

수화물 소성법에 의한 활성 C₂S계 화합물의 합성

최상훈* · 이용봉

〈한양대학교 무기재료공학과〉

1. 서론

시멘트 산업은 자원을 많이 요하며 고온 소성을 요하는 자원 및 에너지 다소비 산업으로, 이의 절감이 요구되고 있다. 시멘트 클링커의 생산에 필요한 열에너지 상당 부분이 원료층의 CaCO₃를 CaO로 분해하고 또 소성 온도를 1450°C 유지하는데 쓰이므로¹⁾ 원료층의 CaCO₃양을 줄이거나 클링커의 소성 온도를 낮추는 것이 바람직스럽다.

포틀랜드 시멘트의 중요한 화합물의 하나인 β-C₂S는 C₂S와 비교할때 상대적으로 CaO의 양이 적고 낮은 온도에서 소성되나, 이 β-C₂S는 수화성이 낮아 수화 반응이 50일 이후에도 40%를 넘어서지 못하고, 1년의 수화로도 수화 반응이 끝나지 않았다고 보고 되어 있다.²⁻³⁾ 따라서 activated β-C₂S에 대한 연구가 널리 행해졌지만 대부분의 연구가 종래의 시멘트 제조 공정을 전제로 한 연구이었고⁴⁻⁵⁾ 시멘트 제조 공정을 개선시키는 연구는 거의 없었다.

최근 Mitsuda⁶⁾ 등은 수열 합성법에 의해 hillebrandite를 합성하였고 이 hillebrandite를 600°C에서 하소하여 제조된 β-C₂S의 수화성을 연구하여 그 수화성이 우수함을 보고하였다. 이와같은 수화물 소성에 의한 수경성 화합물 합성의 연구는 Song⁹⁾ 등에 의하여 수화·소성의 연속적 공정으로 activated CA₂를 합성하여 고온 소성법에 의해 합성된 CA₂보다도 우수한 수화성을 나타냄을 발표한 바 있다.

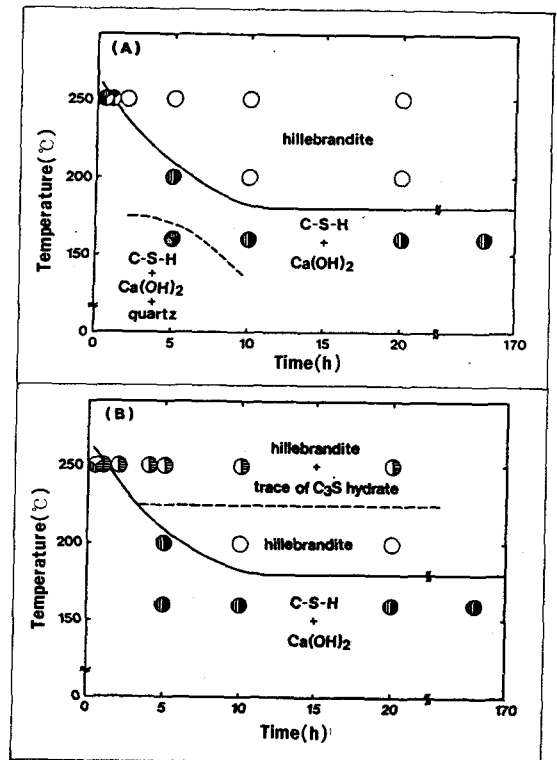
여기서는 수화 활성이 좋은 β-C₂S계 화합물을 합성하는 한 방법으로, 먼저 수열 합성으로 수화물을 합성하고 이것을 가열처리하여 활성의 C₂S계 화합물을 얻는 방법에 대하여 연구 동향과 저자들의 연구결과를 보고하고자 한다.

2. 고수화성 β-C₂S에 대한 연구

C₂S의 polymorphism이 보고된 이후로 C₂S의 5가지 polymorphism은 α, α_H, α_L, β, γ로, 실온에서 안정한 상은 γ상으로 수경성이 없다. β-C₂S를 안정화시키는 방법중 가장 일반적인 방법은 고용체 형태로 안정화제를 첨가하는 것으로, 안정화제가 수화에 미치는 영향에 관한 연구도 많이 행하여 졌다.

