

칼슘설포알루미늄네이트 수화물의 가열에 의한 미세구조 특성변화 연구

박춘근 · 김병권* · 홍성운 · 조동원

〈쌍용중앙연구소〉

1. 서론

$C_4A_3\bar{S}$ ($3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$) 광물은 팽창성 혼화재의 주요 구성광물로서 오래전부터 이용되어 왔으며 그밖에도 속경성, 고강도성 등 우수한 특성을 발휘할 수 있어 그의 제조 및 활용에 대하여 많은 연구가 행해져 왔다.

칼슘설포 알루미늄네이트 광물에 물이 첨가되면 칼슘설포 알루미늄네이트 수화물이 매우 빠른 시간내에 생성된다. $C_4A_3\bar{S}-CaO-CaSO_4-H_2O$ 계에서 생성되는 주된 칼슘설포 알루미늄네이트 수화물은 일반적으로 물분자를 31~32몰을 함유하는 ettringite로 알려져 있으며, 이 ettringite는 결정 구조내에 화학적 결합력이 다른 물 분자들로 구성되어 있다.

한편 ettringite의 수화, 팽창기구 및 안정성에 대하여는 아직도 불분명한 점이 많으며 특히 안정성은 이 수화물의 활용에 있어 매우 중요한 요소라고 할 수 있다.

Garbriso¹ 등은 pH가 다른 수용액 속에서 ettringite의 안정성에 대해 연구하였으며 Ogawa와 Roy²는 증류수 및 NaCl 수용액 중에서 ettringite 경화체의 팽창현상과 고온고압 하에서의 안정성에 대하여 연구한 결과 100~600psi의 압력범위에서 ettringite는 130~150℃에서 분해되며 주로 monosulfate($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$)로 전이된다고 하였다.

본 연구에서는 $C_4A_3\bar{S}$ 광물의 수화 및 팽창기구를 추론하기 위한 수단의 일환으로 $C_4A_3\bar{S}$, CaO,

CaSO₄ 및 H₂O를 ettringite의 조성이 되도록 혼합, 양생하여 순수한 ettringite를 합성하였으며, 건조상태에서의 가열처리에 따른 수화물내의 결합수의 거동, 미세구조의 변화 등을 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1 칼슘설포 알루미늄네이트 수화물의 합성

칼슘설포 알루미늄네이트 수화물인 ettringite를 합성하기 위해 순수한 시약급의 CaCO₃, Al₂O₃ 및 CaSO₄ · 2H₂O를 3CaO · 3Al₂O₃ · CaSO₄(이후 $C_4A_3\bar{S}$ 표기)의 조성이 되도록 잘 혼합하여 900℃에서 탈탄산 시킨후 1300℃에서 1시간 소성하여 순수한 $C_4A_3\bar{S}$ 광물을 합성하였다 (Fig. 1).

합성된 $C_4A_3\bar{S}$ 광물을 44μm 잔분이 10%가 되도록 분쇄하였으며 $C_4A_3\bar{S}$ 광물 1몰에 대하여 8몰의 CaSO₄, 6몰의 Ca(OH)₂ 및 90몰의 H₂O를 혼합하여

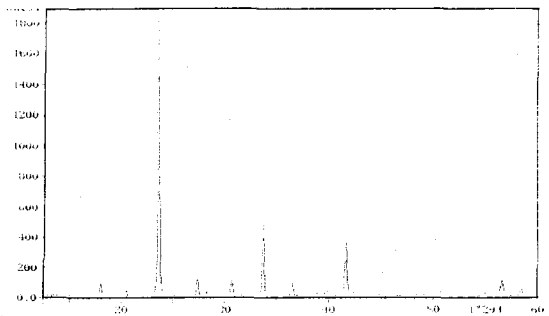
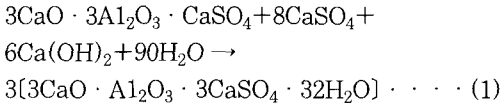


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of $C_4A_3\bar{S}$

밀폐된 용기에서 양생, ettringite가 생성토록 하였다.

이때 ettringite의 생성반응은 아래의 식과 같다.



2.2 결합수량 측정

20℃~1,000℃까지 각각 소정의 온도에서 항량이 되도록 가열한 후 무게감량을 측정하여 결합수의 거동을 검토하였다. 상온에서의 결합수량은 1,000℃로 가열한 후의 총 무게감량에서 상온에서 아세톤으로 수화정지하여 얻은 감량(자유수)을 제하여 구하였다.

