

Self-Flowing Castable에 대하여

고영홍 · 김소진 · 배준일 · 서금석 · 이호준*

《(주) 원진 기술연구소(부산대)》

1. 서론

현재 Cement 소성용 Rotary Kiln용의 Preheater, Burner, Cooler 부위에 사용되는 대부분의 부정형 내화물은 유입법에 의해 시공되어 지고 있다. 통상, 유입법에 의한 시공은 재료의 유동성을 높이고, 충전성을 향상시키기 위하여 첨가수량을 증가 시키거나, 봉상의 Vibrator 등으로 진동을 가하게 된다.

그러나 증가된 첨가수량은 부정형 내화물의 품질특성을 저하시킬 우려가 있고, Vibrator를 사용한 진동성형의 경우 시공간격이 협소하고, 시공체의 모양이 복잡할 경우, 진동이 충분히 가하여 지지 않으면 충전 불량이 발생할 수 있다.

또한 Vibrator를 이용한 진동성형은 소음 및 진동에 따른 분진 발생등의 문제가 있어 성력화의 관점에서 작업방법의 개선이 요구되어 지고 있다. 따라서 당사에서는 시공체의 품질면, 시공 환경적인 측면을 개선하기 위하여 기존의 부정형 내화물보다 적은 수분으로도 고유동성을 가지며, 무진동으로도 협소한 공간에서의 높은 충전성을 보유한 Self-Flowing Castable을 개발하게 되었다.

본 연구에서는 Self-Flowing Castable의 입도 구성, 초미분의 사용법 및 분산제등에 대한 검토결과와 Cement Rotary Kiln용 부정형 내화물의 주요 손상요인인 Alkali 침식 저항성, Coating 부착 방지

특성 및 내마모성에 대한 종전 제품과의 비교 시험결과를 보고하고자 한다.

2. 유동특성

Table 1.에서는 고유동성을 가지는 Self-Flowing Castable의 특성을 나타내기 위한 구성성분과 그 효과를 나타냈다. 입자 형상과 분포로 충전성과 유동성을 얻을 수 있고 초미분을 사용하여 저수분화가 가능해지며 분산제와 점증제를 사용하여 분산성과 Segregation을 방지할 수 있다.

Table 2.는 각각의 입도를 가진 Sintered Alumina와 lumina Cement를 사용하며 고유동성을 가지는 입도 분포 영역을 조사하고 초미분을 사용하여 저수분화 효과를 고찰했으며 3종의 Sodium Phosphate계 분산제를 사용한 분산성을 검토한 것이다.

Fig. 1.은 Sintered Alumina와 소량의 Alumina Cement를 사용하며 이들을 조합한 후 flow치를 나타냈으며 수분 투입은 ASTM의 Ball-in-Hand Test 방법으로 하고 Tapping flow test기로 10회 가압한 후의 flow치를 나타내었다.

높은 flow치를 나타내는 부분은 미분이 많은 영역이고 수분을 많이 필요로 하기 때문에 시공체의 기공율을 증가시킨다. 따라서 수분 첨가량 감소를 위해 초미분 사용을 검토· 시험하였다. reactive alumina

Table 1. Self-flowing castable의 주요인자

Division	Factor	Effect
I. Materials	1. Particle shape 2. Particle distribution	Packing & fluidity
II. Superfine Powder	1. Micro silica fume 2. Reactive alumina	Low water
III. Binder	1. Dispersion agent 2. Viscosity swelling agent	Dispersion & protect of segregation

Table 2. 공시 시료의 구성원료 및 화학성분

		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	Ig.loss	
Sintered alumina	Coarse	-	99.24	-	0.19	0.27	0.25	0.01	0.05	-
	Medium	-	99.21	-	0.19	0.26	0.28	0.01	0.05	-
	Fine	-	99.27	0.02	-	0.45	0.20	0.01	0.05	-
Alumina Cement		0.43	72.77	-	26.19	0.37	0.23	0.01	-	-
Reactive alumina		0.07	99.63	0.01	-	-	0.06	-	-	0.23
Micro silica fume		90.93	0.53	1.50	0.36	0.69	0.59	1.78	0.03	2.96
Dispersion agent	A	Sodium Phosphate								
	B									
	C									

