

## Silica의 形態가 Pozzolan 反應性에 미치는 影響

韓 基 成

仁荷大學校 窯業工學科

(1973年 12月 3日 接受)

### The Effect of the Structural State of Silica on the Pozzolanic Reactivity

Ki-Sung Han

Department of Ceramic Engineering, In-Ha University

#### ABSTRACT

The hydration at 23°C between  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and siliceous materials with various compositions of silica gel and quartz were studied in paste state, and also diatomite was employed as another form of silica.

The effect of the structural state of silica on the pozzolanic reactivity was investigated by X-ray, DTA, electron microscopy, and chemical analysis. The results obtained were as follows.

(1) The molar ratio of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  to silica gel (C/Sg) being changed in 0.49, 0.81 and 1.22, the free  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  was disappeared within six hours, three days and two weeks respectively and ill-crystallized CSH (I) was formed. However, in the case of molar ratio of C/Sg=2.45, almost lime was remained uncombinedly after twenty four weeks yet.

(2) Though the molar ratio C/Sg of diatomite was 0.71, the hydration was stabilized at three weeks and the result exhibited very peculiar characteristics from silica gel.

(3) Pozzolanic reactivity of quartz was negligible, but  $\alpha$ -cristobalite in diatomite showed appreciable reactivity.

(4) The thermal curves showed the exothermic peaks in the range 830 to 930°C and lower broad peaks at high temperature in the initial steps of hydration, transferred to lower temperature with sharp peaks by proceeding of hydration.

(5) The samples containing more silica gel exhibited higher pozzolanic reactivity and mortar strength, but the diatomite gave remarkable result for them and they were matched to the strength development rate.

#### 1. 緒 論

Pozzolan 反應의 本質은 cement의 水和時 生成過程에 있는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 pozzolan 混合材 속에 含有되어 있는 可溶性 silica 와의 反應이라 看做됨으로 結局  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  系의 反應性에 歸着된다고 하였다. 그러나 pozzolan 混合材中에는 soluble silica 外에 附隨鐵物<sup>(1)(2)</sup>로서 quartz  $\alpha$ -cristobalite, halloysite, feldspar 및 montmorillonite 등이 含有되어 있고 이들 少量成分이 鐵物學的組成의 複雜性과 아울러 反應機構, 反應速度 및 反應生成物 등에 複雜微妙한 相互關聯性을 이루게 하고 있

어 이 系統의 研究를 더욱 깊게 할뿐 아니라 pozzolan 反應性과 硬化機構 등이 究한 完結도 아직까지 確立되어 있지 않고 있는 形勢이다.

$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  系의 反應에 對해서는 예로부터 많은 實驗들에 의하여 究究되어왔고 이들은 cement의 水和, pozzolan 反應, 硬化 paste 및 concrete의 粘性質에서 부디 sand lime brick, 輕地斷熱材 및 boiler scale 등에 이르는 廣範圍한 問題들을 解明코져 하고 있다.

calcium silicate hydrate의 合成에 있어서는 生成物의 種類와 性質에 미치는 因子로서 出發物質의 種類, 粒度, 壓力 및 攪拌의 程度 등을 들수있고 또한 이들은 이

系の 反應에 各各 銳敏한 影響을 主게되므로 安定된 平衡生成物을 얻기가 困難하고<sup>1)</sup> 또한 相當히 長時間을 要하게 되며 生成物은 單一物質이 아닐뿐더러 構造가 極히 微細하기 때문에 여러가지 物理, 化學的 取扱이 困難한 것으로 생각되며 아직도 解決되지 못한 問題가 많이 남아 있다.

이러한 calcium silicate의 水和物을 얻기 爲한 合成法으로는

- $C_3S$ ,  $\beta-C_2S$  등을 水和시키는 方法.<sup>5)~8)</sup>
- $Ca(OH)_2$ 와  $SiO_2$  또는 Silica gel을 paste나 懸濁狀態로 直接 反應시키는 方法<sup>9)~12)</sup>.
- Ca鹽의 溶液과 水溶性 珪酸鹽을 作用시켜 沈澱시키는 方法<sup>9), 13)</sup>.

等으로 大別할수 있고 이들은 各各, 水和方法에서는  $C_3S$ 의 水和로부터  $Ca(OH)_2$ 가 遊離되어 共存하게되며, 直接方法에서는 常溫에서의 反應이 相當히 느리고, 沈澱方法에서는 alkali成分이 Ca의 一部를 置換하게 되는 特徵들이 있다. 또한 直接方法의 反應을 促進하기 爲하여 水熱反應에 依한 方法<sup>14)~17)</sup>이 많이 利用되기도 한다.

普通 常溫에서의  $CaO-SiO_2-H_2O$ 系의 生成物은 極히 微細한 CSH(I)와 tobermorite gel系統의 物質이므로 岩石學의 同定이 困難하고 또한 成分의 廣範圍한變化는 結合水뿐만 아니라  $CaO/SiO_2$ 의 mol比에도 큰 差異를 나타나게 하고 있다.

本研究에서는 pozzolan 反應에서 主導的 役割을 하는 silica의 出發物質로서 形態의 由로 다른 無晶形인 silica gel과 結晶形인 quartz를 各種 比率로 混合함으로써 天然 pozzolan의 silica成分 組成에 可能한限 가까운條件으로 하여 基礎試料을 作했고 同時에 우리나라에서 產出되는 天然原料中 珪酸質混合材로 가장 有利한 條件에 있는 浦項産 珪藻土<sup>11)</sup>를 擇하여 天然試料로 擇하였다. 이 天然試料中에서의 silica의 形態는 無晶形의 可溶性 silica와 結晶形의 quartz 및  $\alpha$ -cristobalite 등으로 생각할수 있으나 이들이 單純한 狀態로 存在하지 않고 岩石學의 由로 複雜한 結合을 하고 있을 것으로 본다. 따라서 이들 試料가 常溫에서  $Ca(OH)_2$ 와의 反應에 미치는 影響을 究明하기 爲한 基礎的 研究를 目的으로 하였으며 두 試料사이의 差異點을 比較檢討해 보코자 한 것이다.

