

송지암-석회계 ALC에 대한 수열반응 특성(II) -겔화 및 양생조건에 따른 영향-

최병현 · 김순환

국립공업기술원 요업기술원
(1993년 9월 1일 접수)

Hydrothermal Reaction Characteristics on the ALC of Pitchstone-Lime System (II) -Effect of the Various Gelling and Curing Conditions-

Byung-Hyun Choi and Soon-Hwan Kim

Institute of Ceramic Technology, NITI

(Received September 1, 1993)

요 약

화산분출물인 송지암을 이용하여 열수 중에서 CaO와 반응시키면 Ca(OH)₂와 규산칼슘수화물을 생성하면서 팽윤한다. 이러한 성질을 이용하여 송지암과 CaO의 중량비를 2:1(CaO/SiO₂=0.81)로 고정하고 겔화 및 양생조건을 달리하여 ALC를 제조하고, 이에 따른 생성물, 결정상 및 물리적 특성을 조사하였다. 그 결과 겔화온도 및 시간이 증가함에 따라 laths 및 plate형의 tobermorite 결정과 기공율은 증가하였으며, 열전도율은 감소하였고, 썩임강도는 겔화시간이 2시간일 때 가장 높은 값을 나타내었다. 한편 autoclave에서 양생온도를 증가함에 따라 부피비중은 거의 변화가 없었으나, 썩임강도는 증가하였다.

ABSTRACT

Pitchstone(Volcanic ejecta) reacts with CaO in hot water and increases its sedimentary volume by forming Ca(OH)₂ and calcium silicate hydrates. ALC was prepared from the various gelling and curing conditions using the ratio of pitchstone/CaO was 2(CaO/SiO₂ mol ratio=0.81), and then the products, crystalline phases and physical properties of ALC with experimental conditions was investigated. The crystalline phase of tobermorite with laths and plate type and the porosity were increased, the thermal conductivity was decreased with increasing gelling temperature and time. But modulus of rupture has maximum value when gelling time was 2 hrs. Othwrwise the bulk density nearly unchanged with increasing curing temperature, but the modulus of rupture was increased.

1. 서 론

ALC(Autoclaved Lightweight Concrete)의 제조 및 실용화연구는 1923년 스웨덴에서 시작되면서 독일, 일본 등에서 현재까지 화산분출물, 규석, 규사, 규조토, silica glass, slag, fly ash 등을 규산질 원료로 이용하여 경량, 단열 및 내화특성이 우수한 ALC의 개발 연구를 많이 진행하여 왔다¹⁻³⁾.

많은 연구중에서도 특히 화산분출물을 이용한 연구는 기존의 규산-석회질 원료 또는 시멘트 원료를 발포하여

경량화한 후 autoclave내에서 수열 화학반응시켜 생성한 결정수화물(tobermorite 등)을 생성하게하여 ALC를 제조하는 방법과는 달리, 일본에서는 규산질원료의 공급원으로 SiO₂ 성분의 함량이 높고, 비정질인 shirasu라는 화산분출물을 이용하여 발포없이 ALC를 제조 또는 연구를 행하고 있다¹⁻³⁾. Shirasu를 이용한 ALC 제조방법은 비정질이 70% 이상인 점에 착안하여 석회질원료와 수화반응시키면 규산칼슘수화물을 생성하면서 팽윤하여 경량화가 이루어지는 방법이다.

이러한 방법으로 제조된 ALC는 유희자원의 효율적

이용 측면에서 많은 연구의 대상이 되고 있으나 국내에서는 이러한 연구가 거의 없다¹⁾.

따라서 본 연구에서는 ALC를 제조하는데 있어서 규산질 원료로 전보에서 보고한 바와 같이 경북 구룡포 지역에 다량으로 분포되어 있는 화산분출물중에 SiO₂ 함량이 풍부하고, 대부분의 mordenite 결정상과 약간의 glass상을 갖고 있으며, H₂O가 5% 이상이고, 규산칼슘 수화물을 생성하는데 방해되는 불순물이 적으며 또한 Ca(OH)₂와 수화반응하여 팽윤성을 갖는 pitchstone을 이용하였다. 본 연구의 경량화수단은 열수중에서 pitchstone과 석회석을 반응시켜 겔화시킴으로서 칼슘수화물 및 규산칼슘수화물을 형성하게 하여 팽윤한 후 양생과정을 통하여 겔화과정에서 생성된 칼슘수화물 및 규산칼슘수화물을 tobermorite 또는 CaO-SiO₂-H₂O(I) 결정으로 수화반응시키는 방법이다.