첨가량과 수분 변화에 따른 flow치를 Fig. 2.에 나타냈으며 수분량이 증가할 수록 flow치가 커지고 첨가량이 적은 것이 동일 수분에서의 flow치가 높으며 Fig. 3.에 나타낸 micro silica fume과 수분 첨가량과의 flow치는 수분량이 증가할 수록 flow치가 커지며 첨가량이 많은 것이 동일 수분에서의 flow치가 높은 것을 알 수 있다. 따라서 이들을 효과적으로 혼용하는 것이 고유동성을 가지는데 효과가 있음을 알 수 있다.

Fig. 4.는 유동성에 큰 영향을 미치는 분산제의 사용에 관한 것으로 A, B, C 비교시험 결과 A가 동일 수분에서의 flow치가 높았으며 과량으로 수분을 첨가한 결과 부분적 층분리 현상이 발생되었고 A에 미량의 점증제를 부가한 것은 A보다는 다소 동일 수분에서의 flow치가 저하는 되나 수분을 더 첨가하여도 segregation이 나타나지 않았다.

3. 특성 실험 고찰

이상과 같이 실험을 통해 검토된 결과를 바탕으로 고유동성을 지니는 Self-Flowing Castable을 개발하였으며 이를 적용하기 위해 Cement Rotary Kiln의 사용 부위별 요구 특성을 Table 3.에 나타내었다.

3-1. 물성

<Table 4.>

3-2. 유동성 실험

Fig. 5.는 Self-Flowing Castable의 free flow

Fig. 1. Relation between particle size distribution and flow value.

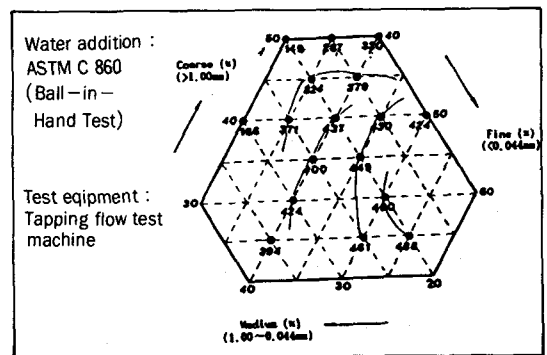
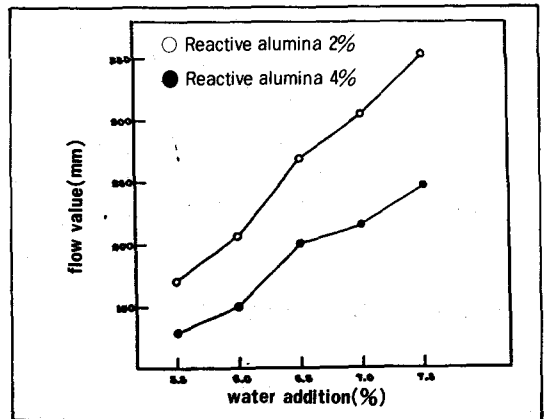


Fig. 2. Relation between flow value and water addition of reactive alumina.



치를 나타낸 것으로 차례로 Self-Flowing Castable의 Setting 초기의 상태, Cup을 제거한 후 5초 후의 상태, 10초 후의 상태이다. 이와 같은 flow치를 나타내기 위해서는 일반 Castable은 과량 수분이 필요하며 Low Cement Castable은 진동 성형이 필요한

Fig. 3. Relation between flow value and water addition of micro silica fume.

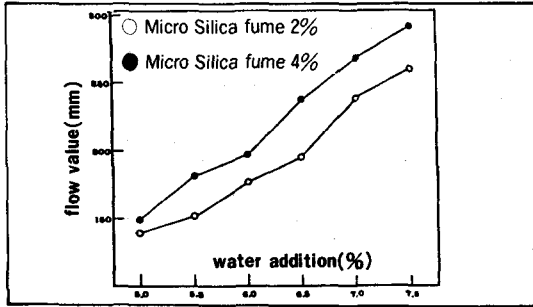


Fig. 4. Relation between flow value and water addition of dispersion agent.

