

발열 보온재의 특성평가 시스템 구축

신동엽¹, 김도준¹, 유병돈[#], 김남수², 오상훈²

Evaluation System of the Thermal Properties of the Exothermic Agents

D. Y. Shin, D. J. Kim, B. D. You, N. S. Kim, S. H. Oh

Abstract

In this study, evaluation system of the thermal properties of the exothermic agents was investigated. Exothermic agents property evaluation system was developed by metering variation of power supply. Thermal properties of exothermic agents was affected by material mixture condition of exothermic agents, however, it was not affected by temperature. It is possible to make various exothermic agents by means of regulating thermal properties which is based on property evaluation system of exothermic agents.

Key Words : Exothermic agents, Thermit reaction, Calories, Joule's law, Integrating meter

1. 서론

철강 및 비철합금의 주조과정에서 주형에 주입된 용탕은 표면 및 주형과의 계면에서 열이 방출됨에 따라 응고가 시작된다. 일반적으로 금속 용탕이 응고하면 체적이 수축되므로 최종적으로 응고하는 부위에 수축공이 발생된다. 수축공이 주조제품 내부에 형성될 경우는 최종 제품의 품질이 악화되므로 주형 상부에 압탕을 설치하여 수축공을 압탕부로 유도하고, 응고 완료 후 수축공이 형성된 압탕부를 잘라냄으로써 건전한 주물제품을 제조한다. 따라서 압탕부의 용탕은 가장 늦게 응고해야 하며, 압탕부 용탕의 열손실을 억제하기 위한 보온재 또는 열을 보충하기 위한 발열제를 사용하는 방법이 일반화되어 있다.

또한, 제강공정의 연속주조 과정에서 용탕의 온도가 지나치게 낮으면 주조 작업이 불가능할 뿐만 아니라, 노즐 막힘현상이 발생할 수도 있기

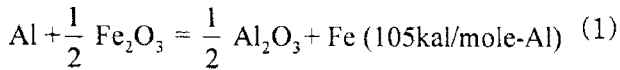
때문에 용탕의 온도관리는 매우 중요한 인자이다.[1] 그러므로 제강공정에서 정련이 종료된 용탕을 연속주조 공정으로 이송하는 과정에서 용탕의 온도저하를 방지하기 위해 보온재를 다량 사용하고 있다. 발열 보온재는 발열과 보온효과를 동시에 얻기 위해 사용되는 재료로서, 통상적으로 Al_2O_3 (50~80%) 와 SiO_2 (15~30%)를 함유하는 광물 입자와 발열원으로서 10~35%의 금속 알루미늄 분말, 그리고 산화제로서 3~15%의 Fe_2O_3 분말을 혼합하여 조제하며, 5~10%의 Carbon 분말을 첨가하기도 한다. 발열 보온재의 발열원으로 첨가되는 금속 알루미늄은 원가 절감을 목적으로 20~60wt%의 금속 알루미늄을 함유하는 알루미늄 드로스(Dross)를 사용하는 것이 보통이다. 발열 보온재를 구성하는 금속 알루미늄은 산화제 Fe_2O_3 와 반응하여 약 105 kcal/(mole-Al)의 열이 발생된다.[2~3]

1. 인하대학교 공과대학 신소재 공학부

2. ㈜포스코 특수강 기술연구소

교신저자: 인하대학교 공과대학 신소재 공학부

E-mail : bdyou@inha.ac.kr



이러한 발열 보온재의 특성은 발열제 투입 직후부터 발열개시 시점까지의 소요 시간, 발열 지속 시간, 발열량, 보온효과, 보온 지속 시간 등에 따라 구분할 수 있으며 발열 보온재를 구성하는 성분 및 조성비에 의해 결정된다.

