

## 밀스케일과 赤粘土를 原料로한 蓄熱材에서 原料成分과 燒成條件에따른 特性 變化

\*金鼎奭 · 金 鴻\*

湖西大學校 新素材 機械工學部, \*湖西大學校 安全工學部

### Property Change of Heat-reservoir Refractory Brick With Varying Compositions and Sintering Conditions Utilizing Mill-scale and Red-firing Clay As Raw Materials

\*Jeong Seog Kim and Hong Kim\*

Department of Materials and Mechanical Engineering

\*Department of Safety Engineering, Hoseo University

**요 약:** 적점토와 밀스케일, 물유리를 원료로한 축열용 난방재를 개발하기 위해 제반 기초적 실험을 수행하였다. 원료배합 및 소성 조건에 따른 축열제 시료의 소성특성, 열용량, 항절력, 미세조직 등을 분석하였다. 소성체의 수축은 적점토의 비율이 높을수록 증가하였다. 300°C까지는 건조수축이, 300~700°C 영역에서는 산화철의 상변화에 의한 완만한 팽창, 1200°C 이상에서는 급격한 팽창을 나타내었다. 항절력은 밀스케일 : 적점토 비가 1:1에서 3:1로 변함에 따라 5.6 MPa에서 2.35 MPa로 감소하였다. 열용량은 밀스케일 : 적점토의 비율이 1:1~1:3인 경우 1.25~1.35 J/g°C의 값을 나타내었다. 시험편과 공기와의 접촉을 제한함으로써, 시료 내 밀스케일 성분이 소성과정에서 용융하여 시편 표면으로 용출되는 현상을 억제시킬 수 있었고, 이에 따라 균일한 표면의 시료를 제작할 수 있다. 밀스케일의 첨가는 소성체를 다공질화시켜, 축열제의 축열 후 냉각속도를 낮추는데 기여할 것으로 판단된다.

**주제어:** 축열제, 밀스케일, 적점토, 소성특성, 열용량.

**ABSTRACT:** Firing characteristics, transverse rupture strength, and heat capacity were studied of the heat-reservoir refractory materials made of red-firing clay, mill scale, and water glass. The firing shrinkage increased with increase of the clay proportion in samples. The volume of fired bodies showed shrinkage by drying upto 300°C, steady expansion in the 300~700°C range due to phase transition of iron oxides, and drastic expansion above 1200°C. Flexural strength decreased from 5.6 Mpa to 2.35 Mpa with the decrease of the ratio of clay to mill scale from 1:1 to 1:3. Heat capacities changed from 1.1 Joul/g°C to 1.35 Joul/g°C with the ratio of millscale to clay ratio from 1:1 to 1:3. Mill scale in the specimen appears to exist as liquid phase during firing. Firing the specimens in air leads to the eruption of the molten mill scale to the sample surfaces. Contrarily, firing samples in a refractory sagger with a cover suppressed the eruption of the molten mill scale to the surfaces. The addition of mill scale gave rise to porous sintered bodies which would delay cooling rates of heat-reservoir brick.

**Key words:** Heat-reservoir refractory, mill scale, red-firing clay, firing characteristics, heat capacity.

### 1. 서 론

그동안 국내에서 사용되어왔던 축열 난방재는 캐나다, 영국 등에서 수입되어 왔으며, 근래 일부 국내 업체에서 이를

개발하여 양산중에 있다. 심아전력용 축열난방기는 14시간 정도 방열될 수 있도록 설계되어야하고, 방열 후에도 적정 온도(80°C이상)를 유지해야한다. 국내 축열난방기의 제조와 관련된 취약기술은 축열블록 제조기술과 열전달 시스템 설계에 있다. 축열 난방재를 적용한 난방시스템에 있어서 축열블록의 성능이 난방성능을 지배하는 주요한 구성요소

\* 1998년 10월 12일 접수, 1999년 2월 6일 수리

\* E-mail: kimjungs@dogsuri.hoseo.ac.kr

인 것으로 알려졌어 이에 관한 연구를 수행하였다.

