Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 49, No. 6, pp. 535~541, 2012.

http://dx.doi.org/10.4191/kcers.2012.49.6.535

Colors and Crystals of ALC Surface with Green Body's Staying Time

Yong Sik Chu†, Sung Kwan Seo, Soo Hyun Park, Hun Song, and Jong Kyu Lee

Energy & Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received October 9, 2012; Revised November 16, 2012; Accepted November 19, 2012)

성형체의 대기시간에 따른 ALC 표면 색상과 결정특성

추용식† · 서성관 · 박수현 · 송 훈 · 이종규

한국세라믹기술원 에너지환경소재본부

(2012년 10월 9일 접수 ; 2012년 11월 16일 수정 ; 2012년 11월 19일 채택)

ABSTRACT

ALC was fabricated using cement, lime, quartzite and a foaming agent via a hydrothermal reaction. ALC has various hydrothermal reaction products and many pores. The properties and colors of ALC surfaces were changed by various factors during ALC fabrication process. This study tested various staying times to analyze these phenomena. It was found that the staying time of green body influenced the properties of hydrothermal products and color of ALC surface. The longer staying time of green body, the lower tobermorite content and cumulative loss weight. An increase in holding time changed color and decreased whiteness of ALC surface. The relationship between whiteness and cumulative loss weight was very high (Coefficient, r = 0.95). It was surmised that tobermorite content was an important factor for enhancement of whiteness However, ettringite and quartzite did not contribute to whiteness.

Key words : Color, ALC, Tobermorite, Quartzite, Hydrothermal reaction

1. 서 론

ALC(Autoclaved Lightweight Concrete)란 고온·고압하에서 양생 과정을 거쳐 구조적으로 안정한 판상 구조의 토버모라이트 결정을 이루는 과정에서 만들어지는 경량기포 콘크리트로서, 오토클레이브는 제조과정에서 사용되는 고온·압 증기 양생기를 의미한다. ALC의 기포는 그 크기에 따라 거대기공과 미세기공으로 구분되는데, 이들 기공은 전체 ALC 체적의 70~80%를 차지하여, 소재 자체는 단지 20~30%에 불과하다. 즉 다수의 기공으로 경량성, 단열성, 내화성, 흡음성 등이 발현되며,[1-4] 이러한 특성으로 건축물의 벽체 (주로 외벽체) 등에 사용된다. 또한 벽체용 ALC는 패널 형태와 블록 형태로 규정·생산되고 있기도 하다. 건축벽체용 ALC 외부 표면은 적절한 색상의 도료를 도포하지만, 내부면은 도포하지 않기도 한다. ALC 표면은 백색에 가까울수록 색상 표현이 유리하다. 이는 ALC 표면이 백색일수록 도료 도포량을 줄일 수 있으며, 도포 없이도 미려한 외관을 얻을 수 있기 때문이다. 그러므로 건축시공자와 소비자들은 백색도가 높은 ALC 제품을 선호하고 있는 상황이다.

ALC의 백색도는 85~90 수준이며, 각 제조사별 또는 생산조건 등에 따라서도 차이를 나타낸다. ALC를 제조하기 위해서는 시멘트, 생석회, 규석 및 발포제 등을 혼합·슬러리화한 후, 약 50°C 양생실에서 4시간 정도 숙성하여 성형체로 제조한다. 이후 성형체는 180°C의 오토클레이브에 장입되어 수열합성한다. 이때 오토클레이브 용량이 충분할 경우에는 성형체가 곧바로 장입될 수 있으나, 성형체 제조량이 많은 경우에는 장입이 지연될 수밖에 없다. 이는 수열합성 반응이 아닌, 100°C 이하의 수화반응 시간이 증가함을 의미한다. 더불어 장입 대기시간 증가에 따라, 성형체 내부는 시멘트/생석회의 수화반응에 의한 발열온도가 일정부분 유지될 수 있으나, 성형체 표면은 대기와 직접 접촉하여 소재온도가 급격히 낮아지는 특징이 있다.[5] 일반적으로 장입 대기시간의 증가와 더불어 백색도는 감소하게 되며, 외기 접촉표면은 시각적으로도 매우 큰 차이를 느낄 수 있다.

그러므로 본 연구에서는 ALC 제조용 성형체의 오토클레이브 대기시간에 따른 ALC 색상을 분석하였다. 특히 ALC 표면부 소재의 광물학적 특성도 분석하여, 색상과의 상관성도 검토하고자 하였다.

