

금속 Al 분말 첨가 Castable 내화물의 특성

김효준 · 김인술 · 이상완
산업과학기술연구소 내화물연구실
(1990년 8월 6일 접수)

Properties of Castable Refractories Containing Metallic Al Powder

Hyo Joon Kim, In Sool Kim and Sang Wan Lee
Research Institute of Industrial Science & Technology
(Received August 6, 1990)

요 약

castable 내화물의 일반물성 및 열적특성에 미치는 금속 Al 분말의 첨가영향을 조사하였다. 금속 Al 분말 첨가가 무첨가에 비해 온도가 상승할수록 전반적으로 물성치가 저하하는 경향을 보였으며, 특히, 1000℃ 이상의 고온에서 수축이 심하고, 냉간 및 열간에서의 강도저하와 심한 침식현상을 나타내었다. 금속 Al 첨가량이 2%에서 냉간 및 열간강도는 낮으나 내침식성은 양호하였으며, 4% 이상 첨가시에는 강도는 증가하였으나 내침식성은 오히려 저하되었다. 내폭열성에서는 금속 Al 첨가가 무첨가에 비해 우수하였다.

ABSTRACT

Effects of metallic Al powder addition on basic and thermal properties of castable refractories were investigated. Generally, low grade properties were obtained by metallic Al powder addition with the increase of temperature, comparing with those of non-addition of Al powder. Especially, Al addition showed severe shrinkage, corrosion and low strength above 1000°C. As a result of Al addition, lower strength and higher corrosion resistance were shown for 2% addition, but it was reversed for above 4% addition. It was found that Al addition was excellent in the explosive spalling test regardless of Al quantity.

1. 서 론

castable 내화물은 연외축조에 비해 시공시간이 짧고, 시공이 간편하므로 가열로 바닥 및 부분보수가 요구되는 곳에 주로 많이 사용되어 왔으며, 최근에는 고온의 용강과 정시간 접촉하는 ladle에 까지 사용범위가 확대되고 있다.

castable 내화물은 일반적으로 알루미늄시멘트를 결합

제로 사용하므로 1,000℃ 부근의 온도에서 알루미늄시멘트의 탈수에 의하여 강도가 급격히 저하하고 또, 급가열시 폭열하거나 박리하기 쉬우므로 건조 pattern이 까다롭다는 등의 결점이 있다¹⁾. 이와 같은 중간온도에서의 강도저하의 문제점을 해결하기 위하여 최근에는 저세멘트 castable²⁾ 또는 cementless castable³⁾이 개발되고, 건조⁴⁾ 및 폭열⁵⁻⁸⁾에 관한 연구가 많이 행해지고 있다.

금속 Al 첨가에 의한 기공경 분포⁹⁾, 건조방법 등에 관한

연구는 많이 있으나, Al 첨가시의 castable 의 물성에 미치는 영향에 관한 보고는 적은 실정이다. 본 연구에서는 소결 알루미나를 80% 함유하는 castable 네화물에 금속 Al 분말의 첨가시 일반 물성 및 열적특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 사용원료

본 연구에서 사용된 원료는 소결알루미나, 점토, silica flour, 알루미나세멘트 및 금속 Al 분말이며, 이들의 화학 성분은 Table 1에 나타내었다

원료의 조합에서는 소결알루미나, 점토 및 알루미나 세멘트량을 일정하게 하고 금속 Al 첨가량을 0, 2%, 4%, 6%로 변화시킨 4종류의 시료를 시험에 사용하였으며, 그 조합비는 Table 2와 같다.

Table 1. Chemical Compositions of Raw Materials (wt %)

Mat	Comp.	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Ig. Loss
Sintered alumina		99.10	0.09	0.07	0.06	0.20	0.48
Clay		24	—	—	62	2	8
Silica flour		1.3	1.6	0.17	89	2.54	5.14
Alumina cement		75.10	—	20.29	0.5	0.15	3.96
Metallic aluminum	Al	99.5	—	—	—	—	—

Table 2. Batch Compositions of Castable Refractories. (wt %)

Material	Batch	Batch			
		A	B	C	D
Sintered alumina	5-3mm	20	20	20	20
	3-1mm	28	28	28	28
	-1mm	20	20	20	20
	Mill	12	12	12	12
Clay		7	7	7	7
Silica flour		3	3	3	3
Alumina cement		10	10	10	10
Metallic aluminum		0	2	4	6

2.2. 시편제조

시편은 혼련, 성형하여 24시간 상온에서 양생후 110°C 로 유지된 진조기에서 24시간 건조하여 제조되었으며, 제조공정은 Fig 1과 같다.