위 방법을 이용하여 실험을 행하였는데, 실험은 pitchstone과 CaO를 중량비로 2 : 1(CaO/SiO₂=0.81)로 고정하고 겔화조건 및 autoclave 양생조건이 ALC화하기 위한 결정상 생성 정도, 특성으로 밀도, 기공율, 쥐임강도 및 열전도도에 미치는 효과를 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

본 실험에서 사용한 규산질 원료로는 화산 분출물인 pitchstone을, 석회질 원료로는 시약급인 CaCO₃를 1000°C에서 4시간 하소한 CaO를 사용하였다. 이들 원료에 대한 물리적 특성, 화학조성 및 광물학적 특성은 전보²⁾와 같다.

2.2. 겔화 및 양생

제조공정은 전보²⁾에서와 같이 행하였다. 즉 Pitchstone과 CaO를 중량비로 2 : 1로 혼합한 후, 혼합된 원료 총량에 대해 10배의 물을 가해서 원료가 침강하지 않도록 교반을 행하면서 겔화시켰다. 이때 겔화조건은 겔화시간을 2시간으로 하여 60, 70, 80 및 90°C로 온도를 변화시켰고, 또한 겔화온도를 90°C로 하여 겔화시간을 0, 1, 2, 4 및 8시간으로 변화하여 각각 실험을 행하였다.

성형은 겔화 한 시료를 50 kg/cm²의 성형압으로 흡인여과하면서 성형하였다. 양생은 성형체를 습기함에서 48시간 저장한 후, autoclave에서 행하였는데, 양생온도는 160, 170 및 180°C로, 양생시간을 24시간으로 하여 실험하였다.

2.3. 물리적 특성 측정

Autoclave에서 양생한 경화체를 60°C에서 함량이 될 때까지 건조한 후 X-선 회절분석, 시차열 분석, 부피비중, 쥐임강도, 열전도율, 미세구조 관찰 및 기공율 등을 측정하였다. 기공율은 Porosimeter(Autopore II-9220, Mirromeritics사제, 미국)를 이용하여 측정하였으며, 측정조건은 최고압력 60,000 psia, 질소가스 흡착법으로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 겔화조건에 따른 영향

3.1.1. 시차열 분석

겔화온도를 변화하여 autoclave에서 양생한 시료에 대해 시차열 분석을 행한 후 그 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 겔화온도 60°C와 90°C의 차이는 460°C 부근에서의 흡열 peak의 세기 정도와 680~700°C 부근의 흡열 peak의 세기 및 330°C와 930°C 부근의 발열 peak의 완만한 정도에서 차이점을 찾아 볼 수 있다. 460°C 부근의 흡열 peak는 미반응의 Ca(OH)₂가 탈수하는 온도인데 저온에서 겔화한 (a)의 경우가 고온에서 겔화한 (b)보다 더 많은 양이 존재하고, 680~700°C 부근의 흡열 peak는 미반응의 Ca(OH)₂가 탄산화해서 생긴 저결정의 CaCO₃가 CaO와 CO₂로 분해하는 온도인데 (a)의 경우 즉, 저온으로 겔화한 경우가 더 많음을 보여주고 있다. 또한 330°C와 930°C 부근의 발열 peak는 11 Å tobermorite 결정상의 열적저동을 나타내는 것으로서, 겔화온도가 높은 90°C의 경우가 60°C의 경우보다 생성량이 많음을 볼 수 있다. 이때 330°C 부근의 발열 peak는 tobermorite의

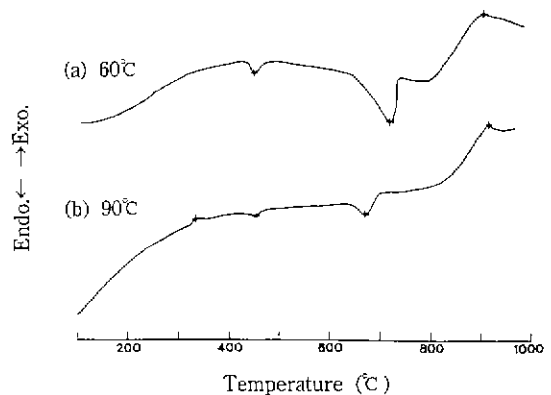


Fig. 1. DTA curves of the mixture with the gelling temperatures (Gelling time: 2 hrs., Curing temp. & time: 180°C, 24 hrs.).

