

토베르모라이트와 矽酸칼슘 材料

李 承 燦(譯)

〈韓國洋灰工業協會技術課代理〉

1. 序 論

석회와 실리카 또는 포틀랜드 시멘트를 주원료로 하여 오토클레이브(Autoclave)를 이용, 170 ~ 250°C의 포화수증기압에서 처리하여 얻은 재료를 오토클레이브처리 규산칼슘재료(Autoclaved Calcium Silicate Product)라 하여(일본에서는 규칼(ケイカル)재료라 불리우고 있다) 그 대부분은 건축재료로서 斷熱·保溫材로 사용된다. 흔히 세라믹系 재료는 1,000°C 이상의 고온에서 燒結 또는 熔融 등의 처리를 받지만 규산칼슘재료는 水熱化學反應으로 생성된 水和物 그 자체를 재료로서 또는 재료의 結合劑·硬化劑로서 사용된다. 水熱反應을 이용한 공업재료의 대표적인 것은 單結晶으로는 水晶이며, 多結晶體로는 규산칼슘수화물이다.

여기서는 규산칼슘재료의 주요 수화물인 토베르모라이트(Tobermorite)에 대하여 結晶化學·材料化學的인 면에서 概說해 보고자 한다.

2. 규산칼슘수화물

시멘트의 수화물은 非晶質의 규산칼슘수화물(C-S-H)인데 반해 오토클레이브처리 재료의 수화물은 結晶性 물질이다. 이것은 재료물성의 기본적인 차이에 의한 것으로서 예를 들면 오토클레이브처리 경량콘크리트(ALC)는 결합제가

결정성 물질(토베르모라이트)이기 때문에 耐熱性에 있어서 C-S-H로 된 콘크리트 보다 數値安定性이 양호하다. 그러나 결정이 성장될 때 생기는 細孔徑이 콘크리트 보다 크기 때문에 재료의 耐凍結性이 약해지는 등 수화물로 인한 재료의 특성이 민감하다.

1) 규산이온의 縮合形式

규산칼슘수화물에는 현재 25종의 결정성 물질이 있는 것으로 알려져 있다. 그중 21종은 천연으로 산출되며 그 대부분의 물질은 合成이 가능하다. 최근의 데이터를 정리하여 물질명과 示性式을 <表-1>에 열거하였다.

약 3%의 周期를 가진 單鎖構造(dreier ketten SiO_3)는 칼슘규산염의 특징이며 그것을 단위로 한 二重鎖(Si_6O_{17} , Si_6O_{16})와 시이트(Sheet Si_4O_{15})가 형성된다. 이러한 사슬구조는 칼슘配位多面體에 대해 규산이온이 상대적으로 크기 때문이며 이외에도 單量體(SiO_4), 2量體(Si_2O_7), 3量體(Si_3O_{10}) 그밖에 4개의 SiO_4 4面體를 周期로 하는 시이트 및 그 2重시이트(Si_8O_{29}) 또는 縮合形式이 다른 두 종류의 규산이온($\text{SiO}_4 \cdot \text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{SiO}_4 \cdot \text{Si}_3\text{O}_{10}$, $\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot \text{Si}_6\text{O}_{16}$)으로서의 複合構造를 가진 물질도 존재한다.

이러한 다양한 구조는 스스로 화학조성이 변하기도 하는데 Ca/Si 比가 3.0~0.44의 넓은 범위에서 유사한 조성의 화합물도 많이 있다. 結晶水(層間水), OH基 외에 Si-OH의 시라늘

