실한 원인 규명이 미흡하고, 방지책에 대한 견해도 각 제철소 특성에 따라 상이한 실정이다.¹⁻¹⁰⁾

포스코의 생산강종중에서 주조중에 노즐막힘의 발생이 빈번한 강종은 극저탄소강인 EDDQ(Extra Deep Drawing Quality)와 고장력강(CHSP35/40E) 및 범랑재를 들 수 있다. 이들 강종의 대표적인 화학성분을 Table 1에 나타낸다. Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 이들 강종은 티타늄 성분이 다량 첨가되는 공통점이 있으며, 고장력강의 경우는 티타늄외에 인(P)이 첨가되는 특징이 있다.

일반적으로 노즐막힘 발생시 노즐내벽의 부착물은 알루미늄이나 주성분인 개재물과 지금 응고층으로 알려져 있다. 그러나 티타늄이 첨가된 강에서는 생성 개재물의 형

[†]Corresponding author

E-Mail : wgjung@kookmin.ac.kr (W. -G. Jung)

Table 1. Chemical compositions of steel grades.

	C	Si	Mn	P	S	S.Al	Ti	N	others
Porcelain steel	≤ 0.005	≤ 0.02	0.15-0.25	≤ 0.015	≤ 0.015	0.02-0.05	0.10-0.15	0.006-0.010	Cu:0.02-0.005
High strength steel	≤ 0.005	≤ 0.02	0.30-0.40	0.06-0.08	≤ 0.015	0.02-0.05	0.045-0.055	≤ 0.003	
EDDQ	≤ 0.0025	≤ 0.02	0.10-0.20	≤ 0.013	≤ 0.013	0.02-0.05	0.040-0.050	≤ 0.0025

Fig. 1. MLAC targeting ratio with the change of casting temperature in CHSP35/40E and porcelain steel.

태 및 조성 등이 알루미늄 단독 탈산강의 경우와는 다를 것으로 예상되며, 티타늄과 인의 첨가는 용강 물성 혹은 용강과 내화물 계면의 성질에 영향을 미칠 것으로 추측된다. 따라서 노즐 내벽에의 개재물의 부착 거동 또한 알루미늄 단독 탈산의 경우와는 다를 것으로 예상할 수 있다.

본 연구에서는 티타늄 성분이 첨가되는 고장력강 및 EDDQ를 대상으로 노즐막힘 부위를 분석하고 노즐 재질과 용강과의 반응에 대한 열역학적인 검토를 하여 노즐막힘 발생기구를 제안하였다.

2. 실험 방법

노즐막힘 원인을 조사하기 위하여 고장력강을 주조한 히-트에 대하여 top nozzle, sliding gate 및 침지노즐을 회수한 후, 미들 플레이트의 운동방향으로 노즐을 절단, 2등분하여 단면을 육안으로 관찰하고, 노즐 하부부터 상단까지 30 mm 간격으로 부착층 두께를 측정하였다. 또 절단면의 부착층을 미세 절단하고 에폭시 수지로 함침시켜 경화시키고 연마한 후 현미경관찰을 실시하였다.

현미경용 시편은 금코팅을 실시한 후 전자현미경을 사용하여 개재물과 지금부위에 대하여 점분석, 선분석 그리

Table 2. Chemical compositions of SEN refractory.

	F.C + SiC	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂
AG-409	33	40	18	7

고 면분석을 실시하였다. 점분석은 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 사용하였고, 선분석 및 면분석은 EPMA(Electron Probe Micro Analysis)를 사용하였으며 Fe, Si, Al, P, Ti, Ca, O 원소에 대하여 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 노즐막힘 발생 현황

