

섬유보강 규산칼슘수화물 경화체의 미세조직과 기계적 특성

엄태선 · 최상훈*

쌍용중앙연구소

*한양대학교 무기재료공학과

(1997년 1월 14일 접수)

The Microstructure and Mechanical Properties of Fiber Reinforced Calcium Silicate Hydrates

Tai Sun, Um and Sang Heul, Choi*

Ssangyong Research Center

*Dept. of Inorg. Mater. Eng. Han Yang Univ.

(Received January 14, 1997)

요 약

토버모라이트를 주체로 하는 석회-실리카-섬유계의 복합체를 비정질 규산원료, 소석회, 시멘트, 내알카리성 유리 섬유, 펄프를 사용해 경량 복합체를 제조하고, 생성 수화물의 성장, 첨가된 섬유의 보강효과 및 기공율 등을 측정하여 상기 복합체의 기계적 특성을 규명하였다. 수화활성이 큰 비정질 규산원료를 사용한 조합의 경우 토버모라이트 생성과 결정화 속도가 지연되고 있는데, 이는 생성된 C-S-H겔은 토버모라이트로의 전환속도가 늦기 때문이다. 또, 저 CaO/SiO₂몰비(0.67)를 사용한 조합 경우 Al₂O₃, alkali 등의 불순물이 많아 결정화가 빠르며 생성결정도 작고 치밀해 진다. 성형압이 증가되면 물성이 저하하거나 섬유보강의 효과가 없는데, 이는 유리섬유의 부식 때문이다. 펄프는 표면에 다량의 규산칼슘 수화물이 생성되어 조직간의 결합력과 균열확산저항을 증가하나 표면경도와 압축강도가 저하되어 첨가량의 증가에는 한계가 있고, 결국 기계적 특성의 보강에는 유리섬유와 펄프의 병용이 요구된다. 목적하는 기계적 특성은 수화활성이 큰 규산원료를 사용한 저 CaO/SiO₂의 조합, 낮은 성형압 조건과 각각의 섬유를 약 5%이하로 첨가하는 조건에서 얻어졌다.

ABSTRACT

High flexible lightweight composites containing tobermorite as a main mineral is produced using various amorphous silicates, lime, cement and fibers. Here, Mechanical properties of the composites were studied by observing microstructures of hydrates and fibers. Amorphous silicates having better hydraulicity retarded the crystallization of tobermorite due to better formation of C-S-H gel in water bath curing, but, difficult conversion from C-S-H gel to tobermorite in hydrothermal reaction. In the low molar ratio of CaO/SiO₂ (0.67), faster crystallization was observed due to more impurities such as Al₂O₃, alkali, resulting in improving mechanical properties due to small crystal size and many contact points. It was identified that a lot of calcium silicate hydrates formed at surface of pulps increase bonding strength and the crack-resistance of matrix in the composites, but decrease hardness and compressive strength. The choice of amorphous silicates having better hydraulicity, low CaO/SiO₂, adding each fibers below about 5% in the raw mixes and lower molding pressure should be needed to improve mechanical properties of composites.

Key words : Flexible lightweight composites, Silicates, Fiber reinforced, Mechanical properties,

1. 서 론

건축재료의 경량화, 고강도, 고성능화를 위한 목적으로 경량골재, 발포콘크리트(ALC 등)가 개발되어 이용

되고 있으나, 내구성과 인성이 취약하고 강도확보가 용이하지 못해, 고성능화된 새로운 건축소재의 개발이 요구되고 있다. 또, 목재를 이용한 내외장 건축체가 증가하여 해마다 목재가 수입되고 있는데 산림자원이 열악하

고 환경보호가 절실히 요구되는 현실에서는 고인성의 대용경량건축재의 개발이 필요하다.

이런 새로운 건축소재 개발을 위해 석회-실리카계의 규산칼슘수화물에 대한 합성연구는 다양하게 진행되어 왔지만¹⁻⁵⁾ 주로 생성수화물의 특성규명에 국한되었으며, 복합체의 기계적 특성과 함께 가공특성을 확보하기 위한 미세조직의 제어 연구는 거의 없는 실정이다. 이런 복합체의 기계적 특성과 가공성은 주로 생성수화물과 보강섬유의 미세조직 특성으로 결정되며 이런 미세조직 특성은 사용원료의 활성, 원료조합, 섬유 종류 및 양, 양생, 성형 등의 제조조건 변화에 의해 영향을 받고 있다. 석회, 비정질 규산원료와 보강섬유를 균질혼합하여 겔화시킨 후 가압성형하여, 수열합성으로 제조하는 판상형 소재⁶⁻⁸⁾는 경량성, 인성 등의 기계적 특성과 함께 가공성(절삭, 절단, 못질, 톱질, 부착등)이 향상되지만 목재와 같은 고인성과 고도의 가공성을 확보하기 위해서는 미세조직이 기계적 특성에 미치는 영향에 대한 심도있는 연구가 필요하다.