硅酸칼슘 水和物

<表-1>

物 質 名 (실리케이트 陰이온構造)	化 學 組 成
Wollastonite Group (7.3 Å 周期)	
Nekoite (사이트)	$Ca_3(Si_6O_{15}) \cdot 7 H_2O$
Okenite (사이트 + 二重鎖)	$Ca_{10}(Si_6O_{16})(Si_6O_{15})_2 \cdot 18 H_2O$
Xonotlite (二重鎖)	$Ca_6(Si_6O_{17})(OH)_2$
Foshagite (單鎖)	$Ca_4(Si_3O_9)(OH)_2$
Jennite (單鎖)	$Ca_9(Si_6O_{18}H_2)(OH)_8 \cdot 6 H_2O$
Metajennite (單鎖)	$Ca_9(Si_6O_{18}H_2)(OH)_8 \cdot 2 H_2O$
Hillebrandite (單鎖)	$Ca_2(SiO_3)(OH)_2$
14 Å Tobermorite (單鎖)	$Ca_5(Si_6O_{18}H_2) \cdot 8 H_2O$
11 Å Tobermorite (單鎖)	$Ca_5(Si_6O_{18}H_2) \cdot 4 H_2O$
10 Å Tobermorite (大江石) (單鎖)	$Ca_{10}B_2Si_8O_{29} \cdot nH_2O (n = 9.5 - 12.5)$
9.3 Å Tobermorite (Riversideite) (單鎖)	$Ca_5(Si_6O_{18}H_2)$
C-S-H (I) (單鎖?)	複合物: $5 CaO \cdot 3 - 6 SiO_2 \cdot nH_2O$
C-S-H (II) (?)	複合物: $9 CaO \cdot 4 - 6 SiO_2 \cdot nH_2O$
Gyrolite Group	
Gyrolite (사이트)	$Ca_8(Si_6O_{15})(OH)_4 \cdot 7 H_2O$
Truscottite (사이트)	$Ca_7(Si_4O_{10})(Si_6O_{19})(OH)_4 \cdot H_2O$
Z-phase (사이트)	$Ca_2(Si_4O_{10}) \cdot 4 H_2O$
r-Dicalcium Silicate Group	
Calcio-chondrodite (單量體)	$Ca_5(SiO_4)_2(OH)_2$
Kilchoanite (單量體 + 3 量體)	$Ca_6(SiO_4)(Si_3O_{10})$
Afwillite (單量體)	$Ca_3(SiO_4H)_2 \cdot 2 H_2O$
Other Phases	
Suolunite (2 量體)	$Ca_2(Si_2O_7H_2) \cdot H_2O$
Dellaite (2 量體)	$Ca_6(Si_2O_7)(SiO_4)(OH)_2$
Tricalcium silicate hydrate (2 量體)	$Ca_6(Si_2O_7)(OH)_6$
Rosenhanite (3 量體)	$Ca_3(Si_3O_{10}H_2)$
α-Dicalcium silicate hydrate (單量體)	$Ca_2(SiO_4H)(OH)$
Killalaite (2 量體)	$Ca_2(H_{1-2x}Si_2O_7)(Ca_{1+2x}OH)$
3.15 Å-phase (?)	$Ca_5Si_6O_{17} \cdot H_2O ?$
K-phase (?)	$7 CaO \cdot 16 SiO_2 \cdot H_2O$
C-S-H (시멘트 水和物) (3n-1 量體) (2 量體)	Jennite 와 14 Å Tobermorite 의 混合物? $Ca_x H_{6-2x} Si_2O_7 \cdot zCa(OH)_2 \cdot nH_2O ?$

(Silanol)을 가진 것도 커다란 특징의 하나이며 이들은 재료의 表面化學處理가 용이하다.

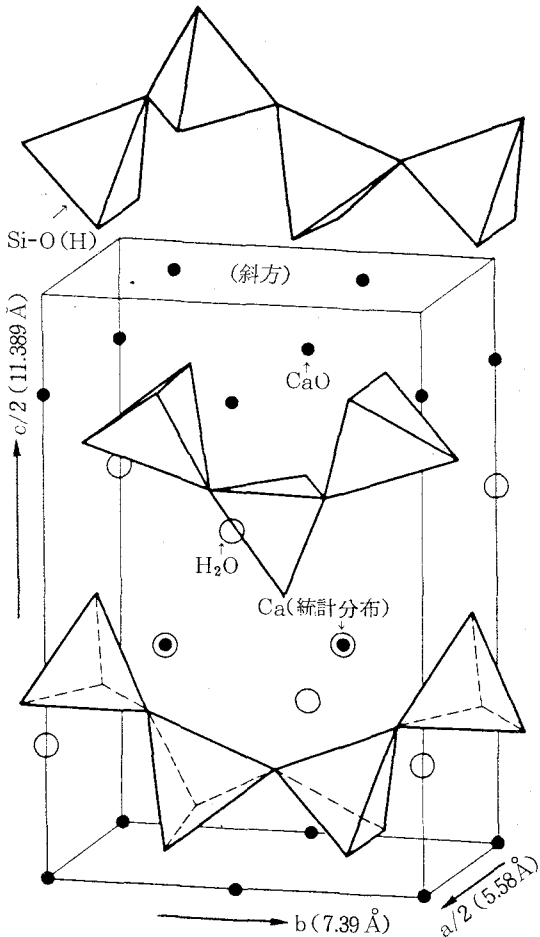
2) 시멘트의 水和生成物 C-S-H

TMS, NMR 법에 의한 C₃S와 β-C₂S의 수화에 관한 연구 결과 C-S-H의 초기 생성물은 2量體로 되어 있으며 Glasser¹⁾는 그 示性式을 $Ca_x H_{6-2x} Si_2O_7 \cdot zCa(OH)_2 \cdot nH_2O$ 로 표시하

였다. 한편 C-S-H의 장기생성물은 SiO_4 4면체가 2, 5, 8과 같은 $3n-1$ 개의 單鎖型 縮合形式을 가지고 있는 것으로 되어 있으나 低分子쪽에 대해서만 확실하다. 이의 구조에 대하여 Taylor²⁾는 14 Å 토베르모라이트 [$\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$]와 제나이트 [$\text{Ca}_9(\text{Si}_6\text{O}_8\text{H}_{12})(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]의 불규칙한 혼합층 모델을 제시하였다. 즉 양 물질 모두 규산이온은 單鎖型이며 CaO의 配位多面體에 접하지 않은 쪽의 SiO_4 4면체가 부분적으로 끊겨서 $3n-1$ 개의 單鎖構造가 형성되어 C-S-H의 조성변화(Ca/Si = 1.6~2.0?)가 생기는 것으로 보고되어 있다.

