Fumed Silica/Ceramic Wool 무기복합재의 제조 및 열적 성질

안원술^{!*} ¹계명대학교 화학공학과

Fabrication and Thermal Properties of Fumed Silica/Ceramic Wool Inorganic Composites

WonSool Ahn^{1*}

¹Department of Chemical Engineering, Keimyung University

요 약 Furned Silica와 섬유상의 Ceramic Wool을 사용하여 경량의 무기복합재 샘플을 제조하기 위한 조건과 만들어진 샘플 의 단열특성을 살펴보았다. 정량된 Furned Silica 미세분말과 Ceramic Wool을 혼합한 반죽을 몰드에 넣고 상온에서 안정화시 킨 후에 150℃ 오븐에서 완전히 건조하여 샘플을 제작하였다. 소량의 PVA 계면접착제를 사용하지 않는 샘플에서는 Furned Silica 조성비가 10-70wt% 사이에서 벌크밀도가 0.6-0.8 g/cm³이었으며, 50wt% 이상의 샘플에서는 건조 수축으로 인한 크랙 현상이 관찰되었다. 그러나 3wt%의 PVA를 사용한 샘플의 벌크밀도는 절반 정도로 크게 감소하면서도 기계적 특성과 단열 성은 향상되었다. 만들어진 샘플들은 800°C 이상의 고온에서도 열크랙 없이 안정한 열적 특성을 보여주었으며, 샘플의 단열 성은 Furned Silica 조성비가 높아질수록 향상되는 것으로 나타났다. Furned Silica 30wt%인 샘플의 열전도도는 500°C에서 약 0.08 W/m°K의 우수한 단열 특성을 보여 주었다.

Abstract This study examined the fabrication and thermal properties of fumed silica/ceramic wool inorganic composites. A predetermined quantity of fumed silica and ceramic wool was mixed uniformly into a slurry state and stabilized in the mold at room temperature, and converted to a massive foamed body through a complete drying process at 150 °C. Although the samples without polyvinyl alcohol (PVA) as an interfacial adhesive showed a bulk density of 0.6-0.8 g/cm³ in the range, 10-70wt% fumed silica, those samples with 3wt% PVA exhibited remarkably lower bulk densities with enhanced mechanical and thermal insulation properties, without thermal cracking even above 800°C. The K-factor of the samples was lower in proportion to the fumed silica contents, showing good thermal insulation properties of *ca.* 0.08 W/m°K at 500°C for the sample with 30wt% fumed silica.

Key Words : Fumed Silica; Ceramic Wool; Inorganic Composite; thermal conductivity

1. 서론

가정용 가스버너 등의 요리기구 또는 제련소, 화력발 전소 등의 산업용 가열로와 같은 고온기구의 단열에 다 공성의 세라믹 벽돌이나 세라믹 Wool과 같은 무기단열 재료가 일반적으로 사용된다. 그러니 최근에는 환경성, 경제성 등의 이유로 성형성이 좋으며, 단열성이 향상된 친환경성의 경제적인 무기단열재에 관한 연구가 많이 진 행되고 있다[1-3].

*Corresponding Author : WonSool Ahn(Keimyung Univ.) Tel: +82-53-580-5358 email: wahn@kmu.ac.kr Received February 18, 2014 Revised April 7, 2014 한편, 무기재료를 단열재로 사용하고자 할 때의 최대 문제점은 재료의 유연성과 시공 시의 분진 발생 및 경제 성이 된다. Ceramic Wool은 천연 암석에 석회석을 첨가 하여 전기로에서 요해하고 이것을 공기 또는 수증기를 불어 넣어 만드는 섬유상의 무기재료로서, 비중이 0.02 ~0.04 g/cm³이며 열전도율도 0.038 ~ 0.044 W/m ℃ 로서 가격이 상대적으로 싸고 단열성이 우수하며, 화재 발생 시에도 유해가스가 발생하지 않는 점 등으로 인하 여 주택이나 산업용 플랜트, 및 설비 배관 등에 널리 사