우리나라 발열 보온재 생산업계의 현황은 비교적 규모가 영세하고 기술수준도 미흡한 실정이다. 특히 발열 보온재의 특성을 결정하는 원료배합 조건은 발열 보온재 생산을 위한 핵심 기술임에도 불구하고, 생산자와 사용자의 경험에 의존해서 발열 및 보온 특성의 정성적, 상대적 비교평가 결과를 참고하여 수정 보완하는 수준에 머무르고 있는 실정이다. 다변화하는 금속(철강 및 비철)제품의 주조조건에 따라 수요가의 다양한 요구조건을 만족시킬 수 있는 발열 보온재의 안정적 생산을 위해서는 목적에 따라 발열 및 보온특성을 자유자재로 제어할 수 있도록 원료의 배합조건을 설계할 수 있는 원천적인 기술력 확보가 전제되어야 한다. 특히 발열 보온재의 제조원가 절감, 품질 향상 및 신제품 개발을 위해서는 발열 보온재의 특성을 객관적이고 재현성 있게, 그리고 정량적으로 평가할 수 있는 평가기술의 정립이 선행되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 금속 주조용 발열 보온재의 발열 및 보온특성의 정량적 평가시스템을 구축하고, 원료 배합조건에 따른 발열 및 보온효과를 체계적으로 분석함으로써, 발열 보온재의 제조원가 절감, 품질향상에 의한 신뢰성 향상 및 신제품 개발을 위한 기틀을 마련하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 시료

본 실험에 사용된 발열 보온재는 현재 주조공정에서 사용되고 있는 상용화 제품을 제공받아 사용하였으며, 그 형상은 Fig. 1에 나타내었다. Fig.1에서 확인 할 수 있는 바와 같이 발열 보온재는 대부분 미세한 분말형태로 되어있다. 그러므로 실제공정에서는 발열 보온재 투입 시 열 기류

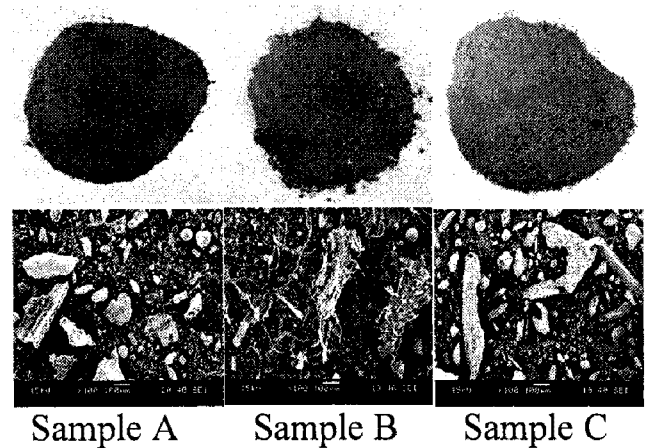


Fig. 1 Image of exothermic agents

Table 1 Composition of exothermic agents

Wt %	Sample		
	A	B	C
Al	9.13	7.59	13.05
Al ₂ O ₃	50.37	28.61	44.35
SiO ₂	14.10	5.27	9.07
Fe ₂ O ₃	4.52	40.40	13.40
Others	21.88	18.13	20.13
Total	100	100	100

에 의해 비산될 우려가 있으므로 비닐 및 포장재를 이용하여 적당한 크기 및 무게로 포장하여 투입하고 있다. 발열 보온재를 전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰한 결과 다양한 형상의 물질들로 이루어진 것으로 나타났고, 특히 모든 시료에서 침상과 구상 및 딱지(scab) 형상이 관찰되었다. 이는 발열 보온재의 주원료인 알루미늄 드로스(dross) 내에 함유되어 있는 여러 가지 물질들과 보온특성을 개량하기 위해 첨가하는 탄화 왕겨등인 것으로 추정된다.

한편 발열 보온재의 구성성분을 확인하기 위해 XRF(X-ray fluorescence) 및 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 진행하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

화학성분 분석결과 각각의 시료마다 구성성분은

큰 차이를 보이는 것으로 나타났다. Sample A의 경우는 다른 시료에 비해 산화제인 Fe_2O_3 의 양이 상대적으로 낮게 검출되었고, 보온특성과 밀접한 관계를 갖는 Al_2O_3 및 SiO_2 의 함량은 상대적으로 높게 나타났다. Sample B는 Sample A와는 반대로 산화제의 양이 많고, 금속 알루미늄의 함량은 낮게 조사되었고, Sample C의 경우는 금속 알루미늄과 산화제의 양이 비슷하게 나타났고, Al_2O_3 의 양도 일정수준 이상으로 검출되었다. 또한 기타물질들은 보온특성 개량을 위한 팽창 흑연분말과, 탄화왕겨 및 초기 착화반응을 일으킬 수 있는 기폭제($NaNO_3$)인 것으로 조사되었다.

