

## 플라이 애쉬-석회계 수열반응에 있어서 석고 및 시멘트의 영향

안민선 · 박태균 · 황인수 · 김병익

요업기술원 원료과

(1998년 5월 21일 접수)

### Effect of Gypsum and Cement on Hydrothermal Reaction in Fly Ash-Lime System

Min-Sun Ahn, Tae-Kyun Park, In-Soo Hwang and Byung-Ik Kim

National Institute of Ceramic Technology

(Received May 21, 1998)

#### 요 약

수열반응에 의해 규산칼슘계 담체 제조시, 수열반응조건, 석고와 시멘트 첨가량 변화 및 CaO/SiO<sub>2</sub>비에 따른 수화생성물의 특성을 조사하였다. 플라이애쉬-생석회의 수열합성반응은 수화속도가 느려 180°C에서 12시간 반응 후에도 토베모라이트상을 관찰할 수 없었다. 석고, 시멘트 첨가량이 증가함에 따라 수화반응속도가 빨라진다는 것을 XRD분석 결과로 확인할 수 있었고, 이들 첨가제에 의한 수화반응 촉진으로 압축강도 특성이 향상된 것을 알 수 있었다. 또한 CaO/SiO<sub>2</sub>=0.85인 경우 반응 2시간 내에 토베모라이트상이 생성되었고, 압축강도 특성도 가장 높게 나타났다.

#### ABSTRACT

In fly ash-lime system, the effects of reaction condition, amounts of gypsum and cement and CaO/SiO<sub>2</sub> ratio on the hydrates by hydrothermal reaction were investigated. The tobermorite phases were not observed in hydrothermal reaction of fly ash and lime because of the hydrate rate was very slow. The compressive strength and the hydration rate increased with increasing the amount of gypsum and cement, and the optimum amounts of gypsum and cement were 5 wt. and 20 wt.% respectively. The specimen which CaO/SiO<sub>2</sub> ratio is 0.85 was shown the maximum compressive strength and the tobermorite phase within reaction time 2 hours.

**Key words :** Calcium silicate hydrate, Hydrothermal reaction, Tobermorite

#### 1. 서 론

산업의 고도화에 따른 환경보호에 대한 인식이 날로 증대됨에 따라 환경오염의 심각성에 대해 범세계적으로 관심을 갖게 되었으며, 지역적인 환경오염 즉, 수질오염이나 대기오염 등을 막기 위한 연구 또한 활발히 진행되고 있다. 그 중 수질오염을 막기 위한 수분조절재로서 규산칼슘계 세라믹스 담체의 개발이 강하게 요구되고 있는 실정이다.

생석회(CaO)와 실리카(SiO<sub>2</sub>) 또는 포틀랜드 시멘트를 주원료로 오토클레이브를 사용하여 170~250°C의 포화수증기압 하에서 처리하여 얻을 수 있는 재료를 "오토클레이브 처리 규산칼슘계 재료(Autoclaved Calcium Silicate Products)"라고 한다.<sup>1-5)</sup> 이 재료는 본래 유럽과 미국에서 개발된 것으로 국내에서는 보온, 단열재 또는

경량내화, 단열성의 건축 재료로 정착되었다.<sup>6,7)</sup> 현재는 재료의 부피밀도가 0.10 g/cm<sup>3</sup>(96.6%)~0.13 g/cm<sup>3</sup>(95.2%)인 내열보온재부터 0.5 g/cm<sup>3</sup>(80%)~1.0 g/cm<sup>3</sup>(60%)인 건축재료가 규산칼슘계재료의 주류를 이루고 있는 실정이나, 향후에는 이들 재료를 기반으로 하는 규산칼슘계 수분조절재 및 구회석 비료로서의 사용 가능성에 대한 연구도 활발히 진행될 것으로 예상된다. 일본 등 여러 선진국에서는 이미 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 머지않아 실용화 될 것으로 예상된다.

수분조절재로서 규산칼슘계 재료를 사용하기 위해서는 기공률이 70~90%이고, 흡수율은 자체 무게의 두 배 정도로 되어야 하며 압축강도 특성 또한 우수해야 한다. 이들 재료의 기공률이 높으면서 압축강도 특성을 향상시키기 위해서는 수화생성물 중에서 강도 발현에 기여하는 토베모라이트 결정상을 많이 생성시켜야 된다. 또

한 규산칼슘계 담체를 제조시 SiO<sub>2</sub> 원료 원으로서 산업 부산물인 플라이애쉬를 사용하여, 수분조절제의 원료로서 플라이애쉬의 사용가능성을 조사함으로써 산업폐기물의 유효자원화를 이룰 수 있는 효과를 얻을 수 있으리라 예상된다.<sup>8,10)</sup>

따라서, 본 연구에서는 수열반응에 의한 규산칼슘계 담체 제조시 출발 원료로 플라이애쉬와 생석회를 사용하여 CaO/SiO<sub>2</sub>비 및 수열반응조건 변화에 따른 반응 생성물 조사 및 석고와 시멘트 첨가량 변화가 수화생성물에 미치는 영향에 대해 검토했다.

**2. 실험방법**

**2.1. 출발원료**

본 실험에서 사용한 출발원료의 화학분석 결과는 Table 1에 나타내었다. 플라이애쉬의 입자크기는 약 45 μm 이하의 입자가 전체 80% 정도를 차지하고 있었으며, 화학적 주성분은 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이고, 소량의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO 등이 함유되어 있으며, Ig.loss는 약 6% 정도이다.

생석회는 주성분인 CaO 이외에도 소량의 알칼리를 포함하고 있으며, 20% 정도의 강열감량이 나타난 것은 생석회의 일부가 소화 및 탄산화에 의해서 Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>로 변화되었기 때문이라고 생각된다. 시멘트는 평

균 입자크기가 16.17 μm인 국내 S사에서 제조된 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였다.

