

Preheater 부 코팅방지용 탄화규소질 내화물에 대한 특성 연구

채명진 · 박춘주 · 임재봉*

(조선내화(주) 기술연구소)

1. 서론

Cement Kiln Preheater부에 있는 원료 부착에 따른 폐쇄 현상으로 조업에 지장을 초래하는데 이러한 경향은 저품질 원료사용 증가 및 Cement 원료중에 함유된 알칼리등 의해서 코팅이 부착하는바 여기에 대응, 기존 샤모트 벽돌대체 SiC 벽돌을 사용함으로써 코팅 부착성을 감소시키고자 하였다.

본 연구에서는 내 알칼리성에 우수한 Silicon-Carbide 원료를 주 성분으로 하고 산화방지 효과를 위하여 붕규산유리, 무정형 Silica, SiC 초미분등을 이용, 벽돌표면에 Silica Film을 형성, 산화를 방지 하였으며 코팅부착 시험으로 Preheater 최하단 Cyclone에 생성되는 코팅물을 사용, 조제 반응 시험하여 그 결과 탄화규소질 내화물의 우수한 특성 효과를 연구 규명하고 코팅 방지용 내화물을 개발하였다.

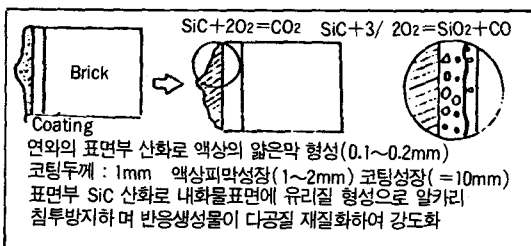
1.1. 원료 부착방지용 내화물의 요구 특성

- 1) CaO 성분을 포함한 Alkali 성분의 침투를 방지
- 2) Coating 부착시 성장억제
- 3) Coating 부착시 제거 용이
- 4) 내 마모성 유지
- 5) 내 Spalling성 유지

1.2. SiC 재질의 코팅 방지 모식도

SiC의 산화(표면 피막 형성)

Fig. 1. SiC 벽돌의 Coating 방지 그림



2. 시험방법

2.1. 시편제조

점토 Clinker, Silicon-Carbide, Alumina를 주 원료로하여 조립, 중립, 미립의 입도로 혼합하고 결합제로서는 소량의 점토를 사용하였으며 산화방지제 효과를 위하여 SiC 초미분, 붕규산유리, 무정형 시리카의 원료를 각각 증감하여 첨가하였다.

혼련 수분으로 4±1%를 첨가하고 20분 혼련 하였으며 숙성후 Friction Press(300T)를 이용하여 Standard Size(230×114×65mm)로 성형하였다.

Tunnel Dryer에서 건조후 1290℃, 1320℃에서 2hrs Keeping 소성하였다.

2.2. 시멘트 코팅부착 시험

코팅시료는 Preheater 최하단 Cyclone에 부착되어 이는 코팅물을 사용 반응 조제 하였으며, Table 1과 같이 코팅부착 시험로로 사용하였다.

* 코팅 부착시험 조제 시료

* 코팅 물 : K₂SO₄ : Coal=65 : 30 : 5

* 코팅 부착시험

공시체 : 시험편(400×40×40mm),

코팅시료(250φ ×15H)

* 시험온도 : 1000, 1100℃ ×3hrs

* 판 단 : 소성후 코팅면과 부착상황에 의한 관찰

Table 1. 코팅물의 화학성분(%)

CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	R ₂ O
43.09	14.48	1.90	3.57	3.45

2.3. 내 Alkali성 확인 시험

도가니법으로 50×50×50mm의 시편 크기에, 25φ×10mm깊이로 Boring하여 건조후 시약 K₂CO₃ 15g을 넣어 1100℃×3hrs 소성 Alkali 반응성 및 침윤성 확인

2.4 열간곡강도 시험

EKO사 HV30HS 기기를 이용, 공시체 크기 160×20×20mm로 하여 전기로 조건 1000, 1200℃×1hrs에서의 곡강도값 측정

2.5 Spalling 저항시험

열충격에 의한 Spalling 시험으로 Pannel로를 사용, 수냉 방법으로 Crack 발생상태를 비교하였다.

