

# 高溫 및 高溫 · 高壓 하에서의 水和

崔 相 紘

〈漢陽大學校教授 · 工博〉

## 1. 시멘트의 경화 촉진

시멘트제품의 경화촉진을 위하여 여러 방법이 쓰이고 있다. 경화촉진을 위한 방법으로는 응결·경화를 촉진하는 혼화제를 사용하는 방법과 증기양생, 고압증기양생, 전기양생, 전열양생 등의 촉진공법으로 대별된다(촉진혼화제에 대해서는 지난호에 기술하였다).

상압증기양생은 콘크리트제품공장에서 흔히 쓰는 방법으로 고온의 증기를 사용한 가열촉진방법이다. 고압증기양생은 ALC, 고강도 콘크리트제품과 같은 콘크리트제품을 autoclave를 사용하여 고온·고압하의 수열반응으로 처리하는 것과 지열시멘트와 같은 고온·고압조건 하에서 사용되는 특수시멘트를 위한 기초연구에 활용되고 있다<sup>2)</sup>. 전기양생은 콘크리트에 전류를 흐르게 하여 전기저항에 의한 발열을 이용하여 가열양생하는 방법이며, 전열양생은 전기저항이 큰 발열체를 이용하여 외부에서 콘크리트를 가열하는 방법이다.

여기서는 상온 이상의 고온 및 고온·고압하에서의 수화반응에 의한 경화촉진반응과 규산칼슘계 수열반응생성물에 대하여 다루고자 한다.

## 2. 상온~100℃에서의 수화반응에 의한 양생

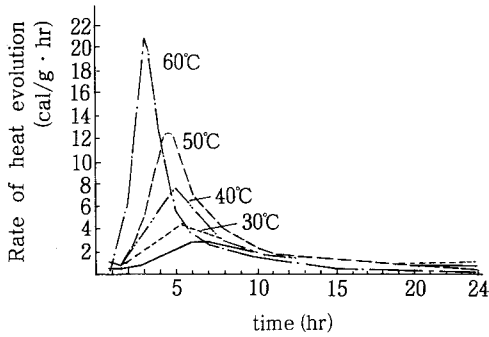
대기압하에서 상온~100℃에서의 시멘트의 수화

는 상온에서의 수화와 본질적으로는 다르지 않으나 반응이 가속되고 수화생성물과 미세구조에서 약간의 차이가 있다.

시멘트·콘크리트제품의 경화촉진을 위하여 이용되는 증기양생은 대기압하의 포화증기 속에서 수화양생하는 방법으로, 처음 2~3시간 동안 상온의 습공에서 예비양생한 후, 15~20℃/hr의 속도로 온도를 올려 목적하는 온도에 이르면 그 온도에서 일정 시간 유지·양생한 후 서냉하여 제품을 양생실에서 꺼낸다. 양생공정의 설계는 매우 중요한 것으로 예비양생이 소홀하다든가 온도상승속도 및 냉각속도가 너무 빠르면 제품에 균열이 생길 우려가 있다. 양생시 양생시간과 양생온도를 곱한 값(℃·hr)을 maturity라 하여 온도의 영향을 일반적으로 나타내 주며, 소정의 강도를 얻기 위한 하나의 척도로 쓰이기도 하지만 보편화된 결과를 보이지는 않는다<sup>3)</sup>.

증기양생한 콘크리트제품은 표준양생한 28일 강도에 비하여 10~15% 정도 낮은 강도를 나타내므로 증기양생후 얼마간 습윤양생하는 것이 강도나 탄성적 성질을 높이는 데 유리하다<sup>4)</sup>.

시멘트의 수화반응속도는 수화초기 3~4시간 범위에서는 온도가 올라갈수록 더 빠르다. <그림-1>은 수화 초기의 온도와 수화발열속도의 관계를 보인 것이다. 그러나 C<sub>3</sub>S나 alite의 수화에 대한 QXDA 연구에서 최종 수화정도가 온도에 의존한다는 명백한 증거를 보이지 않는다는 주장<sup>5,6)</sup>도 있고, 급격한 수화가 낮은 기공률을 갖는 수화생성층이 시멘트 입자를 둘러싸므로써 더 이상의 수화를 지연시킨다는



〈그림-1〉 Typical calorimetric curve of hydration of Portland cement at various temperature.

