石膏와 SiO_2 Hydrosol

池 敏 雄 譯
<雙龍洋灰特殊事業部開發課長>

<ABSTRACT>

1) 本論文은 Zement-Kalk-Gips 75년도 8月號에 게재된 V. Satava씨 및 J. Komrska씨의 「Gips und SiO_2-Hydrosolein neues Bindemittel」을 번역 발췌한 것으로 主要內容은 다음과 같다.

2) SiO_2 Hydrosol 중의 半水石膏硬化 懸濁液의 강도가 순수 물중의 半水石膏硬化 懸濁液의 강도보다 높다.

3) Hydrosol 중의 SiO_2 粒子는 행동이 액상과 같으므로 半水石膏 懸濁液의 粘度는 Hydrosol 중이나 물중이나 유사하며 단지 SiO_2의 부피만큼 물, 石膏比를 감소시킨다.

4) 硬化過程에서 단위 부피당 석고 결정이 차지하는 부피가 크므로 순수하게 물을 사용했을 때보다는 강도가 높다.

5) SiO_2 粒子는 硬化物質의 Skeleton 속의 기공을 채워 表面의 特性에 영향을 준다.

Ⅰ. 서 언

석고가 이용되는 性質中 가장 중요한 것은 強度를 발현하는 성질이다. 더우기 건축 구조물의 製造, 도자기 工業의 형틀, 齒科技術 등에 석고의 機械的 特性이 이용되므로 이의 性質改善이 끊임 없이 要請되고 있다.

석고의 강도를 增加시키는 가장 效果的인 방법으로서 많은 學者들은 석고의 기공도를 감소시키는 것이라고 주장하고 있다. 이것은 석고 paste 중의 물 함량을 감소시키거나 硬化된 物質속의 기공들을 다른 단단한 物質로 置換시킴으로써 가능하다.

그러나 workability 문제가 있으므로 석고 paste 중의 물 함량을 감소시키는 데는 어느 정도 限界가 있다. 半水石膏의 함량이 높으면서 workability가 좋은 懸濁液은 기공성이 아닌 粒子로부터 제조 가능하다.

硬化된 석고중의 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 結晶間의 기공을 채우는 것은 다른 방법으로도 가능하다. 그래서 사람들은 몇가지 有機 및 無機物質을 流動狀態로 석고의 기공에 흡수시키는 방법을 이용하거나 重合 혹은 縮重合으로 複合物質을 만드는 방법을 이용하기도 한다. 그러나 포화시키는 방법을 사용하면 석고의 가장 중요한 성질뿐 아니라 workability도 악화된다.

그러나 실제적으로 대부분의 有機重合 혹은 縮重合性의 物質은 上記의 目的을 거의 達成할 수 없으며 석고와 물로 현탁액을 만들 때 paste의 硬化 및 流動特性이 악화된다.

이와 같은 用途에 규산 Hydrosol을 이용함이 매우 좋다고 證明되었다. 이 Sol은 석고 현탁액의 流動特性을 改善하고 硬化過程을 促進시키지 않으며 작은 기공으로서 大量製造가 가능하며 아울러 높은 強度를 얻을 수 있다.

Ⅱ. 實驗方法

1. 實驗에 使用한 材料

1·1 석 고

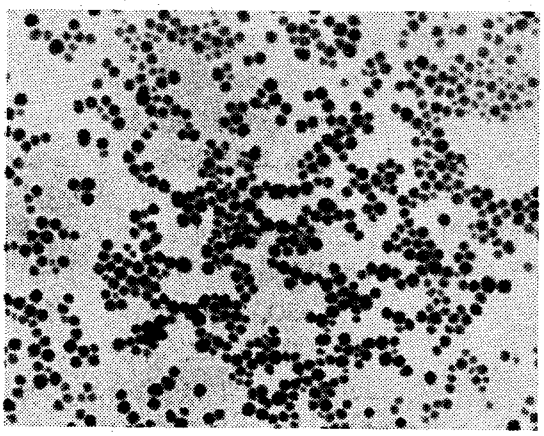
美國 Ransom과 Randolph 工場製品 Glastone (α型 半水石膏)

1·2 규산 Hydrosol

實驗用 Silsol 514. 이 Sol은 water glass로부

터 이온 교환 및 열처리를 통하여 제조하였으며 $SiO_2 \cdot Na_2O$의 比는 223이었다. Sol 중의 粘子의 크기는 150 내지 350 Å이다.

