

耐爆裂性 CREDENS에 대해

梁三烈* ·李宗璣 ·宋 九

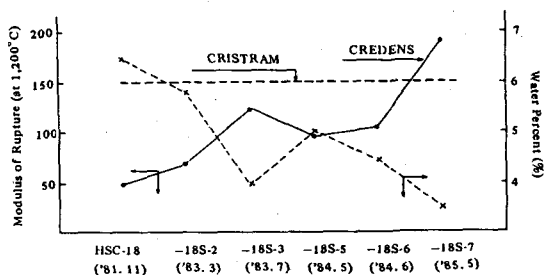
〈朝鮮耐火煉 技術研究所〉

1. 서 언

부정형 내화물중 castable 류는 시공시 수분을 첨가하여 시공성(작업시 유동성) 및 수화반응에 의한 강도를 발현하게 되며 사용 전에 이를 건조·승온시켜 첨가된 수분을 서서히 증발시켜서 사용해야 한다.

그러나 실 조업면에서는 생산성문제 등으로 건조·승온시간을 단축시킬 수밖에 없는 실정이므로 급가열되면 첨가수(자유수 및 결정수)가 급격히 증기화 함에 따라 내화물 시공체가 파괴 비산되는 현상이 발생하여 내화재의 수명은 물론 조업에 치명적인 손해를 가져오기 때문에 이를 개선하여 내폭렬성 CREDENS 를 개발하게 되었다.

2. CREDENS의 改善



number of credent

1) 1981年 開發, 1983年(제 11 회) 시멘트

실포지음 개발보고.

- 2) 기본에서 CREDENS-18S-3 까지 저수량화, 열간강도 향상.
- 3) 실제 사용 중 폭렬현상 발생.
- 4) 폭렬 개선 : 초미분부 감소, 수분량 증가 (18S-5, 6) 발열재 첨가.
- 5) 내폭렬성, 열간곡강도의 향상개선 : HSC-18S-7 (현재 S 공장에서 시험추진 중)

3. 爆 裂

Castable 내화물의 추세는 침식, 강도, 내마모성 향상을 위해서 alumina cement 의 사용량을 극소화하고 첨가수분량을 최대한 줄여서 치밀화 시켜가고 있기 때문에 일반적으로 통기율이 저하되어 건조 초기 가열시 내부 증기압에 의해 표면부의 조직이 붕괴되어 급격히 탈락, 비산되는 것을 말한다.

1) 시공체 건조시 수분의 이동은 액상水 상태로 이동하게 되며(恒率期間) 시공체 표면 함유율이 점차 저하되어 減率건조기간이 된다. 이 상태에서는 발생된 증기가 재료표면으로 확산에 의해서 운반된다. 건조가 진행되고 있는 동안 증기이동원은 내부증기원과 건조원으로 구분된다. 이때의 온도, 증기압의 관계는 다음과 같다.

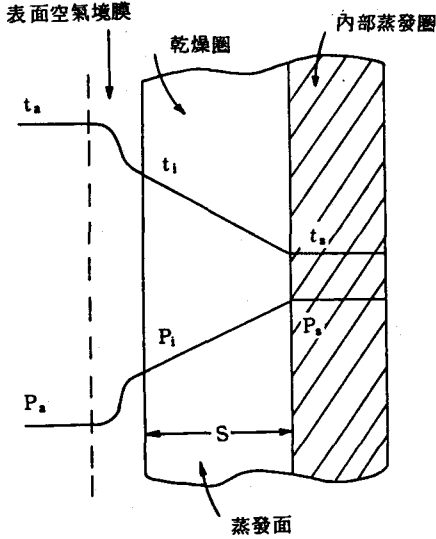
$$\frac{P_s}{T_s} - \frac{P_a}{T_a} = (t_a - t_s) \frac{\lambda R}{r D_e}$$

T_a : 표면열풍의 절대온도 [°K]

T_s : 증발면의 절대온도 [°K]

λ : 열전도율 [kcal/m·hr·°C]