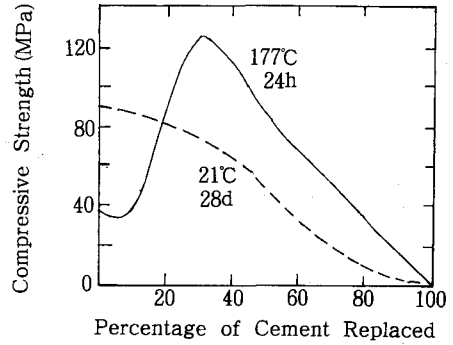
주장도 있다<sup>7)</sup>. 포졸란이나 잠재수경성을 갖는 물질의 반응은 온도 증가로 더 가속된다.

$C_3S$ 나  $\beta C_2S$ 의 페이스트에 대한 연구에서도<sup>5, 6, 9)</sup> C-S-H 상의 Ca/Si비에 대한 온도의 영향에 대하여 연구자간의 의견은 서로 상충되나 온도 증가에 따라 Ca/Si비는 증가하는 경향이다. 비록, 수화정도는 서로 다르다 하여도 비표면적과 작은 기공의 양은 양생온도에 따라 감소한다<sup>6, 8, 10)</sup>.

### 3. 수열반응에 의한 고압 증기 양생

시멘트경화체나 규산칼슘계의 경화체는 autoclave에서 100°C 이상의 온도에서 수열반응으로 양생하면 경화가 더욱 가속된다. 고압증기양생은 시멘트 2차제품 또는 규산칼슘계 제품을 고압증기양생함으로써 고강도·내충격성의 제품을 얻는 방법으로 보통은 포틀랜드시멘트와 규산질미분말의 혼합물 또는 석회와 규사미분말의 혼합물을 180°C, 10기압 정도의 포화증기 속에서 일정기간 수화양생하여 제품을 생산한다. 이때 증기양생에서처럼 상온에서의 예비양생, 가열속도 및 냉각속도의 제한이 필요하다. 이 방법으로 얻은 경화체는 적어도 포틀랜드시멘트의 28일 강도에 맞먹는 강도를 갖게 된다. 또 원료에 내알칼리성 첨유 등 보강제를 첨가할 수 있으며 원료일부를 적합한 조성범위에서 포졸란물질이나 슬래그와 같은 다른 재료로 대체할 수 있다.

autoclave에 의한 고압증기양생처리로 얻어지는 제품은 고강도파일, 경량기포콘크리트(ALC), 단열재 등 다양하다.



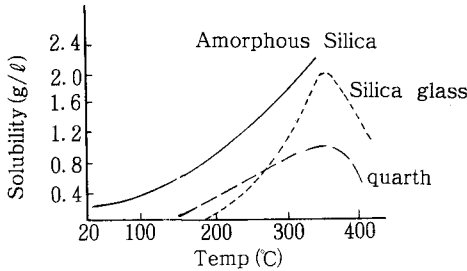
〈그림-2〉 Effects of partial replacement of cement by finely ground silica on the compressive strength of mixes cured normally and in the autoclave.

콘크리트를 고온·고압의 증기(180°C 10atm)로 양생하면 짧은 시간에 시멘트중의 실리커와 칼슘이 반응·결합하여 tobermorite결정을 형성한다.

tobermorite는 시멘트 조성에 비하여 실리커 성분을 많이 함유하고 있으므로 부족되는 실리커는 실리커질미분말을 첨가 배합하거나 골재 중의 실리커와 반응한다. 〈그림-2〉는 포틀랜드시멘트와 실리커미분말을 배합한 혼합물경화체의 압축강도를 비교한 것의 한 예이다.

