

화순산 경질점토를 이용한 고온용 내화 단열벽돌의 제조에 관한 연구(I)

박금철·장영재

한양대학교 대학원 무기재료공학과

(1990년 9월 24일 접수)

Study on Manufacturing of High Temperature Insulating Fire Brick from Hwasun Flint Clay (I)

Keum Churl Park and Young Jae Chang

Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang Univ.

(Received September 24, 1990)

요 약

화순산 경질점토 미분말에 고체상의 나프타렌을 혼합하여 다공질 소결체를 얻었으며 나프타렌의 혼합량이 증가함에 따라 겔보기 기공율은 커지고, 부피 비중, 열전도율, 강도, 열팽창율은 감소되었다.

소결체 내의 기공은 타원형이었으며 기공의 median 경과 투과율은 나프타렌 혼합량이 많아짐에 따라 커졌다.

ABSTRACT

This study deals with the porous sintered body which is obtained by blending solid naphthalene with fine particles of Hwasun flint clay. Apparent porosity is increased, and bulk density, thermal conductivity, strength and thermal expansion are decreased according to the addition of naphthalene.

Pore shape of sintered body showed elliptical form and median size and capillary percentage are increased by adding more naphthalene.

1. 서 론

각종 요로의 방열손실이나 축열손실을 감소시키고 요로의 온도균일화, 언집시공된 벽돌의 온도구배감소 등의 효과¹⁾가 있는 내화단열벽돌은 열 전도율과 비열이 작은 공기의^{2,3)} 부피 점유율이 큰 다공질 재료이다.

내화단열벽돌의 다공질 조직화 방법¹⁻³⁾으로는 가연성 물질혼합소성법^{4,5)}, 슬립중의 기포고정법⁶⁻⁷⁾, 다공성골재 결합법^{8,9)}, 휘발성물질 혼합가열법¹⁰⁾ 등 많은 방법이 알려져 있다. 이중 휘발성 물질 사용법에서는 나프타렌이 주로 이용되는데 나프타렌은 응축시켜 회수할 수 있고¹⁰⁾ 내

화성 골재를 불순물로 오염시키지도 않을 것 같다. 본 연구는 내화도가 높은 화순산 경질점토 미분쇄물을 내화성 골재로 하고 고체나프타렌을 기공형성제로 사용하여 고온에서 사용할 수 있는 단열벽돌의 제조에 관하여 검토한 것이다.

2. 실험방법

2.1 시 료

2.1.1. 경질점토분말

내화성 골재로 사용한 경질점토분말은 전남 화순지역의

Table 1. Chemical Composition, Refractoriness and Plasticity of Hwasun Flint Clay.

Chemical composition(%)									Refractoriness (S · K)	plasticity pfefferkon(%)
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Ig loss		
47.83	36.30	1.77	0.06	0.07	0.03	1.25	1.38	11.22	34	33.5

천운산 층내에 널리 부존되고 소량의 함철광물을 함유한 황갈색 광석을 분쇄 분급한 것¹¹⁾이다.

그 화학조성과 내화도 및 가소성 치는 Table 1과 같으며 XRD 분석결과는 Fig.1과 같이 kaolinite가 주광물이

고 sericite, muscovite, pyrophyllite, andalusite 등이 부수광물로 되어 있으며, 입도분포는 Fig.2와 같이 입경 범위가 0.6-35 μ m 이며 median 경은 3.7 μ m 이다. 또한 이의 TG-DTA 곡선과 SEM 사진은 Fig.3-4와 같다.

2.1.2. 나프타렌 및 톱밥

기공형성제인 나프타렌은 화학조성이 C₁₀H₈, 분자량 128.17, 용점 79.5 $^{\circ}$ C인 것으로 Junsei 제 1급 시약으로 이를 25mesh 이하로 분쇄하여 사용하였으며 그 입도분포는 Fig.2와 같이 입경범위는 200-30 μ m 이고 median 경은 100 μ m 이다. 또한 비교를 위해 기공형성제로 사용한 톱밥은 100 \pm 5 $^{\circ}$ C로 건조한 다음 25mesh 이하로 분쇄하였다.