**2.2. 시편제조**

플라이애쉬, 생석회, 시멘트, 석고를 Table 2에 나타

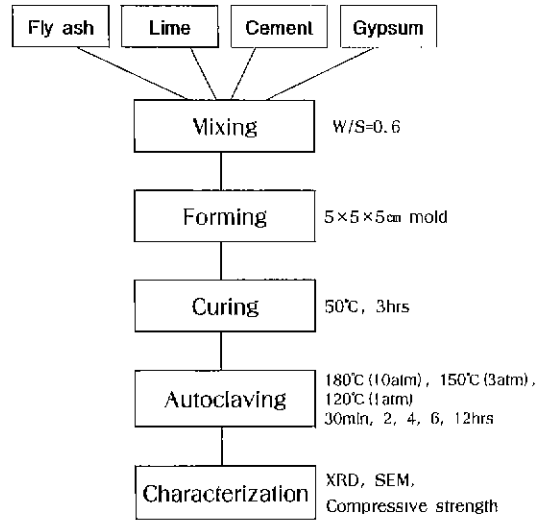


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

Table 1. Chemical Compositions of Starting Materials (wt.%)

|         | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> | L.O.I |
|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------|-----------------|-------|
| Fly ash | 46.4             | 28.8                           | 5.04                           | 1.45             | 7.48 | 1.91 | 0.63             | 0.24              | -               | 5.9   |
| Lime    | 2.1              | 0.5                            | 0.24                           | -                | 74.4 | 0.47 | -                | -                 | -               | 22.3  |
| Cement  | 21.1             | 5.66                           | 3.0                            | 0.29             | 61.7 | 3.03 | -                | -                 | 2.17            | 1.98  |
| Gypsum  | 2.8              | 0.5                            | 0.11                           | -                | 40.5 | -    | 0.91             | -                 | 53.8            | -     |

Table 2. Compositions of Specimens (wt.%)

| Specimen No. | CaO/SiO <sub>2</sub> ratio | Fly ash | Lime | Cement | Gypsum |
|--------------|----------------------------|---------|------|--------|--------|
| 1            | 0.85                       | 58      | 42   | -      | -      |
| 2            | 0.85                       | 60      | 15   | 0      | 2.5    |
| 3            | 0.85                       | 60      | 15   | 2.5    | 22.5   |
| 4            | 0.85                       | 60      | 15   | 5      | 20     |
| 5            | 0.85                       | 60      | 15   | 7.5    | 17.5   |
| 6            | 0.85                       | 60      | 15   | 10     | 15     |
| 7            | 0.85                       | 68      | 28   | 4      | 0      |
| 8            | 0.85                       | 65      | 20   | 5      | 10     |
| 9            | 0.85                       | 60      | 7    | 3      | 30     |
| 10           | 0.85                       | 58      | 1    | 1      | 40     |
| 11           | 0.65                       | 65      | 10   | 1      | 20     |
| 12           | 0.80                       | 62.5    | 15   | 2.5    | 20     |
| 13           | 0.98                       | 55      | 15   | 5      | 25     |
| 14           | 1.30                       | 42.5    | 12   | 7.5    | 38     |

낸 조성에 맞게 평량하여 W/S(Water/Solid)비가 0.6이 되도록 해서 혼련한 후, 5×5×5 cm 몰드에 주입하여 성형하였다. 50°C에서 3시간 수화시킨 후 탈형하여, 일정시간(30분, 2, 4, 6, 12시간) 동안 오토클레이브 내에서 양생시켰다.

오토클레이브 처리한 시편은 압축강도를 측정하였으며, 강도 측정 후 파쇄된 시편들은 수화생성물의 확인 및 관찰을 위하여 XRD 분석 및 SEM 관찰을 하였다. Fig. 1에 개략적인 실험공정을 나타내었다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1. 플라이애쉬-석회계

Fig. 2는 플라이 애쉬와 생석회만으로 이룬 토베모라이트 생성비인 CaO/SiO<sub>2</sub> 비를 0.85로 맞춘 시편 No. 1을 180°C에서 오토클레이브 수열반응시킨 XRD 결과이다. 수열반응 시간이 길어질수록 Ca(OH)<sub>2</sub>의 소비량은 증가하였고, C-S-H(I) peak는 관찰되었으나, CaO/SiO<sub>2</sub>비가 이론적으로는 토베모라이트 생성범위에 속하는데도 토베모라이트상은 발견할 수 없었다. 12시간 반응시켰을 경우에도 Ca(OH)<sub>2</sub> peak가 크게 관찰되는 것

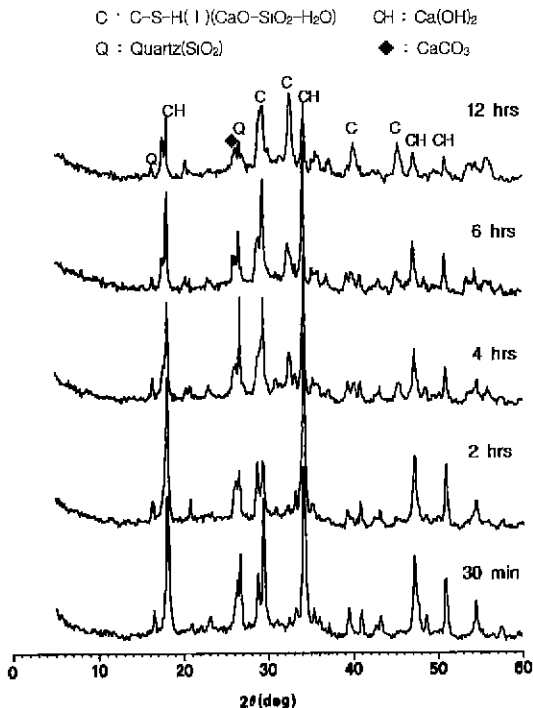


Fig. 2. XRD patterns of specimen autoclaved at 180°C for 0.5, 2, 4, 6 and 12 hrs in fly ash-lime(CaO/SiO<sub>2</sub> mole ratio: 0.85) system.

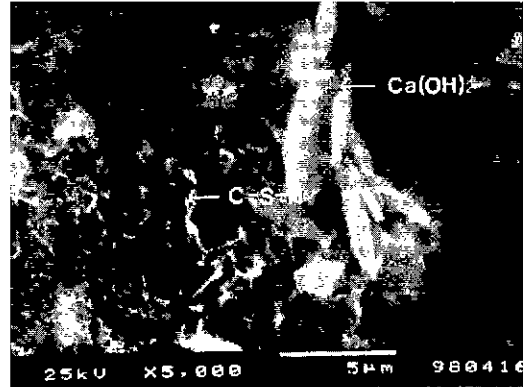


Fig. 3. SEM micrograph of fractured surface of specimen autoclaved at 180°C for 12hrs in fly ash-lime (CaO/SiO<sub>2</sub> mole ratio: 0.85) system.