$CaO-SiO_2-H_2O$ 계에서 수열반응은 Ca/Si의 비와 반응조건에 따라 다양한 수화물이 생성되고 있으며, 어떤 생성물이 어떻게 생성되고 있는가는 출발물질의 종류, 배합비, 물/고형물 비, 반응온도, 승온속도 등에 따라 다르다. 수열반응은, 실리커질원료는 온도가 올라감에 따라 액상에서의 용해도가 커지고(〈그림-3〉), 이 용해성분이 석회질원료와의 반응으로 칼슘실리케이트를 생성하는 용해 석출에 의한 반응이나,  $\gamma-2CaO \cdot SiO_2$ 를 수열처리하였을 때 topotactic한 반응생성물이 중간상으로 인정되었으며<sup>11)</sup>, 순간 승온법으로 반응한 결과 처음에  $\gamma-2CaO \cdot SiO_2$ 가 생성하고 kilchoanite와 calciochondrodite가 생성하였는데 이것도 topotactic반응으로 보고 있다<sup>12)</sup>.

〈그림-4〉는 규산칼슘수화물의 생성조건을 보이고 있다. 실리커의 양이 적을때, 예를 들어 Ca/Si비가 2일때는  $\alpha-C_2S$  수화물이 생성하며 실리커 성분이 많아지면 낮은 Ca/Si비의 C-S-H가 생성한다. Ca/Si비가 0.9~1.0일때 이 조성의 C-S-H가



〈그림-3〉 Solubility of silica.

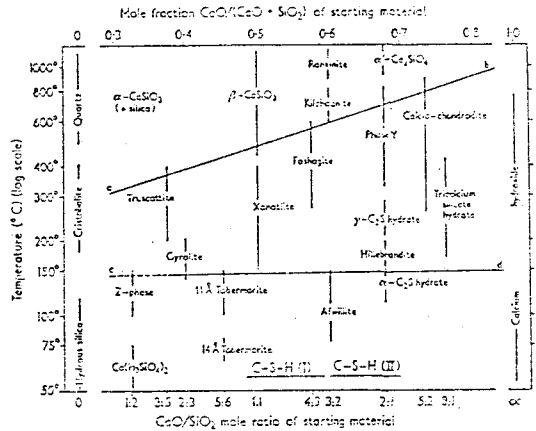
결정화하여 tobermorite를 생성한다. 어느정도의 결정화가 바람직한가에 대하여는 여러 의견이 있는데 제품의 조성에 따라 최적의 조성비, 최적의 양생온도와 시간이 결정된다.

alite ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 3$ )의  $180^\circ\text{C}$ 에서의 수열반응에서는 반응초기에 high lime형 C-S-H와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성하고 후에  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 가 생성한다. 석영이 첨가되어  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.5$ 에서는 초기에  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 가 생성하나 이것이 석영과 반응하여 C-S-H로 변화하며 나중에는 C-S-H와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성한다. 그리고 석영이 더 많아져  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.8$ 에서는  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 는 생성되지 않고 초기에 생성한  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 도 C-S-H로 변화하여 나중에는 C-S-H뿐으로 그 조성은 tobermorite 조성에 가까워진다.  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.5$ 에서는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 생성되지 않고 C-S-H뿐이며 나중에는 tobermorite 조성에 가까워진다. 압축강도는 alite만일때보다 석영이 첨가된 경우가 크며 석영의 입도가 적을수록 큰 강도가 얻어진다.

$\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 만의  $180^\circ\text{C}$ 에서의 수열반응에서는  $\alpha\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  수화물이 생성하는데 반응초기에 중간생성물로  $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 의 수화물(hydrated form)을 생성함이 보고 되었다<sup>13)</sup>.

$\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 에 석영을 가하여  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.5$ 로  $180^\circ\text{C}$ 에서 수열반응하면 p-phase와 kilchoanite가 생성하며  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ 에서는 C-S-H와 tobermorite가 생성한다. 반응온도가 높아지면  $300^\circ\text{C}$ 에서 xonotlite로 된다.

$\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 는 상온에서는 수화반응을 하지 않으나 수열반응으로는 반응한다.  $180^\circ\text{C}$ 에서의 수열반응에서 calcio-chondrodite와  $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  수화물을 생성하며, 석영을 가하여  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 =$



〈그림-4〉 The conditions of formation of the anhydrous and hydrated calcium silicates under hydrothermal conditions.