이와 같은 材料로부터 SiO_2 15, 30, 50%인 實驗 Sol을 만들었으며 각 용액의 比重은 1.09, 1.21 및 1.35g/cm³였다. SiO_2 粒子의 외관과 粘度分布를 <그림-1>에 나타내었다.



<그림-1> Hydrosol 중의 SiO_2 성분

2. 試片의 製作

시편의 크기는 직경 6 mm, 높이 12 mm 이었으며 이 시편으로 強度를 測定하였다.

석고 paste는 20 g의 석고에 필요 불가결한 물량 혹은 Hydrosol을 첨가 이용하였다. 석고 paste는 청동형 몰드 안에서 1시간만에 硬化되었으며 몰드에서 분리시킨 시편을 실온에서 飽和濕度 狀態의 밀폐된 용기중에 24시간 저장하였다.

3. 壓縮強度의 測定

硬化된 석고의 壓縮強度는 精度 0.1 kg/cm²인 L. Schopper 工場의 시험 pressor로 測定하였다. 壓縮強度値는 시편 5개의 測定結果를 算術平均한 것이다.

4. 流動性測定

石膏縣濁液의 流動特性으로서 전단 응력(τ)과 경사 속도 (D)와의 관계를 workability와 併行하여 시험하였다.

4·1 전단 응력 및 경사 속도

석고 paste를 混合開始 2分後에 측정하였으며 τ/D의 比로부터 점도를 計算하였다.

4·2 workability

위와 같은 방법으로 현탁액 0.5 cm³에 120 g의 荷重을 加하여 원반 직경을 測定하였다. 직경 및 混合比의 關係가 석고 현탁액의 workability의 尺度로서 나타났다.

5. 硬化物質의 構造

5·1 기공도

硬化된 物質의 기공도는 물 포화도로서 측정하였다.

5·2 기공 크기의 分布

기공 크기 分布의 測定用으로 壓縮強度를 測定한 各各의 試片을 그대로 이용하였으며 Guyer의 Porosimeter로 測定하였다. 기공의 크기는 Cantor'schen의 公式 $P=\frac{3\gamma \cos\theta}{R}$로서 계산하였다. 여기서 水銀의 表面張力 γ는 480 dyne/cm², 水銀 및 石膏物質의 wetting angle θ는 140°이다.

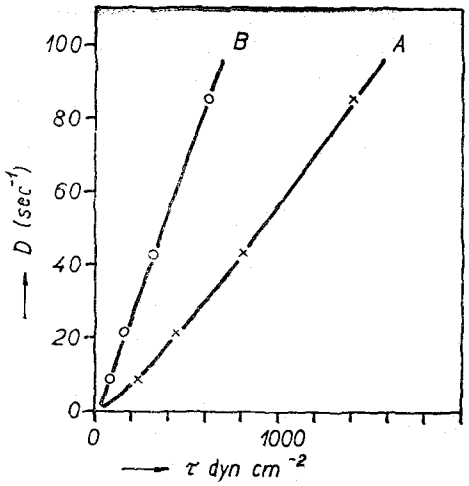
III. 實驗結果

1. 半水石膏 현탁액의 流動特性

액상과 고상의 比가 같은 물과 Hydrosol의 半水石膏 현탁액 各各의 流動特性은 明確히 상이을 나하게 나타났다(<그림-2> 참조). Newton 特性 타내는 Hydrosol 현탁액의 粘度는 Newton 特性을 나타내지 않는 물 현탁액의 粘度보다 明確히 낮았다.

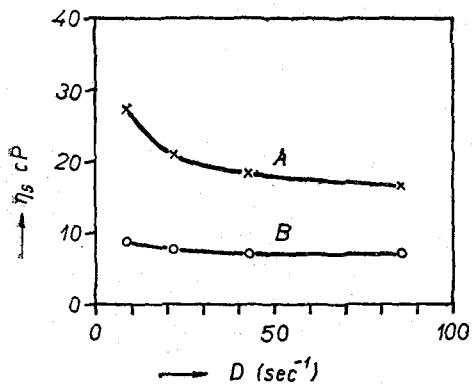
이와 같이 流動限界는 액상과 고상의 比에 달려 있다.

<그림-4>는 流動限界에 도달했을 때의 부피를 나타내고 있으며 Hydrosol을 사용했을 때가 물을 使用했을 때보다 작음을 알 수 있다.