2.2. 시편제작

기공형성제인 나프타렌분말은 점성이 있으므로 이를 경질점토에 각각 30, 40, 50, 60 w%씩 가하고 막자사발에서 전식 혼합한 다음 200kg/cm²의 압력으로 2.5cm Φ disc.와 10 \times 8cm 각 판상으로 성형한 후 80 $^{\circ}$ C로 유지된 건조기에서 나프타렌이 전부 기화할 때까지 가열한 후 소성하였다. 또한 기공형성제로 톱밥을 사용한 시편도 나프타렌과 같은 무게비로 가하고 같은 압력으로 성형하였다. 소성은 전기저항가마에서 5 $^{\circ}$ C/min.의 승온속도로 1300 $^{\circ}$ C

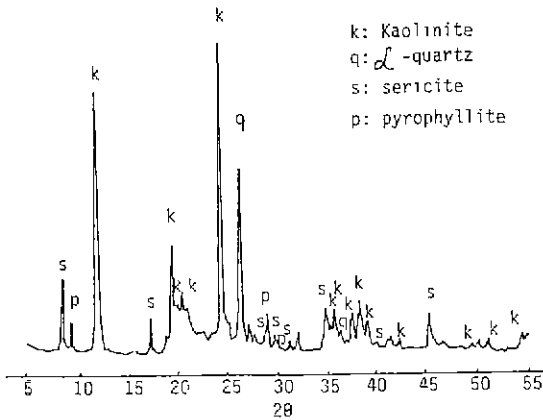


Fig.1. X-ray diffraction patterns of Hwasun flint clay (powder).

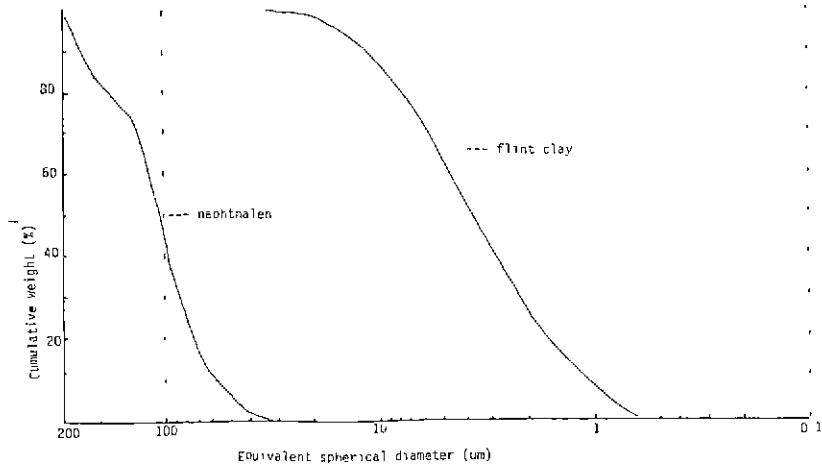


Fig.2. Particle size distribution curves of the Hwasun flint clay & naphthalene.

