

칼슘실리케이트 무기 단열소재의 양생기간에 따른 물리 특성

Physical Properties of Calcium Silicate Inorganic Insulation Depending on Curing Time

박재완 추용식* 정재현

Park, Jae-Wan Chu, Yong-Sik* Jeong, Jae-Hyun

Energy & Environment Div., Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech., 101, Soho-ro, Jinju-si, Gyeongsangnam-do 115

Abstract

Calcium silicate inorganic insulating material is a porous material which is made of 90 wt% of cement. Unlike existing inorganic insulation materials, it is produced without high temperature curing process and also it costs much less than existing inorganic insulation materials. It is an innovative insulation material that supplemented disadvantages of conventional inorganic insulation material. Researches and developments about inorganic insulation materials have been actively researched abroad. Calcium silicate insulation has 0.13g/cm³ of specific gravity. Its heat conductivity is under 0.050W/mK, which it similar to conventional inorganic insulation. However, it has weak compressive strength compared to other inorganic insulation. The point of this research is to manifest that calcium silicate inorganic insulating material can have certain compressive strength after curing process with high insulating performance and to find out the proper curing methods and period.

Keywords : insulation property, heat insulation, inorganic material, thermal property

1. 서 론

1.1 연구의 목적

최근 건축물 단열을 위한 다수의 단열재가 개발·생산되고 있으며, 이들은 유기계 및 무기계 소재로 대부분할 수 있다. 일반적으로 유기계 소재는 스티로폼, 우레탄 폼 등이 있으며, 이들 소재는 우수한 단열특성을 발현하지만 화재·인체에 취약하다는 단점이 있다[1,2]. 대표적 무기계 단열소재인 유리면과 암면 등은 화재에는 강하나, 수분에 취약하여 내구성이 떨어지는 특징도 있다[3,4].

따라서 상기 단점들을 극복할 수 있는 다양한 소재가 연구되고 있으며, 이중 시멘트를 주원료로 사용하는 단열재도

다수의 연구가 진행되고 있다[5]. 하지만 아직까지 건축물 적용에는 한계가 있으며, 이는 기존 단열재보다 단열성능 및 작업성 등이 불량하기 때문이다. Kim[6] 단열용 기포 콘크리트에 스티로폼 알갱이를 혼합하여 단열성을 향상시키 고자 하였으며, 밀도 0.15g/cm³에서 열전도율 0.08W/mK 수준이라고 발표하였다. Jun[7]은 기공율이 높은 시멘트계 단열재를 제조하였으며, 기공율 95% 조건에서 열전도율은 0.036W/mK라고 하였다. 하지만 상기 연구자들이 연구한 단열소재의 압축강도는 0.08MPa 수준으로, 건축물 적용을 위한 핸들링 작업성 확보에는 매우 큰 어려움이 있는 것으로 판단되었다. 따라서 이를 해결하기 위한 연구도 진행되고 있으며, Pan[8]은 다양한 화학 혼화제와 미분체 등을 사용하여 강도 증진효과를 도출하고자 하였다. 특히 이들은 수재 고로슬래그를 미분쇄하여 분말도를 8,000cm/g으로 제어하였으며, 기포제로는 H₂O₂를 사용하여 기존 기포제의 응결·경화 지연 문제를 해결하고자 하였다[9]. 하지만 이들은 건축물 적용이 부족한 수준으로, 0.2MPa 이상 강도발현에는

Received : June 1, 2016

Revision received : August 8, 2016

Accepted : October 25, 2016

* Corresponding author : Chu, Yong-Sik

[Tel: 82-55-792-2463, E-mail: yschu@kicet.re.kr]

©2016 The Korea Institute of Building Construction, All rights reserved.

미치지 못하는 수준이었다.