2.3 시차열 분석

경화체를 아세톤으로 수화정지하여 자유수를 증발시킨후 시차열 분석을 행하였으며 이때 승온속도는 5℃/min이었다.

2.4 X-선 회절분석

가열에 따른 수화생성물의 변화를 X-선 회절분석을 통하여 관찰하였다.

이때 ettringite 결정의 d값의 변화를 측정하기 위해 내부 표준물질로서 SiO₂를 10% 첨가하였다.

2.5 BET 비표면적

가열에 따른 수화물의 구조 변화를 검토하기 위해 20℃~1,000℃까지 항량이 되도록 가열한 수화물을 BET법에 의해 비표면적을 측정하였다. 이때 흡착 gas는 N₂ gas를 사용하였다.

2.6 전자현미경 관찰

가열에 따른 수화물의 미세구조 변화를 주사 전자 현미경을 통하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 결합수의 거동

C₄A₃S̄ 광물은 물과 빠르게 반응하여 칼슘설포 알루미네이트 수화물, 알루미네이트 수화물 혹은 칼슘알루미네이트 수화물을 생성시키며 이것은 수화조건에 따라 달라진다.

본 실험에서는 CaSO₄, CaO 및 H₂O를 ettringite가 생성될 수 있도록 첨가하였다.

생성된 수화물의 가열에 따른 무게변화 측정결과 및 계산된 결합수량을 Table 1에 나타내었다. 또한 X-선 회절 분석에 의해 측정된 ettringite의 가열에 따른 d값의 변화를 함께 나타내었다.

Table 1에서 보는 바와 같이 아세톤으로 수화정지하여 얻은 무게감량에 따른 자유수량은 4.1%로서 1000℃까지의 총 무게감량에서 자유수를 제한후 계산된 결합수량은 31.7 몰로서 ettringite (3CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 32H₂O)의 그것과 잘 일치한다.

Ettringite의 결합수는 가열에 의해 110℃까지 급격한 탈수가 일어나며 이후 270℃까지 서서히 빠져나가고 800℃가 되면 모든 물 분자가 상실된다.

3.2 시차열 분석

Ettringite 수화물의 시차열분석 결과를 그림2에 나타내었다.

130℃ 부근의 큰 흡열피크는 ettringite의 분해에 따른 것으로 보여지며 270℃ 부근의 미약한 흡열 피크는 ettringite의 framework로 부터 OH⁻ group이 빠져나감에 따른 것으로 보여진다.^{3,4)}

Moor와 Taylor는 hexagonal ettringite의 구조를 C축으로 [Al(OH)₆]³⁻ 판면체가 연결되어 있고 각 [Al(OH)₆]³⁻는 8개의 H₂O 분자를 공유하는 3개의

Table 1. Weight loss and change of d value of ettringite as function of temperature applied to heat.

Temp. (°C)	Trapped water	20	40	60	80	100	110	120	190	230	270	400	600	800	1000
wt. loss	4.1	-	3.1	10.6	14.7	26.7	31.1	35.0	37.9	39.9	41.9	43.5	44.1	45.0	45.1
Combined H ₂ O(mole)		31.7	28.6	20.3	16.9	8.7	6.6	4.3	3.0	2.1	1.3	0.6	0.4	-	-
Ettringite d value(Å)		9.71	9.71	9.73	9.75	9.76	9.77								

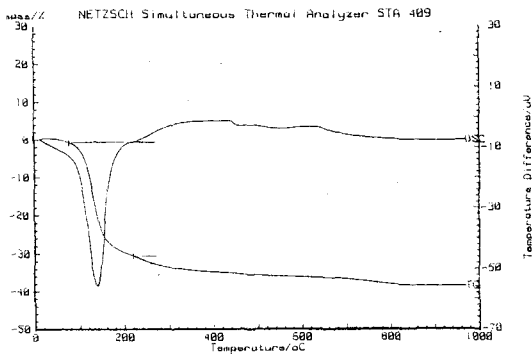


Fig. 2 DTA curve of ettringite

Ca²⁺ 이온과 {Ca₆[Al(OH)₆]₂ · 24H₂O}⁶⁺의 column을 이루는 구조를 가지고 있으며 각 column의 channel에는 2개의 H₂O 및 3개의 SO₄²⁻가 존재한다고 하였으며 그 구조식은 {Ca₆[Al(OH)₆]₂ · 24H₂O} · 3(SO₄) · 2H₂O와 같으며 그림 3과 같은 구조를 가지는 것으로 발표하였다.