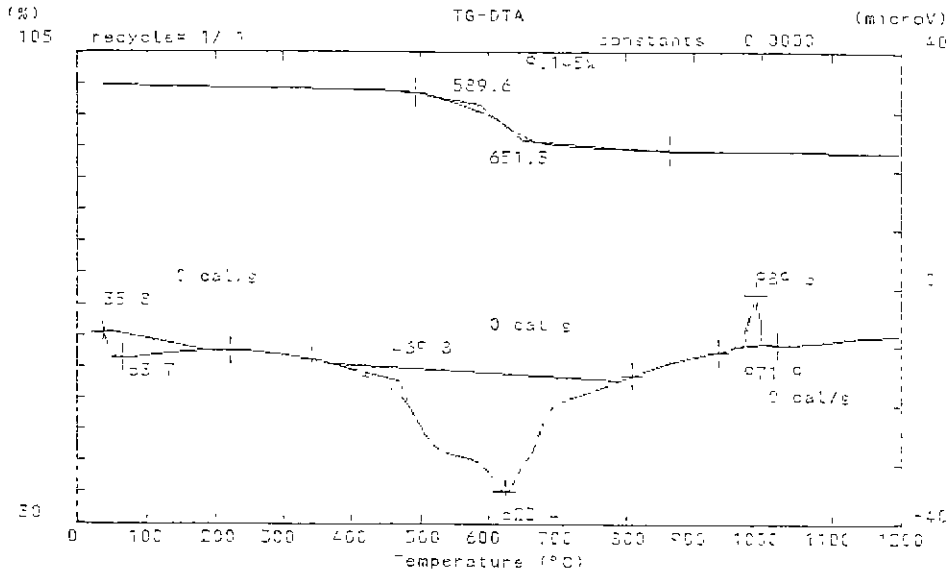


Fig.3. DT-TGA curves of Hwasun flint clay.

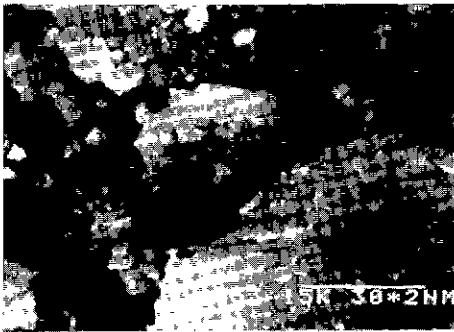


Fig.4. SEM of Hwasun flint clay.

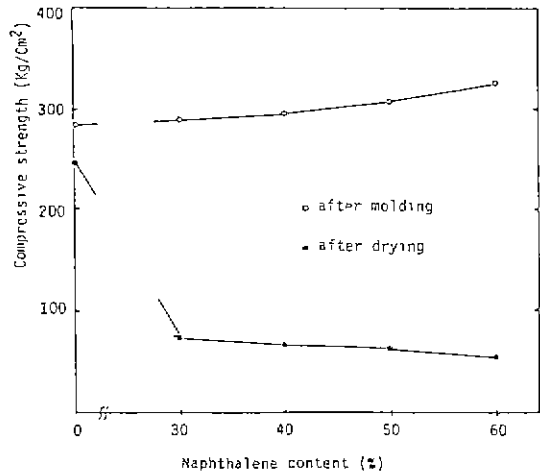


Fig.5. Changes of compressive strength of molding & after drying specimens according to naphthalene addition.

까지 가열한 후 2시간 유지시켰다

2.3. 물성특징

시료인 경질점토 분말의 가소성 측정은 pfefferkon 방법으로 하였으며 소성시편의 부피비중과 기공율은 KSL3114, 압축강도는 KSL3305, 내화도는 KSL3113, 재가열 수축율은 KSL3303에 준해서 측정하였다 또한 열 전도율은 KSL3306에 의하여 ECO., Co.제의 model HC60으로, 열 팽창계수는 Rigaku 제 Dilatometer 로, 기공구조분석과 통기율은 Micromeritic 제 pore size 9310으로 측정하고 기공의 형태관찰은 Jeol Co.제 SEM으로 하였다.

그리고 XRD 분석은 Rigaku 제 X-선 회절장치로, 열

분석은 Shimatzu 제 TG-DTA 로, 화학분석은 Rigaku 제 XRF 로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경질점토의 작업성