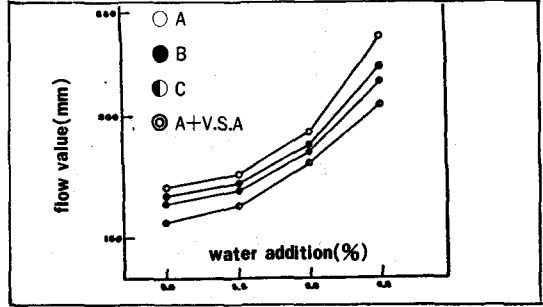


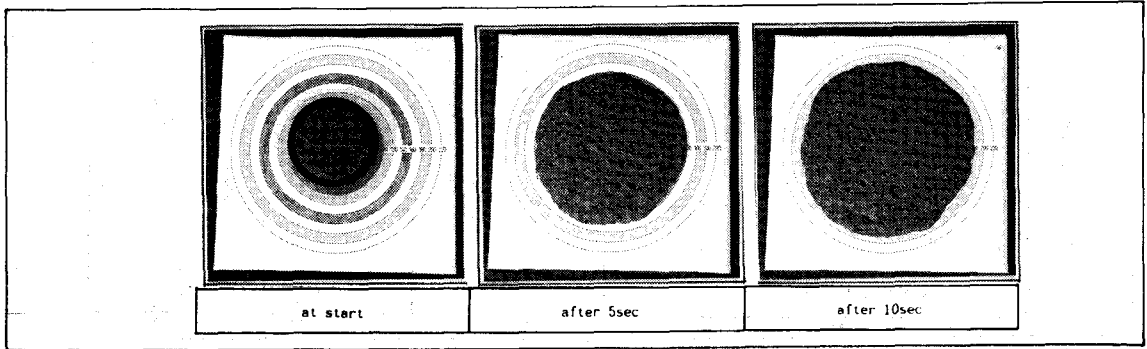
Table 3. 사용 부위별 Castable의 요구 특성

사용 부위	조업 조건	Castable 요구 특성	현 사용 재질
Preheater	예열 및 부분적 탈탄산 300~1100℃	① 우수한 시공성 ② Coating 부착 방지 특성 ③ 내마모 특성	• General castable (Al_2O_3 45% ≤) • Low cement castable (Al_2O_3 45% ≤)
Burner Cooler	Clinker의 급냉 250~1450℃	① 우수한 시공성 ② 내 알카리 침식 특성 ③ 열적 Spalling 저항성 ④ 내마모성	• Low cement castable (Al_2O_3 85% ≤ 또는 Al_2O_3 -SiC질)

Table 4. Properties of conventional and improvement castable

		Conventional	Improvement	Conventional		Improvement
		CC-1	SFC-14	HCC-2	LCC-1	SFC-18
Position		Preheater		Burner, Cooler		
Chemical composition (%)	A_2O_3	47.94	48.00	93.54	92.85	80.95
	SiO_2	38.12	37.15	1.81	4.97	6.77
	CaO	11.06	1.50	3.60	0.81	0.85
	SiC	-	10.00	-	-	10.00
Water addition (%)		12.0	6.0	8.0	4.5	5.0
Method of installation		Casting	Self flowing	Casting	Vitrating	Self flowing
Bulk density (g/cm^3)	110℃ × 24h	2.20	2.20	2.90	3.09	2.97
	1000℃ × 3h	2.15	2.15	2.87	3.08	2.96
	1350℃ × 3h	2.11	2.10	2.86	3.08	2.96
Cold crushing strength (kg/cm^2)	110℃ × 24h	450	550	690	850	650
	1000℃ × 3h	250	700	450	1,000	880
	1350℃ × 3h	500	770	695	1,300	910
Modulus of rupture (kg/cm^2)	110℃ × 24h	56.7	80.4	101.4	120.9	90.1
	1000℃ × 3h	49.1	99.6	81.1	180.5	110.8
	1350℃ × 3h	59.0	100.9	138.5	200.8	125.5
Permanent linear change (%)	110℃ × 24h	-0.01	-0.02	-0.01	-0.01	-0.02
	1000℃ × 3h	-0.18	-0.13	-0.06	-0.05	-0.07
	1350℃ × 3h	-0.25	-0.21	-0.14	-0.11	-0.18

Fig. 5. Flow test photographs of self flowing castable (SFC-18).