R : 기체정수 [$m^3 \cdot atm / kg \cdot mole \cdot ^\circ K$]
 r : 水의 증발잠열 [$kcal / kmole$]
 D_e : 다공체 중의 유효수증기 확산 계수 [m^2 / hr]



t_a : 乾燥温度 [$^\circ C$]
 t_s : 蒸發面 温度 [$^\circ C$]
 P_a : 乾燥面 蒸氣壓 [atm]
 P_s : 蒸發面 蒸氣壓 [atm]
 S : 乾燥圈 두께 [m]

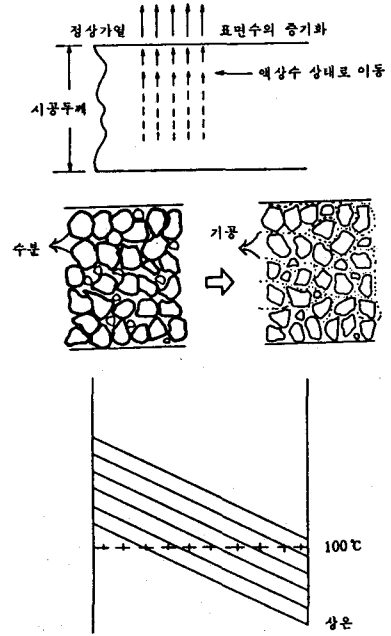
<蒸發面 後退 模式圖>

2) 재료의 내폭렬성 평가식

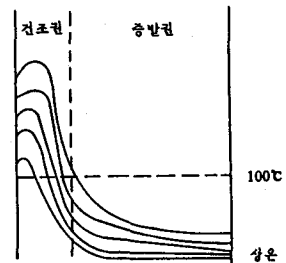
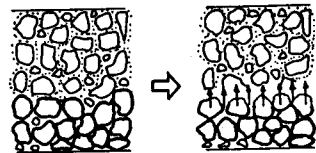
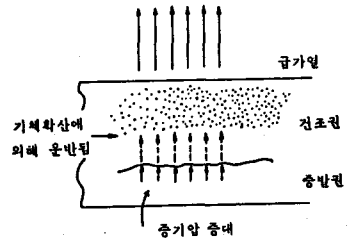
가열조건을 일정하게 하고 비열과 열전도율이 거의 동일하다면 앞 식에 의해서 내부압력 P_i 에 관여하는 것은 통기율 K , 초기수분 λ_w , 초기수분을 함유한 밀도 P_m 가 관계되며 내부압력에 관제하는 내폭렬성 계수를 A 라 하면,

$$A = \frac{100 \cdot K}{P_m \cdot \lambda_w} \text{ 가 된다.}$$

3) 폭렬현상



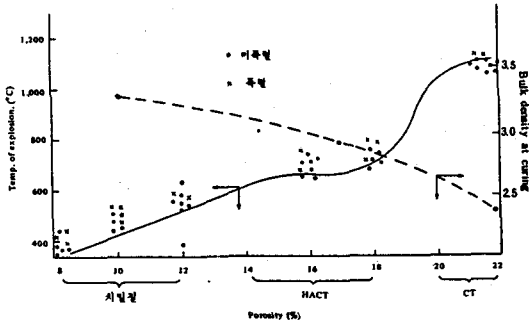
<정상적인 건조승온>



<급가열시 건조승온>

4) 발생요인

① Castable 내화물의 조직과 폭렬



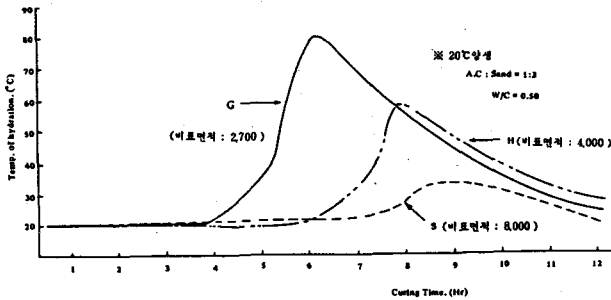
a. 조직이 치밀화되면 건조시 水 및 증기의 통기성이 저하하기 때문에 폭렬이 일어난다.

b. 고비중을 가진 조직은 강도가 높기 때문에 증기압의 상승을 초래한다.

c. High-alumina질 castable (1,600℃ 이상)도 폭렬의 위험성이 있기 때문에 건조(특히 초기)에 유의해야 한다.