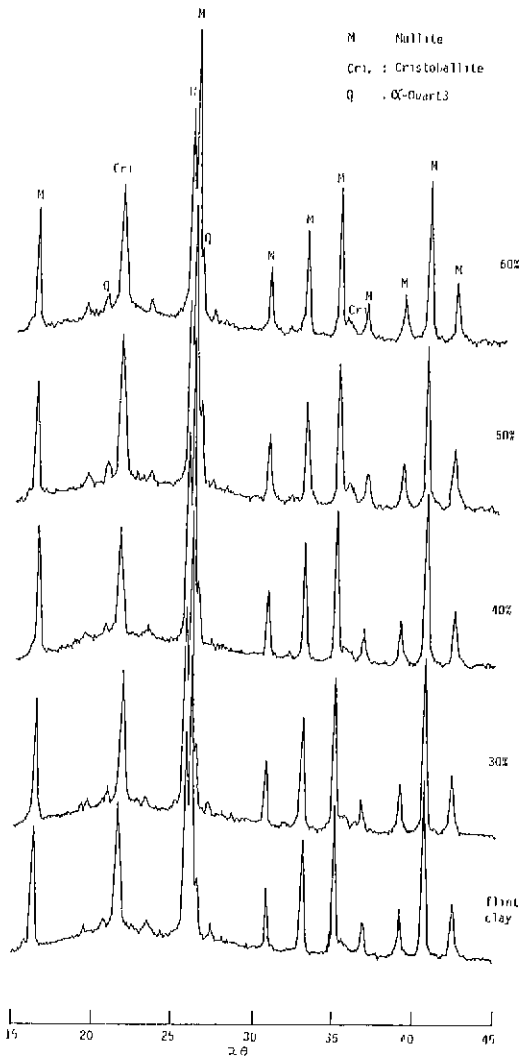


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of specimens fired at 1,300°C according to naphthalene addition

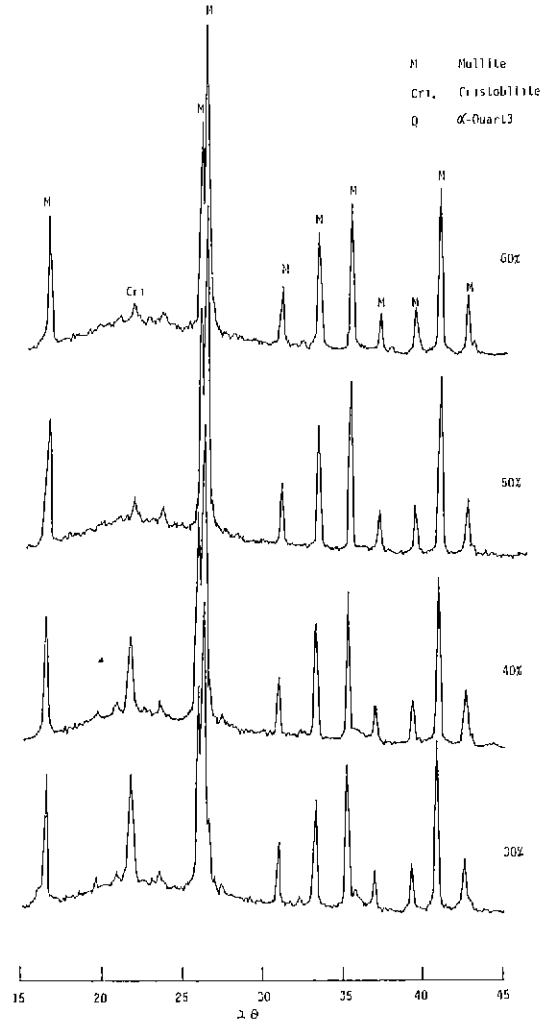


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of specimens fired at 1300°C according to saw dust addition.

대기중 실온에서 보관된 경질점토 단미와 이에 나프타렌을 가한 것의 건식 가압성형 시편과 80°C에서 가한 타프타렌을 기화한 시편의 압축강도는 Fig.5와 같다. 여기서 보면 나프타렌의 혼합량 증가에 따라 나프타렌 혼합시편의 강도는 증가하고, 나프타렌 기화후의 시편강도는 감소하고 있으나 강도의 감소율은 증가율에 비해 낮다.

따라서 나프타렌은 점력이 있어서 시료점토의 결합제 역할을 하고, 이것이 휘발된 후에는 점토입자 간의 결합력만이 작용하는데 압축강도 값이 56-76kg/cm²로 비교

적 크게 나타난 것은 Fig.4의 SEM 사진과 같이 점토입자가 미분쇄로 비표면적이 커져서 절단된 결합수의 증가 등 활성이 커져서 응집되기 쉽기 때문이라고 보아진다.