본 연구는 토버모라이트(tobermorite)계의 규산칼슘수화물 경화체를 기초재로 한 규산석회-섬유계의 복합성형체를 비정질 규산원료(규조토, 슬래그, 플라이 애쉬)를 사용해 제조하여 수화활성도, 불순물의 종류와 함량, 및 원료조합이 기초재의 생성속도와 성장등의 미세

조직에 미치는 영향과, 또한 이런 기초재가 섬유와 복합화 되었을 때 생성수화물과 보강섬유의 조직 특성이 기계적 특성에 미치는 영향을 XRD, SEM 등을 이용하여 관찰하고, 기공율, 비중, 곡강도, 압축강도, load-deflection-curve 및 표면경도등 기계적 특성을 측정하여 규명함으로써 고인성 경량 건축재의 제조조건을 제시하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

규산원료, 소석회, 시멘트 및 복합용 섬유 등 경량규산칼슘 복합체를 제조하기 위한 출발원료는 Table 1과 같다.

2.2. 실험

2.2.1. 원료조합

수열합성된 생성물의 CaO/SiO₂몰비가 0.67, 0.77이 되도록 Table 2의 조건으로 조합하였다. 이때 규산원료는 결정질 규산원료와 비결정질 규산원료의 비율 1:1로 하였고 총 규산질 원료의 0.1이 되는 시멘트를 첨가하였다. 여기서, 혼합과 수화반응을 위한 혼합수는 총 고형분의 3배수로 하였다.

2.2.2. 실험방법

Table 2의 조합에서 섬유를 뺀 모든 원료를 열중탕양생

Table 1. Starting Materials

	Chemical Composition (%)								Remark
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	L.O.I	
Cement	20.6	6.7	3.3	61.6	3.1	0.13	0.76	-	Blaine3200 cm ² /g
Fly ash	60.5	23.9	4.7	3.0	0.9	0.25	0.89	4.9	88 μ : 5%
Slag	35.1	15.2	0.4	42.4	5.8	0.32	0.57	-	Blaine4500 cm ² /g
Diatom earth	78.5	9.3	2.4	0.1	0.3	0.21	1.23	7.5	Blaine3200 cm ² /g
Sand	92.8	3.5	1.0	0.3	0.1	0.08	1.42	0.7	88 μ : 8%
Calcium hydroxide	0.1	0.4	0.1	74.7	0.4	0.01	0.02	24.3	88 μ : 10%
*A.R.G.	50.7	16.7	0.8	21.6	0.3	0.25	0.16	0.9	L : 13 mm
Pulp	Solid/Water : 5%, Tickness : 50 μm								L : 4 mm

*A.R.G : alkali resistance glass fiber

Table 2. Mix Design to Manufacture the Fibers Reinforced Calcium Silicate Hydrates

	C/S mole	Raw materials(%)				Fiber(%)		Admixture(%)		Silicates
		Cement	Silicates	Sand	Calcium hydroxide	A.R.G.	Pulp	Methyl cellulose	*A.A.	
A	0.67	2.92	26.3	29.2	41.6	2, 3.5, 5.0	0.2	0.4	Diatom earth	
	0.77	2.74	24.7	27.4	44.9					
B	0.77	3.83	34.5	38.3	23.4				Slag Fly ash Slag+Fly	
C	0.77	2.98	26.8	29.8	40.4					
D	0.77	3.31	13.3+16.6	33.1	33.8					

*A.A : antifoaming agent

(90-100°C)으로 겔화 시킨 후 섬유를 첨가하여 omnimixer로 균질 혼합하고 10 kg/cm², 25 kg/cm²의 압력으로 성형한 다음 수열양생(180°C, 8 hrs)을 하였다. 생성된 수화물의 종류와 미세조직특성은 SEM, XRD관찰과 기공율, 비중을 측정하였고, 기계적 특성평가는 곡강도, load-deflection-curve, 표면경도와 압축강도를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 수화생성물