3) 이온교환반응

합성한 규산칼슘수화물은 점토광물과 같은 陽



〈그림-1〉 11 Å 토베르모라이트의 구조

이온交換性을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. Kamarneni⁴⁾, 三宅⁵⁾은 Si의 일부를 Al과 Na로 치환한 합성 11 Å 토베르모라이트가 양이온 교환반응을 나타내며 수용액 중의 세슘(Ce) 이온에 대해서는 강한 選擇性이 있다는 것을 발견하고 放射性 폐기물(Ce)의 회수 및 固定化에 관한 연구를 추진하고 있다. 한편 시이트 구조의 지로라이트 그룹에서도 構造化學的인 면보다 Si나 Al, 알칼리의 치환에 의한 양이온의 교환 기능이 부여된 합성이 기대된다.

3. 토베르모라이트 (Tobermorite)

1) 種類

토베르모라이트는 SiO_4 4면체의 單鎖가 CaO의 시이트를 샌드위치 모양으로 만든 일종의 層狀構造를 가진다. 기본층의 두께(底面間격)를 基別로 보면 14 Å, 11 Å, 10 Å(일명 大江石), 9 Å 토베르모라이트로 분류된다. 천연산의 대부분은 11 Å型이며 그밖의 것은 아주 희귀하다. 水熱反應에서도 11 Å型的 것이 생성된다. 그러므로 오토클레이브처리 규산칼슘재료에서 토베르모라이트로 불리우고 있는 것은 11 Å의 것이다.

2) 構造

合成할 경우에는 화학조성을 임의로 조절할 수 있으나 結晶이 電顯(전자현미경) order 이상으로 성장하지는 않으므로 單結晶에 의한 構造解析은 불가능하다. 따라서 電子線回折에 의존한 제약된 구조의 정보만 있을 뿐이다.

천연결정에 대해서는 Megaw⁹⁾와 Hamid¹⁰⁾가 해석한 결과를 〈그림-1〉과 〈表-2〉에 나타내었다. 〈그림-1〉에서 Si-O 單鎖와 Ca-O의 多面體 사이에 있는 Ca(·)는 統計分布를 가진다. 이 Ca를 기준으로한 化學式은

$\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ca/Si=0.67, H₂O=10.97%
이며 반쪽의 Ca를 포함할 때는

$\text{Ca}_4(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ca/Si = 0.83, H₂O=7.7%
또한 전부를 합하면

$\text{Ca}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ca/Si = 1.00, H₂O=4.91%

토베르모라이트의 결정데이터

<表-2>

	Megaw, Kelsey (1951) ⁹⁾	Hamid (1981) ¹⁰⁾
化學式	Ca ₅ (Si ₆ O ₁₈ H ₂)·4H ₂ O	Ca ₄₍₆₎ (Si ₆ O ₁₈ H ₃)·2H ₂ O
a	11.3 Å	6.69 Å
b	7.3 Å	7.39 Å
c	22.6 ~ 9 Å	22.779 Å, (γ = 123.49°)
z	4	2
Dexp	2.44	2.43 (D _x = 2.39)
伸張 方向	//b	//b

로 나타나게 된다. 토베르모라이트의 單鎖는 그 伸張方向으로 b/2 씩 併進하면서 縮合物이 생기게 된다.

이상과 같은 Hamid의 구조는 實在하는 천연 결정의 화학조성과 일치하지 않는다는 難點이 있다. 構造의 精密化는 향후 중요한 연구과제이다.

3) 熱的 舉動

토베르모라이트는 熱的 舉動으로 變化될 수 있다. 底面間隔이 脫水로 인해 연속적으로 300 °C에서 9.3 Å으로, 700 °C에서 9.7 ~ 10.0 Å으로 變하는 것은 正常(mormal)型으로, 이와 같은 變化가 없이 硅灰石으로 分해된 것은 異常(anormalous)型으로, 그밖에 두가지 型의 格子가 불규칙한 혼합 등을 나타내는 것은 混合(mixed)型으로 分類되어 있다. 천연산 14 Å型은 모두 약 90 °C에서 正常型의 11 Å型으로 變化한다.

4) 正常型 - 異常型의 組成과 特性

천연 토베르모라이트에 대한 연구는 거듭 추진되고 있으나 실제로 대개는 異常型과 混合型이 산출되며 아직까지는 正常型과의 化學組成, 單位格子내용, 형태 등에 차이가 있는 것으로 나타나고 있다(<表-3>). 異常型과 混合型에는 항상 Al에 의한 Si의 치환에 수반되는 알칼리를 함유한다.