B₂O₃로 안정화시킨 α'-C₂S와 β-C₂S의 수화성이 검토되었으며¹⁰⁾ β-C₂S에 소량(2%)의 다양한 금속 산화물들을 넣어 이러한 안정화제가 수화에 미치는

Fig. 1. Influence of the reaction temperature and time for the formation of phases using CaO and (A) : quartz, (B) : silicic acid as SiO₂. Open circle is hillebrandite, solid circle is C-S-H, vertical stripe circle is CH, dotted circle is quartz and horizontal striped circle is C₃SH.



영향도 검토되었고⁵⁾ 금속 이온의 전하/반경 비와 관련된 모델을 전개하여 달라진 수화성을 설명하였다. β - C_2S 에 금속 산화물들을 넣음으로써 β - C_2S 의 수화성은 크게 변하지만 중요한 수화 초기 동안 가장 빠른 β - C_2S 의 수화도 C_3S 만큼 수화하지는 못하였고 그러므로 금속 산화물이 첨가된 β - C_2S 는 포틀랜드 시멘트 클링커 속의 C_3S 를 대체시킬 수 없었다.

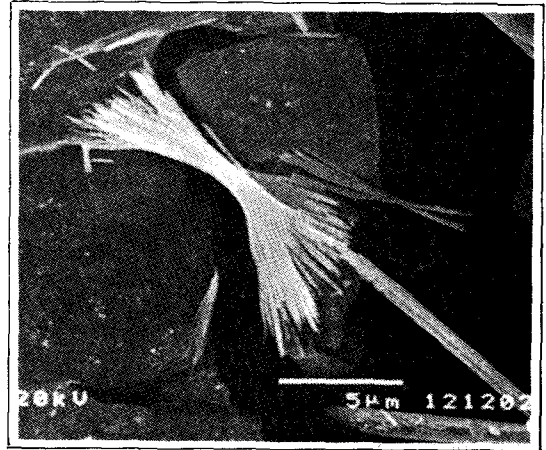
안정화제를 넣지 않은 β - C_2S 의 제조 방법과 그들의 수화성도 연구되었다.¹¹⁾ β - C_2S 는 γ - C_2S 를 약 1000°C나 1500°C (α - α' 변태 온도)에서 장시간 소성 하였을 때 단일상으로 생성되었고, α' - C_2S 로부터 생성된 β - C_2S 의 수화성은 α - C_2S 로부터 생성된 β - C_2S 의 수화성과 크게 달랐다. $Ca(OH)_2$ 는 안정화제를 넣지 않은 β - C_2S 의 수화에서는 거의 생성되지 않았고 생성된 C-S-H는 C/S=2이었다. β - C_2S 의 합성 온도와 냉각 조건이 β - C_2S 에 미치는 영향도 검토되었다.¹²⁾ 합성 온도가 β - C_2S 의 수화에 크게 영향을 미치지만 조건은 β - C_2S 의 수화에 영향을 미치지 않았다.

종래의 고온 소성법과 다른 방법에 의한 수화 활성화에 관한 연구는 많지 않다. Roy 등¹³⁾은 750~1050°C에서 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 와 콜로이드 SiO_2 용액을 더운 공기 속으로 분무시킴으로써 $4m^2/g$ 의 비표면적을 갖는 안정화제가 없는 β - C_2S 를 합성하였는데, 이는 고온 고상 반응에 의해 만들어진 β - C_2S 보다 10배나 더 좋은 수화성을 보였다.

이 사실들로부터 수화 활성화가 좋은 β - C_2S 는 안정화제가 없이 큰 비표면적을 가져야 한다는 것을 알 수 있고, 따라서 좋은 방법은 Ca/Si 비가 2인 calcium silicate hydrate를 분해하는 방법이라는 것을 알 수 있다.

이러한 개념을 이용하여 수열 합성법에 hillebrandite(C_2SH)를 합성하고 이를 열분해시켜 고수화 활성의 β - C_2S 를 얻으려는 연구가 Mitsuda⁶⁻⁸⁾ 등에 의해 행해졌다. Mitsuda 등은 $CaO/SiO_2=2.0$ 의 조성으로 quartz, silicic acid 그리고 lime을 사용하여 순수한 hillebrandite를 합성하였다. (Fig. 1) 이 hillebrandite는 20~30 μm 의 길이를 갖는 섬유상으로 $7.5m^2/g$ 의 높은 비표면적을 나타내었다. Fig. 2는 반응온도, 반응시간에 따른 생성상을 나타내고 있다. 이 hillebrandite를 하소시켰을때 약 500°C에서 분해되기 시작하여, 낮은 결정성을 갖고 실온에서 안정한 β - C_2S 가 합성되었다. 약 700°C까지 β - C_2S 의 비표면적은 hillebrandite의 비표면적

Fig. 2. SEM photograph of synthetic hillebrandite.