비정질 규산원료를 사용하여 CaO/SiO₂몰비를 변화시켜 수열합성된 생성물은 적합한 조건에 관계없이 모두

토버모라이트(tobermorite)이며 미반응 quartz가 공존하였다(Fig. 1). 이런 반응은 사용원료의 활성이 커서 열중탕반응(1차 양생)에서 수화반응이 크게 진행되어 C-S-H겔등 겔생성물이 많이 생성되는 원료인 규조토, 슬래그, 플라이 애쉬 순으로 1.13 nm토버모라이트(2θ=7.8°)가 명확하지 않고 결정성이 떨어지고 있다. 비정질 실리카는 석영에 비해 반응이 급격히 진행되어 다량의 규산칼슘수화물(C-S-H겔)이 생성되지만, 이후 토버모라이트로의 결정화는 현저히 늦으며, 석영의 경우는 초기반응에 CaO/SiO₂몰비가 큰 C-S-H겔이 생성되고 이것은 미반응 석영과 반응하여 신속히 토버모라이트로 전환되고 있다.^{9,10) Okada¹⁾는 출발원료로 silicic acid를 이}

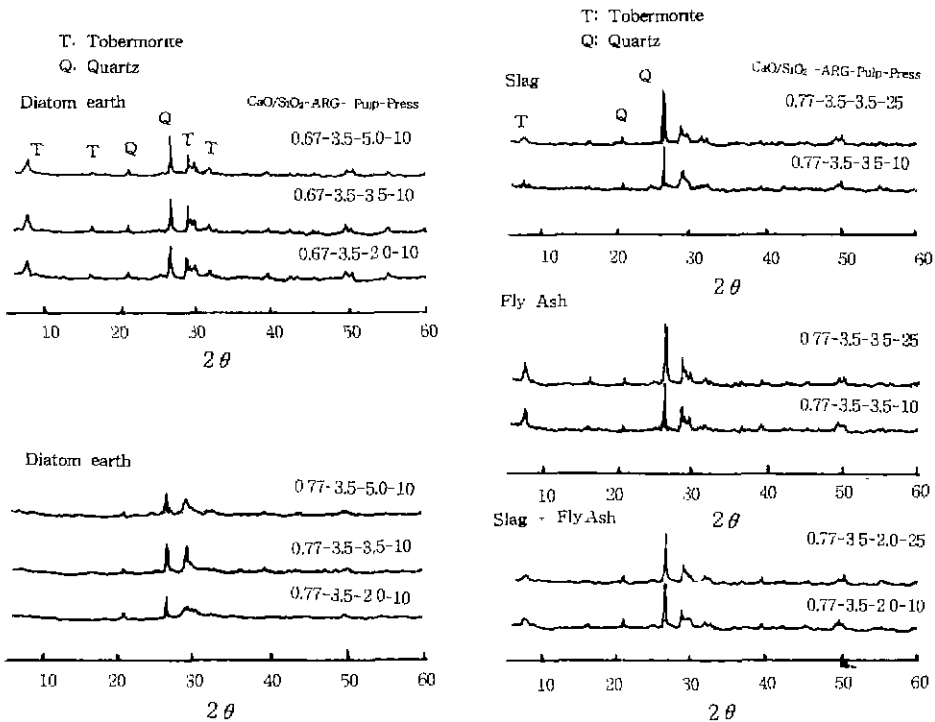


Fig. 1. XRD patterns of the fibers reinforced calcium silicate hydrates by the condition of the mix designs and manufacture

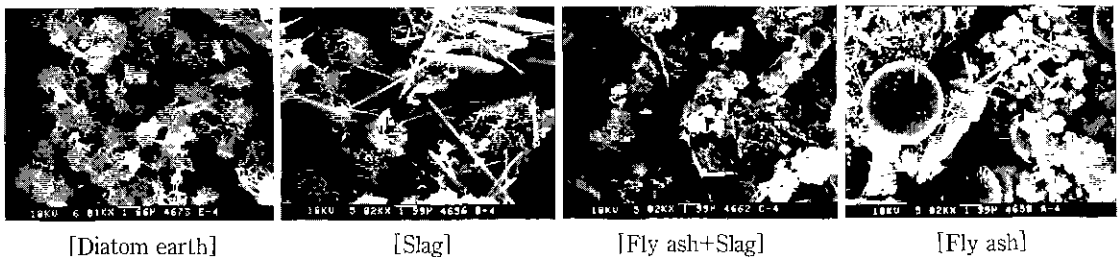


Fig. 2. SEM photographs of the synthesized gel hydrates using various silicates (condition : 90-100°C, 4 hr)

