수열합성법을 이용한 무기계 단열소재 제조방법 및 특성에 관한 연구 (1)

A Study on Fabrication and Characterization of Inorganic Insulation Material by Hydrothermal Synthesis Method (1)

서성관¹ · 추용식^{1*} · 이종규¹ · 송 훈¹ · 박재완¹

Sung-Kwan Seo¹ · Yong-Sik Chu^{1*} · Jong-Kyu Lee¹ · Hun Song¹ · Jae-Wan Park¹

(Received December 2, 2013 / Revised December 16, 2013 / Accepted December 17, 2013)

In this study, the inorganic insulating material was fabricated with quartzite, ordinary portland cement(OPC), lime and anhydrous gypsum. After characteristic analysis of slurry, the optimum mixing ratio was derived with different CaO/SiO₂ mole ratio. Based on derived mixing ratio, the inorganic insulating material was fabricated at different water content and hydrothermal synthesis conditions. Specific gravity was 0.26 g/cm³, compressive strength was 0.4 MPa, and thermal conductivity was 0.064 W/mK. This properties were enhanced performance of conventional ALC (Autoclaved Lightweight Concrete). And it can replace organic insulation with harmless inorganic insulation through continues research and development.

키워드 : 슬러리, 무기계 단열재, 수열합성, 열전도율, 기포제

Keywords : Slurry, Inorganic insulation material, Hydrothermal synthesis, Thermal conductivity, Foaming agent

1. 서 론

건축물 외피 (외기에 면한 벽체, 지붕 및 바닥 슬래브 등)를 통한 열손실을 방지하기 위한 단열시스템은 건축물의 에너지저장감을 위해 가장 경제적이고 효과적인 방법으로, 고효율의 단열성능과 더불어 건축물 부위에 따른 다양한 요구물성이 발현될 수 있는 고성능의 소재·부품이 필요하다.(Yoon et al. 2008; Shin et al. 2003) 그러나 우리나라는 선진국에 비해 아직까지 다양한 성능을 발현할 수 있는 건축물 단열소재가 빈약한 상황이며, 따라서 소재, 부품, 모듈 및 건축구조·시공분야를 아우르는 융합기술을 개발하여 국가적으로 경쟁력 있는 선진기술을 시급히 확보할 필요가 있다 (Kim, 2011) 이제 건축 산업에서의 경쟁력 확보를 위한 핵심기술은 성능이 뛰어난 소재·부품의 개발 및 적용이라 할 수 있으며, 따라서 소재·부품의 기술비중이 매우 높아지고 있는 상황이다.

건축물에 적용되는 단열소재는 크게 유기계, 무기계 및 유무기

복합계로 구분할 수 있다.(Kwon et al. 2009; Lee et al. 2000) 국내에서 범용화되어 사용하고 있는 대표적인 유기계 제품은 스티로폼 등이며, 무기계는 암면 및 유리면 등이 있다. 기존 단열재의 특성은 유기단열재의 경우, 내열성능과 시공성 등이 불량하며, 특히 일산화탄소 발생에 따른 인체·환경유해성은 언급할 필요조차 없는 상황이다. 이에 따라 무기단열재가 사용되고 있으나, 유리섬유와 암면 등은 시공성이 불량하고, 수분에 취약하여 뭉침·처짐 현상이 발생한다. 따라서 기존 무기단열재는 시간경과에 따라 단열성능이 크게 떨어지는 단점이 있다.(L.Smith, 1996; Patrik, 2001)

ALC(Autoclaved Lightweight Concrete)는 경량기포콘크리트의 일종으로 규석, 시멘트, 생석회에 발포제로 알루미늄분말과 안정제를 주 원료로 제조되어진다. ALC는 분말원료들에 물을 첨가·혼합하여 몰드에 주입한 후 반경화 상태에서 절단하여 오토클레이브 중에서 고온·고압증기양생으로 제조되는 균일한 세포조직(Cellular Structure)의 다공질 경량 콘크리트이다. 수열합성된 ALC의 특성으로는 강도가 우수하여 시공이 용이하고, 내화성을

* Corresponding author E-mail: yschu@kicet.re.kr

¹한국세라믹기술원 에너지환경소재본부 (Energy & Environmental Division Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech, Seoul, 153-801, Korea)

Table 1. Chemical composition of starting materials

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO
OPC	21.82	62.12	5.86	2.74	2.36	2.73
Quartzite	92.1	0.36	2.36	2.26	0.05	1.06
Lime	1.68	90.38	0.39	0.43	0.70	0.87
Anhydrous Gypsum	1.71	39.32	0.45	0.18	53.18	-

갖으며, 인체·환경유해성이 전무하다는 장점을 갖는다.(Kwon 1998), (Kadashevich et al, 2005) 그러나 기존 단열재보다도 비중($\approx 0.5g/cm^3$)과 열전도율($\approx 0.11W/mK$)이 높아, 단열특성이 불량하다.