축열식 난방기는 실내온도 편차를 축소하기 위한 난방보조 축열재로 활용하여 왔으며, 기타 주택과 공공기관 등의 대형시설의 난방용으로 활용할 수 있다. 또한 상시 난방 축열기보다 심야 전력을 이용함으로써 전력이용의 효율성을 기할 수 있다. 본 연구에서는 현재 수입되어 사용되고 있는 '혼합 metallic 블록'을 국산화할 수 있도록, 국내 여건에 맞게 제조공정 및 원료배합 등을 개발 하고자 하였다. 국내 생산되는 적점토(red-fing clay), 밀스케일(mill scale) 및 기타 물유리첨가제<sup>5)</sup>를 혼합하여, 소성조건에 따른 수축율, 비열, 항절력등을 측정하여 적정 소성온도와 원료배합조건을 확립하였다.

## 2. 실험방법

원료로는 국내에서 생산되는 정제되지 않은 적점토(red-firing clay)와 국내 A사의 열연 밀스케일(mill scale)을 사용하였다. 물유리는 소결조제로서 첨가하였다. 적점토는 블록의 성형시 가소성을 부여하는 역할을 한다. 밀스케일의 사용은 자원의 재활용이라는 측면에서 의미가 있으며, 축열블록의 난방성능에 미치는 효과를 분석하였다. Table 1은 원료를 구성하는 원소 및 관련 산화물의 열용량을 나타낸다. 축열재의 산화철 성분은 열연 밀스케일의 배합비로 결정된다. 그러나, 밀스케일의 함량이 증가할수록 성형성이 나빠기 때문에 가소성 성분인 적점토의 비율을 적절히 배합해야한다. Table 1에서 알루미늄 실리케이트계의 산화물이 비교적 높은 열용량을 갖고 있음을 알 수 있으며, 열연 밀스케일의 주성분인 Fe산화물의 열용량은 산화물의 형태에 따라 큰 변화를 나타내지 않는다

소결조제로 첨가한 물유리는 주성분이  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 로서 블록 성형체의 성형성 및 소결을 촉진시켜주는 효과를 나타낼 것으로 기대된다. 이 성분은 소성온도를 낮춰 줌으로써 블록의 생산단가를 낮추고 블록 성형시 성형성을 향상시키는 효과를 기대할 수 있다. 밀스케일과 적점토를 Table 2와 같이 여러 비율로 배합하여, 막자사발(agator)로 혼합하였다. 혼합원료는 폭 15 mm×길이40 mm×높이9 mm 크기의 사각 기둥형태로 전체 4ton하중으로 성형하였다. 성형체는 약 80°C에서 1일간 건조시킨 후 300°C~1300°C범위에서

Table 2. Proportions of the raw materials for the prepared samples

Sample number	Proportions of the mixture
A	mill scale : clay=1:3
B	mill scale : clay=1:1
C	mill scale : clay=1:1+5% water glass
D	mill scale : clay=1:1+10% water glass
E	mill scale : clay=2:1
F	mill scale : clay=2:1+5% water glass
G	mill scale : clay=3:1
K	mill scale : clay=3:1+10% water glass
H	mill scale : clay=3:1+5% water glass
I	clay
J	mill scale : clay=2.5:1

2시간씩 소성하였다. 소성은 대부분 공기중에서 수행하였으나 일부 시료의 경우 시료들을 밀폐된 내화갑(sagger) 내에서 소성하였다. 소성 후 체적수축률, 항절력(flexural strength)을 조사하였다. 체적수축율은 소성전 후의 체적수축  $\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{V - V_0}{V_0}$ 으로 나타내었다.  $V_0$ 는 시료를 상온에서 성형한 후의 소성체의 체적을,  $V$ 는 각 해당온도에서 소성한 후의 소성체의 체적을 뜻한다. 항절력은 4점굽힘시험(4-point bending test)으로 측정하였고, 재료의 열용량은 시료를 분쇄한 후 열시차분석기를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 소성 수축률