반면 Self-Flowing Castable은 시간이 경과함에 따라 지속적인 자체 유동성에 의해 높은 flow치를 가진다는 것을 알 수 있다.

협소한 공간에서의 시공성을 알아보기 위해 두께 50mm, 폭 100mm, 높이 각각 25,100mm의 Mold내에 혼련된 Self-Flowing Castable을 투입하여 무진동으로 Self-Flowing되는 장면을 나타내는 것으로 Fig. 6.은 초기의 상태를 나타내었고 Fig. 7.은 15초후의 상태로 flowing되어 다음 칸으로 이동되며 Fig. 8.은 30초후의 상태를 나타내며 Mold 끝까지 흘러가 level을 이루는 것을 볼 수 있다.

이상과 같이 높은 유동성을 가지므로 복잡한 부분에서의 시공이 가능해 질 것으로 사료된다. Fig. 9.는 각 제품의 수분 변화에 따른 flow치를 나타냈으며 수분 첨가량 증가에 따라 전체적으로 flow치가 증가하고 있으나 Self-Flowing Castable 만큼 유동성을 갖기 전에 과량의 수분 첨가에 따라 층분리가 발생함을 알 수 있다.

4. 실험결과

Cement Rotary Kiln의 Burner, Cooler부의 주요 손상 요인을 비교 시험한 결과는 다음과 같다.

4-1. Alkali 침식 실험

1) 실험방법

Fig. 10.과 Fig. 11.은 Alkali 침식의 승온 Schedule과 전기로 내부를 나타냈으며 공시체로는 80mm의 입방체에 직경 40mm, 높이 40mm의 Hole을 유입성형으로 제작하여 $K_2CO_3 : Na_2CO_3 = 1 : 1$ (15g)의 비율로 침식시료를 공시체에 투입하여 뚜껑을 닫은 후 $5^\circ C / min$ 의 승온속도로 $1200^\circ C$ 에서 5시

Fig. 6. Self fowing photographs of the baffled mold at start.

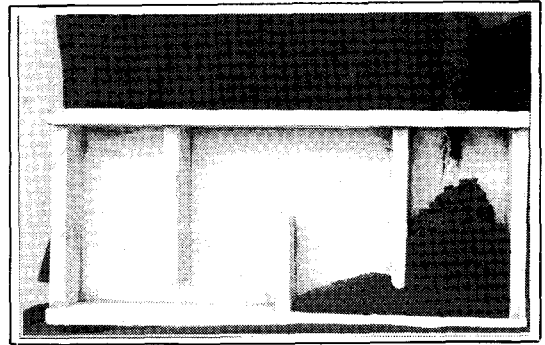


Fig. 7. Self fowing photographs of the baffled mold after 15sec.

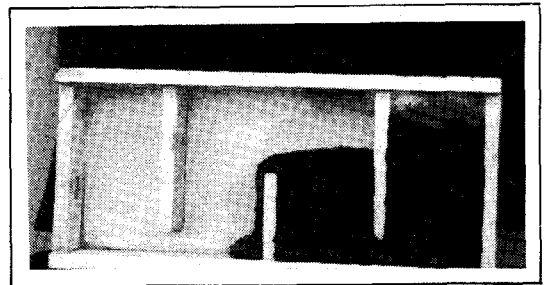


Fig. 8. Self fowing photographs of the baffled mold after 30sec.

