

## 高壓下의 水熱反應에 依한 CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系 硬化體에 關한 基礎的 研究

漢陽大學校 工科學 窯業工學科

李 喜 洙

(1965. 11. 2 受理)

---

A Study on CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System Hydrates Produced  
by Hydrothermal Reaction under High Pressure.

by

Hee Soo Lee

Department of Ceramic Engineering, College of Engineering,  
Hanyang University

(Received Nov. 2, 1965)

### Abstract

It is a fundamental study for the hardened bodies of CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to clear up various physical properties and structures of the products, using the Seosan quartz and Ca(OH)<sub>2</sub> (C. P. grade) as raw materials.

Various samples were obtained by varying CaO/SiO<sub>2</sub> mole ratio (0.3~2.1) and hydrothermal conditions (100~220°C and 2~14hr.) within the given limit.

It was found that tobermorite phase as hydrate is contained in the hardened bodies and that the development of crystal has a great influence on the strengths and other physical properties of hardened bodies.

---

### 序 論

CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系 水 和 物 은 시멘트의 凝結, 硬化過程 및 硬化完了後의 性質等에 미치는 影響이 크므로 이에 對한 研究가 古來로부터 이루어지고 있었으나 이系의 複雜性으로 因하여 그間 研究가 遲遲不振하고 있었으며, 近來 Bernal<sup>1)</sup>, Kalousek<sup>2)</sup> 등의 研究와 더불어 國際시멘트化學會議에서의 이에 對한 많은 論文들<sup>3)</sup>이 發表된 後부터 다시금 各國에서의 研究가 活潑히 再擡頭되었다. 現今 이系의 水和物로서는 天然物과 合成物을 合해서 約 17~18 種이 알려지고 있으나 就中 合成物의 種類는 매우 적으며 더욱이 合成生成物 結晶의 甚한 微細性 및 低對稱性으로 因

하여 鑛物學的 同定이 困難하다. 이들 合成水化物의 組成은 結晶水 및 CaO/SiO<sub>2</sub> mole 比(以下 C/S mole 比로 略記)에 따라 廣範圍에 걸쳐 銳敏하게 變化되므로 一種의 相일찌라도 이에 對한 化學式을 決定짓기는 매우 困難하다. 그間의 研究結果, 尙今 未確實視되고 있는 點은 水和反應速度 및 平衡相間의 構造에 따른 強度 其他 物性 사이의 相互關係이며 就中 本研究에서는 後者를 擇하여 系統的으로 調查 檢討하였다. 本實驗에서 試料作成上 變化因子로 擇한 것은 C/S mole 比와 水熱條件이며 操作上 特異視한 點은 直接 合成, 加壓成形 및 高壓下의 水熱養生法에 依하였다는 點이다.

原料 및 成形體作成條件 選定

過粉碎物과 市販 Ca(OH)<sub>2</sub> 試藥을 使用하였으며 化學組成 및 物性は Table I과 같다.

原料로서는 高純度인 瑞山珪石의 200 mesh 通

供試體 成形을 爲하여 共用될 成形用 添水率 및

Table I Chemical Composition of Raw Materials.

Item Raw mater.	True Sp. gr.	Specific surface area cm <sup>2</sup> /g	S. K	Ig. loss %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Total %
Seosan Quartz	2.66	5.030	35	0.09	99.71	0.024	0.039	—	—	99.98
Ca(OH) <sub>2</sub>	2.24	7.800		24.42	—	—	—	75.38	0.09	99.89

成形壓을 選定코자 Sudoh<sup>4)</sup>에 의한 C/S mole 比=1.0과 Erich<sup>5)</sup>에 의한 水熱條件으로서 8 atm, 4 hr. 을 基準으로 定하였고, 成形體 形成은  $\phi 30 \times 13$  mm의 圓柱形으로 하여 다음 Table II와 같은 添水率, 成形壓의 同時變化에 따른 Fig. 1과 같은 水熱後 壓縮強度 試驗結果로서 選定하였다. 이때 最大値로서는 No. C-4인 添水率 7%와 成形壓 7,000 p. s. i. 를 適格條件으로 選定하였다.

Table II Variation in Water Content and Molding Pressure for Hydrothermal Condition 8 atm and 4 hrs.

Sample No.	Water content	Molding press. (p. s. i.)	Sample No.	Water content	Molding press. (p. s. i.)
A-1	3%	1×10 <sup>3</sup>	c-4	7%	7×10 <sup>3</sup>
A-2	"	3	c-5	"	9
A-3	"	5	d-1	8	1
A-4	"	7	d-2	"	3
A-5	"	9	d-3	"	5
B-1	5	1	d-4	"	7
B-2	"	3	d-5	"	9
B-3	"	5	e-1	9	1
B-4	"	7	e-2	"	3
B-5	"	9	e-3	"	5
C-1	7	1	e-4	"	7
C-2	"	3	e-5	"	9
C-3	"	5			

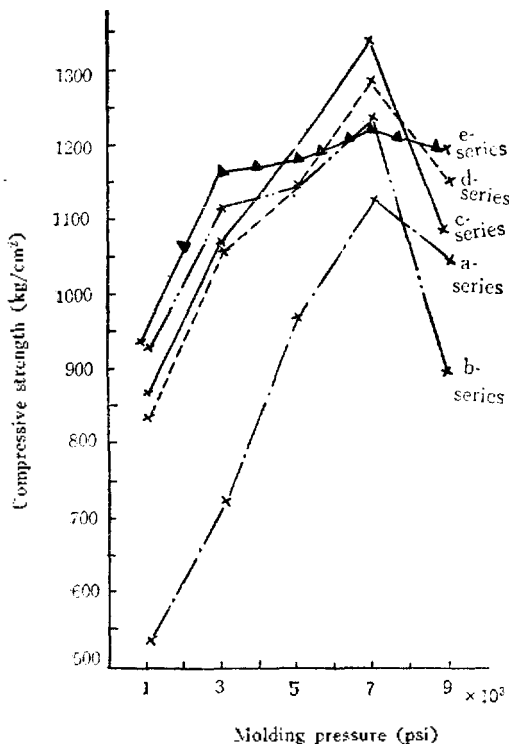


Fig. 1 Relationship between compressive strength and molding pressure for hydrothermalized samples.

