

고온 단열벽돌의 열전도성에 미치는 미세구조의 영향

장복기·임재봉*

진남대학교 무기재료공학과

*조선 내화 화학공업주식회사

(1990년 4월 23일 접수)

Microstructural Effects Influencing the Thermal Conductivity of High-Temperature Insulation Firebricks

Pok-Kie Chang and Jai-Bong Im*

Dept. of Inorg. Matls. Eng., Chonnam Natl. Univ.

*Cho Sun Refractories Co., Ltd

(Received April 23, 1990)

요 약

시판중인 고알루미나(약 70%)질 내화성 단열벽돌(기공율 약 75%)의 원료조성을 사용하여 특히 기공의 형태가 본 단열제의 열전도성에 어떠한 영향을 미치는지 검토하였다.

상이한 기공형태를 얻기위하여 기공부여제로서 스티로폼과 톱밥을 사용하였으며, 그 결과 단열제 내에 각각 구형과 "판상"의 기공을 부여할수 있었다.

재료의 단열성에 미치는 기공형태의 영향은 스티로폼을 사용한 구형의 경우보다 불규칙한 판상기공의 시편에 있어 600℃일 때 각각 0.38과 0.31 그리고 1000℃때는 0.47과 0.35kcal/mh℃로서 크게 더 낮았다. 그러나 한편 다른 물성, 즉 강도 및 하중연화점 등에 있어서는 반대로 구형의 기공을 가진 시편이 더 우수하였다.

ABSTRACT

The microstructural dependence of thermal conductivity of a high-alumina (ca. 70%) heat-insulating firebricks (ca. 75% porosity) was investigated under special consideration of the tailored-pore shape effects

Pores of different shape could be incorporated into the insulators through pore formers. Styrofoam produces spherical pores while saw dust results in parallel plate pores.

Concerning the pore-shape effectiveness of thermal insulation, the specimen with irregular plate pores showed much lower values of heat conductivity than those with spherical pores, the values being 0.31 to 0.38 at 600℃ and 0.35 to 0.47 at 1000℃, respectively. On the contrary, however, other material properties such as strength and softening temperature under load were turned out to be better in the case of the spherical pores

1. 서 론

고온용 단열재는 최근 수요증가로 국내에서도 특히 고 알루미늄질 다공성 단열벽돌이 개발 시판되고있다

고온용 무기 단열벽돌에서의 열전달은¹⁻⁵⁾ 주로 phonon 전도와 photon 복사에 의해 좌우된다. 그런데 phonon 전도는 재료내의 기공들에 의해 방해되므로, 기공율이 클수록 재료의 열전도성은 저하되고, 또 기공율이 같은 경우라면 큰 기공들이 소수 분포되는 것보다는 작은 기공들이 다수 함유되어 있을 때 단열효과가 더 좋아진다. 그러나 고온에서는 photon 복사가 열전달의 역할을 주도하게 되고, 기상으로 채워진 기공들은 이 때 photon 복사를 방해하는 요소로 작용하지 않는다 따라서 복사효과는 기공율의 증대와 더불어 오히려 상승될 뿐 아니라, 기공율이 어느 일정한 크기 이상에 달하면 급격히 증가하게 된다. 기공율의 이같은 phonon 전도와 photon 복사에서의 상반된 작용때문에, 고온 단열벽돌에서의 최적 기공율은⁶⁾ 사용온

도에 따라 일정한 값을 갖게되며 또한 사용온도의 상승과 더불어 보다 낮은 수치를 취하게 된다. 그리고 복사에 의한 단열재료의 열전달은 기공경이 클수록 용이하게 되므로⁷⁾, 단열효과를 극대화하기 위해서는 될수없 기공들의 평균크기를 작게할 필요가 있다⁸⁾.

