

# 水熱反應에 의한 無機構造材料的 合成에 關하여 (II)

~ 石灰와 몇가지 硅酸質 原料와의 水熱反應성과 反應生成物의 物性 ~

鄭昌柱 · 張復基 · 李宗濤

〈全南大學校 工科大学 無機材料工學科〉

## 1. 緒 言

水熱反應을 利用한 無機工業材料的 대표적인 單結晶은 水晶이며 多結晶體는 硅酸石灰材料라 할 수 있고 이것은 특히 energy 節約型 材料로서 주목을 끌고 있다. 硅酸石灰材料를 製造함에 있어서 CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系의 水熱反應을 할 때 硅酸質原料의 선택, 原料의 粒徑, 混合比, 反應 온도, 反應時間 그리고 反應機構 및 反應速度 등에 關하여 많은 研究가 이루어지고 있다.<sup>1)~5)</sup>

著者 등은 硅酸質原料로서 天然原料와 人工의 副産原料 7種類를 택하여 이들과 石灰와의 水熱反應에 있어서 原料配合比, 水熱反應 온도, 水熱反應시간에 따른 이들의 反應性을 檢討하고 反應生成物의 物性과 壓縮強度를 測定하였으며 X線廻折시험, 熱分析 및 走査型 電子顯微鏡 觀察을 통한 微細構造에 대하여 實驗 檢討한 바를 報告한다.

## 2. 實 驗

### 1) 原 料

石灰質原料는 試藥一級 Ca(OH)<sub>2</sub>를 使用하였고 硅酸質原料는 新安 智島産 硅砂, 咸平 敎村産 粘土, 海南 玉泉産 白土, 甘浦産 硅藻土 및 延日産 zeolite 인 天然原料와 人工的 副産原料

인 保寧發電所의 fly ash 및 POSCO의 高爐슬래그 등이다.

硅砂, 白土, 粘土, 硅藻土 및 zeolite는 粉碎 · 水飛하여 半徑이 約 5~10 μm 以下の 것을 取하여 100°C로 건조한 粉末과 fly ash 및 高爐슬래그는 blain 比表面積 約 3,000 cm<sup>2</sup>/g의 粉末을 使用하였다.

硅酸質原料의 產地 및 化學組成을 <表-1>에 나타냈다.

### 2) 原料配合物의 調製와 水熱處理

硅酸質原料의 分析值에 따라 CaO에 대하여 SiO<sub>2</sub>의 CaO/SiO<sub>2</sub> molar ratio(以下 C/S라함)를 0.4, 0.8, 1.2가 되도록 配合하고 20 wt%의 물을 加하여 數時間放置한 뒤 stainless steel製 金型으로 直徑 15mm, 높이 25mm의 圓柱狀의 試片을 30 kg/cm<sup>2</sup>로 加壓 成形하였다. 이 試片은 140°C와 180°C에서 10, 20, 40, 60시간씩 각각 水熱反應한 후 100°C로 건조하여 供試하였다.

### 3) 水熱反應 生成物의 試驗

水熱反應 生成物은 ethyl alcohol, ether 順으로 洗淨한 다음 desicator 中에서 aspirator 吸引 減壓하여 恒量이 될 때까지 건조하였다.

이 生成物의 反應率을 檢討하기 위하여 未反

Chemical composition of siliceous raw materials

〈表-1〉

sample	symbol	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Ig loss
silica sand (Shinan)	SS	83.51	9.51	1.21	0.48	0.21	1.14	2.24	1.98
clay (Hampong)	CL	55.10	24.82	1.64	0.74	0.91	1.01	2.35	13.63
white earth (Haenam)	WE	75.87	15.88	0.47	0.25	0.31	0.21	3.62	3.26
diatomaceous earth (Kampo)	DE	89.55	5.41	1.32	0.92	0.83	-	-	2.23
zeolite (Yeonil)	ZE	68.85	14.67	1.25	1.88	0.33	1.27	2.13	9.24
fly ash (Boryong)	FA	54.06	26.42	5.63	0.14	1.21	3.25	1.77	7.40
blast furnace slag (POSCO)	BS	34.72	14.91	0.64	41.21	7.28	0.23	0.48	-

應石灰 및 硅酸을 化學分析함에 있어서 未反應石灰의 定量은 KSL 5120에 따랐으며 未反應硅酸의 定量은 Kondo<sup>2)</sup>가 제시한 방법에 따랐다.

生成物의 겉보기比重, 浮遊比重, 겉보기氣孔率 및 吸水率 등의 物性시험은 KSL 3114에 의하였다. 壓縮強度의 測定은 美國 Instron社製 Instron 1115型 強度試驗機를 사용하였고 加壓速度는 10kg/sec로 操作했다.

X線廻折시험은 日本 Rigaku社製 Geigerflex X線廻折計를, 熱分析은 日本 Rigaku社製 Thermoflex 熱分析計를 각각 사용하였고 微構造는 日本 JEOL社製 JSM-35C型 走査型 電子顯微鏡으로 觀察하였다.