實驗方法

1) 供試體 作成

所定の C/S mole 比로 配合한 原料 混合物에 다 選定된 添水率 7%을 加한 均一 混和物을 所定金屬型에 注加하여 選定된 成形壓 7000 p. s. i. 로서 成形한 後 一旦 完全 乾燥시키고 다음 autoclave 內에서 所定の 水熱養生을 하였다. 이때 autoclave의 取扱法 및 水熱後 모든 操作은 K. S.<sup>6)</sup>에 準하였다. 取出하여 所定操作을 마친 試料는 다시금 完全 乾燥하여 保管하였다가 適宜 供試했다. 本實驗에서 擇한 C/S mole 比 및 水熱條件의 變化는 Fig. 2와 같이 C/S mole 比 水熱溫度 및 水熱時間을 各 頂點으로 하는 三角 圖表의 範圍內에서 規則的으로 施行하였다. 이에 對한 內譯을 Table III에 表示하였다.

**Table III** C/S Mole Ratio and Hydrothermal Conditions.

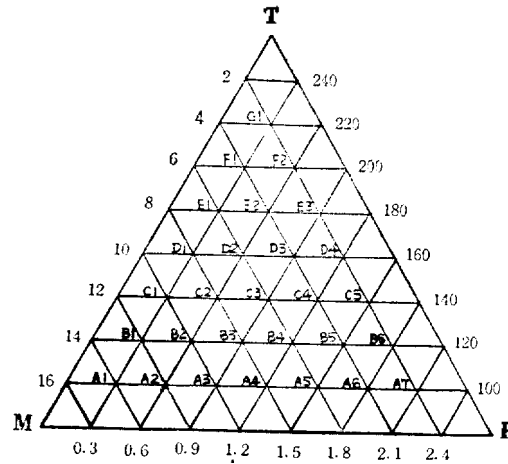
Sample No.	C/S mole ratio	Hydrothermal condition		
		Temp. (°C)	Corresponding press. (p. s. i)	Time (hr)
A-1	2.1	100	14.7	2
A-2	1.8	120	20	"
A-3	1.5	140	53	"
A-4	1.2	160	90	"
A-5	0.9	180	146	"
A-6	0.6	200	225	"
A-7	0.3	220	350	"
B-1	1.8	100	14.7	4
B-2	1.5	120	29	"
B-3	1.2	140	53	"
B-4	0.9	160	90	"
B-5	0.6	180	146	"
B-6	0.3	200	225	"
C-1	1.5	100	14.7	6
C-2	1.2	120	29	"
C-3	0.9	140	53	"
C-4	0.6	160	90	"
C-5	0.3	180	146	"
D-1	1.2	100	14.7	8
D-2	0.9	120	29	"
D-3	0.6	140	53	"
D-4	0.3	160	90	"
E-1	0.9	100	14.7	10
E-2	0.6	120	29	"
E-3	0.3	140	53	"
F-1	0.6	100	14.7	12
F-2	0.3	120	29	"
G-1	0.3	100	14.7	14

**2) 實驗種目**

施行한 實驗 種目으로서는 強度(壓縮, 引張, 抗折), 겉보기比重, 遊離石灰分, 吸水率, 強熱減量, 示差熱分析(D. T. A.), 熱天秤分析(T. B. A.) 및 X-線廻折分析을 擇하였다.

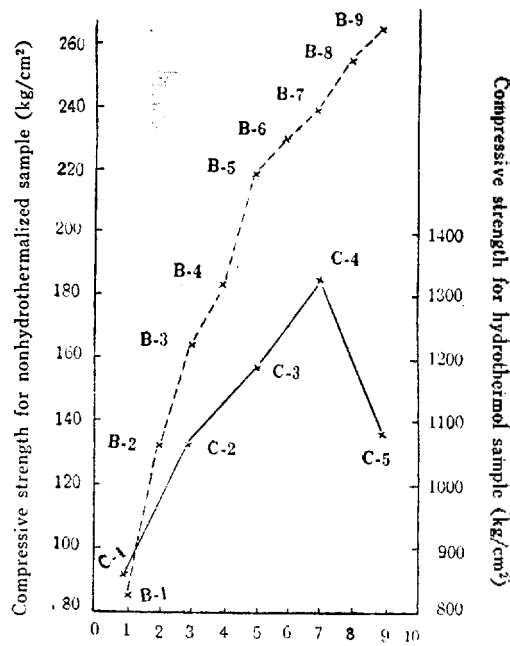
**結 果**

選定된 成形用 添水率인 7%를 基準으로 하여 成形壓 變化에 따른 水熱養生 前後의 壓縮強度 實測值 變化 結果는 Fig. 3 과 같다. 여기서 水熱前 成形體의 強度는 成形壓 增加에 따라 比例의 으로 增大되지만 水熱을 畢한 것은 強度의 最大



**Fig. 2** C/S mole ratio and hydrothermal conditions.

T---Hydrothermal Time  
M---C/S Mole Ratio  
P---Hydrothermal Temperature



**Fig. 3** Compressive strengths of hydrothermalized and non-hydrothermalized samples.

— Hydrothermalized samples.  
..... Non-hydrothermalized samples.

限界値를 나타내고 있다. 이 結果로서 水熱養生 難易는 成形壓 增加에 따른 體內 密度에 支配된 다고 推想되며 이때 密度가 어느 限界 以上으로 커지던 水和反應速度를 遲延시키고 있음을 알 수 있다. 따라서 過度한 成形壓 增加는 不必要하다.