- * 공시체 크기 : 230×114×65mm,
- 조건 : 상온 ↔ 1000℃ (수냉 7회)

3. 시험결과 및 고찰

3.1. SiC 초미분 증감에 따른 특성

3.1.1. 기공율 및 압축강도

SiC 초미분 첨가량 증가시 Fig2에서 기공율 감소 및 압축강도가 증가하는 경향을 보이고, 고온소성일 수록 산화방지 및 조직의 치밀화를 이룰 수 있었다.

이는 SiC 초미분 증가에 따라 산화속도가 빠르기 때문에 SiC+CO₂ 반응식에 의해 입자간 소결이 치밀하게 진행된 것으로 추측된다.

3.1.2. Coating 부착시험

Fig. 3의 1000℃×3hrs 시험에서 SiC 초미분 3.5~5% 첨가시 SiC 시험편의 Non-Coating 성은 아주 양호했으며 1100℃×3hrs Coating 부착성은 원료인 Coating 시료의 소결성 증가로 인하여 약간 씩 Coating 부착이 발생하였다.

3.1.3. 내 Alkali성 확인 시험

SiC 초미분 첨가량 증가시 SiC 소결에 의한 치밀화에 의해 SiC 초미분 3.5% 첨가하여 내 Alkali 성이 가장 양호하게 나타났고, 침윤 현상도 보이지 않았다.

Fig. 2. SiC 초미분 첨가량(wt%)

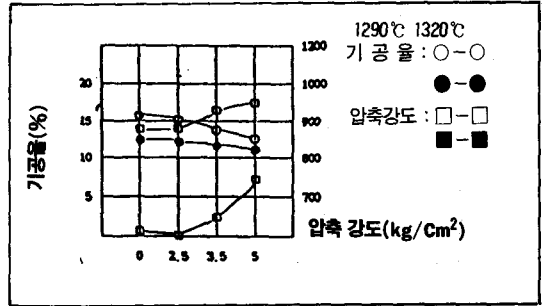


Fig. 3. Coating 부착 상태 * 1290℃ 소성품

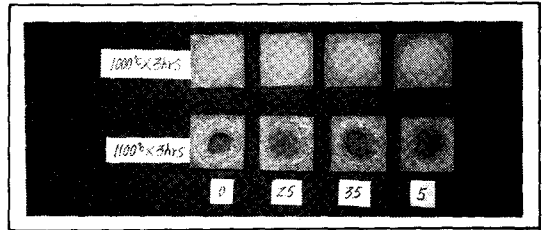


Fig. 4. Alkali 침윤 상태

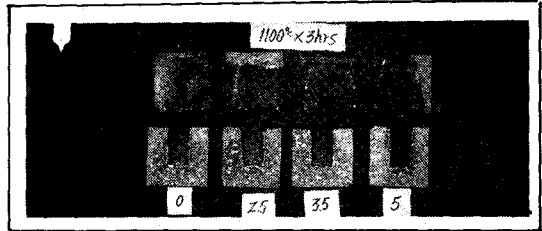
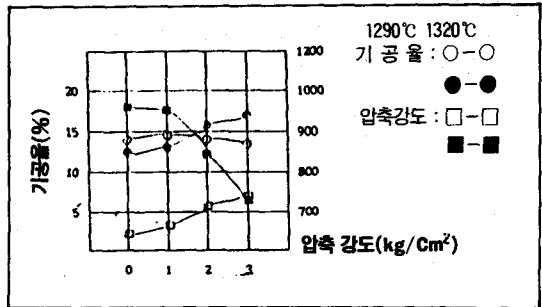


Fig. 5. SiC 초미분 첨가량(wt%)



3.2. 무정형 Silica 증감에 따른 특성

3.2.1. 기공율 및 압축강도

무정형 실리카 첨가량 증가시 Fig. 5의 1290℃에서 기공율 감소 및 압축강도가 증가하였으나, 1320℃에서는 반대로 감소하는 경향을 보여주었다. 이는 무정형 실리카의 Cristobalite 전이에 의한 팽창에 의한 것으로 추측된다.