3.2. 소성 시편의 특성

1300°C에서 2시간 소성한 시편의 특성은 다음과 같다.

3.2.1. 화학적 광물학적 조성

소성 시편의 X-선 회절도는 Fig.6, 7과 같고 화학조성은 Table 2와 같다. 소성 시편의 구성 결정상은 기공형성제로 나프타렌이나 톱밥을 가했을 경우 다같이 mullite,

Table 2. Chemical Composition and Properties of Specimens Fired at 1300°C for 2hr.

Specimen	Clay only	Naphthalene (wt%)				Saw dust (wt%)				
		30	40	50	60	30	40	50	60	
Property										
Chemical Composition (%)	SiO ₂	53.88	53.89	53.54	53.91	53.89	53.83	53.83	53.83	53.60
	Al ₂ O ₃	40.89	40.82	40.89	40.87	40.89	40.66	40.72	40.53	40.41
	Fe ₂ O ₃	1.99	2.03	2.04	2.00	1.98	2.05	1.95	2.08	2.14
	CaO	0.06	0.06	0.07	0.06	0.06	0.14	0.17	0.20	0.30
	MgO	0.07	0.05	0.06	0.06	0.06	0.10	0.10	0.11	0.12
	Na ₂ O	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.07	0.05	0.04	0.09
	K ₂ O	1.41	1.42	1.40	1.40	1.41	1.47	1.51	1.54	1.65
	TiO ₂	1.56	1.56	1.57	1.56	1.56	1.57	1.56	1.55	1.56
Refractoriness (S·K)	34	34	34	34	34	34	34	34	34	
Capillary (%)	2.57	14.0	15.41	47.96	58.36					
Reheat Change (%)	1400°C	0	0.2	0.21	0.21	0.41				
	1500°C	0.7	0.2	0.43	0.43	0.43				
	1600°C	0.49	2.8	4.87	5.74	9.1				

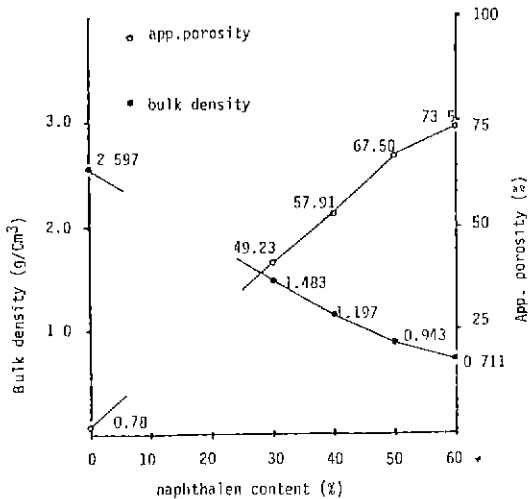


Fig. 8. Changes of bulk density & app. porosity of specimens fired at 1300°C according to Naphthalene addition.

cristobalite, quartz로 나타나고 있으나, 톱밥을 가한 경우 cristobalite의 peak 높이가 톱밥 혼합량이 많아짐에 따라 감소되고 있다.

또한 소성 시편의 화학조성을 보면 나프타렌 혼합물은 조성변화가 일어나지 않은 반면 톱밥이 가해진 것은 CaO,

MgO, Na₂O, K₂O의 함량이 증가하고 있으며 이는 톱밥에서의 회분에 기인된 것으로 보인다. 따라서 톱밥 혼합물의 X-선 회절도에서 cristobalite의 peak 높이가 감소된 것은 주로 알카리성 화합물에 의해 silica가 액상을 형성한 까닭이라 보인다. 이로 인한 내화도 변화는 없고, 내화도는 다 같이 SK34이다.