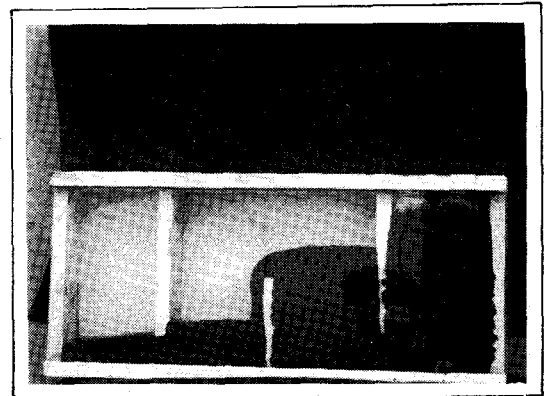


Fig. 9. Relation between flow value and water addition of specimens.

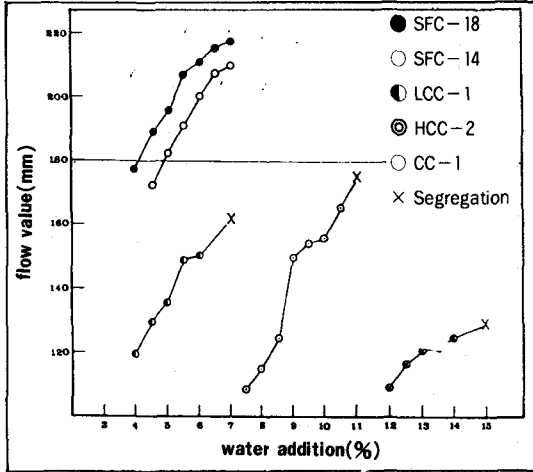
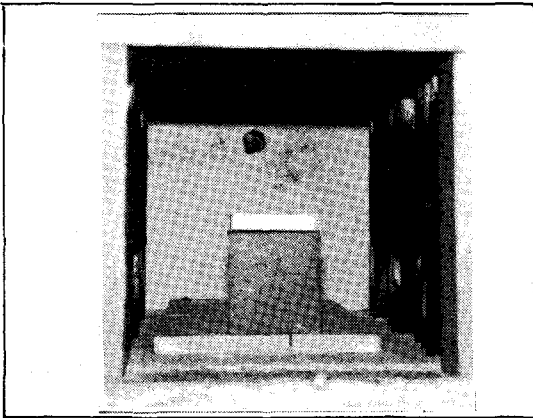


Fig. 11. Corrosion test furnace.



간 유지하여 로냉하였다.

2) 실험결과

Alkali 침식 실험후의 표면과 절단면을 Fig. 12. 에 나타냈는데 Alkali와의 반응에 의해 Hi-Al₂O₃ Cement Castable (H.C.C)은 crack이 심하게 나타났고 Low Cement Castable(L.C.C)은 미세 crack이 발생되었으며 SiC가 함유된 Self-Flowing Castable(S.F.C)은 SiC의 산화 피막 형성으로 Alkali가 침투되지 못하고 밖으로 용출된 것을 알 수 있다. 또한 Alkali와 Castable과의 반응 생성물을 알아보기 위해 X-선 회절분석을 하였다. Fig. 13.은 H.C.C.의 X.R.D 분석 결과로서 주 구성광물은 Corundum이며 반응층에서 Corundum의 intensity가 줄고 Alkali 생성물인 nepheline과 kaliophilite가 검출된 것으로 보아 상전이에 따른 부피 팽창으로 crack이 유발된 것을 확인할 수 있으며 Fig. 14.는

Fig. 10. Heating Schedule.

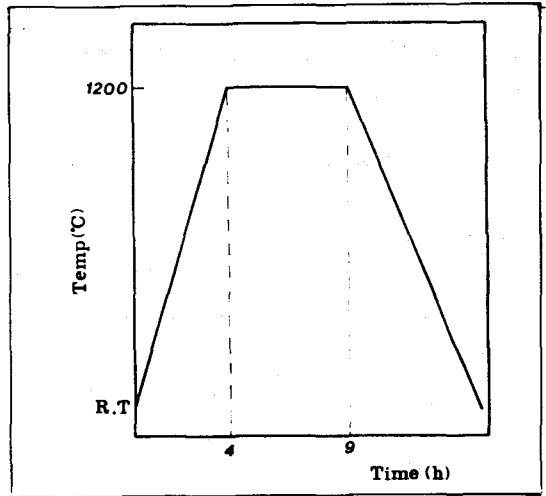


Fig. 12. Appearance of specimens after alkali test.