3.2.2. Coating 부착시험

무정형 실리카 첨가시 Coating 부착시험 1100°C × 3hrs에서 0.3% 첨가시 양호하게 나타났으며 나머지는 다소 Coating 부착현상이 일어난 것을 알 수가 있었다.

3.2.3. 내 Alkali성 확인 시험

Coating 부착성 시험에서와 마찬가지로 무정형 실리카 증가에 따라 내 Alkali 성이 양호하게 나타났는데, 이는 무정형 실리카의 첨가에 의한 기공을 감소에 의한 것으로 보인다.

3.3. 붕규산계 원료 증감에 따른 특성

3.3.1 기공율 및 압축강도

붕규산계 원료 첨가량 증가시 Fig. 8과 같이 기공을 감소 및 압축강도가 증가하였는데 이는 B₂O₃ 함유 저용융물 붕규산계 유리의 액상 생성에 의한 치밀한 조직을 형성하였기 때문인 것으로 생각된다.

3.3.2. Coating 부착시험

Fig. 9에서 1000°C × 3hrs에서는 붕규산원료 0.3%에서 가장 양호하였으며 다음으로 0.5% 첨가시 다소 양호하였다.

1100°C × 3hrs에서는 0.3, 0.5% 첨가시 동일하게 Non-Coating성이 가장 양호하였다.

3.3.3 내 Alkali 성 확인 시험

상기 Coating 부착성 시험에서와 동일하게 붕규산계 원료 첨가량 증가시 0.3-0.5%에서 SiC의 산화방지에 효과가 좋았으며 내 Alkali성, 내침윤성에 있어서도 가장 우수하게 나타났다.

4. 평가시험

본 연구에 의한 개발품과 수입품(M-60)의 품질 특성 비교로서 물성 및 Coating 부착시험, 내 Alkali성, 내 Spalling성, XRD, SEM 등을 비교 평가하였다.

4.1. 품질비교(Table 2)

4.2. XRD 분석결과

수입품, 개발품 공히 둘다 X-RAY 분석결과 주

Fig. 6. Coating 부착 상태 * 1290°C 소성품

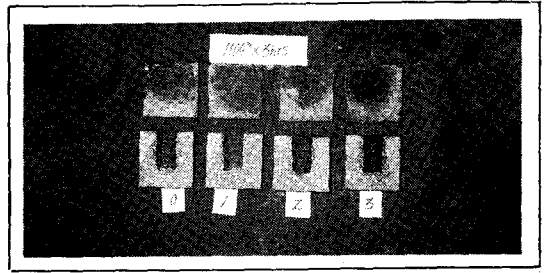


Fig. 7. Alkali 침윤 상태

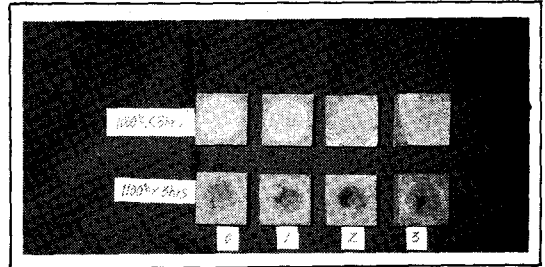


Fig. 8. 붕규산계 원료 첨가량(wt%)

