

## 알루미나가 11Å Tobermorite의 수열합성에 미치는 영향

임 썩† · 임재석\*

배재대학교 나노고분자재료공학과  
\*인하대학교 화학공학과

### Influence of Alumina on Hydrothermal Synthesis of 11Å Tobermorite

Going Yim† and Chai Suk Yim\*

Dept. of Nanopolym. Mater. Eng., Paichai University, Daejeon 302-735, Korea  
\*Dept. of Chem. Eng., Inha University, Incheon 402-751, Korea

(2004년 11월 1일 받음, 2005년 1월 3일 최종수정본 받음)

**Abstract** 11Å tobermorite( $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) is synthesized from the mixtures of calcium hydroxide and quartz using alumina in a molar ratio  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$  of 0.8 at 180°C for 8 and 24 hrs under saturated steam pressure. The influence of alumina on the formation of 11Å tobermorite was investigated by X-ray diffraction, differential thermal analysis and infrared spectroscopy. 11Å tobermorite containing increasingly larger amounts of aluminum showed a shift of the basal spacing from 11.3 to 11.6Å. In general, there was a direct linear relation between the basal spacing and added content of alumina. The differential thermal analysis curves showed that 11Å tobermorite with increasing alumina contents exhibited the exothermic peak at high temperature, namely 11Å tobermorite containing aluminum gave a sharp exothermic peak at temperature around 850~860°C in the case of  $S_3$ ~ $S_5$ . The absorption band at 1607~1620  $\text{cm}^{-1}$  is attributed to the bending vibration of water, and the position of the main O-H stretching and Si-O lattice vibration of 11Å tobermorite at 3500 and 965  $\text{cm}^{-1}$  respectively is not altered. Consequently the existence of alumina accelerates the crystallization of 11Å tobermorite, and that the aluminum ion appears to substitute for the silicon ion in 11Å tobermorite structure. Al-containing tobermorite is distinguished from Al-free tobermorite.

**Key words** calcium silicate hydrate, hydrothermal synthesis, 11Å tobermorite, alumina, basal spacing.

### 1. 서 론

규산칼슘수화물계(calcium silicate hydrate system) 재료는 일반적으로 단열·보온성, 불연성, 내열성 및 내후성 등이 우수하고 기계적 강도와 안전성이 있고 이들의 성능을 장시간 유지할 수 있어야 하며, 또한 시공 및 가공성이 용이하고 가벼우며 열에 대한 내수축성, 뛰어난 발수성, 그리고 대량으로 염가공급이 가능하여야 한다.<sup>1-3)</sup> 그러나 이와 같은 조건을 모두 지닌 재료는 적으나 이계의 재료는 이들 성능 중, 특히 내화, 단열 및 보온성이 우수하여 에너지절약 측면에서 최근에 이르러 그 이용도가 점차 높아지고 있는 추세이다.

CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O계에는 현재 22여 종에 달하는 다수의 광물이 존재하고 그 중 대부분은 수열합성에 의해서 얻어진다. 이계의 합성물질은 주요 결합제, 경화제 및 보강제로 하는 건재 및 공업재료 등으로 널리 쓰이고 있

는 11Å tobermorite( $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )와 xonotlite ( $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ )가 있는데, 이들은 오토클레이브처리 규산칼슘재료의 대표적 물질들이다. 이 중 tobermorite의 구조는 Si-O의 단쇄상 dreierketten이 Ca-O 8면체층을 샌드위치상으로 사이에 둔 c축 방향으로 반복되는 일종의 층상구조를 가지며 그 위로 층간에는 Ca과 H<sub>2</sub>O분자가 있고 물분자층의 두께에 따라서 basal spacing은 14Å,<sup>4,9)</sup> 11Å,<sup>6,10-14)</sup> 9Å<sup>10,15)</sup> 등의 3가지 유형으로 나누어지며 이들 외에도 C-S-H(I), C-S-H(II), tobermorite gel 등을 포함해서 tobermorite group으로 분류한다.<sup>16)</sup>

이계에 속하는 수화물들은 대략 800°C로 가열하면 탈수와 동시에 topotactic하여 wollastonite로 분해하는 것이 많다. 따라서 이계의 규산칼슘수화물은 물리·화학적 특성이 매우 우수하고 주로 단열재, 보온재, 규회연화, 경량내화건재, 경량콘크리트 및 내화피복재 등의 구성성분의 물질로 공업적으로 대단히 중요한 소재이다. 더욱 이들 처리재료는 소성공정을 거친 재료에 비하여 수열반응에 의해서 처리한 온도가 매우 낮으므로 에너지의 절

†E-Mail : gyim@pcu.ac.kr

약효과가 크다는 점에 있어서도 매우 중요하다.<sup>3,17,18)</sup>

일반적으로 규산칼슘수화물은 석회와 실리카계의 혼합 슬러리로부터 대략 150~200°C에서 7~12 kg/cm<sup>2</sup> 정도의 포화수증기압하의 수열반응에 의해서 합성되며, 출발물질의 혼합조성과 다른 중간물질을 경유하지만 이때 출발원료의 종류, 순도, 입도, 조성비 및 반응온도와 시간 등 여러 인자에 의해서 생성수화물의 조성과 형태 등이 현저히 달라진다.<sup>18-21)</sup> CaO/SiO<sub>2</sub>의 몰비가 3.0에서 0.5에 달하는 넓은 조성영역 중에서 조성이 가까운 준안정상 또는 안정상이 존재하고 더욱이 그들의 생성온도영역은 넓고 서로 중복되어 있다. 이 때 생성수화물은 물도 H<sub>2</sub>O 분자, OH기, SiOH기 등을 함유하는데, 일반적으로 포화수증기압하의 저온도에서 합성되는 이들 물질에 있어 SiOH 또는 H<sub>2</sub>O분자를 함유한다.

따라서 사용한 출발물질에 따라서는 용해속도가 다르기 때문에 액상중의 Ca/Si비가 변화하고 출발물질의 조성과 다른 중간생성물이 생성한다. 출발물질의 조성과 압력-온도조건이 같으면 최종적으로 생성하는 규산칼슘수화물은 동일하지만 반응과정에서 중간생성물이 생기는 경우, 평형상태에 도달할 때까지 많은 시간을 요하고, 이 계의 수물질의 합성이 곤란하다고도 할 수 있다. 포화수증기압하의 낮은 압력-온도조건하에서는 출발물질의 차이에 따라서 반응속도, 생성온도, 생성과정, 결정화과정 등이 다르게 된다. 그러므로 출발물질의 중요성이 특히 강조되는 계이다. CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O계의 수열반응에 의하여 합성되는 규산칼슘수화물에 관해서는 앞의 합성조건 이외에도 열적특성과 물성 등에 대해서도 많은 연구가 Mitsuda,<sup>1,19)</sup> Kondo,<sup>21)</sup> Taylor<sup>22,23)</sup> 등에 의해서 활발히 이루어 졌다.

