

## 비정질 규산원료를 이용한 칼슘실리케이트 수화물 합성과 역학적 특성

엄태선 · 최연묵\* · 최상홀\*

쌍용중앙연구소 콘크리트연구실

\*한양대학교 무기재료공학과

(1996년 8월 19일 접수)

### The Synthesis and Mechanical Property of Calcium Silicate Hydrates Using the Amorphous Silicates

Tai Sun Um, Yeon Mook Choi\* and Sang Heul Choi\*

Ssangyong Research Center

\*Dept. of Inorg. Mater. Eng. HanYang Univ.

(Received August 19, 1996)

#### 요 약

다양한 무정형 실리케이트를 규산칼슘건축재의 규산원료로 사용하여 겔합성의 활성도와 성형성의 관계를 검토하고, 이런 규산원료의 활성도의 차가 수열합성된 규산칼슘성형체의 역학적 특성에 미치는 영향을 생성된 결정형태 및 기공율 등의 미세조직을 조사해 해석하였다. 규산원료의 활성도가 클수록 기압성형성이 양호해지며 생성성형체의 결정과 기공율이 커지는 경향이다. 이런 성형체의 미세조직이 역학적 특성에 미치는 영향을 보면 폭강도는 결정크기가 작고 조직이 치밀할수록 양호한 특성을 가지나, 압축강도는 결정크기보다는 주로 조직의 치밀도에 영향을 받고 있다. 이런 특징을 종합할 때, 규산칼슘복합건축재의 적정 규산원료로는 활성이 크고 수화체의 조직을 치밀하게 할 수 있는 구조도의 선정이 바람직하나, 슬래그와 플라이 애쉬의 혼합사용도 상호특성보완과 함께 부산자원의 재활용 측면에서 활용이 기대된다.

#### ABSTRACT

Various kinds of amorphous silicates were used as raw materials to synthesize building materials based on calcium silicate hydrates. Relationships between the reactivities of silicates and castabilities of the building materials were investigated. In addition, effects of the reactivities of silicates on the mechanical properties of casted specimens were studied by analyzing microstructures and hydrates produced. As the reactivity of silicate increases, the press castability increases and the crystal size of hydrate and pore size also increase. For the mechanical properties, the flexural strength increases with decreasing crystal size and densifying microstructure. The compressive strength is greatly dependent on the densification of microstructure rather than crystal size of hydrate. Based on the results, diatomous materials are desirable due to high reactivity and formation of densified microstructure. Slag and fly ash may be partially used as raw materials with amorphous silicates to manufacture building materials based on calcium silicate hydrates.

**Key words :** Calcium silicate hydrates, Amorphous silicates, Microstructure, Autoclave curing, Building material

#### 1. 서 론

규산칼슘계 복합건축재는 원료 혼합후, 기압 또는 초조법에 의해 성형하고 수열합성으로 제조된다. 이 때, 규산칼슘 수화물-섬유 복합체의 성형성, 경량성과 역학적 특성은 생성수화물의 종류, 형태 및 양에 영향을 받고 있다.

규산칼슘건축재의 역학적 특성과 관련된 보고에 의하면 압축강도는 수열합성 시간이 길어지면 수화생성물이 토버모라이트(Tobermorite) 또는 조노트라이트(Xonotlite)로 전환되어 저하된다는 것과, 또한 결정질 수화물(Tobermorite)과 비결정질 수화물(C-S-H)의 최적비가 있어, 규산칼슘 수화물의 조직내에 생성물의 종류, 양 그리고 결정과

비결정수화물의 혼재의 중요성이 보고되고있다.<sup>12,39</sup>

생성물의 종류별로 압축강도/비중의 크기는 C-S-H(I) > Xonotlite > TSH(C<sub>6</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) > 11Å-Tobermorite > γ-C<sub>2</sub>S수화물 > α-C<sub>2</sub>S수화물 순이고, 인장강도/비중의 크기는 Xonotlite > TSH(C<sub>6</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) > C-S-H(I) ≈ 11Å-Tobermorite > γ-C<sub>2</sub>S수화물 > α-C<sub>2</sub>S수화물 순으로 토버모라이트가 C-S-H(I)에 비해 역학특성이 저조한 것으로 보고하고 있다.<sup>21</sup>

이와 같은 이유는 수화물의 강도특성이 생성조직체의 미세조직에 의해 의존하기 때문인데, α-C<sub>2</sub>S수화물의 저강도 특성은 결정이 매우 크고, 접촉점이 작은데 원인이 있다. 따라서 고강도 특성은 비표면적이 크고 많은 접촉점을 갖는 성형체에서 얻어지고, 특히 큰 인장강도는 날카롭고 바늘상의 수화물의 성형체에서 얻어지고 있다.<sup>21</sup>

한편, 수열합성반응에서 결정질 실리카, 비결정질 실리카의 반응 속도와 생성물의 차에 대한 보고도 있는데, 이런 차는 through-solution reaction에 의해 공급되는 실리케이트 이온의 공급 속도가 주원인으로 보고있다.<sup>41</sup>

본 연구는 고성능 경량규산칼슘 복합체<sup>56)</sup>의 성형성과 경량성 확보를 위한 1차열중탕양생(겔합성)반응에서 비정질 규산원료의 특성이 겔생성물의 양, 종류에 어떤 영향을 주는가를 조사하고, 이후 겔합성물에 CaO/SiO<sub>2</sub> mole별로 규사를 첨가해 가압성형한 다음, 수열양생으로 합성한 성형체의 역학적 특성을 평가하고, 그의 미세조직을 관찰해 규명함으로써 고성능 경량규산칼슘건축재의 개발을 위한 기초원료와 미세조직의 특성을 제시하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발원료

비정질 규산원료의 종류에 따라 열중탕조건에서의 겔생성물과, 이후 수열합성반응에서의 역학 특성과 미세조직의 관계를 규명하기 위해 사용한 출발원료는 Table 1과 같다.