Table 2에 나타낸 바와 같은 여러 조성의 시료들을 1300°C까지 소성하였을 때의 체적수축률을 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1과 2에서 0°C의 시료는 상온에서 성형한 후의 시료를 의미한다. Fig. 1과 2에서 B, C, E, F, H 시료는 두께가 달린 내화갑 내에서 소성하여 시료와 공기와의 접촉을 제한한 것이고, A-1, B-1, C-1, D-1, E-1, G-1, K-1은 대기중에서 소성한 것이다. Fig. 1과 2에서 300°C까지의 초기단계에서는 모든 시료에서 소성 후의 시료체적이 소성 전의 시료체적보다 감소하였다. 이 초기단계의 수축은 원료배합 과정에서 첨가된 수분, 물유리의 수분 및 결정수가 건조됨으로써 나타난다.<sup>6)</sup> 소성온도가 500°C~700°C로 증

Table 1. Heat capacity of the materials related to the heat storage brick at 400K

Substance	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe	Al
Heat capacity (Joul/g c)	0.71	0.75	0.73	0.92	0.91	0.74	0.49	0.95

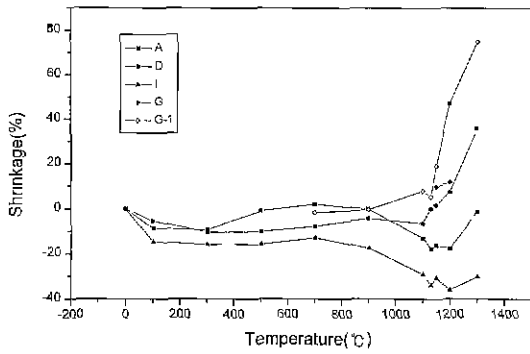


Fig. 1. Firing shrinkage of sintered bodies in air.

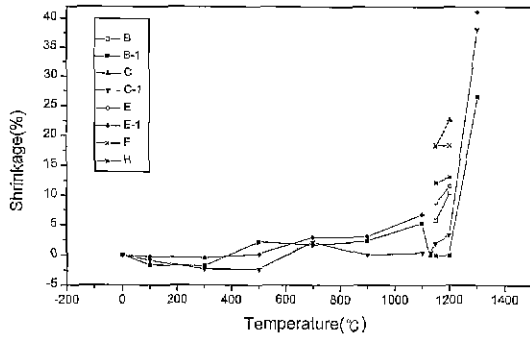
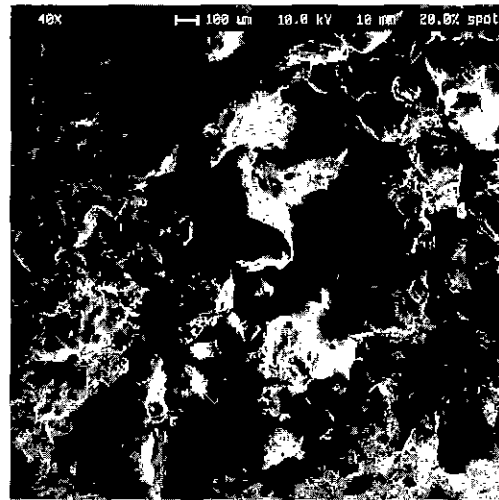


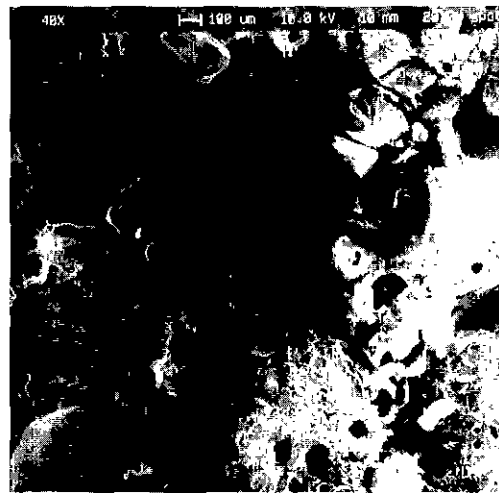
Fig. 2. Volume changes of sintered bodies in air (B-1, C-1, E-1) and a refractory sagger (B, C, E, F, H).