이 계의 수화물 중 tobermorite의 합성에 있어서 출발원료에 영향을 주는 물질로서는 알칼리(Na, K 등), Mg, Fe 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등은 오래전부터 연구<sup>20,24-26)</sup>가 이루어졌으며, 특히 알루미늄의 첨가는 결정성 11Å tobermorite의 합성에 효과적이면서 안정성을 높게 하고<sup>27,28)</sup> 결정화에 촉진제적인 작용을 하며,<sup>27-31)</sup> 또한 이들 재료의 물리·화학적 성질에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.<sup>20,32)</sup> 또 알루미늄의 첨가량에 따라서도 tobermorite의 결정성장을 억제 내지는 반응속도를 감소시켜 xonotlite로의 이행을 방해한다는 경우<sup>20,33)</sup>와 반대로 결정도는 향상되어 재료로서의 강도나 수축에는 좋은 영향을 주지만 때로는 hydrogarnet와 같은 수화물이 생성되는 경우가 있어 오히려 강도의 감소를 초래하는 경우가 있다.<sup>20,26,34)</sup>

Yasue<sup>17)</sup>는 실리카원으로 물유리를 사용한 CaCl<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O계의 수용액반응에 있어서 Ca/(Al+Si) 조성을 임의로 제어하여 Ca<sup>2+</sup> 결손형 및 Al<sup>3+</sup> 치환형 tobermorite의 습식합성과 합성물의 이온교환성 및 CO<sub>2</sub>의 흡착성에 관해서 보고하였으며, CaCl<sub>2</sub>-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>-AlCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O계의 액체-액체반응으로부터 알콕사이드법에 의

한 알루미늄 치환형 tobermorite의 합성과 이온교환성에 대한 보고도 있다.<sup>17,35-37)</sup> tobermorite구조는 불규칙 배열의 SiO<sub>3</sub> 체인과 규칙성이 높은 CaO 다면체 체인을 기본 단위층으로 하는 층상구조이고 층간에는 물분자와 Ca<sup>2+</sup>이온이 존재하며, 불규칙 배열의 SiO<sub>3</sub> 체인은 Si<sup>4+</sup> ↔ Al<sup>3+</sup> 치환 및 층간 Ca<sup>2+</sup>이온의 교환 등이 용이하게 일어난다. 이와 같은 구조 때문에 tobermorite의 이온교환성에 관해서 다수의 보고가 있다.<sup>38-46)</sup>

11Å tobermorite의 이온교환특성과 이것의 알루미늄치환 유사체는 핵처리와 위험한 폐수처리 상태조절의 포텐셜에 관한 연구가 있고,<sup>40,41,47-50)</sup> 또 수경성 시멘트재료는 핵폐기물의 억제에 널리 이용되어 왔으나 Cs<sup>+</sup>과 Sr<sup>2+</sup>이온에 대한 보통 포틀랜드시멘트의 고정화용량은 수화시멘트상만으로 이들 이온들의 결정학적 혼합이 별로 없기 때문에 비교적 불충분하며,<sup>51,52)</sup> 포틀랜드시멘트의 수화반응으로부터 생기는 생성상으로서 Al치환 tobermorite의 상용성에 의해서 핵폐기물 처리조절에 대한 시멘트의 수식화 부가는 Cs<sup>+</sup>과 Sr<sup>2+</sup>이온의 고정화를 개량할 수 있다는 연구가 있다.<sup>52)</sup> 또 tobermorite에 대한 신속한 마이크로파를 이용한 수열합성과 기계화학적인 활성화 합성방법에 관해서 최근 여러 문헌에 보고되었다.<sup>47,53,54)</sup>

또 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O계의 연구에 관해서 Kalousek<sup>20,55)</sup>은 11Å tobermorite 중의 Si<sup>4+</sup>이온이 Al<sup>3+</sup>이온과 치환되어 알루미늄 함유 tobermorite(Al-containing tobermorite)가 생성된다고 보고하였고, Diamond<sup>56)</sup>은 tobermorite 결정의 Si<sup>4+</sup>이온과 Al<sup>3+</sup>이온이 치환되는 경우, X-선 회절에서 (002)의 저면간격이 커져서 회절선이 이동되거나, 또 열분석에서는 발열피크가 고온 측으로 이동하여 Al/Si의 원자비가 15%까지 치환이 가능하다고 하였다.

따라서 본 연구에서는 출발물질로 석영과 석회에 알루미늄을 첨가하여 수열반응시켰을 때 11Å tobermorite의 생성에 알루미늄이 미치는 영향을 X-선 분말회절, 시차열분석 및 적외선분석을 통하여 검토하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 출발원료

실리카원으로는 화학분석용 석영사(99.5%, SiO<sub>2</sub>)(Junsei Chemicals Co.)로서 자기분말로 미분쇄한 다음, 표준체로 입도를 325mesh(<44 μm)로 조정하고 석회원으로는 1급 시약(99.5%)인 Ca(OH)<sub>2</sub>(Shinyo Pure Chemicals Co.)를, 알루미늄원은 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(<0.05 μm, 4.6% Ig. loss)로 시약 특급(Wako Co.)을 사용하였다.

출발원료를 11Å tobermorite(5CaO·6SiO<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O)의 이론조성비로부터 Ca(OH)<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>의 몰비에 따라 배합하고 알루미늄의 함량을 0에서부터 10 wt%까지 6가지로 각각 첨

**Table 1.** Compositions of starting materials and hydrothermal conditions

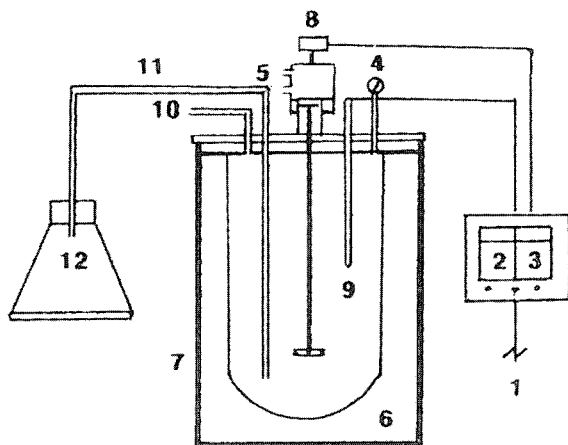
Sample No.	Hydrothermal conditions		Compositions of starting			
	Temp., °C	Time, hr	Composition, wt%			Ca(OH) <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> mole ratio
			Ca(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
S <sub>0</sub>	180	8, 24	49.8	50.2	0	0.8
S <sub>1</sub>	180	8, 24	49.4	49.6	1	0.8
S <sub>3</sub>	180	8, 24	48.3	48.7	3	0.8
S <sub>5</sub>	180	8, 24	47.4	47.6	5	0.8
S <sub>8</sub>	180	8, 24	45.9	46.1	8	0.8
S <sub>10</sub>	180	8, 24	44.7	45.3	10	0.8

가하여 사용하였다. 이에 대한 출발원료의 배합비와 수열반응조건은 Table 1에 나타냈다.