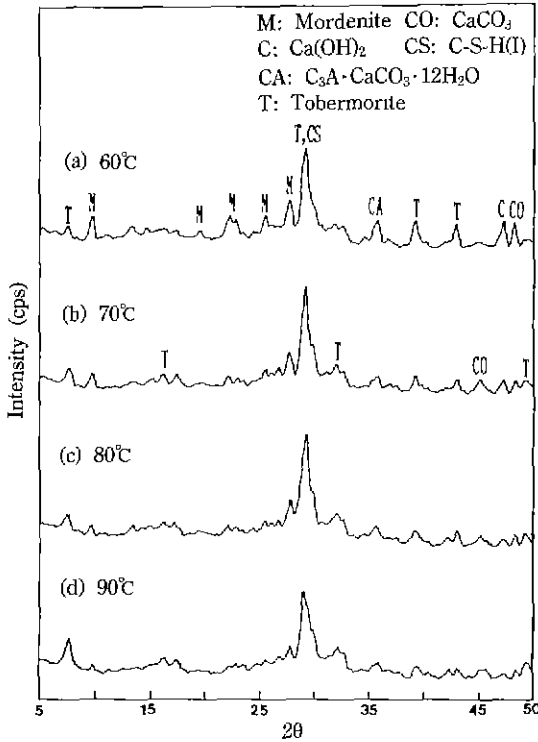


Fig. 2. XRD patterns of the mixture with the various gelling temperatures (Gelling time: 2 hrs. and Curing temp. & time: 180°C, 24 hrs.).

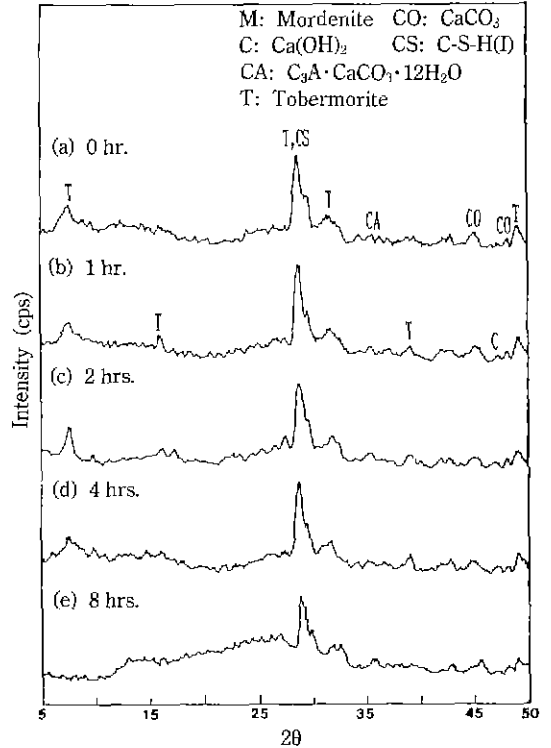


Fig. 3. XRD patterns of the mixture with the various gelling times (Gelling temp.: 90°C and Curing temp. & time: 180°C, 24 hrs.).

층간구조내의 층간수 탈수이고, 930°C 부근의 온도는 tobermorite가 β-CS로 전이하는 온도라 사료된다.

한편 tobermorite의 전이온도가 고온측으로 이동하는 것은 pitchstone 중의 Al₂O₃가 약 14% 함유되어 있어 이것이 tobermorite 중의 SiO₂의 일부와 치환되어 autoclave에서 양생하는 동안 생성물의 반응성을 저해하여 C/S mol비가 높기 때문이다^{7,8)}.

3.1.2. X-선 회절 분석

Pitchstone과 CaO를 중량비로 2 : 1로 하여 겔화시간과 온도를 변화시켜, 180°C에서 24시간 동안 autoclave 양생한 시료에 대한 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 2과 3에 나타냈다. 겔화온도를 변화시켰을 경우 겔화온도가 60°C에서 80°C까지 증가할수록 pitchstone의 주결정상인 mordenite와 Ca(OH)₂는 감소하는 반면, tobermorite는 증가하다가 80~90°C에서는 거의 비슷한 경향을 나타내었다. 겔화온도를 90°C로 하고 겔화온도 유지시간을 변화시켰을 경우 겔화온도 유지시간을 주지 않았을 때를 제외하고 1~8시간의 겔화시간에서는 전반적으로 tobermorite가 생성되었는데, 특히 겔화시간이 8시간인 경우

에는 거의 tobermorite의 결정만이 존재함을 알 수 있었다.