과 거의 같았고 800°C 이상에서는 소결 반응으로 인한 비표면적의 급격한 감소를 나타내었고 1200°C 이상에서는 β - C_2S 가 실온에서 더 이상 안정하지 않았으며 γ 상으로 변화하였다.

또한 hillebrandite로부터 합성된 β - C_2S 의 수화성을 연구하였다.⁷⁾ 비표면적이 큰 섬유상 결정을 갖는 이 β - C_2S 의 수화 속도는 매우 빨랐고 0.5, 0.1의 water/solid비에서 수화 반응은 각각 28, 14일 만에 완결되었다. 수화물은 거의 $Ca(OH)_2$ 를 갖지 않았고 CaO/SiO_2 비는 2에 가까웠다. SEM 분석으로 수화물은 β - C_2S 의 표면에서 outer shell을 형성하여 내부로 자라나가는 것을 알 수 있었고, Si MAS NMR (magic angle spinning nuclear magnetic resonance) 분석으로 부터 silicate 음이온 구조는 dimer와 single chain structure로 이루어졌다고 추정되었다.

Hillebrandite로부터 합성된 β - C_2S 의 Ca-O 결합 길이는 β - C_2S 의 이전에 보고된 Ca-O 결합 길이보다 더 길다는 것을 나타내었고, Ca-O 결합 길이가 증가하면 수화성이 더 좋아진다.¹⁰⁾ Hillebrandite로부터 합성된 β - C_2S 의 높은 수화성에 대한 이유들 중의 하나가 β - C_2S 의 높은 비표면적 때문이지만, β - C_2S 의 구조적 차이도 이 이유들 중의 하나이다.

3. 실험 방법

출발원료는 CaO원으로는 1급 시약과 천연 석회석을, SiO_2 원으로는 1급 시약과 천연 규석(99% SiO_2)을 사용하였다. CaO는 $CaCO_3$ 를 1050°C에서 3시간

동안 하소하여 얻었다. CaO와 SiO₂를 CaO/SiO₂=2로 배합한 혼합물을 w/s=20~30으로 증류수에 혼합시켜 250℃에서 20시간 동안 교반을 시켜가며 수열 합성하여 규산칼슘 수화물을 합성하였다. 합성된 수화물들은 여과시켜 100℃의 건조기에서 24시간 건조하고 이것을 700℃에서 소성하여 β-C₂S계 화합물로 만들고, 23℃에서 w/c=1.0으로 수화시켜 수화 성상을 분석하고 수화열을 측정하였다. 이때 각 생성상은 XRD 및 SEM으로 분석하였으며 분말도는 BET로 측정하고 수화열은 conduction calorimeter를 사용하여 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 수화물의 특성

CaO/SiO₂=2.0으로 수열 합성 시킨 수화물의 X선 회절 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 시약을 사용하여 w/s=20 및 30으로 250℃에서 20시간 동안 수열 합성 시킨 수화물은 주로 C₃SH_{1.5}, hillebrandite, α-C₂SH가 생성되었으며 w/s=30으로 250℃에서 20시간 수열 합성한 경우에는 hillebrandite, C₃SH_{1.5}가 생성되었다.

Fig. 4는 이들의 SEM사진으로 시약을 사용한 경우 긴 섬유사이에 응집된 C₃SH_{1.5}와 hillebrandite를 보이고 있고 섬유상의 길이는 약 6μm이다. 천연 원료를 사용하여 합성한 수화물의 경우 XRD의 결과에서 보인 바와 같이 w/s=30에서 250℃, 20시간 수열 합성한 경우는 섬유상의 생성물을 보이고 있으나 w/s=20의 경우는 판상 형태의 α-C₂SH와 Ca(OH)₂를 보이고 있다.

Fig. 3. XRD patterns of the synthetic hydrates.