가하는 경우 대부분 시료들은 300°C에서 소성한 시료보다 오히려 소성 후 체적이 크게 나타났다. 이러한 소성 후의 체적증가, 즉, 시료의 팽창은 적점토 내에 함유된 SiO<sub>2</sub> 성분이나 밀스케일 등의 상변화에 기인하는 것으로 보인다. 그러나 적점토의 비가 큰 시료(K-1)에서는 500°C와 700°C에서 팽창 경향이 작은 것으로 미뤄보아, 이 체적팽창의 원인은 SiO<sub>2</sub>의 상변화보다는 산화철의 상변화에 기인하는 것으로 판단된다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등은 밀스케일의 주구성 산화물이며, 적점토 내의 불순물로 함유되어 있다. 온도증가에 따라 이들 산화물들의 상변화<sup>3)</sup>에 의해 방출되는 가스에 의해 시료가 팽창하는 것으로 판단된다. 또한 열연 밀스케일 내에 잔류하는 금속철 성분의 산화에 의해서도 체적 팽창이 야기되는 것으로 보인다.

도자기의 소성 과정에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분의 상분해에 의해 산소가 방출되는 것과 같이<sup>4)</sup> 이들 산화철들의 상변화에 따른 가스방출에 의해 시료가 팽창하는 것으로 판단된다. 적점토만 사용한 시료 I와 적점토의 비가 비교적 큰 시료들(밀스케일 : 적점토=1:3(A), 1:1(B, C, D))은 700°C이상부터 수축



(a)



(b)

Fig. 3. SEM micrographs of the fractured surfaces of E-1 sintered at (a) 1130°C (b) 1200°C.

이 증가하여 1150°C에서 가장 큰 수축을 나타낸다. 적점토의 양이 많을수록 체적수축율이 크게 나타났다. 시료의 성분비에 따라 소결수축현상이 상이한 것은 밀스케일 성분은 소결이 되지 않는 반면 적점토는 소결이 용이하기 때문이다. 반면, 밀스케일과 적점토의 비가 2:1인 시료(E, F)와 3:1인 시료(G, H, J)에서는 1150°C까지 대체로 일정 체적을 유지하거나, 소량팽창을 하고, 1200°C 이상에서 체적이 급격히 팽창한다. 1200°C 이상에서 소성한 시료는 다공질화된 형상을 갖는다.

동일조성의 시료(1:1 시료)에서 몰유리 첨가여부에 따른 체적수축률(Fig. 1, 2에서 B-1, C-1, D-1 시료)을 비교하면 1150°C까지는 몰유리 첨가량이 증가할수록 수축율도 증가하였다. 반면, 1150°C 이상에서는 소성분위기 및 몰유리 첨가량에 따라 영향을 받으나, 전체적으로 몰유리 첨가시료가 팽창이 큰 것으로 나타났다. 이것은 몰유리 증기압이 고온에서 급격히 증가한 것에 기인한 것으로 판단된다.

공기중에서 소성한 시료가 내화갑 내에서 소성한 시료들보다 소성팽창이 작았다. 이것은 Fig. 5에서 언급되는 것과 같이 공기중 소성 시료의 표면에 용출된 산화철 입자의 체적을 고려하지 않았기 때문인 것으로 보인다. Fig. 3(a), (b)는 시료 E(밀스케일 : 적점토=2:1)를 각각 1130°C와 1200°C에서 공기중에서 소성한 시료의 파단면을 보여주는 SEM 사진이다. 1130°C에서는 미세한 구형의 기공(pore)이 관찰되고,

1200°C에서는 이들 기공이 크게 성장함을 볼 수 있다. 1200°C에서의 기공 조대화는 Fig. 2에서 B-1시료가 1200°C에서 급격히 팽창하는 경향과 일치된다. 1100°C 전후에서 시료들의 수축율이 가장 큰 것은 이 온도에서는 기공 성장에 따른 시료 팽창보다 온도증가에 따른 소결수축양이 더 크기 때문인 것으로 보인다. Fig. 4(a), (b)는 밀스케일 : 적점토의 비가 3:1인 시료 G와 H(몰유리 5% 첨가)를 1200°C에서 소성한 시료의 파단면 조직사진이다. 몰유리 첨가시료의 기공이 더 큼을 볼 수 있다.