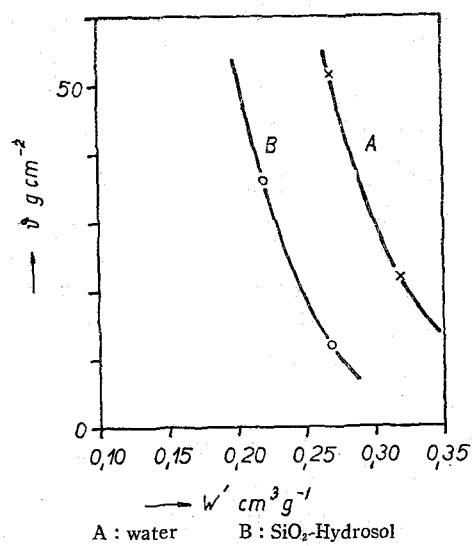
A : water B : SiO_2 Hydrosol

<그림-2> 半水石膏 懸濁液의 流動曲線



A : water B : SiO_2-Hydrosol

<그림-3> 半水石膏 懸濁液의 粘度



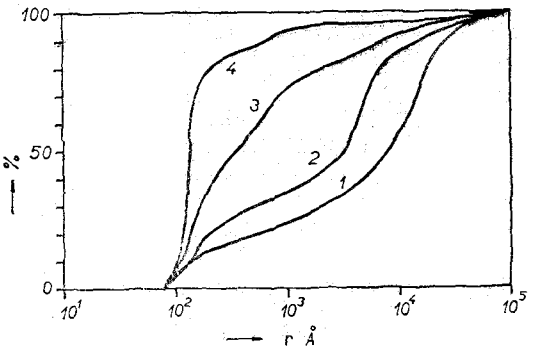
A : water B : SiO_2-Hydrosol

<그림-4> 半水石膏 懸濁液의 부피성분과 流動限界

2. 硬化된 현탁액의 構造

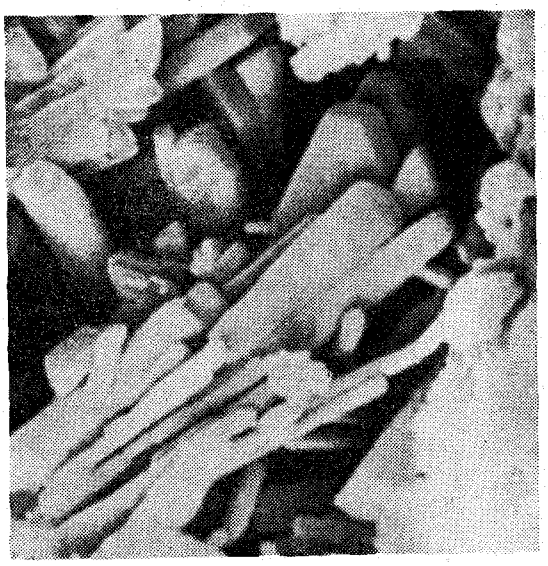
물과 半水石膏에 의해 硬化된 현탁액의 代表的인 기공 크기의 分布를 <그림-5>에 曲線 1로 나타내었다. 이 物質의 構造는 작은 針狀의 石膏結晶으로 構成되어 있으며 이것은 전자 현미경으로 表面을 관찰하면 알 수 있다.

만약 물 대신에 일부를 SiO_2로 대신하면 石膏結晶間의 큰 구멍이 차지하는 부피 비율이 감소되고(曲線 2, 3, 4) 동시에 氣孔間의 부피비도 감소되며 기공의 반경도 작아진다.

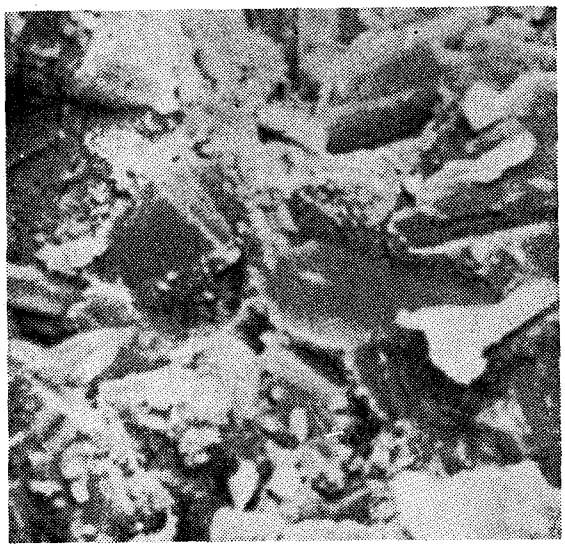


1 : 半水石膏(물)
2 : 半水石膏(15% Hydrosol)
3 : 半水石膏(30% Hydrosol)
4 : 半水石膏(50% Hydrosol)