2.3. 물성조사

2.3.1. 일반물성시험

선변화율, 곡강도 및 압축강도시험은 시편의 크기를 40×40×160mm로 하여 kanthal로에서 500°C, 1,000°C 및 1450°C에서 각각 3시간 유지한 후 노냉하여 각각 KSL 3515, 3503에 의하여 시험하였다. 열간곡강도시험은 일본 EKO精機製 HV-30HS를 사용하여 800°C, 1,000°C 및 1,300°C에서 각각 1시간 유지 후에 강도를 측정하였다. 결보기기공율 및 부피비중은 KSL 3114의 방법으로 시험하였다.

2.3.2. Spalling 시험

castable 네화제는 사용시 반복되는 열충격으로 인하여 손상을 받고 있으며, 이를 시험하기 위하여 본 시험에서는 크기가 40×40×160mm인 시편을 SiC 발열체의 진기로에 장입하여 1300°C까지 승온시켜 30분간 유지한 다음,

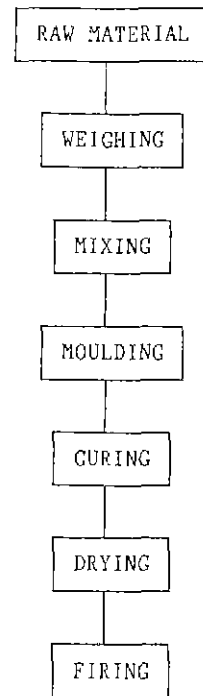


Fig.1. Schematic diagram of preparation process for specimen.

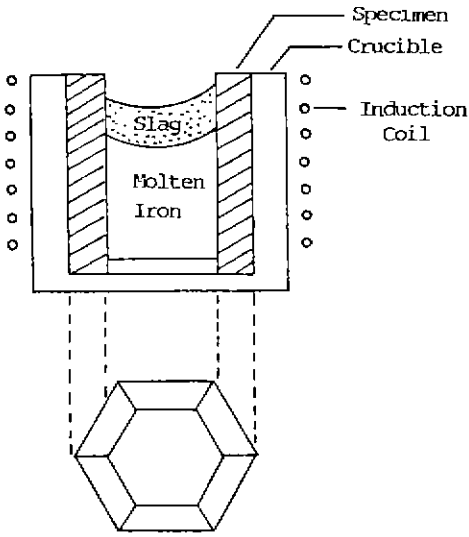


Fig.2. Schematic diagram of corrosion test by induction furnace.

시편을 노내에서 꺼내 강제 공냉을 20분간 행하였다. 이와 같은 시험을 22회 반복 실시한 후, 외관 관찰을 통해 시편의 균열상태를 조사하였다.

2.3.3. 침식시험

castable 내화물이 용강 및 slag 의 반응시의 내침식성을 구하기 위하여 5kg 용량의 소형고주파 유도용해로를 사용하여 Fig.2와 같은 방법으로 시험을 행하였다. 시험소재인 탄소강편을 장입하여 완전 용융이 된 후, 제강 slag (CaO/SiO₂ 비 3)를 투입하여 용강의 외부가 형성된 시점에서 1시간 유지시켰다 그 후, 용강 및 slag 를 제거하고 시편의 중심부를 절단하여 절단면의 침식된 깊이와 잔존 두께를 측정하였다

2.3.4. 폭열시험

castable 내화물이 시공후 급속 가열시 발생하기 쉬운 폭열성을 시험하기 위하여 20℃에서 24시간 양생한 시편을 산소 propane gas burner 로 1600℃까지 급속 가열하여 시편의 외관상태를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Al 첨가량이 일반물성에 미치는 영향

고온에서의 안정성을 조사하기 위하여 선변화율시험을 행하였으며, 시험결과는 Fig.3과 같다.