**2.2. 합성방법 및 장치**

수열반응에 사용한 장치는 Bench Top Reactor(Model No.4561, PARR Co.)로 Fig. 1과 같다.

배합한 원료에 물을 전체 고체중량의 20배 가하여 혼합한 후 반응기에 시료를 넣고 밀봉한 다음, 자석교반기 (rpm 1500)로 계속 교반시키면서 5°C/min의 승온속도로 하고 수열반응온도는 180°C의 포화수증기압 10 kg/cm<sup>2</sup>에서 8시간과 24시간동안 수열반응을 행하였다. 반응종료 후 생성수화물은 실온까지 냉각한 다음 탄산화에 주의해서 시료를 즉시 흡입 여과하여 원심분리기로 고상을 분리하고 80°C에서 진공 건조한 다음, 105°C의 air bath중에서 24시간동안 건조시켜 분석시료로 이용하였다.



**Fig. 1.** Schematic diagram of experimental pressure vessel.

- 1. Electrical supply
- 2. Temperature controller
- 3. Stirring controller
- 4. Pressure gage
- 5. Cooling water circulation
- 6. Mantle heater
- 7. Stainless steel vessel
- 8. Magnetic drive
- 9. Thermocouple
- 10. Safety valve
- 11. Sampling valve
- 12. Suspension sample.

**2.3. 분석방법**

반응생성물에 대한 분석은 X-선 분말회절법(XRD Geigerflex D/MAX-III A, Rigaku)을 이용하여 target CuKα선(Ni filter), voltage current 30kV-20mA, slit 1°-0.3mm-1°, scanning speed 2°/min, 2θ(radiation) 5~60° 범위의 조건하에서 측정하여 회절도형으로부터 생성상을 분석하였다. basal spacing은 Si를 내부표준물질로 하여 측정하였으며 회절각의 기하학적 편차는 보정하여 측정하였다. 또 시차열분석(DTA-TG, Chyo Balance CB-1)은 α-alumina 분말을 표준물질로, holder는 백금제로 하여 10°C/min의 가열속도로 실온에서 1000°C까지 가열 측정하였고, 적외선분석(IR Perkin-Elmer 283B Spectrometer)은 KBr정제법으로 4000~400 cm<sup>-1</sup>의 파수범위에서 조사하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. X-선 회절분석**

Fig. 2는 알루미나의 첨가량에 따른 수열처리시간별 생성수화물의 변화를 나타낸 X-선 회절도형이고, Table 2는 24시간 수열처리하였을 때 합성된 11Å tobermorite의 X-선 회절분말에 대한 자료이다.

Fig. 2로부터 전반적으로 회절선의 저면간격(d값)이 11.3 Å(CuKα, 2θ=7.8°), 3.07Å(2θ=28.9°), 2.98Å(2θ=29.96°), 2.83Å(31.7°)에서 강한 회절강도의 주요 특성피크가 나타난 것으로 보아 S<sub>0</sub>는 순수 11Å tobermorite (pure tobermorite)의 특징적인 X-선 회절피크임이 확인되었고,<sup>55,57)</sup> 또 알루미나를 첨가한 경우는 오른쪽으로 약간 벗어난 8.2°, 29.3°, 31.91°, 49.43°(2θ)부근에서 나타난 회절선으로 보아 고결정성 알루미늄 치환형 tobermorite (Al-tobermorite)의 특징적인 회절피크임을 알 수 있다.<sup>58)</sup> 특히 층간의 저면간격에 해당하는 8.2°(2θ)부근의 피크강도는 상당히 증가하며, S<sub>8</sub> 이상부터는 피크강도가 낮아지는 것은 알루미나 첨가량의 과다로 인한 현상으로 추정된다.<sup>17)</sup> 또 반응시간이 긴 24시간 수열처리의 경우가

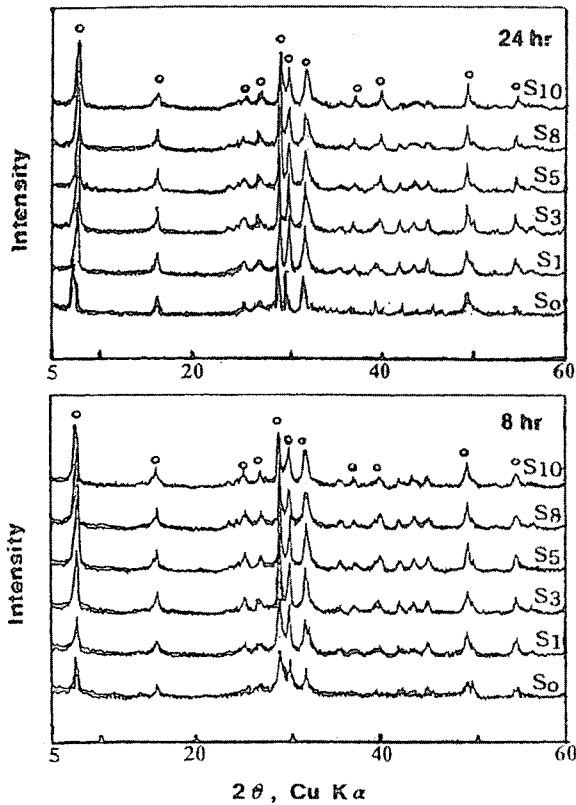


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of 11Å tobermorite formed hydrothermally from different alumina content (○: 11Å tobermorite).

8시간의 것보다 생성수화물의 회절강도로 보아 결정도가 높은 것으로 판단된다.

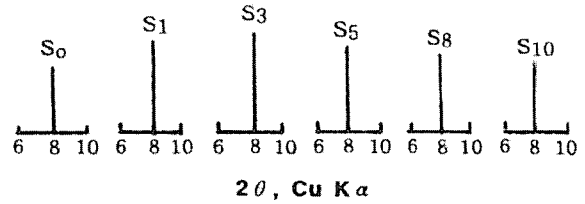


Fig. 3. Intensities of X-ray diffraction patterns for 11Å tobermorite on (002) cleavage.

특히 11Å tobermorite의 주 특성피크인 (002)면의 저면간격에 있어서 알루미늄의 첨가량에 따른 회절선의 강도를 비교해서 Fig. 3에 나타냈다.