ALC (Autoclaved Lightweight Concrete)는 생석회와 규석, 시멘트 등을 주원료로, 180℃수준의 수열합성과정을 통해 제조되는 제품이다. 반면 칼슘실리케이트계 무기단열 소재는 OPC (ordinary Portland cement)를 주원료로, 고온의 수열합성 없이 제조하는 무기단열소재이다. 즉, ALC와 기존 무기단열소재는 고온처리과정을 통해 완성되기 때문에 에너지 손실 및 가격이 비싸지는 단점이 있다. 그렇기 때문에 본 연구는 고온처리과정 없이 저밀도 조건에서도 충분한 작업성을 확보할 수 있도록 압축강도 특성을 향상시키고자 하였다. 더불어 스티로폼 알갱이 등의 유기계 소재를 전혀 사용하지 않고도 단열특성을 발현할 수 있는 방안도 도출하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 원재료

본 연구에서는 무기계 단열소재 제조를 위해 시멘트, 생석회, 무수석고 등을 원재료로 사용하였다. Table 1에서와 같이, OPC의 주성분은 CaO 62.1%, SiO₂ 21.8%이었으며, 생석회의 CaO 함량은 90.3%, 무수석고는 CaO 39.3%, SO₃ 53.1%이었다.

원재료는 슬러리의 침하방지 및 강도증진, 단열특성 향상 등을 위해 함량 및 입도가 적절히 제어되어야 한다. 따라서 원재료 중 주요 분체인 OPC는 분말도를 10,000cm²/g으로 제어하였다. 또한 안정적인 기포를 내포한 슬러리상태를 유지하기 위해서는 기포가 작고 균일해야 하는데, 고분말의 원재료를 사용하였을 때, 기포벽을 형성 및 경화가 낮은 분말도의 원재료보다 혼합 및 기포형성이 용이하게 된다. 또한 혼합수 저감을 위한 화학 혼화제는 국내 E社의 유동화제를 사용하였다.

Table 1. Properties of starting materials

	(wt.%)		
	OPC	Lime	Anhydrite
SiO ₂	21.8	1.7	1.7
CaO	62.1	90.4	39.3
Al ₂ O ₃	5.9	0.4	0.5
Fe ₂ O ₃	2.7	0.4	0.2
SO ₃	2.4	0.7	53.1
MgO	2.7	0.9	-
Fineness (cm ² /g)	10,000	4,100	3,500

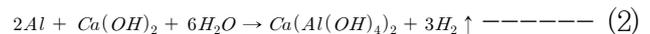
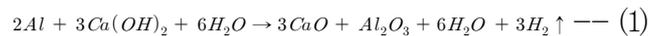
2.2 실험 방법

본 연구에서는 밀도 0.13g/cm³의 시편제조 및 각각 밀도가 다른 시편의 양생온도에 따른 일관성있는 경향 파악을 위해 혼합수 및 AL powder의 함량을 달리하였다. 배합 및 양생조건별 물리적특성 평가를 위한 배합조건을 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Mixing ratio of calcium silicate inorganic insulation (wt.%)

	No.1	No.2	No.3
OPC		90	
Lime		5	
Anhydrite		5	
Water	70	100	130
Chemical Ad.		0.06	
AL powder	0.2	0.3	0.6

분체 배합 총량은 4.0kg으로 고정하였으며, 시멘트 3.6kg, 생석회 0.2kg, 무수석고 0.2kg으로 구성하였다. 상기 분체들을 충분히 혼합하기 위해서 원통형 플라스틱 장입 후 볼밀대에서 3시간 동안 혼합하였다. 혼합수 함량은 Table 1에서와 같이, 각각 3kg (75wt%), 3.2kg (80wt%), 5.2kg (130wt%)으로 변경하여 슬러리를 제조하였다. 이때 혼합수 온도는 20±2℃의 수돗물을 사용하였다. 혼합분체와 혼합수는 전동드릴을 사용하여 3분 동안 혼합하였다. 이후 화학 혼화제인 유동화제를 2.4g (0.06wt%) 첨가하여 2분간 혼합하였다. 마지막으로 알루미늄 분말 8g (0.2%), 12g (0.3%), 24g (0.6wt%)을 슬러리에 첨가한 후 3분 동안 혼합하여 슬러리를 완성하였다. 슬러리는 스티로폼 몰드 (37×45×25cm)에 타설하여 항온항습기 (온도 30℃, 상대습도 40%)에서 24시간 양생하였다. 알루미늄 분말은 다음 식 (1) 및 (2)와 같이, 생석회 또는 시멘트에서 생성된 수산화칼슘 (Ca(OH)₂)과 반응하여 수소가스를 발생시키며, 수소가스는 슬러리 내 기포를 생성하게 된다.