### 2.2. 실험

#### 2.2.1. 열중탕양생

열중탕양생조건에서 비정질 규산원료들의 활성도를 평가했다. 평가방법은 Table 2와 같이 CaO/SiO<sub>2</sub>몰몰 0.57-0.97로 한 조합에서 규사를 제외한 원료를 균일혼합하고 Fig. 1과 같은 조건으로 열중탕양생으로 겔화 시킨 후, 생성수화물들을 IR, XRD, DT-TGA, SEM관찰 등을 이용해 조사하였다.

#### 2.2.2. 수열합성

열중탕양생으로 얻어진 겔수화물에 Table 2의 조합조건과 같이 C/S몰별로 규사(IV)를 첨가하여 가압성형(10 kg/cm<sup>2</sup>, 25 kg/cm<sup>2</sup>, 40 kg/cm<sup>2</sup>) 후, 수열양생조건에서 칼슘실리케이트수화물을 합성하였다. (Fig. 2.참조)

#### 2.2.3. 역학적 특성과 미세조직

역학특성으로는 성형체의 압축강도, 곡강도, Load-Deflection Curve, 비중 등을 측정하였으며, 그의 특성의 해석을 위해 성형체의 조직특성을 DT-TGA, XRD, SEM, Porosimeter등을 이용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 열중탕양생

Table 2의 원료조합을 사용해 Fig. 1의 열중탕양생(겔합성반응)조건으로 겔화 시킨 후, 사용된 비정질 규산원료별로 겔생성물의 종류와 형태와 양을 검토한 결과는 Fig. 3, 4, 5, 6 및 Table 3, 4와 같다.

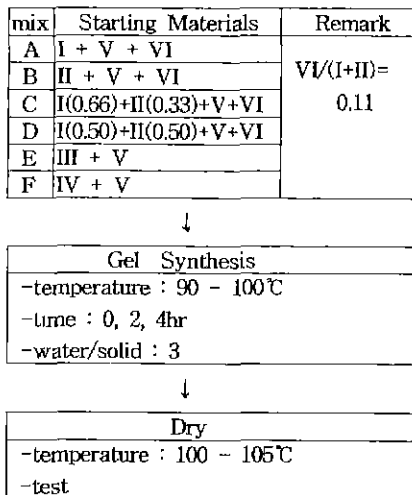
비정질 규산원료별로 시간경과에 따라 겔생성물을 IR spectrum을 이용해 관찰한 결과(Fig. 3)를 보면, 슬래그와 규조토를 사용한 원료 조합(B와 E조합)은 겔합성 시간이 지남에 따라 Si-O 신축진동(1000-1200 cm<sup>-1</sup>)과 OH기(약 3600 cm<sup>-1</sup>)의 흡수피크가 감소하고 C-S-H의 Si-O기에 신축진동(980 cm<sup>-1</sup>)피크가 증가되고 있다. 이는 양생시간이 지나므로써 비정질 실리케이트와 소석회가 반응해 소비되면서 C-S-H겔이 생성되기 때문이며, 특히 규조토를 사용한 E조합은 980 cm<sup>-1</sup>의 Si-O기 신축진동의 크기로 보아 C-S-H겔이 다량 생성되고 있

Table 1. Chemical Composition of the Starting Materials

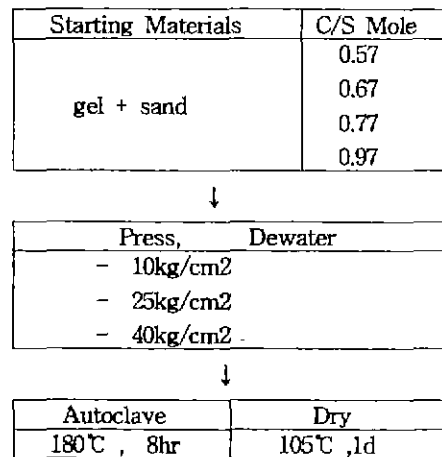
	Materials	Size of Particle	Chemical Composition(wt %)							
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ig-loss
I	Fly Ash	88 μ:5%	60.5	23.9	4.7	3.0	0.9	0.25	0.89	4.89
II	Slag	4500 cm <sup>2</sup> /g	35.1	15.2	0.4	42.4	5.8	0.32	0.57	-
III	Diatom Earth	3200 cm <sup>2</sup> /g	78.5	9.3	2.4	0.1	0.3	0.21	1.23	7.5
IV	Sand	88 μ:8%	92.8	3.5	1.0	0.3	0.1	0.08	1.42	0.7
V	Calcium Hydroxide	88 μ:10%	0.1	0.4	0.1	74.7	0.4	0.01	0.02	24.3
VI	Cement	3200 cm <sup>2</sup> /g	20.6	6.7	3.3	61.6	3.1	0.13	0.76	-

**Table 2.** Mix Designs of the Starting Materials for Experiments

C/S	Mix Design	Composition of Raw Materials (wt %)					
		Fly Ash	Slag	Diatom Earth	Sand	Calcium Hydroxide	Cement
0.57	A	30.55	-	-	33.95	32.10	3.4
	B	-	39.00	-	43.33	13.34	4.33
	C	23.81	11.90	-	39.68	20.64	3.97
	D	17.12	17.12	-	30.06	23.88	3.81
	E	-	-	31.06	31.06	37.88	-
	F	-	-	-	60.21	39.79	-
0.67	A	28.74	-	-	31.93	36.14	3.19
	B	-	36.50	-	40.55	18.90	4.06
	C	22.33	11.16	-	37.21	25.58	3.72
	D	16.07	16.07	-	35.72	28.56	3.57
	E	-	-	29.12	29.12	41.76	-
	F	-	-	-	56.28	43.72	-
0.77	A	27.12	-	-	30.13	39.74	3.01
	B	-	34.30	-	38.11	23.78	3.81
	C	21.12	10.51	-	35.03	29.94	3.50
	D	15.14	15.14	-	33.65	32.70	3.37
	E	-	-	27.41	27.41	45.18	-
	F	-	-	-	52.83	47.17	-
0.97	A	24.38	-	-	27.09	45.82	2.71
	B	-	30.61	-	34.01	31.98	3.40
	C	18.81	9.41	-	31.35	37.30	3.14
	D	13.15	13.57	-	30.15	39.70	3.02
	E	-	-	24.53	24.53	50.94	-
	F	-	-	-	47.07	52.93	-