이 반응계에 있어서 알루미늄의 작용을 11Å tobermorite의 주 피크인 (002)면( $2\theta=7.8^\circ$ )에서의 회절강도로부터 알루미늄의 첨가효과를 비교해 보면 8시간동안 처리한 경우는 S<sub>3</sub>(3%)의 회절강도가 가장 크고 그 이하는 S<sub>5</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>8</sub>, S<sub>10</sub>의 순으로 강도가 낮고, 24시간 처리에 있어서도 대체로 8시간과 같이 S<sub>3</sub>이 최고의 회절강도를 나타내며, 이하 S<sub>1</sub>, S<sub>5</sub>, S<sub>8</sub>, S<sub>10</sub>의 순으로 낮아져 tobermorite의 회절강도가 상대적으로 감소하는 경향을 보여 준다.<sup>59)</sup>

Fig. 4는 반응시간별 11Å tobermorite의 (002)면과 (222)면에서 회절특성피크의 강도비를 나타낸 것이다.

11Å tobermorite의 (222)면 회절강도는 대체로 반응시간에 관계없이 알루미늄 첨가량이 S<sub>3</sub> 이상부터 피크강도가 감소하기 시작하였고 S<sub>8</sub> 이상은 대체로 변화하지 않았다. 이와 같이 알루미늄의 첨가량에 따른 변화는 11Å tobermorite의 주 피크인 (222)면도 (002)면의 회절강도 변화와 거의 유사한 경향을 나타내지만 8시간 처리

Table 2. X-ray powder data of 11Å tobermorite synthesized

hkl	S <sub>0</sub>		S <sub>1</sub>		S <sub>3</sub>		S <sub>5</sub>		S <sub>8</sub>		S <sub>10</sub>	
	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	I/I <sub>0</sub>	d(Å)	I/I <sub>0</sub>
002	11.3	s	11.3	vs	11.4	vvs	11.5	vs	11.6	vs	11.6	vs
201	5.48	mw	5.47	mw	5.50	mw	5.43	mw	5.46	mw	5.49	mw
205	3.53	vvw	3.50	vvw	3.52	vw	3.53	vw	3.54	vw	3.51	vw
023	3.31	vw	3.34	vw	3.31	vw	3.30	mw	3.31	mw	3.35	mw
220	3.07	s	3.08	s	3.07	vs	3.08	s	3.08	s	3.09	s
222	2.98	ms	2.98	ms	2.97	s	2.97	ms	2.98	ms	2.98	ms
400, 008	2.83	m	2.83	ms	2.82	ms	2.82	m	2.81	m	2.81	m
027	2.43	vvw	2.45	vvw	2.442	vw	2.44	vw	2.44	vw	2.43	vw
209	2.297	vvw	2.30	vvw	2.293	vw	2.289	vw	2.29	vw	2.293	vw
423	2.146	vvw	2.15	vvw	2.153	vvw	2.13	vvw	2.146	vvw	2.144	vvw
228, 029	2.09	vvw	2.09	vvw	2.08	vvw	2.09	vvw	2.09	vvw	2.08	vvw
425	2.01	vvw	2.01	vvw	2.00	vvw	2.00	vvw	2.00	vvw	2.01	vvw
040, 427	1.842	mw	1.847	mw	1.848	mw	1.84	mw	1.844	mw	1.836	mw
620	1.673	w	1.673	w	1.673	w	1.66	w	1.670	w	1.667	w

\*s: strong, m: medium, w: weak, vs: very strong, ms: medium strong, vw: very weak, mv: medium weak.

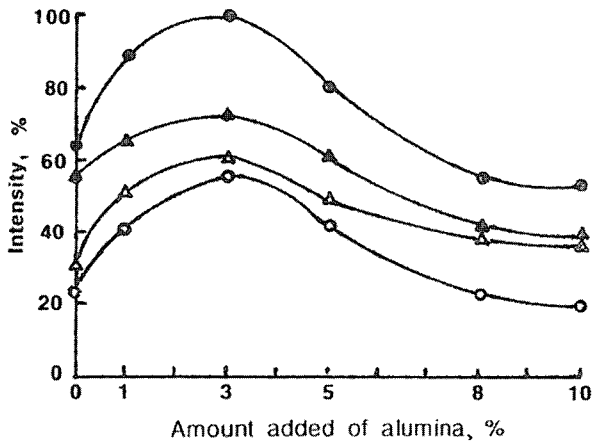


Fig. 4. Intensities of X-ray diffraction patterns for 11Å tobermorite.

○: (002) plane at 180°C, 8hr, △: (222) plane at 180°C, 8hr  
●: (002) plane at 180°C, 24hr, ▲: (222) plane at 180°C, 24hr

에 비해서 24시간을 처리한 경우는 회절강도가 높아짐에 따라 결정도 성장하고 있는 것이 분명하다고 생각된다. 따라서 알루미나의 존재로 인하여 안정상인 11Å tobermorite의 생성에 매우 효과적인 영향을 주는 것으로 판단된다.<sup>20,27,28,60-63</sup> 그러나 S<sub>0</sub>의 경우는 8시간처리에서 결정이 덜 발달된 C-S-H(calcium silicate hydrate)(I)인 준안정상이 생성되며, 24시간의 처리에서는 tobermorite와 소량의 xonotlite가 생성된다는 Kubo의 보고<sup>59</sup>와는 상당한 차이가 있다. 이것은 출발원료로 이용한 실리카원인 시약용 석영과 알루미나원인 pyrophyllite의 차이에 의한 것으로 생각된다.

따라서 (222)면과 (002)면은 대체로 S<sub>3</sub> 부근에서 회절강도가 가장 크고 그 이상부터는 감소하며 S<sub>8</sub> 이상에서는 거의 일정하고 전반적으로 24시간인 경우가 똑같이 회절강도가 높게 나타난다. 이러한 경향은 tobermorite에 함유된 알루미늄의 고용량의 한계에 따른 것이라 판단된다.<sup>56</sup>

한편 생성수화물에 대한 알루미늄의 고용상태를 알아보기 위하여 24시간처리에서 얻어진 11Å tobermorite의 (400)면의 회절특성피크를 Fig. 5에 표시하였다.

알루미나의 첨가량이 증가함에 따라 전반적으로 11Å tobermorite의 (400)면의 회절강도가 S<sub>1</sub>을 제외하고는 점차로 감소하는 경향을 보이고 있다. 8시간 반응에서 얻은 결과와 비교했을 경우에도 이와 유사한 경향을 보였고 반응시간이 긴 24시간의 것이 알루미나의 반응성이 좋아져 회절강도가 높다는 것을 알 수 있다.

이것은 알루미나의 첨가로 11Å tobermorite 생성수화물의 결정화가 가속화된다는 보고<sup>20,29,32,56,64</sup>)에서와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 알루미늄의 고용량이 증가하여 결정도가 높아지고 고용량이 서로 다른 tobermorite

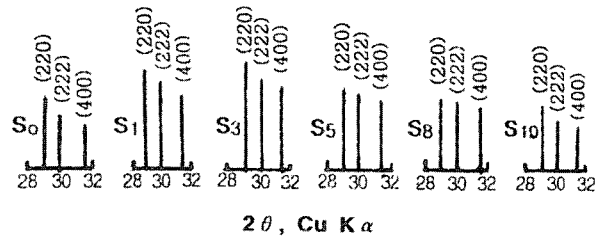


Fig. 5. Intensities of X-ray diffraction patterns for 11Å tobermorite on (400) cleavage.