이 試料들을  $Ca(OH)_2$ 와 paste 狀態로 水和反應을 시킨 다음, 反應의 進行에 따른 各段階 反應生成物을 X-ray 回折分析, DTA, 化學分析 및 電子顯微鏡等으로 觀察하는 基本實驗과 pozzolan activity 및 mortar 強度 發現性 등을 보는 物理性能實驗을 併行하여 두 實驗結果 사이의 關聯性도 檢討해 보았다.

## 2. 試料

- $Ca(OH)_2$ : 독일 MERK 製 試藥(G. R.)
- Silica gel: 독일 MERK 製 試藥(chromatography用) 比表面積은  $4700cm^2/g$  이다.
- Quartz sand: 日本和光製 試藥 1級 ( $SiO_2:99.7\%$ ) 鐵製 ball mill에서 粉碎後 磁處理를 하고 洗滌한 다음, 水漚法으로 粒度를 調整  $10\sim 50\mu$  으르 하였다.
- Diatomite: 浦項市 環湖洞産으로 鐵製 ball mill에서 粉碎하여  $44\mu$  標準節를 通過시켰으며 (比表面積  $5400cm^2/g$ ) 化學分析結果는 Table 1, 可溶成分 分析結果는 Table 2와 같다.
- Cement: portland cement 第1種으로 化學分析結果를 Table 1에 表示하였다.

Table 1. Chemical composition of raw materials.

Samples	Ig. loss	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO
Diatomite	8.40	79.07	9.15	0.78	1.32	0.83
Cement	2.25	21.68	5.64	3.16	1.57	3.42

Table 2. Soluble component of diatomite.

Soluble component			Ig. loss	Insol. residue
$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$		
57.50	6.45	3.11	8.40	27.46

## 3. 實驗 및 結果

### 3.1. 試料의 調製

$Ca(OH)_2$ 와 silica의 比를 1:2로 하였고 silica와 silica gel과 quartz와의 比는 20%씩 變動을 주도록 하였다. 各試料의 混合量, 水 混入量 및 C/Sg ( $Ca(OH)_2$ 와 silica gel의 比)의 mol比를 Table 3에 表示하였다. 試料 配 號表示에서 CS group는  $Ca(OH)_2$ , silica gel 및 quartz를 配合한 것이며 CD는  $Ca(OH)_2$ 와 diatomite의 配合, D 및 S group은 各기 CD 및 CS group에서  $Ca(OH)_2$ 를 配合하지 않은 試料이다.

이들 混合物을 polyethylene 瓶에 넣어 密封하고 充分히 乾式混合을 한 다음 大型 agate mortar에서 所定 值의 蒸溜水를 加하여 다시 完全히 濕式混合을 하였다. 이때 물의 混入量 決定은 paste가 一定한 consistency를 갖도록 하기 爲하여 直徑 2cm, 길이 2cm의 유리管을 유리板 위에 세워 準備된 試料 paste를 채운 다음 유리管을 잘미시 들어올렸을때 paste가 퍼진 直徑이 5cm가 될때의 量으로 하였다.

Table 3. Mixing ratio and C/Sg mol ratio of samples.

Sample No.	CS-1	CS-2	CS-3	CS-4	CS-5	CS-6	CD
Ca(OH) <sub>2</sub> (C)	16	16	16	16	16	16	16
Silica gel(Sg)	32	25.6	19.2	12.8	6.4	—	—
Quartz sand(Q)	—	6.4	12.8	19.2	25.6	32	—
Diatomite(D)	—	—	—	—	—	—	32
Water	80	68	56	46	36	24	85
C/Sg mol ratio	0.49	0.61	0.81	1.22	2.45	—	※(0.71)

※ ( ) 内の 數字는 Ca(OH)<sub>2</sub>/soluble silica 를 表示함.

3.2. 試料의 水和養生 및 水和停止

slip 狀의 試料 paste 를 直徑 2cm 길이 6cm 의 plastic 筒 안에 채워 密封하고 polyethylene 주머니에 넣어 다시 密封한 다음 23±1.7°C 로 調節된 養生槽에서 所定期日 동안 水和養生을 시켰다. 水和時間은 3日, 7日, 14日, 21日, 28日, 56日, 84日, 168日로 하였고, CS-1 試料에 對해서는 短時間 동안의 水和現象을 觀察하기 爲하여 5分, 30分, 1時間, 3時間, 6時間, 12時間, 24時間의 水和養生을 하였다. 所定時間 水和養生을 한 試料는 agate mortar 에 옮겨 迅速히 無水 alcohol 과 acetone 으로 各各 두번씩 處理하고 眞空 desiccator 에서 減壓乾燥 (5mmHg) 하여 水和를 停止시켜 最終 試料로 하였다.

3.3. 化學分析

水和된 cement 나 calcium silicate 中の 遊離 CaO 또는 遊離 Ca(OH)<sub>2</sub> 를 分析하는 方法은 여러사람들에 依해서 考案되었으나<sup>18)~22)</sup> 本實驗에서는 ethylene glycol 을 使用하는 方法에 達했으며 各試料의 遊離Ca(OH)<sub>2</sub> 의 分析結果를 Fig. 1에 表示하였다. 基礎試料中 CS-1, CS-2 및 CS-3는 3日 水和 後에도 遊離 Ca(OH)<sub>2</sub> 가 나타나지 않았으며 그中에서도 水和反應이 가장 빠를것으로 豫想되는 CS-1에 對한 短時間內 水和反應 試料에 對한 遊離 Ca(OH)<sub>2</sub> 의 分析結果는 (a)圖에 CS-4, -5, -6, CD는 (b)圖에 圖示하였다.