**Fig. 1.** The condition of gel synthesis



**Fig. 2.** The condition of hydrothermal synthesis reaction

음을 알 수 있다. 한편, 플라이 애쉬를 사용한 A조합과 규사를 사용한 F조합은 1400 cm<sup>-1</sup>부근의 흡수피크가 증가하고 있는데, 이는 Ca(OH)<sub>2</sub>의 재결정화에 의한 영향

(Fig. 4참조)으로 판단되며, 또한 플라이 애쉬를 사용한 A조합에서도 C-S-H겔의 Si-O신축진동(980 cm<sup>-1</sup>)피크가 확인되기는 하지만 극히 작다.

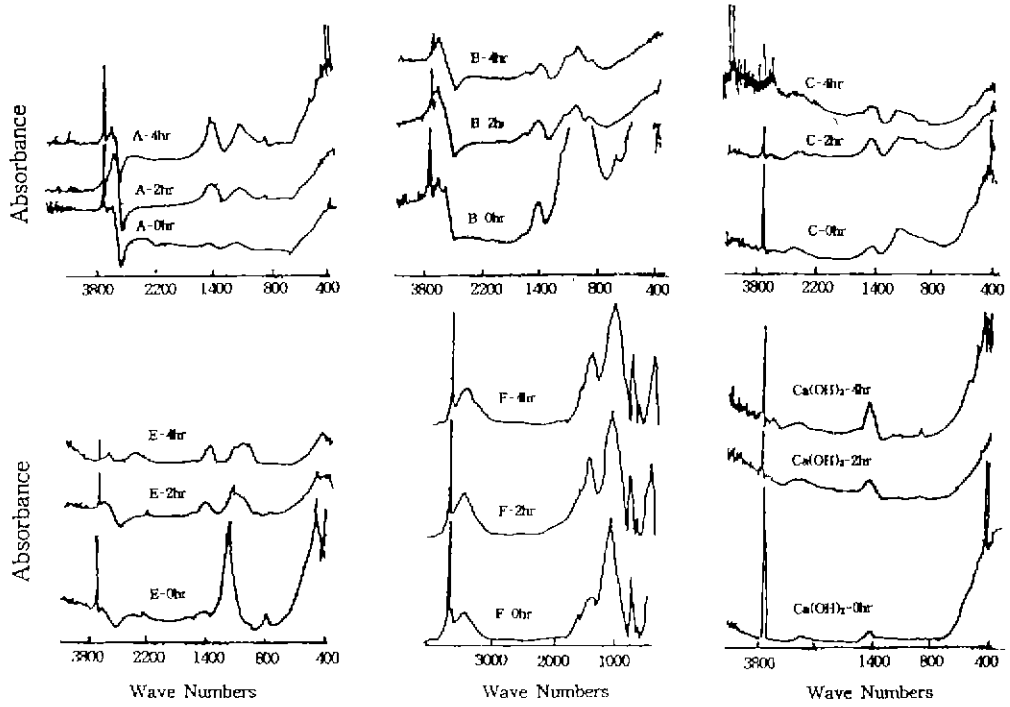


Fig. 3. IR Spectrum of each reactants with various silicates after gel reaction.

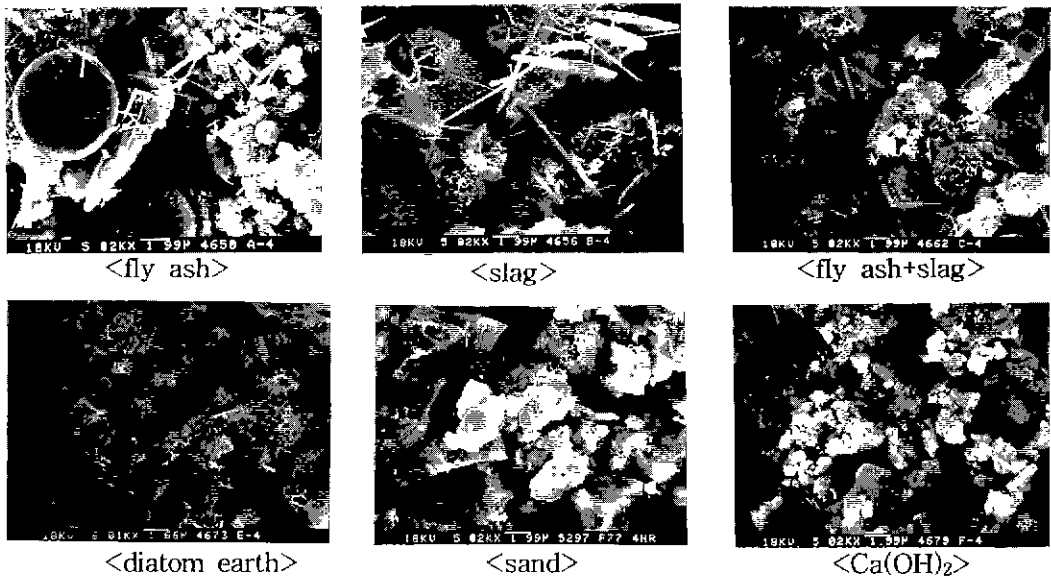


Fig. 4. SEM photograph of gel reactants(4 hrs) with various silicates & Ca(OH)<sub>2</sub>

한편, 겔 생성물의 종류와 형태를 XRD와 SEM으로 관찰한 결과(Fig. 4.5 Table 3)을 보면, 플라이 애쉬를 사용한 A조합은 초기에 모노설페이트( $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ )가 생성되고, 이후 시간경과에 따라 그 양이 증  
요업학회지

가되고 있는데 반하여, 슬래그를 사용한 B조합은 초기 (2시간)에 에트링자이트( $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ )와 Tetracalcium aluminate 13-hydrate( $C_4AH_{13}$ )가 생성 되고, 이후 4시간경과에서 에트링자이트의 증가와 다량

의 모노설페이트가 생성되고 있으며, SEM관찰(Fig. 4)에서 C-S-H겔로 보이는 생성물이 슬래그 입자표면에 다량 생성되어 있음을 확인할 수 있었다. 규조토를 사용한 E조합은 다량의 Ca(OH)<sub>2</sub>에 급격한 소비와 함께, 스폰지형의 다공구조를 갖는 C-S-H겔과 1-2개의 침상결정이 확인되며, 4시간의 겔합성반응에서 수화가 거의 완료되고 있다.