합성 토베르모라이트에서의 반응은 正常型→

천연산 토베르모라이트의 熱的 舉動과 特性

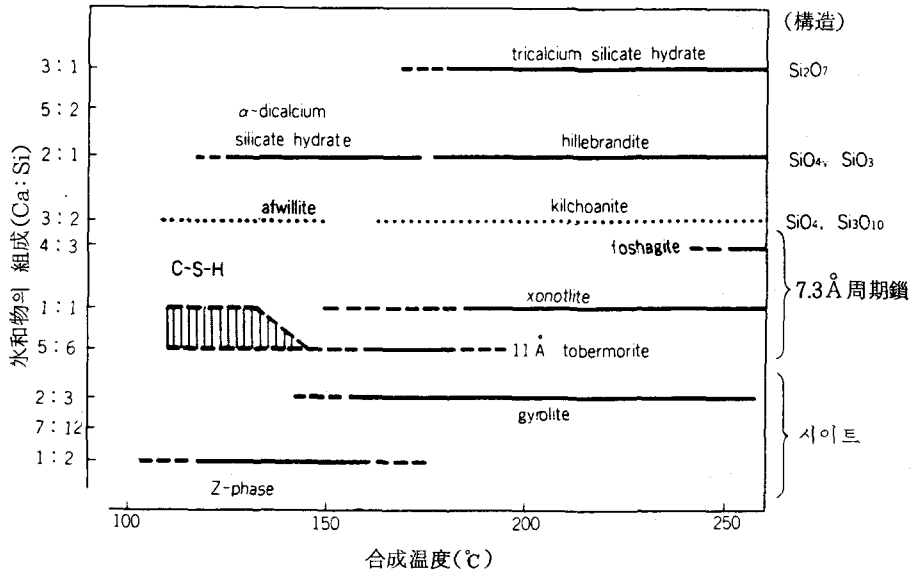
<表-3>

性 質	正常型	混合· 異常型
300°C 가열시 格子의 수축	있 음	없 음
Al ₂ O ₃ 含有量	거의 없음	3 ~ 4 %
알칼리 含有量	거의 없음	0.5 ~ 1%
擬格子中の (Si + Al)	5.4 ~ 5.5	5.6 ~ 6.0
擬格子中の Ca + Na + K + Sr + Mg (Ca + Na + K + Sr + Mg) / (Si + Al)	4.7 ~ 5.0 > 0.83	4.3 ~ 4.5 < 0.83
結晶의 크기	> 50 μm	< 5 μm
形 態	板 狀	b 方向으로 伸張
配 位	(001)	(001)과 (100)

混合型→異常型+ Xonotlite → Xonotlite 로 진행된다. 즉 Ca에 많은 초기생성물은 正常型으로 나타나고 있으나 여기에 알칼리를 첨가하면 異常型을 나타내어 천연 토베르모라이트의 결과와 일치한다.

4. 水熱合成

250 °C 이하에서 합성이 가능한 규산칼슘수화물의 생성온도영역을 <그림-2>에 나타냈다. <그림-2>에서 설명하는 바와 같이 Ca/Si=3.0에서 0.5까지 넓은 조성영역을 가지기 때문에 서로 유사한 조성과 구조를 가진 화합물이 존재하며 더우기 생성온도 영역도 매우 넓게 퍼져 있다. 그러므로 溶解析出型의 水熱反應에서는 출발물질로서 용해속도를 서로 다르게 조합한, 예를 들면 석회-실리카系¹³⁾, 시멘트-실리카系 등을 사용하면 출발물질의 혼합조성(합성목표의 조성)과 다른 中間物質은 생성되지 않는다. 結晶의 생성과정에 어떠한 같은 중간물질을 경유하게 하기 위해서는 출발물질의 종류(結晶, 非結晶)와 粒度, 純度, 혼합상태, 물과 원료의 比, 합성온도, 昇溫速度, 攪拌狀態 등 복잡한 과정을 거치게 된다. 일단 安定相이 중간물질로서 생성될 경우 평형한 相이 조합하게 되므로 工業적인 처리시간을 훨씬 넘어서는 오다와 일치하지 않



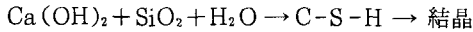
〈그림-2〉 규산칼슘수화물의 생성온도

는 시간을 요하게 된다. 출발물질의 중요성이 특히 강조된 것이며 공업적으로는 실리카 원료의 선택이 중요하다.

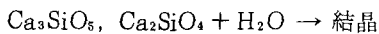
300°C 이하에서 수열합성을 할 때는 실험적으로 스텐레스製の 電子攪拌型 오토클레이브가 적당하다. 이때 출발물질로 20~30배의 물을 사용하여 서스펜션하에서 처리하면 自形結晶이 단시간내에 순수하게 합성된다. 출발물질로는 보통 석회와 실리카를, 다음에는 C_3S , $\beta-C_2S$, $\gamma-C_2S$ 와 같은 칼슘규산염을 합성하여 사용한다.

1) 水熱反應과 機構

석회와 실리카계의 반응은 다음과 같이 진행된다.



즉 非晶質 물질(C-S-H)이 생성된 다음 미반응 실리카 또는 석회와 반응하여 結晶化한다. 이에 반해 C_3S , C_2S 와 같은 칼슘규산염을 사용하면



과 같이 C-S-H를 경유하지 않고 결정이 생성된다. Ca_2SiO_4 의 경우 γ -相을 사용하면 定位反應이 진행된다.

石英 또는 非晶質 실리카와 석회의 반응을

度論적으로 연구한 例로서 Kondo¹⁴⁾는 일정한 粒徑의 실리카를 사용하여 석영-석회系, 실리카글래스-석회系를 펠레트狀으로 성형한 후 80~216°C의 포화수증기압하에서 처리하였다. 이 경우 용해속도가 큰 글래스는 低温에서도 Ca와 반응하기 쉽고 출발물질의 Ca/Si 比보다 낮은 초기물질이 생기며 그밖에 Ca와 반응한 생성물의 층이 치밀화하여 그 두께가 1 μ m에 달하면 반응은 정체된다. 석영의 경우에는 초기생성물인 C-S-H의 Ca/Si 比가 높은 수치를 나타내며 글래스를 사용할 때와 같이 치밀화하지 않는다. 즉 그는 석영은 擴散律速이며 석회는 溶解律速임을 제시하였다.

