

## 졸겔법에 의한 CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>계 미세분말의 수화 및 강도특성

이형우 · 김정환

한일시멘트 대전연구소  
(1994년 8월 1일 접수)

### Properties of Hydration and Strength of Sol-gel Derived Fine Particle in the System CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>

Hyoung-Woo Lee and Jung-Hwan Kim

Taejon Research Center, Hanil Cement

(Received August 1, 1994)

#### 요 약

본 연구에서는 화학결합세라믹스의 한 종류로서 비교적 높은 수화반응성을 가진 CaO와 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 과량조성의 CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O계 미세분말원료를 졸겔법으로 합성하여 수화경화체를 제조하였다. 이때 수화경화체가 강도를 발현할 수 있도록 분말제조 졸겔공정상의 적정 하소온도를 결정하였으며 수화과정에서 압축강도를 높일 수 있는 인자들의 영향에 대하여도 검토하였다. 합성된 분말의 수화전 후의 주상은 hydroxyapatite이었으며 겔화과정에서 이미 C-S-H결정이 형성되었고 무정형의 CS나 CP가 형성되어 수화 후에 겔상으로 변하여 강도에 기여한다. 또한 수화 후에는 C-S-P-H 결정이 형성되었는데 이것은 silicocarnotite(5CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·SiO<sub>2</sub>)의 수화상으로 보고되고 있으며 C-S-H겔과 C-S-H겔중 SiO<sub>2</sub>의 일부가 무정형의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 치환된 C-S-P-H겔이 형성되었다. 수화경화체는 많은 C-S-H나 C-S-P-H 수화겔상이 hydroxyapatite, Ca(OH)<sub>2</sub>, C-S-H, C-S-P-H와 같은 여러 결정질을 강하게 결합하고 수화결정물간의 가교현상으로 강도를 발현한다. 또한 분말의 초미세함으로 인한 수화반응성의 증가도 강도발현에 큰 영향을 미친다.

#### ABSTRACT

In this study, gel powder which had relatively high hydration reactivity in CaO and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rich composition of CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system was prepared by sol-gel process and its hydrated specimen was manufactured. Then it was investigated to appropriate calcination temperature in sol-gel process which hydrated specimen of gel powder have proven to strength and the effect of factors influenced strength in hydration process. The major product of before and after hydration reaction was hydroxyapatite, and crystalline phase of C-S-H was already formed during gelation process. After hydration reaction of pressed specimen, crystalline phase of C-S-P-H was formed. It was hydrated product of silicocarnotite (5CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·SiO<sub>2</sub>). Gel phases of C-S-H and C-S-P-H occurred as a result of partial substitution of amorphous silica by P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was formed. The strength of hydrated hardened body is developed by strong bonding and bridging between the gel phases of C-S-H or C-S-P-H and the crystalline products such as hydroxyapatite, Ca(OH)<sub>2</sub>, C-S-H and C-S-P-H. In addition, the ultrafine gel powder have an great effect on increase of hydration reaction.

#### 1. 서 론

포틀랜드 시멘트는 토목, 건축용으로서 상온에서 복잡한 대형 구조물을 쉽게 구축할 수 있다는 잇점으로 오래전부터 광범위하게 사용되고 있다. 최근에는 이러한

잇점을 살려서 토목, 건축용 이외에 그의 적용범위를 넓혀서 기계재료, 화학재료, 전자재료 또는 생체재료로서의 사용여부를 검토하는 실험이 많이 이루어지고 있다. 예를들면 고성능 감수제의 개발은 시멘트 콘크리트의 실용강도 증진에 크게 기여 하였으며 또한 각종의 섬유나

고분자를 혼합시킨 복합재료는 종래의 시멘트 콘크리트의 개념과는 다른 신소재로 개발되고 있다. 더우기 시멘트 화합에 밀접한 관련이 있는 칼슘염, 규산염, 알루미늄염, 인산염 및 이들의 수화화합물에 대한 연구의 발전은 전통적인 시멘트 콘크리트의 범주 뿐만 아니라 고온 소결에 의한 New ceramics의 범위를 벗어나는 화학결합 세라믹스(chemically bonded ceramics, CBCs)라 하는 새로운 영역을 창출해 냈다.

화학결합 세라믹스는 미국의 Rustum Roy에 의해 1984년 처음으로 고상-액상계 반응에서 화학적 활성화 에너지를 이용하여 결합하는 무기재료라 정의 되었으나 그 이전부터 유사한 내용의 연구가 계속 진행되어 왔다. 일반적으로 화학결합 세라믹스는 전통적인 용액체의 거의 대부분이 고온에서 일어나는 열적화산이나 용융에 의해서 고상 입자간의 결합으로 고화하는 것과는 달리 열적화산이 일어나지 않는 약 300~400°C 이하의 낮은 온도에서 고상 입자간에 화학적으로 결합하는 재료이다.

이와같이 상온에서 물과 함께 수화함으로써 강도를 발현하는 시멘트와 유사한 반응계통을 가지나 그 조성이나 수화과정, 수화생성물 그리고 제조방법 등이 전통적인 시멘트 재료와는 차이가 있으며 이들의 대표적인 화학결합반응은 크게 인산결합반응, 침전반응 및 수화반응으로 나뉜다<sup>1-3)</sup>.