所定 水熱養生을 마친 水和供試體에 對한 各 實測值를 Table IV에 綜合 表示하였다. 이들 實

測 結果值로서 判明된 強弱 또는 大小關係를 比較하여 各 試驗에서 各 平均値 以上으로 強 또는 大인 값을 갖는 試料들의 分布 範圍(결보기 比重 및 遊離石灰分에서는 平均値 以下의 小인 값을 갖는 試料들의 分布 範圍)를 包圍線으로 明示한 前記 Fig. 2와 같은 三角圖表를 Fig. 4, 5 및 6에 表示한다.

Table IV Observed Values.

Item	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Sample No.	kg/cm <sup>2</sup>	kg/cm <sup>2</sup>	kg/cm <sup>2</sup>	kg/cm <sup>2</sup>		%	%	mg
A-1	2.315	39.5	7.77	5.24	2.189	19.85	65.5	183
A-2	4.196	88.44	15.7	4.66	2.087	21.02	47.35	172
A-3	5.971	113.86	17.85	4.17	2.094	21.71	38.84	151
A-4	5.973	156.43	27.8	5.45	2.111	23.99	32.04	145
A-5	14.21	184.55	32.22	6.49	2.105	24.57	17.60	138
A-6	14.26	362.23	39.8	7.00	2.072	26.07	4.80	107
A-7	11.33	205.57	38.22	5.32	2.049	26.59	0.22	71
B-1	5.07	50.43	8.7	5.34	2.084	20.52	47.05	171
B-2	7.23	86.08	5.25	5.24	2.087	21.25	48.35	156
B-3	9.07	125.83	16.07	5.86	2.109	24.35	33.18	144
B-4	11.69	159.34	36.71	7.12	2.113	29.43	19.36	135
B-5	11.22	268.90	45.1	5.87	2.096	23.69	0.2	84
B-6	15.32	200.77	45.3	6.57	2.073	27.51	0.5	64
C-1	6.44	62.51	9.85	4.22	2.113	19.83	45.27	171
C-2	6.574	76.15	13.27	6.09	2.202	21.09	33.86	161
C-3	12.92	164.09	30.7	6.74	2.112	21.50	25.79	149
C-4	15.57	236.26	40.3	7.77	2.098	23.46	0.22	100
C-5	14.89	163.71	36.8	6.07	2.056	25.09	0.5	79
D-1	5.574	46.83	7.7	5.64	2.101	18.52	35.07	153
D-2	8.86	90.28	10.1	5.46	2.097	18.56	40.22	115
D-3	12.12	199.92	39.9	6.84	2.086	22.04	20.50	106
D-4	16.83	233.21	38.9	5.99	2.076	23.04	0.3	79
E-1	6.089	51.24	6.2	7.44	2.106	20.03	35.81	129
E-2	6.83	78.28	12.28	5.86	2.104	20.02	33.26	90
E-3	12.48	233.65	42.25	5.89	2.085	25.93	4.38	68
F-1	5.80	67.70	6.93	4.97	2.108	19.81	33.11	113
F-2	9.88	79.9	21.22	5.97	2.114	20.73	15.8	75
G-1	6.635	62.62	9.55	5.20	2.129	20.21	31.08	68

Remark :

- I : Compressive Strength
- II : Modulus of Rapture
- III : Tensile Strength
- IV : Vicker's Hardness
- V : Apparent Specific Gravity
- VI : Water Absorption
- VII : Free Ca(OH)<sub>2</sub> Quantity
- VIII : Thermal Loss

- Order ← → Order 28
- Strong Weak
  - Strong Weak
  - Strong Weak
  - Max. Min.
  - Min. Max.
  - Max. Min.
  - Min. Max.
  - Max. Min.

Table 4의 各 實測值 結果로서 얻은 概要를 比較해 보면 다음과 같다.

	最強 또는 最大		最弱 또는 最小		類似值表示試料集結範圍		平均 值	Fig. 4, 5, 6 包圍線內 範圍
	Sample No.	值	Sample No.	值	順位* 範圍	值		
壓縮強度	D-4	16.83kg/cm <sup>2</sup>	A-1	2.315kg/cm <sup>2</sup>	16~25	6~7kg/cm <sup>2</sup>	9.48kg/cm <sup>2</sup>	平均値以上
抗折強度	A-6	362.23kg/cm <sup>2</sup>	A-1	39.5 kg/cm <sup>2</sup>	10~13	約 160kg/cm <sup>2</sup>	138.87kg/cm <sup>2</sup>	" 以上
引張強度	B-5	45.1 kg/cm <sup>2</sup>	B-2	5.25 kg/cm <sup>2</sup>	4~8	39~40kg/cm <sup>2</sup>	23.66kg/cm <sup>2</sup>	" 以上
Vicker硬度	C-4	7.77kg/mm <sup>2</sup>	A-3	4.17 kg/mm <sup>2</sup>	14~16	5.86~ 5.87kg/mm <sup>2</sup>	5.87kg/mm <sup>2</sup>	" 以上
겉보기比重	C-2	2.2021	A-7	2.049	17~25	約 2.11	2.103	" 以下
吸水率	B-4	29.43%	D-1	18.52%	16~26	20~21%	22.51%	" 以上
遊離石灰	A-1	65.5 %	B-5	0.2%	1~3	0.2%	25.36%	" 以下
強熱減量	A-1	183mg	B-6	64mg	7~10	約 150mg	120.6mg	" 以上

\* 順位는 上記 Remark 에 記載한 바와 같음.

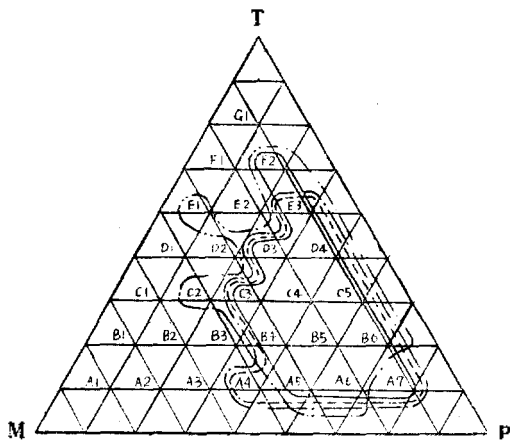


Fig. 4 Order of I, II, III and IV.