은 수화반응의 진행속도가 다른 계보다 느렸기 때문이라고 생각된다.

Fig. 3은 시편 No. 1을 12시간 수열반응시킨 SEM 사진이다. 판상의 미반응 Ca(OH)<sub>2</sub> 결정상과 그물형상의 C-S-H(I)상을 관찰할 수 있었으나, 박판상의 토베모라이트 결정상은 관찰할 수 없었다. 이는 Fig. 2에 나타낸 XRD 결과와 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다.

#### 3.2. 석고 첨가량 변화

플라이애쉬-생석회-시멘트계에서 석고량을 0~10 wt.%로 변화시켜서 CaO/SiO<sub>2</sub>비는 0.85가 되도록 하여 수열반응온도 180°C에서 시편을 제조하였다. Fig. 4는 석고 첨가량 변화에 따른 XRD 분석 결과이다. 시편 No. 2와 No. 3에서 반응 6시간 이후부터 토베모라이트가 나타나기 시작하였고, 시편 No. 4의 경우에는 수열반응 2시간부터 토베모라이트 결정상이 관찰되기 시작하였다. 그러나 석고 첨가량이 늘어날수록 토베모라이트와 더불어 C-S-H(I)상도 많이 관찰되었다. 시편 No. 6의 반응 12시간 경우에서도 토베모라이트상보다 C-S-H(I)상이 더 많이 생성됨을 보이고 있다. 이것은 석고 성분 중에 포함되어 있는 Ca 이온들의 영향으로 토베모라이트보다 CaO/SiO<sub>2</sub> 몰 비가 큰 C-S-H(I)상으로 합성된 것이라고 생각된다.

Fig. 5는 석고 첨가량을 변화시켜 12시간 수열반응시킨 시편들의 SEM 사진들이다. 모든 시편들에서 잘 발달된 박판상의 토베모라이트 결정상을 관찰할 수 있었다.

석고 첨가량이 증가할수록 박판상의 토베모라이트상으로 잘 발달된 것을 알 수 있는데, 이는 석고가 규산칼슘계 수화물 생성에 있어서, 수화반응을 촉진시킨 결과

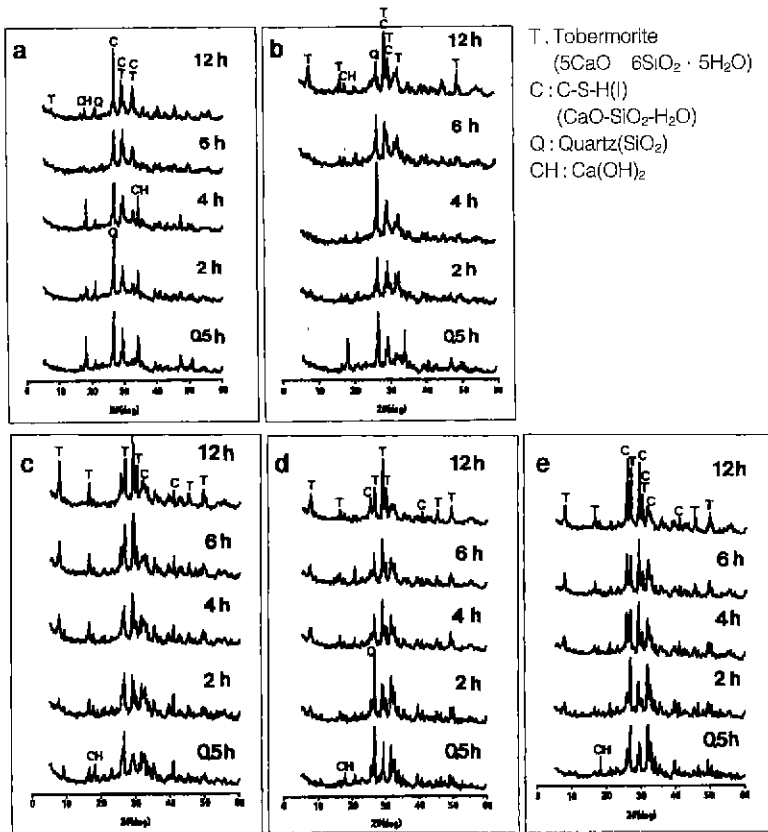


Fig. 4. XRD patterns of specimen autoclaved at 180°C for 0.5, 2, 4, 6 and 12hrs in the system of fly ash-lime-cement with different gypsum contents ; (a) 0, (b) 2.5, (c) 5, (d) 7.5 and (e) 10 wt.% gypsum.

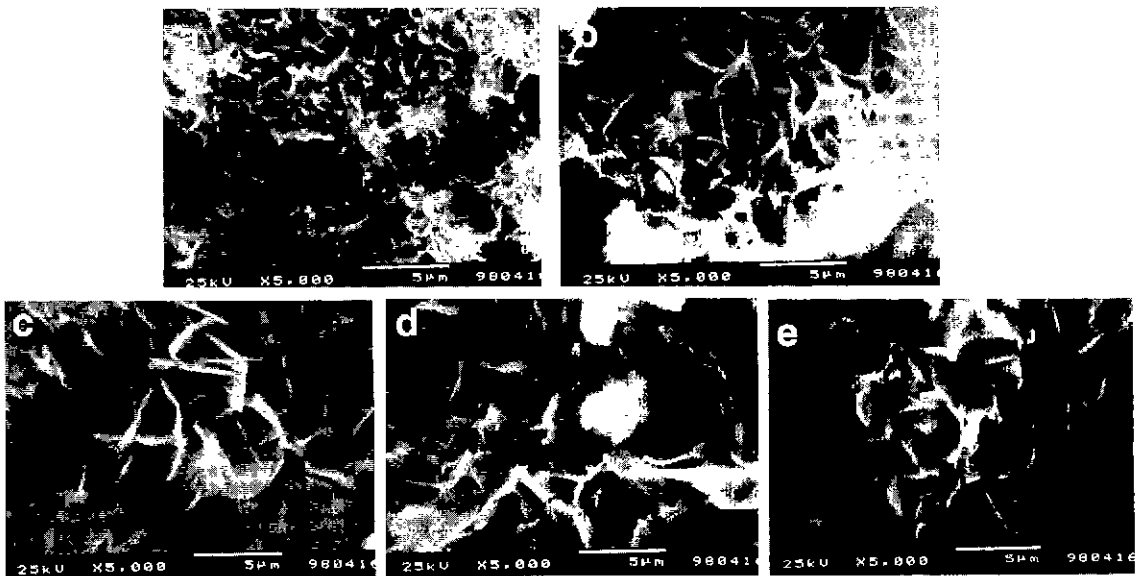


Fig. 5. SEM micrographs of fractured surface of specimens autoclaved at 180°C for 12 hrs in the system of fly ash-lime-cement with different gypsum contents ; (a) 0, (b) 2.5, (c) 5, (d) 7.5 and (e) 10 wt.% gypsum.