3.4. 示差熱分析

Du Pont 900 Thermoanalyzer 를 使用하였으며 測定條件은 試料量 10mg, 溫度上昇速度 30°C/min, 示差熱感度 T=2mv/in, ΔT=0.04mv/in 基準物質로서는 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 使用하여 室溫으로 부터 1,000°C 의 範圍에서 行하였다. 各 試料에 對한 DTA 結果는 Fig. 2와 같다 全般的으로 나타난 peak 의 分布溫度 範圍를 보면 500~550°C 에서 遊離 Ca(OH)<sub>2</sub> 의 分解反應에 依한 吸熱 peak, 570°C에서의 α-quartz에서 β-quartz 로의 轉移에 依한 吸熱 peak 및 800~900°C에서의 calcium silic-

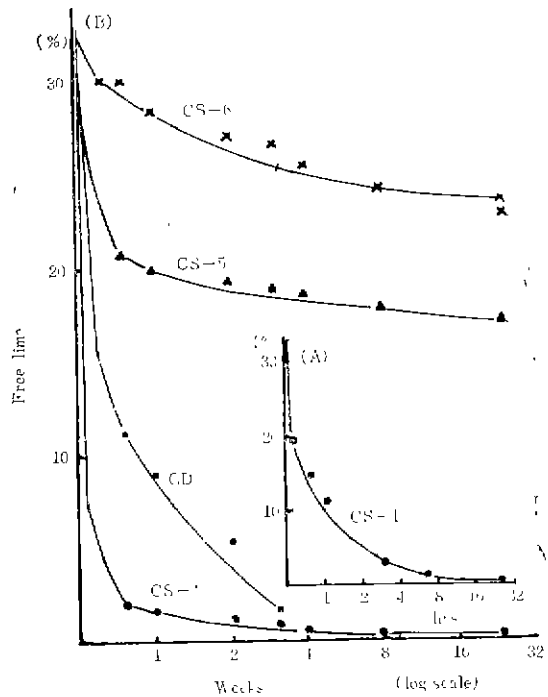


Fig. 1 Free lime content of samples after hydration, ate hydrates 生成物의 轉移에 따른 發熱 peak 等의 特性이 C/Sg 의 mol比 및 水和養生 期間의 差에 따라 特徵의으로 나타나 있다.

3.5. X線回折分析

X線回折分析은 日本島津會社製 X-ray diffractometer 를 使用하였으며 回折條件은 CuKα (Ni filter), 30kv 15A, scanning speed; 2°/min, full scale; 500cps 行하였다. 各 試料에 對한 X線回折分析 結果를 Fig. 3에 圖示하였다. 同定結果 全般的인 各 pattern 에서 나타나는 peak 는 Ca(OH)<sub>2</sub>, quartz 및 calcium silicate