3.2.2. 기공율 및 부피비중

나프타렌의 혼합량에 따른 시편의 겉보기 기공율과 부피 비중 관계는 Fig.8과 같으며 점토 단미의 겉보기 기공율과 부피비중은 각각 0.78%, 2.60인데, 나프타렌이 60% 가해진 것은 겉보기 기공율과 부피비중이 각각 73.5%, 0.7로 증감되고 있다. 그리고 나프타렌의 혼합량이 증가함에 따른 겉보기 기공율이 증가하는 경향과 부피 비중이 감소하는 경향은 거의 같으며 나프타렌의 혼합량이 50% 이상일 때는 겉보기 기공율의 증가와 부피 비중의 감소가 둔화되는 경향을 나타내고 있다.

3.2.3. 기공경 및 통기율

나프타렌의 혼합량에 따른 시편의 기공분포는 Fig.9와 같이 시편의 조직은 직경 112µm 이하의 미세기공으로 된 다공조직이고, 나프타렌의 혼합량이 많아짐에 따라서 그 median 경이 커지고 있다. 또한 통기율은 Table 2와 같이 나프타렌의 혼합량이 증가함에 따라 커지고 있으나, 통기율 증가량은 나프타렌 혼합량이 50% 이상이 되면 급격

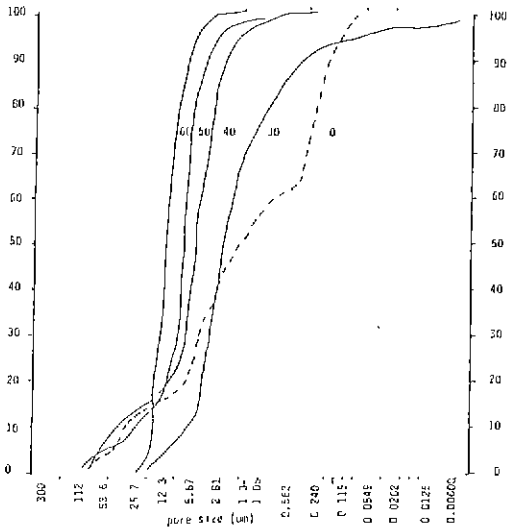
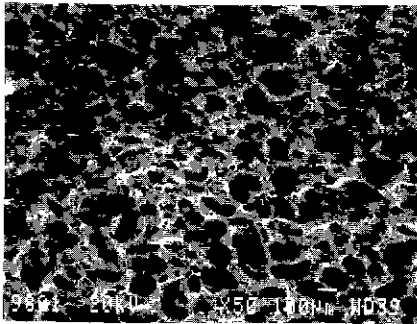
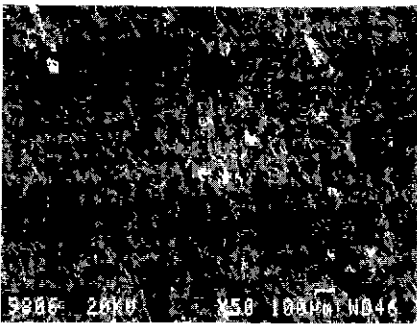


Fig. 9. Cumulative pore volume per gram vs pore diameter according to naphthalene addition.



(a)



(b)

Fig. 10 SEM of 50 wt% addition specimens fired at 1,300°C.

(a) Naphthalene, (b) Saw dust

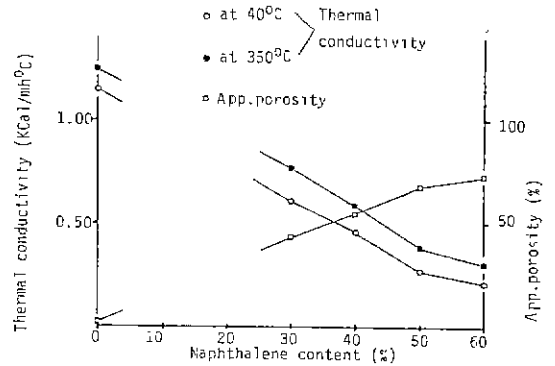


Fig. 11 Changes of bulk density vs thermal conductivity of specimens fired at 1,300°C according to naphthalene addition.