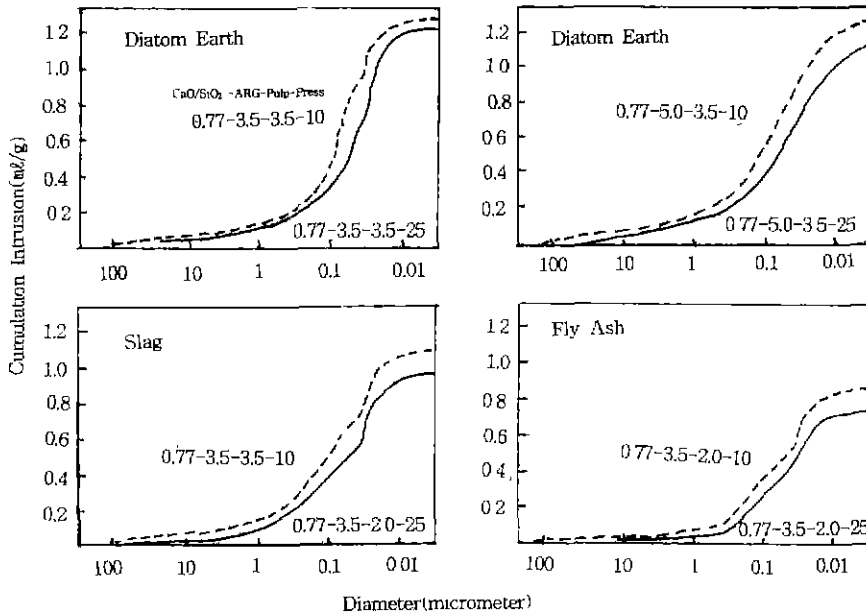


Fig. 5. Distribution of pores in the fibers reinforced calcium silicate hydrates by the conditions of manufactures.

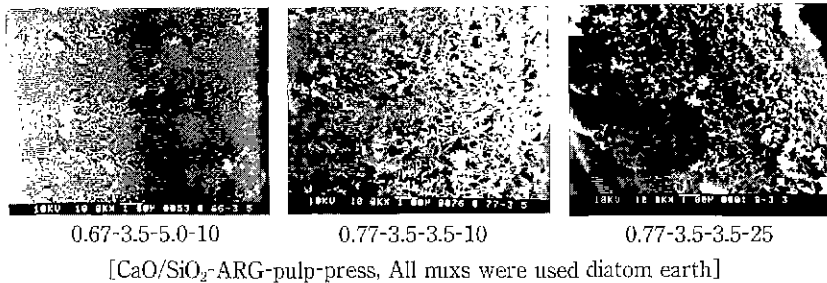


Fig. 6. SEM photographs of the corrosion of ARG by the conditions of manufacture

보와 Al_2O_3 함량과의 관계로 판단된다.

3.2. 기공과 비중

합성한 섬유보강 규산칼슘복합체의 기공율을 측정 한 결과는 Table 3, Fig. 5과 같다. 수화활성이 큰 비정질 규산원료를 사용한 조합과 성형압이 작은 성형체일수록 가벼워지고 기공량도 커지고 있다. 한편, 규산칼슘복합체의 인성향상을 위해 섬유를 보강하였을 때의 기공과 비중특성을 보면, 필프점가량증가는 성형체의 비중을 작게 해 경량화에 유리하지만, 내알카리성 유리섬유첨가량의 증가는 $1\mu m$ 이하의 기공을 작게 하고 비중도 커지고 있다. 이는 수열합성과정에서 내알카리성 유리섬유의 일부가 조합원료의 CaO 성분과 서로 반응하여 규산칼슘수화물이 생성되고 이것이 $1\mu m$ 이하의 기공을 채우기 때문으로 판단된다.

규산칼슘복합체의 조직내부에 존재하는 섬유들을 SEM 관찰한 결과는 Fig. 6-8과 같다. 필프는 수열합성과정에서 필프의 표면에 규산칼슘수화체가 다량 부착생성되어 있고 이것은 조직과 조직의 상호결합에 인성을 보강하게 하는 섬유의 bridge effects를 증진시켜 균열확산을 억제하는데 매우 효과적으로 작용하고 있다. 그러나 내알카리성 유리섬유는 내알카리성을 갖고는 있지만 수열합성과정에서 복합체내에 존재하고 있는 알카리와 일부가 반응해 표면이 부식되고 있다. 이런 부식작용은 조합원료의 CaO/SiO₂ 몰비, 성형압, 섬유첨가량이 클수록 커지고 있다(Fig. 6).