본 연구실험에서는 연속가마용⁹⁾ 고온(~1600℃) 및 보다 고효율의 단열벽돌을 개발하려는 의도하에 우선 시판되고 있는 D사의 고일루미나질 단열벽돌의 원료 조합비를 사용하여-위에서 언급한 기공율 및 기공 크기의 영향 외에-기공의 형태가 또한 열전도성에 어떠한 영향을 미치는지 고찰하였다 기공율 또는 기공 크기가 단열개 물성에 미치는 영향에 대한 연구들은 많으나, 이에 반하여 기공 형태의 영향에 관한 연구는 진무한 상태이다.

2. 실험방법

2.1. 사용원료

원료로는 공업용 하소 알루미늄과 홍콩점토를 사용하였으며, 이들 두 원료의 화학조성 및 입도분포는 각각 Table 1과 Fig.1에 제시한 분석결과와 같다. 그리고 다공성 구조를 얻기위하여 크기 및 형태가 상이한 스티로폼과 톱밥을 원료혼합시 첨가하여 사용(Table 2 참조)하였다.

이들 기공 부여제는 100들이 용기에 투입한 다음 밀충진되도록 충분히 진동을 가하여 정량하였다.

2.2. 시편제조

하소 알루미늄, 홍콩점토 및 기공 부여제를 Table 2에 나타낸 조합비로 1차 혼합하고, 이를 교반기에서 적당량의 물과 충분히 교반하여 민죽물을 만들었다. 그리고 이

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials

Raw Materials	Chemical Composition(Weight%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	
Calcined Alumina	0.17	99.35	0.06	0.06	0.04	-	0.11	0.03	-
Hong-Kong Clay	56.80	24.58	1.06	0.30	-	0.96	-	0.63	15.76

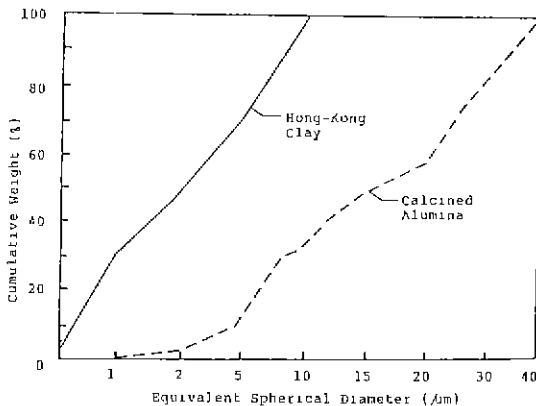


Fig.1. Particle size distribution curves of the raw materials.

Table 2 Batch Composition

Materials	Composition (wt.-%)			
	A	B	C	D
Calcined Alumina	60	60	60	60
Hong-Kong Clay	40	40	40	40
Styrofoam	100 l (-4mesh)	100 l (-14mesh)	-	-
Sawdust	-	-	100 l (+12-18 mesh)	100 l (-35mesh)

Weight unit in kilogram, l liter

반죽물을 97×151×283mm 목형에 주입하여 성형하였다 성형된 시편은 상온에서 5일간 자연건조시킨 후 다시 110℃에서 3일간 건조시켰다. 건조시편은 터널킬른에서 약 50℃/hr의 승온 속도로 가열하여, 1450℃에서 100분간 유지시켜 소성하였다.

2.3. 물성측정

소성시편의 부피비중 및 기공율은 KSL 3304(내화 단열 벽들의 비중 및 기공율 측정방법)에 준하여 측정하였다. 그리고 기공구조분석은 수은식기공경 측정시험기(Quantachrome 사제 model Autoscan 33)에 의하여 수행하였으 며(수은의 표면장력 480dyne/cm, 접촉각 $\theta=140^\circ$ 를 취하였음), 또 압축강도는 KSL 3305, 내화도는 KSL 3113, 타중연화시험은 KSL 3119 그리고 열전도율은 KSL 3306(열선법에 따른 내화벽들의 열전도도 측정방법)에 따 라 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 부피비중, 기공율 및 기공경

Fig.2를 보면, 스티로폼이나 톱밥의 경우 다같이 기공 부여체의 입자가 작은 경우 기공율이 다소 높게 나타나는데, 이는 입자가 작을수록 일정 용적(100L, Table 2)의 용 기에 실질적으로 수용되는 기공부여체의 양이 상대적으로 많아지기 때문이다. 그리고 스티로폼(시편 A와 B)을 혼합한 경우(77-78%)가 톱밥(C와 D)의 경우(74-76%) 보다 약간 큰 기공율을 보여준다.(Table 3참조). 부피비 중은 기공율과 역의 관계를 보이며 그 실측치는 0.68-0.80의 범위에 있다.