†Corresponding author : Yong Sik Chu
E-mail : yschu@kicet.re.kr
Tel : +82-2-3282-2423 Fax : +82-2-3282-2430

Table 1. Chemical Analysis of Starting Materials

Materials	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	SO_3	Fe_2O_3	MgO	Ig.loss
Quartzite-M	90.5	4.96	0.15	0.95	0.21	0.02	1.43	0.20	1.39
Quartzite-K	93.4	2.86	0.28	0.82	0.16	0.04	0.70	0.67	0.91
Gypsum	2.16	0.37	29.7	0.14	0.11	41.5	0.94	-	18.84
Lime	1.65	0.83	91.71	-	-	-	-	0.97	4.41
Cement	21.3	5.5	61.2	-	-	2.29	-	-	2.09

Table 2. Mixing Content and Ratio of Starting Materials

Materials	Quartzite	Gypsum	Cement	Lime	Al Paste	Total	Water
Mixing Content (kg/m^3)	237.4	23.7	130.9	58	0.4	450.4	313.2
Mixing Ratio (%)	52.7	5.3	29.1	12.9	0.1	100.1	-

2. 실험 방법

출발원료는 Table 1과 같은 규석, 시멘트 및 생석회 등을 사용하였으며, ALC 주원료인 규석은 문경 규석 (Quartzite-M)과 금평 규석 (Quartzite-K)를 6:4로 혼합·사용하였다. 혼합 규석의 주성분인 SiO_2의 함량은 91.7%이었으며, Al_2O_3 4.1%, 알칼리 (Na_2O+K_2O) 함량은 1.09%로 확인되었다. 석고는 SO_3 함량이 41.5%인 티탄석고를, 생석회는 CaO 함량 91.71%인 국내 A사 제품을 사용하였다. 출발원료의 배합설계비는 Table 2와 같으며, 혼합수와 미분말 비율 (Water/Powder)은 0.7로 고정하였다. Table 2의 배합비로 제조된 슬러리는 1.5 × 6.5 × 1 m 크기의 몰드에 넣어지며, 이후 50°C 조건에서 5시간 동안 보관·숙성하였다. 알루미늄 페이스트는 숙성시 발포하여 기공을 생성하며, 슬러리는 팽창한다. 일반적으로 숙성이 종료되면, 성형체는 곧바로 오토클레이브에 장입된다. 장입된 성형체는 180°C 조건에서 7시간 동안 수열합성하였다. 본 연구에서는 오토클레이브 장입 대기시간을 변경시키기 위해, 1배치 슬러리를 3조의 몰드에서 성형하였다. 이후 ① 대기시간 없이 오토클레이브 장입, ② 2시간과 ③ 4시간 대기 후 오토클레이브 장입 등으로 변화시켰다.

상기와 같이 제조된 ALC의 색상과 물성 분석을 위해, ALC 표면부로부터 내부 방향으로 5 mm까지 절단하여 시료를 채취하였다. 더불어 대기 방치시간 없이 장입·제조된 ALC는 표면부분 뿐만 아니라 내부에서도 시료를 채취하였다. 장입 대기시간이 0 h인 ALC의 내부 시료는 No. 1, 표면부는 No. 2, 장입 대기시간이 2 h인 표면부는 No. 3 및 4 h인 표면부는 No. 4로 구분하였다.

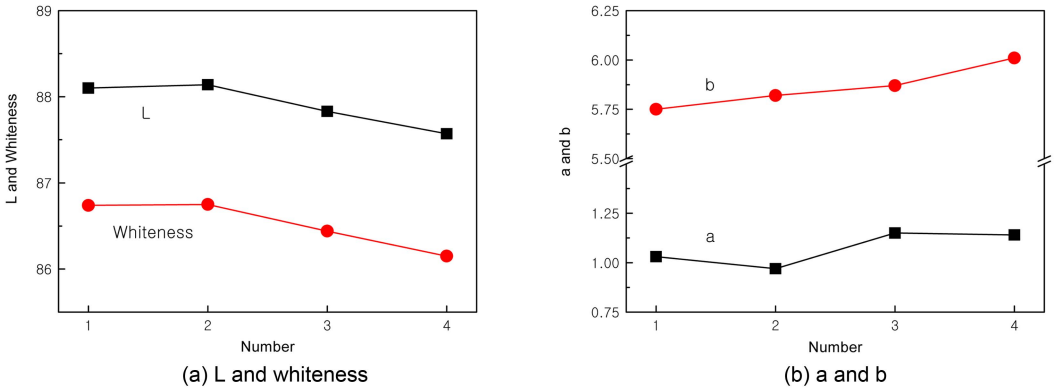
채취된 시료는 각각 150 μm 전통 조건으로 미분쇄하였다. 미분쇄 시료는 색도계 (Color Eye-3100, Gretag Macbeth 사, 일본)를 사용하여 L, a 및 b값을 3회 측정하였으며, 이들을 이용하여 식 (1)과 같이 백색도를 계산하였다. ALC의 결정상 분석을 위해 X-선 회절기 (D5005D, Siemens사, 독일)와 열분석기 (DTG-60H, Shimadzu사, 일본)를 사용하였다.