이러한 구조의 ettringite는 가열에 따라 [Al(OH)₆]³⁻ column간의 channel에 존재하는 다량의 결정수가 먼저 탈수되며 온도가 상승됨에 따라 column 내의 OH⁻ group이 서서히 이탈되는 것으로 여겨진다. 이것은 앞선 가열에 따른 결합수량의 변화

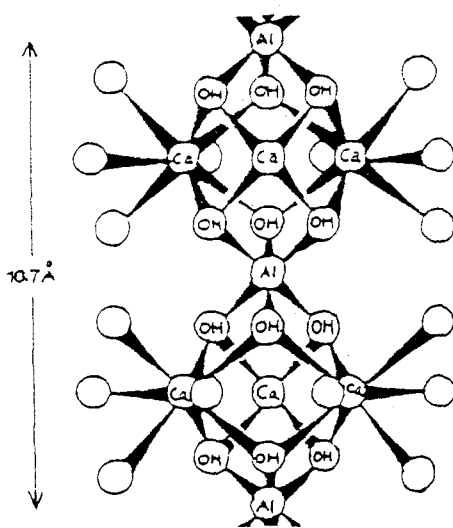


Fig. 3. Part of single column of ettringite crystal structure.

에서 110°C까지 급격한 탈수 및 400°C까지의 완만한 탈수 현상과 잘 일치하고 있다.

3.3 X-선 회절분석

Ettringite의 가열에 따른 X-선 회절분석 결과를 그림 4에 나타내었다.

경화체의 수화물은 ettringite가 생성되어 있으며 일부 미반응의 C₄A₃S̄, CaSO₄ 및 Ca(OH)₂가 잔존하고 있다. 가열에 따라 ettringite의 X-선 회절 강도는 점차 약해져 120°C가 되면 완전히 소멸된다. 이때 표 1에서 보는 바와 같이 ettringite의 (10·0)면에 대한 d값은 상온에서 9.71Å이었으나 110°C에서는 9.77Å으로 변화되었으며 결합수량은 31.7몰에서 6.3몰로 감소되었다. 즉 가열중 ettringite의 결정수가 이탈되면서 결정 구조가 변화되는 것을 알 수 있다. 120°C 이상에서 ettringite의 피크가 완전히 소멸되는 것은 ettringite의 결정수가 방출되면서 비정질의 칼슘실포알루미네이트 형태로 변화하였기 때문으로 여겨진다.

600°C 이상이 되면 CaSO₄ 피크의 강도가 커지며 이것은 비정질의 칼슘실포알루미네이트가 분해됨에 따른 것으로 보인다. 또한 800°C 이상이 되면 분해가 더욱 가속화되어 출발물질인 C₄A₃S̄, CaSO₄ 및 CaO

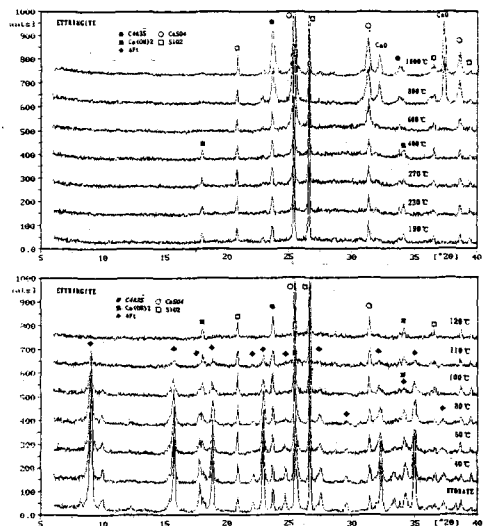


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of ettringite as a function of temperature applied to heat.