1.5로 하면 p-phase와 kilchoanite가,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.0$ 에서는 kilchoanite와 tobermorite가,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.5$ 에서는 tobermorite가 생성하다가 후에 gyrolite로 된다.  $300^\circ\text{C}$ 에서는  $\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 만일 때는 kilchoanite와 p-phase가, 석영을 가하여  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.5$ 에서는 kilchoanite가,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1.0$ 에서는 kilchoanite와 xonotlite가,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.5$ 에서는 gyrolite가 생성한다.

#### 4. 수열반응으로 생성된 규산칼슘계 수화물

$\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 계의 평형생성물은 그 조성과 온도에 따라 다양하다.  $180^\circ\text{C}$ 이상에서는  $\text{C}_2\text{S}$ 수화물이나 tobermorite 외에도 truscottite, gyrolite, xonotlite, hillebrandite 및  $\text{C}_3\text{S}$  수화물 등이 있다. 그중에서도 xonotlite는 Ca/Si비가 약 1에서  $200^\circ\text{C}$  이상 고온·고압양생으로 쉽게 생성되는데 그가 갖는 내열성으로 열 절연재료로 활용되고 있다. 실리케질 물질이 더 반응성인 형태로 공급된다면 gyrolite가, 더 높은 온도에서는 truscottite가 생성된다. 수열반응으로 얻어지는 대표적인 규산칼슘수화물 및 관련 수화물은 〈표-1〉과 같다<sup>1,2)</sup>.

##### (1) Wallastonite group

내열성 고온재료, 유정시멘트 및 지열시멘트 등의 성분으로 관심이 큰 xonotlite는  $\text{Si}_6\text{O}_{17}^{10-}$ 의 이

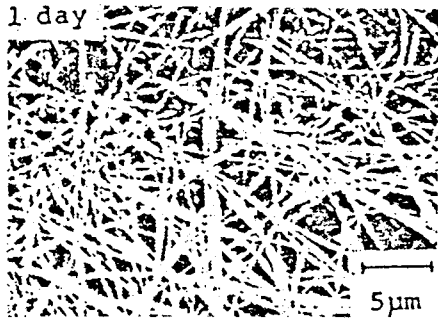
〈표-1〉 Hydrothermally Produced Calcium Silicates, Aluminosilicates and Related Phases