3.3. 역학적 특성

비정질 규산원료의 종류, 조합의 CaO/SiO₂ 몰비, 섬유첨가량, 성형압 등을 변화시켜 제조한 규산칼슘복합체

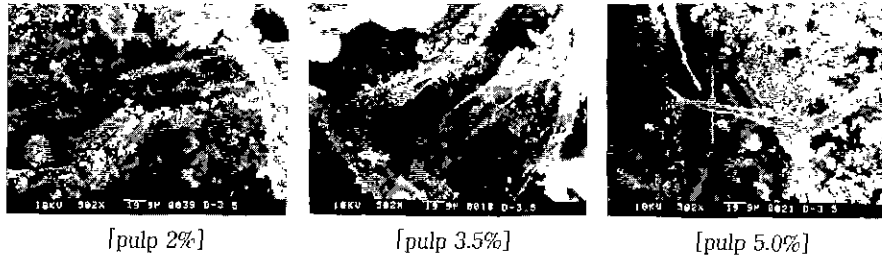


Fig. 7. SEM photographs of pulp in the fibers reinforced calcium silicate hydrates

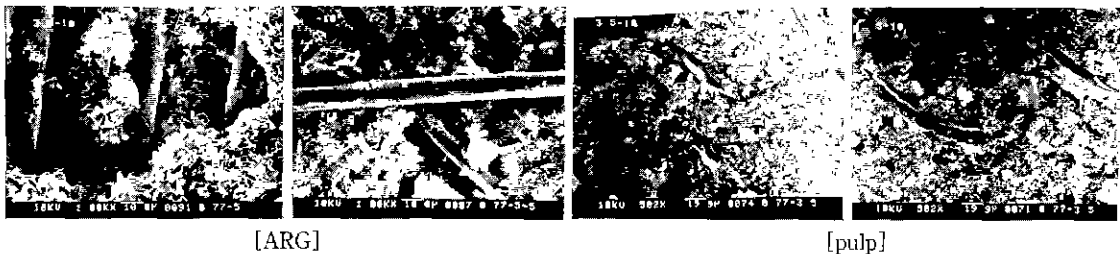


Fig. 8. SEM photographs of bridge effects of A.R.G. and pulp in the calcium silicate hydrates

에서의 기계적 특성을 조사한 결과는 Table 4-6과 Fig. 9-12와 같다.

합>슬래그사용 조합>플라이 애쉬사용 조합 순으로 양호한 물성을 갖고 경량화된다. 이것은 슬래그와 플라이 애쉬에는 Al₂O₃, MgO, alkali 등의 불순물이 규조토에

Table 4의 곡강도 측정결과를 보면, 규조토사용 조

Table 4. Bending Strength of the Fibers Reinforced Calcium Silicate Hydrates using Various Amorphous Silicates

Raw Materials	A C/S-2-2				B C/S-2-2		C C/S-2-2		D C/S-2-2	
Press(kg/cm ²)	10	25	10	25	10	25	10	25	10	25
C/S mole	0.67	0.67	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77
Bend. str.(kg/cm ²)	130.0	87.4	84.3	80.7	74.2	15.4	39.1	38.9	61.2	-
Specific Gravity	0.65	0.73	0.66	0.74	0.69	0.84	0.88	0.94	0.74	0.83

[Remark] Sort of silicate-C/S-A.R.G.-pulp (A : diatom earth, B : slag, C : fly ash, D : B+C)

Table 5. Hardness and Compressive Strength of the Fibers Reinforced Calcium Silicate Hydrates

Properties	Sort	* pulp content			** A.R.G. content			Remark
		3.0%	5.0%	7.0%	3.0%	4.0%	5.0%	
Hardness		1.76	1.37	0.94	0.85	0.92	1.37	- diatom earth
Compressive strength(kg/cm ²)		92.5	82.7	54.5	53.4	79.8	82.7	- c/s : 0.77
Specific gravity		0.67	0.63	0.57	0.58	0.61	0.63	- press : 10kg/cm ²

*ARG was added 5% **pulp was added 5%

Table 6. Comparison of the Mechanical Properties of Developed Building Material and Artificial Woods

Properties	*M.D.F	**P.B	Developed building materials
Bending strength	105-350 kg/cm ²	105-230 kg/cm ²	180-250 kg/cm ²
Specific gravity	0.60-0.90	0.60-0.79	0.63