$$Whiteness = 100-\sqrt{(100-L)^2+a^2+b^2} \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. ALC 색도 분석

오토클레이브 장입 대기시간의 변화에 따른 ALC 색상 (L, a, b 및 백색도)을 Fig. 1에 나타내었다. 일반적으로 L, a, b의 색상 공간은 입방체 형태로 구성된다. L축은 상부에서 하부로 축을 이루며, L값의 최대치는 100 (흰색)이



(a) L and whiteness (b) a and b

Fig. 1. L, a, b and whiteness of ALC.

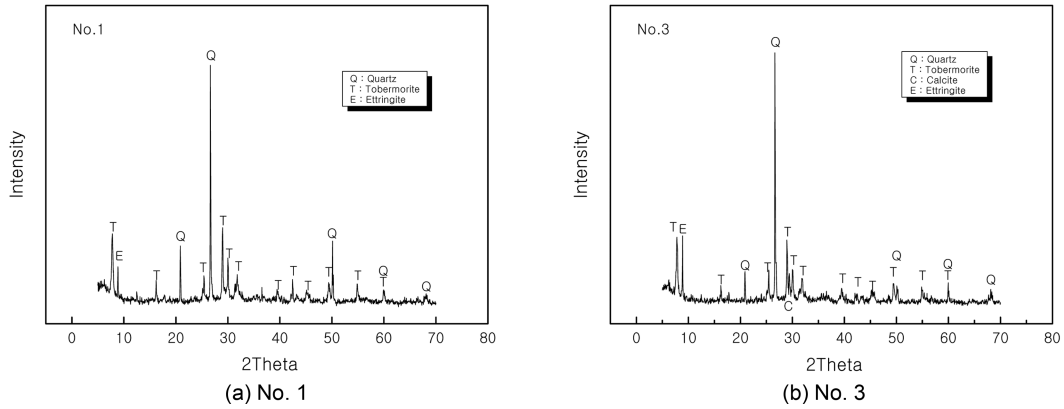


Fig. 2. XRD patterns of ALC.

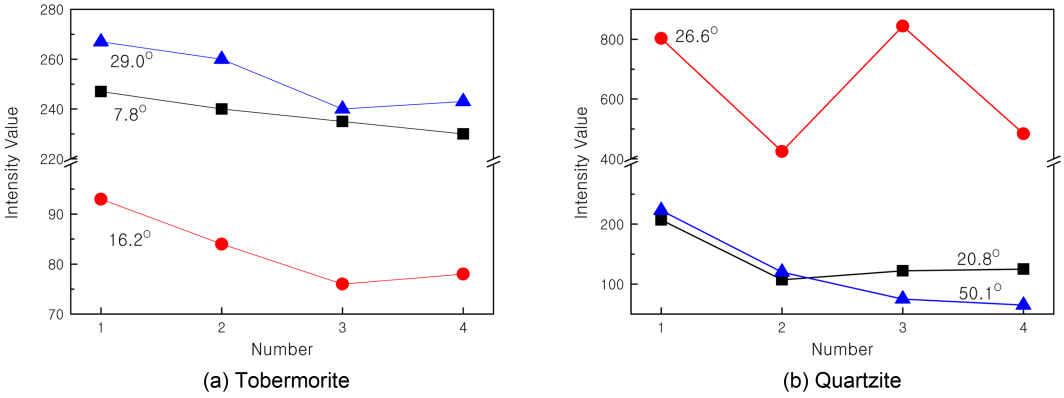


Fig. 3. XRD intensity value (CPS) of tobermorite and quartzite.

다. L값이 0인 경우에는 검정색을 의미한다. a와 b는 수치적 제한은 없으나, a값이 +인 경우에는 붉은색, –인 경우에는 녹색이 짙어짐을 의미한다. 그리고 b값이 –인 경우에는 파란색, +인 경우에는 노란색이 짙어짐을 의미한다.

장입 대기시간이 0h인 경우, 즉 대기시간 없이 오토클레이브에 장입된 ALC는 내부 및 표면부 모두 유사한 L값 (약 88.1)과 백색도 (약 86.7)를 나타내었다. 대기시간의 증가에 따라서는 L값과 백색도 모두 감소하였으며, 이는 회색이 짙어진다는 것을 의미한다. 그러나 대기시간의 증가에 따라 b값은 점차 상승 (5.75~6.01) 하였으며, 이는 노란색이 진해진다는 것을 의미한다. 즉 오토클레이브 장입을 위한 대기시간 증가에 따라, ALC 색상은 점차 회색과 노란색으로 변화되고 있음을 나타내는 것이다.