R-20 : CaO and SiO₂ w/c=20 R-30 : CaO SiO₂ w/c=30
N-20 : lime and quartz w/c=20 N-30 : lime and quartz w/c=30

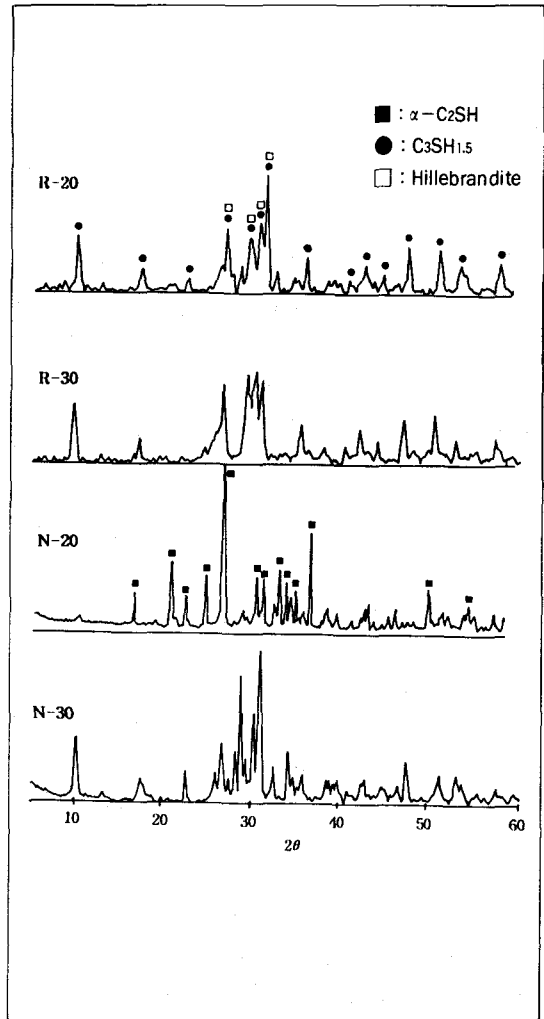
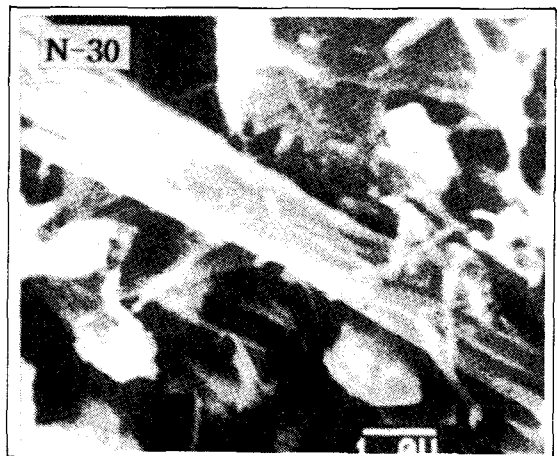
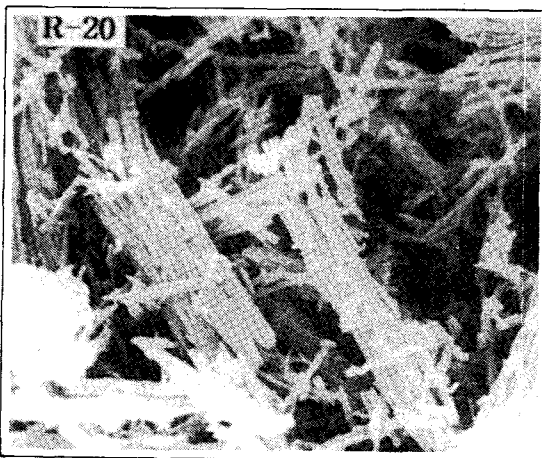


Fig. 4. SEM photographs of synthetic hydrates.



4.2 수화물 소성에 의한 β -C₂S계 화합물의 제조

Fig. 5는 250℃에서 20시간 동안 수열 합성시킨 수화물을 700℃에서 1시간 동안 소성하여 얻은 화합물의 XRD이다. 700℃에서 소성한 경우 w/s=20일 때는 저 결정 상태의 β -C₂S 외에 SiO₂가 생성되었는데, w/s=30에서는 SiO₂는 나타나지 않고 있다.

Fig. 6은 이 화합물의 SEM 사진으로 열처리 후에도 같은 형성을 나타내고 있다. 이 β -C₂S의 비표면적은 매우 큰 값으로 시약을 사용한 경우 20m²/g, 천연원료를 사용한 경우 13m²/g로 소성후에도 큰 비표면적을 유지하고 있음을 알 수 있으며 높은 수화 활성을 갖을 것이 기대된다.

4.3 β -C₂S의 수화

4.3.1 수화열 측정

Fig. 7은 수화물을 소성하여 얻은 β -C₂S계 화합물의 수화열 곡선으로 수화시작 0.3시간 내에 1차 발열을 보이고, 4시간 내에 2차 발열을 보이고 있다. 그러나 종래의 고온 소성법에 의해 합성된 β -C₂S는 수화 24시간까지 발열을 보이지 않고 있다.