Fig. 5(a), (b)는 각각 공기중에서와 내화갑 내에서 1150°C에서 소성한 시료(좌측은 시료 B, 우측은 시료 J)의 표면형상을 보여준다. 공기중에서 소성한 시료(a)에는 용융산화철이 표면으로 용출되어 구형의 입자(granule)가 형성 되었음을 볼 수 있다. 이런 구형의 산화철 입자는 공기중에서 소성한 대부분 시료표면에 나타난다. 반면, Fig. 5(b)같이 내화갑에서 소성한 시료의 표면에는 이런 구형입자가 관찰되지 않는다. 또한 내화갑 내에서 소성시 시료의 표면은 검은 자주색인 반면 공기중 소성시료는 밝은 자주색으로 나타났다. 시료표면에 나타나는 용출 산화철의 용출 원인은 밝히지 못하였다.

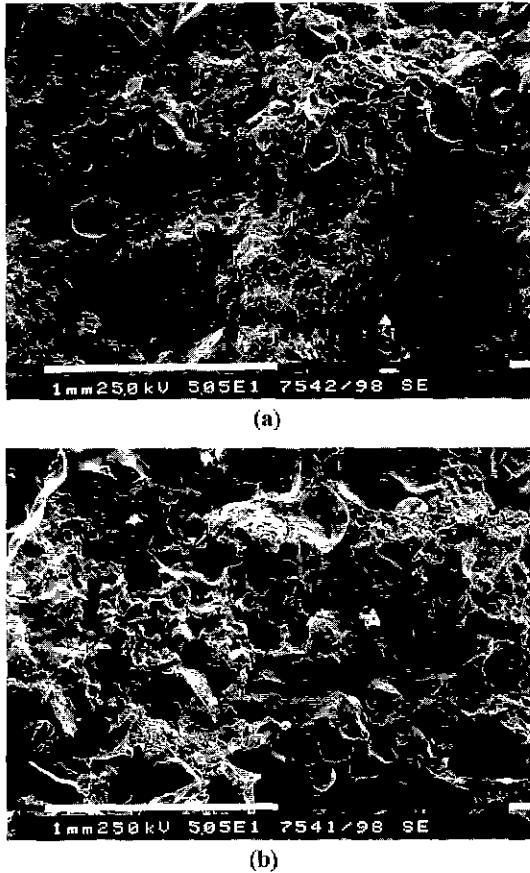


Fig. 4. SEM micrographs of the fractured surfaces of samples sintered at 1200°C (a) G-1: 0 wt% water glass (b) H-1: 5wt% water glass.

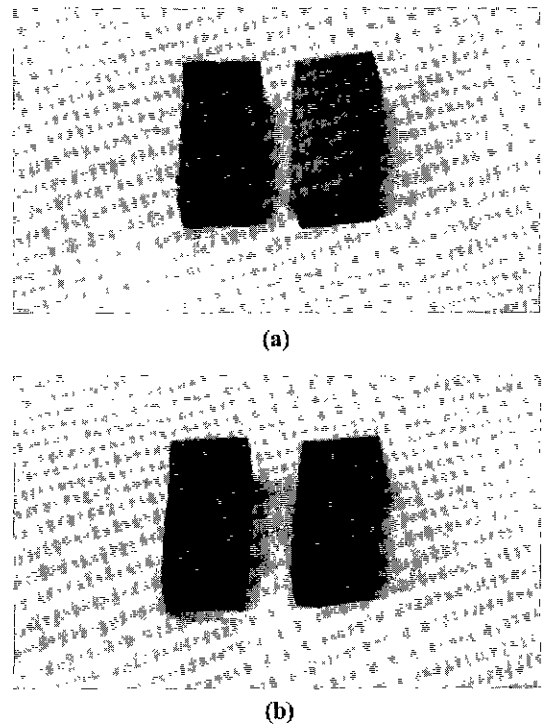


Fig. 5. Morphologies of the sintered samples at 1150°C (a) air (b) refractory sagger. (left: sample B, right: sample J)