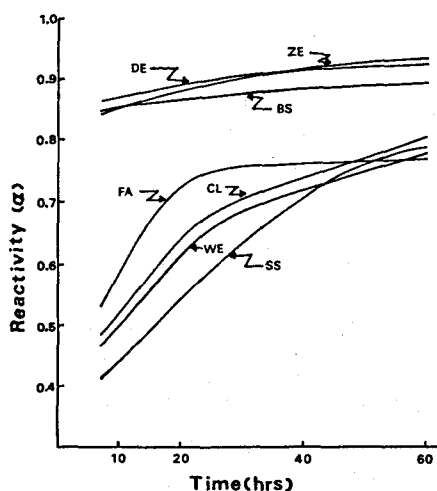
### 3. 實驗結果 및 考察

#### 1) 化學分析

石灰와 7種의 硅酸質原料와의 反應率을 구하기 위하여 C/S=0.8, 反應 온도 180°C의 反應生成物의 未反應石灰 및 硅酸을 化學分析하여 그 結果를 〈表-2〉에 나타냈고 이로부터 反應率(α)을 다음식에 의하여 계산, 이를 〈表-2〉에 附記하였다.

$$\alpha = \frac{\text{combined CaO} + \text{combined SiO}_2}{\text{total (CaO} + \text{SiO}_2)} (\text{mole})$$

〈表-2〉의 反應時間의 變化에 따른 反應率을 〈그림-1〉에 나타냈다.



〈그림-1〉 Reactivity between lime and siliceous raw materials. (C/S ratio=0.8, at 180°C)

이 결과에 따르면 硅藻土, zeolite 및 高爐슬래그 등이 他原料에 비하여 높은 反應率과 빠른 反應速度를 나타냈다. fly ash는 20시간까지는 粘土와 白土에 비하여 反應率도 높고 反應도 빠르지만 反應시간이 길어져도 反應率은 별로 달라지지 않았다. 硅藻土 등에 비하여 fly ash의 反應性은 매우 低조적이다. 硅砂, 粘土 및 白土는 類似한 反應樣相을 나타내고 이들은 fly ash와 더불어 60시간 反應後에도 상당량의 SiO<sub>2</sub>가 未反應狀態로 남아 있었다.

粒度分布를 비롯한 諸要因이 精確하지 않아서 엄밀한 意味에 있어서 反應性의 比較는 곤란하

Reactivity of autoclaved products by chemical analysis (C/S ratio: 0.8, autoclaved temperature: 180°C)

<表-2>

sample	autoclaved time (hrs)	reacted CaO (%)	reacted SiO <sub>2</sub> (%)	c/s ratio of product	reactivity (α)
SS	10	72	20.8	2.77	0.44
	20	84	31.8	2.6	0.54
	40	100	47.3	1.69	0.71
	60	100	61.76	1.30	0.79
CL	10	80	29	2.21	0.52
	20	91	44.5	1.64	0.65
	40	100	54.1	1.22	0.74
	60	100	65.8	1.04	0.81
WE	10	78	28.0	2.23	0.50
	20	89	41.0	1.74	0.62
	40	100	51.8	1.31	0.72
	60	100	61.0	1.12	0.78
DE	10	100	76.4	1.05	0.87
	20	100	78.8	1.02	0.88
	40	100	83.7	0.96	0.91
	60	100	84.1	0.95	0.92
ZE	10	97	74.8	1.04	0.85
	20	100	79.0	1.01	0.88
	40	100	84.2	0.95	0.91
	60	100	86.5	0.92	0.93
FA	10	89	33.0	2.16	0.58
	20	100	52.0	1.53	0.73
	40	100	57.0	1.40	0.76
	60	100	59.0	1.36	0.77
BS	10	100	72.7	1.10	0.85
	20	100	74.6	1.07	0.86
	40	100	77.5	0.03	0.88
	60	100	80.0	1.00	0.89

지만 矽藻土, zeolite, 高爐슬래그, 粘土, fly ash, 白土, 矽砂의 順으로 反應率이 낮았다.

矽砂 등은 初期反應에서 約 20%의 反應生成物이 생긴다. 矽藻土는 초기에 約 70%, 이어서 80% 以上の 높은 反應率을 나타냈다. 矽砂 등은 初期에는 反應이 그다지 일어나지 않고 後期 反應이 급속하게 進行하는 대신에 구조토는 初期 反應이 급속하고 後期에는 그다지 進行하지 않는다.

石灰는 구조토 등과는 初期에 거의 全量이 反應하는데 矽砂 등과는 約 50~70%만 初期에

反應하고 時間이 길어짐에 따라 全量이 反應하였다.

矽藻土, zeolite 등이 他原料에 비하여 反應性이 좋은 것은 構造의 多孔性과 zeolite의 높은 ion 交換性能에 의하여 試料중의 alkali ion이 石灰의 Ca<sup>++</sup>와 交換하여 액중의 pH가 높아지고 특히 zeolite 중의 silica나 alumina의 溶出이 促進되기 때문이라고 생각된다. 近藤<sup>3)</sup>, 吉田<sup>6)</sup> 등은 이 경우 ion 交換性能보다는 構造의 多孔性이 더욱 영향을 끼친다고 하였다.