또한, 비정질 규산원료별로 겔화 속도와 양을 판단하기 위해 XRD, DT-TGA분석 및 SEM관찰을 한 결과(Fig. 4, 5, 6와 Table 3.4참조), 규조토는 빠르게 수화가 진행되어 4시간 열중탕양생에서는 거의 수화가 완료되었다. 슬래그는 입자표면에서 내부로 수화가 진행되면서 다량의 에트리징사이트가 확인되는데 반하여, 플라이 애쉬를 사용한 A조합은 입자의 표면에 수화도 거의 진행되지 않고 있다. Table 4와 Fig. 6의 DT-TGA분석 결과에서 Ca(OH)<sub>2</sub>의 소비량을 감지할 수 있는 무게감량(420-620°C)을 보면, 무게감량(4시간)이 규조토사용 <슬래그사용>플라이 애쉬사용조합 순으로 큰 데, 이는 C-S-H 겔의 생성을 위한 Ca(OH)<sub>2</sub> 소비량이 규조토사용 >슬래그사용>플라이 애쉬사용 조합 순으로 크을 알 수 있다. 또한, 겔생성물의 탈수에 의한 무게감량(0-

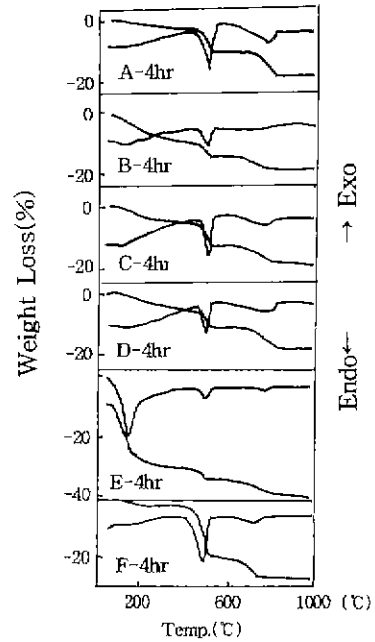


Fig. 6. Results of DTA in each reactants used various silicates after gel reaction(4 hr)

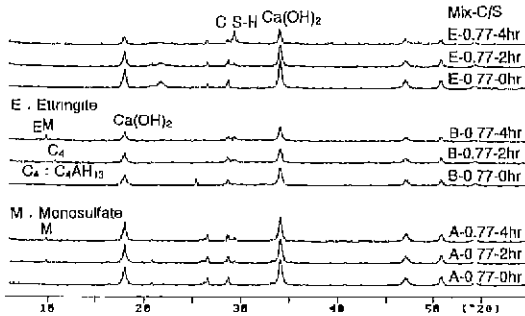


Fig. 5. The XRD of each reactants after gel reaction (90-100°C)

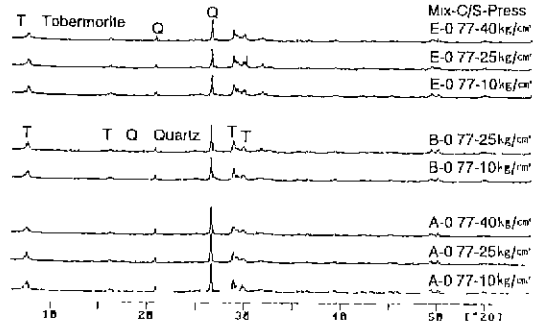


Fig. 7. The XRD of each reactants after autoclaving (Press : 10 kg/cm<sup>2</sup>, 25 kg/cm<sup>2</sup>, 40 kg/cm<sup>2</sup>)

Table 3. The XRD Intensity of each Reactants after Gel Reaction(90-100°C)

(unit : cps)

Mix	0 hr			2 hr						4 hr					
	CA	SI	CAC	CA	SI	ETT	MON	CAC	TCA	CA	SI	ETT	MON	CAC	CSH
A	299	102	-	320	102	-	40	25	-	279	96	-	61	48	-
B	190	-	25	180	-	12	-	50	25	149	-	23	102	56	-
C	259	89	-	243	44	-	-	30	-	269	52	23	34	36	-
D	292	59	-	292	69	-	-	32	-	219	64	-	49	102	-
E	331	79	-	259	53	-	-	44	-	149	71	-	-	213	9
F	282	1927	34	279	2162	-	-	96	-	266	1989	-	-	94	-
CA	404	-	190	807	-	-	-	172	-	718	-	-	-	193	-

[Remark] CA : Ca(OH)<sub>2</sub> SI : SiO<sub>2</sub> CAC : CaCO<sub>3</sub> ETT : Eltringite  
MON : Monosulfate TCA : C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> CSH : C-S-H Gel

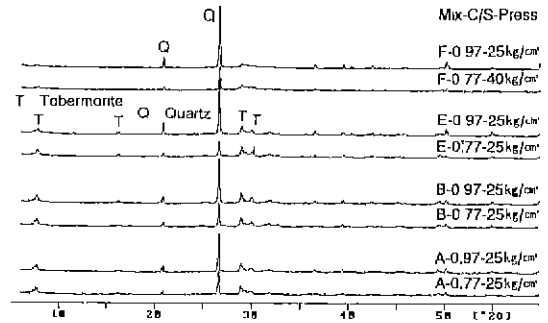
**Table 4.** Result of TGA in each Reactants after Gel Reaction