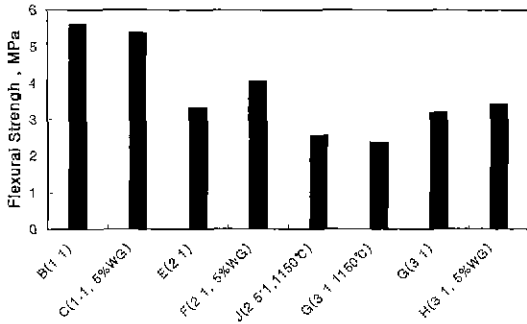


Fig. 6. Transverse rupture strength of the sintered samples at 1150°C and 1200°C.

축열 블럭제조시 표면상태를 매끈하게 제어하기 위해서는 시료를 소성과정에서 공기 중에 완전 노출시키지 않는 것이 바람직하다. 철분이 함유된 점토원료를 소지로 사용한 경우에 도자기 유약표면에 기포가 발생하는 문제를 해결하기 위해 소성분위기를 조절하는 것으로 알려져 있다.<sup>4)</sup> 본 실험 시료들의 표면에 산화철이 용출되는 현상도 이와 관련이 있는 것으로 보인다

3.2. 소성체의 항절력 및 열용량

1150°C와 1200°C에서 소성한 시료들의 항절력을 4점굽힘시험(4 point bending test)으로 측정하였다. 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 소성온도가 표기되지 않은 시료들은 1200°C에서 소성한 것이다. 각 시료에 대해 3개씩 시료를 제작하여 테스트한 후 평균하였다. 항절력은 적점토(red-firing clay)의 비율이 클수록, 소성온도가 높을수록 증가하였다. 또한, 플유리 첨가로 항절력이 증대되었다. Fig. 1과 2의 결과와 같이 대부분의 시료가 1200°C부터 급격한 팽창을 시작하지만, 항절력은 오히려 1200°C에서 증가하는 경향이였다. 이것은 구형 기포의 성장으로 시료가 팽창하여도, 지지상들은 부분적으로 소결이 촉진되어 강도가 증가한 것으로 보인다.

시료의 열용량은 시차열분석기를 이용하여 다음의 식에 의해 계산하였다. Fig. 7에 시료의 조성과 소성조건에 따라 분석결과를 나타내었다. 열용량은 다음식에 의해 계산하였다.<sup>5)</sup>

$$C_p = \left[ \frac{60E \times A_{qs}}{Hr} \right] \frac{Y}{M}$$

여기서 E는 셀보정 상수, Δqs는 DSC 측정결과에서 열량변화속(y축)의 스케일(mW/cm), Hr은 승온속도(°C/min), ΔY는

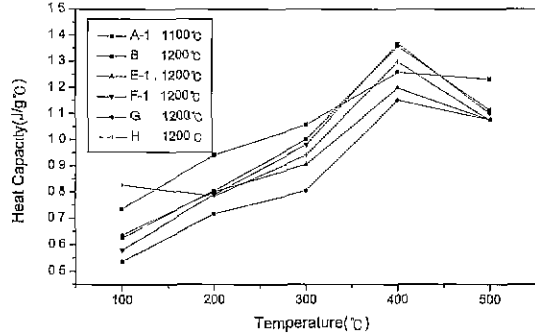


Fig. 7. Heat capacities of samples sintered in air and a refractory sagger.

빈 시료holder와 시료를 채웠을 때의 y-축의 감소(deflection) 차이(cm)를 나타낸다. E는 표준시료를 이용해 측정하였다. M은 측정시료의 무게이다. 밀스케일의 혼합 비율이 높은 시료보다는 적점토의 비율이 높은 시료에서 열용량이 전체적으로 높게 나타났다. 이 결과는 Table 1에 나타낸 바와 같이 적점토를 소성하였을 때 형성될 것으로 예상되는 aluminum-silicate화합물<sup>6)</sup>이 다른 산화물보다 높은 열용량을 나타내는 것과 일치하는 경향이다. 적점토 비율이 큰 A-1과 B시료가 기존 수입제품의 열용량과 유사하게 나타났고, 밀스케일의 비율이 큰 경우는 상용제품보다 낮게 나타났다.