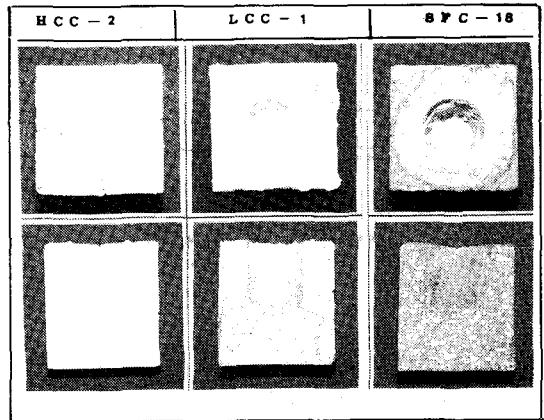
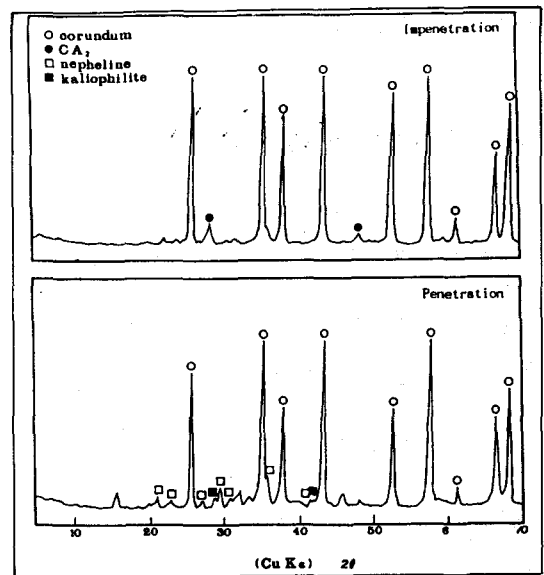


Fig. 13. X-ray diffraction pattern of HCC-2



S.F.C의 X.R.D 분석 결과를 나타내고 있으며 Alkali에 의한 반응 생성물은 검출되지 않았고 SiC의 표면 산화피막 형성으로 Alkali가 침투되지 못한 것으로 사료된다.

4-2. 내 마모 실험

1) 실험방법

Burner, Cooler부는 원료 및 Dust에 의해 마모 손상이 발생됨으로 Fig. 15.와 Fig. 16.에서 이를 고찰하였으며 내마모 실험은 40mm의 입방체를 진동밀에 넣어 5분간 가동한 후의 형상을 관찰했으며 열간에서의 곡강도를 각 온도별로 측정하였다.

2) 실험결과

내마모 실험 후 마모율을 무게 감량비로 나타냈으며 열간곡강도 측정시 S.F.C은 온도 상승에 따른 변화폭이 작게 나타나 다소 양호한 것을 알 수 있다.

4-3. 내 Spalling성

1) 실험방법

공시체 (mm) : 230×114×65

온도 : 1000℃×20분 keeping. 수냉 5분, 공냉 10분(12회 반복)

2) 실험 결과

(Fig. 17)

Fig. 18.은 온도별 열간선 팽창율을 나타냈고 S.F.C이 낮은 값을 나타냈다. 열팽창 계수가 작으면 crack 안정 계수 Rst가 커져 Spalling에 강한 것으로 나타나는데 Spalling 실험 결과와 동일하게 나타났다.

4-4. Coating 부착성 실험

Preheater부의 큰 손상요인은 Coating 부착 및 탈락에 의해 생기는 기계적, 구조적 Spalling으로 알려져 있다. Fig. 19.에서의 같이 CC-1은 현재 Cement 공간에서 사용하고 있는 재질의 Castable이며 SFC-14는 Self-Flowing Castable로서 본 실험에 사용된 Coating 시료는 Cement 공장에서 채취한 경질 Coating을 이용하였다.

CC-1은 Coating이 융착되는 현상을 볼 수 있으며 SFC-14는 쉽게 Coating이 제거 되었다.