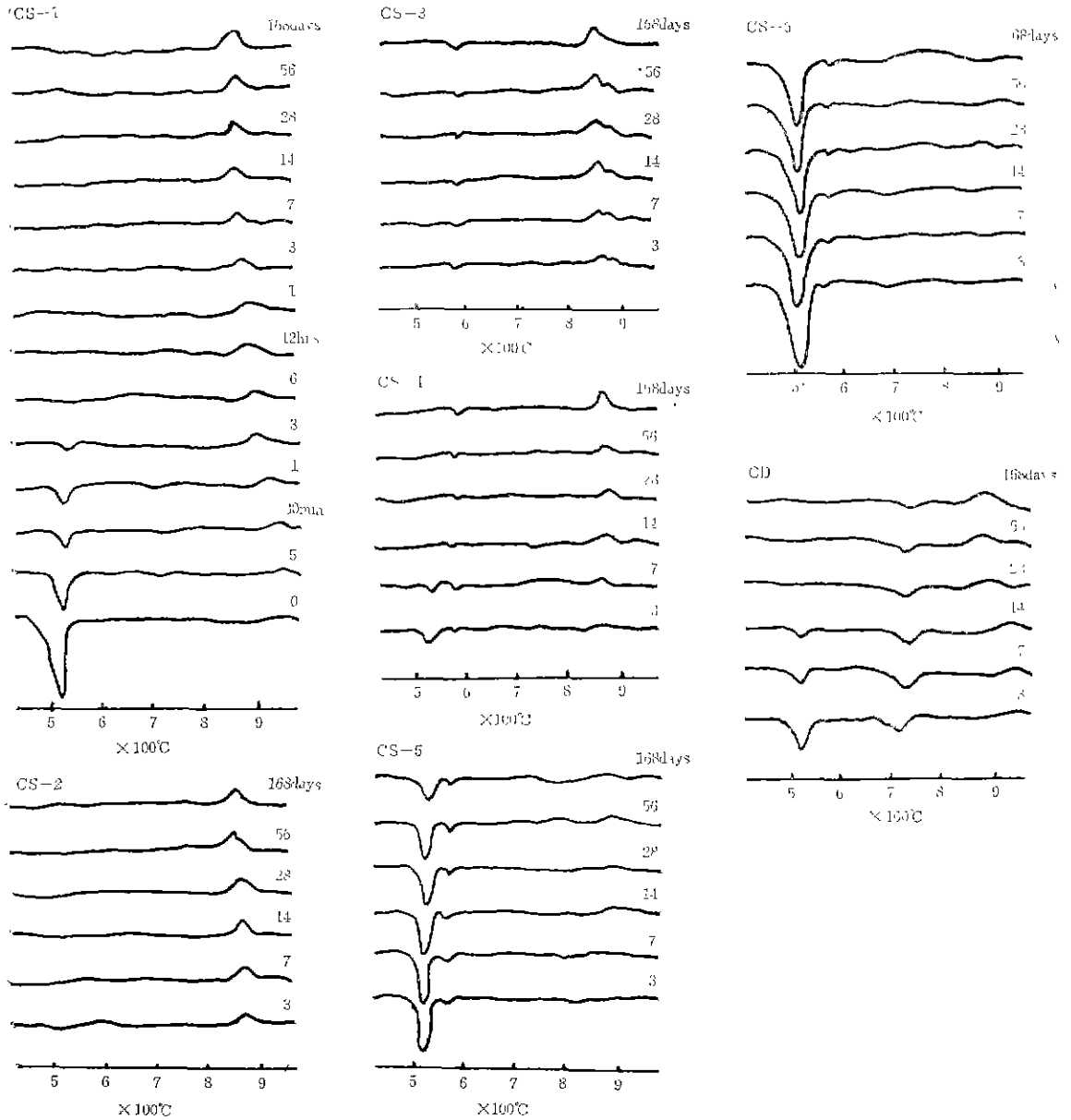


Fig. 2 DTA curves of hydrated samples.

hydrates의 特性 peak가 C/Sg mol比 및 水和期間에 따라 增減함을 나타내고 있고 diatomite를 사용한 試料에 있어서는  $\alpha$ -cristobalite peak가 水和 進展에 따라 減少하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 同 水和試料에 對하여 calcium silicate hydrates의 特性 peak를 상세히 檢討하기 爲하여 2θ 28~

31°까지 low scanning speed (0.25°/min)로 行한 것으로 3.07, 2.97, 및 3.02~3.04Å의 peak의 變化를 보여 주고 있다.

### 3.6. 電子顯微鏡 觀察

水和物의 形態를 觀察하기 爲하여 水和物巢塊를 無水 alcohol을 使用하여 풀어 懸濁하고 그 一滴을 mesh

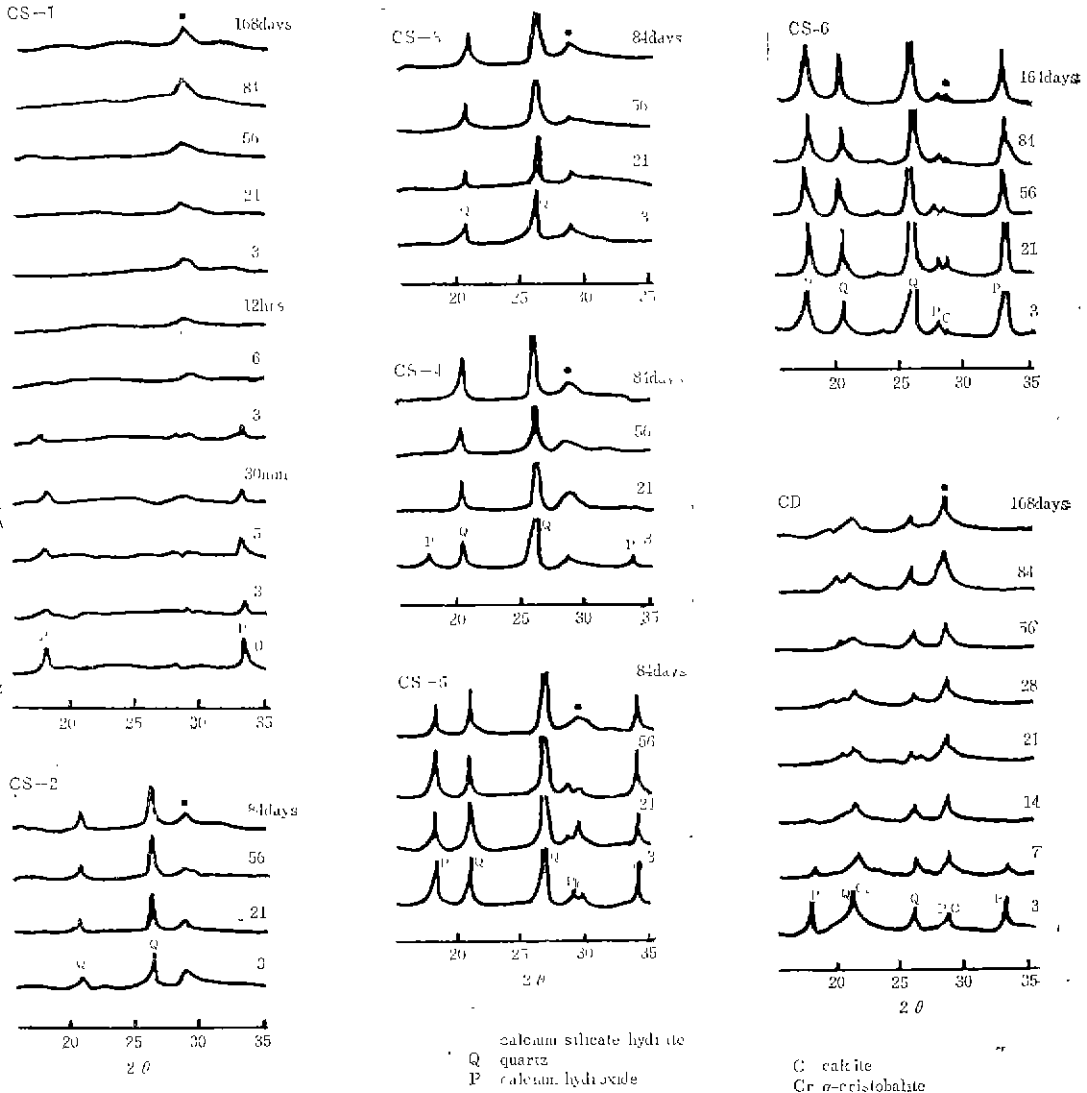


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of hydrated samples.