포항제철소에서 생산되는 강종중에서 주조중에 노즐막힘의 발생이 빈번한 강종은 전술한 바와같이 극저탄소강인 EDDQ와 극저탄 고장력강 및 범랑재를 들 수 있다. 연주작업시 주형내 탕면은 텅디쉬 슬라이딩 게이트의 열림정도를 조정하는 자동제어 시스템(MLAC: Mold Level Automatic Control)에 의해 설정된 목표의 탕면높이로 조절되며, 주조중에 센서로 측정한 용탕의 레벨이 목표탕면 레벨에서 ±3 mm 이내로 제어된 비율을 탕면적중율을 정의한다. 탕면높이의 변동이 커서 목표 탕면높이의 적중율이 작은 경우는 용강유동 등의 요인도 영향을 미치나, 주로 침지노즐 내벽의 부착물에 의해서 발생되므로 탕면적중율을 노즐막힘의 지표로 볼 수 있다. Fig. 1은 고장력강의 주조시의 MLAC 적중율을 나타낸 것으로 주조중 평균 탕면적중율이 85%이하인 heat를 노즐막힘 발생 heat로 분류할 수 있다.

연주작업시 노즐막힘이 자주 발생하는 부위는 ladle top nozzle과 collector nozzle, tundish top nozzle 및 침지노즐(SEN: Submerged Entry Nozzle)이다. 이중에서도 특히 침지노즐에서의 노즐막힘 발생이 연주작업에 영향을 가장 크게 미치며 중요하다. Table 2는 침지노즐 내화물의 화학성분을 나타낸다. 침지노즐은 알루미늄, 탄소, SiC, SiO₂ 성분으로 구성되어 있으며, ZrO₂ 성분이 소량 들어있는 특징이 있다.

Fig. 2. Cross-Sectional view of sliding gate and submerged entry nozzle. (No. 2 sequence)

3.2 노즐부착물 분석

Fig. 2는 고장력강 주조후의 Sliding Gate와 침지노즐의 절단면을 나타낸다. 그림에서 sequence는 임의의 강종의 연주작업을 한 후 이어서 다른 강종의 주조를 할 때 보통 연속으로 4개 charge를 주조하는 것을 말한다. top nozzle에서는 하부와 Upper plate 사이에 개재물과 지금이 혼합된 부착층이 생성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 sliding gate가 일부 열려져 있는 상태로 주조가 이루어지기 때문에 upper plate 상부에 용강의 유동이 정체된 영역이 발생하기 때문이다. Fig. 2에서 Middle plate에 의해 노즐이 폐쇄되는 부분의 부착층이 두꺼움을 확인할 수 있다. 침지노즐 내부에서는 노즐 하부 측벽과 토출공 하부에 지금과 개재물이 부착되어 있다. 이는 Ti 함량이 높은 스텐인레스 페라이트계 강의 노즐막힘 시편에 대한 Takahashi 등¹¹⁾과 Nakano 등¹²⁾의 관찰결과와 유사하다. 부착물은 노즐 내화물에 인접한 층은 얇은 개재물층이고 그 바깥부분은 지금층이다. 개재물과 지금을 포함한 전체 부착층의 두께는 침지노즐의 토출공 부근과 slag line 상부 측벽이 가장 두꺼우며, 그 다음으로는 top nozzle 하부, 그리고 기타부 순으로 두껍다. 침지노즐에서 용강의 주입방향에 따라 침지노즐 하부로 부터의 거리별로 부착층의 두께를 측정한 결과를 Fig. 3에 나타낸다. slag line 상부의 부착층이 가장 두껍다는 사실은 부

Fig. 3. Clogged thickness of submerged entry nozzle along pouring direction. (No. 2 sequence)

Fig. 4. Magnified view of adhered steel in interface on refractory.