高爐슬래그는 自體가 可溶性이고 未反應物의

Physical properties and compressive strength of autoclaved products

〈表-3〉

sample	starting c/a ratio	treated temp (°C)	treated time (hrs)	apparent specific gravity	bulk specific gravity	apparent porosity (%)	water absorption (%)	compressive strength(kg/cm <sup>2</sup> )
SS	0.4	140	40	2.30	1.59	30.69	19.24	237
			60	2.29	1.59	33.42	20.99	234
			80	2.43	1.60	31.32	21.39	463
	0.8	140	40	2.47	1.58	35.83	22.64	638
			60	2.42	1.58	34.64	21.89	678
			80	2.27	1.55	31.90	20.59	248
		180	20	2.37	1.53	35.37	22.86	316
			40	2.42	1.53	36.67	23.92	480
			60	2.41	1.55	35.75	23.08	550
	1.2	140	40	2.27	1.48	34.74	23.41	260
			60	2.33	1.48	36.52	21.63	350
			80	2.36	1.48	38.14	25.83	542
180		20	2.34	1.46	37.63	25.82	550	
		40	2.37	1.51	36.34	24.06	568	
		60	2.37	1.51	36.34	24.06	568	
CL	0.4	140	40	2.37	1.58	33.54	20.99	550
			60	2.43	1.62	33.33	20.55	613
			80	2.37	1.64	30.55	18.58	556
	0.8	140	40	2.39	1.58	34.15	21.65	610
			60	2.32	1.64	29.02	17.75	550
			80	2.34	1.58	32.62	20.68	570
		180	20	2.35	1.53	35.01	22.93	580
			40	2.35	1.53	34.91	22.79	560
			60	2.39	1.54	35.45	22.95	620
	1.2	140	40	2.36	1.58	33.06	20.95	530
			60	2.27	1.53	32.66	21.37	560
			80	2.30	1.49	35.25	25.69	670
180		20	2.37	1.47	38.27	26.09	460	
		40	2.38	1.48	37.66	25.38	460	
		60	2.42	1.53	36.48	23.76	407	
WE	0.4	140	40	2.50	1.51	36.35	26.25	179
			60	2.31	1.47	36.49	24.65	204
			80	2.47	1.45	41.26	28.46	290
	0.8	140	40	2.52	1.51	40.11	26.48	393
			60	2.45	1.45	40.75	26.03	380
			80	2.23	1.43	38.55	25.95	240
		180	20	2.32	1.40	39.78	28.46	260
			40	2.31	1.35	41.41	30.58	254
			60	2.39	1.38	42.26	30.54	434
	1.2	140	40	2.37	1.38	41.74	30.17	401
			60	2.20	1.28	42.01	32.95	324
			80	2.14	1.31	38.97	29.80	221
180		20	2.38	1.27	44.47	34.91	175	
		40	2.29	1.23	42.44	34.39	165	
		60	2.35	1.19	49.15	41.18	143	
DE	0.4	140	40	2.15	0.98	54.49	55.58	178
			60	1.92	0.95	50.73	53.66	187
			80	2.02	0.95	52.87	55.46	283
	0.8	140	40	2.22	0.91	59.04	64.90	207
			60	2.23	0.94	57.79	61.23	178
			80	2.24	1.07	52.32	49.08	164
		180	20	2.04	1.05	48.46	46.05	230
			40	2.10	1.05	50.23	48.06	390
			60	2.25	1.03	54.46	53.09	470
	1.2	140	40	2.17	1.05	57.52	49.60	305
			60	2.21	1.09	50.51	46.19	150
			80	2.01	1.05	47.91	45.75	270
180		20	2.07	1.12	45.94	41.04	368	
		40	2.16	1.06	50.96	48.04	274	
		60	2.37	1.04	56.13	54.01	226	
ZE	0.4	180	40	2.41	1.03	52.27	44.52	192
			60	2.37	1.16	50.87	43.71	340
			80	2.45	1.19	51.15	42.93	182
	0.8	180	40	2.40	1.18	50.69	42.83	250
			60	2.30	1.17	48.97	41.76	190
			80	2.29	1.18	48.24	40.76	100
FA	0.4	140	40					186
			60					189
			80					265
	0.8	140	40	2.19	1.32	39.95	30.28	176
			60	2.23	1.29	41.92	32.36	181
			80	2.34	1.33	43.37	32.68	339
		180	20	2.31	1.37	40.72	29.70	463
			40	2.29	1.31	42.54	32.32	486
			60	2.18	1.34	38.50	28.71	181
	1.2	140	40	2.28	1.33	41.69	31.28	185
			60	2.19	1.35	38.41	28.46	352
			80	2.43	1.33	45.48	34.24	453
180		20	2.39	1.32	44.64	33.78	497	
		40	2.64	1.65	37.08	22.30	147	
		60	2.67	1.67	37.53	22.53	190	
BS	0.4	140	40	1.96	1.70	13.33	7.84	840
			60	1.99	1.82	8.21	4.49	760
			80	2.01	1.87	7.02	3.76	590
	0.8	140	40	2.67	1.69	36.86	21.83	113
			60	2.69	1.64	39.08	23.89	127
			80	1.88	1.73	8.11	4.70	634
		180	20	1.99	1.87	6.33	3.39	651
			40	1.92	1.79	6.79	3.99	807
			60	2.45	1.78	27.16	15.22	185
	1.2	140	40	2.43	1.80	25.90	14.41	226
			60	2.42	1.82	24.56	13.48	425
			80	2.42	1.89	21.71	11.48	492
180		20	2.35	1.86	20.60	11.05	425	