따라서 본 연구에서는 ALC의 단열특성을 개선하여 기존 유무기 단열재의 단점을 극복하고, 장점들을 결합한 새로운 개념의 무기단열재(이하 “미네랄 하이드레이트 단열소재”라 칭함)를 개발하고자 하였다. 미네랄 하이드레이트 단열 소재를 제조하기 위해 슬러리의 특성을 분석·평가하였으며, 슬러리 특성 분석 결과를 고려하여 원료의 배합설계, 혼합수 함량, 수열합성 조건 등을 변화시켜 최적 조건을 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 실험재료

미네랄 하이드레이트 소재를 제조하기 위하여 출발원료로 사용된 재료는 SiO₂원으로 규석, CaO원으로 생석회와 1종 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)를 주원료로 사용하였다. 이외에 소량의 무수석고를 사용하였으며, 발포제로는 알루미늄 분말을 사용하였다. 원료의 CaO/SiO₂비를 제어하기 위하여 화학성분 분석을 실시하였으며 그 결과는 다음 Table 1과 같다. OPC의 주성분은 CaO 62.12%, SiO₂ 21.82% 이었으며, 규석은 SiO₂ 92.1%이었다. 생석회의 CaO 함량은 90.38%이었으며, 무수석고는 CaO 39.32%, SO₃%이었다.

2.2 실험 방법

2.2.1 슬러리 특성 평가

미네랄 하이드레이트 단열소재를 제조하기 위해서는 슬러리의 특성을 정확히 분석·평가하여야 한다. 또한 단열소재를 제조하기 위해서는 소재 내부에 다량의 기공을 함유해야 하며, 더불어 매트릭스 소재도 열전도도가 낮은 소재로 제어되어야 한다. 상기와 같은 조건을 만족시키기 위해서는 기포제 함량과 더불어 혼합수 함

Table 2. Mixing ratio of starting materials for slurry (Unit : %)

Quartzite	OPC	Lime	Anhydrous Gypsum	Al powder	Water
35	50	10	5	0.3~1.0	50~150

Fig. 1. A Phenomenon of Normal/abnormal Slurry

량이 증가 되어야 한다. 그러나 기포제와 혼합수가 증가하면 슬러리는 정상적으로 팽창하지 못하고, 팽창과정 또는 팽창 후 경화과정에서 슬러리의 재료분리 또는 슬러리가 주저앉는 backing 현상이 발생한다.(Jung, 2011)

미네랄 하이드레이트 단열소재용 슬러리의 특성 평가를 위해, 혼합수의 함량 및 기포제의 함량을 제어하였다. 분말원료의 배합 설계비는 Table 2와 같으며, 혼합수의 함량은 분말 원료 대비 50, 70, 90, 110, 130, 150%로, 기포제의 함량을 분말원료 대비 0.3, 0.5, 0.7, 1.0%로 제어하였다. 슬러리 특성 평가 방법으로는 점도계(DV-II+ Pro, BROOKFIELD社, USA)를 이용한 슬러리 점도 측정 및 온도계(DTM-319, TECPEL社, Taiwan)을 이용한 슬러리 내부 온도를 측정하였으며, 슬러리 발포 후, 외관 관찰을 통한 슬러리 상태 평가를 실시하였다. 상기 측정 결과를 바탕으로 비정상 슬러리가 발생하는 원인과 정상 슬러리 제조를 위한 제어 조건을 도출하고자 하였다.

2.2.2 미네랄 하이드레이트 소재 제조

슬러리 특성 분석 결과 및 Table 1의 화학분석 결과를 바탕으로 CaO/SiO₂ 몰비 (C/S비) 변화에 따른 미네랄 하이드레이트 소재의 물성 변화를 검토하기 위해 규석 함량과 시멘트 함량을 변화시켜 배합비를 설계하였다.