Mix	Gel Time (hr)	Weight Loss (wt %)		
		0-420°C	420-620°C	650-820°C
A	0	-	10.5	4.7
	2	2.4	9.4	6.2
	4	2.8	8.7	6.5
B	0	-	7.9	-
	2	6.7	6.3	4.0
	4	9.4	4.4	3.8
C	0	-	10.9	2.6
	2	3.5	7.7	5.8
	4	4.3	9.1	5.7
D	0	-	8.4	2.6
	2	3.1	9.3	5.5
	4	5.2	6.5	7.1
E	0	0.7	12.9	1.9
	2	6.5	8.5	4.8
	4	29.3	4.0	4.7
F	0	-	9.9	0.8
	2	1.0	7.4	2.4
	4	0.8	8.0	2.3

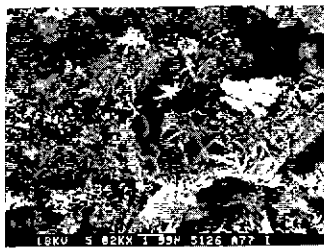
420°C)의 변화를 보면 규조토사용>슬래그사용>플라이 애쉬사용 조합 순으로 크다. 종합하면, 비정질 규산원료의 수화반응 즉, 겔합성속도와 양은 규조토를 사용한 E 조합>슬래그를 사용한 B 조합>플라이 애쉬를 사용한 A 조합 순이었다.

**3.2. 성형성과 비중**

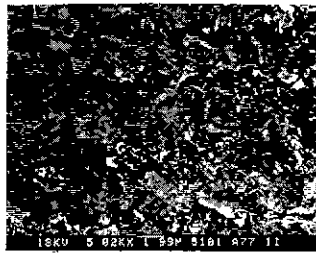
비정질 규산원료를 사용해 열중탕 조건에서 합성된 겔생성물에 규사를 첨가하여 성형압(10 kg/cm<sup>2</sup>, 25 kg/



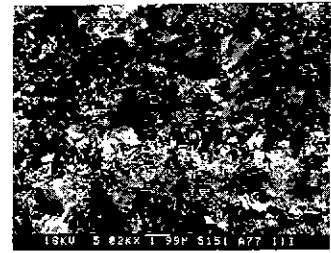
**Fig. 8.** The XRD of each reactants after autoclaving (C/S 0.77, 0.97)



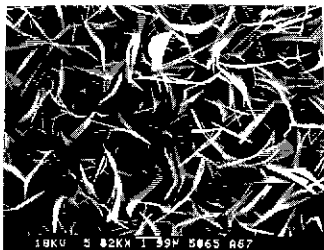
- gravity : 1.02  
 - bending str./gra. : 43.8 kg/cm<sup>2</sup>  
 - comp.str./gra. : 153 kg/cm<sup>2</sup>  
 <fly ash -10 kg/cm<sup>2</sup>>



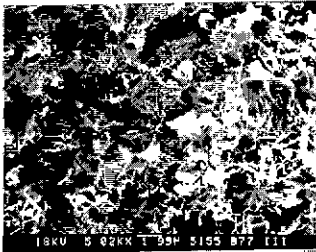
- gravity : 1.18  
 - bending str./gra. : 54.5 kg/cm<sup>2</sup>  
 - comp.str./gra. : 222 kg/cm<sup>2</sup>  
 <fly ash -25 kg/cm<sup>2</sup>>



- gravity : 1.22  
 - bending str./gra. : 78.8 kg/cm<sup>2</sup>  
 - comp.str./gra. : 334 kg/cm<sup>2</sup>  
 <fly ash -40 kg/cm<sup>2</sup>>



- gravity : 0.84  
 - bending str./gra. : 28.3 kg/cm<sup>2</sup>  
 - comp.str./gra. : 207 kg/cm<sup>2</sup>  
 <fly ash -25 kg/cm<sup>2</sup>>



- gravity : 0.98  
 - bending str./gra. : 35.8 kg/cm<sup>2</sup>  
 - comp.str./gra. : 188 kg/cm<sup>2</sup>  
 <slag -25 kg/cm<sup>2</sup>>



- gravity : 1.19  
 - bending str./gra. : 56.1 kg/cm<sup>2</sup>  
 - comp.str./gra. : 361 kg/cm<sup>2</sup>  
 <sand -40 kg/cm<sup>2</sup>>

**Fig. 9.** SEM photograph & physical properties of the autoclaved products with various press & C/S mole ratios

**Table 5.** The XRD Intensity of Reactants after Autoclaving (unit: cps)

design	press	tobermorite			quartz		
		20:7.7	20:16.3	20:28.9	20:20.8	20:26.6	
A	0.67	10 kg/cm <sup>2</sup>	130	228	100	112	676
	0.77	10 kg/cm <sup>2</sup>	154	243	130	108	600
		25 kg/cm <sup>2</sup>	135	182	114	114	625
		40 kg/cm <sup>2</sup>	104	169	96	110	615
0.97	10 kg/cm <sup>2</sup>	154	210	128	169	986	
B	0.64	10 kg/cm <sup>2</sup>	169	234	144	108	734
	0.77	10 kg/cm <sup>2</sup>	149	250	106	104	475
		25 kg/cm <sup>2</sup>	146	213	135	102	566
		40 kg/cm <sup>2</sup>	156	222	100	100	416
0.97	10 kg/cm <sup>2</sup>	149	262	137	164	1170	
C	0.57	10 kg/cm <sup>2</sup>	123	243	98	225	1129
	0.77	10 kg/cm <sup>2</sup>	169	272	112	159	724
		25 kg/cm <sup>2</sup>	128	237	135	135	824
		40 kg/cm <sup>2</sup>	149	253	151	57	396
0.97	10 kg/cm <sup>2</sup>	142	246	135	204	1183	
D	0.57	10 kg/cm <sup>2</sup>	135	246	137	161	751
	0.67	10 kg/cm <sup>2</sup>	159	276	110	112	488
	0.77	10 kg/cm <sup>2</sup>	144	292	104	104	562
		25 kg/cm <sup>2</sup>	166	234	98	108	502
		40 kg/cm <sup>2</sup>	132	225	100	94	605
0.97	10 kg/cm <sup>2</sup>	149	250	114	202	1122	
E	0.57	10 kg/cm <sup>2</sup>	96	262	137	117	718
	0.67	10 kg/cm <sup>2</sup>	142	276	126	81	357
	0.77	10 kg/cm <sup>2</sup>	159	243	121	76	433
		25 kg/cm <sup>2</sup>	-	-	-	-	-
		40 kg/cm <sup>2</sup>	121	237	139	110	424
0.97	10 kg/cm <sup>2</sup>	117	225	110	296	1739	
F	0.57	10 kg/cm <sup>2</sup>	28	108	69	190	1170
	0.77	40 kg/cm <sup>2</sup>	40	110	69	77	61
	0.97	10 kg/cm <sup>2</sup>	16	104	34	259	1552