착물이 주조 종료후 노즐을 탕면으로 부터 인출시 잔류한 지금과 개재물이 아님을 시사한다. 만약 부착물이 노즐회수시 형성된 것이라면 토출공이나 노즐 하부의 부착층이 가장 두꺼워야 할 것이기 때문이다. 노즐 바닥면으로부터 350 mm 부근은 slag line 상부로서 이곳의 두꺼운 부착층은 노즐내를 통과하는 용강이 노즐벽을 통한 열방출로 냉각되거나 주조초기 혹은 래들연결부와 같이 고농도의 개재물을 함유한 고점도와 저온의 용강이 노즐벽에 부착되는 작용이 단독 혹은 복합된 것으로 사료된다. 일반적으로 노즐의 상부 1/3 부분은 오리피스 효과에 의해 정압이 가장 낮고 Ar 가스버블링으로 부착물의 생성이 적으며, 하부 1/3 부분은 탕면하 침적된 부분이므로 고온으로 지금이 형성되지 않는다. slag line 부의 중간 1/3 부분은 가스버블링도 적고 미침적상태로 용탕온도도 낮기 때문에 부착물이 생성되는 것으로 사료된다.

탕면 직상부의 내벽과 부착층의 조직을 절단하여 관찰하면, 내화물의 가동면 측은 망목상의 탈탄층이며 그 선

Fig. 5. Line scanning results from hot face to refractory in Fig. 4 by EPMA. (10 μm /interval)

단부에는 얇은 층이 있고 여기에 개재물이 현탁된 지금층이 부착되어 있다. 지금층은 지금덩어리와 개재물 덩어리가 혼재되어 있으며, 지금 덩어리내 현탁된 미세개

재물은 EDS 분석결과 알루미늄아 개재물과 Al-Mg-Si-O성분의 개재물이었다. Fig. 4는 부착 지금층의 현미경 사진을 나타내며, Fig. 5는 Fig. 4에서 화살표방향으로 지금층에서 내화물측으로 선분석을 실시한 결과를 나타낸다. Fig. 5에서 탈탄층 선단부의 얇은 층은 Al-Ti-Ca-O 성분계이며 탈탄층내 Si농도는 미약한 것을 알 수 있다. 이는 원 내화물층의 SiO_2 가 환원되어 SiO 가스가 발생되고, 이 SiO 가스가 용강중의 Al, Ti와 반응하여 Al-Ti-O계 산화물층을 생성시키고 여기에 개재물이 현탁된 지금층이 부착된 것으로 사료된다. 이를 주요한 반응식으로 나타내면 다음과 같다.

이상과 같은 반응을 통하여 탈탄이 진행되고 탈탄층 선단부에 Al-Ti-O계의 반응층이 생성되고 여기에 개재물 현탁된 고점도의 지금이 부착되었을 것으로 추정된다.

보다 상세한 검토를 위하여 탈탄층 부분을 EPMA로 mapping한 것이 Fig. 6인데 Al mapping 결과를 보면 탈탄층에서 붉은색의 원 알루미늄 입자간에 노란색의 저농도 알루미늄층이 관찰된다. 그림 아래부분 오른쪽은 Ti

Fig. 6. Mapping analysis results on network layer.

Fig. 7. SEM analysis results on the network layer: (a) SEM image, (b) EDS results of metal droplet.

Fig. 8. Schematic diagram of clogging mechanism for submerged entry nozzle.

와 Si의 선분석 결과이며, Si성분은 내화물의 기지조직에서 주로 관찰되는데 흑연중에 불순물로 존재하는 SiO_2 성분으로 사료된다. 탈탄층에는 Si성분이 적으며 Fe성분으로 대표되는 지금과 탈탄층과의 경계에는 상기한 Al-Ti-O계의 산화물층이 관찰된다. 이는 상기의 탈탄 및 재산화반응을 거쳐 탈탄층 전면에서 재산화층을 형성하는 것

으로 사료된다. 탈탄층에는 상기한 Al-Ti-O계의 산화물과 metal droplet이 감지된다. 이 탈탄층중 metal droplet을 EDS로 분석한 것을 Fig. 7에 나타낸다. Metal에서 Si성분이 검지되는 것은 바로 SiO 가스가 환원된 흔적일 것이다. Fig. 7에서 metal droplet에서 Fe-Si성분이 검출되거나 Si성분이 탈탄층내 metal droplet이 지금층에서 검출되는 것보다 훨씬 크다. 따라서 탈탄층의 metal droplet중 Si성분은 내화물의 SiO_2 가 환원되어 생성된 Si이 용해된 것이라고 할 수 있다.