Logginov¹⁵⁾ 등도 이와 같은 것을 지적하였으나 高温處理하면 급격한 반응을 再開하여 初期層의 조직이 파괴되며 그 이후의 반응은 실리카글래스의 溶解律速으로 된다.

2) 11 Å 토베르모라이트의 합성

11 Å 토베르모라이트는 180°C의 포화수증기압하에서 쉽게 합성할 수 있는 수화물이다. 반응은 非晶質의 규산칼슘수화물(C-S-H)을 경유하여 토베르모라이트로 결정화한다. C-S-H는 섬유상~박막상의 불규칙한 집합체로서 이는

配向한 섬유는 집합체로 변화하며 다시 토베르모라이트로 결정화 한다.

3) 토베르모라이트의 生成過程과 組成變化

(1) 실리카의 역할

출발물질로 실리카-石英($< 10 \mu\text{m}$), 시멘트-石英($< 10 \mu\text{m}$), 석회-硅酸으로 조합된 것을 사용하여 토베르모라이트의 異常組成 [$\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al}) = 0.8$]으로 배합하고 20배의 물로서 水熱合成을 하였다. 생성수화물의 형태(結晶化度)와 $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$ 조성비의 변화를 <그림-3>²⁰⁾에 나타내었다.

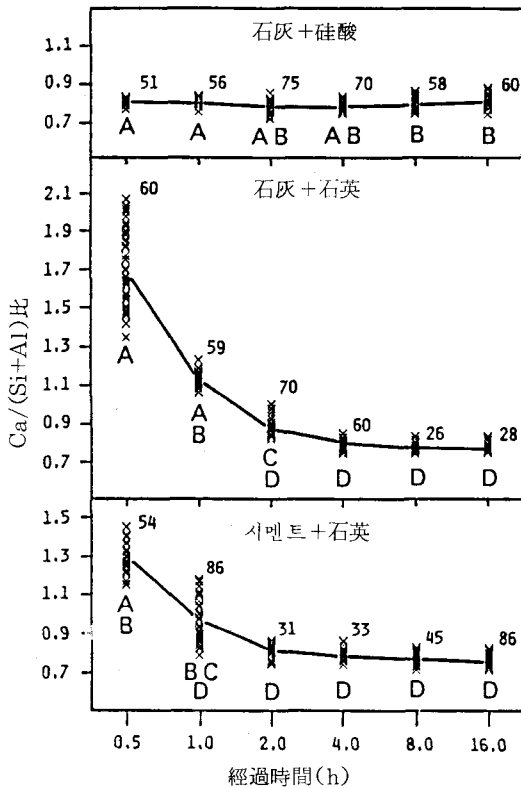
石英을 사용한 경우에는 반응초기에 $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al}) = 1.3 \sim 1.7$ 의 高칼슘型 C-S-H가 생성되며 未反應 石英과 반응하여 이후의 組成比가 감소하며 약 0.85의 조성비에 달하면 結晶化도가 높은 板狀의 토베르모라이트가 성장한다. 시

멘트-石英系에서는 시멘트 중의 알루미나 성분의 약 53%가 토베르모라이트의 Si를 치환하며 남은 Al은 Ca, Si, Mg, Fe 조성의 하이드로가넷(Hydro-garnet)을 형성한다. 이 경우 C-S-H ~ 토베르모라이트의 $\text{Al}/(\text{Si} + \text{Al})$ 치환비(0.03 ~ 0.04)는 거의 일정하였다.

硅酸을 사용한 경우에는 반응이 급속히 진행되어 이전의 30분간 水熱處理에 의해 토베르모라이트의 組成比($\text{Ca}/\text{Si} = 0.8$)에 달한다. 그러나 처리시간이 過해도 C-S-H의 전형적인 형태와 구조를 가지게 된다. 非晶質 실리카를 사용할 때 어찌서 C-S-H에서 토베르모라이트의 結晶化가 停滯되는가에 대해서는 충분히 해명되어 있지 않다. 高體高分解能 NMR (^{29}Si)에 의한 해석이 기대된다.

(2) 알루미나의 역할

合成 토베르모라이트는 최고 약 13%의 $\text{Al}/(\text{Si} + \text{Al})$ 치환이 가능하고 天然結晶에서는 약 5 ~ 10%의 범위에서 산출되는 것이 많다. 출발물질로서 칼슘과 반응성이 높은 알루미나를 첨가하면 알루미나는 실리카의 종류에 따라 反應抑制劑 또는 促進劑로서 작용한다. 結晶質 실리카-石灰系에서의 Al의 溶存은 실리카의 溶解度를 저하시키며 系의 反應속도를 지연시킨다. 이에 반해 非晶質 실리카-石灰系에서는 4配位の Al을 함유한 C-S-H를 생성하여 토베르모라이트의 結晶化를 현저하게 촉진시킨다. 이 반응의 例로서 $\text{Si} \cdot \text{Al} \text{ gel}$ ²³⁾ 또는 제올라이트²⁴⁾를 출발물질로 사용하면 11 Å 토베르모라이트는 90°C의 저온에서도 합성이 가능하다.