최근 고강도 화학결합 세라믹스를 개발하기 위하여  $Al_2O_3-P_2O_5-SiO_2$ 계와  $CaO-SiO_2-P_2O_5$ 계의 화학반응에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며 특히  $CaO-SiO_2-P_2O_5$ 계는 오래전부터 많은 학자들에 의해 연구되었고 Barrett와 McCaughey는 체계적으로  $CaO-SiO_2-P_2O_5$ 계의 상평형을 구명하여 nagelsehmidite( $7CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2SiO_2$ )와 silicocarnotite( $5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$ ) 두 3성분계 화합물의 형성을 발표하였다<sup>4)</sup>. D.K. Agrawal 등은  $CaO-P_2O_5-SiO_2$ 계에서 화학결합을 이루게하는 무정형 물질인 무기폴리머의 존재를 확인하기 위하여 금속 알콕사이드법으로 분말을 합성하여 X선 회절분석을 실시한 결과로 CaO 과량 조성에서 무정형 물질이 형성됨을 알아냈다<sup>5)</sup>. J. Hu 등은  $SiO_2$ 의 출발원료로서 colloidal silica를 사용하여  $CaO-P_2O_5-SiO_2$ 계에서 CaO와  $P_2O_5$ 과량 조성의 미세분말을 졸겔법으로 합성하여 상온과 수열조건하에서 수화전과 후의 생성물을 비교분석하였으며 또한 압축성형체를 제작하여 인장강도를 측정하였다<sup>6-8)</sup>.

이와같이  $CaO-SiO_2-P_2O_5-H_2O$ 계에 대한 연구로서 여러 조성의 수화생성물과 인장강도치에 대한 연구는 많이 진행되었으나,  $SiO_2$ 의 출발원료로서 colloidal silica를

사용하여 졸겔법으로  $CaO-SiO_2-P_2O_5$ 계의 미세분말을 합성할 때 합성공정과 합성조건에 대해서는 언급하지 않고 있다.

따라서 본 실험에 앞서 실험적으로 밝혀낸 합성공정과 합성조건으로  $CaO-P_2O_5-SiO_2-H_2O$ 계에서 비교적 수화반응성이 높다고 보고된 CaO와  $P_2O_5$  과량 조성원료를 졸겔법으로 얻어 이들 미세분말의 수화결합과 강도발현성을 검토하였고, 미세분말의 수화경화체의 강도발현에 미치는 인자들에 대한 영향들을 구명하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발원료

졸겔법으로 미세분말을 합성하기 위해 CaO와  $P_2O_5$ 의 출발원료로서 각각 특급의  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (Fluka Co.)와 85%  $H_3PO_4$ (Fluka Co.)를 사용하였으며  $SiO_2$ 의 출발원료로는 colloidal  $SiO_2$ (Ludox, E.I. Dupont Co.)를 사용하였다. colloidal  $SiO_2$ 는 Fig. 1에 나타낸 것처럼 평균입경 7 nm의 미세한  $SiO_2$ 입자가 물에 분산되어 있는 상태이며 입자간의 응집을 막기 위해 stabilizing counter ion으로서  $Na^+$ 가 존재하여  $SiO_2$ 의 표면에  $OH^-$ 기를 형성시켜 전체적으로 (-)전하를 띠고있다.

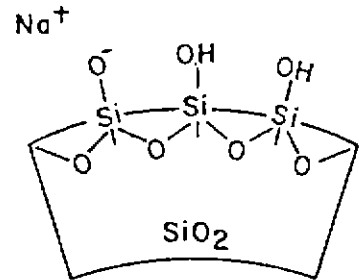


Fig. 1. Surface configuration of colloidal  $SiO_2$ .

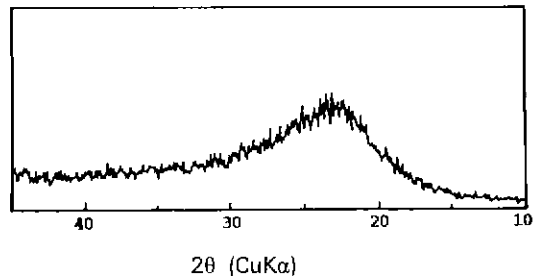


Fig. 2. XRD patterns of colloidal  $SiO_2$ .

Table 1. Typical Properties of Colloidal SiO<sub>2</sub>

Stabilizing counter ion	SiO <sub>2</sub> (wt.%)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Av. Particle diameter (nm)	Sp. gravity (25°C)	pH (25°C)	Titration Na <sub>2</sub> O (wt.%)
Na <sup>+</sup>	30	360	7	1.22	10.2	0.58

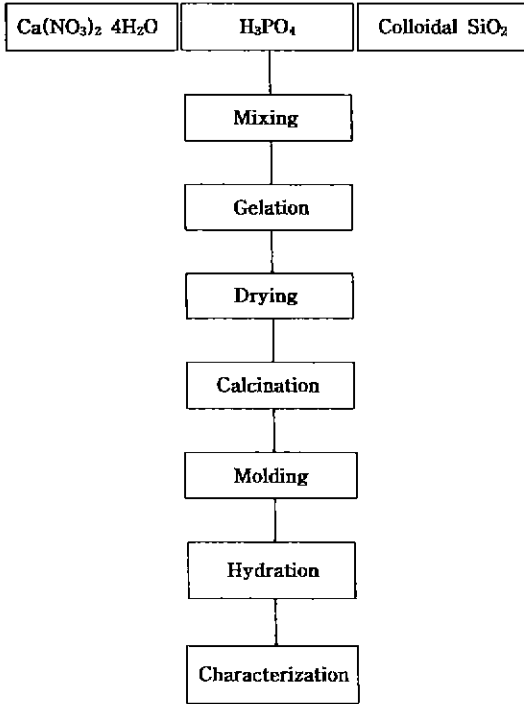


Fig. 3. Experimental diagram of processing procedure.

Fig. 2는 80°C 에서 건조시킨 colloidal SiO<sub>2</sub>의 X선 회절도로써 완전한 무정형 피이크의 증상이 cristobalite의 가장 강한 (101)반사와 일치하고 있으며 이것은 colloidal SiO<sub>2</sub>가 cristobalite의 구조를 하며 비정질에 가깝다고 할 수 있다. Table 1에 colloidal SiO<sub>2</sub>의 기본 성질을 나타내었다.