따라서 열분석과 X-선 회절 분석의 결과로부터 겔화 온도가 낮을수록 미반응의 Ca(OH)₂가 많은 것을 알 수 있었다.

3.1.3. 미세구조

겔화조건(온도, 시간)을 변화시켜 autoclave에서 양생한 시료를 60°C로 항량 건조하여 주사전자현미경으로 미세구조를 관찰하고 그 결과를 Fig. 4과 5에 나타냈다. 본 연구에서처럼 Ca/Si비가 0.8이고 겔화 온도가 80°C일 때는 11 Å tobermorite의 laths상과 plate상이 잘 발달되어 있지만 겔화온도가 60°C일 때는 C-S-H(I)의 fibre상이 tobermorite의 결정상으로 전이되지 않고 상당량 집합체로 잔존해 있는 것을 관찰할 수 있었으며 이는 光田武의 보고와 일치하고 있음을 확인할 수 있었다⁹⁾ (Fig. 4).

또한 겔화 온도 유지시간이 0시간일 때는 tobermorite 결정상이 적고 C-S-H(I)상이 많았으나, 겔화 유지시간이 8시간일 때는 대부분이 tobermorite 결정상이었고 일부



Fig. 4. SEM photographs of the various gelling temperatures (Gelling time: 2hrs., Curing temp. & time : 180°C, 24 hrs.).

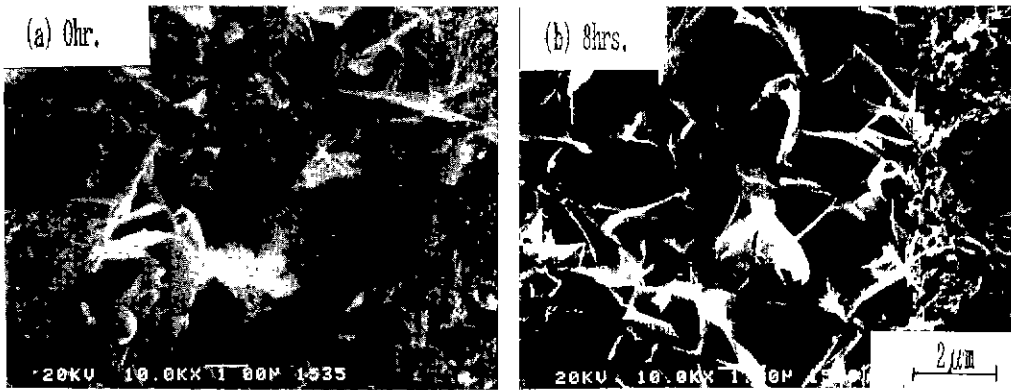


Fig. 5. SEM photographs of the various gelling times (Gelling temp.: 90°C, Curing temp. & time: 180°C, 24 hrs.).

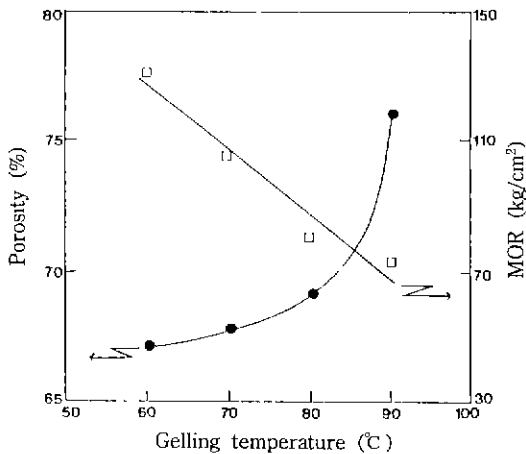


Fig. 6. Porosity and modulus of rupture versus gelling temperature of the ALC (Gelling time: 2hrs., Curing temp. & time: 180°C, 24 hrs.).

Xonotlite의 결정상이 관찰되었다⁹⁾(Fig. 5).