가 생성되기 때문인 것으로 추정된다.<sup>3,64</sup>

또 보고<sup>56</sup>)에 따르면 알루미늄원으로 gibbsite광물을 각각 0~15%범위로 첨가하였을 때 28.9°(2θ)의 (220)면에서 가장 강한 tobermorite의 특성피크에 상당하는 회절강도는 55~33%로 감소되며 첨가량이 증가함에 따라 31.9°(2θ)에서 (400)면의 강도가 점차로 감소된다고 하는 결과는 본 실험의 결과와도 잘 일치한다. 또 알루미늄원으로 사용한 공업용 pyrophyllite를 0~14% 첨가하여 수열처리한 결과, 첨가량이 3%일 때 tobermorite의 7.82°(2θ)에서 (002)면의 회절강도가 가장 크고 대체로 첨가량이 증가함에 따라 강도는 상대적으로 작아지며, 또 29.9°(2θ)에서 (222)면의 강도는 8시간과 24시간의 처리에서 첨가량이 각각 7%와 1%의 경우가 가장 높다는 보고와도 비교해볼 때 다른 경향을 보이고 있다. 첨가량이 9% 이상에서는 8시간, 7% 이상에서는 24시간을 각각 반응시켰을 때 소량의 hydrogarnet가 생성되고 tobermorite의 회절강도는 상대적으로 감소한다고<sup>59</sup>) 보고하고 있으나 본 실험에서는 X-선 회절분석결과로 hydrogarnet<sup>65</sup>)의 존재는 확인할 수 없었다.

이러한 사실은 출발물질이 과잉의 Al을 함유한 경우와 알루미나의 첨가량이 상당히 많을 때나, 또 출발원료의 종류와 순도 및 반응시간과 온도 등의 차이에 기인된 것으로 판단된다.<sup>18-20</sup> 일반적으로 견재 등에 hydrogarnet가 혼재할 경우에는 재료로서의 강도가 감소하기 때문에 함유된 알루미늄이 tobermorite 수화물에 고용하는 양이 어느 한계치 보다 현저히 높은 것은 견재 등의 사용에 대체로 바람직하지 않다는 보고<sup>3,20,29</sup>)로 미루어볼 때 본 연구에서 이와 같은 수화물이 생성되지 않은 점은 재료로서의 활용에 매우 적당하다고 판단된다.

따라서 Al<sup>3+</sup>이온이 11Å tobermorite의 구조 중 Si<sup>4+</sup>이온의 일부와 동형치환(isomorphous substitution)됨으로써 Al-tobermorite가 생성된다는 보고<sup>27,60</sup>)와, 또 알루미늄의 함유량에 따라 X-선 회절에서 (002)면의 저면간격이 이동된다는 사실<sup>20,56</sup>)로부터 24시간 수열반응에서 얻어진 11Å tobermorite의 (002)면 및 (400)면의 저면간격과 알루미나 첨가량과의 관계를 Fig. 6에 나타냈다.

알루미나의 첨가량이 S<sub>1</sub>~S<sub>8</sub>까지는 (002)면의 저면간격

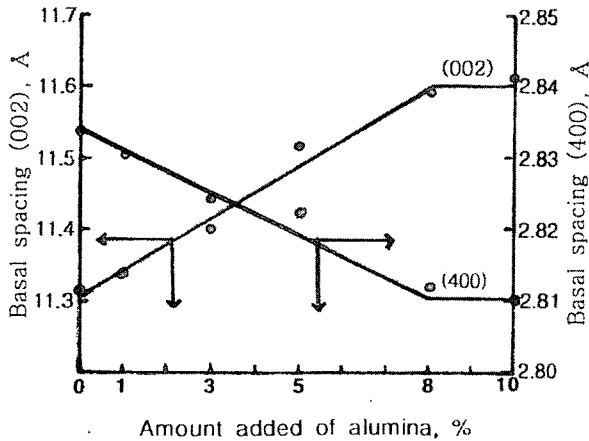


Fig. 6. Relation between basal spacings and contents of alumina.

d값이 11.3Å 부근에서부터 11.6Å 부근까지 거의 직선적으로 증가하고 S<sub>8</sub> 이상에서는 거의 완전히 평형상태를 유지하며, (400)면의 저면간격의 회절선은 이와 반대로 면간거리 d값이 2.83Å 부근에서부터 2.81Å 부근까지는 거의 직선적으로 낮아지며 첨가량이 S<sub>8</sub> 이상부터는 저면간격의 변동이 없이 평형상태에 이르기 때문에 알루미늄이 치환되는 한계는 대체로 이 부근인 S<sub>8</sub>(8%)이라고 추정된다.<sup>59)</sup>

이에 대해서 Kubo<sup>59)</sup>는 첨가량의 증가로 (002)면의 저면간격이 11.26Å 부근으로부터 11.6Å 부근까지 거의 직선적으로 커지고 7% 이상의 첨가에서는 대체적으로 평형상태를 유지하며, 또 (400)면의 회절선은 반대로 d값이 2.83Å 부근에서부터 2.80Å 부근까지 거의 직선적으로 감소하여 알루미늄이 치환되는 고용한계를 7%라고 지적한 것과 비교해 볼 때 본 실험에서 8%(S<sub>8</sub>)를 고용한계로 추정된 결과와 대체로 잘 일치한다.

또 (002)면의 저면간격이 11.5~11.6Å 일 때 결정도 및 알루미늄의 첨가량과 더불어 회절강도에 많은 변동을 준다는 Mitsuda의 보고<sup>29)</sup>와, 순수 11Å tobermorite는 저면간격의 최대값은 11.18Å 이고 15%를 함유한 Al-tobermorite는 11.45Å 정도이며, 또한 알루미늄의 첨가량이 증가함에 따라 (400)면의 회절강도가 점차로 감소한다는 Diamond의 보고<sup>56)</sup>는 tobermorite 중의 Si<sup>4+</sup>이온과 Al<sup>3+</sup>이온이 치환되는 경우에 (002)면의 저면간격이 커져서 이동되거나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>의 치환비가 15%까지 치환이 가능하다는 결과와는 차이가 있다. 그러나 Kalousek의 보고<sup>20,55)</sup>에 따르면 Si<sup>4+</sup>이온이 Al<sup>3+</sup>이온과 동형이온치환되는 고용한계가 약 10% 정도이고 알루미늄의 함량이 4% 이상일 때는 저면간격이 11.1Å에서 11.7Å으로 이동된다고 하는 실험결과와 비교해 볼 때 별로 큰 차이가 없다.