소성시편의 기공구조를 분석한 결과를 Table 4에 제시

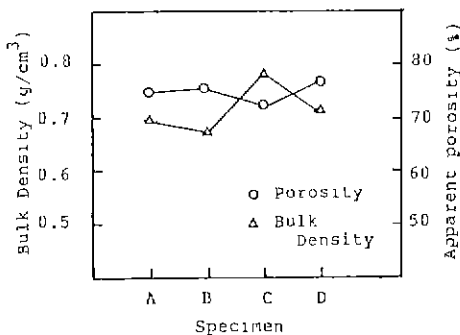


Fig.2. Bulk density and apparent porosity of specimens fired at 1450℃

하였다. 우선 기공경이 큰(>100μm) 경우를 보면, 시편의 기공율은 비교적 입자가 큰 스티로폼과 톱밥을 사용한 시편들(A와 C)에 있어서 큰값(시편 B와 D보다 2배 내지 3배)을 보이고 있다. 그러나 기공성 20μm(또는 10 μm)보다 큰 것의 기공율은 89-91%, 또 20-10μm 사이 에서는 약 9(시편 C)-11%(시편 D)로서 이들 차이는 실 제적으로 무의미할 정도이다.

기공부여체로서 스티로폼(시편 B)과 톱밥(C)을 각각 사용할 때, 기공경이 100μm 보다 큰 역에서는 C가 B보다 상당히 큰(3.8% 이상)기공율을 나타낸다 그러나 이 경우도 기공성>20μm에서는 서로 같은 기공율 값(%)을 갖는다.

Table 3 Physical Properties of Specimens

Physical Properties	Specimen				
	A	B	C	D	
Apparent porosity (%)	76.9	77.9	73.8	76.0	
Bulk density (g/cm³)	0.76	0.72	0.82	0.75	
Compressive strength (kg/cm²)	42.0	35.1	24.5	19.8	
Modulus of rupture (kg/cm²)	10.6	10.0	8.4	8.6	
Refractoriness (SK)	38	38	38<	38<	
Refractoriness under load of 1kg/cm²	T ₁ (°C)	1410	1410	1380	1385
	T ₂ (°C)	1485	1480	1450	1410
Thermal conductivity (kcal/mh°C)	20°C	0.356	0.337	0.318	0.292
	200°C	0.372	0.350	0.319	0.286
	600°C	0.381	0.365	0.342	0.380
	1000°C	0.470	0.458	0.400	0.347

Table 4. Data of the Pore Structure Analysis by Mercury Pressure Porosimetry.

Specimen	Pore Diameter (μm)							
	121.7	110.0	110.0	79.0	60.9	41.0	19.8	10.0
A	3.71	9.18	12.57	36.29	55.88	64.12	88.86	99.02
B	-	-	6.61	22.61	53.83	69.74	91.01	100.00
C	2.44	5.29	10.43	27.19	46.99	66.92	90.69	99.29
D	-	-	3.51	15.54	42.62	64.62	89.14	100.00

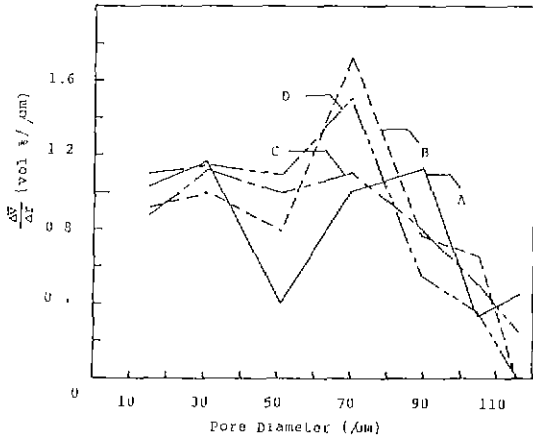


Fig 3 Differential pore volume distribution curves.