스티로폼 몰드에서 24시간 양생된 시편은 탈형 후 3등분 (세로 기준, 각 15cm)으로 절단하였다. 이후 양생온도와 상대습도를 각각 20℃-90%, 30℃-40%, 60℃-5%로 고

정하여 7일간 양생하였다. 양생이 종료된 후 밀도와 압축강도를 측정하여 1차 최적 조건을 도출하였다. Table 3은 배합 및 양생조건별 물리적특성 평가를 통해 도출된 최적 조건이다.

Table 3. Mixing ratio of calcium silicate inorganic insulation (wt.%)

	No.2-1
OPC	90
Lime	5
Anhydrite	5
Water	130
Chemical Ad.	0.06
AL powder	0.6

1차실험을 통해 도출된 Table 3의 최적조건을 기준으로 2차 시편을 추가 제조하였다. 1차 실험과 동일한 실험 방법으로 30개의 시편을 완성하여, 30일에 걸쳐 양생하였다. 30개의 양생과정 시편중 1개의 시편을 총 720시간(30일)동안 24시간(1일)마다 압축강도와 열전도율 밀도를 측정하여 기초물성을 분석·평가하였다.

3. 결과 및 고찰

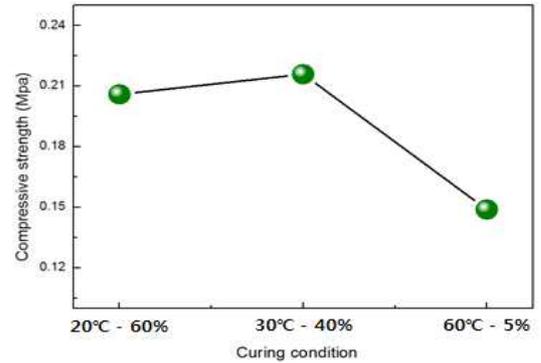
3.1 배합 및 양생조건별 물리적 특성

Table 2의 배합비로 제조된 시편 (No.1, 2, 3)은 온도와 습도조건이 다른 3가지 조건의 양생상태에서 7일 동안 양생한 후 밀도 및 압축강도를 측정하였다.

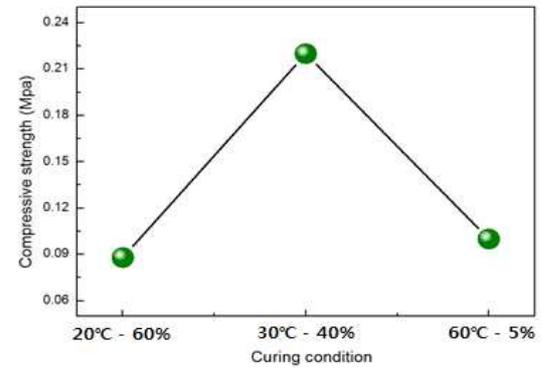
밀도는 KS F 2701 규격에 따라 100℃에서 24시간 동안 건조시킨 후 상온(30℃)에서 10분간 식힌 시편의 부피와 질량을 각각 디지털 자와 전자저울을 이용하여 측정하였다.

압축강도는 만능재료시험기(WJ-1000, 우진정밀社 KOREA)를 이용하여, KS F 2701:2012 경량 기포 콘크리트 블록(ALC블록) 시험방법과 동일한 방법으로 진행한다. Figure 1에서와 같이, 혼합수와 알루미늄 발포제 함량이 증가할수록 압축강도가 감소하는 일반적 현상을 나타내었다. 더불어 밀도도 감소하여, 각각 No.1-0.22g/cm³, No.2-0.20g/cm³ 및 No.3-0.12g/cm³ 수준이었다. 양생 조건에 따른 압축강도는 30℃-40% 조건에서 상대적으로 높은 값을 발현하였으며, 60℃-5% 조건에서는 압축강도가 오히려 감소하는 현상이 발생하였다. 60℃-5% 조건에서는 시멘트 양생을 위해 필요한 수분 공급이 불가능하여

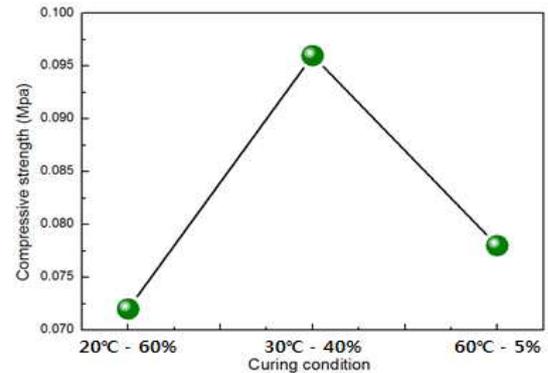
강도값이 감소하는 것으로 추정되었다. 본 연구는 단열소재 개발을 목적으로 하였으며, 이때 작업성 향상을 위해 강도 특성을 향상시키고자 하는 연구이다. 따라서 가장 밀도가 낮은 No.3 (0.12g/cm³)을 선택하고자 하였으며, 양생조건은 30℃-40% 조건을 선정하였다.