*M.D.F. : medium density fiber board **P.B. : particle board

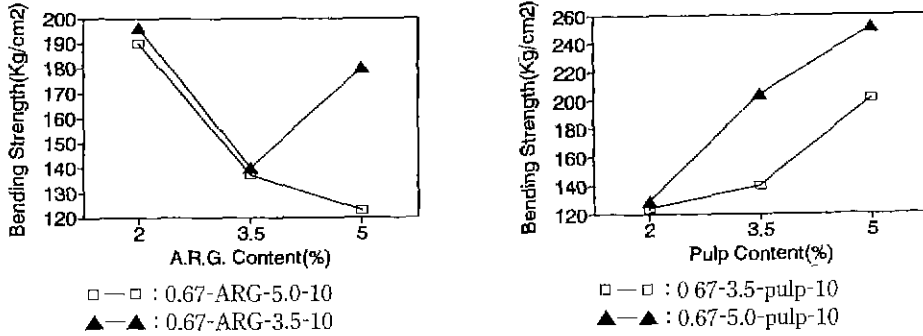


Fig. 9. Bending strength of calcium silicate hydrates by A.R.G and pulp content.

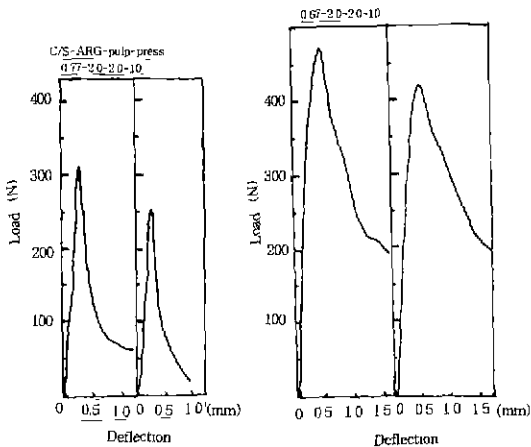


Fig. 10. Load-deflection curves of the fibers reinforced calcium silicate hydrates by the condition of CaO/SiO₂ molar ratios

비해 다량 함유되어 있기 때문에 판단되며 이런 결과는 슬래그 첨가량을 변경하여 가압성형후 경화체의 기계적 특성을 검토한 경우에도 보이고 있다.¹⁴⁾ 한편 조합의 CaO/SiO₂ 몰비와 성형압이 큰 경우는 곡강도 특성이 대폭 저하하고 있는데 이는 CaO/SiO₂ 몰비, 성형압과 섬유 첨가량이 많아질수록 내알칼리성 유리섬유의 부식 정도(Fig. 6)가 심화되며 그런 결과를 보이는데 펄프경우는 첨가량의 증가에 의해 곡강도가 증진된다(Fig. 9).

또한, UTM(universal test machine)을 이용하여 load-deflection curve를 측정한 결과(Fig. 10-12)를 보면, CaO/SiO₂ 몰비가 작고, 펄프첨가량이 증가될수록 최대하중이 증가하고 변형량이 증가되는데 반하여 유리섬유의 첨가량 증가에 따른 효과는 그다지 크지 않았다. 이 역시 사용섬유에 따른 수열합성과정에서 섬유의 부식반응의 존재유무에 따른 영향으로 판단된다. 즉, 섬유량의 증가에 의한 보강섬유가 서로 다른 강도특성을 나타내는 것은 유리섬유경우 첨가량이 증가되면 수열반응에서 부식반응이 일어나고 유리섬유와 조직사이에 공극

까지 형성되어 보강효과가 소멸되고 있으며 펄프경우는 수열반응에서 반응하지 않고 표면에 다량의 수화물이 형성되고 펄프와 조직이 밀실하게 결합되어 bridge effects(Fig. 8)가 더욱 커지기 때문에 판단된다. 따라서, 보강섬유는 수열반응에서 부식이 되지 않고 bridge effects가 큰 펄프의 증가가 유리하나 반면 복합체의 표면경도와 압축강도가 저하되므로 첨가량의 증가에는 한계가 있다(Table 5).