따라서 미세구조관찰에서는 겔화온도가 높고 겔화 유지시간이 길수록 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 나 C-S-H(I)상이 tobermorite 결정상으로서의 전이가 많아짐을 확인할 수 있었다.

3.1.4. 물리적 특성

Fig. 6은 겔화온도를 변화시켜 180°C로 24시간 동안 autoclave에서 양생한 경우의 기공률과 쪼임강도를 나타낸 것이다. 겔화온도가 증가함에 따라 기공률은 증가하였고, 쪼임강도는 감소하는 경향을 보였는데, 이는 열분석, X-선 회절 분석 및 미세구조에서 확인할 수 있듯이 겔화온도가 낮을수록 pitchstone 중의 SiO_2 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 반응성이 떨어져 C-S-H 겔의 생성량이 감소하고, 미반응의 pitchstone과 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 양이 상당량 존재하였고, 겔화온도가 높을수록 tobermorite 생성량이 증가하였기 때문이라 사료된다. 겔화온도를 90°C로 유지하고, 겔화 유지시간을 각각 0, 1, 2, 4 및 8시간으로 변화시켜 180

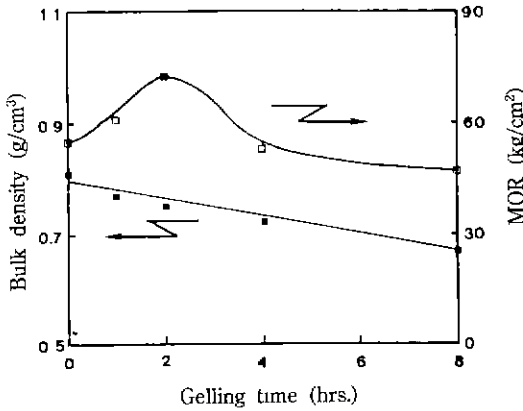


Fig. 7. Bulk density and modulus of rupture versus gelling time of the ALC (Gelling temp. & time: 90°C, 2 hrs, Curing temp. & time: 180°C, 24 hrs.).

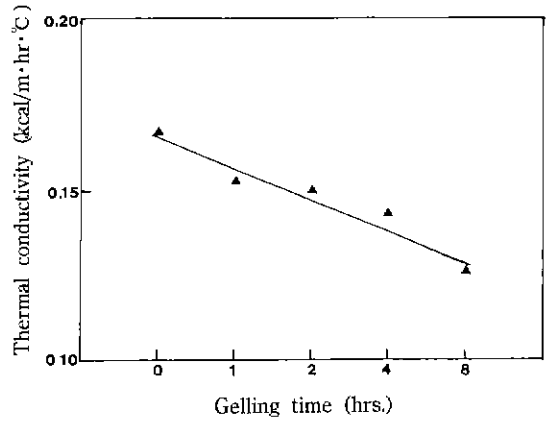


Fig. 8. Thermal conductivity versus gelling time of the ALC (Gelling temp.: 90°C, Curing temp. & time: 180°C, 24 hrs.).

°C로 24시간 autoclave에서 양생한 후, 60°C로 항량 건조한 다음 부피비중과 꺾임강도를 Fig. 7에 나타냈다. 이때 겔화 유지시간은 시료를 완전하게 투입한 후 slurry 온도가 90°C를 유지할 때부터의 시간으로 하였다. 부피비중은 겔화 유지시간이 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며, 꺾임강도는 겔화시간이 2시간까지 증가하다가 그 이후로는 감소하였는데, 그 이유는 겔화 유지시간이 길수록 규산칼슘수화물 생성량의 증가로 인한 강도 증대보다는 경량화 즉, 부피비중 감소에 의한 강도저하가 더 크게 작용하기 때문이라고 사료되는데 이는 原尚道가 보고한 바와 일치하고 있다¹⁰⁾.

Fig. 8는 90°C에서 겔화 유지시간에 따라 겔화한 후 180°C에서 24시간 양생한 시료에 대한 열전도율을 측정된 결과이다. 겔화 유지시간이 증가할수록 열전도율이 감소하는 경향을 나타내었는데, 그 이유는 Fig. 5, 6 및 7의 미세구조, 기공율 및 밀도에서 보여주었듯이 겔화 유지시간이 증가함에 따라 C-S-H 결정상 집합체보다 laths와 plate형태의 tobermorite 결정상이 증가함으로써 기공율이 증가하여 열전도율이 저하되었다고 판단된다.