(a) No.1



(b) No.2



(c) No.3

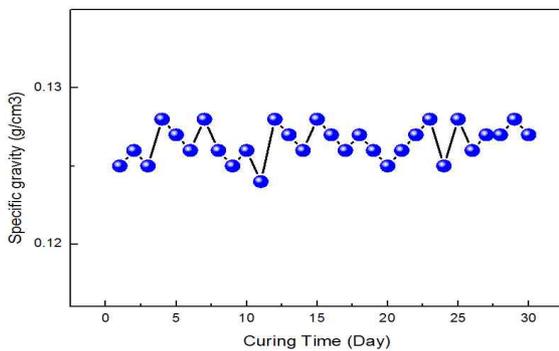
Figure 1. Compressive strength of calcium silicate insulation as curing condition

3.2 양생기간별 물리적 특성

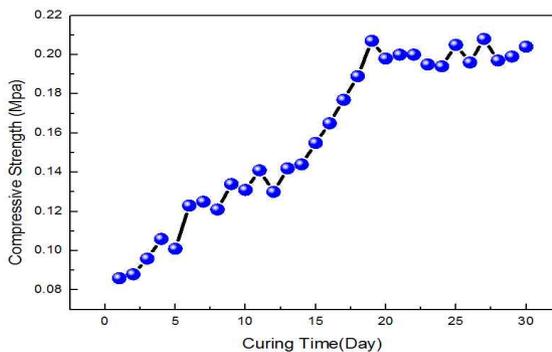
3.1에서 도출된 Table 3의 배합조건을 기초하여, 즉 분체 대비 혼합수 130%, 알루미늄 분말 0.6%를 배합한 후 30개

의 시편을 제조하였다. 제조된 시편은 30°C-40% 조건에서 30일간 양생하였으며, 1일 간격으로 양생한 시편들의 물성을 측정하였다. 양생이 종료된 각각의 시편들은 3.1에서와 동일한 방법으로 압축강도와 밀도 등을 측정하였다.

칼슘 실리케이트 단열소재의 양생일별 압축강도와 밀도 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서와 같이, 1일에서 10일까지의 10개 시편 밀도는 0.125g/cm³~0.128g/cm³ (평균=0.126g/cm³)이었으며, 압축강도는 0.09MPa~0.13MPa (0.11MPa)이었다. 11일에서 20일 양생 시편들의 밀도는 0.124g/cm³~0.128g/cm³ (0.126g/cm³), 압축강도 0.13MPa~0.21MPa (0.17MPa)이었다. 21일에서 30일에서의 밀도는 0.125g/cm³~0.128g/cm³ (0.127g/cm³), 압축강도 0.19MPa~0.21MPa (0.20MPa)이었다. 최대 압축강도가 처음으로 도달된 양생기간은 19일이었으며, 이때 압축강도는 0.21MPa, 밀도는 0.126g/cm³이었다. 즉 약 20일까지의 양생기간에서는 압축강도가 지속적으로 상승하는 경향을 나타내었다. 하지만 20일 이후부터 30일까지는 압축강도가 더 이상 증가하지 않았으며, 밀도도 큰 변화가 발생치 않았다.



(a) Specific gravity



(b) Compressive strength

Figure 2. Specific gravity and compressive strength of calcium silicate insulation as curing time

칼슘 실리케이트 단열소재의 양생일별 열전도율은 Figure 3에 나타내었다.

열전도율은 KS L 9016의 평판 열류계법을 이용하여 Thermao Electron Corporation HaaKe Phoenix 2를 이용하여 측정하였다.