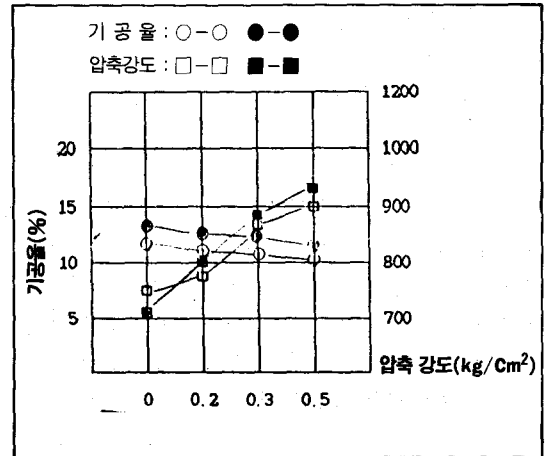


Fig. 9. Coating 부착 상태 * 1290°C 소성품

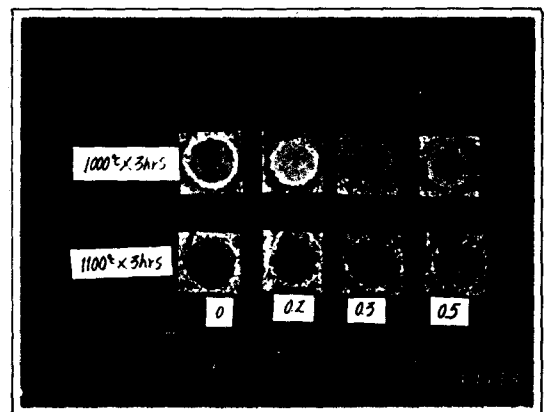
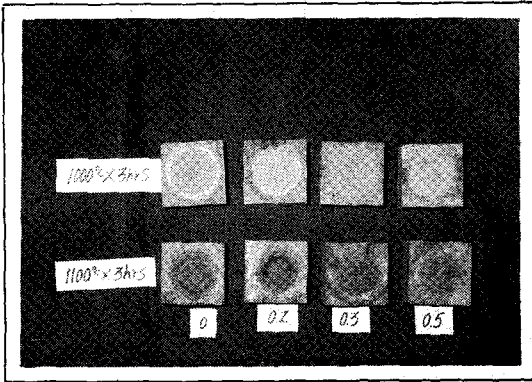


Table 2. 수입품 대비 개발품의 물성 비교표

		품명	겉보기 기공율 (%)	부피 비중	압 축 강 도 (Kg/cm ²)	일간선 팽창율 (1000℃)	화확성분(%)			내 Spalling 성 1000℃ (수냉 7회)
							Al ₂ O ₃	SiO ₂	SiC	
기준	chamotte	CH	18	2.20	350	0.50	43	53	-	CH >
개발 품	SiC 30%	SB 30	13	2.43	1000	0.45	28	40	30	SB30 >
	SiC 60%	SB60	13	2.60	1100	0.48	20	18	60	SB60 >
수입품	SiC 60%	M-60	16	2.40	1100	0.48	18	18	60	M-60

Fig. 10. Alkali 침윤 상태



광물은 α -SiC로 나타났으며 부수광물로는 Cristobalite와 Mullite 광물인 것을 알 수가 있다. 즉 SiC 벽돌에 있어서 주원료를 α -SiC, 부원료로는 Mullite를 사용한 것으로 나타났다. 여기에서 Cristobalite 광물은 비정질 유리로 SiC의 산화에 의하거나 첨가제로서 비정질유리 즉 붕규산계 원료 또는 몰유리등을 사용한 것으로 추정되었으며 시멘트 Coating 방지에 효과가 좋은 것으로 나타났다.

4.3. SEM 분석결과

SB60과 M-60의 SEM 분석결과 벽돌의 조직은 주골재는 α -SiC, 그리고 소량의 Mullite질 골재가 포함되어 있으며 미분부에서는 SiC 초미분과 비정질계유리를 사용 결합하고 있는 것으로 알 수 있으며, 기공이 미세하게 분포하고 있으며 시멘트 코팅부착성 시험에 있어서 Alkali 코팅물에 Non-Coating 성을 가지고 있으므로 양호하게 나타날 것으로 보인다. SiC 30% 벽돌은 SiC 60%에 대해서 미세조직이 느슨하게 나타나 실험결과 SiC 함량이 증가할수록 벽돌의 조직은 치밀하게 나타난 것으로 보아 시멘트 Non-Coating에서는 더 좋은 효과를 보여주는 결과를 알 수 있다.