2.2 실험 장치 및 방법

Fig. 2에는 발열 보온재의 특성을 평가할 수 있는 실험장치의 개략도를 도시하였다. 발열 보온재의 특성평가 실험장치는 발열 보온재의 발열량 및 보온열량을 정량적으로 측정할 수 있도록 설계하였다. 우선 발열 보온재의 특성을 평가하기 위해 용강 표면에 직접 발열 보온재를 첨가할 수 있도록 고주파 유도 가열방식의 용해로를 사용하여 STS steel을 용해하였고, 비 접촉식 온도계인 Optical pyrometer를 사용하여 전 실험과정의 온도를 연속적으로 제어하였다. 전력공급은 PID 자동 온도 제어장치에 의해 미리 설정한 온도를 유지하기 위해 전력공급이 자동으로 변화할 수 있도록 하였고, 전력공급장치에는 실시간으로 전력을 측정할 수 있는 적산 전력계를 설치하여 온도변화에 따른 전력공급량의 변화를 측정할 수 있도록 장치를 제작하였다. 측정된 전력공급량은 RS232 컨버터를 경유하여 컴퓨터에 실시간으로 저장될 수 있도록 하였고 획득한 데이터는 발열 보온재의 특성을 정량적으로 평가하는데 사용하였다. 한편 실험 전 과정은 실제공정과 유사하도록 대기 분위기에서 진행을 하였고, 실험 진행 중에 산화스케일의 생성을 최소화 하고자 STS steel을 사용하였다. 실험은 내경 약 70mm의 석영관 내부에 직경 약 38mm 높이 약 25mm의 STS steel 180g을 장입한 직경 40mm 높이 60mm의 Al_2O_3 도가니를 유도 coil 중앙부에 위치시키고, 두 개의 Optical pyrometer를 상부와 하부에 설치하여 온도를 제어하였다. 승온 시에는 상부에 장착된 Optical pyrometer를 이용하여 시료의 온도를 측정,

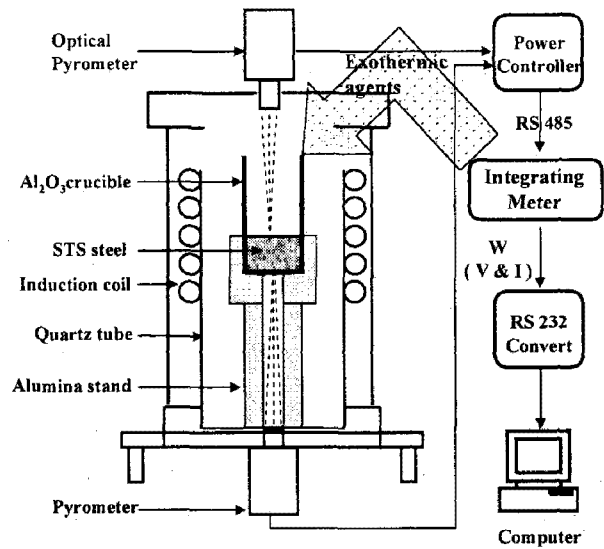


Fig. 2 Schematic drawing of experimental apparatus

제어하였고 목표 온도치에 도달하면 도가니 하부에 위치한 Optical pyrometer를 이용하여 측정 온도나 바닥의 온도를 기준으로 용강온도를 일정하게 유지하였다. 온도 유지 후 일정량의 발열 보온재를 열 기류에 의해 비산할 것을 방지하기 위해 일정한 크기로 비닐 포장하여 첨가하였고, 첨가 후 약 30분간 유지하였다. 발열 보온재 첨가 후의 온도 및 전력 공급량 변화는 전술한 바와 같이 발열 보온재의 흡열량, 발열량 및 보온열량 평가에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 발열 및 보온특성 평가