4.3.2 수화물 분석

상온에서 수화 시킨 후 수화물의 XRD, SEM 분석을 행하였다. w/c=1.0으로 수화 했을 때 β -C₂S의 매우 큰 비표면적으로 인해서 수분이 충분치 못한 듯 하여 수화 1일 부터는 수증 양생하여 수화물을 검토하였다.

Fig. 8은 이 β -C₂S계 화합물의 수화물에 대한 XRD 회절도이다. 저 결정상의 수화물 생성과 함께 CSH(I), Ca(OH)₂ peak가 보이고 있으며 수화 7일의 수화물이 3일 수화에 비해서 CSH(I)와 Ca(OH)₂의 생성량이 증가하였다는 것을 알 수 있으나, 아직 미수화물도 여전히 잔존하였다. Fig. 9는 수화물의 SEM 사진으로 모상의 형태를 유지한 상태로 수화가 진행되었음을 보이고 있다.

일반적으로 종래의 고온 소성법에 의해 합성된 β -C₂S는 수화성이 낮아 수화초기에는 거의 수화반응이 진행하지 않는 것으로 알려져 있는데, 본 연구에서 얻은 β -C₂S계 화합물은 초기 수화성을 보이고 있으며 이것은 수화물을 소성하여 합성한 규산 칼슘계 화합물이 수화 활성을 띠고 있음을 나타내고 있다.

5. 결론

Fig. 5 XRD patterns of the hydrates heated at 700℃

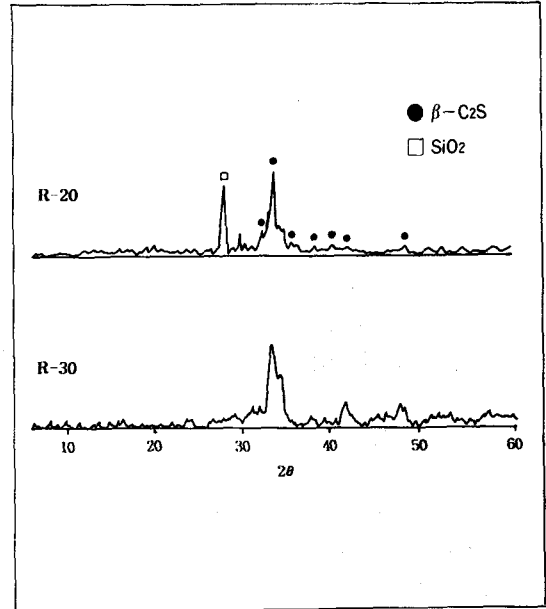
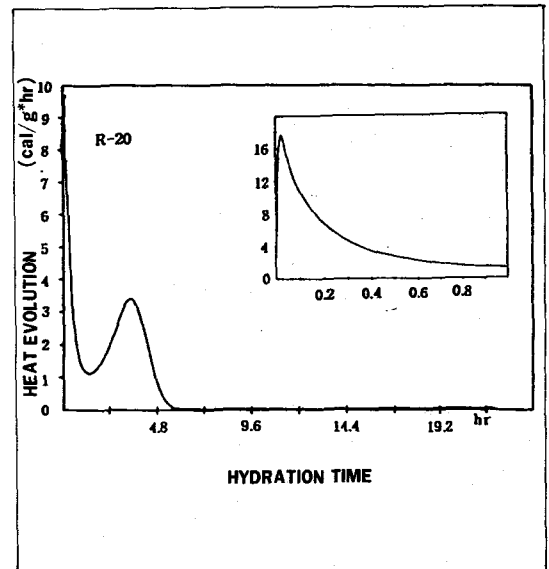


Fig. 6. SEM photograph of the hydrates heated at 700℃



Fig. 7. Heat evolution curve.