<그림-3> 生成 水和物의 組成變化

5. 오토클레이브處理 硅酸칼슘材料

현재 일본에서 제조되고 있는 오토클레이브처리 규산칼슘재료를 結合劑의 종류와 용도별로 <表-4>에 열거하였다. 재료의 특징은 <表-5>에 나타난 바와 같이 多孔性이나 微細構造는 물론 그밖에 結晶性 규산칼슘 수화물에서 유래된 것도 많다. 요컨대 建材에 대해서는 시대의 요청인 輕量性和 不燃·耐火性의 두가지를 겸비한 것이 좋다. 保温材도 본질적으로는 建材와 다를

오토클레이브처리 규산칼슘소재

<表-4>

분류	일반명칭	재료밀도	용도
建築材料	칼라베이스트	1.9	屋根材
	규 칼 板	0.7 ~ 1.2	耐火非壓力壁, 外壁, 칸막이, 屋根材
	규 칼 판 널	0.6 ~ 0.8	주로 船舶用 耐火판 널
	A L C	0.5	外壁, 칸막이, 屋根, 바닥판널
	人造木材	0.5	造作材料, 內裝바닥재
	耐火被覆材	0.4 ~ 0.5	鐵骨의 成型耐火被覆材
保溫材	濕 度 調節 不燃材	0.3	美術館, 博物館 등의 內裝材
	超輕量保溫材	0.15 以下	火力·原子力發電所, 製鐵所, 石油精製所, 船舶, 기타 각종 플랜트의 機器, 配管, 膜 등의 保溫·斷熱
保溫材	규 칼 保溫材	0.15 以上	

규산칼슘소재의 특징

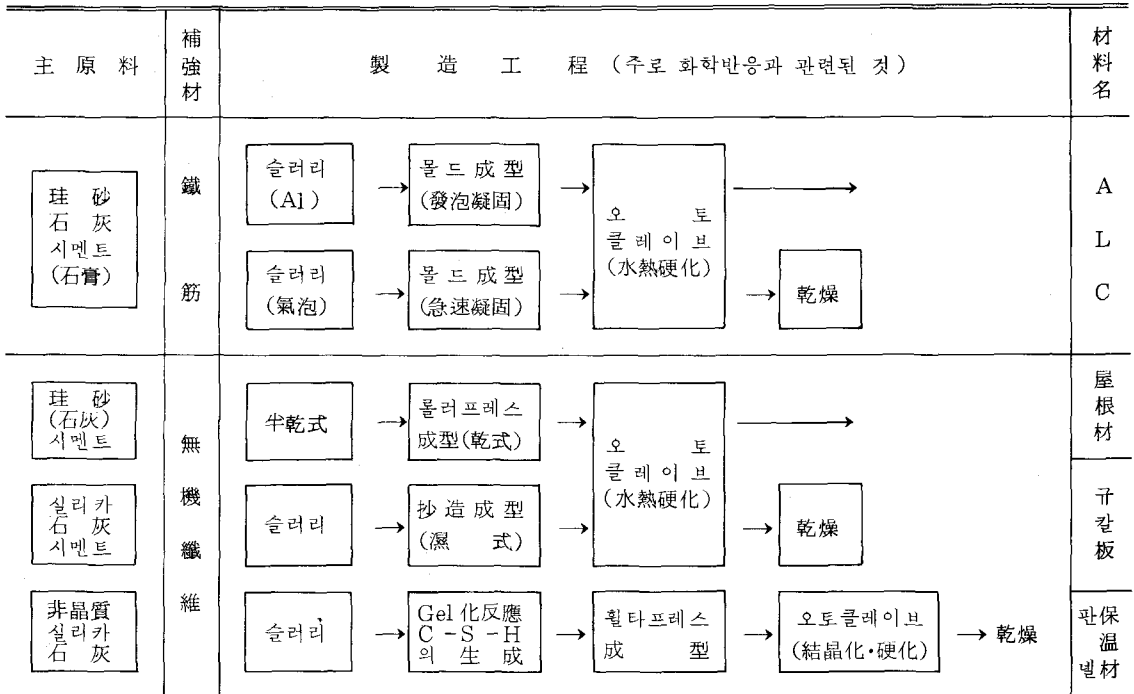
<表-5>

	多孔性	微細構造	結晶性水和物
建築材料	輕量性 斷熱性	易加工性 表面處理性 接着性	不燃性 耐火性 表面處理性 치수安定性
保溫材	保溫性 에너지 절 약	易加工性 塗裝性 接着性 濕度調節性 比強度大	耐熱性 (토베르모라이트系) 650°C ~ (조노트라이트系) 1,000°C 에서 使用 가능

바 없으나 이 경우 특히 輕量化하여 재료 중의 공기를 95~98%의 容積率로서 높은 斷熱性을 가지게 함과 동시에 규산칼슘수화물의 耐熱性과 硬化性을 효과적으로 이용할 수가 있다.