<그림-5> 기공의 크기와 구성비 곡선



<그림-6> 硬化된 석고 현탁액의 구조



<그림-7> 30% SiO_2 Hydrosol 에서 경화된 半水石膏 현탁액의 表面

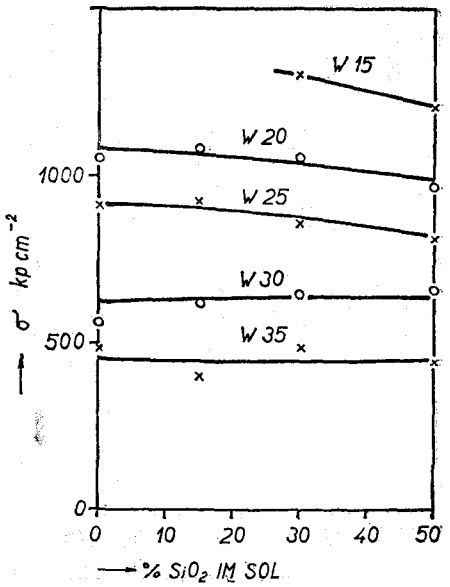
Ⅳ. Discussion

實驗結果 물 대신에 SiO_2 Hydrosol을 첨가하면 석고의 強度를 증가시킬 수 있다는 것이 明確해졌다. 문제는 어떻게 SiO_2 Hydrosol이 強度에 영향을 주는가 하는 점이다. SiO_2를 첨가하여 석고 결정간의 기공이 채워지고 이로 인하여 기형의 석고 결정이 형성된다.

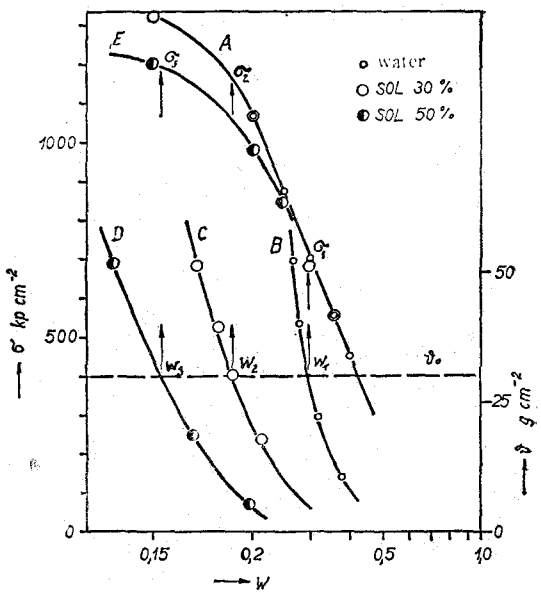
<그림-8>에는 물과 半水石膏의 混合比가 같으나 SiO_2 부피 성분이 다른 경우의 강도를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 강도와 SiO_2 함량과는 실제 무관계하다. 단지 硬化物質中 SiO_2 함량이 높고 물과 半水石膏의 混合比가 낮은 경우에만 강도가 감소되나 이는 半水石膏의 水和가 불충분한데 기인된다고 생각된다.

SiO_2 Hydrosol을 使用함으로써 강도가 상승하는 것은 완전히 別個의 原理에 기인한다. 석고 현탁액의 機械的인 特性은 初期 현탁액중의 물, 석고의 混合比가 직선 관계에 있다는 점이다. $CaSO_4$, $1/2H_2O$ 1g을 水和하는데에는 理論的으로 0.18g의 물이 필요하다. 이와 같은 물의 混合比를 가진 현탁액은 강도가 가장 높은 기공성이 없는 物質이 될 수 있다. 실제는 형틀 작업 등으로 workability 문제가 있으므로 석고 현탁액을 만들 때는 理論的인 물량보다 더 많은 물량이 소요되게 된다. 화학적으로 반응하지 않은 물은 硬化體 속에 그대로 잔류해 있다가 건조시 기공의 형태로 되어 강도를 저하시킨다.