Accepted June 12, 2014

용되고 있다[4]. 또한, Furned Silica와 같은 분말형 무기 단열재는 사염화규소(SiCl4)를 precursor로 하여 수소와 산소로 태우며 화염수화(flame hydrolysis)시키는 과정 에서 만들어지며 조건에 따라 비표면적 200-220 m²/g 밀 도 0.16-0.22 g/cm³의 가벼운 입자(fluffy powder)가 만 들어진다. 단열성이 매우 좋아 상온 상압에서 약 0.02 W/m^oK의 단열성능을 나타낸다. 이렇게 좋은 단열 특 성으로 인하여 Furned Silica는 진공 단열 패널(vacuum insulation panel, VIP)의 심재(core) 재료로서 많이 연구 되고 있다[5-8].

Fumed Silica와 같은 분말형태의 재료를 고온단열재 로 사용하기 위해서는 블록이나 패널 등의 형태의 적절 한 형상으로 성형하는 하는 것이 필요하며, 이를 위하여 시멘트나 석고 등을 무기바인더로 사용하는 방법이 있으 나 이러한 방법은 Fumed Silica 자체의 경량성, 단열성을 크게 저해하는 효과를 초래하므로 바람직하지 못하다[9]. 따라서 본 연구에서는 섬유상의 Ceramic Wool을 사용하 여 Fumed Silica와 복합화 함으로서 단열성이 우수하면 서도 블록형태로 성형이 가능한 경량 고온단열재를 제조 하고 만들어진 샘플의 열적 특성을 살펴보고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

바인더 매트릭스로 사용된 섬유상의 Ceramic Wool은 (쥐모간의 Kaowool 블랑켓 제조에 사용되는 원료를 구입 하여 사용하였다. 유리상의 Aluminosilicate가 주원료이 며 주로 고온 보온 단열을 위한 블랑켓(blanket)을 만든 데 사용된다. Table 1에 실험에 사용된 Kaowool[®] 원료 의 물리적인 특성을 나타내었다.

[Table 1] Physical properties of ceramic wool, Kaowool[®][10]

Property	Value
Bulk Density [g/cm ³]	0.02-0.04
Fiber Diameter [µm]	0.3-4.0
Average length [mm]	5.0
Melting Temperature [°C]	ca. 1760
Thermal Conductivity [W/m.ºK]	0.038-0.044

Furned Silica는 친수성표면 특성을 가지는Degussa의 Aerosil[®] 200을 사용하였다. 전술한 바와 같이 SiO₂가 주 성분이며 Table 2에 정리한 바와 같은 물리적 특성을 갖 는다.

[Table 2] Physical properties of Fumed Silica, Aerosil[®] 200[11]

Property	Value
Bulk Density [g/cm ³]	0.16-0.22
Specific Area [m²/g]	ca. 200
Melting Temperature [°C]	ca. 1700
Thermal Conductivity [W/m.°K]@20°C	0.020

2.2 실험방법

Fumed Silica와 Ceramic Wool의 조성비를 미리 결정 한 조성비가 되도록 정량하고, 믹서를 사용하여 물과 함 께 슬러리 형태로 혼합하였다. 다음에 이를 정사각형 (12cmx12cmx2.5cm)의 개방형 몰드에 투입하고 상온에 서 안정화한 후에 150℃에서 24시간 완전히 건조하여 샘 플을 제작하였다. 실제 활용면에서는 Fumed Silica와 Ceramic Wool의 조성비에 따라 경제적인 문제를 고려해 야 하므로 중량비 5:5를 중심으로 각각 두 개씩의 샘플을 제작하기로 하였다. Table 3에 각 샘플의 formulation을 나타내었다.