1) 製造工程과 水熱化學反應

현재 일본에서 생산되고 있는 토베르모라이트系 규산칼슘소재의 제조공정을 水熱化學反應을

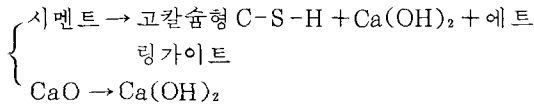


<그림-4> 토베르모라이트系 규산칼슘소재의 제조공정

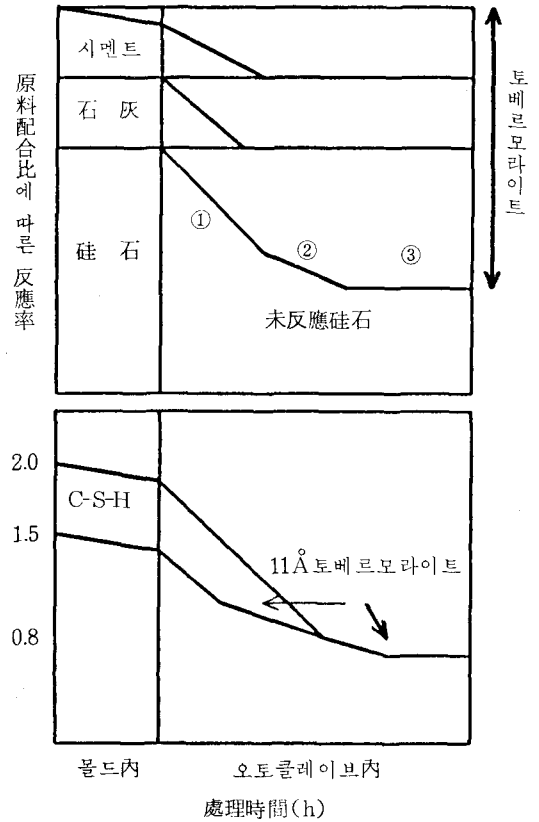
중심으로 하여 <그림-4>에 나타내었다. 제조의 기본적인 공정은 오토클레이브처리이다. 토베르모라이트系에서는 180°C의 포화수증기압에서 각각의 재료에 요구되는 물성이 부여된 최단시간(보통 수시간)의 수熱處理를 한다. 재료의 물성으로서耐火斷熱性은 오토클레이브처리에서 생성된 토베르모라이트의純度와結晶化度, 그밖에결정의集合組織에 의해 현저하게 좌우된다. 보통 토베르모라이트系의 保温材로서 최고사용온도는 650°C로 규정되어 있는데 이것은 700~800°C에서 규회적으로 분해할 때의 容積變化를 고려한 것이다. ALC를 例로 하여 水熱化學反應의 要點을 소개하기로 한다.

2) ALC(오토클레이브處理 輕量콘크리트)

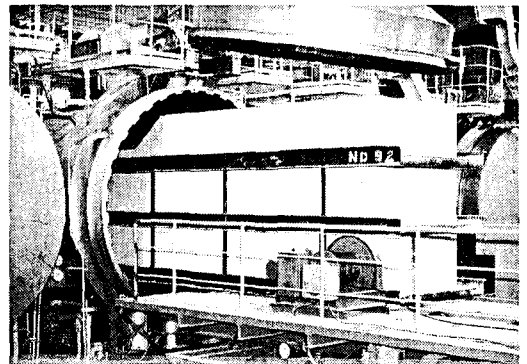
주원료인 규석, 석회, 시멘트의 反應速度와 생성수화물인 토베르모라이트가 結晶化하기까지의 組成의 變化를 모식적으로 <그림-5>에 나타냈다. 원료슬러리가 몰드에 주입되면 석회는 消化하여 $Ca(OH)_2$ 로, 또한 시멘트가 수화를 개시하면 조화를 이루면서 金屬 Al이 발생하는 수소가스의 發泡에 의해 가벼운 凝固體가 형성된다. 몰드내에서는 시멘트의 수화 및 석회의 消化에 의한 發熱이 60~80°C에 달하나 石英은 거의 반응에 參與하지 않는다. 몰드내의 반응은 석회전부와 시멘트 일부가



와 같이 주로 고칼슘형 C-S-H가 생성한다.그 다음 脫型된 성형체는 오토클레이브내(<그림-6>)에서 약 180°C의 포화수증기압하에 6~10시간 처리되며 石英에서 溶出된 실리카는 $\left\{ \begin{array}{l} \text{고칼슘형 C-S-H} + \text{SiO}_2 \\ \text{Ca(OH)}_2 + \text{SiO}_2 \end{array} \right\} \rightarrow \text{C-S-H} \rightarrow 11\text{\AA} \text{ 토베르모라이트}$ 와 같은 반응경로를 거친다. 水熱反應은 未反應石灰가 존재할 때(<그림-5>의 ①)는 石英의 溶解律速으로 진행된 석회와 시멘트 모두가 토베르모라이트의 생성에 소비됨으로써(③) 停滯되고 원료중의 石英은 미반응한채로 ALC중에 남는다. 따라서 石英(원료규석)의 반응물은 주로 석회와 시멘트의 配合比率로서 결정된다. 대개



<그림-5> ALC의 오토클레이브처리와 반응 (위: 원료의 반응속도, 아래: 생성수화물의 조성변화(Ca/Si)).