Fig. 3에 Table 4의 기공분포자료에 따라 행한 시차기공 구조분석 결과를 도시하였다. 시편 A는, B와 비교하여, 큰 기공(기공경 > 110 μm; Table 4 참조)들을 제외하고는 특별히 기공경분포 상태 때문에 기공을 및 크기와 관련된 재료의 물성들에 있어(B의 경우보다 더) 불리한 영향을 받을 것같지 않다. 왜냐하면 110 μm 이하에서는, 특히 기

공경 70 μm 크기에서는, 시편 B가 오히려 상대적으로 높은 분포도를 보이기 때문이다. 그리고 이러한 경향은 시편 C와 D에서는 물론, 기공부여체가 서로 다른 B와 C를 비교할 때도 유사하게 나타나고 있다.

3.2. 강도 및 내화특성

압축 및 썪임강도와 내화도 및 하중연화점 측정결과를 Table 3에 표시하였다. 시편의 강도는 기공부여체가 같은 세(각각 A와 B, C와 D)에 있어서 기공율이 다소 낮은 시편들(A와 C)이 큰 값을 나타낸다. 이 실험결과를-기공율이 대충 비슷할 때-작은 기공들이 보다 많은 수로 존재하느냐 하는 기공크기와 수량 문제보다는 기공을 자체 가 재료의 강도(특히 압축강도)에 더 큰 영향을 미침을 시사한다. 그리고 기공부여체가 상이한 시편들끼리는 구형의 기공(Fig. 4 참조)을 갖는 A와 B 시편이 불규칙한 "관상"기공을 갖는 C와 D 시편보다 더 큰 기공율을 소유하면서도 강도면에서 더 우수하다. 이는 구형기공의 경우 기공벽이 외부에서 작용하는 하중을 강대적으로 견지해주기 때문으로 해석할 수 있다.

시편들의 하중연화점은, 압축 및 썪임강도에서 언급한 바와 동일하게 전반적으로 스티로폼 사용시가 톱밥사용시

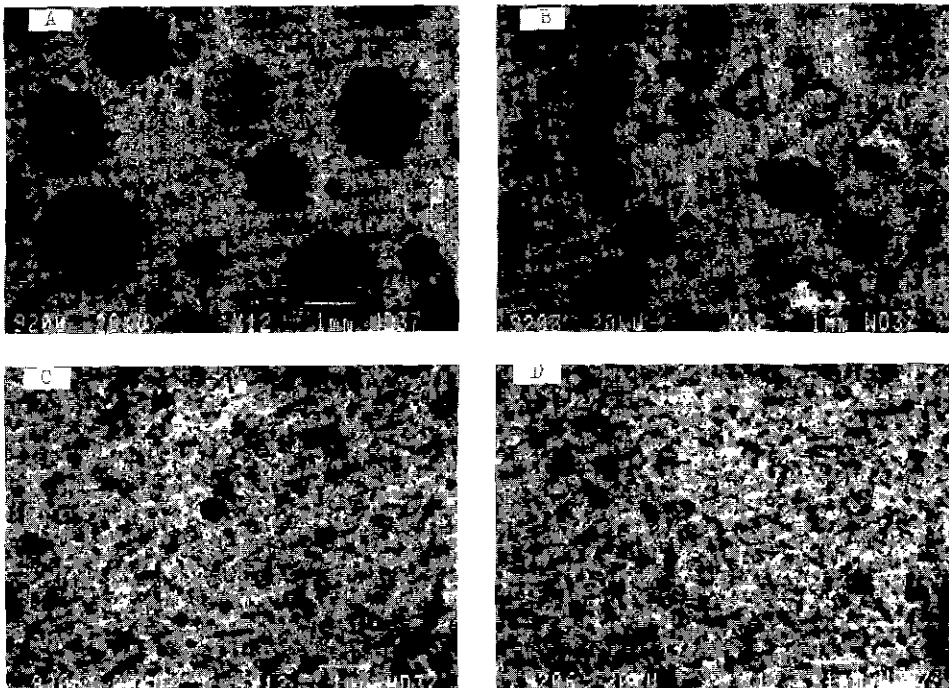


Fig 4. SEM photographs of sintered specimens (A and B: styrofoam, C and D: saw dust)