<그림-9>에 本實驗에서 사용한 美國 石膏 Glastone의 강도에 대한 물과 石膏比의 영향에



<그림-8> SiO_2 함량에 따른 압축 강도



曲線 A, E : 강도　　曲線 B, C, D : 유동 한계

<그림-9> 물, 석고비에 따른 강도(σ)와 유동 한계(θ)와의 관계

관한 것을 나타내었다(曲線 A). 曲線 B는 물, 石膏比의 함수 관계에 있는 유동 한계의 주도를 나타내고 있다. 比가 W_1일 때 가장 양호한 workability를 나타내며 硬化後 실제 얻을 수 있는 강도는 σ_1이었다.

물의 比를 감소시키면 강도가 상승하는 原因은 첫째 기공도가 떨어지며, 둘째 구조가 단단해지기 때문이다. 물의 함량이 적으면 적을수록 작은 석고 結晶이 형성되며 강도가 높아진다. 따라서 물과 石膏比를 감소시킴으로써 석고 현탁액의 강도를 개선할 수 있다. 같은 方法으로 물 대신에 Hydrosol을 사용할 수도 있다. <그림-9>의 曲線 C는 30% SiO_2 Hydrosol을 사용했을 때의 물 및 半水石膏比에 따른 유동 한계를 나타내고 있다.

최적주도 (θ_0)의 석고 paste는 $W_2 < W_1$이고 강도도 $\sigma_2 > \sigma_1$로 된다. 꼭같이 曲線 D에 50% SiO_2 Hydrosol의 경우를 나타내고 있다. 물, 石膏比가 작으면 半水石膏의 수화가 불충분하므로 曲線 E는 曲線 A의 하부에 위치하는 것이 당연하다.

SiO_2 粒子는 半水石膏 結晶의 表面에 흡수되어 半水石膏 현탁액을 安定시킨다. 이 效果는 流動性이 작은 석고 현탁액 제조를 가능하게 하고 결과적으로 높은 강도를 얻을 수 있도록 한다. 석고 현탁액중의 silicagel 함량은 同一 기공성으로선 강도를 증가시키지 못하고 硬度 및 마찰 저항과 같은 물리적 特性으로 效果가 나타나며 기술적으로 상당한 의미를 갖는다.

〔REFERENCES〕

1) Collomb, Ch.: Zement-Kalk-Gips 17 (1964), 451.
2) Pièce, G.: Zement-Kalk-Gips 17(1964), 461.
3) Šatava, V. und Komrska. J.: Silikáty 11 (1967), 121.
4) Škvára, F.: Silikáty 17 (1973), 9.
5) Guyer, A., Böhlen, B. und Guyer, A. jr.: Helv. Chim. Acta 42 (1959), 2103.

(52 page 에서 계속)

項 / C_3A%	K.S (SO_3%)	試驗値 (SO_3%)	Haskell (SO_3)	備 考
C_3A 8.0>	2.5 이하	2.0 ~2.8	2.54 ~2.80	Alkali 0.7~0.73%인 경우
〃 8.0<	3.0 이하	2.4 ~3.2	3.00 ~3.41	Alkali 0.63%인 경우

(本試驗에서 사용한 試料는 K_2O, Na_2O의 함량이 거의 비슷하였으므로 알카리 함량의 변동에 따른 SO_3 최적치는 알 수가 없었고 다만 C_3A의 변동에 따른 SO_3 최적치만을 알 수 있었음).

2) 國內 시멘트 業界가 1970年 以後 石炭混燒方法에서 重油專燒方法으로 轉換함에 따라 크링카 中의 SO_3 量은 增加傾向이 있기 때문에 시멘트의 全 SO_3量도 增加함을 피할 수 없는 狀態가 되었다. 그러나 여기에서 그냥 보아 넘기기 어려운 點은 重油專燒에서 생기는 크링카中의 SO_3가 시멘트의 지연 효과 및 安定度에 미치는 영향이 아직까지는 別無한 것으로 되어 있지만 계속 검토되어야 한다는 사실이다.

Ⅳ. 結 言

시멘트의 規格을 벗어나지 않는 범위에서 石膏의 과잉 첨가는 不利한 點이 없으며 工場製造原價面에서도 매우 效果的이라 생각된다. SO_3最適量의 管理面에서 유의해야 할 점은 石灰石山地 및 粘土의 山地가 변동되었을 경우 또는 燒成工程의 改修, 運轉方法의 變動 등이 있었을 경우는 適時에 알카리 함량을 체크하여 石膏의 最適量을 검토할 必要가 있을 것으로 생각된다.