2.2. 분말합성 및 시편제조

졸겔법에 의한 분말원료 제조공정도를 Fig. 3에 나타내었다. CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>의 출발원료인 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, colloidal SiO<sub>2</sub>를 250 ml 삼각 flask에 취하여 상온에서 2시간 동안 자석교반기로 혼합한 후 수조내에서 계속 교반을 하면서 예비실험에서 밝혀낸 겔화온도 75°C, 겔화시간 4시간으로 겔화를 시켰다. 겔화된 원료는 80°C oven에서 이틀간 건조한 다음, 열처리 온도의 영향을

Table 2. The Composition Synthesized by the Sol-gel Process (wt.%)

Composition Sample No.	Hydroxyapatite	C <sub>2</sub> S	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>
C			61.2	24.6	14.2
HA1	40	60	61.7	17.2	21.1
HA2	45	55	61.2	19.5	19.3
HA3	50	50	60.7	21.8	17.5
HA4	55	45	60.2	24.1	15.7
HA5	60	40	59.7	26.4	13.9
HA6	65	35	59.2	28.7	12.1
HA7	70	30	58.7	31.0	10.9

알아보기 위하여 500, 700, 900, 1200°C 에서 각각 하소하였다. 하소한 원료는 응집된 상태임으로 유발에서 분쇄하여 분말원료를 얻었다. 분말원료는 물/고체비를 0.2, 성형압력을 150 MPa로 고정시켜 직경 2.54 cm, 높이 1.2 cm의 압축성형체를 제작하였으며 80°C 수중에서 7일간 수화시켜 경화체를 얻었다. 이때의 조성은 Table 2의 C 조성이며 이 조성은 J. Hu 등의 실험<sup>6-8</sup>에서 비교적 높은 수화반응성을 보이는 CaO와 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 과량 영역중의 임의의 조성이다.

경화체에 미치는 원료조성의 영향을 보기 위해 미세분말을 합성하여 80°C 에서 7일간 수화시켰다. 적합한 원료조성으로 hydroxyapatite와 C<sub>2</sub>S선상의 조성을 선택하였으며 Table 2에 나타내었다. 또한 C 조성으로 미세분말의 성형체를 제작할 때 물/고체비가 압축강도에 미치는 영향을 검토하기 위하여 물/고체비를 0~0.21로 변화시켜 성형체를 제작하였다. 한편 수화온도와 수화시간이 강도에 미치는 영향을 검토하기 위해 C, HA1 및 HA4의 세조성을 선택하고, 수화온도를 25°C 와 80°C 로 하였으며, 수화시간을 각각 1, 3, 7, 28일로 달리하여 수화경화체를 얻었다.

2.3. 분석 및 측정

각 조건에 따라 얻은 수화경화체의 압축강도를 유압식 전동 press(경도정밀기기사)로 측정하였으며 합성한 미세분말원료의 수화전과 후의 수화생성물을 확인하기 위

하여 Philips사의 PW 1710 X선 회절분석기를 사용하여 분석을 실시하였다. 측정 조건은 CuKα(Ni filter, graphite monochromator); 40 KV, 25 mA, full scale; 1000 cps로 하였고 미세분말이므로 scanning rate를 1°/min로 낮추었으며 측정범위는 20~50°로 하였다.

미세분말원료의 크기와 수화 경화체의 파단면 미세구조를 Hitachi X-650형 주사전자현미경으로 관찰하였다. 0.05 mm까지 측정할 수 있는 버어니어 캘리퍼스 수화전의 압축 성형체와 수화후의 수화경화체의 직경을 측정하여 길이변화율을 구하였다.

수화경화체의 치밀화 정도를 알아보기 위해 ASTM C 830-79를 참조하여 부피비중을 측정하였으며 시험편의 기공크기 분포와 total intrusion volume을 수은 압입법으로 측정하였다. 사용한 장치는 Micromeritics사의 AutoporeII 9220형 Mercury porosimeter이었으며 수은의 최대압입압력은 413.64 MPa(60000 psi)으로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

일반적으로 졸겔법은 1~500 nm 정도 크기의 콜로이드 입자가 매질중에 분산되어 있는 졸의 상태를 건조에 의한 물리적 방법이나 산의 첨가에 의한 화학적 반응을 이용하여 분산매질을 제거시켜 유동성을 잃은 겔의 상태로 만든 후 열처리에 의해 분체를 제조하는 방법이 다<sup>9-11)</sup>.

본 실험에서는 열을 가하여 건조에 의해 겔화를 시키는 방법을 사용하였으므로 원하는 물성을 가진 분체를 얻기 위해서 예비실험에 의해 겔화온도와 겔화시간을 각각 75 °C와 4시간으로 고정시켜놓고 강도를 발현할 수 있는 분말을 제조하기 위해 하소온도의 영향을 검토하였으며 결정된 적정 하소온도로 합성한 미세분말의 수화경화체가 높은 강도를 나타내게 하는데 필요한 인자로서 물/고체비, 조성, 수화온도 및 시간등의 영향을 검토하였다.

#### 3.1. 하소온도의 영향

하소온도의 변화에 따른 각 수화경화체의 압축강도와 선팽창율을 Fig. 4에 나타냈다. 하소온도의 증가에 따라 압축강도는 계속 증가하여 900°C에서 가장 높은 약 140 MPa의 압축강도치를 얻을수 있었으며 1200°C로 하소하였을 경우에는 오히려 강도치의 감소가 관찰됐다. 선 팽창율은 수화경화체의 팽창에 영향을 주는 겔화온도와 겔화시간이 적정치로 고정됐기 때문에 직경 2.54 cm, 높이 1.2 cm의 압축성형체에서 1% 미만의 안정된 값을 나타내었다. 이와같은 압축강도의 변화를 Fig. 5의 각

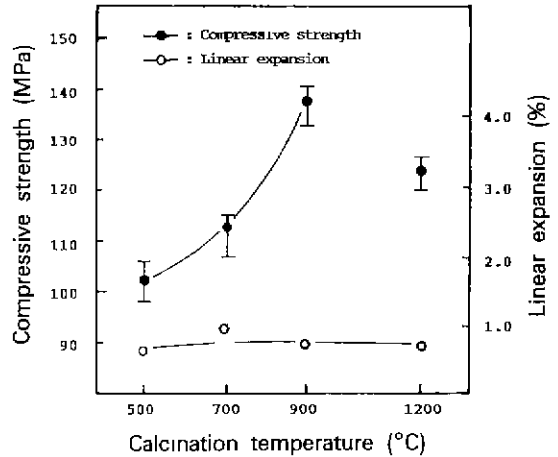


Fig. 4. Compressive strength and linear expansion of hydrated specimen with a variation of calcination temperature.