定量이 곤란하여 다른 原料에 비하여 명확한 결과를 얻을 수 없었으나 反應率이 0.85~0.90 이었다.

## 2) 物性 및 壓縮強度

水熱反應 生成物의 겉보기比重, 부피比重, 겉보기氣孔率 및 吸水率 등의 物性和 壓縮強度를 측정 한 결과를 <表-3>에 나타냈다.

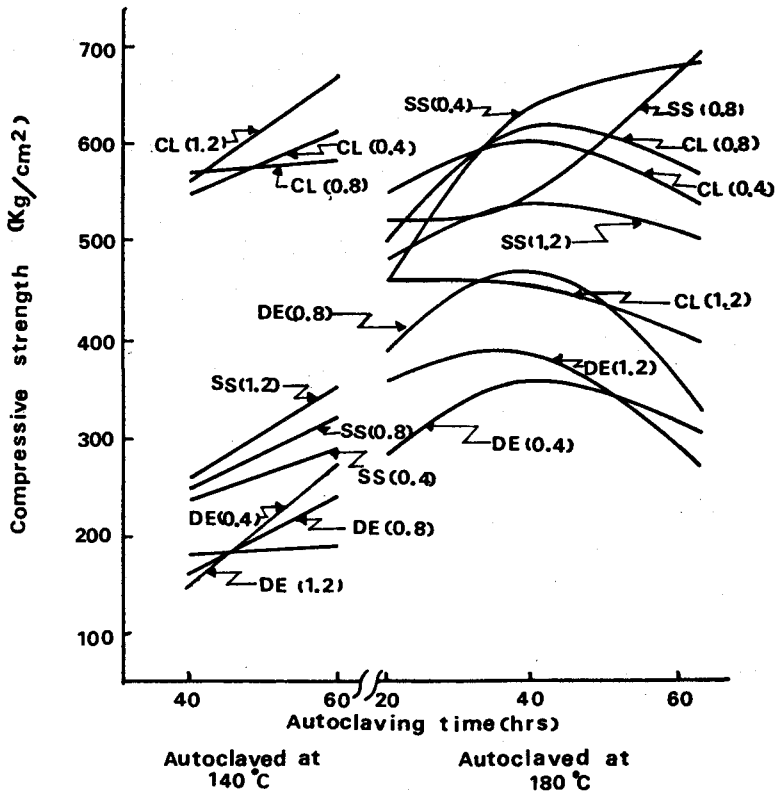
이 결과에 따르면 硅砂, 粘土 및 白土는 比重과 氣孔率이 C/S에 反比例하며 反應時間에 따라 증가하지만 180°C, 40시간 反應했을 때 가장 높은 값을 나타냈고 그 후 감소하였다. 硅藻土의 겉보기比重은 反應온도 및 시간에 따라 약간씩 증가하였고 氣孔率이 反應時間과 C/S가 增加함에 따라 증가하였다. zeolite는 比重과 氣孔率이 모두 180°C, 40시간 反應하였을 때 가장 높은 값을 나타낸 후에 감소하였다.

fly ash의 겉보기氣孔率은 反應時間에 따라 증가하는데 겉보기比重은 180°C, 40시간 反應하였을 때 가장 높은 값을 나타낸 후에 감소하였다. 高爐슬래그는 특이한 樣相을 띠어 比重과 氣孔率이 모두 他原料에 비하여 낮은 값을 나타내며 反應時間이 길어짐에 따라 감소하는데 C/S = 0.8 組成에서 가장 낮은 값을 나타냈다. 高爐슬래그의 이같은 낮은 氣孔率은 走査型 전자현미경 관찰 결과, 多量의 非結晶物質이 内部의 기공을 메우고 있었다.