	Compound	Composition	Constitution Formula
<i>Wollastonite Group</i>	Nekoite	$C_3S_6H_8$	$3CaSi_2O_5 \cdot 8H_2O$
	Okenit	$C_3S_6H_6$	$3CaSi_2O_5 \cdot 6H_2O$
	Xonotlite	$C_6S_6H$	$Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2$
	Wollastonite	CS	$CaSiO_3(\beta-)$
	Foshagite	$C_4S_3H$	$Ca_4(SiO_3)_3(OH)_2$
	Hillebrandite	$C_2SH$	$Ca_2(SiO_3)(OH)_2$
<i>Tobermorite Group</i>	1.4nm Tobermorite	$C_5S_6H_9$	$Ca_5(Si_6O_{18}H_2) \cdot 8H_2O$
	Tacharanite	$C_{12}AS_{18}H_{18}$	$Ca_4(Si_6O_{18}H_2)Al_{2/3} \cdot 5H_2O(?)$
	1.1nm Tobermorite	$C_5S_6H_5$	$Ca_5(Si_6O_{18}H_2) \cdot 4H_2O$
	1nm Tobermorite	$\sim C_5S_4H_5(?)$	(?)
	0.9nm Tobermorite	$C_5S_6H$	$Ca_5(Si_6O_{18}H_2)$
<i>Jennite Group</i>	C-S-H (I)	$C_5S_{4.6}H_x(?)$	Complex : $(SiO_3)_n$ and $Si_2O_7(?)$
	Jennite	$C_9S_6H_{11}$	$Ca_9(Si_6O_{18}H_2)(OH)_8 \cdot 6H_2O$
	Metajennite	$C_9S_6H_7$	$Ca_9(Si_6O_{18}H_2)(OH)_8 \cdot 2H_2O$
	C-S-H (II)	$C_9S_{4.6}H_x$	Complex : $(SiO_3)_n$ and $Si_2O_7$
<i>Gyrolite Group</i>	Gyrolite	$C_2S_3H_{-2}$	$Ca_8(Si_4O_{10})_3(OH)_4 \sim 6H_2O$
	Truscottite	$C_7S_{12}H_{-3}$	$Ca_7(Si_4O_{10})(Si_8O_{10})(OH)_4 \sim 1H_2O$
	Reyerite	$(N, K)C_{14}S_{22}AH_{-8}$	Substituted truscottite
	Z-Phase (Assarsson)	$\sim CS_2H_2$	$Ca(Si_2O_5) \cdot 2H_2O(?)$
	Kilchoanite	$C_3S_2$	$Ca_6(SiO_4)(Si_3O_{10})$
<i>r-C<sub>2</sub>S Group</i>	$C_8S_5$	$C_8S_5$	$Ca_8(SiO_4)_2(Si_3O_{10})$
	Calciochondrodite	$C_5S_2H$	$Ca_5(SiO_4)_2(OH)_2$
	"3.15A Phase"	$\sim C_4S_5H$	(?)
<i>Other Calcium Silicate Phases</i>	Suolunite	CSH	$Ca_2(Si_2O_7H_2) \cdot H_2O$
	Rosenhahnite	$C_3S_3H$	$Ca_3(Si_3O_{10}H_2)$
	Afwillite	$C_3S_2H_3$	$Ca_3(SiO_4H)_2 \cdot 2H_2O$
	Killalaite	$\sim C_{3.2}S_2H_{0.8}$	$Ca_{3.2}(Si_2O_7O_{0.6})(OH)$
	$\alpha$ -C <sub>2</sub> S Hydrate	$C_2SH$	$Ca_2(SiO_4H)(OH)$
	Dellaite	$C_6S_3H$	$Ca_6(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)_2$
	Tricalcium silicate hydrate	$C_6S_2H_3$	$Ca_6(Si_2O_7)(OH)_6$
	Scawtite	$C_7S_6\bar{C}H_2$	$Ca_7(Si_6O_{18})(CO_3) \cdot 2H_2O$
	Fukalite	$C_4S_2\bar{C}H$	$Ca_4Si_2O_6(OH, F)_2(CO_3)$
	Pectolite	$NC_4S_6H$	$NaCa_2(Si_3O_9H)$
<i>Other High-Temperature Cement Phases</i>	Rustumite	$C_9S_5H \cdot CaCl_2$	$Ca_{10}(SiO_4)(Si_2O_7)_2(OH)_2Cl_2$
	Hexagonal CAS <sub>2</sub>	CAS <sub>2</sub>	$Ca(Al_2Si_2O_8)$
	Stratlingite	$C_2ASH_8$	$[Ca_2Al(OH)_6][AlSiO_5H_2] \cdot 4H_2O$
	Bicchulite	$C_2ASH$	$Ca_2(Al_2SiO_6)(OH)_2$
	Hydrogarnet	$C_3(A, F)(H_6, S_3)$	$Ca_3[Al, Fe]_2[(SiO_4)_2(OH)_4]_3$

중 체인을 중심으로 성장한 섬유상 결정으로, 결정 수는 OH기로 700°C 정도에서 탈수하여  $\beta$ -wollastonite로 된다. tobermorite에 비하여 물이 1분자밖에 없으므로 가열 탈수에 의한 수축이 적고 공업적으로는 1000°C까지 견딜수 있다. forshagite와 hillebrandite도 지열조건에서 생성된다.

(2) Tobermorite group

규산칼슘수화물중에서 대표적인 것의 하나인 tobermorite에는 1.4nm, 1.1nm, 0.9nm의 tobermorite 등이 있는데(본고 시멘트화학⑦), 시멘트, No. 128 27page 참조), 그 중에서도 대표적



〈그림-5〉 Effect of KOH on the morphology of tobermorite.