이상에서 고찰한 바와 같이 축열재들의 소성특성, 항절력, 비열 등의 특성만을 고려할 때는 밀스케일의 혼합은 축열재 성능에 부정적인 영향을 나타낸다. 그러나 난방용 축열재에서 요구되는 중요한 특성중의 하나는 축열 후 축열된 열량을 방출하는 속도가 느려야한다는 것이다. 이러한 낮은 열방출속도는 축열재를 다공질화함으로써 얻을 수 있다.<sup>7)</sup> 밀스케일의 첨가는 시료의 다공질화를 촉진시키며, 따라서 단열재의 냉각속도 측면에서 볼 때는 밀스케일의 첨가가 중요한 역할을 한다고 판단된다. 본 연구에서는 밀스케일의 첨가에 따른 냉각속도는 측정하지 못하였다.

4. 결 론

밀스케일, 적점토, 물유리를 원료로하여 내화 축열체를 제조하였고, 이때 원료배합 및 소성조건에 따라 소성 및 물리적 특성을 조사하였다.

1. 시료 내 적점토(red firing clay)의 비율이 높을수록 소결 수축율이 증가하였다. 소성체는 300°C까지는 건조 수축이 발생하였고, 300~700°C 영역에서는 산화철등의 상변화에 의해 완만하게 팽창하였다. 대부분의 시

료가 1150°C 전후에서 최대 소성수축을 나타내었고, 그 이상의 온도에서는 급격한 팽창을 보였다. 1150°C 이상에서 급격한 팽창은 산화철의 상변화와 물유리 증기압의 급격한 증가에 기인한 것으로 판단된다.

2. 항절력(transverse rupture strength)은 적점토의 비율 증가와 물유리 첨가에 의해 증가되었다. 밀스케일:적점토 비가 1:1에서 3:1로 변함에 따라 항절력은 5.6 MPa에서 2.35 MPa로 감소하였다. 열용량(heat capacity)은 적점토비율 증가에 따라 증가하였다. 밀스케일:적점토의 비율이 1:1~1.3인 경우 열용량은 1.25~1.35J/g°C의 값을 나타내었다.
3. 내화갑을 사용하여 공기와의 접촉을 제한함으로써, 시료 표면에 용융된 산화철이 용출되는 현상을 억제시켜 균일한 표면의 시료를 제작할 수 있다.
4. 밀스케일은 열용량, 소성강도 등의 측면에서는 특성을 향상시키지 못한다. 그러나 밀스케일의 첨가로 인해 소성된 축열재가 다공질화 됨으로써, 난방용 축열재의 축열 후 냉각속도를 낮추는데 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 연구과제는 한국과학재단 연구지원사업(KOSEF 96-2-

10-04-01-1)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. M.B. Bever: "Water in Glass", Encyclopedia of Materials Science and Engineering, vol. 7, 5270-5273, Pergamon Press, Oxford (1986).
2. J.A. Dean: "Thermodynamic properties" Lange's Handbook of Chemistry. 14th ed., 6.69-6.106, McGraw-Hill, Inc., NY (1992).
3. D.R. Gaskell: "Reactions involving pure condensed phases and a gaseous phase", Introduction to Metallurgical Thermodynamics, 243-294, McGraw-Hill, Tokyo (1973).
4. 이종근, 백용혁, 김종욱, 이진성, 이병하: "4장 도자기, 6장 유리". 무기재료공업개론, 58, 반도출판, 서울 (1994).
5. P.J. Haines: "Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry", Thermal Methods of Analysis". 63-122, Blackie Academic & Professional, London (1995).
6. F.H. Norton: "Effect of heat on Fine Ceramic Bodies". Fine Ceramics, technology and applications, 258-280, McGraw-Hill, NY (1970).
7. W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann: "Thermal properties", Introduction to Ceramics, 583-645, John Wiley & Sons. NY (1976).