② Alumina cement의 종류와 사용량에 따른 폭렬

a. Alumina cement의 발열



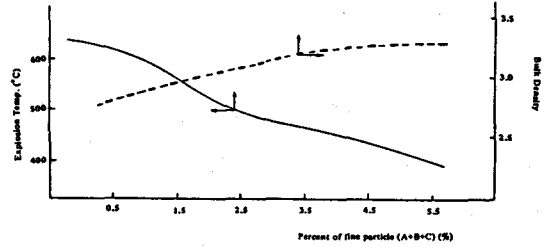
b. 사용량과 폭렬

i) G는 양생시 발열반응이 크므로 사용량이 증가하여도 비폭렬.

ii) H는 일반적으로는 비폭렬, 사용량이 아주 클 때 폭렬 발생 가능.

iii) S는 CaO량이 적어 발열온도가 낮기 때문에 폭렬이 발생하기 쉽다. S는 비표면적이 크기 때문에 사용량이 증가하면 더욱 폭렬 발생이 쉬움.

③ 초미분 입자에 따른 폭렬



※ fine Particle

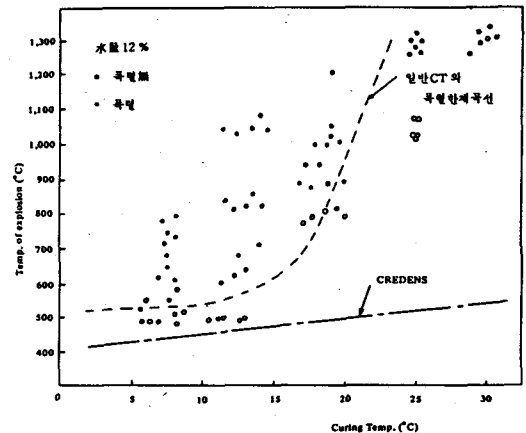
구분	항목	평균입경	입도분포	비고
A		4 μ	8 ~ 1 μ	calcined alumina
B		2.5 μ	4 ~ 0.5 μ	
C		0.5 μ	2 ~ 0 μ	

a. 일반 high alumina castable에서 기공으로 존재하는 8~0 μ 사이의 기공에 최밀충진을 위해서 A.B.C의 calcined alumina fine particle사용.

b. Fine particle은 水에 완전 해교되지 않고 단립상태로 존재하게 되므로 분산제 사용.

c. High alumina castable의 기공을 16%에서 fine particle 사용으로 기공을 10%로 저하됨에 따라 통기성 저하로 폭렬발생온도가 현저히 저하함.

④ 양생온도와 폭렬



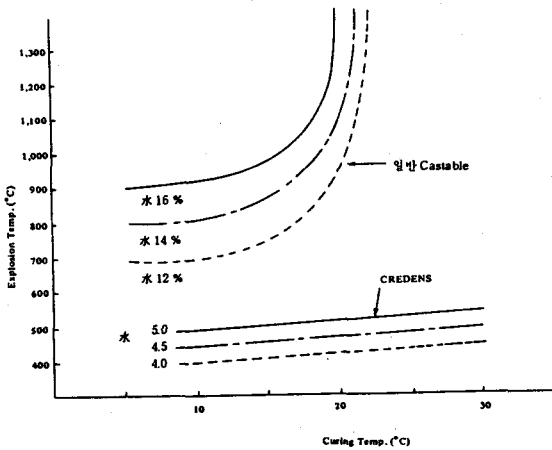
a. 양생온도에 따른 수화물의 생성과 그 물성

양생온도	수화물	화학조성		결정계	비중
		CaO	H ₂ O		
20℃ >	CAH ₁₀	16.6	53.3	六方	1.72
21~35℃	C ₂ AH ₈	31.3	40.3	六方	1.95
35℃ <	C ₃ AH ₆	44.4	28.6	立方	2.25

b. 10℃와 40℃에서 양생한 alumina cement 수화물을 SEM으로 살펴보면 10℃ 양생품은 수화결합력이 가장 큰 CAH₁₀으로 치밀한 조직을 나타내며, 40℃ 양생품은 六方晶 판상의 gibbsite (AH₃)와 粒狀의 C₃AH₆ 주변에 空隙이 보여서 고온양생시는 통기성이 증대하므로 폭발이 발생하지 않음.

c. CREDENS 조직이 치밀해서 양생온도가 높아도 크게 향상되지 않음.