발열 보온재 투입 후 전력공급량 및 온도의 변화를 Fig. 3에 도시하였다. 그림에서 확인할 수 있는 바와 같이 시료를 투입한 이후부터 전력공급량의 변화가 나타나는데, 이와 같은 전력 공급량의 변화는 Joule's law(전기저항 $R(\Omega)$ 에 전류 $I(A)$ 를 t (초)동안 흘릴 때 공급된 전기 에너지(전력량)는 모두 열로 변환다.)에 의해 식(2)를 통하여 열량으로 환산할 수 있다.[4~5]

$$P = V \cdot I = I^2 \cdot R [W] \quad (V = I \cdot R) \quad (2)$$

$$H_f(\text{열량}) = I^2 \cdot R \cdot t [J]$$

발열 보온재 투입 직후에는 발열 보온재가 발열

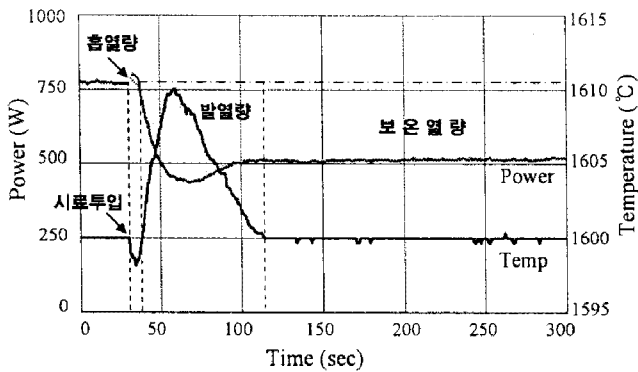


Fig. 3 Change of power and temperature depending on reaction time

반응을 일으키기 까지 일정수준의 잠복기가 나타난다. 이때 감소한 온도를 일정수준으로 회복하기 위해 전력 공급량이 소폭 증가 하게 되므로 이때의 전력 공급량의 변화를 흡열량으로 생각할 수 있다. 그 후 발열이 개시되면서 온도가 목표온도 이상으로 증가하게 되고 발열반응이 종료됨과 동시에 다시 초기의 온도를 유지하게 된다. 그 사이 전력공급량은 감소한 후 일정수준을 유지하게 되는데, 초기온도를 회복한 시점까지의 열량변화를 발열량으로 판단하였다. 또한 초기온도는 회복하였지만, 전력공급량은 초기에 비해 감소한 수준으로 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 이는 발열반응 후 생성된 산화물의 보온효과에 의해 초기에 비해 낮은 전력 공급량으로도 목표온도를 유지할 수 있기 때문인 것으로 사료되며, 이때의 열량을 보온열량으로 평가하였다. 본 실험에서 획득한 전력공급량 데이터는 전술한 바와 같이 식(2)를 이용하여 열량으로 환산하였고, 객관적인 평가가 가능하도록 흡열량, 발열량 및 보온열량은 발열 보온재 1g 을 기준으로 보온열량의 경우 유지되는 시간에 따라 절대적인 값의 차이를 보일 수 있으므로, 1분을 기준으로 환산하여 평가하였다.

3.2 용강온도에 따른 발열보온재의 특성

발열 보온재의 특성에 영향을 미칠 수 있는 요소는 발열 보온재의 특성과 직결되는 원료배합조건과 발열 보온재 사용시 실제 공정에서 다양하게 변화하는 용강의 온도일 것으로 예상 할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 용강 온도 변화에 따

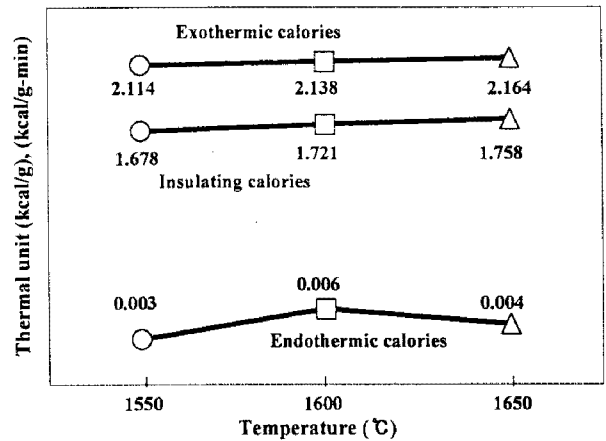


Fig. 4 Change of the thermal properties depending on the temperature

른 발열 보온재의 특성을 평가하기 위해서 Sample C 를 대상으로 용강온도는 실제 주조 온도와 유사한 1550, 1600, 1650°C에서 발열보온재의 특성평가 실험을 진행하였고, 그 결과를 Fig. 4 에 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있듯이 용강의 온도가 증가할수록 흡열, 발열 및 보온열량은 어느 정도 차이를 보이는 하지만, 그 차이가 굉장히 미비하게 나타난다. 이는 발열 보온재를 사용하는 주위 환경 보다는 발열 보온재의 원료 배합조건이 더욱 중요한 요소임을 알 수 있다. 따라서 발열 보온재의 특성은 온도변화에 큰 영향을 받지 않는 것으로 판단된다.