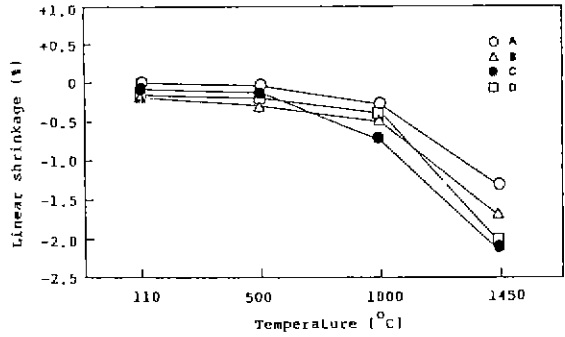


Fig.3 Effect of Al addition on linear shrinkage at various temperature.

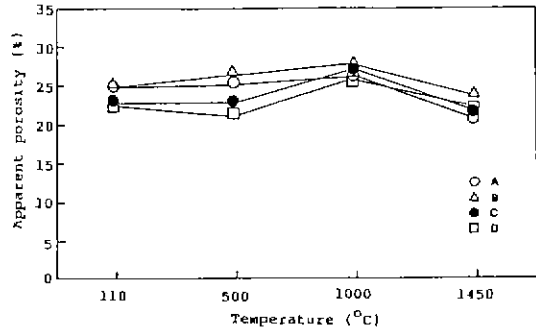


Fig.4. Effect of Al addition on apparent porosity at various temperature.

Fig.3에 의하면 상온에서 500℃까지는 수축, 팽창이 없이 선변화율이 일정하였으나, 1,000℃ 이상의 온도에서는 급격한 수축현상을 나타내었다. Al 첨가량에 따른 선변화율의 변화는 상온 및 500℃까지는 무첨가시와 거의 유사하였으나 온도의 상승과 함께 Al 첨가시 수축이 심하였으며, 1000℃ 이상에서는 소결이 진행되어 무첨가에 비해 현저히 수축함을 알 수 있다.

castable 내화물에 존재하는 기공을 조사하기 위하여 겉보기 기공율시험을 행하였으며, 시험결과는 Fig.4와 같다.

Fig.4에서는 온도의 상승에 따라 기공율은 상온에서 1,000℃까지는 점차 증가하였다가 그 이상의 온도에서는 다시 감소하였다. 1,000℃ 이상에서의 기공율의 감소는 소성 온도가 상승함에 따라 소결이 진행되어 castable 내화물의 조직이 치밀화 되기 때문이라고 생각된다. Al 2% 첨가시 가 전 온도범위에서 가장 기공율이 컸으며, 2% 이상의 첨

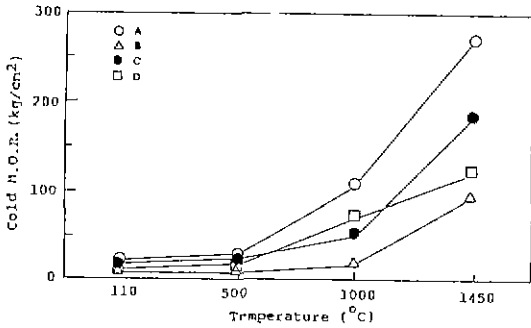


Fig. 5 Effect of Al addition on cold M O.R at various temperature

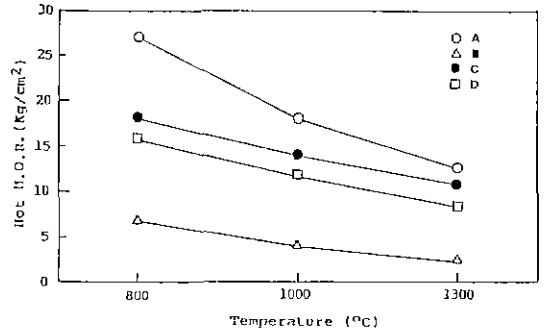


Fig. 7 Effect of Al addition on hot M.O.R. at various temperature.

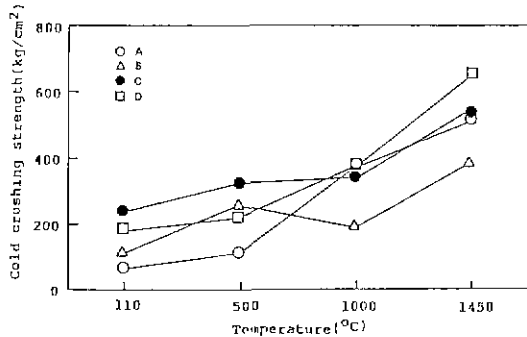


Fig. 6. Effect of Al addition on cold crushing strength at various temperature.