⑤ 첨가수량에 따른 폭발



a. 일반 castable에서는 수분량이 증가하면 폭발발생온도 상승.

b. CREDENS는 큰 변화가 없으며 수량이 증가하면 강도가 현저히 감소.

c. 수량의 증가는 물성저하를 가져오므로 바람직하지 못함.

4. 耐爆裂性 試驗

시험방법

① 사용로 : 800 mm × 800 × 800 4각 시험로 (자체제작)

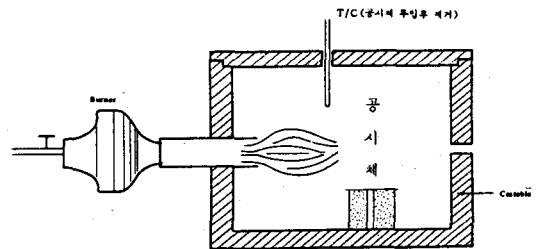
② 승온 : Rotary oil burner

③ 온도 : max. 1,300℃

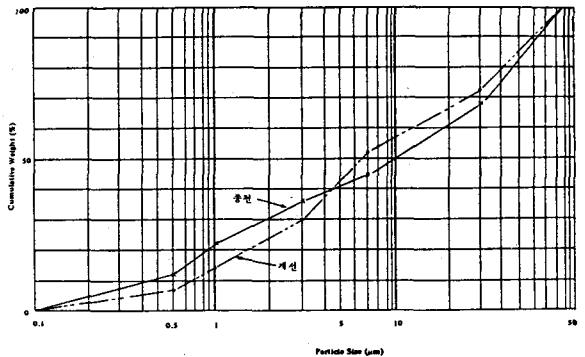
④ 공시체 : 일반형 : 230 × 114 × 65

현장적용 : 400 × 400 × 250

⑤ 시험방법 : 시험로에서 각 온도 조건으로 set 하여 동온도에서 30분간 soaking 한후 상온 상태의 공시체를 투입하고 flame 이 공시체 표면에 직화되도록 하여 폭발발생 유무를 확인하여, 폭발이 발생되지 않는 것은 강도시험을 행하여 강도저하 확인.



1) 초미분의 조정



a. 0 ~ 1 μm 감소.

3 ~ 7 μm 증가시켰으나 앞장에서 설명한 바와 같이 폭발임계온도 50 ~ 100℃ 증가되었으나 더 이상의 향상은 힘들.

b. 후술할 시험의 입도를 본 개선입도를 기준으로 시험을 행하였음.

2) 건조 촉진제(발열제) 첨가시험

A. 시험방향

① CREDENS는 첨가수량이 적고 치밀한 조직을 가지기 때문에 통기성이 극히 저하하여 전술한 요인들에 대한 개선을 실시, 폭발임계온

도를 다소 향상시킴.

② Alumina cement G가 양생 중 발열반응을 일으키기 때문에 폭발발생이 없는 것을 감안 CREDENS에도 발열제의 첨가시험을 실시하였다.

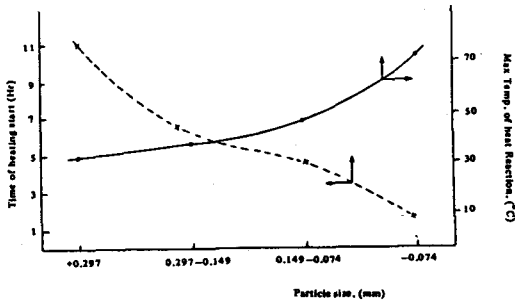
③ 발열제 첨가로 양생 중 발열반응이 진행됨에 따라 수화생성물 C_3AH_6 로 유도하였으며 양생 중 水分의 방출량을 증대시켰다.

④ 발열반응시 발생하는 gas가 방출되면서 미세한 개방기공의 통로를 형성시켜 승온시 증기의 방출이 용이하도록 하였다.

⑤ 발열제는 pH 11~12 사이에서 반응이 진행되는 발열제를 선택하였으며, credens에 pH조정제를 첨가 가사시간을 감안 조정 가능하도록 하였다.