cm<sup>2</sup>, 40 kg/cm<sup>2</sup>)을 변화시켜 성형했다. 이때, 성형은 규산원료의 반응성이 큰 규조토와 슬래그를 사용한 B와 E조합이 양호하였고, 플라이 애쉬를 사용한 A조합은 탈수를 위한 가압공정이 까다롭고 장시간이 소요되었으며, 성형후 취급강도의 확보도 어려웠다. 또한, 수열합성된 성형체의 최종비중은 규조토를 사용한 E조합 0.73, 슬래그를 사용한 B조합 0.78, 슬래그와 플라이 애쉬를 병용 사용한 C, D조합 0.94-0.98, 플라이 애쉬를 사용한 A조합 1.05, 규사를 사용한 F조합 1.20 순으로 반응성이 양호한 규산질 원료를 사용한 조합이 경량화 되고 있

다. 한편, Table 6와 7에서 C/S물이 낮을수록 가벼워지는데, 이는 규사원이 많아져 상대적으로 겔생성량이 많아지기 때문이며, 또 성형압 증가는 비중을 약 11-13% 정도 증가시키고 있다.

### 3.3. 수열양생

열중탕양생에서 겔화 시킨후 Table 2의 조합으로 규사를 첨가해 수열합성(180°C, 8 hr)하여, 얻어진 생성물의 종류와 형태를 XRD(Fig. 7, 8)와 SEM(Fig. 9)을 이용해 관찰하였다.

**Table 6.** Compressive Strength and Specific Gravity in each Reactants after Autoclaving (unit : kg/cm<sup>2</sup>)

Mix	Press	10 kg/cm <sup>2</sup>			25 kg/cm <sup>2</sup>			40 kg/cm <sup>2</sup>		
		strength	gravity	str./gra.	strength	gravity	str./gra.	strength	gravity	str./gra.
A	0.67	80	0.84	95	174	0.84	207	93	1.02	91
	0.77	157	1.02	153	262	1.18	222	401	1.20	334
	0.97	167	1.09	153	230	1.12	205	166	1.12	148
B	0.57	5	0.48	10	24	0.62	39	38	0.62	51
	0.67	80	0.83	96	19	0.84	23	35	0.96	36
	0.77	-	0.71	-	136	0.82	165	173	0.92	188
	0.97	72	0.73	99	106	0.89	119	175	0.96	182
C	0.57	129	0.81	159	60	0.79	76	238	1.04	229
	0.77	207	0.92	225	-	-	-	159	1.12	141
	0.97	105	0.90	117	81	1.02	79	193	1.16	166
D	0.57	101	0.82	123	128	0.92	139	150	1.01	149
	0.67	97	0.80	121	135	0.87	155	154	0.93	166
	0.77	105	0.81	130	200	0.98	204	181	1.01	179
	0.97	83	0.87	95	163	1.0	163	230	1.20	192
E	0.57	33	0.56	59	160	0.68	235	168	0.76	221
	0.67	88	0.59	149	-	-	-	141	0.77	183
	0.77	138	0.68	202	140	0.81	172	107	0.86	124
	0.97	107	0.70	153	166	0.79	210	166	0.91	182
F	0.57	fault			299	1.14	262	fault		
	0.77	fault			fault			430	1.19	361
	0.97	fault			263	1.27	207	fault		
AVE.		103	0.79	130	137	0.89	153	165	0.98	168

**Table 7.** Bending Strength and Gravity in each Reactants after Autoclaving (unit : kg/cm<sup>2</sup>)

Mix	Press	10 kg/cm <sup>2</sup>			25 kg/cm <sup>2</sup>			40 kg/cm <sup>2</sup>		
		strength	gravity	str./gra.	strength	gravity	str./gra.	strength	gravity	str./gra.
A	0.67	16.9	0.84	20.0	25.3	0.84	28.3	48.9	1.02	47.9
	0.77	44.7	1.02	43.8	76	1.18	64.5	94.6	1.20	78.8
	0.97	43.5	1.09	39.9	46.9	1.12	41.9	49.5	1.12	44.2
B	0.57	4.7	0.48	9.8	11.3	0.62	18.2	10.9	0.62	17.6
	0.67	17.5	0.83	21.1	-	0.84	-	-	0.96	-
	0.77	22.3	0.71	31.4	30.5	0.82	37.2	32.9	0.92	35.8
	0.97	18.3	0.73	25.1	37.2	0.89	41.8	49.5	0.96	51.6
C	0.57	20.6	0.81	25.4	31.9	0.79	40.4	22.0	1.04	21.2
	0.77	45.5	0.92	49.5	79.3	1.04	76.3	66.4	1.12	59.3
	0.97	14.0	0.90	15.6	26.6	1.02	26.1	31.4	1.16	27.1
D	0.57	8.0	0.82	9.8	16.1	0.92	17.5	56.3	1.01	56.7
	0.67	30.7	0.80	38.4	47.1	0.87	54.1	55.4	0.93	59.6
	0.77	33.0	0.81	40.7	40.0	0.98	40.8	43.4	1.01	42.8
	0.97	-	0.87	-	39.9	1.0	39.9	54.3	1.20	45.8
E	0.57	9.5	0.56	17.0	33.0	0.68	48.5	-	-	-
	0.67	-	0.59	-	34.6	0.71	48.7	58.2	0.77	75.6
	0.77	24.5	0.67	36.0	32.9	0.81	40.5	39.0	0.86	45.3
	0.97	30.1	0.70	43.0	33.7	0.79	42.7	46.4	0.91	50.9
F	0.57	fault			-	1.14	57.4	fault		
	0.77	fault			fault			-	1.19	66.1
	0.97	fault			-	1.27	26.1	fault		
AVE.		24.0	0.79	30.4	37.8	0.89	42.5	47.4	0.98	48.4