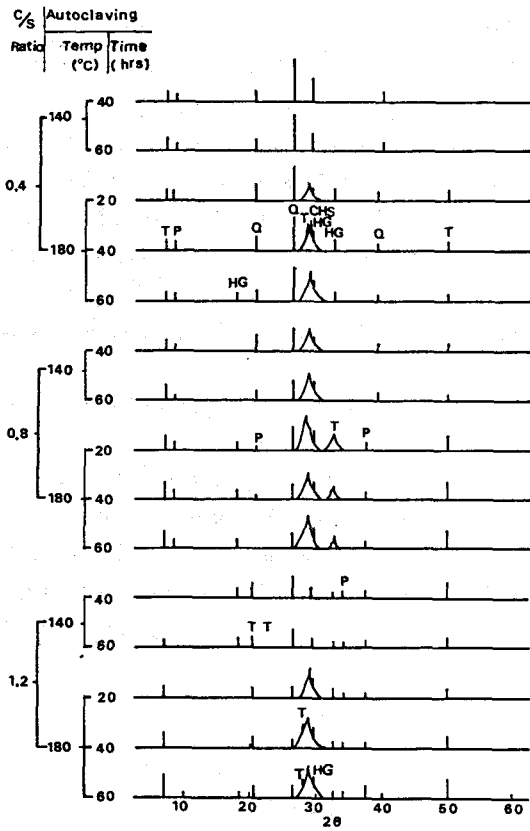
<表-3>의 C/S = 0.8인 反應生成物의 壓縮強度를 <그림-2>에 나타냈다.

各 原料마다 가장 높은 壓縮強度는 C/S = 0.8, 180°C, 20~40시간의 反應에서 얻어졌다.

<表-3>의 결과에 따르면 比重, 氣孔率 및 壓縮強度가 반드시 原料의 反應性이나 규산석회수화물 的 生成率, 生成量 그리고 結晶度 등과 일치하지는 않았다.

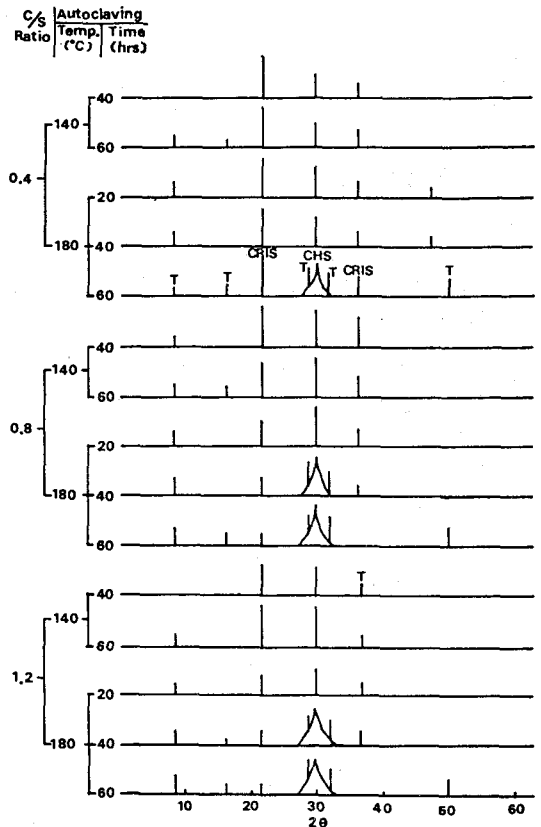


<그림-2> Compressive strength vs. autoclaving temperature and time. (C/S ratio=0.8)



〈그림-3〉 X-ray diffraction patterns of auto-claved product of lime with white earth.

T:  $11\text{\AA}$  tobermorite Q: quartz  
 CSH: calcium silicate hydrate  
 HG: hydrogarnet P: pyrophyllite



〈그림-4〉 X-ray diffraction patterns of autoclaved product of lime with diatomaceous earth.

T:  $11\text{\AA}$  tobermorite Cris: cristobalitr  
 CSH: calcium silicate hydrate

反應性이 뛰어난 zeolite 나 규조토의 경우 낮은 強度를 나타낸 반면에 규사, 점토의 경우 매우 우수한 強度를 나타냈다. 壓縮強度는 原料의 粒度와 粒度分布, 氣孔의 分布 그리고 生成水和物의 組成 및 微細構造 등 諸要因들에 의하여 복잡하게 영향을 받을 것이므로 一義적으로 해석하기는 어려웠다. 그러나 反應時間이 길어지면 강도가 낮아지는 것은 吉田<sup>6)</sup> 등이 지적한대로 反應生成體內的 파괴가 C-S-H層內 파괴에서 結晶相間的 界面으로의 移行 때문이라고 생각된다.

反應한 石灰의 量과 強度는 무관한 것으로 보

인다. 反應石灰量은 온도 및 시간증가에 대하여 거의 직선적으로 증가하지만 強度는 初期에 증가하고 그후는 별로 증가하지 않고 오히려 낮아지는데 이는 近藤<sup>9)</sup> 등의 보고와도 일치한다.

### 3) X線廻折試驗

X線廻折試驗 결과는 그 pattern이 대체로 유사하였으므로 反應率이 낮은 것중에서 白土와 反應率이 높은 것중에서 규조토의 결과를 〈그림-3, 4〉에 나타냈다.