Fig. 8은 노즐막힘의 기구에 대한 모식도를 나타낸다. 노즐막힘 부위의 분석결과로부터 노즐막힘 발생기구를 추정하여 보면 내화물의 탈탄 및 SiO_2 의 환원에 의해 SiO 가스가 발생하며, 이 SiO 가스가 환원되면서 탈탄층 전면에서 Al, Ti의 복합산화물층이 형성되고 여기에 개재물이 현탁된 고점도의 용강이 부착, 성장하는 것으로 추정된다.

3.3 내화물과 용강의 반응에 대한 열역학적 고찰

본 연구에서는 전술한 노즐막힘 발생기구와 관련된 내화물과 용강사이의 반응에 대하여 열역학적인 고찰을 통한 그 가능성의 확인 및 티타늄 첨가 극저탄소강의 노즐막힘 다발 요인에 대하여 검토하였다. 본 연구의 고찰에 필요한 열역학 데이터는 문헌^{13,14)}에서 인용하여 사용하였으며, 온도는 연주작업시 노즐내화물의 온도로 예상

Table 3. Change in equilibrium constant, log K and [%Ti]_{Eq.} with temperature.

	1873K	1823K	1803K
log K for reaction (4)	8.80	9.22	9.41
[%Ti] _{Eq.} × 10 ⁴ with Fe-0.01%Si melt	7.36	6.24	5.82

되는 1823K를 기준으로 하였으며, 에너지의 단위는 J (Joule)이다.

내화물내 SiO₂의 환원

내화물중에 함유된 SiO₂의 용강중 Al과 Ti의 환원반응은 다음과 같다.

탈산생성물중의 활동도 관계는 명확히 밝혀진 것은 없으나, 노즐 등의 내화재료에 존재하는 SiO₂와의 반응이며, 또한 Ti₃O₅(s)와의 상호 용해도도 적으므로, 산화물의 활동도를 모두 1로 가정하여 평형관계를 구하면 Table 3에 나타낸 바와 같다. 강중의 실리콘 농도가 매우 낮기 때문에 (냉연강중의 경우 실리콘 함량은 0.02% 이하), 내화재료중의 SiO₂의 알루미늄 및 티타늄에 의한 환원반응은 쉽게 진행되며, 저온일수록 진행되기 쉽다.

내화물중의 SiO₂, SiC에 의한 SiO의 발생

내화물중에 포함된 SiO₂, SiC는 모두 SiO의 발생에 기여하고, 생성된 SiO 가스는 용강중의 실리콘 농도가 매우 낮으므로 쉽게 용강을 산화시킬 가능성이 크다. 특히 침지 노즐내의 노즐과 용강 계면에서 이 반응이 일어나는 경우에는 노즐막힘을 유발시키는 용강의 산화와 재재물의 집적을 일으킬 것으로 사료된다.

C(gr)는 침지노즐중의 그라파이트질 탄소이며, 반응식 (7)에 대한 1823K에서의 log K 값은 -1.79 이므로, (6)식에서의

$$\log p_{\text{SiO}} = -\log p_{\text{CO}} - 1.80 = -9.577 - 0.5\log p_{\text{O}_2} (1823\text{K}) \quad (8)$$

여기에서 log p_{CO}는 반응식 C(s) + 0.5O₂(g) = CO(g)에 대한 열역학 데이터로부터 다음 식으로 나타내진다.