B. 시험

① 발열제의 입도에 따른 변화



a. CREDENS pH 11~12 상태로 조정 후 발열제의 입도에 따른 발열개시, 온도를 측정(사용량 0.3% 기준)

b. -0.074는 발열온도가 높고, 개시시간이 짧아 pH 조정제의 선택이 어렵고, gas 방출량이 다.

c. 현재로서는 -0.149가 적합

d. 향후는 미립화, 사용량 감소, 발열개시 시간조정이 요구됨.

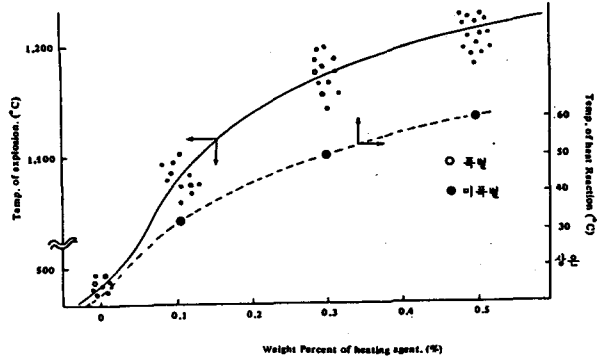
② 발열제 사용량에 따른 폭발

a. 발열제 입도는 -0.149 사용

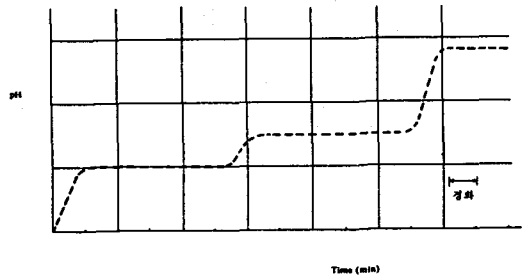
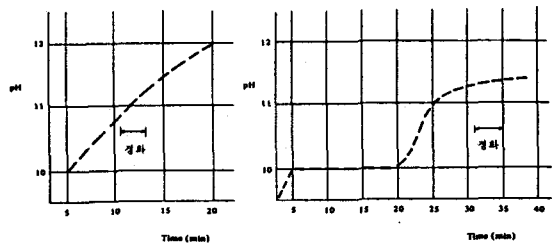
b. pH 11~12로 조정

c. 발열제 0.5% 이상 첨가시는 폭발발생이 없음.

d. 발열제 사용량은 0.1~0.3% 범위가 적당.

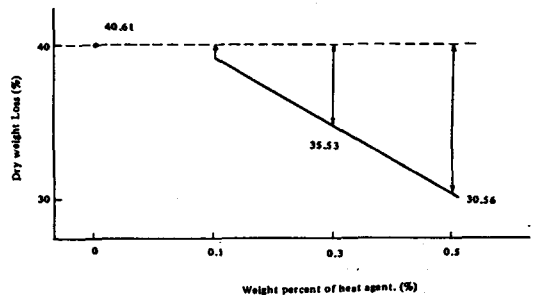


③ CREDENS의 pH 조정



o 산성 pH조정제 사용으로 pH의 상승을 억제, 2 hrs 후 반응진행.

④ 발열제 사용시 탈수량



a. 발열제 첨가량을 변화시키고 24 hrs 양생시킨 시료를 24 hrs dry 후 중량감소를 측정.

b. 0.3 %의 발열제 첨가시 양생 중 5 %의 수분증발, 0.5 %의 발열제 첨가시 양생 중 10 %의 수분증발

c. 따라서 C_3AH_6 , 개방기공 형성도 중요하나 수분감량도 현저히 감소되었음을 확인할 수 있었다.

5. 결 론

1) CREDENS 폭렬의 주요인은 초미분입자 사

용, 분산·해교제의 영향으로 조직이 치밀화됨에 따라 통기성 저하에서 기인한 것이었다.

2) 일반 castable의 발생요인의 대책시험으로는 폭렬방지가 어려웠음.

3) 발열제를 사용함에 따라 내부온도를 상승시켜 양생시 탈수량 증대 및 발생 gas 방출시 개방기공을 유도, 통기성을 향상시켜 해결하였음.

4) 발열반응이 시공 후 서서히 일어나도록 pH 조정제를 사용. 시공 후 2시간이 지나서부터 반응되도록 조정하였다.