3.2. ALC 결정상 분석

수열합성이 종료된 ALC의 결정 분석을 위한 XRD 일례를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서와 같이 ALC의 주결정상은 미반응 규석과 더불어 대표적 수열합성 생성물인 토버모라이트 결정이 관찰되었으며, 에트링자이트 ($3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O$) 수화물도 일부 검출되었다. 에트링자이트는 시멘트에 존재하는 $3CaO{\cdot}Al_2O_3$ 광물이 석고와 반응하여 생성되는 대표적 수화물 중의 하나이다. 에트링자이트의 생성반응은 다음 반응식 (2)로 나타낼 수 있다.

$$3CaO{\cdot}Al_2O_3 + 2(CaSO_4{\cdot}2H_2O) + 26H2O \rightarrow 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O \quad (2)$$

이외에도 No.1을 제외한 모든 XRD 패턴에서 $CaCO_3$ 피크도 관찰되었다. $CaCO_3$ 피크는 외기와 직접 접촉할 수 있는 성형체 표면부의 Ca 이온이 대기 중의 CO_2 가스와 빠르게 반응했기 때문이다. 더불어 고온·고압의 증기양생 조건에서는 탄산화 반응이 좀 더 빠르게 진행되었을 것으로 판단된다.[6)]

대기시간을 달리한 각각의 ALC 결정상 변화를 관찰하기 위해, XRD 패턴 강도 (CPS, Count/Sec)를 비교·분석하였다. 토버모라이트 결정의 강도를 Fig. 3(a)에, 규석 결정 강도는 Fig. 3(b)에 나타내었다. 토버모라이트의 주피크인 29° 부근의 강도는 No. 1 및 2에서 가장 높은 수치를 나타내었으며, No. 3 및 4에서는 점차 감소하는 특징을 나타내었다. 또한 7.8° 및 16.2° 피크에서도 유사한 경향을 나타내었다. 상기로부터 대기시간의 증가에 따라 토버모라이트 생성량은 감소한다는 것을 확인할 수 있었다.

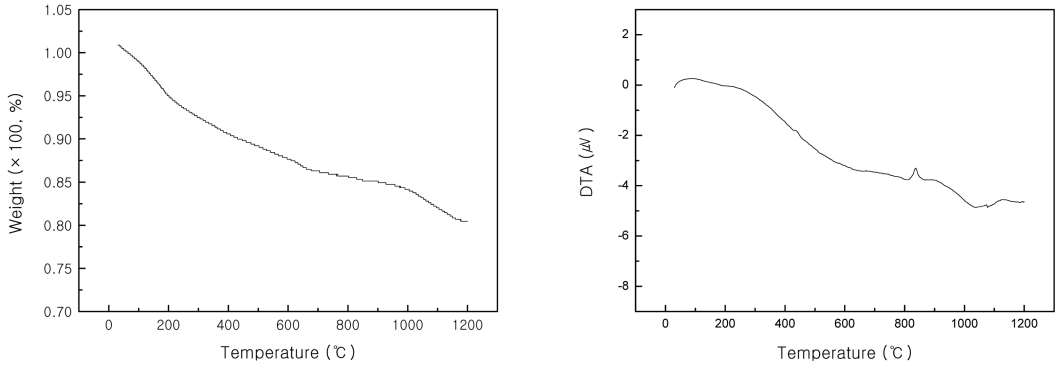
그러나 오토클레이브에 곧바로 장입될 경우에는 내부 및 표면부 모두 유사한 결과를 나타내었다. 이는 성형체를 외기 보관시, 표면부의 빠른 냉각과 수분 증발 등에 따라 토버모라이트로 전환될 수 있는 $Ca(OH)_2$ 생성량이 점차 감소하기 때문으로 추정된다. 이는 17.6° 부근의 $Ca(OH)_2$ 주피크 강도값 (No.1 38, No.2 40, No.3 28, No.4 26CPS)으로부터도 확인할 수 있었다. 그러나 토버모라이트로 변환되지 않고 남아 있는 미반응 규석 피크는 대기시간의 변화에 따라 큰 차이를 발견할 수 없었다. 이는 규석 주피크 (26.6° 부근)의 강도가 대기시간 증가에 따라 큰 경향성을 나타내지 않기 때문이다. 이외 규석 피크인 20.8°와 50.1°의 강도도 내부 ALC인 No.1을 제외한 No. 2, 3 및 4에서 큰 차이가 관찰되지 않았다. 이외에도 에트링자이트 피크 (8.9° 부근) 강도는 No. 1 138, No. 2 194, No. 3. 210, No. 4 184 (CPS)로, No. 1에서 가장 낮은 값을 나타내었으며, No. 2, 3 및 4는 유사한 값을 나타내었다. 이는 총 출발원료 중 50% 이상 사용되는 규석의 혼합 상태가 공정상에서는 최적 상태로 혼합 · 제조되기 어렵기 때문으로 추정되며, 규석 및 석고에 대한 상기 결과는 향후 다양한 원인들을 추가 · 분석하여, 좀 더 정확한 결론을 도출하고자 한다.