미네랄 하이드레이트 소재의 제조방법은 Table 3과 같은 배합비에 따라 각각의 원료들을 90초간 혼합하여 슬러리를 제조한다. 제조된 슬러리는 20x20x20cm 몰드에 넣어지며, 이후 20℃ 조건

Table 3. Mixing ratio of starting materials

(Unit : %)

Material	No.1	No.2	No.3	No.4
Quartzite	40	35	30	25
OPC	45	50	55	60
Lime	10	10	10	10
Anhydrous gypsum	5	5	5	5
Water	130			
Al powder	0.3			
CaO/SiO ₂ mole ratio	0.89	1.04	1.22	1.43

Fig. 2. Experimental procedure

에서 24시간동안 보관숙성하였다. 알루미늄 페이스트는 숙성시 발포하여 기공을 생성하며, 슬러리는 팽창한다. 숙성이 종료된 성형체는 오토클레이브를 이용하여 180°C 조건에서 4시간동안 수열합성하였다. 수열합성이 끝난 성형체는 각각의 물성 측정 방향에 맞추어 적절한 크기로 절단하고 항량 건조하여 물성 측정 및 평가를 시행하였다.

제조된 미네랄 하이드레이트 소재의 물성 분석 결과를 바탕으로 최적 배합비를 도출한다. 도출된 배합 설계비를 기준으로 혼합수 함량 및 수열합성 조건에 따른 미네랄 하이드레이트 소재의 특성을 측정, 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 슬러리 특성 분석

슬러리가 혼합수를 중심으로 양분되는 현상은 Fig. 3-1)과 같이

Fig. 3. Characteristic analysis of abnormal slurry

분말의 비중차와 기포분리현상 때문으로 사료된다. 즉, 상층부는 비중이 가벼운 무수석고, 규석 및 기포 등이 다량 존재하며, 혼합수 하층부는 시멘트류 등의 고비중 소재가 위치하는 것이다. 이는 기본적으로 혼합수 함량이 과잉으로 투입되었기 때문으로 판단된다. 혼합수가 맨 아래 부분에 존재하고, 그 위에 슬러리가 부상(浮上) 되는 현상은 과량의 혼합수에 의한 혼합수 층분리 뿐만 아니라 슬러리의 점도가 상승하기 때문이다. 슬러리 점도 상승은 혼합수가 슬러리를 양분하지 못하도록 막아주는 역할을 한다. 이에 따라 혼합수는 하층부에 존재하고, 슬러리는 혼합수 위에 부상되는 것이다. 슬러리 backing 현상은 기포제의 과량 투입에 따른 효과와 슬러리의 낮은 점도가 동시에 발생하여 나타나는 현상이다. 슬러리의 점도가 매우 낮아, 기포 가스(수소가스)가 슬러리 내부에 구속되지 못하고, 1차 기포간 병합현상이 발생된 후 슬러리 상층부로 이동한다. 이후 최종적으로는 상층부로 이동한 거대 기포가 대기중으로 방출되는 것이다. 이러한 현상, 즉 기포간 병합, 기포 이동 및 기포 방출에 따라 슬러리는 붕괴되는 것이다. 단순히 혼합수 함량만을 고려할 경우, 1), 2) 및 3) 현상에서의 혼합수 함량은 3) → 1) → 2)로 점차 감소하는 것으로 판단할 수 있으나, 슬러리 재료 분리 및 backing 현상은 혼합수 함량만으로 판단할 수는 없다.

슬러리가 안정적으로 팽창하기 위해서는 슬러리 내부에 혼합된 알루미늄 기포제의 발포 시기와도 밀접한 관련이 있다. (알루미늄 기포제는 분말 대비 1% 이하 조건) 혼합수를 투입한 초기 슬러리에서 기포제의 발포 속도가 빠를 경우에는 기포의 병합현상이 매우 쉽게 발생할 수 있다. 따라서 발포 속도를 제어해야 하며, 이는 슬러리의 온도와 밀접한 관련이 있다. 슬러리 내부 온도가 높을수

록 발포 속도는 빨라지며, 이때 기포 병합도 빠르게 발생하는 것으로 판단된다. 본 연구에서는 혼합수 투입 후 30분 이내에 발포가 완료될 경우, 슬러리는 주저앉는 현상이 발생되었다. 하지만 30분 후에 팽창이 완료되면, 슬러리는 backing 되지 않았다. 이러한 현상은 슬러리 온도가 50℃를 상회할 경우, 대부분의 슬러리에서 발생하였으며, 50℃ 이하에서는 발생치 않았다. 그러나 상기 현상도 슬러리의 점도 조건이 만족될 때만 가능하였다. 슬러리는 발생 기포가 최초 위치에서 이동·병합되지 않을 정도의 점도를 가져야 한다. 슬러리 점도는 혼합수 함량과 출발원료의 입도 등에 큰 영향을 받으며, 최적의 점도는 2,000~4,000cP (Centi-Poise)로 판단되었다. 즉 2,000~4,000cP 수준의 점도를 갖는 슬러리의 온도를 50℃ 이하로 유지할 경우, 슬러리는 팽창된 후 재료분리 또는 backing 현상이 발생치 않았다.