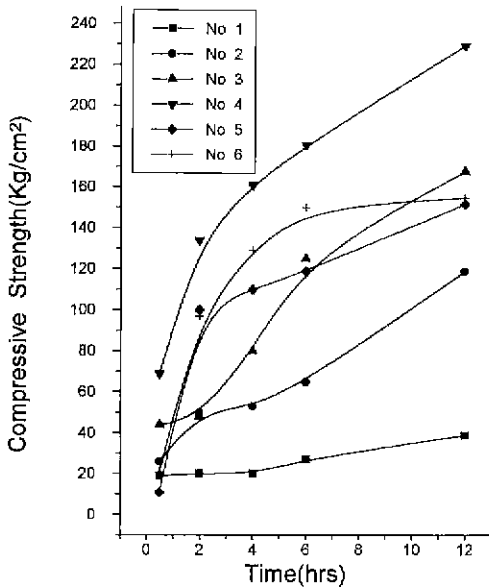


Fig. 6. Variation compressive strength of specimens autoclaved at 180°C for 0.5, 2, 4, 6 and 12 hrs in the system of fly ash-lime-cement with different gypsum contents; 0, 2.5, 5, 7.5 and 10 wt.% gypsum.

라고 생각된다. 석고 5 wt.% 이상 첨가 시에는 수화물이 치밀하면서 결정상 크기가 거의 비슷하게 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 6은 석고 첨가량 변화에 따른 압축강도 측정 결과이다. 석고 및 시멘트를 전혀 첨가하지 않은 플라이 애쉬와 생석회만을 반응시킨 경우 40 kg/cm<sup>2</sup> 이하의 낮은 압축강도 값을 나타내고 있다. Fig. 2의 XRD 분석결과에서 보여준 바와 같이 석고첨가 시료에서도 반응 12시간까지 토베모라이트 결정상이 생성되지 않고, 미반응의 SiO<sub>2</sub>와 Ca(OH)<sub>2</sub>상이 남아 있음을 보이고 있는데, 이러한 것들이 강도발현에 영향을 주지 못했기 때문이라고 생각된다. 따라서, 플라이애쉬-생석회계 반응에 있어서 석고는 수화반응을 촉진시키는 작용을 한다는 것보다 5 wt.% 첨가했을 때 가장 빠른 시간 내에 많은 토베모라이트 결정상을 생성시킨다는 것을 알 수 있었다.

3.3. 시멘트 첨가량 변화

시멘트 첨가량을 0, 10, 20, 30, 40 wt.%로 변화시켜 CaO/SiO<sub>2</sub>비가 0.85가 되도록 하여 180°C의 오토클레이브 내에서 30분, 2, 4, 6, 12시간 동안 수열반응시킨 시편들에 대한 XRD 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

시편 No. 7의 경우 반응 4시간 후부터 토베모라이트가 생성되기 시작하였고, 시편 No. 4의 경우에는 반응

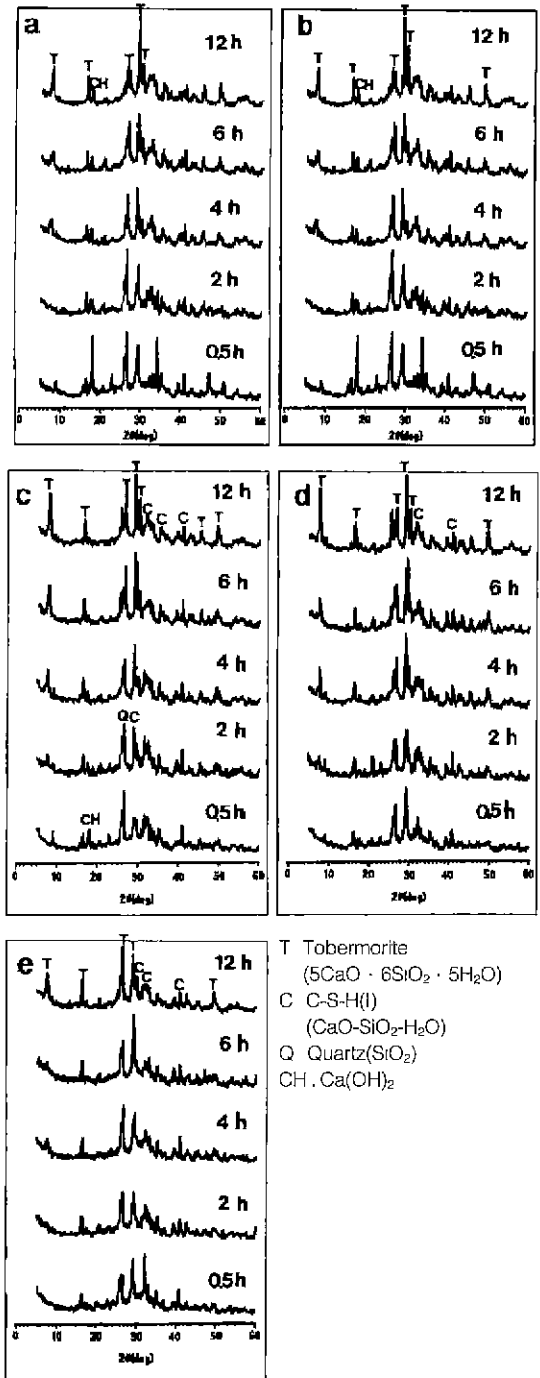


Fig. 7. XRD patterns of specimens autoclaved at 180°C for 0.5, 2, 4, 6 and 12 hrs in the system of fly ash-lime-gypsum with different cement contents; (a) 0, (b) 10, (c) 20, (d) 30 and (e) 40 wt.% cement.