1일에서 10일까지의 열전도율은 0.047~0.052W/mK (평균=0.049W/mK), 11일에서 20일까지는 0.046~0.049W/mK (0.047W/mK), 21일에서 30일까지는 0.045~0.051W/mK (0.048W/mK) 범위에 존재하였다. 열전도율은 양생일에 따라 큰 폭의 변화가 관찰되지는 않았으나, 20일 전후까지 소폭 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만 20일 이후 양생 조건에서는 열전도율에 큰 차이가 발생치 않았다. 더불어 최대 압축강도에 도달한 19일 양생 조건에서의 열전도율은 0.047W/mK이었다.

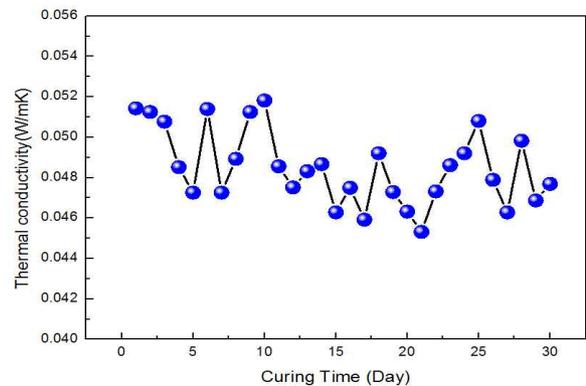
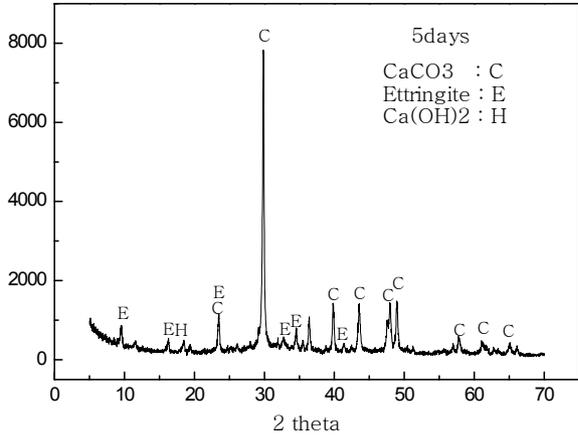


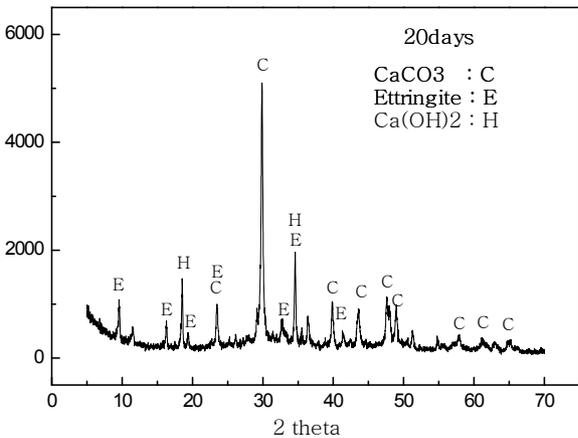
Figure 3. Thermal conductivity of calcium silicate insulation as curing time

칼슘 실리케이트 단열소재의 양생일별 XRD 패턴을 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서와 같이, 모든 양생일에서 CaCO₃, 에트링자이트 (3CaO · Al₂O₃ · CaSO₄ · 32H₂O) 및 Ca(OH)₂가 주요 결정으로 검출되었다. CaCO₃ 피크는 시멘트 제조과정에서 첨가제로 사용한 석회석으로부터 기인한 것이며, 에트링자이트와 Ca(OH)₂는 시멘트의 주요 수화물이다.

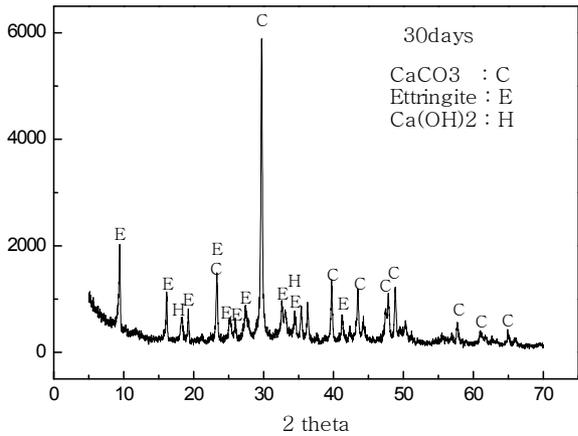
주 피크가 9° 부근인 에트링자이트 피크는 양생일이 증가함에 따라 점차 높아지고 있음을 확인할 수 있었다. 대표적 시멘트 수화물인 에트링자이트는 초기강도 증진에 기여하는 물질로 알려져 있으며, 본 단열소재의 강도증진에도 일정부분 기여한 것으로 판단되었다. 하지만 20일 이후에는 압축강도가 더 이상 증가하지 않았으며, 이에 대한 분석은 추후 더욱 진행되어야 할 것으로 사료되었다.