종합적으로 볼 때, 규산칼슘성형체에서의 기계적 특성은 섬유보강으로 취성적 특성, 응력에 대한 저항력 및 연성⁵⁾이 향상되는데, 이런 복합체가 양호한 기계적 특성을 갖게 하기 위해서는 규산원료는 수화활성이 크고 불순물이 작은 비정질 원료와 수열반응시 부식하지 않는 섬유의 선정이 중요하다. 여기서 비정질 규산원료는 규조토, 조합비는 CaO/SiO₂의 몰비가 작은 0.67, 섬유는 내알칼리성 유리섬유와 펄프의 병용사용이 요구된다. 내알칼리성 유리섬유는 내알칼리성을 갖고 있지만 수열반응에서 표면이 알칼리와 반응하여 부식되어 곡강도 및 load-deflection-curve에 기여도가 거의 없지만 표면경도와 압축강도 측면에서 적량사용이 바람직하다. 보강섬유로써 전량을 펄프로 할 경우에는 첨가량의 증가에 따라 복합체의 곡강도 및 load-deflection-curve는 향상되어 다량 사용하는 것이 유리하나 복합체의 표면경도와 압축강도저하로 다량 첨가에는 문제가 있다.

따라서 종합적인 기계적 특성을 고려하여 보강섬유는 유리섬유와 펄프를 병용 사용조건으로 하여 각각 5% 이내로 첨가하는 것이 바람직하다.

4. 결 론

비정질 규산원료, 유리섬유 및 펄프등을 활용하여 규산칼슘 복합체를 제조한 후, 제조된 복합체의 생성수화물과 조직특성이 성형체의 기계적 특성에 미치는 영향을 연구한 결과는 다음과 같다.

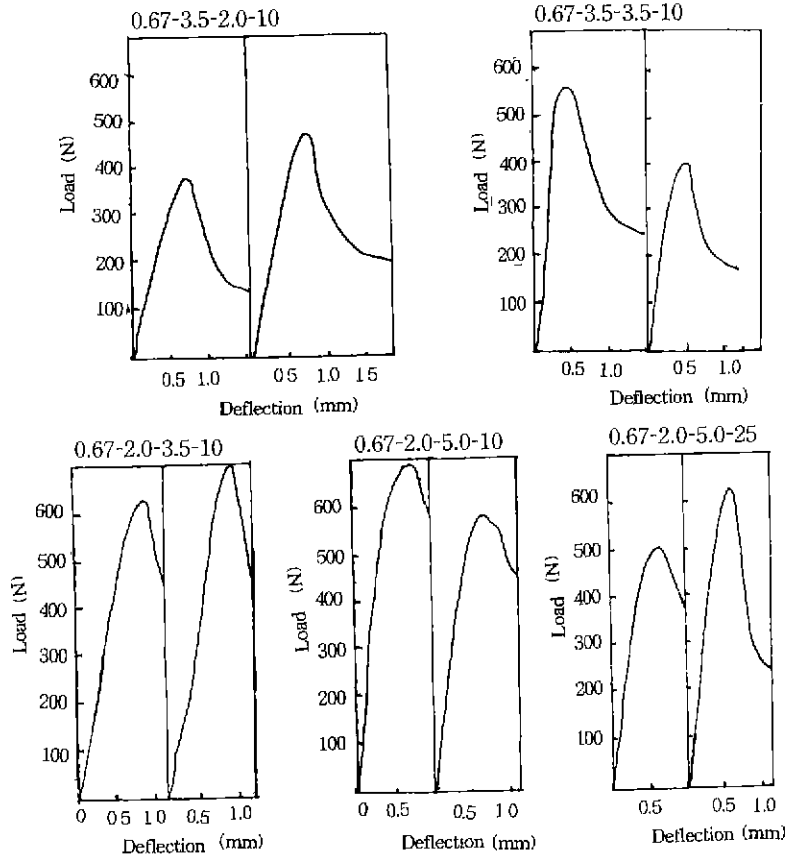


Fig. 11. Load-deflection curves of the fibers reinforced calcium silicate hydrates by the condition of the pressure and fiber contents

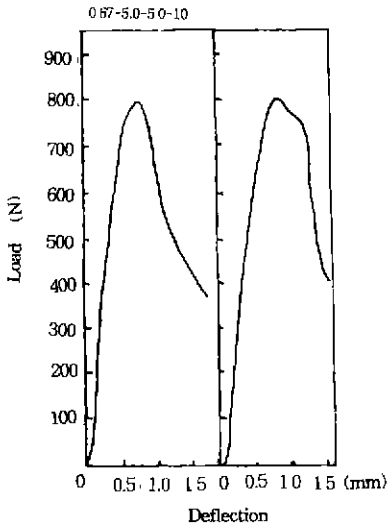


Fig. 12. Load-deflection curves of the fibers reinforced calcium silicate hydrate in the optimum condition of manufacture

1. 복합체의 주 생성물은 토버모라이트(tobermorite)와 미반응 quartz가 공존하며, 수화활성이 큰 규산원료를 사용한 조합경우 토버모라이트의 결정성이 저조하며, CaO/SiO₂ 몰비를 0.67로 하였을 때가 0.77로 하였을 때보다 결정화는 빠르게 진행된다.