—— Compr. Strength    - - - Tensile Strength  
 ..... Modulus of Rupture    - · - · Vicker's Hardness

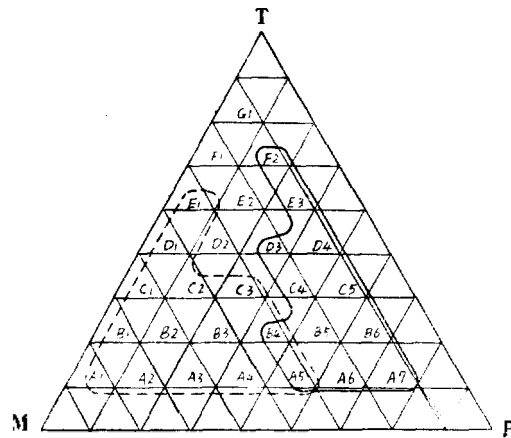


Fig. 6 Order of VII and VIII.

—— Ca(OH)<sub>2</sub> Quantity  
 - - - Thermal Loss

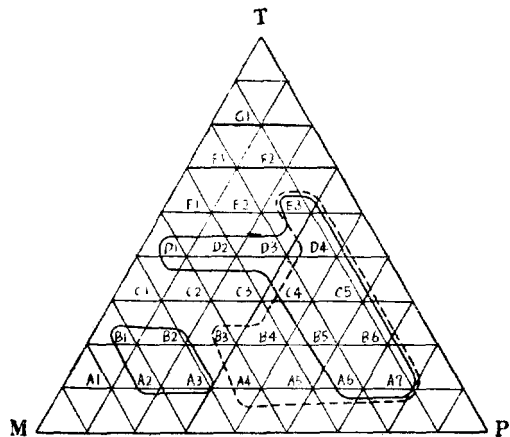
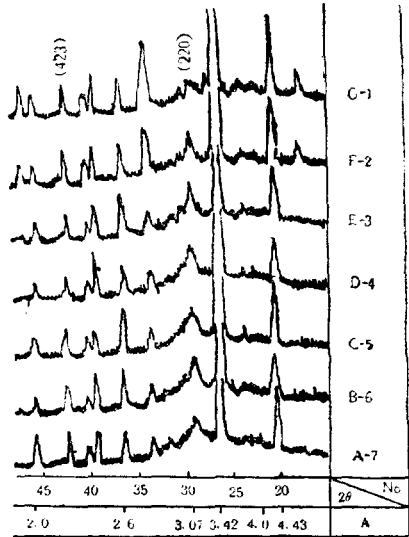


Fig. 5 Order of V and VI.

—— Apparent Sp. gr.  
 ..... Rate of Water Abs.

上記 結果로서 알 수 있는 바와 같이 各種 強度 및 硬度에 對하여 比較的 큰 값을 나타내는 試料들은 Fig. 4의 包圍線內 範圍에 屬하고 있으며, 이들 範圍는 大體로 類似하였다. 이 범위에 屬할 수 있는 成分比와 水熱條件은 大略 다음과 같음을 알 수 있다. 즉 C/S mole比 0.3~0.9, 水熱時間 約 2~8 hr., 水熱溫度 140~220°C 이다. 따라서 同一 水熱時間에 對해서는 水熱溫度가 大體로 140°C 以上이고 C/S mole比가 大略 0.9 以下인 것이 高強度, 高硬度로 되며, 水熱時間이 大略 10 hr. 以上으로 되면 強度 및 硬度는 低下 되고 있다. 結局 上記 範圍內의 同一 C/S mole比에 對해서는 各 水熱 最高溫度가 알으면 水熱時間을 길게하고, 反對로 水熱 最高溫度가 높으면



면 水熱時間을 짧게 하더라도 큰 強度, 큰 硬度를 가지게 된다는 것을 알 수 있다.

결보기 比重 實測值로서 알 수 있는 바와 같이 同一 各 水熱時間에 對하여 C/S mole 比가 大體로 0.6 以下로 작고 水熱溫度가 140°C 以上으로 높은 溫度範圍의 것은 比重이 적으며 水熱時間이 大略 10 hr. 以上으로 되는 것은 比重이 커진다는 것을 알 수 있다.

吸水率 實測值로서 알 수 있는 바와 같이 同一 水熱時間에 對해 水熱溫度가 大略 140°C 以下로 작고, C/S mole 比가 1.5 以上으로 큰 것들의 吸水率은 적어진다는 것을 알 수 있다.

遊離石灰分 實測值로서 알 수 있는 바와 같이 120°C 以上의 水熱溫度 全般에 걸쳐, 同一 各 水熱時間에 對하여 C/S mole 比가 0.9 以下로 작은