위에採取, 乾燥하여 觀察試料로 하였다. 電子顯微鏡은 RCA製 EMU-4B型을 使用하였다.

各試料에 對한 電子顯微鏡寫眞의 一部를 Fig. 5에 보였는데, 水和生成物은 凝塊物 周圍에 主로 foil 狀의 形態를 보여주고 있다.

3.7. Pozzolan activity 試驗

試料試料과 天然試料에 對한 pozzolan activity는 ASTM의 試驗方法<sup>23)</sup>에 따랐으며 44# 標準篩 殘渣가 12% 未滿인 pozzolan 試料 2部와 試藥 1級品인 Ca(OH)<sub>2</sub> 1

部 및 壓縮強度 試驗用 標準砂 9部를 重量比로 配合 mortar를 만들고, 直徑 5cm, 높이 10cm의 mold로 試驗體를 成形한 다음 密封을 하여 23°C에서 1日, 55°C에서 6日間 養生後 強度를 測定 하였다. 그 結果는 Table 4와 같다.

Table 4. Pozzolan activity of samples.

Samples	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	D
Pozzolan activity (kg/cm <sup>2</sup> )	41	28	20	14	13	10	120

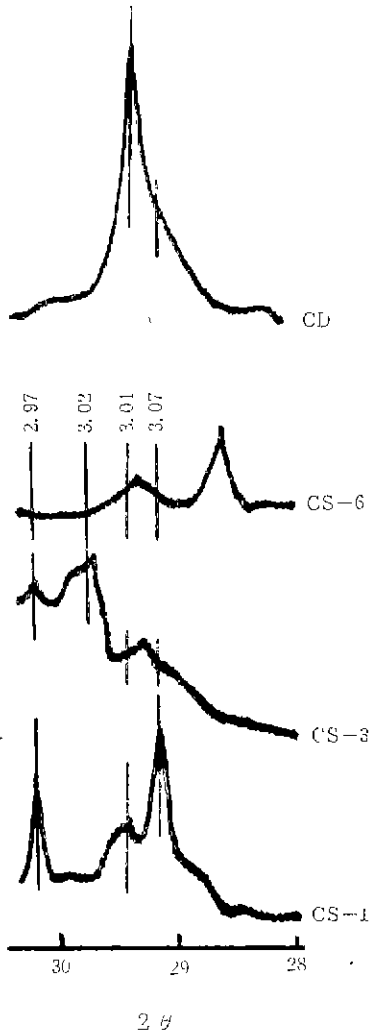


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of hydrated samples (168days)

表에서 보는바와 같이 天然試料 D의 pozzolan activity가 基礎試料보다 越等히 높은 値를 나타내고 있으며 基礎試料는 silica gel의 含量에 準해서 減少되고 있다.

3.8. Mortar 壓縮強度 試驗

Portland cement에 各種 試料를 30%씩 混合 後 mortar의 壓縮強度를 試驗하였다. 이때 使用한 mortar 試驗體 成形用 mold는 5cm 立方體 대신에 4cm 立方體를 使用 하였고 試驗結果는 다음 Table 5와 같다.

Table 5. Compressive strength of mortars for 30% pozzolan & 70% cement (kg/cm<sup>2</sup>)

Samples	Days							
	3	7	14	21	28	56	84	168
Cement	113	163	186	208	228	241	266	270
D	23	71	123	189	214	269	277	286
S-1	47	113	164	191	198	228	229	236
S-2	49	117	153	195	197	210	221	230
S-3	52	98	134	164	190	218	229	226
S-4	56	94	126	147	170	207	217	220
S-5	61	100	122	139	162	203	212	217
S-6	84	109	114	129	136	162	172	189

이 Table 5에서 보면 初期強度(3日)에 있어서는 quartz의 量이 增加할수록 強度値가 높았으나 時日이 經過함에 따라 反對로 silica gel의 含量이 많을수록 높은 強度値를 나타내고 있다. 특히 天然試料인 diatomite는 3日強度가 가장 낮은 値를 나타내고 있으나 168日에서의 強度는 다른것에 비해 越等히 높은 値를 나타내었다.

4. 考 察

Ca(OH)<sub>2</sub>-silica gel-H<sub>2</sub>O系의 反應에서 C/Sg mol比가

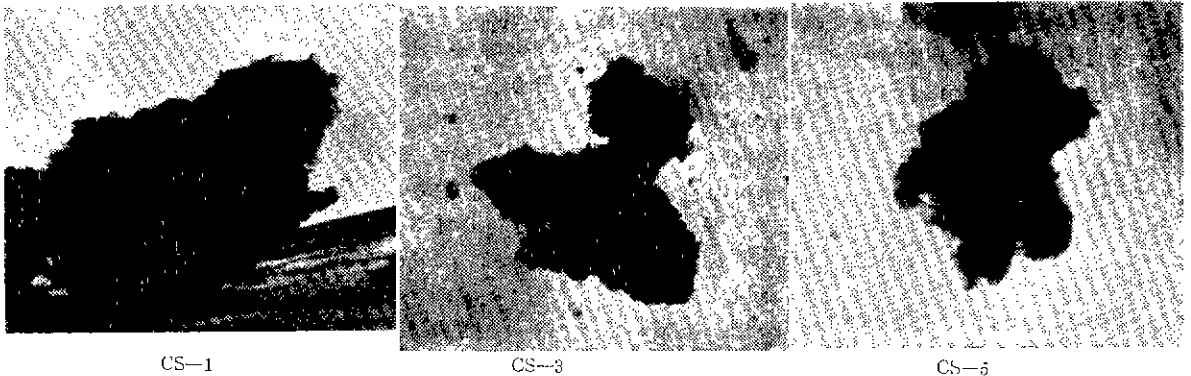


Fig. 5. Electronmicrograph of hydrated samples (168days) (×9000).