(a) 5days



(b) 20days

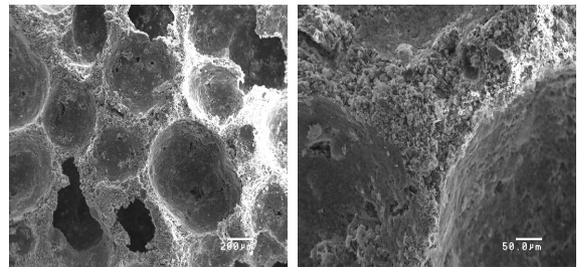


(c) 30days

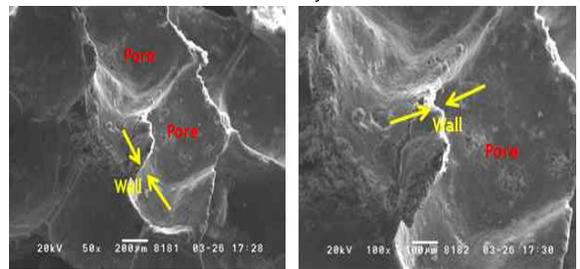
Figure 4. XRD patterns of calcium silicate insulation as curing time

Figure 5는 칼슘 실리케이트 단열소재의 양생일별 미세 구조를 관찰한 것이다. 양생일 증가에 따라 기포벽 (pore wall)이 좀 더 치밀해졌으며, 이에 따라 강도특성도 향상될 것으로 추정되었다. 특히 단열소재의 5일 양생조건보다는

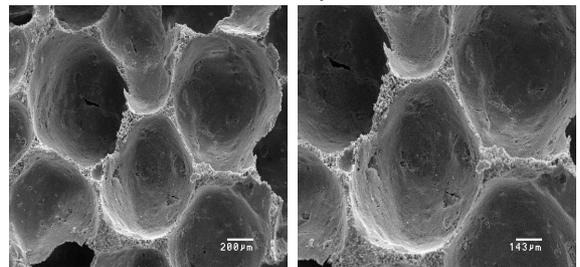
20일 양생시에 좀 더 치밀한 기포벽이 형성되었음을 관찰할 수 있었다. 하지만 30일 양생시, 기포벽의 치밀화 정도는 20일 양생조건과 유사하게 관찰되었다. 이에 따라 양생기간 20일까지는 압축강도가 향상될 수 있었으나, 이후에는 더 이상의 압축강도 증진이 이루어지지 않은 것으로 판단되었다. 일반적으로 시멘트는 수화하여 CSH ($\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$)겔을 형성하며, CSH 겔은 수화 조직을 치밀하게 만든다. 이와 같은 시멘트 경화체 조직의 치밀화에 따라 물리적 특성이 향상되는 것으로 보고되고 있다[9,10]. 더불어 시멘트 경화체를 대기 또는 수중에서 28일간 양생시킬 경우, 시멘트 경화체는 90% 이상 수화한다고 알려져 있다. 본 연구에서 제조한 단열소재는 다공성 시멘트 경화체로서, 일반 시멘트 경화체보다 수분이동이 용이하여 좀 더 빠르게 수화할 것으로 사료되었다. 이에 따라 20일 경과시 가장 높은 압축강도 값을 나타내며, 이후에는 큰 폭의 강도증진이 이루어지지 않는 것으로 판단되었다.



(a) 5days



(b) 20days



(c) 30days

Figure 5. SEM micrographs of calcium silicate insulation as curing time

4. 결 론

본 연구에서는 시멘트를 주원료로 사용한 칼슘 실리케이트 단열소재를 제조하고자 하였으며, 최종 단열소재의 강도특성을 향상시켜 우수한 작업성을 확보하고자 하였다. 이때 단열소재의 배합조건 및 양생기간 등을 달리하여 강도특성을 향상시키고자 하였으며, 아래와 같은 결과를 도출하였다.