Fig. 14. X-ray diffraction pattern of SFC-18

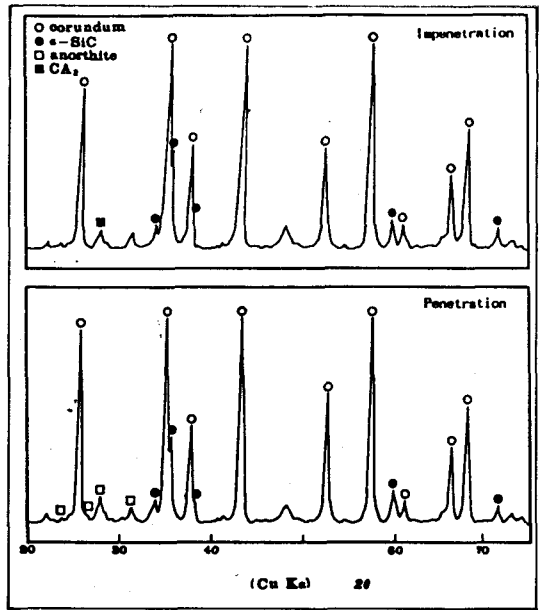


Fig. 15. Abrasion resistance of specimens.

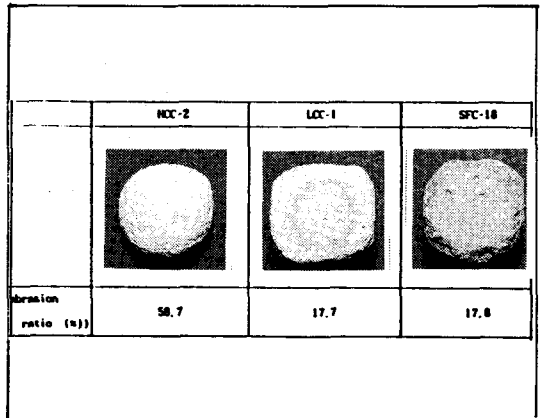


Fig. 16. Hot modulus of rupture of specimen fired at various

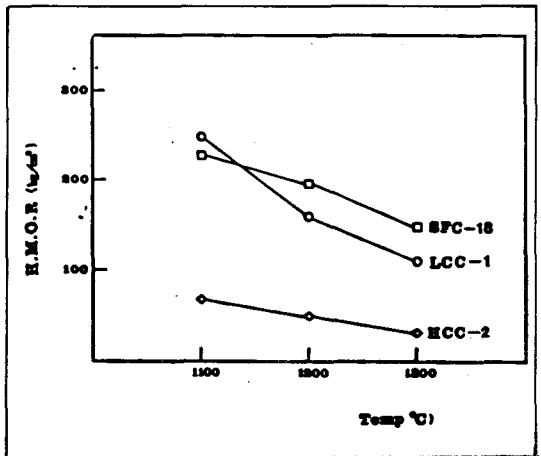


Fig. 17. Result of the spalling test.

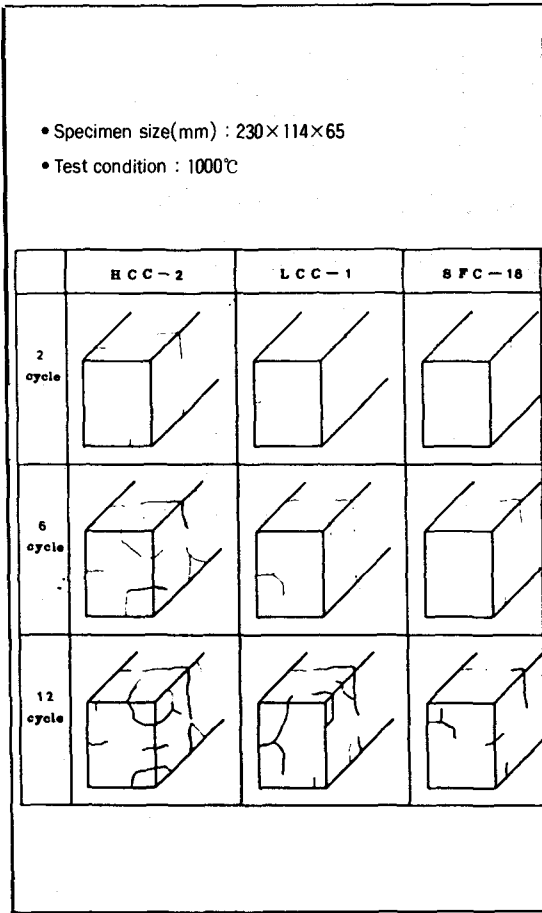


Fig. 18. Thermal linear expansion curves of specimens.