3.3. ALC 열분석

ALC에 존재하는 수열합성 생성물을 분석하기 위해 1200°C까지 열분석을 진행하였으며, 그 일례를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)의 TG 그래프에서는 온도 상승에 따라 계속적인 감량이 관찰되었으며, Fig. 4(b)의 DTA 그래프에서는 흡열피크와 더불어 약 820°C 부근의 발열피크도 관찰되었다. 온도상승과 함께 관찰된 계속적인 감량은 토버모라이트 결정수의 분해에 의한 것이며, 820°C 부근의 발열피크는 Ca 성분과 Si 성분의 고온 반응에 의한 wollastonite 결정 ($CaO{\cdot}SiO_2$) 생성에 기인하는 것이다.

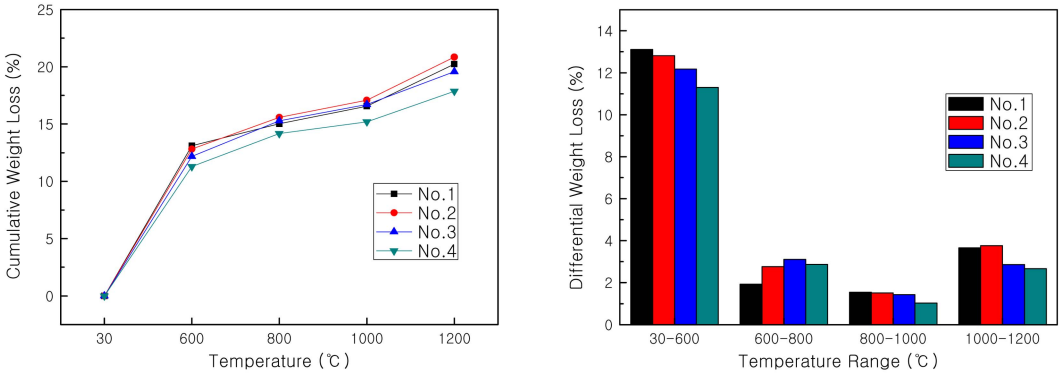
Fig. 5는 성형체 대기시간에 따른 ALC의 열분석 결과를 누적 및 미분 그래프로 도표화한 것이다. 이때 사용한 ALC 시료들의 무게는 1 mg으로 환산 · 계산하여 도표화하였다.

Fig. 5(a)에서와 같이 1200°C까지의 무게 감량은 최소 17.9%에서 최대 20.9%이었으며, No .2 (20.9%) 및 No. 1 (20.3%)에서 높은 값의 감량이 도출되었다. 상대적으로 No. 3 (19.5%) 및 No. 4 (17.9%)에서 낮은 값의 감량이 도출되었으며, 좀 더 정확히는 No. 2 → No. 3 → No. 4순으로 감량 값이 감소하는 특징을 발현하였다. 이는 성형체 대기시간의 증가에 따라 총 감량이 줄어들고 있음을 나타내



(a) TG (b) DTA

Fig. 4. A case of thermal analysis (No. 1).



(a) Cumulative weight loss (b) Differential weight loss

Fig. 5. Weight loss of ALC.

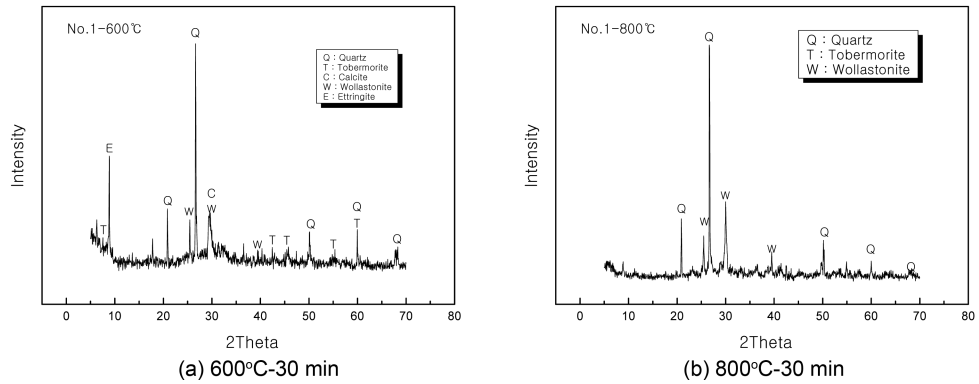


Fig. 6. XRD pattern of ALC with different sintering temperature.