3.2 미네랄 하이드레이트 소재 제조

슬러리 특성 분석을 마친 후, Table 3과 같은 배합비로 미네랄 하이드레이트 소재를 제조하였다. 제조된 시험체는 압축강도 측정을 위해 10x10x10cm크기로 절단하여 시편을 준비하였으며, 만능 재료시험기(WJ-1000, 우진정밀社, KOREA)를 이용하여 압축강도

를 측정하였다. 압축강도 측정이 완료된 시험체를 유발로 분쇄한 후 X-ray 회절 분석기(D5000, Siemens社, Germany)를 이용하여 결정상 분석을 실시하였다.

C/S비 변화에 따른 미네랄 하이드레이트 소재의 압축강도 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서와 같이 규석 함량이 30%까지 감소(No.1→No.3) 할수록, 압축강도는 증진되었다. 그러나 규석 함량이 25%까지 감소한 No.4는 오히려 강도값이 낮아지는 특

Fig. 4. Compressive strength with mixing ratio

Fig. 5. XRD patterns with mixing ratio

(a) Compressive strength

(b) Thermal conductivity

(c) Specific gravity

Fig. 6. Properties at different water content

징이 발현되었다. 이는 CaO/SiO₂ 몰비가 압축강도 특성에 영향을 줄 수 있는 요소라는 것을 의미하는 것으로 판단되며, 본 연구에서는 최적 배합설계조건으로 No.3 (CaO/SiO₂ 몰비-1.22)을 선정하였다.

C/S비 변화에 따른 미네랄 하이드레이트 소재의 XRD pattern 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서와 같이, No.1, 2, 4의 주피크는 SiO₂이었으며, No.3의 주피크는 토버모라이트이었다. No.1에서 4까지의 T/S (Tobermorite/SiO₂ Intensity Ratio) 비율은 No.1 0.62, No.2 0.98, No.3 3.89 No. 4 1.08이었다. 즉, No 3 배합

Fig. 7. Compressive strength at different hydrothermal synthesis temperature

결과 미반응 규석이 가장 적게 나타난 것을 알 수 있다. 이는 수열합성 반응 시 CaO 와 SiO₂가 반응하여 토버모라이트의 생성이 가장 양호하게 나타난 것을 의미한다.

No.3 배합설계 조건을 기초로, 혼합수 함량에 따른 미네랄 하이드레이트 소재를 제조하였다. 혼합수 함량은 분말대비 110~140%로 제어하였으며, 제조된 시험체는 밀도, 압축강도 및 열전도율(평판열류계법, HC-074, EKO社, Japan)을 측정하였다. Fig. 6에서와 같이 혼합수 함량이 증가함에 따라 압축강도는 증가하였으나, 130%에서 최대값에 이른 후 감소하였다. 또한 열전도율은 혼합수 함량 증가에 따라 점차 감소하는 특성이 발현되었으나, 혼합수 함량에 따른 변화 폭은 크지 않았다. 이때, 혼합수 함량 130% 조건에서의 열전도율은 0.064W/mK 이었다. 밀도 값도 혼합수 함량에 따라 감소하는 특성이 발현되었다. 그러므로 혼합수 함량은 압축강도 특성이 우수하고, 열전도율 값도 낮은 130% 조건이 가장 적합한 것으로 판단되었다.

이에 따라 혼합수를 130%로 고정한 후, 수열합성온도 조건을 변화시킨 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서와 같이 수열합성 온도 증가에 따라 압축강도 값도 증가하였으나, 170℃ 이후에는 큰 폭의 변화가 관찰되지 않았다. 그러므로 최적 수열합성온도를 170℃로 선정하였다.

4. 결론

규석, 시멘트, 생석회, 무수석고 등을 사용하여 미네랄 하이드레이트 소재를 제조하였다.

슬러리 제조 시 기포제 및 혼합수의 높은 함량으로 인해 슬러리는 정상적으로 팽창하지 못하고, 팽창과정 또는 팽창 후 경화과정에서 슬러리의 재료분리 또는 슬러리가 주저앉는 backing 현상이

발생한다. 본 연구에서는 기포제 및 혼합수 함량에 따른 슬러리의 특성 평가를 실시하였다. 특성 평가 결과, 슬러리가 정상적으로 팽창하기 위한 최적의 점도는 2,000~4,000cP (Centi-Poise)로 판단되었다. 또한 슬러리의 온도를 50℃ 이하로 유지할 경우, 슬러리는 팽창된 후 재료분리 또는 backing 현상이 발생치 않았다.