가에서는 기공율이 작았다. Al 무첨가는 500°C까지는 2% 이상 첨가시보다 기공율이 컸으나, 1000°C 이상에서는 동일한 기공율을 나타내었다.

냉간에서의 곡강도 및 압축강도의 변화를 시험하기 위하여 상온, 중간온도 및 고온에서 시험을 행하였으며 시험결과는 Fig. 5, 6과 같다.

Fig. 5에 의하면 곡강도는 상온에서 500°C까지는 거의 강도값에 변화가 없이 일정하였으나, 1,000°C에서 1,450°C까지는 급격한 강도의 증가를 보였다. Al 첨가와 무첨가의 비교에서 상온 및 500°C까지는 양자 모두 강도가 비슷하였으나, 1,000°C 이상의 고온에서는 Al 무첨가가 첨가에 비해 현저히 높은 강도를 나타내었다. Al 첨가에 따른 강도저하 현상은 금속 Al이 수분과 반응시 발생하는 H₂ gas에 의하여 성형후 심하게 부풀어 올라 조기 경화되면서 내화물 조직내에 미세 crack이 많이 발생하기 때문이라고 생각된다. Al 첨가량 변화에서는 건 온도범위에

서 2% 첨가가 가장 강도가 낮았다.

Fig. 6의 압축강도는 온도의 상승에 따라 강도가 증가하였으며, Al 무첨가는 상온 및 500°C까지는 Al 첨가에 비해 가장 낮은 강도를 보였으나, 1000°C 이상에서는 높은 강도값을 나타내었다. Al 첨가량 변화에서는 곡강도에서의 동일하게 Al 2% 첨가시 1000°C 이상에서 가장 강도가 낮았으며, Al 4% 이상의 첨가에서 높은 강도를 나타내었다

열간에서의 강도변화는 Fig. 7과 같으며, 일반적으로 온도의 상승에 따라 강도가 저하하는 경향을 보였다. Al 첨가는 무첨가에 비해 조직내에 존재하는 미세 crack의 영향으로 열간 강도가 낮다고 추측되며, Al 첨가량 변화에서는 냉간강도에서의 같이 2% 첨가가 가장 낮은 강도를 나타내었다.

3.2. Al 첨가량이 열적특성에 미치는 영향

Al 첨가가 열충격저항성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 spalling 시험을 하였으며, 그 결과는 Table 3과 같다.

Table 3. Results of Spalling Test

Time / Mat.	Testing cycle		
	10	20	30
A	[Bar chart showing spalling results for Mat. A]		
B	[Bar chart showing spalling results for Mat. B]		
C	[Bar chart showing spalling results for Mat. C]		
D	[Bar chart showing spalling results for Mat. D]		

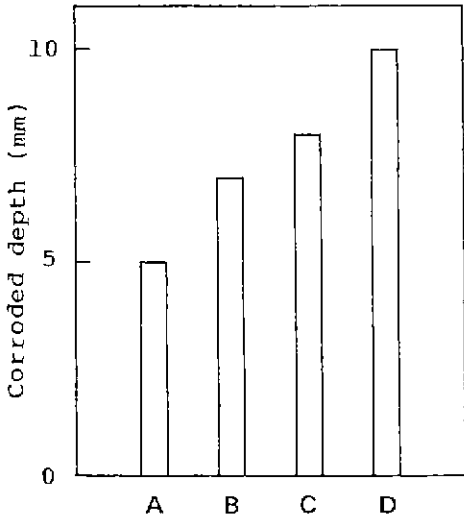


Fig. 8. Results of corrosion test.

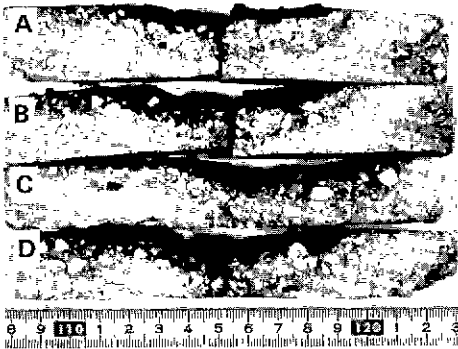


Fig. 9. Cut surfaces of corroded specimens.

Table 3에 의하면 금속 Al 무첨가시와 Al 6% 첨가시가 내 spalling 성이 가장 양호하였고, 2% 첨가시가 가장 낮았다. spalling 성은 선변화율과 깊은 관련이 있으며 2% 첨가시가 상온과 고온간의 선변화율이 가장 크다는 사실과 잘 일치하였다.