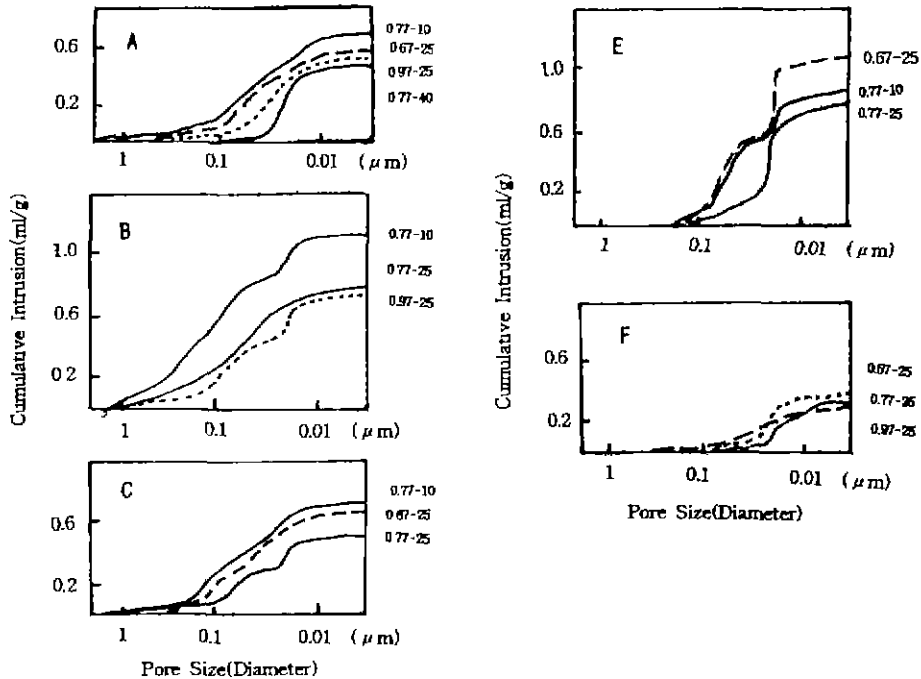


Fig. 10. The porosities of each reactant with various silicates after autoclaving

XRD관찰결과, 생성수화물은 토버모라이트와 미반응물로써 Quartz가 확인되었다. 여기서, 성형력이 크거나 규산질 원료로 규사를 단독 사용한 조합은 토버모라이트의 피크가 작고, Semicrystalline tobermorite가 생성되고 있다(Fig. 7, 8 Table 5 참조). 또 Fig. 9의 SEM관찰에서 가압력이 클수록 생성물의 결정이 작아지며, 조합조건에서 겔화반응이 큰 규산질 원료를 사용하고, C/S 물이 작은 조건일수록 결정이 크게 성장되는 경향인데, 이런 생성수화물 변화는 결정이 성장할 수 있는 공간의 확보와 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다.

한편, 원료조합조건으로 0.97 C/S몰을 사용한 조합(Fig. 8참조)은 사용원료에 관계없이 미반응 Quartz가 다량 잔존하는데 이는 결정성 토버모라이트(C/S= 0.77)가 주로 생성되는 C/S몰 0.67, 0.77의 조합조건과는 달리, 결정성이 떨어지는 Poorly 또는 Semi crystalline tobermorite(C/S= 1.5-2.0)이 주로 생성되는 원료조합이기 때문으로 판단된다.<sup>2)</sup> 한편, 성형체의 미세기공(1-0.02 μm)를 측정된 결과(Fig. 10참조) 미세기공은 성형압이 작고 C/S몰이 클수록 또, 규사를 사용한 F 조합<플라이 애쉬를 사용한 A조합<슬래그를 사용한 B조합 ≒ 구조토를 사용한 E조합 순으로 기공량에 많은데 이 역시 사용원료의 활성도와, 그에 따라 성형과정에서의 공간확보의 용이성과 관계가 있다.

3.4. 역학적 특성

수열합성한 성형체의 압축강도와 곡강도를 측정된 결과(Table 6, 7와 Fig. 11참조), 평균압축강도/비중과 곡강도/비중은 슬래그를 사용한 B조합<구조토를 사용한 E조합<플라이 애쉬를 사용한 A조합<규사를 사용한 F 조합 순으로 양호하다.

여기서, 강도/비중은 미세기공(1-0.02 μm범위)의 양과, 생성수화물의 크기에 밀접한 관계가 있으며, 이런 미세기공과 수화물의 결정크기는 결정이 성장할 수 있는 공간과 또한 이런 공간확보에 직접 또는 간접적으로 영향을 주는 사용원료의 종류,성형압, C/S 몰 등과의 관계가 있다.

미세기공과 생성물의 크기와의 관계(Fig. 9참조)에서 곡강도/비중은 생성결정의 크기가 작고 조직이 치밀할수록 증진되며, 생성결정이 크고 조직이 조약하면 저조하다. 그러나 압축강도/비중은 생성물의 크기보다는 조직의 치밀도에 더 큰 영향을 받고 있다.