는 것이다. Fig. 5(b)는 1200°C까지의 온도 영역별 미분화된 무게 감소분을 나타낸 것이며, 온도 영역은 30~600°C, 600~800°C, 800~1000°C 및 1000~1200°C로 구분하였다. 온도 영역별 감량 원인을 분석하기 위해 Fig. 6과 같이 소성 온도별 XRD 패턴을 관찰하였다. Fig. 6(a)의 600°C-30분 소성한 XRD 패턴 분석 결과, 토버모라이트 피크 중 일부가 사라졌으며, 또한 기존 토버모라이트 피크의 강도도 낮아지는 특징이 관찰되었다. Fig. 6(b)에서와 같이 800°C-30분 소성시에는 토버모라이트 결정 관찰이 불가능하였으며, $CaCO_3$와 에트링자이트 피크도 사라졌음을 확인할 수 있었다. 그러므로 30～600°C는 토버모라이트 결정수의 분해, 600~800°C는 초기 ALC 제조과정에서 생성된 $CaCO_3$의 탈탄산, 에트링자이트와 토버모라이트 결정수 분해가 동시에 작용한 것으로 판단된다. 또한 800°C 이상에서는 wollastonite 생성과 더불어 비정질 C-S-H 겔의 탈수에 의한 감량화로 추정되었다.[7,8)]

Fig. 5(b)에서와 같이 1200°C까지의 ALC 감량 특성은 600～800°C 영역을 제외한 모든 온도 범위에서는 No. 1과 No. 2가 No. 3과 No. 4보다 높은 감량 특성을 나타내었다. 30°C에서 600°C까지의 감량은 No. 1 및 No. 2에서 높은 값을 나타내었으며, 이는 No. 1 및 No. 2에서 토버모라이트 생성량이 상대적으로 많기 때문이다. 그러나 600～800°C 영역에서의 감량 값은 No.1에서 가장 낮은 값을, No. 2, No. 3 및 No. 4는 유사한 수준을 나타내었다. 이는 성형체 표면에 존재하는 Ca 이온의 탄산화가 내부 영역인 No. 1 보다 상대적으로 증가하기 때문으로 추정되었다.[9)] 또한 대기시간의 증가에 따라서도 탄산화는 소폭 증가 ($CaCO_3$ XRD 주피크 29.5° 기준, No.1 70 → No.2 91 → No.3 111 → No.4 128CPS) 하는 것으로 추정되었다. 더불어 에트링자이트의 피크 강도도 No. 1에서 가장 낮은 값을 나타내었다. (No. 1 138 → No. 2 194 → No .3 210 → No. 4 184 CPS) 그러나 No. 2, No. 3 및 No. 4는 특별한 경향성을 도출하기 어려웠다. 즉 강열감량을 일으킬 수 있는 탄산화물과 수화물 함량이 No. 1에서 가장 적기 때문으로 사료된다. 800°C 이상에서는 No. 3 및 No. 4보다는 No. 1과 No. 2에서의 감량이 좀 더 컸으며, 이는 C-S-H 겔의 탈수로 추정되었다. 따라서 No.1과 No.2에서 좀 더 많은 C-S-H 겔이 생성되었음을 유추할 수 있는 결과라고 판단되었다.

상기의 결과들로부터 ALC 감량은 주로 수열합성 수화물인 토버모라이트, C-S-H 겔 및 에트링자이트와 탄산화물인 $CaCO_3$에 의해 좌우된다는 것을 알 수 있었다. 더불어 ALC 수화물은 ALC 부위에 따라 함량이 변화하며, 특히 표면부는 대기시간에 따라서도 충분히 달라질 수 있다는 것을 확인하였다.