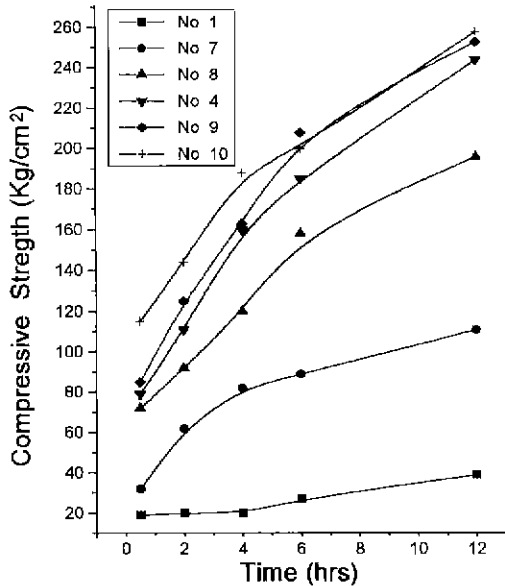


Fig. 8. Variation of the critical number of cycles as a function of the temperature difference.

2시간 후부터 토베모라이트상이 나타나기 시작하였다. 또한 시멘트 첨가량이 40 wt.%인 시편 no. 10의 경우 반응시간 2시간 후부터 토베모라이트상이 나타나기 시작했으며, 4시간 후부터는 12시간 반응까지 X선 회절분석의 상대변화가 거의 없음을 알 수 있었고, 6시간 이후부터는 많은 양의 C-S-H(I)상을 확인할 수 있었다. 이는 시멘트 성분 중에 많은 부분을 차지하고 있는 CaO 성분의 영향이라 생각된다.

Fig. 8은 시멘트 첨가량 변화에 따른 압축강도 변화를 나타낸 것이다. 시멘트 첨가량이 증가할수록 압축강도가 커지고 있음을 보여주고 있으며, 20 wt.% 이상 첨가부터는 첨가량이 증가해도 강도의 증가폭은 크지 않았으나, 반응시간이 길어짐에 따라 거의 직선적으로 강도가 증가함을 알 수 있었다. 40 wt.% 첨가하여 12시간 반응시킨 시편의 주결정상은 C-S-H(I)상이고, 20 wt.% 첨가할 경우는 토베모라이트가 주상임에도 불구하고 40 wt.% 첨가에서 더 높은 강도값을 나타내고 있는 것은 시멘트의 수화반응에 의한 결합력이 더 강하게 작용했기 때문이라고 생각된다.

따라서, 이상의 결과들로부터 플라이애쉬-생석회계 반응에 있어서 석고와 시멘트가 수화반응에 직접적으로 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

### 3.4 CaO/SiO<sub>2</sub>비 변화

CaO/SiO<sub>2</sub>비를 Table 2에 나타난 바와 같이 변화시켜 시편을 준비하여 180°C 오토클레이브 내에서 양생시킨

후 압축강도를 측정하고, XRD, SEM에 의해 수화생성물 조사하였다.

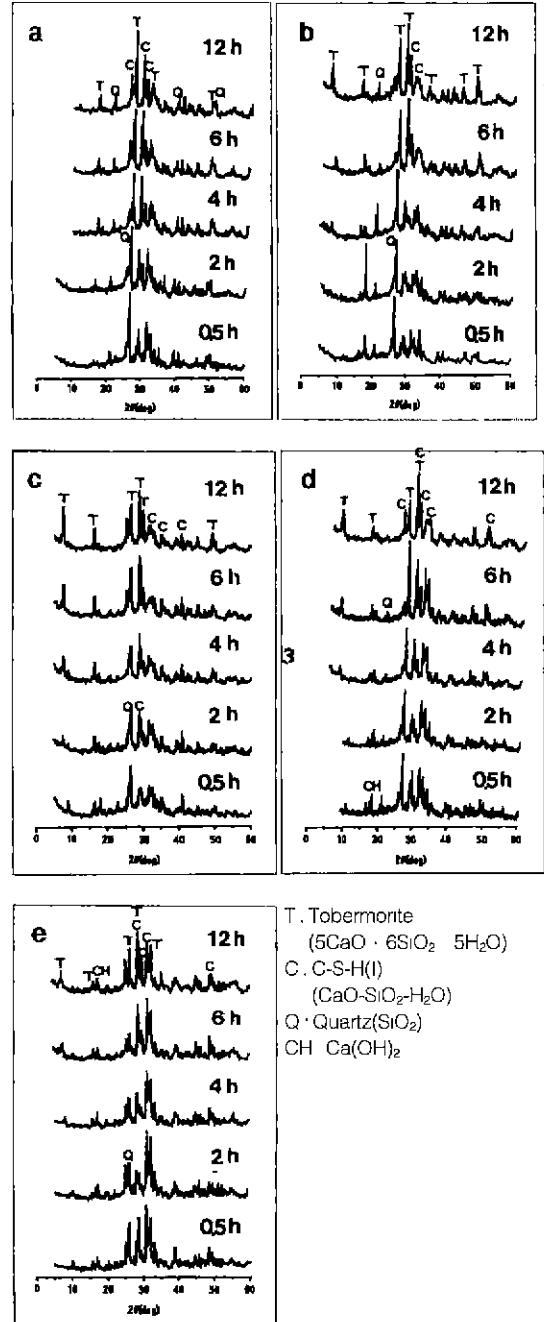


Fig. 9. XRD patterns of specimens autoclaved at 180°C for 0.5, 2, 4, 6 and 12hrs in compositions with different CaO/SiO<sub>2</sub> ratios ; (a) 0.65. (b) 0.80, (c) 0.85. (d) 0.98 and (e) 1.30.