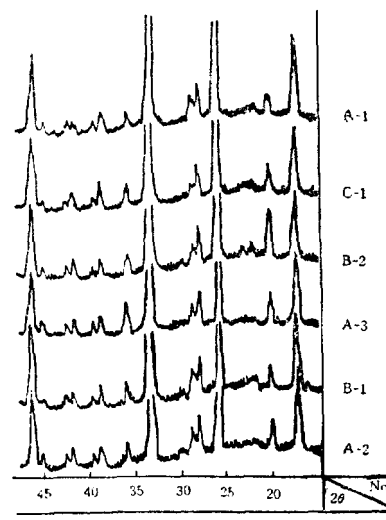
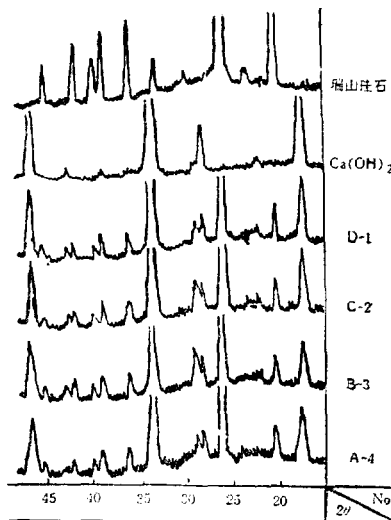
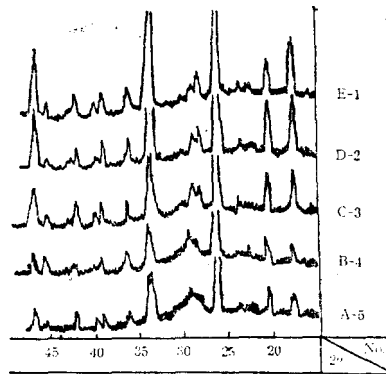
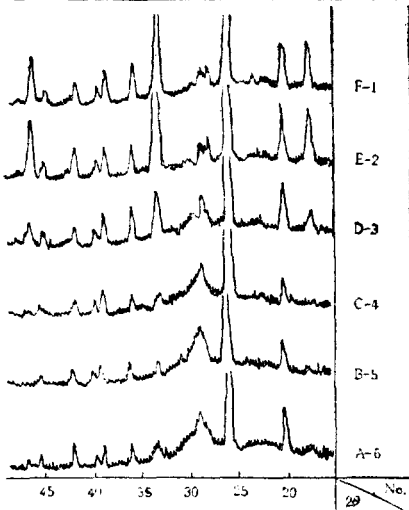


Fig. 7 X-ray diffraction patterns.

試料들은 遊離  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 含量이 적어짐을 알 수 있다.

強熱減量 實測值로서 알 수 있는 바와 같이 同一 水熱時間에 對하여 水熱溫度全般에 걸쳐, C/S mole 比가 0.6 以下로 작은 것들은 強熱減量이 적어진다는 것을 알 수 있고, 또한 모든 水

熱條件에 걸쳐서 C/S mole 比가 0.6 및 0.3 일 때 強熱減量이 比較的 커진다.

X-線 廻折分析

結果를 同定하기 爲해서 使用한 資料로서 A. S. T. M. card<sup>6)</sup> 및 Soudoh 報告<sup>7)</sup>에 依하였다. 同定結果 本 實驗의 各 patterns에서 나타나

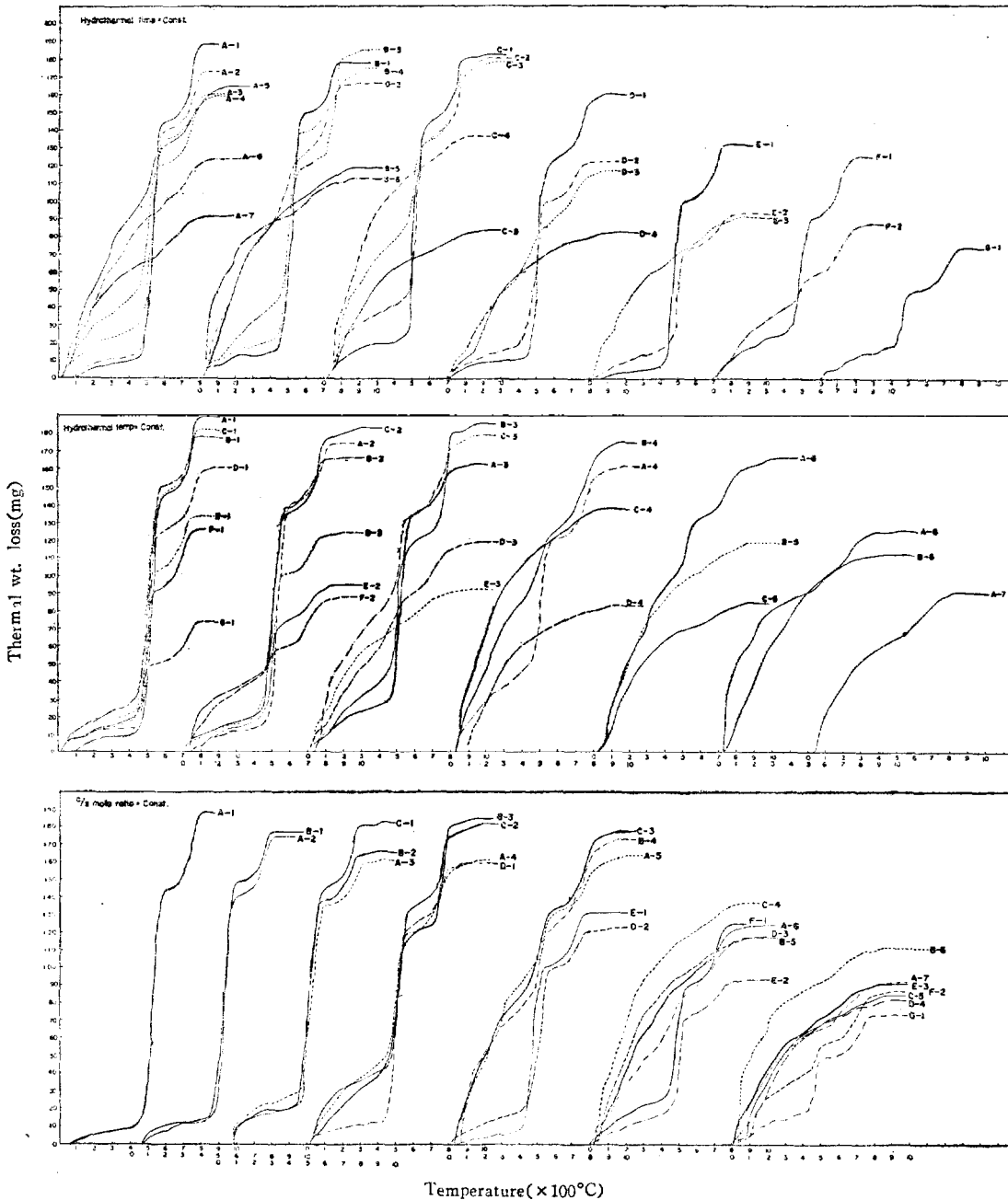


Fig. 8 Curves of thermal balance analysis.