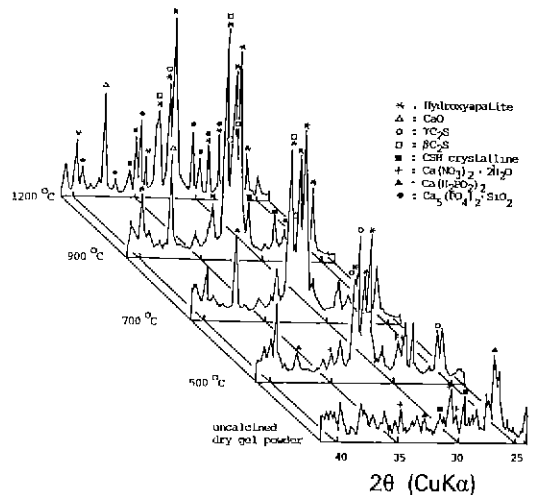


Fig. 5. XRD patterns of gel powder calcined at various temperature.

하소온도별 X선 회절분석으로 설명을 할 수 있다. 우선 하소하지 않고 80°C oven에서 건조만하여 얻은 건조 분말에서 C-S-H결정이 존재하는것을 확인할 수 있었다. 하소온도 500°C까지는 (NO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>기의 휘발온도인 580°C에 미치지 못하기 때문에 nitrate가 여전히 존재하였고 C<sub>2</sub>S는 γ-C<sub>2</sub>S만이 나타났다.

하소온도를 700°C로 하였을 경우 500°C의 경우보다 CaO와 hydroxyapatite의 형성이 많이 이루어졌으며 γ-C<sub>2</sub>S의 일부가 β-C<sub>2</sub>S로 바뀌었다. C<sub>2</sub>S의 전이에 있어서 하소온도 700°C는 γ-C<sub>2</sub>S에서 α-C<sub>2</sub>S로의 전이온도인

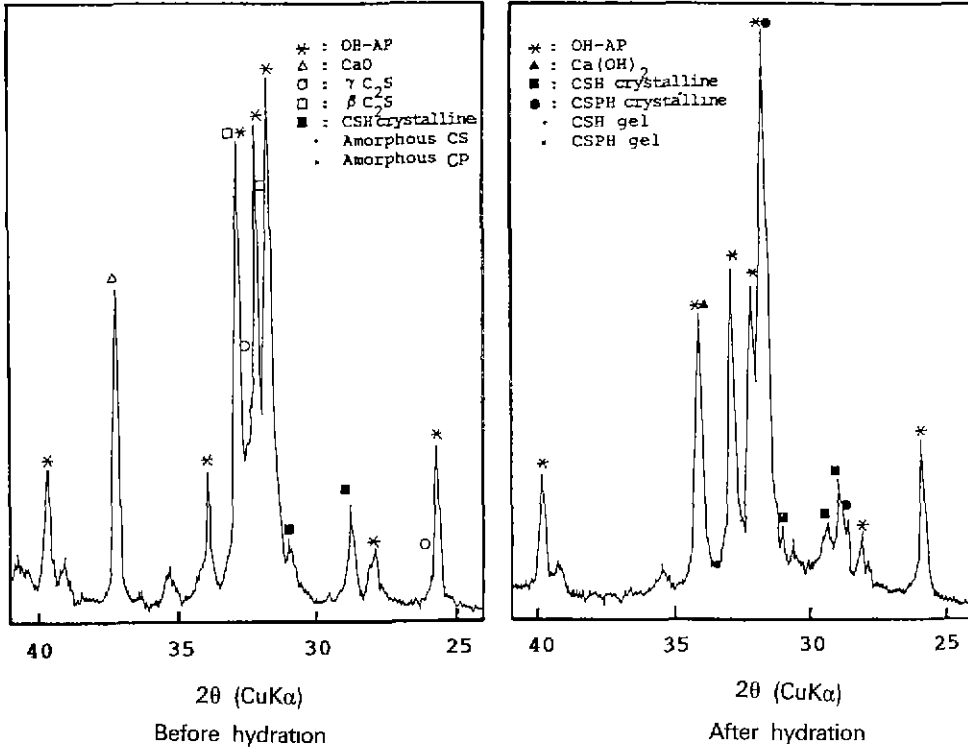


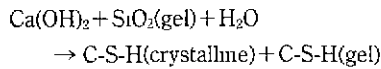
Fig. 6. XRD patterns of specimen gelled at 75°C before and after hydration.

830°C 보다 낮은 온도이지만 분말의 조미세함으로 γ-C<sub>2</sub>S의 일부가 α-C<sub>2</sub>S로 전이된 후 급냉에 의해 준안정상인 β-C<sub>2</sub>S로 변하기 때문이다. β-C<sub>2</sub>S는 시멘트 광물의 하나로 후기강도 발현에 영향을 미치는 화합물이므로 압축강도도 500°C의 경우보다 증가하게 된다.

그리고 900°C로 하소를 하였을 경우에는 γ-C<sub>2</sub>S의 대부분이 α-C<sub>2</sub>S로 변환 후 급냉에 의해 모두 β-C<sub>2</sub>S로 전이하여 강도 발현에 크게 기여하기 때문에 이 온도에서의 압축강도가 가장 큰 값을 갖게 되는 것이다. 온도를 더 증가시켜 1200°C로 하소시켰을 경우에는 수화후 C-S-H 겔이 되어 강도를 발현하게 되는 무정질이 거의 모두 결정화되었고 C<sub>2</sub>S의 감소를 관찰할 수 있어서 이 온도에서의 강도의 감소를 설명할 수 있다.