3.4. 색상과 물성과의 관계

ALC 색상과 물성의 상관관계 도출을 위해, L, a와 b를 모두 고려한 백색도와 결정상 강도 및 무게감량과의 상관성을 분석하였다. 상관성 분석을 위해 Origin Pro 8 프로그램을 사용하였다. 백색도와 XRD 주피크 강도와의 상관성을 Fig. 7에 나타내었으며, Fig. 8은 무게 감량과의 상관성을 나타낸 것이다. Fig. 7(a)는 백색도와 토버모라이트와의 상관성을, (b)는 규석과의 상관성을 나타낸 것으로, 상관관계계수 r은 토버모라이트와 0.75, 규석과는 0.69 이었다. Fig. 7(c)는 에트링자이트와의 상관성을, (d)는 $CaCO_3$와의 상관성을 나타낸 것으로, 각각 –0.30 및 0.88 이었다. 즉 XRD 강도 분석 결과, 에트링자이트와 규석이 백색도에 미치는 영향은 미미하다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8(a)는 1200°C까지의 누적 감량, (b)는 30~600°C 범위의 미분 감량과의 상관성을 나타낸 것이며, 각각 0.95 및 0.97로 우수한 값을 나타내었다. 그러므로 백색도에 큰 영향을 줄 수 있는 인자는 무게 감량이라고 추정할 수 있었다. 무게 감량은 주로 30～600°C 범위에서 약 60% (≒ 12%/20%)를 차지하여, 토버모라이트 분해와 직접적인 연관성이 있다. 그러므로 토버모라이트의 XRD 강도와도 높은 상관성이 도출되어야 함을 의미하나, 본 연구에서는 열분석에서 좀 더 우수한 결과 값이 도출되었다. 이는 토버모라이트의 XRD 분석은 정확한 정량분석 결과가 아닌, 단순 주피크 강도 비교에 따른 결과 값이기 때문이다.

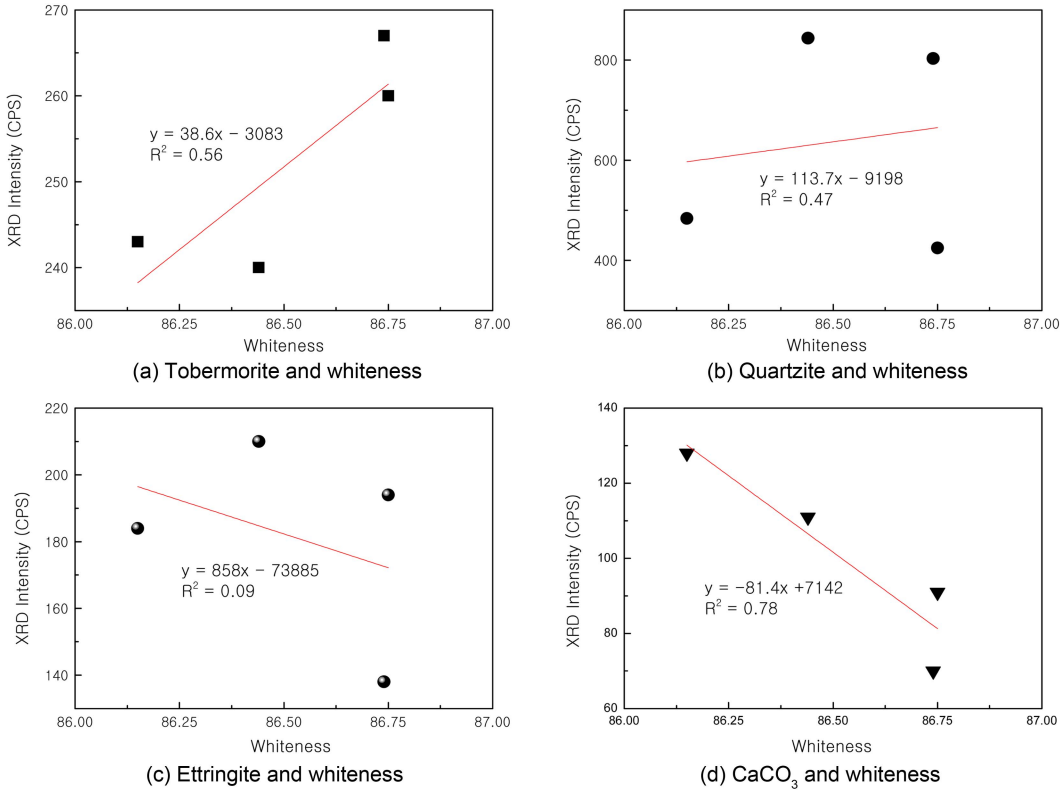


Fig. 7. Relationship between XRD intensity and whiteness.