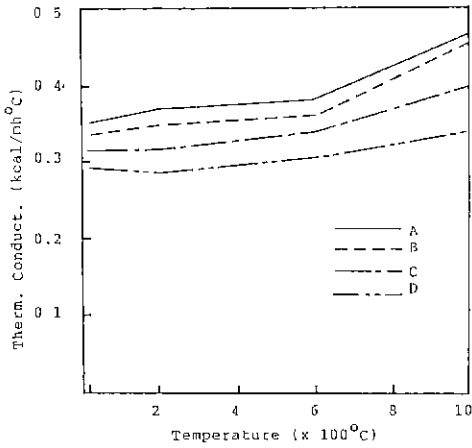


Fig. 5. Thermal conductivity changes of specimens according to temperature

보다 더 높고 또 기공율이 큰 경우가 다소 낮게 나타났다. 그리고 내화도는 모든 시편에서 동일하다 (Table 3 참조).

3.3. 열전도도

각 시편들의 열전도율 측정결과를 Fig.5에 도시하였다. 열전도율은 우선 사용온도의 상승과 더불어 증가한다 그리고 기공부여제로서 스티로폼을 사용한 경우가 톱밥 혼합시보다 단열성에서 불량한 결과를 보여주는데, 이는 앞에서 고찰한 강도 및 내화특성들과는 상반되는 경향이다.

동일한 기공부여제의 제(A와 B, 그리고 C와 D)에 있어서는 열전도율은 기공율이 작은 시편(A, C)에서 큰 경우(B, D)보다 다소 높은 경향을 나타낸다 그러나 이들 시편의 기공율 차이가 각각 1 또는 2%에 불과하므로, 열전도율의 차이는 기공율보다 오히려 기공크기(A와 C가 각각 B와 D보다 크다, Table 4)에 영향을 받는 것으로 보인다.

결국 Fig.5의 실험결과는 기공형태가 짙은 계에 있어서 열전도율은 기공율이 높고 기공크기가 작을수록 낮아진다는 일반적인 사실을 본 고알루미나질 단열연외에서도 확인해 주고있다.

기공형태가 서로 다른 시편 B와 C를 서로 비교하여보면 C는 기공율에 있어 1%나 B보다 더 낮다. 또 기공의 크기에 있어서도 C 시편은 B보다 큰 기공들을 훨씬 많이 내포하고있다 그러나 C의 열전도율은, 긴술한 기공율 및 기공크기와 열전도율 관계에서와는 달리, B의 전도율보

Table 5. Chemical Composition of Specimens Fired at 1450°C

Specimen	Chemical Composition (wt.-%)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O+K ₂ O	TiO ₂
A	28.12	70.59	0.29	0.29	0.46	0.21
B	28.75	70.02	0.31	0.24	0.45	0.19
C	28.54	70.18	0.31	0.29	0.46	0.18
D	25.92	72.53	0.38	0.33	0.57	0.24

다 오히려 상당히(평균 0.03 kcal/mh°C) 낮다 참고로, 이 0.03 값의 차이는 기공형태 및 기공크기가 같은 조건 하에서 기공율 약 15%에 상당하는⁷⁾ 효과이다.

시편 C가 이같이 B보다 오히려 낮은 열전도율을 보이는 이유는 여타의 원인이 배제되기때문에 결국 그 기공형태가 다른 데에 있다고 할 수밖에 없다 그리고 이 기공형태의 열전도율에 미치는 영향은 적어도 본 실험의 경우에 있어서, 일정량의 기공율 내지 기공크기 변화로 인한 영향보다 훨씬 더 크다.