3.3 발열 보온재 종류에 따른 평가

발열 보온재의 정량적 특성평가 시스템을 구축하기 위해서 발열 보온재의 종류 즉, 원료 배합조건에 따른 발열량 및 보온열량을 조사하였다. 실험은 통상적인 제강작업의 주조온도와 가장 유사한 1600°C에서 진행하였고, 그 결과를 Fig. 5 에 나타내었다. 제조사 별로 발열량과 보온열량은 큰 차이를 보였고, 대체적으로 Sample C 의 경우가 발열량과 보온열량이 다른 시료에 비해 상대적으로 높게 조사되었다. 이는 흡열, 발열 및 보온특성은 원료 배합조건에 따라 큰 차이를 나타내는 것으로 판단된다. 식(1)과 같은 발열을 일으키기 위해서는 화학 양론적으로 산화제인 Fe_2O_3 , 160g 과 약 54g 의 발열제 즉, 금속알루미늄이 필요하게 된다. 이와 같은 방법으로 제조사 별 화학성분 분석결

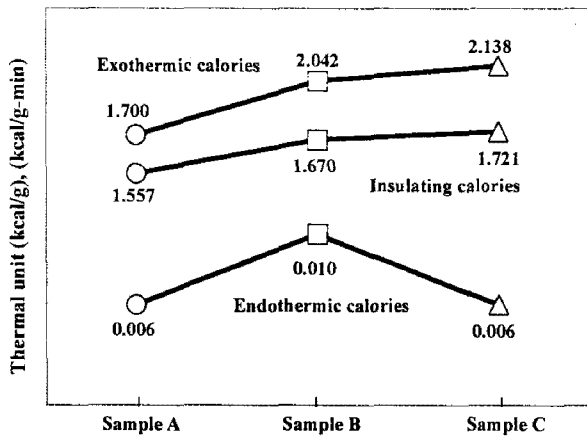


Fig. 5 Change of the thermal properties for various exothermic agents

Table 2 Comparison of the chemical equivalent ratio of iron oxide and aluminum for the samples

	Fe ₂ O ₃ : Al
Sample A	1 : 6.00
Sample B	1 : 0.56
Sample C	1 : 2.90

과를 토대로 Table 2 에 산화제(Fe₂O₃)와 발열제(Al)의 화학 양론비를 나타내었다. Sample A 의 경우는 산화제에 비해 금속 알루미늄의 함량이 매우 높은 것으로 나타났으며, Sample B 의 경우는 산화제의 양이 발열제에 비해 더 많은 것으로 확인되었고 Sample C 는 약 산화제와 발열제의 비가 약 1 : 3 정도로 나타났다. 따라서 Fig. 5 에 도시한 바와 같이 Sample A 의 경우가 상대적으로 발열량이 낮게 조사된 이유는 발열을 일으킬 수 있는 산화제의 양이 적어 충분한 발열이 이루어 지지 않은 것에 기인한 것으로 사료된다. 또한 상대적으로 다른 시료에 비해 흡열량이 높게 나타난 Sample B 의 경우는 산화제의 비율이 발열제 보다 높기 때문인 것으로 판단된다. 하지만, 본 실험만을 통하여 산화제와 발열제의 혼합비에 따른 발열량의 정량적인 평가는 다소 무리가 있는 것으로 판단되며, 다양한 산화제와 발열제의 혼합비에 따른 추가 보충실험이 필요할 것으로 사료된다. 한편, 발열 보온재의 보온특성은 발열반응에 의해 생성되는 산화물과 원료배합 시 보온특성 개량을 위해 첨가하는 물질들이 결합하여 다공성 복합산화물을 형성하여 단열효과를 나타내는 것으로 알