히 증가하고 있다.

그리고 기공의 형태는 Fig. 10의 SEM 사진에서 대체로 타원형에 가까운 것으로 관찰되어지며 또 기공형성제로 톱밥을 사용한 것은 섬유상의 모양을 하고 있다.

3.2.4. 열전도율

시편의 나프타렌의 혼합량과 상온 및 350°C에서 측정한 열전도율 값의 관계는 Fig. 11과 같다.

열전도율 값은 나프타렌의 혼합량이 증가함에 따라서 감소되고 있으며 그 감소율은 나프타렌 혼합량 30~50% 영역보다 50~60% 영역에서 낮아지고 있는데 이는 나프타렌 함량과 겉보기 기공율 관계와 잘 대응하고 있다.

즉 열전도율의 낮은 감소율이 기공율의 증가율이 낮은 영역에서 나타나고 있으므로 시편들의 열전도율은 주로 기공율에 의해 지배되는 것으로 보인다. 또한 실온에서 350°C에서 열전도율 값이 크게 나타난 것은 공기의 열전도율이 온도가 높아짐에 따라 커지기 때문이다.

3.2.5. 압축강도와 썪임강도

시편의 나프타렌 혼합량과 압축강도, 썪임강도 관계는 Fig. 12와 같이 나프타렌 혼합량이 증가됨에 따라 강도는 감소되고 있다. 그리고 썪임강도의 감소율은 나프타렌 혼합량 30~50% 영역이 크고 50~60% 영역이 작게 나타나고 있으나 압축강도의 감소율은 그 반대로 나타나고 있어서 썪임강도의 감소율은 겉보기 기공율의 증가율 변화와 잘 부합되고 있으나 압축강도의 감소율은 기공율의 변화와 반대현상을 나타내고 있다. 따라서 썪임강도가 시편의 조직에 보다 민감하다고 보인다.

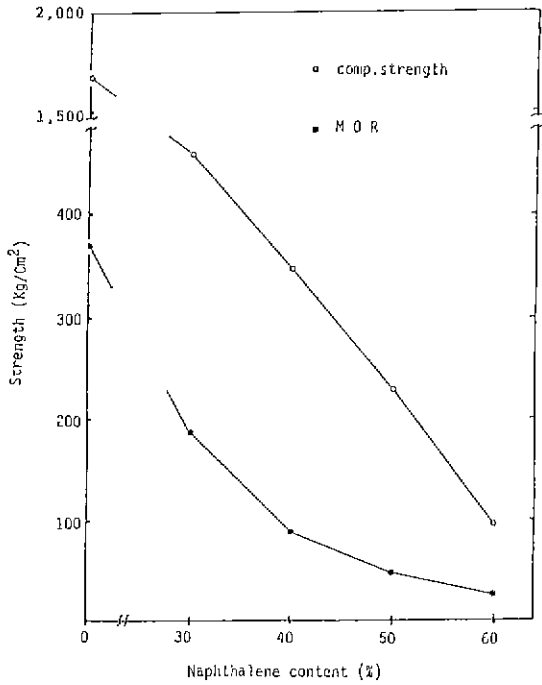


Fig. 12. Changes of compressive strength & modulus of rupture of specimens fired at 1300°C according to naphthalene addition.