따라서 양생후 생성물의 경량성, 꺾임강도 및 열전도율을 감안하여 겔화의 최적조건을 선정하였는데, 90°C에서 2시간이 적당하였다.

3.2. Autoclave 양생온도에 따른 영향

Pitchstone과 CaO의 중량비를 2 : 1로 하고 겔화조건은 90°C에서 2시간을 선택하여 autoclave에서 양생온도에 따른 영향을 검토하였다. Fig. 9은 양생온도(160, 170

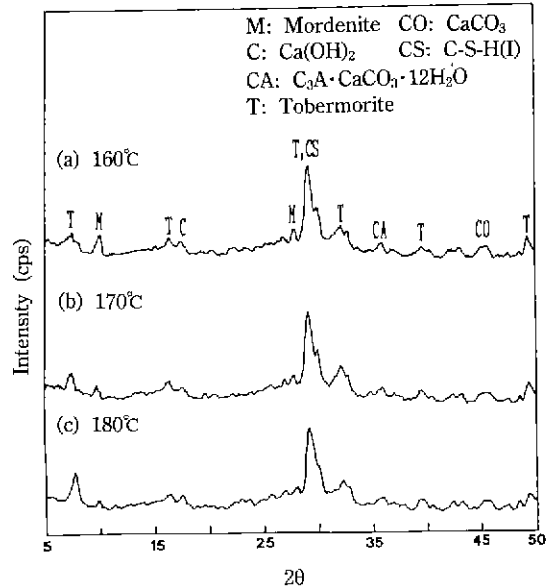


Fig. 9. XRD patterns of the mixture with the various curing temperatures (Gelling temp. & time: 90°C, 2 hrs.).

및 180°C)에 따른 X선 회절 분석 결과이다. Autoclave에서 양생온도가 160°C인 경우 미반응 원광의 주결정상인 mordenite와 Ca(OH)₂ 결정상이 미미하게 존재하였으며 양생온도가 180°C인 경우는 mordenite와 Ca(OH)₂는 거의 존재하지 않고, 대부분 tobermorite로 되었음을 나타내었다.

Autoclave에서 양생온도를 변화시켜 미세조직을 관찰

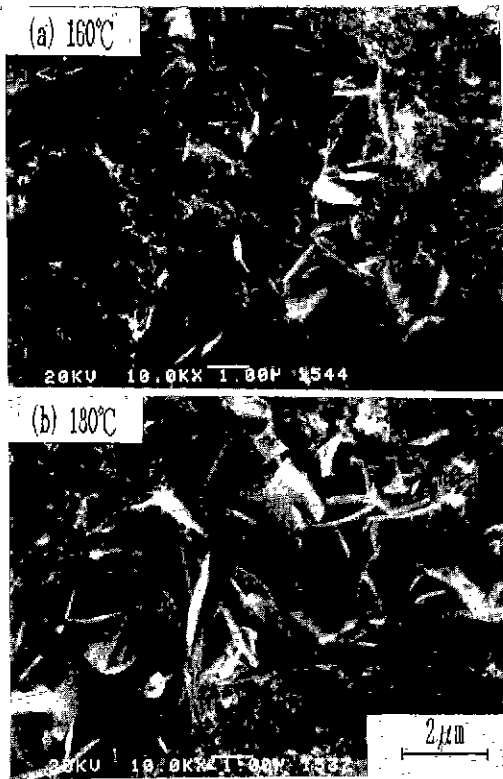


Fig. 10. SEM photographs of the various curing temperatures (Gelling temp. & time: 90°C, 2 hrs.).

한 후 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 양생온도가 160°C 일 때는 fibre상인 C-S-H(I)이, 180°C 일 때는 tobermorite의 결정상이 잘 발달되어 있음을 관찰할 수 있었다.