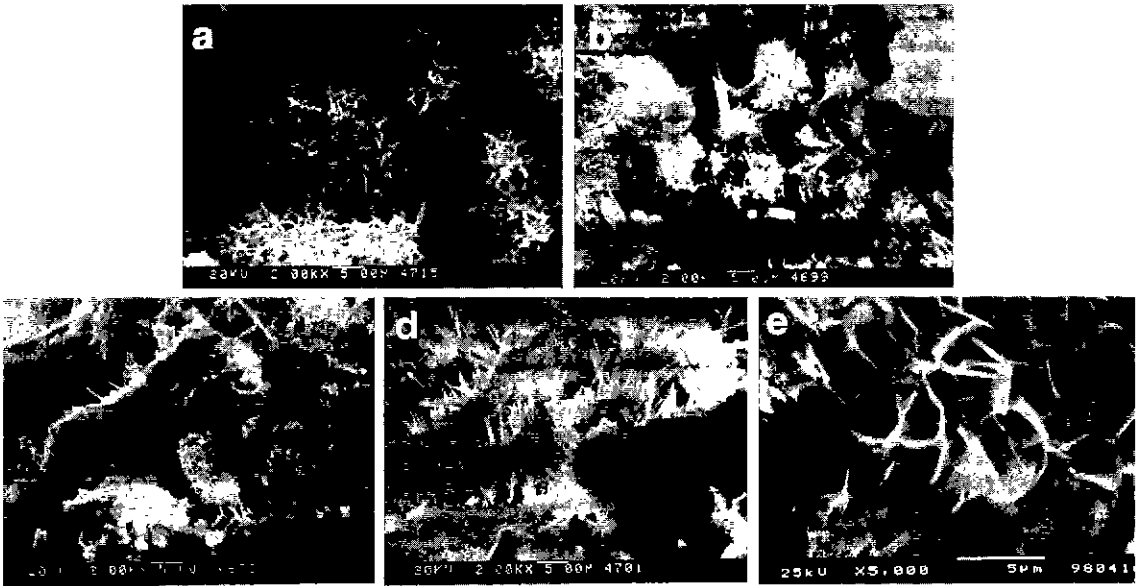


Fig. 10. SEM micrographs of sample No. 4 autoclaved at 180°C for (a) 0.5, (b) 2, (c) 4, (d) 6 and (e) 12hrs.

Fig. 9는 CaO/SiO<sub>2</sub>비를 0.65에서 1.30으로 변화시킨 시편들에 대해 180°C에서 0.5, 2, 4, 6, 12시간 수열반응시킨 시편들의 수화생성물들을 알아보기 위한 XRD 분석 결과이다.

XRD 분석 결과 전체적으로 반응 초기에는 Ca가 풍부한 C-S-H(I)이 형성되었고, 그 후 반응시간이 길어짐에 따라 용출 silica와 반응하여 토베모라이트가 생성되었다. 시편 No. 11의 경우 Ca 함량이 적고 Si 함량이 높아 12시간 반응시켰을 경우에도 미반응 Quartz상을 관찰할 수 있었다. CaO/SiO<sub>2</sub>비가 0.8~1.0 범위 내에서는 토베모라이트가 생성된다는 기존의 연구결과와 같이 그 범위에 속하는 시편 No. 12, 4, 13에서는 오토클레이브 처리 2시간부터 토베모라이트상이 나타나기 시작했고, 양생시간이 길어질수록 토베모라이트의 X선회절강도가 크게 나타났다. 토베모라이트는 수열합성 하였을 경우 석영이 분체를 둘러싸서 물에 급속하게 용출된 생석회 및 시멘트와 반응하여 토베모라이트로 결정화되는데 본 연구에서는 시편 No. 4와 No. 13은 2시간의 수열반응에서, 나머지 시편 No. 11, 12, 14들은 4시간의 수열반응에서 토베모라이트가 생성되었다.<sup>13)</sup>

12시간 수열반응시킨 경우 모든 시료에서 주결정상으로 토베모라이트가 생성되었으나, 시편 No. 14의 경우 다른 시료보다 Ca 함량이 높아 12시간 수열합성 반응 후에도 토베모라이트보다 C-S-H(I)상이 주결정상임을 확인할 수 있었다.

Fig. 10은 시편 No. 4에 대해 반응온도 180°C에서 반응시간 변화에 따른 미세구조 변화를 관찰하기 위한

SEM 사진이다. 반응시간이 길어짐에 따라 반응초기에는 그물 모양의 C-S-H(I)상만 보이다가 반응 2시간 이후부터 섬유상의 토베모라이트 결정상이 관찰되기 시작

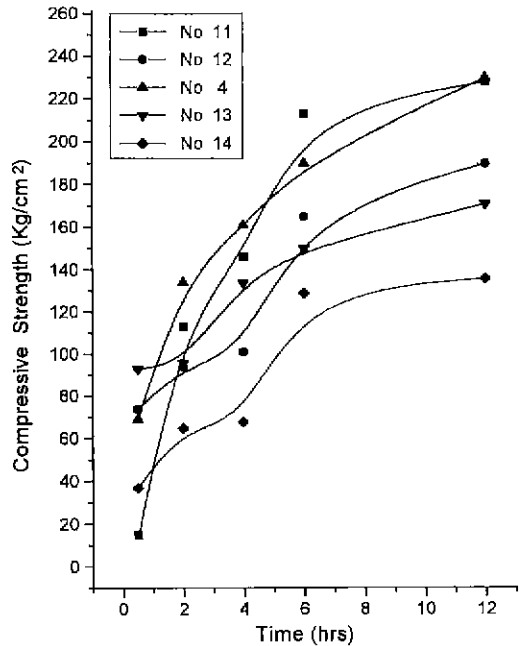


Fig. 11. Variation of compressive strength of specimens autoclaved at 180°C for 0.5, 2, 4, 6 and 12hrs in compositions with different CaO/SiO<sub>2</sub> ratios ; 0.65, 0.80, 0.85, 0.98 and 1.30.

하였으며, 12시간 반응시킨 시편에서는 전형적인 토베모라이트상인 박편상<sup>11,12)</sup>으로 잘 발달된 것을 관찰할 수 있었다. 따라서, CaO/SiO<sub>2</sub>비를 0.85로 일정하게 하고 반응시간을 길게 하면 C-S-H(I)상에서 토베모라이트상으로 변하여 가는 것은 반응 초기 Ca가 풍부한 C-S-H(I)상에서의 Ca와 미반응 SiO<sub>2</sub>가 반응시간이 길어지면서 지속적으로 반응을 일으켜 토베모라이트 결정상이 된다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 11은 수열반응 온도 180°C에서 반응시간 변화에 따른 압축강도 변화를 나타낸 것이다. 모든 조성에 있어서 반응시간이 길어질수록 압축강도가 증가하는 경향을 보이고 있으며, CaO/SiO<sub>2</sub>비가 0.85인 시편 No. 4의 경우 반응시간에 따른 압축강도가 가장 크게 나타났다. 이와 같이 반응시간이 길어질수록 압축강도가 증가한 것은 XRD 분석결과와 같이 반응을 오래 시킬수록 토베모라이트상이 많아지는데, 일반적으로 규산칼슘계 재료에 있어서 강도발현에 가장 크게 기여하는 결정상이 토베모라이트라는 사실로부터 본 연구에서도 강도발현에 기여하는 것이 토베모라이트라는 것을 확인할 수 있었다.