0.81 이하일때 常溫에서도 反應이 몹시 遲라 3日水和物에서 遊離  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 全然 檢出할수 없었고 C/Sg mol比 0.49 (CS-1)의 短時間內 反應實驗結果를 보면 6時間 以內에 遊離  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 消失하고 있음을 알수 있다. 이것은 DTA, X-ray 回折分析等에서도 共通의 으로 나타내고 있으나 이 反應에서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 無晶形의  $\text{SiO}_2$ 가 水分存在下에서 接觸과 同時에 迅速한 反應으로 完全한 calcium silicate의 水和物이 形成된다기 보다는 우선 相互間에 吸着으로 因할 chemisorption 作用을 이르게 暫定的인 吸着平衡을 이룬 後에 徐徐히 結晶化 해가는 것이라 하며 Taylor<sup>25)</sup>는  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  系의 反應에서  $\text{CSH}_n\text{-C}_2\text{SH}_n$ 의 連續的인 成分變化를 나타내고 이것이 吸着 또는 어떤 種類의 固溶體를 形成한다고 했고 Roller와 Ervin<sup>26)</sup>은  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  에는 吸着平衡이 存在함을 指摘한바 있다. C/Sg mol比 1.22 (CS-4)일때는 14日 以後에 遊離  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 消失하여 安定된 狀態를 나타냈으나 C/Sg mol比 2.45以上 (CS-5, CS-6)에서는 24週後라도 大部分의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 結合하지 않은 狀態로 存在 함으로서  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-silica gel-H}_2\text{O}$  系의 反應速度는 C/Sg mol比에 相當히 큰 影響을 받고 있음을 알수 있다.

그러나 天然試料에 있어서는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 對한 soluble silica의 mol比가 0.71일에도 不拘하고 遊離  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 14日까지 存在하고 21日後에나 安定된 狀態를 보여 줌으로서 基礎試料과 相當히 相違한 特性을 나타내고 있다. 그것은 基礎試料中의 無晶形 silica는 化學的으로 純粹한 狀態에서 反應이 迅速한 反面에 天然試料中의 soluble silica는 附隨礦物의 各值 成分과의 複雜한 結合狀態에서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와의 反應時 反應할 狀態로 溶出되는에는 어느程度 時間을 要할것으로 보기 때문이다.

水和生成物을 加熱할 경우 DTA peak (Fig. 2)에서 보여주는 바와 같이 CS-1의 경우 水和初期에는  $930^\circ\text{C}$ 附近에 낮은 broad 하는 發熱 peak가 水和進展에 따라 低溫쪽( $830^\circ\text{C}$ )으로 移行하면서 sharp 해지고 있으며 CS-2, 3, 4 및 CD의 경우도 peak 溫度는 다르나 비슷한 傾向을 보이고 있다. 그것은 水和進行中에 形成되는 CSH(I)의 C/S mol比의 變化和 結晶形成의 進展에서 오는 것으로 본다<sup>10)</sup>. 이 peak는 水和生成物이 加熱됨에 따라 wollastonite로의 轉移에 기인한 것이다. Fig. 6은 水和生成物을  $950^\circ\text{C}$ 로 燒成한 試片의 X-ray 回折圖로서 CS-1의 경우 wollastonite, CS-6 및 CD의 경우는 wollastonite 外에 quartz, cristobalite의 peak를 보이는데 그 크기는 各기 配合에 따른 比와 같은 傾向을 보인다.

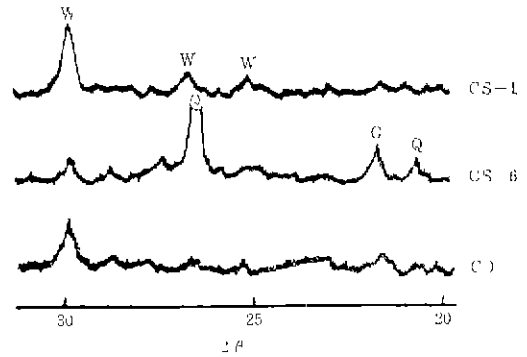


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of hydrated samples calcined at  $950^\circ\text{C}$ .

Taylor<sup>26)</sup>는  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  系反應生成物이  $800^\circ\text{C}$ 에서  $\beta$ -wollastonite가 形成되고 CSH(I)와 거의같은 構造의 性質을 갖는다는 것을 發表했다.

CS-3에서는 두個의 發熱 peak가  $830\sim 890^\circ\text{C}$  사이에 나타나있으며 水和가 進行됨에 따라서 高溫쪽의 peak는 차츰 없어지고 低溫쪽의 peak는 커지고 있다. Newman<sup>10)</sup>의 報告에서도 이러한 現象이 나타나있는데 C/S比가 달라짐으로서 paste 안에서 일어나는 變化라고 하고 있다.

X-ray 回折分析에서 나타나는 特徵은 DTA 結果와 거의 一致하는 現象을 많이 보여주고 있으나 水和反應生成物은 大部分 gel에 가까운 低結晶性으로 되어있고 反射 peak의 數도 적다. C/Sg의 mol比가 작고 水和가 進展됨에 따라서  $2\theta=28\sim 30^\circ$ 에 broad한 peak를 나타내고 있으며 이것은 結晶이 單一物質로 되어있지 않고 tobermorite group의 物質이 複合的으로 生成, 重合되어 있기 때문에 나타나는 現象이라고 본다.