는 peaks 는 Ca(OH)<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 및 tobermorite 相의 特徵 peak 였으며, Fig. 7에서 強度比較 檢討에 有用한 部分만의 patterns 를 C/S mole 比別로 分類 表示하였다.

各 patterns 에서 tobermorite 相의 特徵 peaks 中 A. S. T. M. Card 에서의 14 Å, 11 Å, 10 Å, 9 Å 등의 peaks 가 거의 現出 되지않고 있는 것으로 보아, 全般的으로 結晶의 發達이 낮다고 推想되며, 더우기 本實驗結果에서는 C-軸 發達이 잘 되지 않은 (h k o)面의 peak 強度가 主로 銳敏하게 變化되고 있다.

實驗全般에 걸쳐 tobermorite 相生成의 基本要素는 (2 2 0), (4 2 3) 結晶面이며, 發達度의 判定은 主로 (2 2 0)面의 peak 로서 이루어진다.

이 相의 發達良否는 遊離 SiO<sub>2</sub> 量보다 遊離 Ca(OH)<sub>2</sub> 量에 따라 甚한 影響을 받는다는 것을 알 수 있다. 即 Ca(OH)<sub>2</sub>의 4.96 Å(0 0 1)의 peak 가 낮을 수록 이 相의 3.07 Å(2 2 0)가 더욱 잘 發達되며 Ca(OH)<sub>2</sub>의 (0 0 1) peak 가 거의 나타나지 않으면 이 相의 (2 2 0) peak 는 크고, broad 하게 發達되는 傾向을 보여준다. 이 點으로서 tobermorite 相의 (2 2 0) peak 가 크고, broad 해지면 結晶 發達이 잘 된다는 것을 推定할 수 있었다. 萬一 Ca(OH)<sub>2</sub>의 (0 0 1) peak 의 強度比를 判別키 困難할 때에는 3.11 Å (1 0 0) 및 2.62 Å(1 0 1)의 銳利한 peak 로서 代替判定할 수도 있다. Tobermorite 相에서 發達된 結晶面은 上記 (2 2 0), (4 2 3) 以外에 (2 2 2), (4 0 0), (0 0 8) 등이 있으나, 이들의 peak 는 Ca(OH)<sub>2</sub> 및 SiO<sub>2</sub>의 特徵 peaks 와 diffuse 하기 쉽고, 強度도 낮기 때문에 比較가 困難하다. 上記 點에 依據하여 本結果에서 tobermorite 相의 發達順位를 大略 比較해 보면 다음과 같다.

C/S mole 比=0.3 系列:

C-5>D-4>B-6>A-7>E-3>F-2>G-1

C/S mole 比=0.6 系列:

C-4>B-5>A-6>D-3>E-2>≈F-1

C/S mole 比=0.9 系列:

A-5>B-4>C-3>D-2≈E-1

C/S mole 比=1.2 系列:

B-3>≈C-2>A-4≈D-1

C/S mole 比=1.5 系列:

A-3≈B-2>C-1

C/S mole 比=1.8 系列:

A-2≈B-1

#### 熱天秤分析

T. B. A. 結果를 同一 C/S mole 比, 同一 水熱溫度 및 同一 水熱時間 別로 Fig. 8에 分類 表示하였다.

曖昧한 曲線型이 있기는 하나 全 曲線型群을 2種으로 大別할 수 있다. 即 A-7 型과 같이 單調로운 彎曲線型과 A-1 型과 같이 500°C 前後와 700~800°C 附近에서 急變部를 이루는 變調로운 曲線型이다. 前者에는 X-線廻折分析 및 後記 D. T. A. 結果로서 判定되는 比較的 tobermorite 相의 發達이 良好한 A-7, A-6, A-5, B-6, B-5, B-4, C-5, C-4, C-3, D-4, D-3, E-3 등이 屬해 있고, 나머지는 後者 또는 曖昧한 것들이다. 또한 前者는 Soudoh 報告<sup>7)</sup>로서, 相의 發達이 良好할 때의 曲線型이라고 判斷된다. 後者에서 500°C 前後때의 強熱 重量減少의 變化度는 700~800°C 때 보다 더욱 甚하며, 한편 X-線廻折分析으로서 確認되는 tobermorite 相 結晶 發達의 良否 關係의 對照해 보면 tobermorite 相의 發達이 보다 좋아질 수록 700~800°C 때의 變化度는 別差 없으나, 500°C 前後때의 變化度는 점점 緩和되고 있다. 一般으로 前者型 試料들의 強熱重量 減少 全量은 後者型들의 것들 보다 매우 적어지고 있다. 全般的으로 C/S mole 比가 적어질 수록 tobermorite 相의 發達이 좋아지는 傾向을 나타내고 있다.

#### 示差熱分析

同一 C/S mole 比 別로 分類한 D. T. A. 結果를 Fig. 9에 綜合 表示하였다.

本 結果의 同定 資料는 Scifax D. T. A. Data Index Card<sup>8)</sup>였다. Fig. 9로서, 全般에 걸친 peak 의 分布 溫度 範圍는 530~560 T(-), 570~580 T(-) 및 810~860 T(±)의 三群으로 大別된다.