따라서 tobermorite의 생성에 있어서 알루미늄의 효과는 첨가량의 증가로 인하여 (002)면의 저면간격이 커지

고 반대로 (400)면의 d값은 감소하며 tobermorite 중의 Si<sup>4+</sup>이온 일부와 Al<sup>3+</sup>이온이 동형치환되는 고용한계는 첨가량이 대략 8%의 범위라고 추정된다. 그러므로 대체로 첨가량이 이 정도 이하일 경우에는 tobermorite의 결정도를 높여주고 안정화에도 기여하는 것으로 판단되며,<sup>27,28)</sup> 그 이상일 때에는 오히려 결정성장을 억제하여 결정성 11Å tobermorite의 생성을 지연시키는 역할<sup>20,33)</sup>을 하는 것으로 판단된다. 이것은 액상 중에서 다량의 알루미늄의 존재로 인하여 실리카의 용해도가 감소되기 때문인 것으로 생각된다. 이에 관해서 Kalousek<sup>20)</sup>은 출발물질에 알루미늄이 존재할 경우, xonotlite의 생성을 크게 억제 또는 방해하고, 또한 알루미늄의 존재가 콘크리트제품에 결합제로 쓰이는 규산칼슘수화물의 물리적·화학적 성질에 중요한 영향을 미친다고 보고하였다.<sup>33)</sup>

이상의 X-선 회절분석결과로부터 고결정성 11Å tobermorite의 생성을 촉진시키는 경우, 본 실험에서는 알루미늄의 첨가량이 대략 5%의 범위에서 최적의 고용한계라고 판단되고, 이 경우 Si<sup>4+</sup>≒Al<sup>3+</sup>이온의 치환에 의해 tobermorite의 결정도가 높아지는 것으로 생각된다.<sup>29)</sup> 이에 관해서 보다 구체적인 알루미늄 치환형 Al-tobermorite의 성상에 따른 치환량의 변화에 관해서는 차후에 검토하고자 한다.

### 3.2. 시차열분석

알루미늄의 첨가량에 따라 시차열분석에 관해서도 많은 영향을 주는 것으로 알려져 있다.<sup>20,29,56,59)</sup> 따라서 24시간 수열처리하여 얻은 11Å tobermorite의 시차열분석 결과를 Fig. 7에 나타냈다.

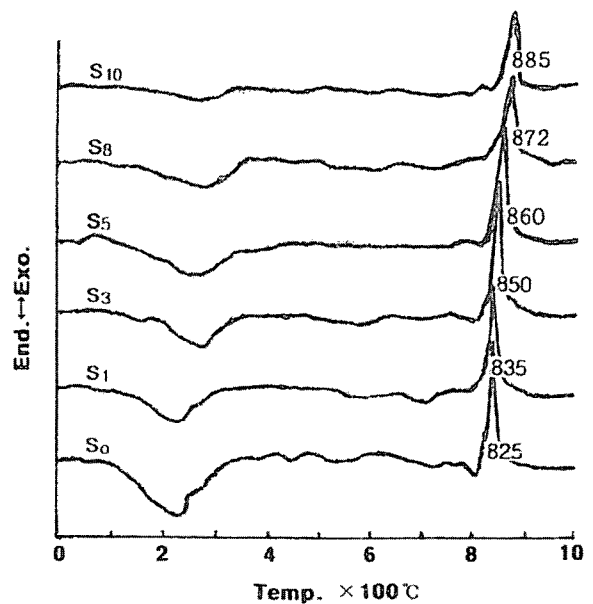


Fig. 7. Differential thermal analysis curves for 11Å tobermorite.

전체적으로 흡열반응은 대략 150~350°C 범위에서 매우 넓고 약한 피크를 보이고 있는데 이것은 결정수의 탈수현상에 기인한 것이고, 825~885°C 범위에 걸친 예리한 발열피크는 wollastonite( $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>)의 결정화와 관련되며 알루미늄의 고용량에 따른 Al-tobermorite의 생성수화물 때문에 나타난 현상이라 생각된다.<sup>20)</sup> 이 경우가 835°C 이후에 저면간격이 11.3~11.6Å으로 알루미늄을 함유한 tobermorite라고 생각된다. 또한 알루미나가 첨가되지 않은 S<sub>0</sub>의 발열피크에 비하여 알루미나의 첨가량이 증가함에 따라 점차적으로 피크가 고온 측으로 약간 이동되며,<sup>30)</sup> 특히 첨가량이 S<sub>3</sub>~S<sub>5</sub>일 때 850~860°C 범위에서 예리한 피크를 보이고 S<sub>8</sub> 이상에서는 872~885°C의 온도 범위로 피크강도가 대체로 둔해지고 있다. 이와 같이 알루미나의 양이 증가함에 따라 발열피크온도가 높아지고 있는 경향은 Kalousek<sup>20)</sup>과 Kubo<sup>59)</sup>의 결과와 비교해 볼 때 대체로 일치하고 있으나 800°C 근처의 저온에서 나타난다는 Mitsuda<sup>29,31)</sup>의 결과와는 상당한 차이가 있다.

따라서 알루미나의 첨가량이 증가함으로써 피크온도가 고온 측으로 이동하게 되는 원인에 대해서는 tobermorite가 생성될 때 안정온도영역이 Si<sup>4+</sup> ↔ Al<sup>3+</sup>의 치환에 의해서 고온 측으로 벗어나는 것이 확인되고 있지만<sup>66)</sup> 다른 한편으로는 320~360°C 부근에서 발열피크에 의해 hydrogarnet (3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)의 존재가 나타난다는 보고<sup>59,67)</sup>가 있으나 본 실험조건에서의 시차열분석결과로는 확인할 수 없었다. 다만 알루미나의 증가로 인한 실리콘이온과 알루미늄이온의 치환량이 증대되어 알루미늄의 고용량이 높아짐에 따라 11Å tobermorite의 결정화가 촉진되어 상의 열안정이 상승하는 것이라 생각되고,<sup>20,56,57,64,66)</sup> 또한 알루미늄의 고용량에 따른 Al-tobermorite의 생성 때문에 예리한 발열피크가 생기는 것이라고 예측되며 첨가량이 S<sub>8</sub> 이상에서는 발열피크강도가 점차로 감소하는 경향은 Kalousek<sup>20)</sup>의 결과와도 일치된다.

### 3.3. 적외선분석

Fig. 8은 24시간 수열반응시켰을 때 얻어진 11Å tobermorite시료의 적외선분석결과이다.