인 1.1nm tobermorite는 두 SiO<sub>2</sub>층 사이에 Ca-O층을 갖는 층상구조를 하고 있고, 결정수는 Si-OH와 H<sub>2</sub>O로 되어 있으며 가열하면 150~550°C에서 탈수하여 800°C 근처에서 β-wollastonite로 바뀐다. 이때 전이하는 열적 거동에 따라 정상형(1.1nm tobermorite가 가열에 의하여 물분자를 잃어 약 300°C에서 0.9nm tobermorite로 전이하는 형)과 이상형(가열 탈수하여도 0.9nm tobermorite를 거치지 않고 800°C에서 β-wollastonite로 되는 형)이 있다. KOH, Al(OH)<sub>3</sub>는 결정성 tobermorite의 생성을 촉진하고 안정화시키는데 양자간에는 tobermorite의 형태에 미치는 효과가 크게 다르다. Al(OH)<sub>3</sub>는 판상 tobermorite의 형성을 촉진하고, KOH는 침상 또는 섬유상의 tobermorite를 생성시키고 있다<sup>14)</sup> (〈그림-5〉).

### (3) Jenite group

Jenite는 high-lime형 규산칼슘수화물로서 천연에만 존재하는 것으로 알려졌으나 3CaO · SiO<sub>2</sub> 또는 β-2CaO · SiO<sub>2</sub> 등을 출발물질로 하여 80°C에서 1~13주일간 수열 반응하여 합성되었다<sup>15)</sup> Jenite는 70~90°C에서 약 7%의 수분을 잃고 topotactic하게 meta-Jenite로 전이하고 온도를 높이면 서서히 비정질화한다. 탈수에 의한 중량감소는 600°C까지 보이며 900°C 이상에서 β-wollastonite 및 larnite로 된다.

### (4) Gyrolite group

이 group에는 gyrolite, truscottite 등이 있는데, β-2CaO · SiO<sub>2</sub>와 석영의 혼합물을 수열처리하여도 얻을 수 있다. 이 group의 대표적인 gyrolite

의 층간의 물분자는 zeolite 수와 같이 출입이 자유롭다.

### (5) r-C<sub>2</sub>S group

이 group에는 Kilochoanite, 8CaO · 5SiO<sub>2</sub>, calcio-chondrodite가 속해 있다. kilchoanite는 지열조건 하에서는 시멘트와 석영의 혼합물이나 r-2CaO · SiO<sub>2</sub>-석영계에서도 생성되고, 순간 승온 범으로부터 220°C의 suspension 수열반응으로도 생성되며<sup>12)</sup>, β-2CaO · SiO<sub>2</sub>의 수화중간생성물인 전술한 r-C<sub>2</sub>S의 수화물과 SiO<sub>2</sub>로부터 180°C의 수열 조건에서도 생성한다<sup>13)</sup>.

### 〈참 고 문 헌〉

1. H. F. W. Taylor, D. M. Roy, 7<sup>th</sup> ICCS, Vol. 1, II-2/1 (1980).
2. 최상훈, 요업학회지, 22 (4), 66 (1985).
3. H. F. W. Taylor, Cement Chemistry, 362, Academic Press (1990).
4. 内山 廣, Cement & Concrete, No. 520, 46 (1990).
5. L. E. Copeland, D. L. Kantro, 5<sup>th</sup> ISCC, Vol. 2, p387 (1969).
6. A. Benture, R. L. Berger, J. H. Kung, N. B. Milestone, J. F. Young, J. Am. Ceram. Soc., 62, 362 (1979).
7. J. F. Young, W. Hansen, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 85, 313 (1987).
8. V. Alunno-Rosetti, G. Chiochio, M. Collepardi, Cem. Concr. Res., 4, 279 (1974).
9. I. Odler, S. Abdul-Maula, Z. Y. Lu, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 85, 139 (1987).
10. I. Odler, M. Rosler, Cem. Concr. Res., 15, 401 (1985).
11. K. Speakman, H. F. W. Taylor, J. M. Bennett, J. A. Gard., J. Chem. Soc., A 1052 (1967).
12. 淺海順治, 松原雅人, 光田武, 窯協(日), 1983年會發表 (1983).
13. 崔相紘, 佐佐木學, 淺賀喜與志, 大門正機, 시멘트技報(日), 38, 46 (1984).
14. 淺賀喜與志, 佐佐木學, 崔相紘, 大門正機, 石膏와石灰(日) No. 196, 22 (1985).
15. 原 尚道, 井上憲弘, 長谷川武, 窯協(日), 1984年會發表 (1984). ▲