水熱反應 生成物은 結晶의 微細性, 巨大格子性과 더구나 낮은 對稱性 등이 原因이 되어서

特徵的 pattern 을 明確히 구별하기가 어려웠다. 그러나 극히 定性的으로 d 값이 11.3, 3.09, 2.98 및 1.84 Å의 peak 로 대표되는 규산석회 수화물의 生成이 確認되었다. X線회절시험 결과를 종합하면 硅酸石灰 反應物은 初期에는 규산석회 질 gel 을 거쳐서 C-S-H (II, I), 11 Å tobermorite 潛晶을 거쳐 11 Å tobermorite 結晶이 生成되었다.

硅砂는 初期에는 별로 反應하지 않으나 反應 10 시간내에 CSH(II)를 生成하고 未反應의 石英과 反應하여 20 시간이 되면 CSH(I)과 11 Å tobermorite 가 生成된다.

反應率이 높은 原料들은 10 시간 이내에 11 Å tobermorite 결정이 成長하기 시작하고 20 시간이면 CSH(I)과 11 Å tobermorite 가 生成되었다.

粘土, 白土 및 fly ash 등 Alumina 가 많은 것은 CSH(I) 結晶度가 낮은 것으로 보여지고 未反應 silica 또는 pyrophyllite 등의 peak 가 남아 있었으며 反應時間이 20 시간 이상이 되면 hydrogarnet 의 生成이 인정되었다.

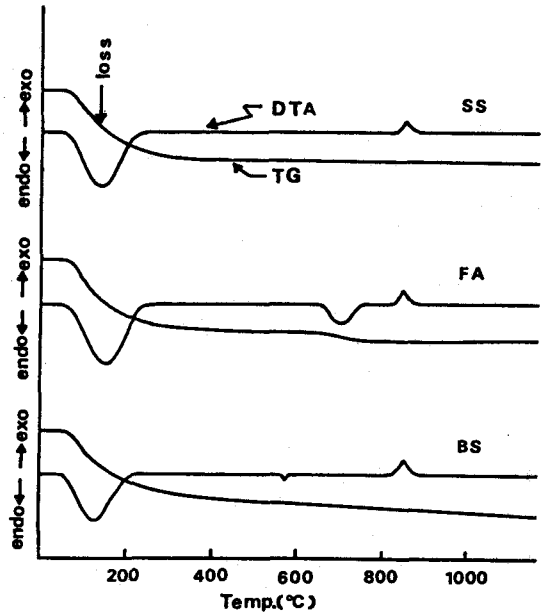
슬래그는 <表-2>의 높은 反應率에 비하여 그만큼의 11 Å tobermorite 가 生成되지는 않았는데 이는 슬래그중 mullite 등의 組成礦物의 化學組成이 C/S ≃ 1.0 인 때문<sup>7)</sup>에 硅酸과 石灰의 水熱反應이 방해를 받은 것으로 생각된다.

일반적으로 初期水和生成物의 C/S > 1.0~1.5 일 때보다는 反應이 進行되어 tobermorite의 理論값에 가까운 C/S ≃ 0.8 일 때 結晶度가 높은 것으로 보이는 生成물이 얻어졌다.

#### 4) 熱分析

水熱反應 生成物의 熱分析 결과는 硅砂, 粘土, 白土 및 구조토의 pattern 이 類似하여 이들의 대표로 硅砂와 fly ash 그리고 高爐슬래그의 C/S = 0.8, 180°C, 40 시간 水熱處理한 것의 결과를 <그림-5>에 나타냈다.

熱分析의 결과에 따르면 1,000°C까지의 熱重量減損은 硅砂, 粘土, 구조토 및 zeolite와의 反應物은 14~20%, fly ash와의 反應物은 17~24% 그리고 高爐슬래그와의 反應物은 8~

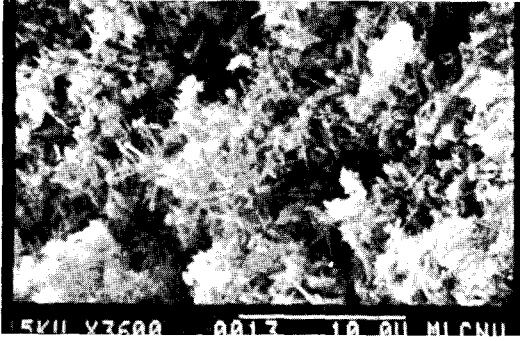


<그림-5> TG-DTA thermograms of autoclaved products of lime with silica sand, fly ash, and blast furnace slag. (C/S ratio=0.8, autoclaved at 180°C, for 40hrs.)

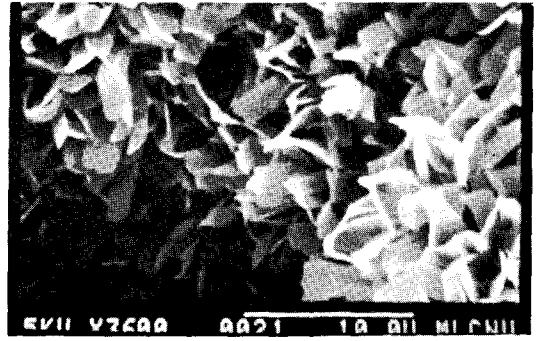
12%이었다.