반면, Ca 함량이 높은 시편 No. 13, 14의 경우 반응 초기에 C-S-H(I)상을 생성함으로써 다른 시편보다 초기 강도가 다소 높았으나, 반응시간이 길어져도 토베모라이트 생성량이 적어 반응 4시간 이후부터 오히려 다른 시편보다 낮아지는 경향을 나타내고 있다.

3.5. 수열합성 온도 변화

토베모라이트의 화학양론적 생성범위인 CaO/SiO<sub>2</sub>=0.8~1.0 사이에서 토베모라이트 결정상이 가장 많이 관찰되었고, 압축강도도 크게 나타난 CaO/SiO<sub>2</sub>비가 0.85인 시편 No. 4에 대해 120°C, 150°C, 180°C로 수열반응 온도를 변화시켰으며, 각 반응온도에서 30분, 2, 4, 6, 12시간 동안 수열합성반응 시킨 시편들에 대해 XRD 분석으로 반응생성물을 확인한 결과들은 Fig. 12에 나타나 있다.

120°C, 150°C에서 반응시킨 시편들에 있어서 반응 12시간까지도 토베모라이트 결정상을 확인할 수 없었으며, C-S-H(I)과 미반응 quartz만을 확인할 수 있었다. 이는 180°C 이상의 온도에서 오토클레이브 처리할 경우 토베모라이트가 생성된다는 光田 武 등의 연구결과<sup>1,3)</sup>와도 잘 일치하고 있다

Fig. 13은 시편 No. 4에 대해 150°C에서 수열반응시킨 시편들의 미세구조를 관찰하기 위한 SEM 사진이다. 반응시간이 길어짐에도 불구하고 그물 형상의 C-S-H(I) 결정상만이 잘 발달해 가는 것을 관찰할 수 있었고, 박판 형상의 토베모라이트 결정상을 관찰할 수 없었다. 이는 Fig. 12에 나타낸 XRD 결과와도 잘 일치하고 있음

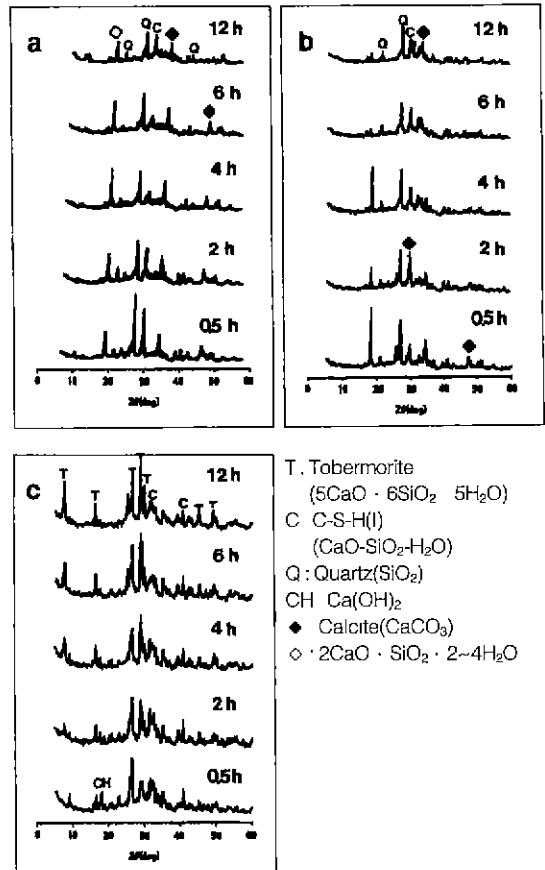


Fig. 12. XRD patterns of sample No. 4 autoclaved for 0.5, 2, 4, 6 and 12hrs at three different hydrothermal reaction temperature ; (a) 120°C, (b) 150°C and (c) 180°C.

을 알 수 있었다.

수열반응 온도를 변화시켜 제조한 시편들의 압축강도 측정 결과는 Fig. 14에 나타내었다. 이들 모두 반응시간이 길어짐에 따라 압축강도가 증가하고 있으나, 반응온도 120°C, 150°C에서는 반응시간이 12시간임에도 불구하고 강도값이 80 Kg/cm<sup>2</sup> 이하의 낮은 값으로 반응온도 180°C 경우와 비교하여 1/3 정도 수준의 낮은 강도값을 나타내고 있다. 특히 반응온도 120°C, 150°C에서 반응시간이 길어짐에 따라 압축강도발현 특성은 미세하게 증가하나 절대적으로 낮은 값을 보이고 있다. 이것은 그물형상의 C-S-H(I) 결정상이 발달해가면서 치밀화에 의해 강도가 서서히 증가하고 있으나, 반응 12시간에서도 낮은 강도값을 나타내고 있는 것은 강도발현에 기여하는 토베모라이트 결정상이 반응온도 150°C 이하에서는 생성이 어려웠기 때문이라 생각된다.