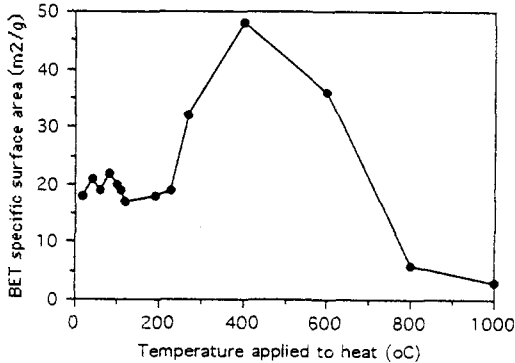


Fig. 5. BET specific surface of ettringite as a function of temperature applied to heat.

로 재석출되고 있음을 볼 수 있다.

3.4 BET 비표면적

Ettringite로 부터 물분자가 이탈되면서 수화물의 미세조직이 변화되며 특히 페이스트의 비표면적이 크게 변화한다.

그림 5에 ettringite의 가열에 따른 비표면적의 변화를 BET 법에 의해 측정된 결과를 나타내었다.

110°C까지의 약간의 BET 비표면적 증가는 ettringite중의 비교적 유리되기 쉬운 결합수 즉 $[Al(OH)_6]^-$ column간의 channel 수의 이탈에 기인되는 것으로 판단되며 이때 X-선 회절 분석 결과에서도 알 수 있듯이 수분 방출에 따라 결정의 규칙성이 무너져 비정질화 되지만 BET 비표면적 측정결과 구조상의 큰 변화는 일어나지 않는 것으로 판단된다. 그러나 200°C~400°C 사이에서 BET 비표면적이 크게 증가하는 것은 column의 골격을 구성하는 OH^- group의 이탈에 따른 것으로 이때는 골격구조에 큰 변화가 있는 것으로 보여진다.

또한 600°C 이상에서 급격한 비표면적의 감소는 CaO, $CaSO_4$, $C_4A_3\bar{S}$ 등 출발 물질의 재석출 및 소결이 진행됨에 따른 것으로 보여지며 X-선 회절 분석 결과와도 잘 일치한다.

3.5 전자현미경 관찰

그림 6에 ettringite의 가열에 따른 미세구조변화를 관찰한 결과를 나타내었다.

실험적으로 제조된 경화체 내의 순수한 ettringite는 장주상의 결정 형태를 보이고 있으며 경화체의 ettringite 결정들 사이에 큰 공극이 다량 분포되어 있음을 볼 수 있다. 80°C로 가열한 후 ettringite 결정의 장축이 상온의 그것보다 짧아진 것을 볼 수 있으며 이러한 형태는 190°C까지 유사하게 나타나고 있으나 400°C에서는 입자경이 보다 작아지고 골격 사이에 작은 공극들이 분포하는 3차원적 구조를 보인다.

Ettringite의 골격은 온도가 증가하여도 붕괴되지 않고 유지되나 channel 수의 이탈 및 골격 내의 OH^- group의 이탈에 의해 점차 연결된 column을 이루는 골격들이 끊어져 짧은 형태로 존재하는 것으로 여겨진다. 또한 400°C 부근이 되면 골격 내의 OH^- group이 모두 빠져나가고 골격사이의 공극량은 최대로 되며 이것은 BET 비표면적이 400°C 부근에서 최대인 것과도 잘 일치하고 있다.

900°C에서는 ettringite의 골격 구조는 관찰되지 않으며 소결이 진행되어 수 μm 정도의 입경을 가지는 결정이 성장한 것을 볼 수 있으며 이것은 X-선 회절 분석결과에서 800°C 이상의 온도에서 $C_4A_3\bar{S}$, CaO 및 $CaSO_4$ 등이 재결정화 되는 것으로 설명될 수 있다.

4. 결론

칼슘실포 알루미늄에이트 광물의 수화기구 및 수화물의 성상을 구명하기 위해 주요한 수화물인 ettringite를 합성하였으며 열적변화를 검토한 결과는 다음과 같다.

1) $C_4A_3\bar{S}$ - $CaSO_4$ - CaO - H_2O 계에서 생성된 수화물은 31.7 물의 결합수를 갖는 ettringite였으며 가열에 따라 결합수는 40°C부터 800°C까지 지속적으로 탈수되었다.

2) 낮은 온도에서는 비교적 유리되기 쉬운 channel 내의 수분이 탈수되며 120°C가 되면 ettringite의 결정성은 완전히 상실되어 비정질화되었다. 또한 Hexagonal 구조를 갖는 ettringite의 (10·0)면의 면지수 (d value)는 상온에서 9.71Å이었으나 110°C에서는 9.77Å으로 증가되었다.