Scifax Card로서 前 兩者는 遊離 Ca(OH)<sub>2</sub>와 遊離 SiO<sub>2</sub>의 各 特徵 peak 範圍임이 確認된다. 後者인 810~860 T(±) 範圍는 本 CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系 合成 水和物의 特徵 peak 範圍임을 Kalousek<sup>9)</sup> Yoshi<sup>10)</sup> 등에 依해서 알려져 있으며, 本 X-線廻



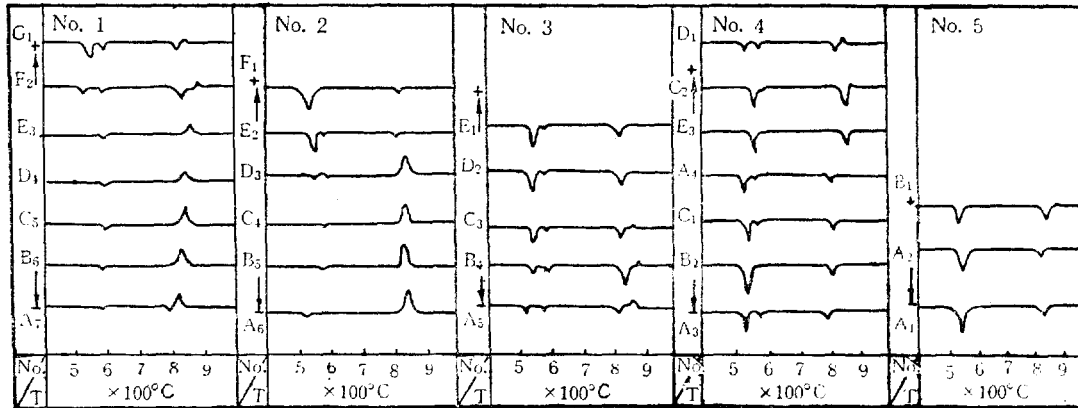


Fig. 9 Curves of differential thermal analysis.

折分析結果, 그 水和物은 tobermorite 相임을 推定할 수 있다.

더욱이 上記 X線 廻折 分析結果 및 T. B. A. 結果에서, 比較的 tobermorite 相의 結晶 發達이 良好하다고 推定된 試料들은, 이 範圍에 있어서 發熱 peak를 나타내고 있다. 또한 이 發熱 peak의 位置는 配合한 C/S mole 比가 增加할 수록 高溫側으로 移行되고 있다. 即 C/S mole 比가 0.3 인 群은 820°C 準位이고, 0.6 인 群은 840°C 準位, 0.9 인 群은 860°C 準位에 있고, 1.2 인 群에서는 880°C 準位에 位置하고 있다. 한편 X-線 廻折에서 遊離  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  및  $\text{SiO}_2$ 의 特徵 peaks의 強度比는 本 D. T. A. 結果에서 表示된 530~560 T(-) 및 570~580 T(-) 사이에 peaks의 相互 關係와 大略 比例的이었다.

### 考 察

出發物質의 粒度를 매우 細게하고, 또한 autoclave에 依한 促進養生을 했음에도 不拘하고, X-線廻折圖의 同定, D. T. A. 및 T. B. A. 結果等에 依하면 未反應의 出發物質의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SiO}_2$  2種成分이 比較的 많이 殘存하고 있었으며, 따라서 이들은 硬化體構成에 있어서 骨材格으로 存在한다고 推想된다. 合成된 水和物로서는 tobermorite 相의 生成이 確認되었으며, 이것 또한 全般的으로 C-軸의 發達이 나빠서 主로 (h k o) 面이 比較的 큰 廻折強度를 나타내고 同時에 broad 한 peak를 表示하고 있다. Takemoto<sup>11)</sup>도 autoclave에 依한 硬化體內에는 一般으로  $\text{CaO}$ -

$\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系 水和物로서 gyrolite, xonotillite, hillebrandite 등은 잘 나타나지 않으며, tobermorite 相만이 主要構成水和物로서 存在한다고 말하고 있다. 또한 Sudoh<sup>12)</sup>는 이 點에 對하여 一般으로 tobermorite 相의 結晶發達이 나쁘거나 또는 生成初期의 現象이라고 말하고 있으며, 이 原因에 對하여 本人은 加壓成形으로 因하여 成形體의 密度가 커져 水熱이 抑制 當하기 때문이라고 推想했다. 이 點은 本實驗에서 成形壓 增加에 따른 水熱硬化體의 壓縮強度測定值사이에 最大 限界點을 나타내고 있다는 結果로서도 確認된다. 이러한 現象은 Sudoh<sup>13)</sup>가 報告한 比較的 低溫度의 autoclave 養生에 依한 paste hardened body에 對한 것과 加壓成形體에 對한 Kondow의 未確定報告<sup>10)</sup>와 同一한 結果를 나타내고 있다.

水和硬化體의 各種強度, 硬度, 吸水率 및 遊離 石灰는 生成된 tobermorite 相의 發達도와 密接한 關係가 있음을 本實驗結果로서 確認하였다. 即 이 相의 結晶發達이 比較的 잘 되어 있는 硬化體들의 各種強度, 硬度 및 吸水率は 커지지만 遊離 石灰量은 작아지고 있었다. 이러한 現象은 2~10 hr. 內의 同一 各水熱時間에 對하여 一般으로 C/S mole 比가 0.9 以下로 작고 水熱溫度가 140°C 以上으로 높을 때 顯著해지고 있다. 結果기 比重과 強熱減量과는 比例的인 傾向을 나타내고 있으며 各 水熱條件에 對하여 一般으로 C/S mole 比가 작을 때 이들의 結果值가 작아지고 있다. 한편 이들과 強度, 硬度等과 사이의 相互

關係는 認定하기가 어렵다.

D. T. A., T. B. A. 結果 및 X-線廻折結果사이에는 서로 連關性있는 現象을 나타내고 있다. 即 tobermorite 相의 結晶發達이 잘 되어 있는 硬化體의 D. T. A. 曲線에서 810~860°C 範圍에 나타나는 強度가 큰 發熱 peak의 位置는 高溫側으로 移行되고 있으며, 한편 T. B. A. 曲線에서는 強熱重量減少가 完全히 없어지는 溫度로 될 때까지의 溫度範圍에서 加熱溫度에 따르는 重量減少의 變化率은 單調로히 減少하므로 平坦한 彎曲線을 나타내고 있다. 一般으로 이 相의 發達이 잘 되어 있는 硬化體의 強熱重量減少 全量은 發達이 잘 되어 있지않는 것보다 매우 적었고, 한편 X-線廻折分析의 同定으로서는 特別히 (2 2 0)의 廻折強度가 크며 또한 broad 하게 나타나고 있었다.