슬러리 특성 평가를 바탕으로 미네랄 하이드레이트 소재를 제조하였다. 미네랄 하이드레이트의 분말 함량은 규석 30%, 시멘트 55%, 생석회 10% 및 무수석고 5% 조건에서 최적 물성을 나타내었다. 또한 분말대비 기포제 및 혼합수 함량은 각각 0.3%, 130%, 수열합성 온도-시간은 170℃-4시간 조건으로 제조시, 밀도 0.26 g/cm³, 열전도율 0.064W/mK, 압축강도 0.4MPa 를 나타내었다.

이러한 실험결과는 기존 ALC (Autoclaved Lightweight Concrete) 소재가 갖는 단열특성 (비중 0.5g/cm³, 열전도율 0.11 W/mK 수준)을 대폭 개선한 결과이다. 그러나 기존 무기계 (발포 폴리스티렌 단열재-비드법 단열판 4호 : 0.15g/cm³ 이상, 0.043W/mK 이하, 0.05MPa 이상) 및 무기계 (미네랄 울 판상 단열재-보온판 3호 : 0.16~0.30g/cm³, 0.044W/mK 이하) 단열재의 단열특성 기준에는 적합하지 않은 것으로 나타났으며, 향후 미네랄 하이드레이트 단열소재의 기계적·열적 특성을 한층 더 개선할 수 있는 연구가 필요할 것으로 판단된다.

References

- Jeon Y.S., Kim Y.C., Kim H.T., (2008), A Study on Competitiveness and GHG Mitigation Effect of IGCC and Carbon Capture Technology According to Carbon Tax Change, *Journal of Energy Engineering* **17(2)**, 54-56.
- Cyntia S. McCullough(EDT), (2009), Evidence-Based Design for Healthcare Facilities, *Sigma Theta Tau Intl.*
- Kim J.S., (2011), Efficient Application of Insulation for Green Plant, *News & information for chemical engineers*, **29(1)**, 77-84.
- Kwon O.S., Yu Y.H., Kim H.Y., (2009), A Study on the Fire Safety of Expanded Poly-Styrene Foam Panel, *KIFSE Proceeding of 2009 Spring Annual Conference*, 513-519
- Lee K.W., Kim K.Y., Yang S.H., (2000), Ignition Characteristics and Combustion Gas Analysis of the Plastics Foam, *JKorean Society of Safety 2000 Spring Annual conference*, 124-129
- L., Smith(1996), *Rockwool in Horticulture*/Denis.
- Patrik Johansson, (2001), Development of Test Procedure for Sandwich Panels using ISP 9705 Philosophy, *SP Fire Technology*.
- Kwon T. Y., (1998) Introduction to Auto-claved Lightweight Concrete, *SsangYong Report*, 46-52.
- I. Kadashevich, H. J. Schneider, et al, (2005), Statistical Modeling of the Geometrical Structure of the System of Artificial Air Pores in Autoclaved Aerated Concrete, *Cement Concrete Research*, **35**, 1495-1502.
- Jung J. Y. (2011), Properties of Foamed Concrete according to Using Methods and Types of Foaming Agent, *Kong-Ju University*, 6-20.

수열합성법을 이용한 무기계 단열소재 제조방법 및 특성에 관한 연구 (1)

본 연구에서는 규석, 시멘트, 생석회 및 소량의 무수석고를 사용하여 미네랄 하이드레이트 단열소재를 제조하였다. 슬러리의 특성 분석을 선행한 후, CaO/SiO₂ 몰비 변화에 따른 배합설계를 통해 최적 배합비를 도출하였다. 도출된 배합 설계비를 기준으로 혼합수 함량 및 수열합성 조건에 따른 소재의 특성을 측정, 평가하였다. 초적 조건으로 제조된 미네랄 하이드레이트 소재의 특성은 각각 밀도 0.26 g/cm³, 압축강도 0.4MPa, 열전도율 0.064W/mK로 나타났다. 이는 기존의 ALC(Autoclaved Lightweight Concrete) 소재의 성능을 한층 개선한 결과로서, 향후 지속적인 열적특성 개선 연구를 수행하여 유기 및 무기 단열재를 대체하여 새로운 개념의 무기계 단열재로 사용 가능할 것이라 판단된다.