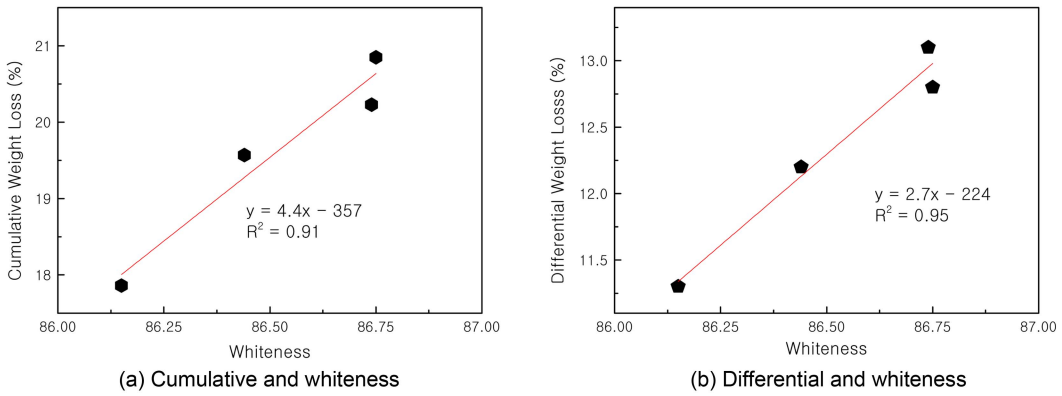


Fig. 8. Relationship between weight loss and whiteness.

4. 결 론

건축물 외벽체로 사용되는 ALC 색상은 백색도가 높아야 하며, 이를 만족시키기 위해 다양한 연구가 이루어지고 있다. 특히 ALC 성형체의 오토클레이브 대기시간에 따른 효과는 매우 중요하여, 본 연구에서도 대기시간과 백색도와의 관련성을 검토하였다.

성형체의 대기시간 증가에 따라 백색도는 점차 감소하였으나, b값은 상승하였다. 즉 대기시간 증가에 따라 회색뿐만 아니라 노란색도 진해진다는 것을 의미하는 결과이다. 결정함량 분석결과, 대기시간 증가에 따라 토버모라이트 함량은 감소하나, $CaCO_3$가 소폭 증가하는 경향을 나타내었다. 1200°C까지의 ALC 무게 감량은 대기시간 증가에 따라 감소하였으며, 이는 수화물 및 탄산화물의 생성량과 연관되어 있음을 알 수 있었다. 특히 백색도와 30 ~ 600°C 무게 감량과의 상관관계계수는 0.97 수준으로 매우 높았으며, 이는 백색도에 영향을 미치는 주요인자가 토버모라이트 수화물이라는 것을 의미하는 것으로 판단되었다. 그러나 성형체가 곧바로 오토클레이브에 장입된 경우에는 내부와 표면부 모두 유사한 백색도와 결정 함량을 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 ALC의 결정특성과 색상은 대기시간에 따라 변화하며, 주로 ALC 표면부

에서 변화한다는 것을 확인하였다.

REFERENCES

1. Ilker Bekir Topc-ua, and Tayfun Uygunoglu, “Properties of Autoclaved Lightweight Aggregate Concrete,” *Building Environment*, **42** 4108-16 (2007).
2. A. Laukaitis and B. Fiks, “Acoustical Properties of Aerated Autoclaved Concrete,” *Appl. Acoustics*, **67** 284-96 (2006).
3. H. Kurama, I.B. Topcu, and C. Karakurt, “Properties of the Autoclaved Aerated Concrete Produced from Coal Bottom Ash,” *J. Mater. Proc. Tech.*, **209** 767-73 (2009).
4. W. Y. Kim, H. B. Ji, T. Y. Yang, S.Y. Yoon, and H. C. Park, “Preparation of Porous Mullite Composites through Recycling of Coal Fly Ash,” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **47** [2] 151-56 (2010).
5. J. Alexanderson, “Relations between Structure and Mechanical Properties of Autoclaved Aerated Concrete,” *Cem. Conc. Res.*, **9** 507-14 (1979).
6. F. Matsushita, Y. Aono, and S. Shibata, “Carbonation Degree of Autoclaved Aerated Concrete,” *Cem. Conc. Res.*, **30** [11] 1741-45 (2000).
7. V. S. Ramachandran, “Applications of Differential Thermal Analysis in Cement Chemistry;” pp. 170-76, Chemical Publishing Company, New York, 1969.
8. D. S. Klimesch, and A. Ray, “The use of DTA/TGA to Study the Effects of Ground Quartz with Different Surface Areas in Autoclaved Cement: Quartz Pastes. Part 1: A Method for Evaluating DTA/TGA Results”, *Thermochimica Acta*, **289** [1] 41-54 (1996).
9. C.-F. Chang, J.-W. Chen, “The Experimental Investigation of Concrete Carbonation Depth,” *Cem. Conc. Res.*, **6** [9] 1760-67 (2006).