### 結 論

以上 記述한 研究結果를 總括하면 本實驗範圍에서 다음과 같은 點들을 結論지을 수 있다.

1) 試料 作成時 成形壓 增加에 따른 水熱前 成形體에 對한 壓縮強度는 比例적으로 增加하지만, 水熱硬化體의 壓縮強度는 成形壓이 7000 p. s. i. 附近으로 될 때 까지 增加되며, 이 壓力 보다 더 커지면 反對로 減少된다.

2) 一般으로 同一 各 水熱時間에 對하여 水熱溫度가 140°C 以上이고, C/S mole 比가 0.9 以下인 範圍에서는 壓縮強度, 抗折強度, 引張強度 및 硬도가 比較的 커지며, 水熱時間이 10 hr. 以上이 되면 多히 이들 物性의 實測值가 低下된다.

3) 同一 CaO/SiO<sub>2</sub> mole 比에 對하여 水熱溫度가 높을 때는 水熱時間을 짧게 하므로써 또는 水熱溫度가 높을 때는 水熱時間을 짧게 함으로서 比較的 高強度 및 高硬도의 것을 얻을 수 있다.

4) 걸보기 比重은 2.05~2.20 程度이며, 그 值가 작은 것들은 一般으로 高強度 및 高硬도인 範圍에 屬하고 있으며, 여기에는 CaO/SiO<sub>2</sub> mole 比가 0.6 以下인 것들이 主로 存在하고 있다.

5) 一般으로 吸水率이 큰 것들은 모든 水熱條件에 걸쳐서 CaO/SiO<sub>2</sub> mole 比가 1.5 以上인 것들이 主이다.

6) 一般으로 遊離石灰分이 작은 것들의 分布

範圍도 亦是 上記 高強度, 高硬도範圍에 位置하고 있으며, 特別히 CaO/SiO<sub>2</sub> mole 比가 0.9 以下로 작은 것들이 여기에 많이 屬했져 있다.

7) 一般으로 強熱減量이 작은 것들은 모든 水熱條件에 걸쳐서 主로 CaO/SiO<sub>2</sub> mole 比가 0.3, 0.6 인 것들이다.

8) 本研究實驗 全範圍에 걸쳐 CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系 水和物의 主要構成體는 tobermorite 이며 特別히 相의 結晶發達이 良好한 것은 D. T. A. 曲線에서 810~860°C 範圍에 發熱 peak를 나타내며, 이 peak는 CaO/SiO<sub>2</sub> mole 比가 增加될 수록 高溫側으로 移行된다.

a) tobermorite 相의 結晶發達이 良好한 것은 T. B. A. 曲線에서 強熱重量減少가 完全히 없어질 때 까지의 溫度範圍에 걸쳐 溫度上昇에 따른 強熱重量 減少 變化 曲線이 單調로운 彎曲線을 이루며, 이런 形態를 나타내는 硬化體들의 強熱重量減少全量은 不良인 것보다 매우 작아서 約 70~80 mg 程度이다. 不良한 것은 變調로운 曲線型을 나타내며 이 曲線에 依하면 500°C 前後 및 700~800°C 사이에서 急激한 強熱重量減少가 일어나고 있으며, 이때 700~700°C 때보다 500°C 前後에서의 이 變化度가 더욱 甚하다. 就中 發達이 나쁜 것일 수록 같은 500°C 前後에 있어서 그 變化率이 더욱 甚해진다.

10) tobermorite 相의 結晶發達이 比較的 잘된 것일 수록 (2 2 0)의 X-線廻折強度는 커지고 또한 broad peak를 나타낸다. 이 相의 發達は Ca(OH)<sub>2</sub> (0 0 1), (1 0 0), (1 0 1)의 廻折強度가 減少할 수록 잘 되지만 SiO<sub>2</sub>의 廻折強度에 依한 影響과는 거이 無關하다.

本研究遂行에 있어서 指導助言을 해주신 國立工業研究所 第一部長 李鍾根博士와 많은 便宜를 圖謀해주신 國立地質調査所 尙基南先生에 對하여 深深한 謝意를 表하며, 아울러 本實驗에 助力해준 漢陽大學校 李應相君에게 感謝하는 바이다.

### 引用 文 獻

- 1) J. D. Bernal: *Proc. Symposium on Chemistry of Cements*, London, 216~60 (1952).
- 2) G. L. Kalousek *J. Am. Concrete Inst.*, (10) 989~1011 (1955).
- 3) S. Brunauer and S. A. Greenberg., *Fourth Inter-*

- national Symposium on the Chemistry of Cement*, Washington Session Three-Paper one (1960).
- 4) Giichi Sudoh: *J. Jap. Ceram. Soc.*, **69**, (12) 401~408 (1961).
  - 5) *Korean Industrial Standards*, L-5107 (1964).
  - 6) *American Society for Testing and Materials*: A. S. T. M. X-ray Diffraction Card, No. 4-0733, No. 5-490, No. 6-0359. (1963).
  - 7) Giichi Sudoh: *J. Jap. Ceram. Soc.*, **69**, (11) 23~34 (1961).
  - 8) SCIFAX D. T. A. Card, England. No. A-0783, A-4054 and A-0911 (1962).
  - 9) Yoshii, Soudoh: *Proceeding Japan Cement Engineering Association*, XII, 62~7 (1958).
  - 10) *Ceramic Engineering Handbook* (Jap. Yogyo Kyokai-Pub, 1952.) p. 81
  - 11) K. Takemoto: *J. Jap. Ceram. Soc.*, **73**, (3-1) 45~51 (1965).