Fig. 6은 900°C의 하소온도로 열처리하여 얻은 분말의 수화 전의 X선 회절분석도이다. 수화 전의 회절도를 보면 수화 가능한 상으로 γ와 β-C<sub>2</sub>S 그리고 무정형의 CS와 CP가 형성되며 이들은 모두 수화 후에 C-S-H겔의 형성으로 감소하거나 소멸될 것으로 생각된다. 수화 전 후의 주상은 hydroxyapatite이다. 보통 포틀랜드 시멘트의 C<sub>1</sub>S나 C<sub>2</sub>S의 고온수화에 의해서 생기는 C-S-H결정

상과는 달리 수화전에 이미 CSH결정질이 형성되었다. 이것은 졸겔과정에서 생긴 것으로서 다음 반응식으로 형성된다고 보고되어 있다<sup>6)</sup>.



이처럼 졸겔과정에서 형성된 결정질 C-S-H에 대해서 J. Hu 등은 CSH(I)(0.8~1.5CaO·SiO<sub>2</sub>·0.5~2.5H<sub>2</sub>O)과 Xonotilite(Ca<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(OH)<sub>2</sub>)로 동정을 하고 있다.

사실 Taylor에 의해 보고된<sup>12)</sup> CSH(I)과는 d값이 다소 벗어나고 있으며 이것에 대하여 무정형 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 존재로 회절위치의 이동과 CSH(I)와 Xonotilite의 주 피크가 거의 일치하여 서로 영향을 주기 때문이라고 설명하고 있으나 본 실험에서는 CSH(I)에 일치하기 보다는 많은 CSH결정상중에 하나인 Ca<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>·0.35H<sub>2</sub>O에 정확히 일치하는 것이 확인되었으며 또한 Xonotilite와도 잘 일치하고 있음을 확인했다.

또한 수화 후에는 C-S-P-H결정이 형성되는데 이것은 Silhcoarnotite(5CaO·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·SiO<sub>2</sub>)의 수화상인 (1-3)·Ca(OH)<sub>2</sub>·(3CaO P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)·(1-1.07)SiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O로 보고되고 있

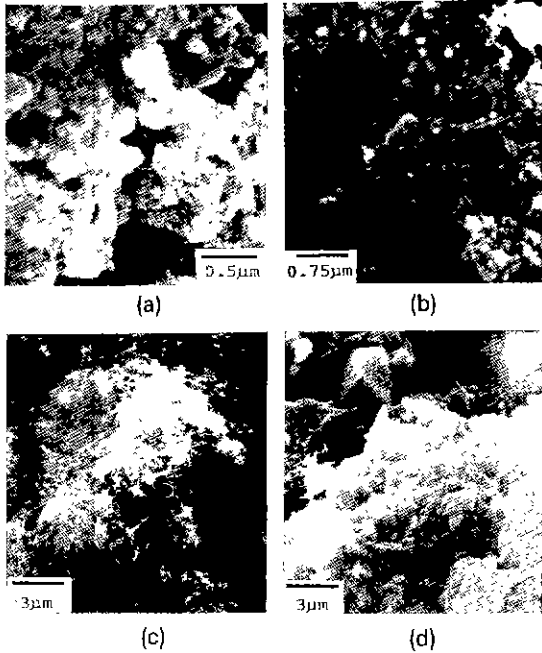


Fig. 7. SEM micrographs of various specimen.  
 (a) calcined gel powder  
 (b) hydrates of calcined gel powder  
 (c), (d) fracture surface of hydrated specimen

으나<sup>9-11)</sup> Silicocarnotite상의 정확한 역할은 완전하게 밝혀내기 어렵다. 왜냐하면 많은 상의 존재로 X선 회절 피크가 중첩되어 있어 상의 동정이 어렵고 상당량의 비정질이 존재하기 때문이다. 그리고 β-C<sub>2</sub>S가 수화되어 형성된 C-S-H겔과 C-S-H겔중의 SiO<sub>2</sub> 일부가 무정형의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 치환된 CSPH겔이 상당량 형성되어 25~35° 피크의 전반적인 상승을 나타냈다. Fig. 7의 (a)는 겔의 하소로 얻어진 미세분말로서 초미립자가 응집된 상태를 볼 수 있으며 이 미세분말을 80°C 수중에서 24시간 동안 교반을 하며 수화시킨 수화물 (b)과 수화 경화체에서 섬유상과 침상의 결정을 확인할 수 있었다. 또한 (d)의 수화경화체 파단면에서 관찰할 수 있듯이 관상의 Ca(OH)<sub>2</sub> 결정의 주변에서 그의 팽창으로 인한 치밀하지 못한 구조를 나타냈으며 강도발현은 많은 C-S-H나 C-S-P-H수화겔상이 hydroxyapatite, Ca(OH)<sub>2</sub>, C-S-H, C-S-P-H와 같은 여러 수화 결정물들을 강하게 결합시키고 수화결정물간의 가교현상으로 강도를 나타내게 되는 것으로 생각되며 분말의 초미세함으로 인한 수화반응성의 증가도 강도 발현에 큰 영향을 미친다.

3.2. 물/고체비의 영향

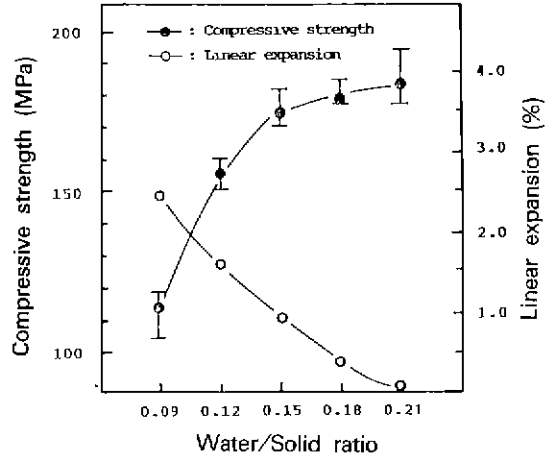


Fig. 8. Compressive strength and linear expansion of hydrated specimen with a variation of water/solid ratio.