2. 수화활성이 크고 불순물(특히, Al₂O₃)이 적은 원료의 조합은 생성수화물의 결정을 크게 발달하는데, 이는 다량의 겔 생성으로 결정성장을 위한 공간확보와 함께, 토버모라이트의 Al치환량이 작기 때문이다.

3. 유리섬유는 수열합성시 CaO와 반응하여 부식되고 이런 부식은 조합의 CaO/SiO₂몰비가 크고 기공이 작은 조건에서 심화되어 기계적 특성이 저하된다. 필프는 첨가량이 많을수록 bridge effects가 커져 곡강도와 load-deflection-curve가 향상되고 경량화되지만 표면경도와 압축강도는 저하된다.

4. 결론적으로, 규산칼슘복합체의 기계적 특성은 수화활성이 크고 불순물이 적은 규산원료와, 생성수화물의 결정이 작고 접촉점이 많게 형성되며 유리섬유의 부식이

작은 조합(낮은 CaO/SiO₂몰비)의 선정이 요구되며 특히, 복합체의 종합적인 기계적 특성을 고려할 때 유리섬유와 펄프의 병용사용조건에서 그의 사용량은 5%이내 이다.

REFERENCES

1. T.Mistuda, S.Kobayakawa, H.Toraya, "Charaterization of Hydrothermally Formed C-S-H" *8th Int. Cong. Chem. Cem.* **3**, pp. 173-178 (1986).
2. H.Sato, M.Grutzeck, "Effect of Starting Materials on the Synthesis of Tobermorite," *Mater. Res Soc. Proc* **245** pp. 235-240 (1992).
3. S.Nagai, K.Suzuki, M.Hosoe, K.Hoshiya, "Studies on the Autoclaved Lightweight Concrete in the System of Slaked Lime-Siliceous Stone-Blast Furnace Slag," *Gypsum & Lime*, **92**, pp. 3-7 (1968).
4. Y.Okada, "Influence of Starting Materials on the Formation of 11 nm-Tobermorite," *J. Cera. Soc.(Japan)*, **102**(12), pp 1148-1153 (1994).
5. T.S.Um, Y M.Choi, S H.Choi, "The Synthesis and Mcchanical Property of Calcium Silicate Hydrates using the Amorphous Silicates," *J. Kor. Cera. Soc* **34**(1), pp. 45-55 (1997).
6. G.Yamaguchi, K.Kubo, "Light Moulded Material from Xonotlite," *Ceramics(Japan)*, **9**(7) pp 55-59 (1974).
7. M.Komatsbara, "Calcium Silicate Hydrate for Building Materials and Thermal Insulations," *Ceramics (Japan)*, **5**(2), pp 60-67 (1970).
8. K Kobo, "Xonotlite Slurry and Molded Material from it" *J. Cera. Soc. (Japan)* **84**(11) (1976).
9. C.F.Chan, T.Mitsuda, "Formation of 11Å Tobermorite from Mixtures of Lime and Colloidal Silica with Quartz," *Cem. Concr Res* **8**(2), pp. 135-138 (1978).
10. C.F. Chan.M. Sakiyama, T.Mitsuda, "Kinetics of the CaO - Quartz - H₂O Reaction at 120°C to 180°C in suspensions," *Cem. Concr. Res...* **8**(1), pp. 1-6 (1978).
11. T.Mitsuda, H.F.W.Taylor, "Influence of Aluminium on the Conversion of Calcium Silicate Hydrate Gels into 11Å Tobermorite at 90°C and 120°C," *Cem. Concr Res.*, **5**, pp. 203-210 (1975).
12. S A.S.El-Hemaly, "Synthesis of Normal and Anomalous Tobermorites" *Cem. Conc. Res.*, **7**, pp. 429-438 (1977).
13. K.Asaga, "Effects of Raw Materials and Addition of Alkali on the Hydrothermal Reaction in Quartz and Lime System," *7th ICCS*, **3**(7), pp 40-45 (1980).
14. K Suzuki, T Kido, M.Fujitani. "Studies on the Strength Development by Autoclaved Treatment of Slaked Lime - Siliceous Materials - Blast Furnace Slag Mixtures," *Gypsum & Lime*, **88**, pp. 110-123 (1967).