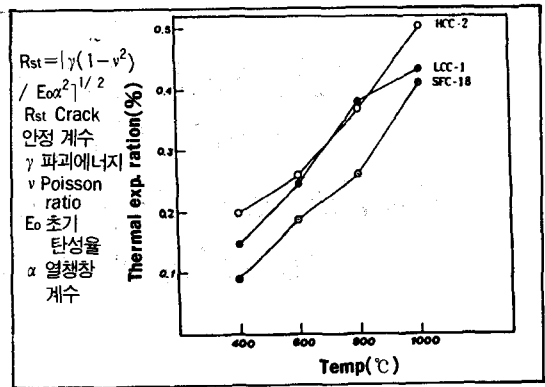
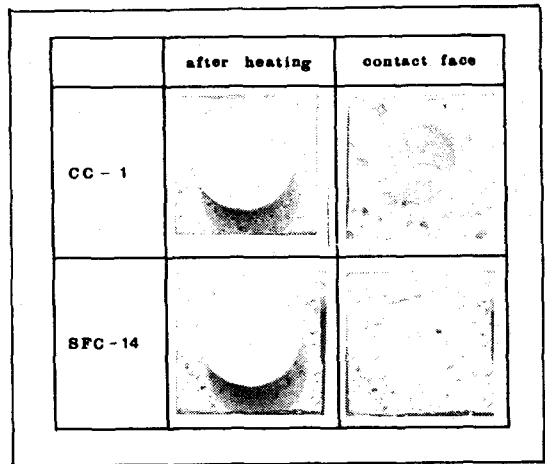


Fig. 19. Result of the coating adhesion test at 1200°C



5. 결론

Cement Rotary Kiln의 부속 설비인 Preheater, Burner, Cooler부에 사용되는 종래의 Castable에 있어서의 주요 문제점들은

- 가. 시공 간격이 협소하고 Anchor가 많이 설치됨으로서 주입 불량 및 작업의 어려움.
- 나. Alkali와 반응에 의한 구조적 Spalling
- 다. 원료 및 Dust에 의한 마모
- 라. 열적 Spalling
- 마. Coating 부착물의 탈락에 따른 기계적, 구조적 Spalling 등으로 나누어 질 수 있다.

그러나 개선된 SiC 함유 Self flowing castable (SFC-18, SFC-14)을 적용시험한 결과 다음과 같은 특성을 확인할 수 있었다.

- 1) 엄밀한 입도구성 및 초미분의 분산에 따른 높은 유동 특성으로 주입불량 방지, 시공성 향상에 따른 성력화(省力化) 및 작업환경개선이 가능

하게 되었다.

- 2) 낮은 기공율과 유리질 산화피막에 의해 Alkali의 침투가 억제되어 구조적 Spalling에 의한 손상을 방지할 수 있다.
- 3) 전체 사용온도에서 높은 열간 강도 특성을 나타내며, 내마모성이 우수하다.
- 4) SiC의 특성인 높은 열전도율과 낮은 열간선팅창율에 의해 내 Spalling성이 우수하다.
- 5) 특히 Preheater부에 있어서는 사용중 산화 분위기에서 표면에 SiC의 산화에 의한 유리질 산화피막이 형성되어 Coating 부착이 어렵고, Coating 부착시 제거가 용이하다.

따라서 기존의 Castable과는 달리 SiC 함유 Self flowing castable은 보다 향상된 특성을 보유함에 따라 Preheater, Burner, Cooler 등에 적용되어 Cement Rotary Kiln의 수명 및 보수기간 단장의 효과를 기대할 수 있을 것으로 사료된다.