<그림-6> ALC제조용 오토클레이브 (小野田 ALC(株))

石英의 反應率은 40~60%로 추정된다. 초기에 생성된 고칼슘형 C-S-H는 조성이 불균일하나 반응시간의 경과와 동시에 저하되며 토베르모라

이트의 조성 ($Ca(Si + Al) = 0.75 \sim 0.80$)에 달한다(〈그림-5〉 아래). 또한 석고의 첨가량이 많으면 반응 초기에 하이드록실·에라스터다이트가 생성되나 얼마안가서 실리카와 반응하면서 분해되어 토베르모라이트화 한다. ALC는 몰드내의 발포에 의한 기공과 수열반응시 형성된 기공의 합계량이 80%의 용적비에 달한다. 기공의 크기, 형상, 분포상태는 재료의 물성을 좌우하는 중요한 인자가 된다.

일반적으로 토베르모라이트系 재료는 실리카 원료의 선택에 어느 정도의 자유도가 있다. 즉 토베르모라이트는 Si의 일부를 Al로 치환하므로 석회와 易反應性을 가진 알루미늄나 물질을 불순물로서 첨가하여도 별 차이가 없는 경우가 많다. 한편 非晶質실리카를 주원료로 하는 재료의 예로서 保温材의 경우 石英 또는 알루미늄나 물질을 첨가하지 않으면 C-S-H의 토베르모라이트의 結晶化를 촉진시키지 못한다. 토베르모라이트의 생성에 미치는 원료의 영향은 공업적으로도 중요한 연구과제이다.

6. 結 論

本稿는 筆者의 데이터를 중심으로 토베르모라이트의 結晶化學, 水熱合成, 材料化學에 대해 논한 것이다. 토베르모라이트의 정밀한 구조에 대해서는 X선에 의한 구조해석으로 적용된 單結晶을 天然과 合成시료로부터 얻지 못함으로써 밝히지 못하였다. 그러나 固體高分解能 NMR에 의한 최근의 연구에 의하면 종래의 單鎖構造 외에 複鎖構造가 존재한다는 것이 분명하다.

〈參 考 文 獻〉

- 1) F. P. Glasser, E. E. Lachowski, D. E. Macphee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 481(1987).
- 2) H. F. W. Taylor, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 464 (1986).
- 3) K. Speakman, H. F. W. Taylor, J. M. Bennett, J. A. Gard, *J. Chem. Soc. (A)*, 1052(1967).

- 4) S. Komarneni, D. M. Roy, *Science*, **221**, 647 (1983); *J. Mat. Sci.*, **20**, 2930(1985).
- 5) 三宅通博, S. Komarneni, D. M. Roy, 窯業協會, 年會講演豫稿集, IG 07 (1987).
- 6) 小林均, 尾和尙人, 光田武, 神林省悟, 羽田野一幸, 日本土壤肥料學會, 年會講演要旨集, 5 - 36 (1987).
- 7) M. F. Heddle, *Miner. Mag.*, **4**, 119(1880).
- 8) L. Heller, H. F. W. Taylor, *J. Chem. Soc.*, 2397 (1951).
- 9) H. D. Megaw, C. H. Kelsey, *Nature*, **177**, 390 (1956); *Proc. 3rd Int. Symp. Reactivity of Solids, Madrid, 1956*, **3**, 355(1959).
- 10) S. A. Hamid, *Zeit. Krist.*, **154**, 189(1981).
- 11) T. Mitsuda, H. F. W. Taylor, *Miner. Mag.*, **42**, 229 (1978).
- 12) 虎谷秀穂, 光田武, *セメント技術大會講演要旨*, 22 (1987).
- 13) H. Bassett, *J. Chem. Soc.*, 1270(1934); R. B. Pepler, L. S. Wells, *J. Res. NBS*, **52**, 75(1954); G. W. Morey, R. O. Fournier, J. J. Rove, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **26**, 1029(1962).
- 14) R. Kondo, *Proc. Symp. Autoclaved Calcium Silicate Building Products*, 1965, 92(1967).
- 15) G. L. Logginov, P. A. Rebinder, V. A. Abrosek-nova, *Colloid J.*, **21**, 429(1950).
- 16) D. R. Moorehead, R. E. McCartney, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 565(1965); *Proc. Symp. Autoclaved Calcium Silicate Building Products*, 1965, 86(1967).
- 17) 光田武, *セラミックス*, **15**, 184 (1980).
- 18) 堀尾正和, 光田武, *セメント技術年報*, **33**, 63 (1979).
- 19) 光田武, 岩嶺, 特別號, **3**, 317 (1982).
- 20) 光田武, 未發表資料 (1988).
- 21) 光田武, *ファインセラミックスの活用*, 大河出版 208 (1986).
- 22) M. Sakiyama, T. Mitsuda, *Cem. Concr. Res.*, **7**, 457(1977).
- 23) T. Mitsuda, H. F. W. Taylor, *Cem. Concr. Res.*, **5**, 203(1975).
- 24) T. Mitsuda, *Min. J.*, **7**, 108(1972). ♣

〈資料 : 石膏と石灰 No. 214, 5月, 1988〉