단열소재 제조를 위한 최적 배합설계 조건은 분체(시멘트 90%, 생석회 5%, 무수석고 5%) 100% 대비 혼합수 130%, 발포제인 알루미늄 분말 0.6%이었다. 이때 밀도 $0.12\text{g}/\text{cm}^3$ 수준의 저밀도 칼슘 실리케이트 단열소재 제조가 가능하였으며, 양생조건은 양생온도 30°C , 상대습도 40%이었다.

양생기간 20일 전후까지는 양생일 증가에 따라 압축강도도 상승하는 경향을 나타내었으나, 이후 양생기간에서는 더 이상 강도증진이 이루어지지 않았다. 처음으로 최대 압축강도가 도달되었을 때 (19일)의 압축강도는 0.21MPa 이었으며, 밀도 $0.126\text{g}/\text{cm}^3$, 열전도율 $0.047\text{W}/\text{mK}$ 수준이었다.

기존의 동일 물성의 무기단열소재(미네랄하이드레이트 무기단열소재)의 건축물 적용사례를 확인하여 칼슘실리케이트계 무기단열소재 또한 건축물 적용이 가능할 것으로 판단되었다.

본 연구에서 제조한 단열소재는 다공성 칼슘 실리케이트 경화체로서, 일반 시멘트 경화체보다 수분이동이 용이하여 수화반응이 빠르게 진행된 것으로 판단되었다. 또한 최대 압축강도 값은 유사 밀도의 기존 단열소재보다 높은 수준을 발현하여, 건축물 적용을 위한 작업성 향상에도 기여할 수 있을 것으로 사료되었다.

요 약

칼슘실리케이트계 무기단열소재는 주원료로 시멘트를 90%를 사용하는 다공성 무기단열소재이다. 기존 무기단열소재와 달리 고온의 수화반응 처리가 없기 때문에 가격이 저렴하며, 불연소재의 원료를 사용하여 화재의 위험성도 적다. 칼슘실리케이트 단열소재는 $0.13\text{g}/\text{cm}^3$ 의 밀도와 $0.050\text{W}/\text{mK}$ 이하의 우수한 열전도도를 갖는 단열소재이

다. 칼슘실리케이트 단열소재는 경량화 될수록 내부 기포를 다량 함유해야 하며 기포를 다량 함유함에 따라 단열성 또한 우수해진다. 본 연구에서는 다량의 기포를 함유하며 일정강도발현을 목표로, 칼슘실리케이트계 무기단열소재의 주성분인 시멘트가 수화반응에 따라 초기 및 장기강도발현하는 특성을 이용하여 칼슘실리케이트계 무기단열소재에 적용하여 물리적 특성을 알아보려고 하였다.

키워드 : 무기계 단열재, 단열소재, 열물성

References

1. Azree Md, Mydin O, Mechanical properties of foamed concrete exposed to high temperatures, *Construction and Building Materials*, 2012 Jun;26(1):638–54.
2. Wei S, Chen Y, Characterization and simulation of microstructure and thermal properties of foamed concrete, *Construction and Building Materials*, 2013 Oct;47(10):1278–91.
3. Narayan N, Ramamurthy K, Structure and properties of aerated concrete: a review, *Cement and Concrete Composites*, 2000 Oct;22(5):321–9.
4. Liu ZH, Thermal insulation material based on SiO_2 aerogel, 2016 Sep;122(30):548–55.
5. Habach M, Carbon fibre reinforced cement-based composites as smart floor heating materials, 2016 Apr;90(1):465–70.
6. Kim JK, Investigation on the Properties of Lightweight Foamed Concrete in Response to Diverse Dosage of Super Plasticizer, *Korea Concrete Institute*, 2011 May;5(2):425–6.
7. Jun J, Study on the preparation and properties of high-porosity foamed concretes based on ordinary Portland cement, *Materials and Design*, 2016 Aug;92(15):949–59.
8. Pan Z, Preparation and characterization of super low density foamed concrete, *Construction and Building Materials*, 2014 Jun;72(15):256–61.
9. Cong M, Bing C, Properties of foamed concrete containing water repellents, *Construction and Building Materials*, 2016 Sep;123(1):106–14.
10. Han JG, Wang KJ, Influence of bleeding on properties and microstructure of fresh and hydrated portland cement paste, *Construction and Building Materials*, 2016 Jan;115(15):240–6.