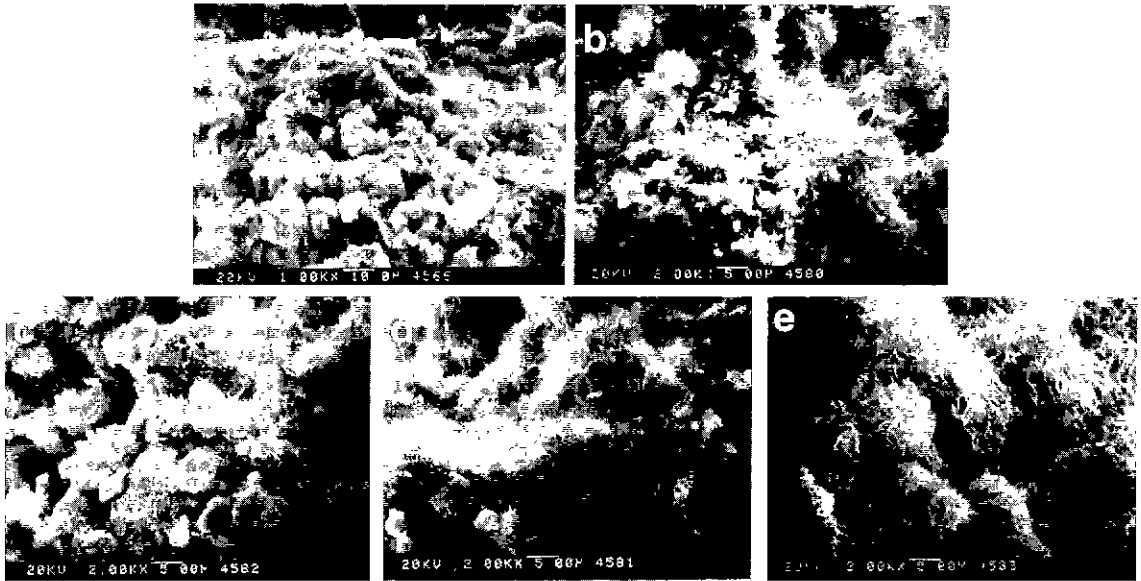


Fig. 13. SEM micrographs of sample No. 4 autoclaved at 150°C for (a) 0.5, (b) 2, (c) 4, (d) 6 and (e) 12 hrs.

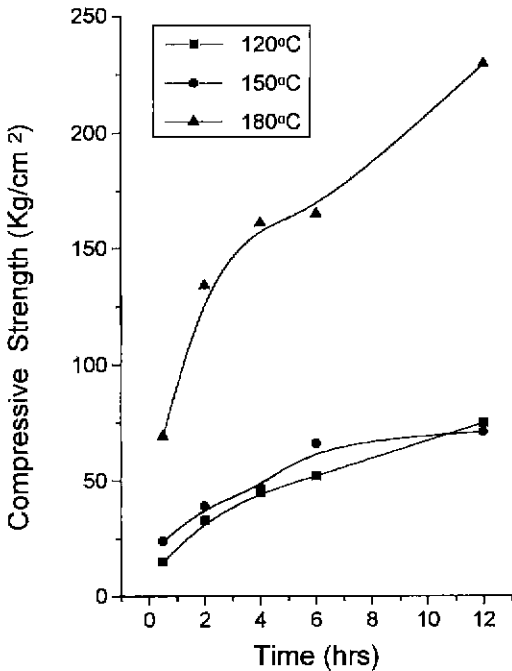


Fig. 14. Variation of compressive strength of sample No. 4 autoclaved for 0.5, 2, 4 and 12 hrs at three different hydrothermal reaction temperature ; 120°C, 150°C and 180°C.

4. 결 론

수열합성반응에 의해 칼슘실리케이트계 담체를 제조

하는데 있어서, CaO/SiO<sub>2</sub>비, 수열반응조건 및 석고와 시멘트 첨가량 변화에 따른 수화생성물의 특성을 조사해 본 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 플라이애쉬와 생석회만으로 수열반응시켰을 경우에는 수화반응 속도가 느려 반응온도 180°C, 12시간의 반응조건하에서도 토베모라이트상을 관찰할 수 없었다.
2. 플라이애쉬-생석회-시멘트계에 석고량을 0~10 wt.%로 변화시켜 첨가한 경우 5 wt.% 첨가시 가장 좋은 강도발현을 나타내었으며, 석고가 수화반응을 촉진시켜 강도증진효과를 냈다는 것을 알 수 있었다.
3. 시멘트 첨가량이 증가할수록 압축강도 특성이 향상되었고, 20 wt.% 이상 첨가시에는 반응시간의 증가함에 따라 거의 직선적으로 압축강도가 증가함을 알 수 있었으나, 증가폭이 크지 않았고 시멘트의 적정 첨가량은 20 wt.%임을 확인하였다.
4. CaO/SiO<sub>2</sub>=0.65~1.30의 범위로 180°C 오토클레이브 반응시켰을 경우 토베모라이트 결정상이 관찰되었으며, CaO/SiO<sub>2</sub>=0.85인 경우 반응 2시간 내에 토베모라이트상이 생성되었고, 강도 특성도 가장 높게 나타났다.
5. 수열반응 온도 120°C, 150°C에서는 토베모라이트 결정상은 관찰할 수 없었다.

REFERENCES

1. T. Mitsuda, "Autoclaved Calcium Silicate Products," *Ceramics*, 23(8), 748-752 (1998).
2. T. Mitsuda, "Hydrothermal Reaction and Industry of Calcium Silicates," *Ceramics*, 15(3), 184-196 (1990).

3. N. Sudo and T. Akiba, "Introduction to Cement Chemistry," Japan Cement Industry Association, 15-20 (1991).
4. M. Tada, "Autoclaved Lightweight Concrete," *Gypsum & Lime*, **222**, 27-34 (1989).
5. T. Hara and N. Inoue, "Shirasu-lime System of the ALC," *Gypsum & Lime*, **110**, 26-30 (1971).
6. T. Mitsuda, "The Utilization of Construction Materials System," pp.208-229, Ookasha, 1986.
7. N. Inoue, "The Utilization of Construction Materials with Industrial Wastes," *The Resources of Treatment Technology*, **31**(3), 51-59 (1984).
8. V. M. Malhotra and A. A. Ramezaniapour, Fly Ash in Concrete, 2nd Ed., pp.1-5, CANMET, 1994.
9. Caijun Shi, "Early microstructure Development of Activated Lime-Fly Ash pastes," *Cement and Concrete research*, **26**(9), 1351-1359 (1996).
10. Cakun Shi and Robert L. Day, "Acceleration of the Reactivity of Fly Ash by Chemical Activation," *Cement and Concrete Research*, **25**(1), 15-21 (1995).
11. A. Yasuo, "Materials Chemistry of Cement," pp. 140-148, Oonippondoshyo, Tokyo, 1984.
12. H. F. W. Taylor, "The Chemistry of Cements," Vol. 1, pp.142-145, Academic Press, London and New York, 1964.