[Table 3] Sample formulation

	Experimental				
Materials	#1	#2	#3	#4	#5
	(1:9)	(2:8)	(5:5)	(6:4)	(7:3)
Fumed Silica	10	20	100	150	186
Ceramic Wool	90	80	100	100	80

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 실험 Table 3에서 보인 조성비를 가지는 샘플들에 대하여 몰드에서의 안정화 이후에 건조된 모습 을 보여주는 사진을 나타낸다. 그림에서 보듯이 Fumed Silica/Ceramic Wool의 비가 6/4인 #4까지는 건조 후 크 랙이 보이지 않으나 7/3되는 #5에 대해서는 가운데 부분 에 건조 후 수축에 의한 크랙이 발생하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 Fumed Silica의 조성비가 일정 비율 이상 되 면 물이 증발함에 따라 나타나는 수축 응력을 이기지 못 하여 발생하는 것으로서, Fumed Silica/Ceramic Wool의 혼합비에 실제적인 한계조건이 있음을 나타낸다. 한편 Fig. 2에는 서로 다른 조성비에서 만들어진 샘플 들의 벌크 밀도를 나타내고 있으며, 조성비에 따라 다르 지만 대략 0.6-08 g/cm³의 값을 보인다. 또한 Fig. 3의 SEM 사진에서 보이는 바와 같이 Fumed Silica의 조성비 가 50 wt%정도로 높아지면 혼합물 내의 Fumed Silica 상이 건조과정에서 따로 분리되어 뭉치게 되고, 이는 벌 크밀도 증가와 건조 시 크랙 발생의 원인이 되는 것으로 생각된다.



[Fig. 1] Samples with several different compositions of fumed silica/ceramic wool from Table 1.



[Fig. 2] Bulk density of the samples with several different compositions of fumed silica/ ceramic wool.



[Fig. 3] SEM images of sample #1 and #5.

한편 복합재료의 단열성은 Ceramic Wool과 Fumed Silica가 지니는 기공성에 기인하는 것이므로 Ceramic Wool과 같이 큰 열린 기공의 형태보다는 Fumed Silica 에서처럼 조밀한 닫힌 기공의 형태에서 단열성은 더 우 수하게 나타난다. 따라서 Fumed Silica/Ceramic Wool의 혼합조성에서는 Fumed Silica의 조성비가 많아질수록 단열성은 더 우수할 것으로 기대된다. Fig. 4에서는 샘플 내의 Fumed Silica 조성비에 따라서 변하는 복합재료의 500°C에서의 k-factor값을 보여준다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 Fumed Silica 조성비가 높아질수록 k-factor값은 거의 직선적으로 감소하는 현상을 나타내 어 이와 같은 예상이 잘 맞는다는 것을 보여준다.



of fumed silica composition.

그러나 이러한 무기복합재를 실제적으로 적용하기 위 해서는 기술적으로 좀 더 경량이면서도 단열성이 좋은 제품을 원하게 되는데, 단순히 Fumed Silica/Ceramic Wool 만을 혼합하여서는 원하는 목적을 달성할 수 없다. 즉, Fig. 4에서 보이는 바와 같이 Fumed Silica의 조성비 를 높이면 k-factor값은 낮출 수 있으나, 50 wt% 이상의 Fumed Silica 조성비에서는 Fig 1에서 처럼 건조 크랙이 발생하게 되므로 기계적 성능을 유지하면서도 우수한 단 열성을 함께 가지는 샘플을 만들기 위해서는 다른 방법 이 연구되어야 함을 알 수 있다. 최근의 에너지 절약에 따른 고온 단열재의 실제 적용을 위한 단열성은 500°C의 고온에서도 0.08 W/m[°]K 정도의 우수한 k-factor 값을 요구하고 있으므로 위와 같은 단순혼합에 의한 방법으로 는 기계적 성능이 우수한 경량의 고온 단열재를 만들어 내기 힘들다.