Fig. 11. 수입품대비 개발품의 XRD

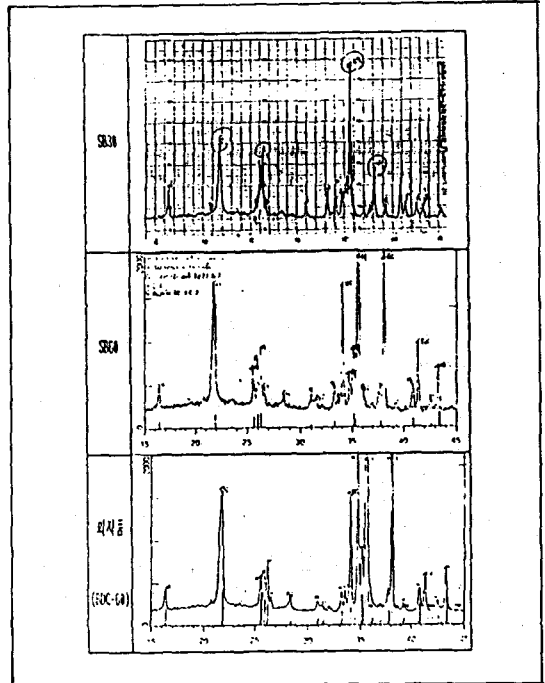
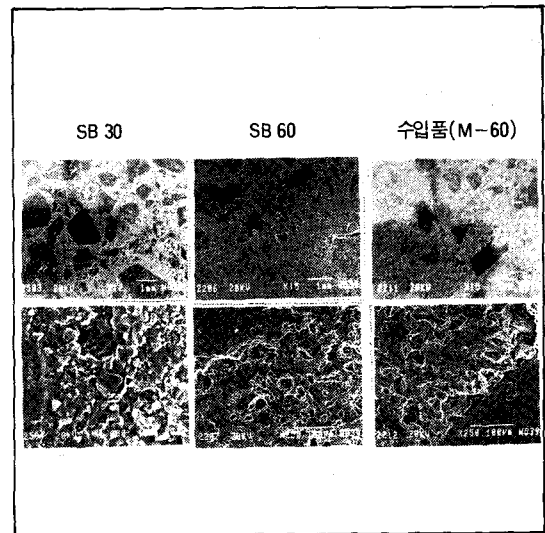


Fig. 12. 개발품과 수입품의 SEM 사진



4.4. Coating 부착시험

기존재질인 CH 개발품으로서 SB30, SB60수입품 M-60의 Non-Coating성을 비교한 결과 1000, 1100℃×3hrs에서 SB60 > M-60 > SB30 > CH 순서로 나타났다.

4.5 내 Alkali성 확인시험

내 Alkali성에 있어서는 Fig. 14에서와 같이 알카리 침식지수가 SB60 : 10 > SB30 : 15, 4 > M-60 : 28.2 > CH : 33으로 나타나 SiC 60%인 개발품이 우수하였다.

5. 결론

- 1) 일반물성의 경우 수입품보다 큰 차이를 보이지 않았으며 SEM 분석결과 Matrix 부에서 산화 방지제 첨가에 의한 저용융물 생성으로 조직이 치밀화됨을 알 수 있었다.
- 2) Non-Coating 성은 개발품(SB-60) > 외자품(M-60) > 개발품(SB-30) > CH 순서로 우수하였다.
- 3) 내알카리 시험결과 EDS 분석에 의해 K2O 성분의 침투깊이 및 침투량이 수입품과 유사하였다.
- 4) 내 Spalling 성은 수입품 대비 양호하였다.

Fig. 13. 수입품대비 개발품의 Coating 부착성

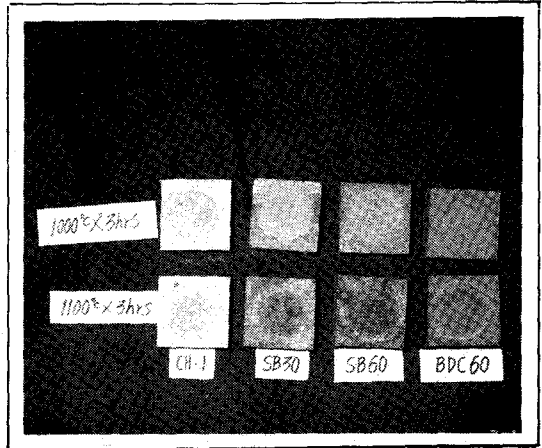


Fig. 14. 수입품대비 개발품의 내 Alkali 특성