C 조성의 미세분말을 0~0.21의 물/고체비로 물을 첨가하여 알루미나 유발에서 고르게 혼합한 후 압축 성형체를 만들어 수화시킨 결과, 물/고체비를 0~0.06으로 하여 만들어진 압축성형체는 수중에서 약 5분 가량 형태를 유지하다가 성형체의 중간부분이 절단되거나 압축강도를 측정할 수 없을 정도로 심하게 팽창하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 성형시에 첨가되는 물의 양이 없거나 매우 적기 때문에 CaO가 Ca(OH)<sub>2</sub>로 전부 소화되지 않은 상태로 물속에 침적되어 소화되지 않고 남은 CaO가 갑자기 물과 반응하여 Ca(OH)<sub>2</sub>로 소화되며 생기는 팽창압을 견디지 못하기 때문이다. 따라서 압축강도는 물/고체비 0.09부터 150 MPa의 압축압력으로 성형물드뎠으므로 물이 스며나오는 0.21까지 측정하였다.

시료 전체에 물이 고루 분산되게 하기 위하여 유발에서의 고른 혼합을 시켰을 때 압축강도는 약 40 MPa 정도 증가하였고 시편의 팽창율도 감소하는 것을 알 수 있었다. 물/고체비가 증가할수록 압축강도는 점차로 증가하였고 선팽창율은 감소하였다(Fig. 8). 물/고체비가 0.21인 경우에는 성형시에 물이 스며 나오는데 이는 시편에 충분한 물이 공급되었음을 뜻하며 이로 인해 CaO의 거의 모두가 Ca(OH)<sub>2</sub>로 소화된 후 수중침적되어 수화가 진행되므로 그의 선팽창율이 0.1% 정도로 감소하였다. 따라서 그만큼 내부가 치밀하고 압축강도도 다른 물/고체비의 경우보다도 제일 높은 것을 알 수 있다. Fig. 9에 각 물/고체비에 따른 수화경화체의 total intrusion volume값을 수은 압입법으로 측정하여 나타내었다. 이 값은 경화체의 기공내로 침투한 수은의 총부피로서 이 값이

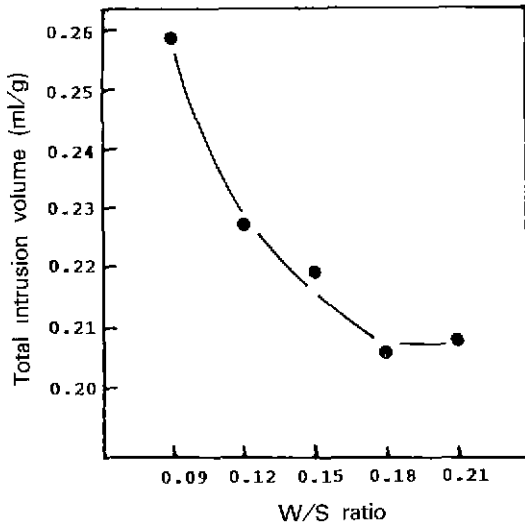


Fig. 9. Total intrusion volume of hydrated specimen with a variation of W/S ratio.

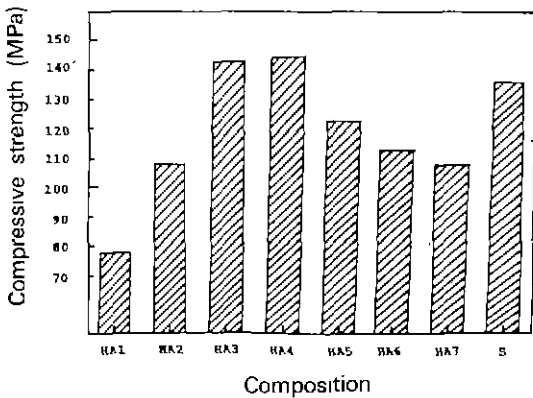


Fig. 10. Compressive strength and linear expansion with a variation of composition.

작은수축 치밀한 구조를 의미한다. 역시 물/고체비 0.18 ~ 0.21의 경우에 0.21 ml/g 정도로서 다른 물량의 경우보다 작은값으로서 치밀한 구조와 높은 강도를 설명해 준다.

### 3.3. 조성의 영향

R.L. Barrett에 의한 높은 온도에서의 CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>계의 상평형에 관한 연구에서 CaO와 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 과량의 조성에서 여러 화합물 형성능의 높은 반응성을 보였기 때문에<sup>4)</sup> 이 조성의 미세분말의 합성과 그들의 수화물에 대한 연구가 많이 진행되었다. 앞의 X선 회절도에서도 알 수

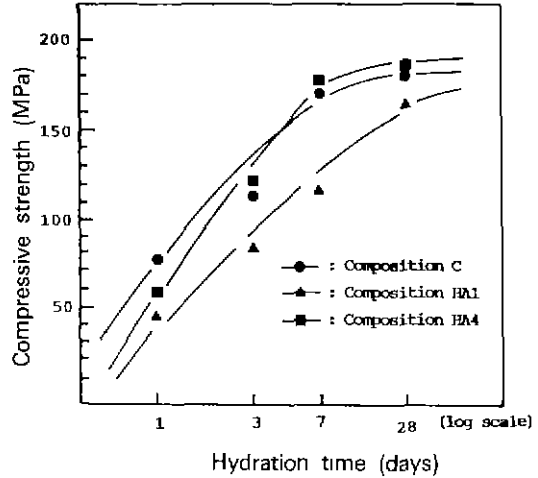


Fig. 11. Compressive strength of hydrated specimen with a variation of hydration time at 25°C.