따라서, 현실적인 적용이 가능한 고온 단열재를 만들 기 위하여 수용성 고분자인 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA)을 Fumed Silica와 Ceramic Wool 간의 계 면접착제로서 사용하는 방안을 강구하였다. 이는 수용성 인 PVA가 물에 녹아서, 성형 시에는 Fumed Silica와 Ceramic Wool 간의 접착력을 강화하여 Fumed Silica가 Ceramic Wool 같의 접착력을 강화하여 Fumed Silica가 Ceramic Wool 접유상에 코팅된 형상을 만들게 됨으로서 단열성과 기계적 성능을 향상시킬 수 있는 조밀한 기공 의 모폴로지를 형성할 수 있을 것으로 기대되기 때문이 다. 또한 본 연구에서의 샘플과 같이 고온용 무기단열재 의 경우에는 고온에서 유기물이 분해되어 휘발하게 되므 로 기능을 위한 최소한의 바인더 량과 분해 시에 환경 유 해물질이 발생하지 않는 것이 필요하다. 따라서 일반적 으로 산업계에서 유기바인더로 사용되는 수용성 접착제 인 PVA를 선택하였으며, 예비실험을 통하여 3 wt% 정 도의 조성비에서 충분히 접착기능을 발휘할 수 있으며 또한 고온에서 분해 휘발 시에 특별한 냄새나 샘플의 기 계적인 물성 및 치수변화에 큰 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다.

Fig. 5에는 이와 같은 생각에 따라 Table 3에의 각각 조성비에 대하여 Fumed Silica/Ceramic Wool 100g에 대 하여 PVA 3g을 더하여 성형한 샘플의 벌크밀도를 나타 낸다. 그림에서 보아 확연히 알 수 있듯이 PVA 계면접착 제를 첨가한 경우에는 그렇지 않은 경우에 비하여 각각 의 조성비에서 벌크밀도가 거의 절반 정도로 크게 감소 한 것을 알 수 있다. 또한 여기에 나타내지는 않았지만 기계적인 물성은 오히려 크게 증가하는 것도 함께 관찰 되었다.



[Fig. 5] Comparison of bulk densities of the samples between without- and with-PVA.

이러한 현상은 Fig. 6의 #1 샘플에 대한 SEM 사진에 서 나타낸 바와 같이 PVA에 의하여 대부분의 fumed silica들이 Ceramic Wool에 코팅됨으로 인하여 샘플 전 체적으로는 코팅된 Ceramic Wool 섬유상의 다공성 괴상 으로 성형될 수 있기 때문으로 생각된다.

한편 소량의 PVA 계면접착제를 사용하여 만든 샘플 들의 단열성을 관찰하기 위하여 k-factor를 온도에 따라 시험 측정하고 이를 PVA를 사용하지 않은 경우와 함께 비교하여 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보아 잘 알 수 있듯이 PVA접착제를 사용한 경우에는 그렇지 않은 경우 에 비하여 k-factor가 현저히 감소하는 것을 관찰할 수 있 다. 또한 fumed silica의 낮은 조성비에서도 우수한 단열 성을 보여주므로 상대적으로 값비싼 furned silica를 적게 사용할 수 있다는 점에서 경제적이기도 하다. 일반적으로 실제 활용의 측면에서 산업계에서 요구하는 단열성의 성 능기준이 500°C에서 0.08 W/m°K 정도의 열전도율을 원 하고 있으므로 이를 샘플의 단열성 기준으로 설정했을 경 우, 그림에서 보듯이 Furned Silica/Ceramic Wool = 3/7 되는 중량혼비 조성을 사용하면 가능함을 알 수 있다.



[Fig. 6] SEM images of sample #1 for with- and without-PVA.



[Fig. 7] K-factor of the samples with- and without-PVA. Fumed Silica/Ceramic Wool = 1:9 (#1), 2:8 (#2), and 3:7 (#3), respectively.