톱밥의 첨가로 인한 회분의 영향 여부를 검토하기 위하여 열전도율을 측정된 시편에 대하여 화학분석을 행하였다 (Table 5) 시편 D의 분석치는 이타 시편과 약간 상이하나, B와 C의 분석결과는 거의 동일하여 톱밥회분이 시편 B와 C의 열전도율관계에 어떤 영향을 미칠 가능성은 배제된다

Fig.5는 사용온도가 높을수록, 즉 600-1000°C에서 시편 A, B와 C의 열전도율이 시편 D보다 다소 급격히 상승함을 보여준다 시편 D가 고온에서 여타의 시편보다 열전도율 증가가 낮은 것은, Fig.3에서 보는 바와같이 D시편의 경우 큰 기공들의 분포가 상대적으로 낮고 칸데로 작은 기공들은 다수 분포해있는 실험결과와 일치한다⁸⁾

4. 결 론

1) 기공율 및 기공의 크기 외에 기공의 형태가 또한 고온단열연외의 열전도율이 매우 큰 영향을 미친다. 본 실험의 한 결과에 따르면, 이러한 영향으로 1000°C 때 열전도율차이(Δλ)가 0.123kcal/mh°C에 달한다. 이 수치는 같은 온도에서 단열벽돌(시편 A, λ=0.470) 자체의 열전도율을 약 26%정도 저하시키는 효과에 상당한다

2) 열전도율 외에 기타 물리적 성질(특히 압축강도)에서는 구형의 기공형태가 오히려 대단히 바람직하다. 구형

기공의 경우(시편 A) 압축강도는 불규칙한 판상기공을 가진 시편(D)보다 무려 두 배이상(약 210%)이나 더 높다. 3) 보다 고효율의(연속가마용) 고온단열벽돌을 제조키 위해서는 크기가 아주 미세하고 불규칙한 형태의 기공들을 부여할 공정기술이 요구된다.

REFERENCES

1. H.P. Grosse, "Effect of Structure and Material Properties on the Thermal Conductivity of Insulating Refractory Bricks," *Interceram*, **31** (1) 33-36 (1982)
2. E. Schlegel und G. Schaarschmidt, "Wärmedämmstoffe auf der Basis von Kalziumsilikaten," *Silikattechnik*, **35** (1) 12-14 (1984)
3. W. Harjes und V. Krasselt, "Energiesenkung durch Anwendung feuerfester und hitzebeständiger Wärmedämmstoffe beim Betrieb von Industrieöfen," *ibid*, **35** (1) 14-16 (1984)
4. E. Schlegel, "Die Hitzebeständigen und feuerfesten Wärmedämmstoffe der Deutschen Demokratischen Republik," *ibid*, **35** (1) 17-20 (1984).
5. W. Schulle und E. Schlegel, "Probleme des inneren Wärmetransportes sowie der gezielten Entwicklung von feuerfesten Wärmedämmstoffen," *Keram. Ztschr.*, **41** (3) 163-169 (1989).
6. E. Schlegel, "Wärmedämmstoffe für höhere Temperaturen," *Mitteilungsblatt Chem. Gesell. d. DDR*, **34** (7) 151-157 (1987).
7. A. L. Loeb, "Thermal Conductivity VIII-A Theory of Thermal Conductivity of Porous Materials. Part II," *J. Am. Ceram. soc.*, **37** (2) 96-99 (1954).
8. E. Schlegel and R. Boldt, "Dependence of Specific Thermal Conductivity of the Silton-therm Cellular Concrete on its Apparent Density and Pore Size," *Silikaty*, **31** (5) 227-236 (1987).
9. E. Schlegel, "Die Bewertung von Wärmedämmstoffen mit Hilfe der Temperaturleitfähigkeit und der Wärmeeindringzahl," *Silikattechnik* **40** (1) 21-23 (1989).