결국, 규산칼슘 복합체의 성형성과 경량성을 확보하기 위해서는 규산원료는 겔반응속도와 양이 큰 원료가 바람직하지만, 역학적특성을 고려할 때는 성형체의 조직을 밀실하게 하고 결정크기도 작게 하는 비활성원료 또는 결정성규산원료가 같이 사용되는 것이 중요하다.

한편, Fig. 11에서 성형체의 Load-Deflection Curve를 보면 최대하중값에 도달 후에는 모든 성형체가 급격히 파괴되는 취성적인 특징을 갖고 있는데, 이런 취성보

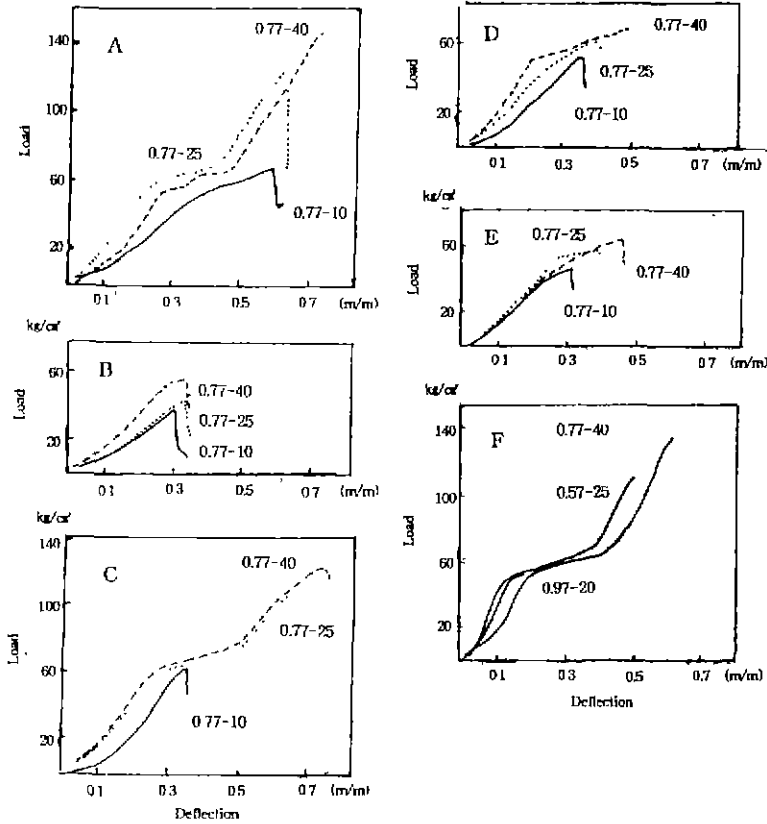


Fig. 11. Load-deflection curve of each reactants with various silicates after autoclaving

완을 위해 섬유(펠프, ARG)등을 보강한 복합전체의 연구가 필요하다.

종합적으로 규산칼슘건축체의 규산질 원료는 성형성, 경량성 또는 역학적특성이 양호한 규조토가 최적이나. 플라이 애쉬와 슬래그의 혼합사용은 젤화 반응후 성형성과. 수열합성후 역학적 특성이 상호보완되어 부산자원의 재활용측면에서 활용이 기대된다.

5. 결 론

다양한 비정질 규산원료를 사용한 조합원료별로 열중탕 반응을 이용해 젤화 반응을 거쳐 규산칼슘 성형체의 성형성과 경량성을 확보하고, 이후 수열합성한 성형체의 미세조직과 역학 특성과의 관계를 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 비정질 규산원료별로 젤합성의 활성은 diatom earth>slag>fly ash+slag>fly ash 순으로 크며, 활성도가 클수록 성형성과 경량성이 양호해진다.
2. 미세조직(생성물, 기공)은 사용원료의 활성, 성형압, C/S mole ratio에 좌우되는데, 활성도가 큰 원료를 사용하여, C/S mole ratio와 성형압을 작게 한 조건일수

록 성형체의 미세기공(0.02~1 μm)이 많아 경량해지고 생성물의 결정크기도 커진다.

3. 역학적 특성은 성형체의 미세조직에 의해 좌우되는데, 극강도는 생성물결정크기가 작고 조직이 치밀할수록 크고, 압축강도는 생성물의 결정크기에 영향을 작고 주로 조직의 치밀도에 의해 좌우된다.

4. 규사나 활성도가 낮은 비결정 규산원료(fly ash)는 역학적특성은 양호하나 성형성(경량성)의 확보가 극히 불량해 사용원료로의 이용에는 개질이 요구된다.

5. 종합적으로, 성형성(경량성)과 물성확보를 위해 규산원료로 규조토의 사용이 바람직하나, 대체 원료로 플라이 애쉬와 슬래그의 혼합사용은 상호특성보완으로 고성능 경량규산칼슘건축체의 원료로써 활용이 기대된다.

REFERENCES

1. P.I.Bozhenov, V.I.Kavalerova, V.S Salnikova and G.F. Suvorova, "The Influence of High-pressure Steam on the Process of Hardening of Calcium and Magnesium Silicates and Cements of Different Copositions," Proc. Fourth Int. Symp. on Chemistry of Cement

- (Washington), **1**, 327 (1960).
2. H.F.W.Taylor, "Review of Autoclaved Calcium Silicates," Symp. on School of Pharmacy (University of London), May 18-21, 195-205 (1965).
  3. Y.Okada, "Influence of Starting Materials on the Formation of 1.1nm Tobermorite", *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**(12), 1148-1153 (1994).
  4. Mchedlov-Petrosyan, "Thermodynamics of the Hardening Processes of Cement," Proc. Fourth Int. Symp. on Chemistry of Cement(Washington), **1**, 533 (1960)
  5. T.Mitsuda, "Tobermorite and Calcium Silicate Products," *Gypsum & Lime*, No 214, 3-14 (1988)
  6. T.Mitsuda, "Advances in Hydrated Calcium Silicate Materials," *Gypsum & Lime*, No 229, 464-470 (1990).