4. 결 론

고온단열재로서 성능이 우수한 무기단열재로서 Fumed Silica/Ceramic Wool을 베이스로 하는 연구의 결 과로서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 섬유상의 이방성 재료로서 Ceramic Wool을 사용함 으로서 구상의 Fumed Silica를 고온에서도 크랙이 발생하지 않는 효과적인 괴상의 복합단열재로 만들 수 있었다.
- 2) PVA와 같은 계면접착제를 사용하지 않을 경우, Furned Silica가 60 wt% 정도의 일정량 이상 혼입 되는 경우에는 Furned Silica 상이 따로 분리되어 건조됨으로서 크랙을 발생시키게 되고, 복합재의 벌크밀도 역시 증가함을 보여 주었다.
- 3) 3 wt%의 PVA 수용성 계면접착제를 사용함으로서 복합재의 기계적 특성은 훨씬 향상시키고, 벌크밀 도와 k-factor 값은 오히려 크게 감소시킬 수 있음 을 알게 되었다.
- 4) 중량비로 Fumed Silica/Ceramic Wool =3/7의 조성 비에 대하여 PVA 3 wt%를 사용한 경우의 샘플은 500℃에서 0.08 W/m°K 이하의 열전도도를 보여주 는 우수한 단열 특성을 나타내었다.

References

- B. Clauß, "Fibers for Ceramic Matrix Composites", *Ceramic Matrix Composites*, ed. W. Krenkel, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp.1–20, 2008.
- [2] A. Berge and P. Johansson, "Literature Review of High Performance Thermal Insulation", *Chalmers Civil and Environmental Engineering*, Report 2012:2.
- [3] X. Yibin, Yoshihisa, G. Hongbo, Y. Masayoshi, "Prediction of thermal conductivity of composite materials", *Power* and Energy Systems, 2, pp.1048–1059, 2008. W. Krenkel, R. Naslain, and H. Schneider, *High Temperature Ceramic Matrix Composites*, Wiley – VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001.
- [4] B. Clauß and D. Schawaller, "Modern Aspects of Ceramic Fiber Development", Advances in Science and Technology, 50, pp. 1–8, 2006.

DOI: http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.50.1

[5] M. A. Kumar, G. R. Reddy, V. P.Chandrakar, "Hydrophilic

fumed silica/clay nanocomposites: Effect of silica/clay on performance", *International Journal of Nanomaterials and Biostructures*, **1**(1), pp. 1–11, 2011. DOI: http://dx.doi.org/10.1155/2011/189731

 Y. Zheng, Y. Zheng, R. Ning, "Effects of nanoparticle SiO2 on the performance of nanocomposites, *Mater. Lett.*, 57, pp. 2940–2944, 2003.
DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01401-5

[7] M. H. G. Wichmann, M. Cascione, B. Fiedler, M. Quaresimin, K. Schulte, "Influence of Surface treatment on mechanical behaviour of fumed silica/epoxy

- nanocomposites", *Comp. Interf.*, **13**, pp. 699–715, 2006. DOI: <u>http://dx.doi.org/10.1163/156855406779366723</u>
- [8] M. A. Kumar, K. H. Reddy, Y. V. M. Reddy, G. R. Reddy, N. S. V. Kumar, and B. H. N. Reddy, "Assessment of nanoclay filled epoxy on mechanical, thermal and chemical resistance properties of nanocomposites", *J. Metal. Mater. Sci.*, **52**, pp. 305–315, 2010.
- [9] C.-T. Lee, M. Jang, and T-M. Park, "A Foamed Body through the Complexation with the Sepiolite and Expanded Pearlite", *Appl. Chem. Eng.*, 23(1), pp. 77–85, 2012.

[10] Morgan ThermalCeramics, www.morganthermalceramics.com

[11] Degussa, Technical information, No.1271

안 원 술(WonSool Ahn)

[정회원]



- 1979년 2월 : 서울대학교 화학공 학과 (공학사)
- 1981년 2월 : 서울대학교 화학공 학과 (공학석사)
- 1992년 8월 : KAIST 화학공학과 (공학박사)
- 1995년 3월 ~ 현재 : 계명대학교 화학공학과 교수

<관심분야> 고분자 기능화, 고분자복합재료, 고무재료 등