即 Fig. 4에서 CS-1은 tobermorite group中 CSH(I)의  $3.07\text{\AA}$ (220),  $2.97\text{\AA}$ (222)의 peak가 主를 이루고  $3.04\text{\AA}$ 의 peak가 若干 나타나 있으며, CS-3, CS-6로 가면서 漸次  $3.07\text{\AA}$ ,  $2.97\text{\AA}$ 의 peak는 사라지고  $3.02\sim 3.04\text{\AA}$ 의 peak만 남는다. CD의 경우는  $3.04\text{\AA}$ 의 peak가 主를 이루고 있는데 이는 다른 試驗結果와 같은 傾向을 보이고 있다. Taylor는 結晶性이 좋지않을 경우  $2.97\text{\AA}$ 의 peak는 나타나지 않는다고 하였다.

또 CD의 X-ray 回折分析結果를 보면 水和進行에 따라  $\alpha$ -cristobalite의 peak가 漸次로 減少해 가는 反面에 quartz의 peak는 別로 變動이 없는 것으로 나타나 있어 常溫反應에 있어서 quartz의 反應性은 極히 弱하나  $\alpha$ -cristobalite의 反應性은 어느程度 認定할수 있을 것으로 본다.

水和生成物의 形態(Fig. 5)는 주로 foil 狀으로 亦是 CSH(I)에 가까운 gel 狀임을 말하여 주고있다. Foil 狀의 tobermorite는  $(hko)$ 의 X線反射밖에 보이지 않으나 plate 狀은  $(hkl)$ 의 反射도 보인다.

物性實驗結果를 檢討하여 볼때 基本實驗結果에서는 無晶形 silica가 많을수록 反應速度가 相當히 빨랐으나 pozzolan activity의 數値는 그와 比等하게 顯著한 差異를 나타내지 않고 있으며 天然試料만은 越等하게 높아 基本試料와 다른 特異性을 보여주고 있다. 이러한 現象은 mortar 強度의 後期強度에서 많은 傾向을 볼수 있으며, 初期強度에서는 結晶質 silica인 quartz의 量이 많을수록 높은 結果를 보여주고있다. 이러한 事實은 著者等이 既報<sup>1)</sup>한 各種 珪藻土를 使用하여 實驗한 mortar 強度에서 나타난 結果와 一致한다. 여기서 結晶形의 quartz는 pozzolan 反應보다 cement의 硬化時 骨材 役割을 함으로서 나타나는 現象으로 본다. 또한 天然試料의 物性實驗에 있어서의 特異性은 이것의 組成이 純粹한 成分으로 되어있지 않고 各種 附隨礦物과 alkali 成分 등이 含有되어 相乘的인 pozzolan 效果로서 나타나는 때문인 것으로 본다.

各種 試料에 對한 mortar 強度의 強度發現率을 다음 式으로 計算하여 Fig. 7에 圖示하였다.

$$\alpha = \frac{S_f - S_0}{S_0}$$

여기서  $\alpha$ : 強度發現率

$S_f$ : 所定期間 養生한 mortar의 強度

$S_0$ : 3日間養生한 mortar의 強度

基礎試料의 強度發現率은 silica gel의 量이 減少함에 따라 低下되고 있으나 天然原料의 強度發現率은 越等히 높으며 pozzolan activity의 境遇와 같은 現象을 볼수 있다.

### 5. 結 論

Pozzolan 反應性에 미치는 silica의 形態의 影響을 보기 爲하여  $Ca(OH)_2$ 에 silica gel, quartz 및 diatomite를 paste 狀態로 水和反應시켜 그 反應性을 檢討한 結果를 綜合하면 다음과 같다.

1. C/Sg mol比 0.49에서는 6時間 以內에, 0.81에서는 3日 以內에 그리고 1.22에서는 14日 以內에 遊離  $Ca(OH)_2$ 가 消失하며 CSH(I)型 生成物이 gel 狀내지 低結晶으로 形成되는 것을 確認할 수 있고 C/Sg mol比 2.45 以上에서는 24週까지도 大部分의  $Ca(OH)_2$ 가 結合하지 않은 狀態로 存在하여 反應性이 좋지 못하다.
2. Diatomite의 C/Sg mol比는 0.71이나  $Ca(OH)_2$ 와의 反應이 21日後에나 安定化됨으로써 silica gel의 境遇와는 特異性을 보여주고 있다.
3. 結晶形 silica中의 quartz는 反應性이 極히 弱하나  $\alpha$ -cristobalite는 相當한 反應性을 나타내었다.
4. 水和物을 熟處理했을때 330~930°C에서 發熱 peak는 水和初期에는 낮고 broad하였으나 水和가 進行됨에 따라 低溫쪽으로 移行하면서 sharp해지고 있다. 이들 peak는 水和生成物이 wollastonite로의 轉移를 나타내는 것으로 CSH(I)의 生成過程中 C/Sg mol比의 變化와 結晶度의 增大에 關連하는 것으로 본다.
5. Soluble silica의 含量이 많은 試料가 pozzolan activity와 mortar 強度가 높았으나 天然原料인 diatomite는 特異하게 높은 結果를 나타내었고 強度發現率은 pozzolan activity와 一致되는 傾向이 있다.

[附記] 本研究은 仁荷大學校 産業科學研究所의 研究助 成金에 依하여 이루어졌고, 漢陽大學校 李煥根博士의 指導가 많았음을 附記하여 感謝의 뜻을 表하는 바이다.