Fig. 9. Evolution of SiO(g) and Al₂O(g) from SiO₂ and SiC and Al₂O₃ in SEN at 1823K.

$$\Delta G^0 = -111,710 - 87.65T$$

$$\log p_{\text{CO}} = 7.778 + 0.5\log p_{\text{O}_2} (\log p_{\text{O}_2} > -16.48) \quad (9)$$

(8)식은 SiO₂(s) 안정역의 p_{SiO}를 나타내며, 그 적용범위는 SiO₂(s)가 안정하게 존재하는 조건으로 부터 log p_{O₂} > -16.78이 된다.

한편 침지노즐중에서 SiC(s)가 존재하는 경우에는 다음 관계를 고려할 수 있다.

$$\Delta G^0 = -94,555 + 38.4T\log T - 336.6T$$

또한 식 (9)를 대입하면

$$\log p_{\text{SiO}} = 13.75 - \log p_{\text{CO}} + \log p_{\text{O}_2} = 5.97 + 0.5\log p_{\text{O}_2} (1823\text{K}) \quad (11)$$

식 (11)은 log p_{O₂}의 구배가 (+)이며, Si(l)이 안정한 영역에서의 log p_{SiO}를 나타내나, 경계점의 log p_{O₂}에서는 log p_{SiO}가 동일하여야 하므로 식 (11)을 식 (12)로 수정하였다.

$$\log p_{\text{SiO}} = 7.203 + 0.5\log p_{\text{O}_2} (1823\text{K}) \quad (12)$$

이와같이 하여 작성한 p_{SiO}와 p_{O₂}의 관계를 Fig. 9에 나타낸다.

p_{SiO}는 log p_{O₂} = -16.78에서 최대치 0.066atm (50torr)에 도달한다. Al 탈산강의 전형적인 용존산소 농도인 [ppm O] = 1.0에서의 log p_{O₂} = -15.0의 조건에서는 p_{SiO}는 10^{-2.07} = 0.0085atm (6.4torr)이 된다.

내화물중 Al₂O₃에 의한 Al₂O(g)의 발생

내화물중 Al₂O₃에 의한 Al₂O(g)의 발생과 관련된 열역학 데이터는 다음과 같다.

$$\Delta G^0 = 1,100,392 - 440.57T$$

$$\Delta G^0 = -3,395,399 - 31.38T\log T + 771.70T$$

$$\Delta G^0 = 1,498,597 + 10.46T\log T - 404.09T$$

$$\Delta G^0 = -199,102 - 5.28T\log T - 18.24T$$

한편 (14)식에서 Al(l)과 Al₂O₃(s)가 공존하는 경우의 log P_{O₂}는 1823K에서 -20.77이다. 따라서 log P_{O₂} > -20.77에서는 (17)식에 의한 Al₂O₃(s) 안정역에서의 Al₂O(g)가 발생하고, log P_{O₂} < -20.77에서는 (18)식에 의한 Al(l)의 안정역에서의 Al₂O(g)가 발생한다.

$$\log P_{\text{O}_2} > -20.77 : \log P_{\text{Al}_2\text{O}} = -23.61 - \log P_{\text{O}_2} \quad (17)$$

$$\log P_{\text{O}_2} < -20.77 : \log P_{\text{Al}_2\text{O}} = +7.55 + 0.5\log P_{\text{O}_2} \quad (18)$$

P_{Al₂O}는 log P_{O₂} = -20.77에서 극대치 -2.84atm 이 된다. P_{Al₂O}와 P_{O₂}의 관계도 Fig. 9에 SiO에 대한 그림과 함께 나타낸다.

또한 용융 Fe-Ti 합금과의 반응은 다음과 같다.