S<sub>1</sub>~S<sub>10</sub>에 대한 스펙트럼은 Al-tobermorite의 전형적인 흡수대를 나타내고 있음을 알 수 있다.<sup>28,56,66)</sup> 즉, 파수가 3500 cm<sup>-1</sup>(2.9 μ, 파장)부근에서 나타난 흡수대는 O-H기의 신축진동에 의한 11Å tobermorite의 일반적인 특성 피크이며,<sup>55,56)</sup> 1620~1607 cm<sup>-1</sup>(대략 6.2 μ부근)영역에서의 흡수대는 H<sub>2</sub>O분자의 굽힘진동에 기인한 것이고,<sup>55)</sup> 또 965 cm<sup>-1</sup>에서의 흡수대는 tobermorite의 주된 Si-O가 격자진동에 기여한 것으로 생각된다.<sup>55,56)</sup>

S<sub>1</sub>에서 S<sub>10</sub>까지 알루미나의 양이 증가함에 따라 1198 cm<sup>-1</sup>로부터 1175 cm<sup>-1</sup>까지 흡수대가 점차로 약해지면서 밴드의 중심위치가 낮은 파수 쪽으로 약간씩 이동한 것은

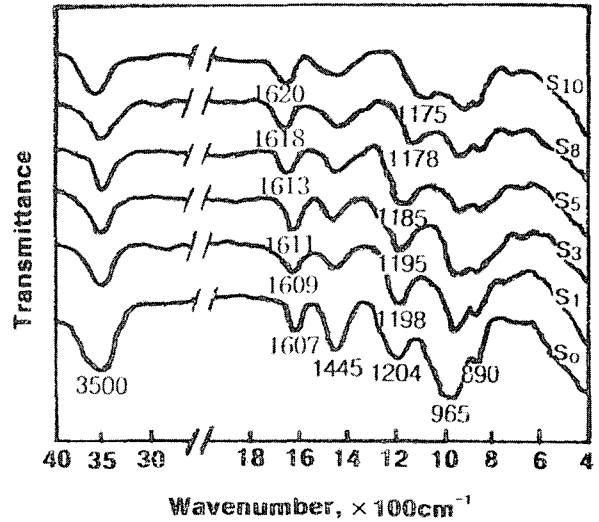


Fig. 8. Infrared absorption spectra for 11Å tobermorite.

tobermorite가 알루미늄을 고용하기 때문이라는 Diamond<sup>56)</sup>의 판정과 일치하고, 또 1445 cm<sup>-1</sup>와 890 cm<sup>-1</sup>부근에서의 약한 밴드는 시료의 제조 및 취급시 대기 중 탄산화에 따른 것으로 추정된다.<sup>41,56,68)</sup>

또 Harada,<sup>69,70)</sup> Oinuma<sup>71)</sup> 및 Tomita<sup>72)</sup>의 보고에 따르면 3500 cm<sup>-1</sup>에서의 흡수대는 흡착수와 구조적 결합수 때문이고 1625 cm<sup>-1</sup>부근에서 나타난다는 밴드도 흡착수에 따른 것이며, 1200~400 cm<sup>-1</sup>의 넓은 파수영역에서의 밴드는 Si-O 격자진동에 의한 현상이라고 보고한 것과 비교해 볼 때 이들 각 밴드들은 알루미늄의 함유량에 의한 차이는 있으나 대체로 일치하고 있다.

이상의 고찰로부터 순수 11Å tobermorite의 특성파수인 1607 cm<sup>-1</sup>, 1204 cm<sup>-1</sup>에서 나타난 것과 비교해서 알루미늄을 고용한 Al-tobermorite의 흡수대는 대체로 이들 영역에서 파수의 중심위치가 좌·우측으로 변동하고 있다. 즉, 알루미나의 첨가량이 S<sub>1</sub>에서 S<sub>10</sub>까지로 증가함에 따라 1620~1607 cm<sup>-1</sup>영역의 흡수대는 파수가 높은 쪽으로, 1198~1175 cm<sup>-1</sup>영역의 밴드는 낮은 쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있는데 이것은 Diamond<sup>56)</sup>이 지적한 결과와도 일치한다. 그러나 알루미나의 첨가량에 따른 흡수대의 모양에는 별로 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

### 4. 결 론

1. 180°C, 24시간 수열반응시켰을 경우, 알루미나의 첨가량에 따라 합성된 11Å tobermorite 중 알루미늄의 고용량이 증가하여 결정도가 높아진다.
2. 알루미나의 첨가량이 약 5%의 범위일 때 11Å tobermorite의 결정도가 높고 안정화에 매우 효과적이다.
3. 11Å tobermorite 중 Si<sup>4+</sup>이온의 일부와 Al<sup>3+</sup>이온의

치환량에 따라 결정화되며 치환한계는 알루미늄의 첨가량이 8%의 범위일 때가 가장 바람직하다.

4. 11Å tobermorite의 발열피크온도는 알루미늄의 첨가량이 증가함에 따라 고온 측으로 이동되고 첨가량이 3~5% 범위일 때 대략 850~860°C의 온도범위에서 피크가 가장 예리하다.

5. 11Å tobermorite의 흡수대는 첨가량이 5%일 때 파수가 3500, 1613 및 965 cm<sup>-1</sup>의 부근에서 나타나고 이 밴드들은 각각 O-H기의 신축진동, 층간수 및 Si-O의 격자진동에 기여하고 알루미늄의 첨가량에 따라 흡수대가 변한다.