110~120°C부터 熱重量減損이 일어나서 明瞭한 折點없이 1,000°C까지 계속되는데 이는 보통의 結晶에서 볼 수 있는 것과 같은 명확한 것이 아니고 粘土礦物에서 흔히 볼 수 있는 層間水狀의 것으로서 상당히 높은 온도까지 견딜 수 있는 비교적 단단한 결합을 가진 것으로 생각된다.

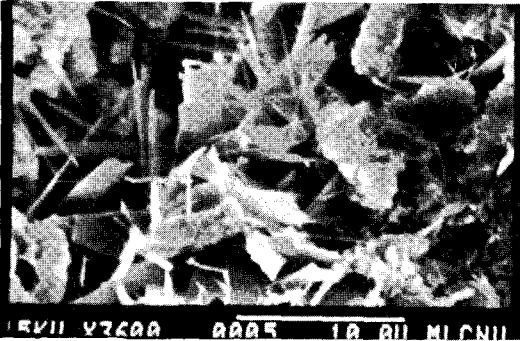
示差熱分析의 결과는 모든 反應生成物이 200°C以下에서의 脫水에 의한 吸熱 peak와 830~880°C에서 tobermorite가 β-wollastonite 로의 轉移에 의한 發熱 peak를 나타냈다. fly ash의 경우 700°C 부근에 吸熱 peak가 있는데 이는 原料中 殘存 炭素分の 燃燒 및 反應中에 部分的으로 炭酸化된 것의 脫炭酸에 의한 것이라고 생각된다. 高爐슬래그의 경우는 570~575°C의 吸熱 peak가 있는데 이것은 Coldrey<sup>8)</sup>에 의하면 hillebrandite 등이 β-wollastonite로의 轉移에 의한 脫水라고 하지만 X線廻折시험에서 hillebrandite의 生成은 確認되지 않았으므로 이



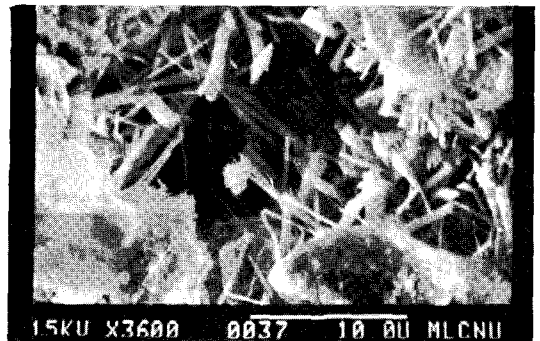
A: 180°C, 10 hrs, fiber



B: 180°C, 20 hrs, plate



C: 180°C, 20 hrs, leaf



D: 180°C, 60 hrs, needle

〈그림-6〉 Scanning electron micrographs of autoclaved at 180°C for 10, 20 and 60 hours

吸熱 peak 는 原料인 슬래그로부터 反應中에 遊離한 silica 의  $\alpha$ - $\beta$  石英轉移에 의한 것으로 생각된다.

示差熱分析의 전반적 경향은 初期의 水熱反應 生成物의 peak 面積이 넓고 時間이 길어짐에 따라 좁아졌다. 이는 X線廻折시험 결과와 합치하였다.

硅酸石灰水和物의 初期生成物은 C/S 가 높고 DTA 에 있어서 880°C 부근에서 發熱 peak 를 나타내는데 結晶이 발달함에 따라 C/S는 감소하고 發熱 peak는 低温쪽으로 移行하였다. Kalousek<sup>9)</sup> 등은 反應初期에 生成한 tobermorite는 850~900°C 範圍에서 發熱反應이 있고 純粹한 tobermorite 결정은 810°C 부근에서 發熱한다고 보고하고 있고 한편 Coldrey<sup>10)</sup> 등은 反應時間이 길어짐에 따라 發熱 peak 온도가 약 900°C에서 820°C로 낮아지고 C/S도 낮아지며 結晶도가 높아진다고 하였는데 本實驗에 있어서도 反應時

間이 증가됨에 따라서 發熱 peak가 880°C에서 830°C로 옮겨졌다.

Alumina의 함량이 많은 粘土, 白土, fly ash 등에 있어서는 反應性이 낮아 C/S가 높은 生成物을 형성하고 850~880°C에서 發熱 peak를 나타냈다.

### 5) 走査型 電子顯微鏡 觀察

주사형 전자현미경을 관찰하여 그중 대표적인 것을 〈그림-6〉에 나타냈다.

水熱反應 初期에는 纖維狀 結晶이 나타났고, 20시간 反應生成物에 纖維狀 結晶과 함께 葉狀 및 板狀 結晶이 生成하였으며 60시간 反應한 試片에서는 針狀結晶이 葉狀 및 板狀 結晶과 더불어 生成됨이 確認되었다.