(19)식의 반응의 ΔG⁰는 O₂(g) 및 Al(l)의 용철중에의 용해반응 및 Ti₃O₅(s)를 평형상으로 하는 티타늄 탈산반응으로부터 다음과 같이 구해진다.

$$\Delta G^0 = -1,947,540 + 26.15 T\log T + 405.88T \quad (20)$$

$$\log K = \frac{101,710}{T} - 1.37\log T - 21.20$$

따라서

$$\log [\% \text{Al}] = 0.3\log [\% \text{Ti}] + 0.5\log P_{\text{Al}_2\text{O}} + 3.02 \quad (21)$$

또한 알루미늄 탈산 용강의 전형적인 용존산소농도 [ppm O] = 1.0에서의 log P_{O₂} = -15.0 일때의 log P_{Al₂O} = -8.61을 이용하여, (19)의 반응의 평형점은 [%Ti] = 0.15로 하면 [%Al] = 0.030이 된다. 즉 반응 (19)에 대하여는 평형점이 용강조성에 가까운 점에 있어 만일 Al₂O(g)가 일단 생성하였다 하더라도 Ti-Al 탈산강에서 Ti를 산화시켜, Ti₃O₅(s)를 정출시킬 가능성은 적은 것으로 사료된다.

SiO(g)와 용강중의 Ti

Sasai 등은 AG질 침지노즐과 저탄소강의 반응기구를 조사하여, 노즐 가동면에 존재하는 회색의 변질층에서는 모재중의 Si(SiO₂), C(graphite)가 저하하여, 다수의 기공이 존재하게 되며, 전술한 반응 (7)에 의한 SiO(g)를 통하여 Al 및 Ti의 재산화가 진행되는 것을 보고하였다.⁹⁾ 따라서 노즐과 용강사이의 반응에 대한 강종 의존성은 산화막의 차이로서 설명되며, Al 탈산강에서는 치밀한 고

Fig. 10. Comparison of normal superheat and effective superheat in ultra low carbon steels and low carbon steels.

액공존형인 것에 대하여 Ti 탈산강에서는 다공질 고상막이기 때문에, Ti 탈산강에서는 SiO(g), CO(g)의 확산이 용이하며, 실기구조 시험에서 SiO₂가 적은 노즐이 부착물 생성방지에 효과가 있을 것으로 사료된다.

3.4 산화물의 젖음성

노즐막힘 발생기구로부터 판단해 볼 때, 강종 개재물과 용강간의 접촉각과 개재물과 내화재료와 그 반응생성물의 용점이 중요하다. TiO₂의 접촉각은 84도로서 90도보다 작아 용철과의 젖음성이 좋다. 이에 반해 Al₂O₃(s)는 112~144도로 커서 용철로부터 배제되기 쉬운 것을 알 수 있다.¹⁵⁾

용강으로부터 석출한 Al₂O₃(s)의 경우에는 계면반응이 없으므로 접촉각도 저하하지 않는 반면, 불안정한 Ti계 중간 생성물이 용강과 반응할 때는 개재물과 용강간의 접촉각은 더욱 저하되므로 Ti 첨가강의 경우 부착물 생성에 유리한 조건이 되는 것을 알 수 있다.

3.5 용강과열도의 영향

노즐막힘은 주조온도에 의해서도 영향을 받는다. 일반적으로 극저탄소강이 저탄소강보다 노즐막힘의 경향이 큰데, 이는 주조온도의 측면에서 설명이 가능하다. 용강과 열도는 (= 주조온도 - 액상선온도)로 산출되므로 극저탄소강이 저탄소강의 경우보다 크다. 강에서 탄소함량이 증가함에 따라 액상선과 고상선의 차이가 커지므로 실질적인 과열도는 액상선을 기준으로 한 과열도 보다는 고상선을 기준으로 한 유효과열도 (= 주조온도 - 고상선온도)가 더욱 의미가 있다. 용강과열도와 유효과열도를 Fig. 10에 나타내며, 유효과열도는 극저탄소강이 저탄소강의 경우보다 낮다. 따라서 현재의 주조조건에서는 극저탄소강이 저탄소강보다 응고가 용이하여 지금부착층의 성장이

용이할 것으로 사료된다. 이는 NSC의 Nakano 등이 고상선과 액상선 사이의 온도차가 20 °C 이하인 스텐레스강종은 노즐막힘이 발생하기 쉽다¹²⁾고 한 것과도 잘 부합한다.