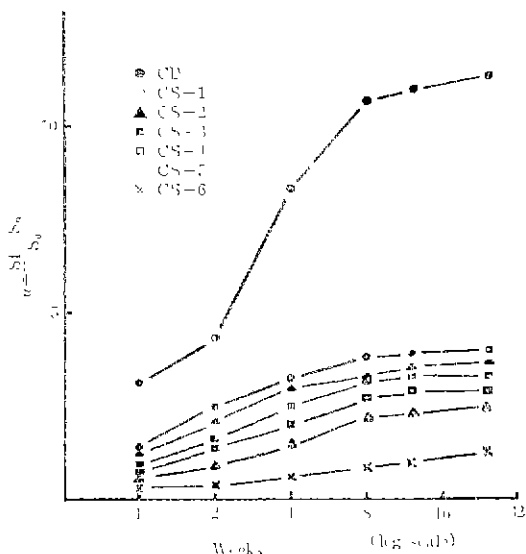


Fig. 7. Strength development rate of samples.



## 參 考 文 獻

- 1) 韓基成, 文定淵, 崔升煥, “珉藻土의 特性이 portland cement의 性能에 미치는 影響, 本誌, 9(3), 54 (1972)
- 2) U. Ludwig und H. E. Schwiete, “Kalkbindung und Neubildungen beiden Traß-Kalk-Reaktionen”, *Zement-Kalk-Gips*, 10, 421(1963)
- 3) 吉井豊彦丸, 村上義一, “시멘트 混合材의 研究”, 日本시멘트技術年報, 5, 173(1951)
- 4) H. F. W. Taylor, “The calcium silicate hydrates”, *Proc. 5th Intern. Symp. Chem. Cements*, Tokyo, 9(1963).
- 5) H. F. W. Taylor, “Hydrated calcium silicates. Part I. Compound formation of ordinary temperature”, *J. Chem. Soc.*, 3682(1950)
- 6) S. Brunauer, L. E. Copeland & R. H. Bragg, “The stoichiometry of the hydration of  $C_3S$  at room temperature”,  
I. Hydration in a ball mill : *J. Phys. Chem.*, 60, 112 (1956)  
II. Hydration in paste form : *J. Phys. Chem.*, 60, 116(1956)
- 7) S. Brunauer and S. A. Greenberg, “The hydration of  $C_3S$  and  $\beta-C_2S$  at room temperature”, *Proc. 4th Intern. Symp. Chem. Cements*, Washington, 135 (1960)
- 8) S. Brunauer, D. L. Kantro and L. E. Copeland, “The Stoichiometry of the hydration of  $\beta-C_2S$  &  $C_3S$  at room temperature”, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 761(1958)
- 9) S. A. Greenberg, T. N. Chang & E. Anderson, “Investigation of colloidal hydrated calcium silicates. I. Solubility products”, *J. Phys. Chem.*, 64, 1151 (1960)
- 10) E. S. Newman, “A thermochemical study of the reaction of calcium hydroxide, silica gel & water”, *J. Res. NBS.*, 59[3] 187(1957)
- 11) P. E. Halstead & C. D. Lawrence, “Kinetics of reaction in the system  $CaO-SiO_2-H_2O$ ”, *Proc. 4th Intern. Symp. Chem. Cements*, Washington, 321 (1960)
- 12) S. A. Greenber, “Reaction between silica and calcium hydroxide solutions, I. Kinetics in the temperature range 30 to 85°C”, *J. Phys. Chem.*, 65, 12 (1961)
- 13) S. Diamond, W. L. Dolch and J. L. White, “Studies on tobermorite-like calcium silicate hydrates”, *Highway Research Record*, 62, 62(1965)
- 14) G. O. Assarsson & E. Rydberg, “Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and amorphous silica”, *J. Phys. Chem.*, 60, 397(1956)
- 15) H. F. W. Taylor, “Hydrothermal reactions in the system  $CaO-SiO_2-H_2O$  and the steam curing of cement and cement-silica products” \* *Proc. 4th Intern. Symp. Chem. Cements*, Washington, 167 (1960)
- 16) G. L. Kalousek, F. V. Camarda, J. E. Kopanda & Z. T. Jugovic, “Analysis of asbestos-cement binders”, *Materials Research & Standards*, 6(4) 169(1966)
- 17) G. L. Kalousek, “Tobermorite and related phases in the system  $CaO-SiO_2-H_2O$ ”, *J. Am. Concr. Inst.*, 26(10) 989(1955)
- 18) G. O. Assarsson & J. M. Bokstrom, “Uncombined calcium oxide or hydroxide in lime and silicate products”, *Anal. Chem.*, 25, 1841(1953)
- 19) E. E. Pressler, S. Brunauer, D. L. Kantro & C. H. Weise, “Determination of the free calcium hydroxide contents of hydrated portland cement & calcium silicates”, *Anal. Chem.*, 33, 877(1961)
- 20) 赤岩重雄, “水和시멘트中の 遊離水酸化石灰의 定量(第3, 4報)” 日案協誌, 62(701) 666 (1954)
- 21) ASTM C 114-69, “Chemical analysis of hydraulic cement”.
- 22) KS L 5120, “포틀랜드 시멘트의 화학분석 방법”
- 23) ASTM C 595-71, “Blended hydraulic cements”.
- 24) KS L 5105, “시멘트 모르타의 압축강도 시험방법”
- 25) P. S. Roller & G. Ervin, “The system calcium oxide-silica-water at 30°C; The association of silicate ion in dilute alkaline solution”, *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (3)461(1940)
- 26) H. F. W. Taylor, “Hydrated calcium silicates. (Part V) The water content of calcium silicate hydrate (I)”, *J. Chem. Soc.*, 163(1953)