금속 Al 첨가 내침식성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 침식시험을 행하였으며 시편의 침식깊이 및 외관상테는 각각 Fig. 8, 9와 같다.

침식성에 있어서는 Al 첨가가 무첨가에 비하여 침식이 심하고 Al 의 첨가량이 증가할 수록 점차 침식이 심한 경향을 나타내었으며, 6% 첨가시가 침식이 가장 심하였다. 그 원인으로서는 Al 첨가에 의하여 16-50 μ m 의 조대

pore³⁾가 증가하여 開기공을 통하여 용장 및 slag 가 쉽게 침투하기 때문이라고 판단된다.

castable 내화물은 타 부정형내화물에 비하여 금속 가열에 의하여 폭열하기 쉬우므로 내폭열성은 매우 중요하다 하겠다

castable 내화물에 있어서 폭열발생 원인으로는 잔존수분량과 시공체의 강도가 주요인이며, 1) 잔존수분량이 많을수록 폭열이 일어나기 쉽고, 2) 압축강도가 아주 낮은 경우(10kg/cm²)는 급속건조를 해도 폭열은 일어나지 않는다고 한다⁴⁾.

본 시험에서 Al 의 무첨가시 750 $^{\circ}$ C에서 폭열현상이 일어났으나 Al 첨가시는 첨가량에 무관하게 1,600 $^{\circ}$ C까지 양호하여 Al 첨가효과를 확인할 수 있었다 이와 같은 내폭열성의 향상은 Al 첨가에 의하여 조대 pore 가 증가하여 등기율이 향상되어 쉽게 수증기가 쉽게 탈출할 수 있었기 때문이라고 생각된다

4. 결 론

castable 내화물의 일반물성 및 열적특성에 미치는 금속 Al 분말의 첨가 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 금속 Al 분말 첨가가 무첨가에 비해 온도가 상승할수록 전반적으로 물상치가 저하하는 경향을 보였으며, 특히 1000 $^{\circ}$ C 이상의 고온에서 수축이 심하고, 냉간 및 열간에서의 강도지하와 심한 침식현상을 나타내었다
- 2) 금속 Al 첨가량이 2%에서 냉간 및 열간 강도는 낮았으나 내침식성은 양호하였으며, 2% 이상 첨가시에는 강도는 증가하였으나 내침식성은 오히려 지하되었다
- 3) 내폭열성에서는 금속 Al 첨가가 무첨가에 비해 우수하였다

REFERENCES

- 1 H Ueno, M. Kanda, U. Suekawa and J. Yoshitomi, "Drying Method of Castable Refractories," *Refractories, Japan*, 41 (4), 209-214 (1989).
- 2 S Sakaki and H. Hashimoto, "Gas Permeability of Low Cement Castables," *Refractories, Japan*, 41 (8), 443-447 (1989).

3. F. Hamamoto, K. Ariyoshi, R. Nakagawa and K. Yoshioka, "Test Result of Cement Free Castable Monoblock Spout for Electric Arc Furnace," *Refractories, Japan*, **33** (4), 226-227 (1981).
4. T. Eguchi, H. Shikano, J. Yoshitomi and M. Kanda, "Drying Method of Castable Refractories," *Refractories, Japan*, **42** (4), 237-239 (1990).
5. K. Hara and T. Shinmei, "Explosive Spalling Properties of Prepared Unshaped Refractories," *Refractories, Japan*, **30** (5), 296-299 (1978).
6. S. Kamei, T. Hosaka, K. Shiraishi, R. Adachi and A. Hanada, "A Consideration of the Explosive Destruction at Heating in Monolithic Refractory," *Refractories, Japan*, **33** (2), 101-105 (1981).
7. Y. Hongo and M. Miyawaki, "Effect of Aluminum Lactate Addition on Explosive Spalling Resistance of Castable Refractories," *Refractories, Japan*, **41** (8), 424-430 (1989).
8. T. Yamamoto, T. Yamane and H. Mitsui, "Drying and Explosive Spalling of Castable Refractories," *Refractories, Japan*, **33** (8), 445-449 (1981).
9. T. Taniguchi, M. Isikawa and J. Ohba "Drying Character of Castable Refractories Containing Al Powder," *Refractories, Japan*, **33** (8), 440-445 (1981).