4. 결 론

노즐막힘 다발강종인 Ti 첨가강에서 노즐막힘의 발생 기구를 규명하고 저감방안의 도출을 위하여 고장력강의 주조후 회수한 노즐을 분석함과 함께 열역학적 검토를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고장력강의 노즐막힘은 주로 토출구, slag line 상부와 top nozzle 하부 순으로 심하게 발생하며 얇은 개재물층에 두꺼운 지금층이 부착된다.

2. 노즐내화물 부착층에 대한 분석 결과와 내화물과 용강사이의 반응에 대한 열역학 검토를 통하여 노즐 부착물 생성기구를 제안하였다.

3. 노즐 내화물에 용강이 부착되면 용강과 내화물간의 반응으로 탈탄과 동시에 SiO 가스가 발생하여($\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$) 용강쪽으로 확산되고, 탈탄층내에서 SiO 가스가 용강중 Al, Ti 성분과 반응하여($\text{SiO} + \text{Al, Ti} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$) 탈탄층에는 Al_2O_3 그리고 탈탄층/지금 계면에 Al_2O_3 - TiO_2 층을 형성한다. Al_2O_3 - TiO_2 층이 형성되면 Al_2O_3 -C 혹은 Al_2O_3 의 경우보다 용강과의 젖음성이 향상되어 여기에 알루미늄 개재물이 현탁된 고점도의 지금이 용이하게 부착된다. 따라서 노즐막힘 속도는 내화물/용강간의 젖음성, 내화물중 SiO_2 의 함량 그리고 지금의 성장에 의하여 결정된다.

4. Ti 첨가강에서는 Ti 산화물의 생성에 의해 용강과의 젖음성이 향상되며, 극저탄소강의 경우 저탄소강에 비해 유효과열도가 낮아 지금부착층의 성장이 용이하다.

감사의 글

본 연구는 포항산업과학연구원(RIST)의 연구비지원 및 2008년도 국민대학교 교내연구비 지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Shikano, T. Harada, S. Iitsuka and S. Kataoka, Taikabutsu, **42**, 2 (1990).
2. K. Kurata, T. Matsui, M. Nakai and S. Fukunaga, Taikabutsu, **42**, 47 (1990).
3. N. Kasai, M. Kawasaki, Y. Hayashi and H. Kawai, Sumitomo Kinzoku, **42**, 1 (1990).
4. T. Sugino, T. Kawamura and K. Hayamizu, Taikabutsu, **44**, 279 (1992).
5. K. Sasai, Y. Mizukami and H. Yamamura, Tetsu to Hagane, **79**, 1067 (1993).
6. S. Ogibayashi, Taikabutsu Overseas, **15**, 3 (1995).
7. T. Ikemoto and K. Sawano, Taikabutsu Overseas, **15**, 15 (1995).
8. K. Mukai, R. Tsujino, I. Sawada, M. Zeze and S. Mizoguchi, Tetsu to Hagane, **85**, 307 (1999).
9. R. Tsujino, K. Mukai, W. Yamada, M. Zeze and S. Mizoguchi, Tetsu to Hagane, **85**, 362 (1999).
10. S. Basu, S. K. Choudhary and N. U. Girase, ISIJ International, **44**, 1653 (2004).
11. I. Takahashi, K. Mineura, T. Sudo and S. Yoshida, Nihon Stainless Kiho, **20**, 45 (1985).
12. T. Nakano, S. Matsumura, T. Yanai, A. Kusano and K. Nakajima.
13. The 19th Committee on Steelmaking, The Japan Society for the Promotion of Science, Steelmaking Data Sourcebook, Gordon and Breach Science Publishers, New York, USA (1988).
14. I. Barin and O. Knacke, Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Springer, Berlin (1973); supplement with O. Kubaschewski (1977).
15. Slag Atlas, 2nd Ed., p. 522-524, p. 532, ed. VDEh, Verlag Stahleisen GmbH, Dsseldorf, Germany (1995).