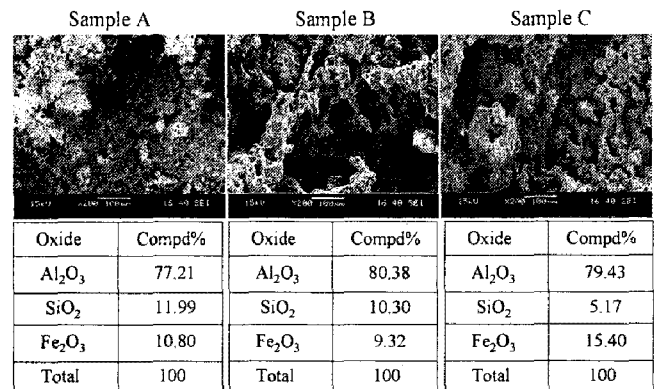


Fig. 6 SEM image and chemical composition of oxides

려져 있다. 이러한 복합 산화물은 형상 및 조성에 따라 보온특성이 변화하게 된다. 따라서 발열 반응 후 생성된 산화물을 SEM&EDX 분석을 통하여 산화물의 형상과 구성성분을 조사하였고, 그 결과를 Fig. 6 에 도시하였다. 그림에서 확인할 수 있듯이 생성된 산화물은 대부분 Al₂O₃ 가 주성분이고, SiO₂ 와 Fe₂O₃ 가 일부 함유되어 있는 것으로 나타났다. SiO₂ 는 발열 보온재의 주 원료인 알루미늄 드로스(dross)내에 일부 함유된 것과 보온특성 개량을 위해 첨가하는 탄화 왕겨 등이 연소하여 애쉬(ash) 즉, SiO₂ 로 된 것으로 예상되며 Fe₂O₃ 는 대기 분위기에서 실험을 진행함에 따라 용강으로부터 생성된 산화 스케일이 산화물 층으로 일부 혼입된 것으로 판단된다. 또한 생성된 산화물에서 어느 정도의 기공층을 관찰할 수 있으며, 앞선 Fig. 5 에 도시한 바와 같이 Sample A 에 비해 B, C 의 경우가 다소 높게 보온열량이 나타난 것은 산화물에 기공층이 상대적으로 많이 존재하기 때문인 것으로 사료된다.

이러한 발열 보온재의 특성평가 시스템을 통하여 제조 방법에 따른 객관적인 정량적 평가가 가능하므로 조업조건에 맞는 발열 보온재의 원료 배합조건을 설계할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

발열 보온재의 정량적 평가 시스템을 구축하기 위한 다양한 방법을 검토하였으며, 주요 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 발열 보온재를 용강 표면에 첨가할 경우 전력 공급량의 변화를 측정하여 발열 보온재의 정

량적 평가시스템 구축이 가능함을 실험적으로 확인하였다.

(2) 용강온도 및 발열 보온재의 원료 배합 조건에 따라 특성평가를 실시한 결과 온도는 발열보온재의 특성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 조사되었고, 배합조건에 따라 흡열, 발열 및 보온열량이 차이가 나타남을 객관적이고 정량적으로 평가할 수 있었다.

(3) 발열 보온재의 특성평가 시스템을 통하여 발열량 및 보온열량을 조절하여 다양한 조건의 발열 보온재 제조가 가능할 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 산업 자원부 지원하의 친환경 고정 잉곳 제조 및 Near Net Shape 성형 기술 개발 과제의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] 李鍾南, 1982, 鑄造工學, 普成文化社, pp96~100
- [2] Robert Orru, Babara Simoncini, Pier Fortunato Viridis, Giacomo Cao, 1998, Mechanism of structure formation in self-propagating thermite reaction : the case of alumina as diluent, Chem Comm Eng, Vol. 163, pp23~35
- [3] J.Me, R.D. Haldearn and P. Xiao, 1999, Mechanisms of the aluminum-iron oxide thermite reaction, Scripta Materialia, Vol. 41, No.5, pp541~548
- [4] 物理學敎研究室, 1993, 大學物理 下卷, 仁荷大學校 出版部, pp549~550
- [5] RoberJ.Silbey, RobertA.Alberty and Mounji G.Bawendi, 2005, Physical Cemistry 4th Edition, John Wiley & Sons, Inc, p31~34