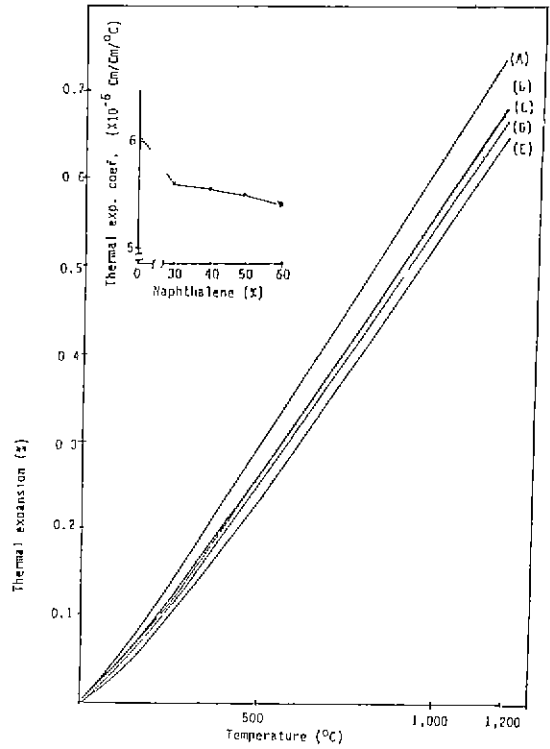


Fig. 13. Thermal expansion and coefficient of specimens according to naphthalene addition
A No Add, B : 30%, C 40%, D : 50%, E 60%

3.2.6. 재가열 수축 및 열 팽창성

1400, 1500, 1600°C에서 각각 2시간 유지시킨 조건에서 측정된 재가열 수축율은 Table 2와 같으며 1400, 1500°C에서는 0.21-0.43%의 재가열 수축율을 나타내고 있으며, 1500°C에서는 점토단미는 bloating 현상을 나타내고 있으나 나프타렌을 첨가한 시편에서는 이런 현상이 나타나지 않고 있다. 1600°C에서는 나프타렌 혼합량의 증가에 따라 재가열 수축율도 2.87-9.1%로 커지고 있다.

1200°C까지 측정된 시편의 열팽창율과 이로부터 계산한 열팽창계수는 Fig. 13과 같으며 열팽창성은 나프타렌의 혼합량이 많아질수록 즉 기공율이 커질수록 작게 나타나고 있으며 이는 내화성 골재의 팽창이 기공내에 머물러 까닭이라 해석된다

4. 결 론

회순산 경질점토의 미분쇄분말에 고체상의 나프타렌을 혼합성형하여 80°C에서 나프타렌을 기화시킨 다음 1300°C

에서 2시간 소성한 다공질 소결체에 관한 연구로 얻어진 결과는 다음과 같다.

1) 미분쇄된 회순산 경질점토는 수분의 첨가 없이 60 wt%까지 나프타렌을 혼합하여 200kg/cm²로 가압성형하고, 80°C에서 나프타렌을 휘발시킨 후에도 56kg/cm² 이상의 압축강도를 나타내었다.

2) 나프타렌의 혼합량이 증가하면 소결체의 겉보기 기공율, 통기율은 증가하고 부피비중, 열전도율, 강도, 열팽창율은 감소하였다.

3) 나프타렌을 혼합한 소결체 내의 기공은 타원형이었으며 기공의 median 경은 나프타렌의 혼합량이 많아질수록 커졌다.

REFERENCES

1. 杉山幸男, 斷熱工學, p.162-178 眞書店 (1978).

2. 藤井欽二郎, "斷熱耐火物の製造" 日本窯協誌, **9**(9) p. 8, (1958).
3. F.H. Norton, Refractories Fourth Edition, 32-35 McGrawhill (1970).
4. 오기동, "고온단열 연화에 대한 연구," 한양대학논문집 p.35-69 (1962).
5. V.D. Tsigler, "High-Alumina Insulation from Kyanite-Silimanite Concentrate," Refractories, **13** (7, 8), (1968).
6. Yu.G. Duderov, "Porous Materials Based on Corundum and Alumino Phosphate Bond," Refractoris, **13** (5), (1972).
7. 特許公報 昭 57-8788, "セラミックス多孔體の製造方法"
8. 特許公報 昭 41-10338, "斷熱耐火煉瓦"
9. A. Matsumoto, "特殊斷熱骨材について," 昭和電工(株)(1985).
10. Martin Heumuller, "Manufacturing and Properties of Insulating Fire Bricks Made Porous by Using Solid Naphthalene," UNITECR '89 American Ceramic Society (1989).
11. 박금철 "화순산 경질점토의 정제에 대한 연구," 요업학회지, **27** (6), (1990).