있듯이 수화전의 주상이 hydroxyapatite와 C<sub>2</sub>S이므로 Table 2에 나타냈듯이 hydroxyapatite와 C<sub>2</sub>S선상의 일곱조성을 선택하여 수화경화체를 제작하였다. 이들의 압축강도 측정 결과, HA3와 HA4 조성 즉 50~55 wt.% hydroxyapatite-50~45 wt.% C<sub>2</sub>S조성에서 가장 높은 강도치를 나타냈다(Fig. 10).

강도발현에 크게 기여하는 C<sub>2</sub>S의 양이 적은 HA4 조성이 HA1 조성보다 높은 강도치를 나타냈는데 이는 HA1 조성의 유리 CaO양이 다른 조성보다 많이 존재하여 초기 수화시의 Ca(OH)<sub>2</sub>의 형성으로 인한 팽창으로 내부의 균열과 함께 경화체에 팽창을 주기 때문이며 또한 hydroxyapatite가 강도에 영향을 주기 때문으로 생각된다. 이에 대하여 hydroxyapatite 단독으로는 강도에 기여하지는 못하지만 경화기구와 밀접한 관련이 있는 젤상의 성장에 도움을 준다는 보고가 있다. 앞의 적정 하소온도를 결정하는 실험에서 hydroxyapatite상을 형성하기에 충분한 온도인 700°C 보다 낮은 온도인 500°C에서 하소한 미세분말로 만든 수화경화체는 hydroxyapatite상의 감소와 젤상의 적은 양으로 인해 매우 낮은 강도를 나타낸것도 이와 관련이 있다고 본다.

### 3.4. 수화온도와 수화시간의 영향

세가지 조성 C, HA1, HA4를 선택하여 물/고체비는 0.21, 압축압력은 150 MPa로 하여 수화온도와 시간에 따른 강도변화를 검토하였다. 25°C의 온도로 수화시킬 경우에, Fig. 11에 나타냈듯이 C조성과 HA4 조성에서는 압축강도치로 미루어 볼 때 7일만에 수화가 거의 종결

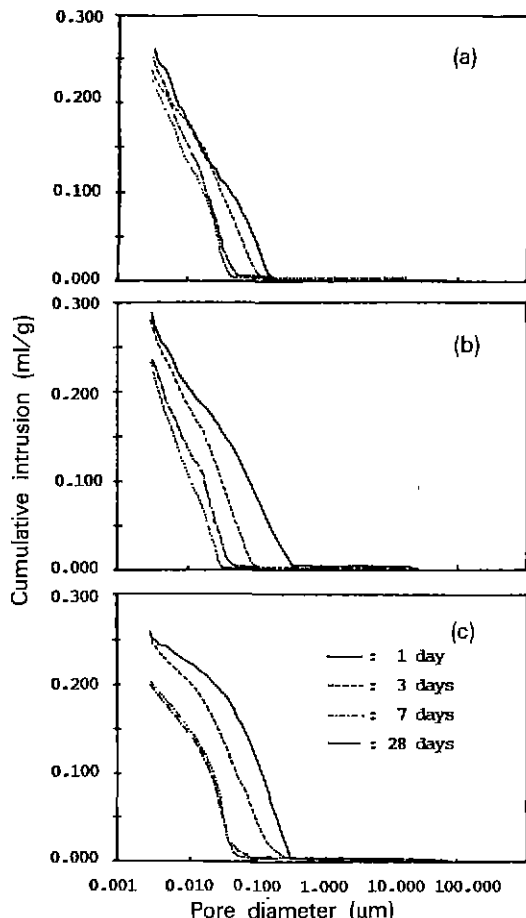


Fig. 12. Pore size distribution of hydrated specimen of some composition with various curing time at 25°C.

(a) c, (b) HA1, (c) HA4 composition

되며 이때 압축강도치는 약 180~190 MPa 정도이다. 그러나 HA1 조성은 앞의 3.3항의 조성의 영향에서 설명한 바와 같이 HA1 조성이 40 wt.% hydroxyapatite-60 wt.% C<sub>2</sub>S의 조성으로 다른 조성보다 CaO함량이 많기 때문에 수화후의 팽창이 크고 강도발현에 큰 역할을 주는 겔상의 형성에 도움을 주는 hydroxyapatite의 양이 다른 조성에 비해 적기 때문에 낮은 강도치를 나타낸다고 생각된다. 또한 다른 조성과 달리 7일 이후의 강도 증진도 보이는데 이는 많은 양의 β-C<sub>2</sub>S의 후기강도발현에 의해 C-S-H겔이 많이 형성되기 때문이다. 이와같은 각 조성에서의 강도변화는 각 조성의 수화시간별 세공경분포 결과로도 설명이 가능하다. Fig. 12에서 보듯이 성형 압력에 의해 1 μm 이상의 기공은 거의 제거된 상태로

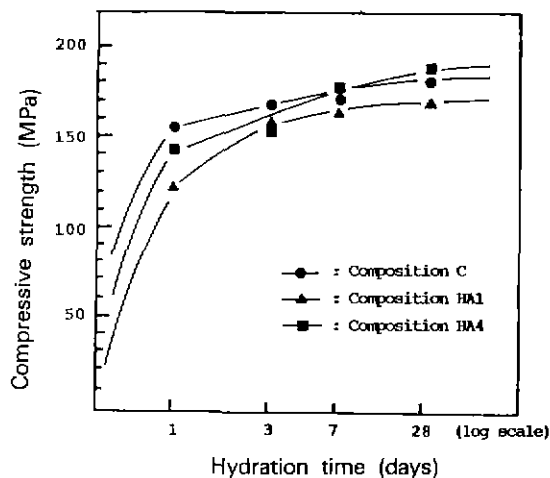


Fig. 13. Compressive strength of hydrated specimen with a variation of hydration time at 80°C.