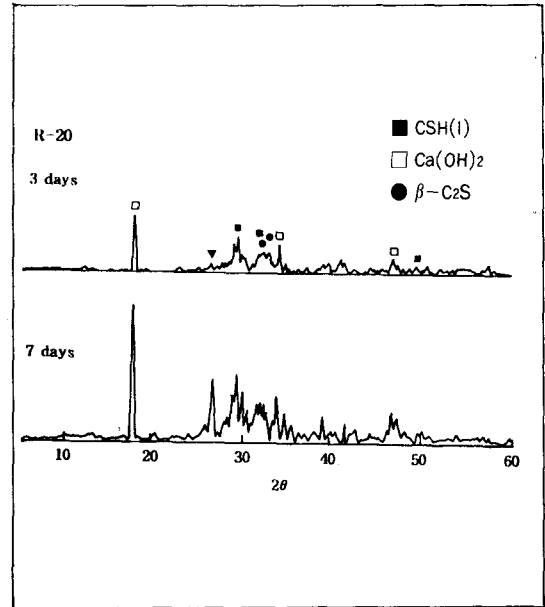
CaO/SiO₂=2로 시약과 천연 원료를 w/s=20, 30으로 하여 250℃에서 20시간 동안 수열 합성 하여 얻어진 수화물을 소성하여 β-C₂S계 화합물을 합성 하고 이 수화성을 검토하였다.

1. 수열반응 생성물은 출발원료, 반응조건에 따라 다르나 hillebrandite, C₃SH_{1.5}, α-C₂SH 등이 합성 되었으며 이 수화물을 700℃에서 소성하여 얻은 저결정 상태의 β-C₂S계 화합물은 열처리 후에도 수화물과 같은 형상을 나타내었으며 큰 비표면적을 갖는다.
2. 이 β-C₂S계 화합물은 초기 수화성을 보이고 있으며 이것은 수화물 소성법에 의해 합성된 규산 칼슘계 화합물이 활성임을 나타내고 있다. 수화 3일 및 7일의 수화물은 Ca(OH)₂ 및 저 결정상의 수화물 CSH(I)인데 수화 7일에도 아직 미 수화물은 잔존하였다. 이들 수화물은 모상의 형태를 유지한 상태로 수화가 진행되었음을 보이고 있다.

참고문헌

1. 최상훈, "클링커 생성과 물성," "요업 재료의 과학과 기술", (3), 201(1987).
2. I. Jelenic, A. Bezjak, and M. Bujan, "Hydration of B₂O₃-Stabilized α'-and β-Modifications of Dicalcium Silicate", *Cem. Concr. Res.* 8, 173-180(1978)
3. I. Jelenic and A. Bezjak, "On the Hydration Kinetics of α'-and β-Modification of Dicalcium Silicate", *Cem. Concr. Res.*, 467-71(1981).
4. J.F. Young and H. S. Tong, "Microstructure and Strength Development of Beta-Dicalcium Paste with and without Admixture", *Cem. Concr. Res.*, 672-36(1977).
5. I. M. Pritts and K. E. Daugherty, "The Effect of Stabilizing Agent on the Hydration Rate of β-C₂S", *Cem. Concr. Res.*, 783-95(1976).
6. H. Ishida, K. Mabuchi, K. Sasaki and T. Mitsuda, "Low-Temperature Synthesis of β-Ca₂SiO₄ from Hillebrandite", *J. Am. Ceram. Soc.* (9) 2427-32(1992).
7. H. Ishida, K. Sasaki and Takeshi Mitsuda,

Fig. 8. XRD patterns of the hydrates.



8. "Highly Reactive β-Dicalcium Silicate : I, Hydration Behavior at Room Temperature", *J. Am. Ceram. Soc.* (2) 353-58(1992).
8. H. Ishida, Y. Okada, and T. Mitsuda, "Highly Reactive β-Dicalcium Silicate : II, Hydration Behavior at 25℃ Followed by ²¹Si Nuclear Magnetic Resonance", *J. Am. Ceram. Soc.* (2) 359-63(1992).
9. T. W. Song, S. H. Choi, K. S. Han, "Activation of Hydraulic Preparations of Compound CaO₂Al₂O₃" Preceding of Calcium Aluminate Cement, London, 372(1990).
10. S. Udagawa, "Cement Chemistry of Dicalcium Silicate", *Semento Gijutsu Nempo*, 34, 31-39(1980).
11. S. Shibata, K. Kishi, K. Asaga, M. Daimon, and P. R. Shrestha, "Preparation and Hydration of β-C₂S without Stabilizer", *Cem. Concr. Res.*, 323-28(1984).
12. P. Fierens and J. Tirlocq, "Effect of Synthesis Temperature and Cooling Conditions of β-C₂S on Its Hydration Rate", *Cem. Concr. Res.*, 41-48(1983).
13. D. M. Roy and S. O. Oyefesobi, "Preparation of very Reactive Ca₂SiO₄ Powder", *J. Am. Ceram. Soc.*, (3-4) 178-80(1977).