섬유상의 결정은 Taylor<sup>4)</sup>, 光田<sup>5)</sup> 등이 보고한 바와 같이 CSH(II)로 보아지며 葉狀 및 板



狀 結晶은 Kalousek<sup>9)</sup>, 鈴木<sup>10)</sup> 등의 보고와 같이 CSH(I) 및 11 Å tobermorite로 보아진다. 그리고 葉狀 및 板狀 결정과 더불어 나타난 針狀結晶은 tobermorite가 分解되어 生成된 xonotlite 결정으로 보여지는데 鈴木<sup>10)</sup> 등의 보고와도 일치한다. 그런데 X線廻折시험의 결과로부터 xonotlite의 생성을 확인할 수 없었던 것은 그 生成量이 많지 않았던 것으로 판단된다.

#### 4. 結 言

石灰와 硅砂, 粘土, 白土, 硅藻土 및 zeolite 등 天然硅酸原料와 fly ash, 高爐슬래그 등 人工副産原料와의 水熱反應을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

① 石灰와 硅酸質原料와의 C/S = 0.8, 반응온도 180°C 일 때 硅藻土, zeolite, 高爐슬래그 등의 反應率은 10시간 以內에 0.85~0.93 이며 硅砂, 粘土, 白土, fly ash 등은 20시간까지 0.54~0.74 이고 40시간 후에는 0.71~0.76 이었다.

② 比重, 氣孔率, 吸水率 및 壓縮強度 등은 原料의 反應性이나 硅酸石灰水和物의 生成率, 生成量 그리고 結晶度와 일치하지는 않았다.

③ 壓縮強度는 C/S = 0.8, 180°C 일 때의 最高값이 高爐슬래그가 807 kg/cm<sup>2</sup>, 粘土 620 kg/cm<sup>2</sup>, 硅砂 678 kg/cm<sup>2</sup> 등으로 우수하고 zeolite 以外의 他反應生成物의 壓縮強度도 모두 實用可能한 범위라고 생각된다.

④ 硅酸石灰 水和物의 水熱反應生成物은 均산 석회질 gel, CSH(II, I) 및 tobermorite 潛晶을 거쳐서 tobermorite 結晶으로 된다.

⑤ 熱重量은 110~120°C 부터 減損이 일어나서 折點없이 1,000°C 까지 계속되고 모든 試片이 830~880°C 에서 tobermorite가 β-wollastonite로 轉移하는 發熱 peak가 나타났다.

⑥ 走査型 電子顯微鏡의 觀察에 의하면 水熱反應이 진행함에 따라 CSH(II)인 纖維狀結晶을 거쳐서 CSH(I)과 tobermorite인 葉狀結晶 및 板狀結晶이 生成하였다. 그리고 反應時間이 더욱 길어짐에 따라 xonotlite인 針狀結晶이 葉狀 및 板狀 結晶과 더불어 生成하였다.

#### 〈謝 辭〉

本研究는 1987년도 全南大學校 研究助成費로 이루어졌습니다. 이에 深甚한 謝意를 表하는 바입니다.

#### 〈參 考 文 獻〉

- 1) 鄭昌柱, 張復基, 李宗浩: "水熱反應에 의한 無機 構造材料의 合成에 관하여(I) = 硅酸石灰系 水和物의 組織과 物性에 미치는 水熱反應時間의 영향" 全南大工技研誌, 第29輯, (1987, 12), pp. 33~48.
- 2) Kondo, R.: "Kinetic Study on Hydrothermal Reaction between lime and silica" 1st. Int. Symp. on autoclaved calcium Silicate Building Products, 1965, London. Special publication of the Soc. of Chem. Ind. (1967), pp 92 ~ 97.
- 3) 近藤連一, 大澤榮也, 松丸 裕, 北村 勝, 加東高明: "石灰けい酸系水熱反應", セメント 技術年報 21 (1967), pp. 92~100.
- 4) Taylor, H. F. W.: "The Chemistry of Cements," 2nd ed. pp. 168 ~ 232, Academic Press, London & New York (1964).
- 5) 光田 武: "水熱反應とケイ酸カルシウム工業", セテミックス, 15(3), (1980), pp. 184~196.
- 6) 吉田 章, 松田應作: "蒸氣養生によるゼオライト-石灰系硬化體の製造", 日窯協誌 85(5), (1977) pp. 210~218.
- 7) 崔相紘: "Slag의 물성과 그 활용", 요학지, 15(2), (1978), pp 98~105.
- 8) Coldrey J. M. & Purton M. J., : "Application of Thermal Analysis in Investigations on Calcium Silicate Bricks" J. appl. Chem. 18 (12), (1968) pp 353 ~ 360.
- 9) Kalousek, G. L., Carmarda, F. K., Kopanda, J. E., & Jugoic Z. T., : mater. Res. Std. 6 (4), (1966) pp 169 ~ 179.
- 10) 鈴木一孝, 淺川邦治, 土田幸宏, 伊藤祐敏, 福尾 券一: "成因의異なる石英-石灰との水熱反應性", 日窯協 85(9), (1977), pp. 440~447. ♣