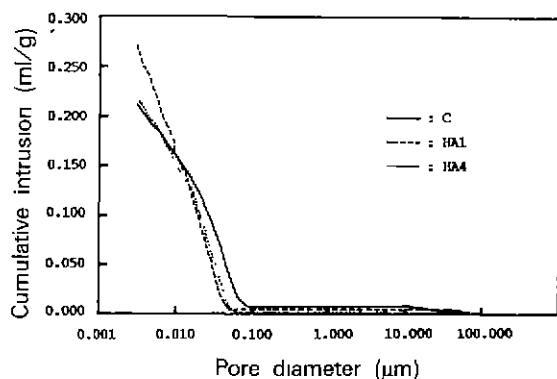


Fig. 14. Pore size distribution of specimen of each composition hydrated for 28 days at 80°C.

수화가 진행되어 28일 수화후에는 0.05 μm 이상의 기공은 거의 제거된다. (b)에 나타냈듯이 초기 CaO의 수화에 의한 팽창으로 다른 조성보다 HA1 조성의 수화경화체의 total intrusion volume이 가장 크게 나타났으며 또한 1일 기공분포가 큰 기공쪽으로 위치하는 것을 알 수 있다. 또한 C와 HA4 조성은 7일과 28일의 세공경분포가 거의 일치하여 7일 이후에 수화진전이 없음을 알 수 있었으나 HA1 조성에서는 7일 이후에도 기공분포가 작은 쪽으로 이동하여 수화가 계속 진행되고 있음을 나타내며 이는 강도증진과도 잘 일치한다.

80°C로 수화시킬 경우에는 25°C 수화결과와 달리 온도의 활성화로 수화가 촉진되어 모든 조성에서 1일 압축강도가 약 150 MPa 정도였으며 HA1 조성에서는 C<sub>2</sub>S



REFERENCES

의 수화가 촉진되어 3일 이내에 큰 강도증진을 나타낸다 (Fig. 13). 각 수화시간별로 미세구조의 큰 변화를 관찰할 수 없었으나 Fig. 14의 각 조성의 28일 수화경화체의 세공경 분포를 보면 HA1 조성의 total intrusion volume은 여전히 다른 조성보다 컸고 이로인해 80°C의 수화에서도 HA1 조성의 강도치가 낮은 값을 나타내는 것으로 생각된다.

수화온도에 상관없이 각 조성의 28일 강도치를 비교해 볼 때, 큰 변화없이 180~190 MPa 정도의 값을 나타냈다. 따라서 수화온도는 새로운 수화물의 형성이나 성장과는 관계없이 초기 수화촉진에만 영향을 주는 것으로 생각할 수 있다.

4. 결 론

졸겔법으로 합성된 CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O계중 비교적 수화반응성이 좋은 CaO와 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>과량의 미세분말의 수화 결합과 수화경화체의 강도에 대한 연구로 얻은 결과는 다음과 같다.

1) 강도 발현을 할 수있는 분말을 얻을 수 있는 하소온도는 900°C 가 적당 하였다. 이 적정치로 분말을 합성할 경우, 수화후 수화겔상으로 바뀌는 무정형의 CS와 CP 그리고 β-C<sub>2</sub>S가 가장 많이 형성되어 비교적 높은 180 MPa의 압축강도를 나타냈다.

2) 수화 전처리에 있어서 물/코체비는 초기에 CaO의 소화에 필요한 양으로 약 0.21 정도가 적당하였다.

3) 25°C 로 수화시킬 경우에 7일만에 거의 수화가 종결되었으며 80°C 로의 수화시에는 온도의 활성으로 수화를 촉진시켜 1일만에 150 MPa 이상의 압축강도를 나타냈다. 또한 수화온도는 초기 수화의 촉진에만 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

4) 수화경화체의 강도발현은 결정질의 hydroxyapatite, Ca(OH)<sub>2</sub>, C-S-H, C-S-P-H 사이를 C-S-H나 C-S-P-H겔과 같은 수화겔상이 강하게 결합하고 수화결정물간의 가교현상으로 나타난다. 또한 분말의 초미세함으로 인한 수화반응성의 증가도 영향을 미친다

1. 大門正機, "新種 セメントと化學結合 セラミックス in 1988 MRS 先端材料 國際會議," 세멘트·콘크리트, Aug, 498, 26-29 (1988).
2. D.M. Roy, "New Strong Cement Materials; Chemically Bonded Ceramics," SCIENCE, 235(b), 651-658 (1987).
3. 坂井悦郎, 大門正機, "化學結合 セラミックス; 세멘트 콘크리트의新たる可能性," 세라믹스, 23(11), 10 69-1072 (1988).
4. T. Takahashi, D.K. Agrawal, and R. Roy, "Structural Control of Phase Formation in Low-Temperature AlPO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> Reactions," J. Am. Ceram. Soc., 72(3), 499-502 (1989).
5. D.K. Agrawal, A.R. Maslowski, and J.H. Adoir, "Evolution of the Formation of Inorganic Polymers in the CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> System Using Metal Alkoxides," J. Am. Ceram. Soc., 73(2), 430-434 (1990).
6. J. Hu, D.K. Agrawal and R. Roy, "Investigation of Hydration Phases in the System CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O," J. Mater. Res., 3(4), 772-780(1988).
7. J. Hu, D.K. Agrawal and R. Roy, "Studies of Strength Mechanism in Newly Developed Chemically Bonded Ceramics in the System CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>," Cem. Con. Res., 18(1), 103-108 (1988).
8. R.A. Steinke, D.K. Agrawal, and R. Roy, "Reactions and Bonding of Sol-Gel Derived Chemically Bonded Ceramics in the System CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>," Proc MRS. Inter. Meeting on Advances Materials, 13, 229-238 (1988).
9. D.W Johnson, Jr., "Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass," Am. Ceram. Soc Bull., 64(12), 1597-1602 (1985).
- 10 S Sakka, "Sol-Gel Synthesis of Glasses: Present and Future," Am. Ceram. Soc Bull., 64(11), 1463-1466 (1985).
11. R. Roy, "Ceramics by the Solution-Sol-Gel Route," SCIENCE, 238(18), 1664-1669 (1987).
12. H.F. Taylor, "The Chemistry of Cements," pp. 177-179, 192-199 (1964).