Fig. 11는 양생온도를 변화시켰을 때의 부피비중과 꺾임강도를 나타낸 것이다. 부피비중은 양생온도의 변화에 따라 0.75~0.78 g/cm³로 거의 비슷한 경향을 보였고, 꺾임강도는 양생온도가 증가할수록 증가하는 경향을 보였는데, 이는 미세구조에서 관찰되었듯이 laths상이 잘 발달되어 있고, fibre상인 CSH(I)가 주위에 잘 분포되어 있어 이것이 강도에 크게 기여하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

화산 분출물인 pitchstone(주결정상: mordenite)을 규산질 원료로 이용해서 열수 증에서 CaO와 반응하면 규산칼슘 수화물을 생성하면서 팽윤하는 성질이 있다. 이 특성을 이용하여 ALC를 제조하는데 있어서, 최적 겔화 및 양생조건을 규명하고, 이때 생성되는 생성물, 결정상 및 기구 등을 고찰하였다.

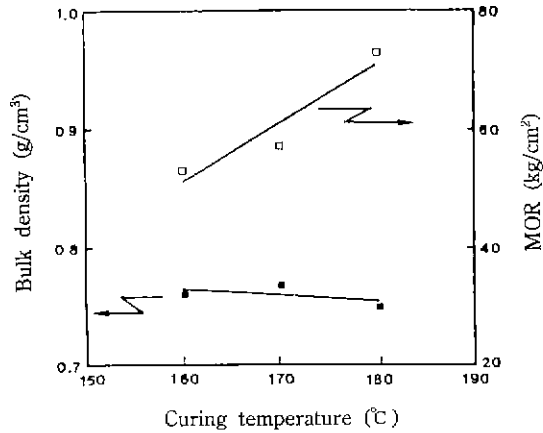


Fig. 11. Bulk density and modulus of rupture versus curing temperature of the ALC (Gelling temp. & time: 90°C, 2 hrs.).

1. Pitchstone과 CaO를 중량비로 2 : 1(CaO/SiO₂=0.81)로 하여 겔화온도와 시간을 변화시켰을 때

1) 겔화온도가 60°C 에서 90°C 로 상승함에 따라 기공율은 약 67에서 76%로 증가하였고, 꺾임강도는 130 kg/cm²에서 73 kg/cm²으로 감소하였다.

2) 겔화 유지시간을 8시간까지 증가시키기에 따라 bulk 밀도와 열전도율은 계속적으로 감소하였지만, 꺾임강도는 겔화 유지시간이 2시간일 때 최고값인 73 kg/cm²의 값을 나타내었다.

3) ALC에서 경량성 및 단열성에 가장 큰 영향을 주는 기공율은 겔화온도가 증가할수록 증가하였으며, tobermorite 결정상은 겔화온도가 상승함에 따라, 겔화 유지시간이 길어짐에 따라 잘 발달되어 laths와 plate 형태로 관찰되었다.

2. Autoclave에서 양생온도를 변화시켰을 때

Bulk 밀도는 약 0.75 g/cm³으로 거의 변화가 없었으나, 꺾임강도는 양생온도가 160°C 에서 180°C 로 증가함에 따라 52 kg/cm²에서 73 kg/cm²으로 증가하였다.

REFERENCES

1. 原 尚道, 井上憲弘, "火山噴出物の水熱反應およびその建材への利用," 第7回 住宅關聯研究成 果發表會資料, **12**(7), 10-19(1987).
2. 原 尚道, 井上憲弘, "シラス-石灰系 ALCについて," Gypsum & Lime, **110**, 26-30 (1971).
3. 井上憲弘, "産業廢棄物の建材への利用," 浮選(資源處理技術), **31**(3), 51-59 (1984).
4. 永井彰一郎編, "新しい工業材料の科學(B-7)-新輕量建設

- 材料,” 東京, 130-180 (1967).
5. 井上憲弘, 恒松修二, “フライアッシュの水熱反應と硬化特性,” セメント技術年報 37, 49-52 (1983).
 6. 최병현, 김순환, 안용관, 이종민, “송지암-석회계 ALC에 대한 수열반응 특성,” 요업학회지, 29(8), 660-666 (1992).
 7. 松田應作, 原 尚道, “オートクレーブ硬化體のケイ酸質原料としてのシラスについて,” セメント 技術年報 22, 485-490(1968).
 8. 松田應作, 原 尚道, “熱水前處理によるシラス-石灰系 ALCについて,” セメント技術年報 23, 418-422 (1969).
 9. 光田武, “ファイブセウシクスの活用-建材 システムへの利用-別刷,” 大河出版, 日本 東京, 208-229 (1986).
 10. 原 尚道, 井上憲弘, “シラス-石灰系 ALC の諸特性,” 九工試報告. 4, 351-355 (1970).