### 참 고 문 헌

1. T. Mitsuda, *Gypsum & Lime*, **214**, 129 (1988).
2. S. Hirano and S. Somya, *Ceramics*, **6**(10), 110 (1971).
3. H. Uchikawa and N. Kasai, *Ceramics*, **9**(1), 56 (1974).
4. S. Merlino, E. Bonaccorsi and A. R. Kampf, in: D. Rammlmair, J. Mederer, Th. Oberthür, R. B. Heimann, H. Pentinghaus (Eds.), *Applied Mineralogy*, vol. 2, A. A. Balkema, Rotterdam (2000).
5. J. D. Stephens and E. Bray, *Utah, Min. Rec.*, **4**, 67 (1973).
6. T. Mitsuda, I. Kusachi and K. Henmi, *Cem. Assoc. Jpn. Rev. Gen. Meet.*, **26**, 64 (1972).
7. V. C. Farmer, J. Jeevaratnam, K. Speakman and H. F. W. Taylor, *Symp. Struct. Portland Cem. Paste Conc. Spec. Rep.*, 90, U.S. Highway Res. Board, Washington (1966).
8. J. Murdoch, *Am. Mineral.*, **46**, 245 (1961).
9. H. F. W. Taylor, *Min. Mag.*, **30**, 155 (1953).
10. J. D. C. McConnell, *Min. Mag.*, **30**, 293 (1954).
11. G. F. Claringbull and M. H. Hey, *Min. Mag.*, **29**, 960 (1952).
12. J. A. Gard and H. F. W. Taylor, *Min. Mag.*, **31**, 361 (1957).
13. J. M. Sweet, *Min. Mag.*, **32**, 745 (1961).
14. T. Mitsuda and M. Murachi, Reprinted from CAJ Review of the XXIV General Meeting, **1970**, 47 (1971).
15. L. Heller and H. F. W. Taylor, *Crystallographic Data for the Calcium Silicates*, HMSO, London (1956).
16. C. Hoffman and T. Armbruster, *Z. Kristallogr.*, **212**, 864 (1997).
17. T. Yasue, G. Asano, Y. Kojima and Y. Arai, *J. Cer. Soc. Jap.*, **101**(11), 1255 (1993).
18. K. Ogawa, M. Nitta and K. Aomura, *J. Phys. Chem.*, **82**, 1665 (1978).
19. T. Mitsuda, *J. Min. Soc., Jap.*, **10**, 118 (1971).
20. G. L. Kalousek, *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**(3), 74 (1957).
21. R. Kondo, H. Tazawa, E. Matsumaru, M. Kidamura and T. Hikashido, *Cemento Gijutsu Nenpo*, **21**, 92 (1967).
22. H. F. W. Taylor, "The Chemistry of Cements," Academic Press, London (1964).
23. H. F. W. Taylor, *Proc. Inter. Symp. Chem. Cem.*, 1968, **2**, 1 (1969).
24. N. Hara, N. Inoue and O. Matsuda, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **87**(2), 86 (1979).
25. K. Speakman and A. J. Majumdar, *Min. Mag.*, **38**, 225 (1971).
26. G. Shikami, *Proc. 5th Inter. Symp. Chem. Cem.*, Tokyo, III, 582 (1968).
27. T. Mitsuda, M. Murachi and Y. Hikichi, *Cemento Gijutsu Nenpo*, **25**, 35 (1971).
28. T. Mitsuda, *Mineral. J.*, **6**, 143 (1970).
29. T. Mitsuda and H. F. W. Taylor, *Cem. Conc. Res.*, **5**(3), 203 (1975).
30. M. Sakiyama and T. Mitsuda, *Cem. Conc. Res.*, **7**(6), 681 (1977).
31. T. Mitsuda, *Cem. Conc. Res.*, **3**(1), 71 (1973).
32. M. Sakiyama and T. Mitsuda, *Cemento Gijutsu Nenpo*, **31**, 46 (1977).
33. G. L. Kalousek, C. W. Davis, Jr. and W. E. Schmetz, *J. Am. Conc. Inst.*, **20**, 693 (1949).
34. A. Nakato, I. Kohmiru and H. Kaigaki, *Cemento Gijutsu Nenpo*, **21**, 64 (1967).
35. T. Ochiai, *Gypsum & Lime*, **242**, 22 (1993).
36. T. Yasue, Y. Shioya and Y. Arai, *J. Cer. Soc. Jap.*, **99**(9), 780 (1991).
37. T. Yasue, S. Youyakunaka, E. Umezawa and Y. Arai, *Gypsum & Lime*, **216**, 41 (1988).
38. O. P. Shrivastava, S. Komarneni and E. Breval, *Cem. Conc. Res.*, **21**(1), 83 (1991).
39. K. Inoue, S. Tsunematsu and H. Yamada, *Gypsum & Lime*, **229**, 413 (1990).
40. S. Komarneni and D. M. Roy, *J. Mater. Sci.*, **20**, 2930 (1985).
41. S. Komarneni, D. M. Roy and R. Roy, *Cem. Conc. Res.*, **12**(6), 773 (1982).
42. S. Komarneni, E. Breval, D. M. Roy and R. Roy, *Cem. Conc. Res.*, **18**(2), 204 (1988).
43. S. Komarneni and D. M. Roy, U.S. Pat. 4,537,710 (1985).
44. S. A. S. El-Hemary, T. Mitsuda and H. F. W. Taylor, *Cem. Conc. Res.*, **7**(4), 429 (1977).
45. M. Abe, *Gypsum & Lime*, **204**, 259 (1986).
46. S. Komarneni, E. Breval, M. Miyake and R. Roy, *Clays Clay Min.*, **35**(5), 385 (1987).
47. S. Komarneni, J. S. Komarneni, B. Newalkar and S. Stout, *Mater. Res. Bull.*, **37**(6), 1025 (2002).
48. O. P. Shrivastava and R. Shrivastava, *Cem. Conc. Res.*, **31**, 1251 (2001).
49. O. P. Shrivastava and F. P. Glasser, *React. Solids*, **2**, 261 (1986).
50. N. Labhasetwar and O. P. Shrivastava, *J. Mater. Sci.*, **24**, 4359 (1989).
51. R. W. Crawford, C. McCulloch, M. Angus, F. P. Glasser and A. A. Rahman, *Cem. Conc. Res.*, **14**, 595 (1984).
52. O. P. Shrivastava and R. Shrivastava, *Bull. Mater. Res.*, **23**(6), 515 (2002).
53. V. V. Boldyrev, *Powder Technol.*, **122**, 247 (2002).
54. M. Miyake, S. Niiya and M. Matsuda, *J. Mater. Res.*, **15**, 850 (2000).
55. G. L. Kalousek and A. F. Prebus, *J. Am. Cer. Soc.*, **41**(4), 124 (1958).
56. S. Diamond, J. L. White and W. L. Dolch, *Am. Mineral.*, **51**, 388 (1966).
57. Joint Committee for Powder Diffraction Standards File No.



- 19-1364 (1981).
58. Joint Committee for Powder Diffraction Standards File No. 19-52 (1981).
59. K. Kubo, T. Minoura, A. Takahashi and Tamura, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **79**, 43 (1971).
60. T. Mitsuda, Y. Hikichi and M. Murachi, *Cemento Gijutsu Nenpo*, **24**, 76 (1970).
61. T. Mitsuda, *Ceramics*, **9**, 38 (1974).
62. T. Mitsuda, *Gypsum & Lime*, **214**, 3 (1988).
63. M. W. Barnes and B. E. Sheetz, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **179**, 243 (1991).
64. D. M. Roy, Reply to Discussion, *Proc. Symp. Inter. Autoclaved Calcium Silicate Building Products*, **1966**, 121 (1967).
65. E. P. Flint, H. F. McMurdie and L. S. Wells, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **26**, 13 (1941).
66. D. M. Roy and A. M. Johnson, *Proc. Inter. Symp. Autoclaved Calcium Silicate Building Products*, Soc. Chem. Inst, London, 114 (1965).
67. G. L. Kalousek, *Proc. Inter. Symp. Chem. Cem.*, 3rd Symp., London, **1952**, 296 (1954).
68. V. C. Farmer, "The Chemistry of Cements," H. F. W. Taylor, Ed., Academic Press, New York, II, 289 (1964).
69. K. Harada and K. Tomita, *Am. Mineral.*, **52**, 1438 (1967).
70. K. Harada, S. Iwamoto and K. Kihara, *Am. Mineral.*, **52**, 1785 (1967).
71. K. Oimura and H. Hayashi, *J. Toyo. Univ., Nat. Sci.*, **8**, 1 (1967).
72. K. Tomita, *J. Jap. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **63**, 16 (1970).