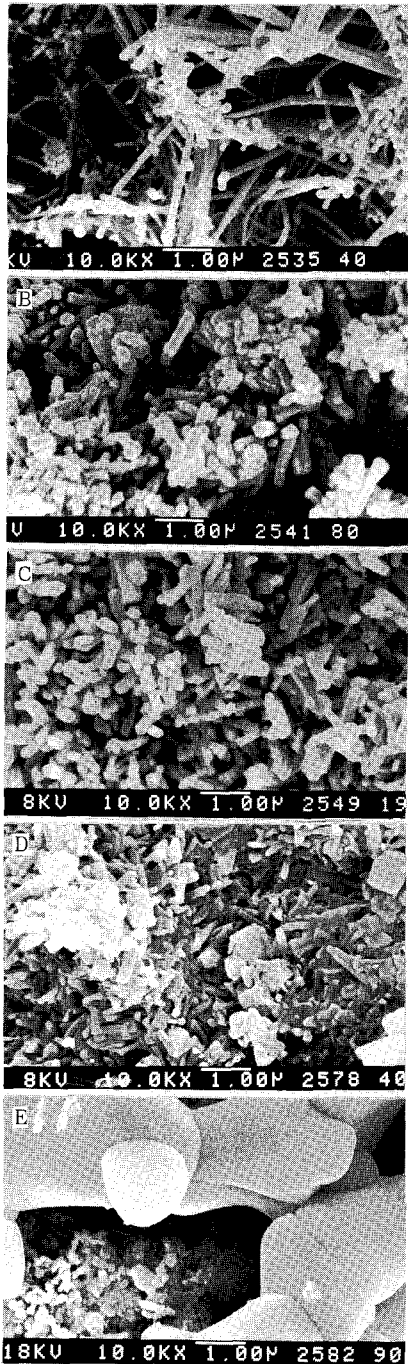


Fig. 6. SEM photographs of ettringite as a function of temperature applied to heat.

a) 40°C b) 80°C c) 190°C d) 400°C e) 900°C

3) 잔류하는 수분은 다른 원소와 함께 ettringite column의 골격을 구성하는 OH^- 기로서 800°C까지 지속적으로 탈수되나 ettringite가 비정질화 된 이후 탈수가 계속되어도 골격의 형태는 400°C 까지도 유지되고 있으며 단지 column들이 절단됨에 따라 장축의 길이가 짧아진다.

4) 400°C 부근에서는 OH^- 기가 거의 소실됨에 따라 비표면적이 급격히 증가되었으며 이것은 ettringite의 골격을 구성하는 OH^- 기가 이탈됨에 따라 골격구조가 붕괴되기 시작하여 단일 입자경이 작아지고 구조적으로 3차원적 공극이 많아지기 때문으로 여겨진다.

5) 비정질의 칼슘 알루미네이트는 600°C 부근에서 분해되기 시작하여 CaO 및 CaSO_4 가 생성되며 800°C 부터는 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 광물이 생성되고 소결에 의한 결정 성장 및 치밀화가 일어나 비표면적은 급격히 작아졌다.

<참고문헌>

1. A. Gabrisova, J Havlica and S. Sahu, "Stability of Calcium sulphoaluminate Hydrates in Water Solutions with Various pH Values", *Cem. and Conc.* vol.21, 1023-1027(1991)
2. 小川賢治, D.M. Roy, " $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 의 수화, Ettringite의 생성과 팽창기작: 1. 팽창과 Ettringite의 안정성", *小野田 研究報告* 33, 第3冊 第106號, 28-36 (1981)
3. H. Bannai and K. Nakakawa, "Thermal Properties of Ettringite", *Gypsum and Lime* No. 97, 253-259(1968)
4. H. El-Didamony, "Application of Differential Thermogravimetry to the Hydration of Expansive Cement Pastes", *Thermochemica* vol. 35, 201-209 (1980)
5. A. E. Moor and H. F. W. Taylor, "Crystal structure of Ettringite", *Acta.Cryst.*, B 226, PP. 386 (1970)
6. F. Paul and M. Muntean, "Hydration Process in the $(\text{C}_2\text{F}, \text{C}_4\text{AF})\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ -water systems", *II Cemento* No. 2, 81-88 (1986)