

## 다공성 규산칼슘 경화체 제조기술과 응용

- Manufacturing Technology and Applications of Porous Calcium Silicate Hydrate -



조헌영\*  
Heon-Young, Cho



김진만\*\*  
Jin-Man, Kim



권기주\*\*\*  
Ki-Joo, Kwon



오창섭\*\*\*\*  
Chang-Seop, Oh

### 1. 서 론

상온에서 양생하는 시멘트 콘크리트 재료는 1960년대 이후 국가 재건 사업과 결부되어 가장 중요한 건축재료로 사용되어 왔으며, 1970년대에 들어서면서부터는 벽돌·콘크리트 흙관 등과 같은 증기양생법을 활용한 프리캐스트콘크리트 제품들이 다양하게 개발되었고, 1980년대 중후반에는 180°C 포화수증기압 상태에서 수열반응(hydrothermal reaction)을 일으켜 제조하는 ALC(Autoclave Light-weight Concrete) 제조기술이 국내에 도입되어 고도의 기능성을 지닌 건축재료 들이 선을 보이기 시작하였다. 특히 1990년대 중후반 IMF를 겪으면서 3D 업종으로 간주되던 국내 건설재료 제조업체들도 자체적으로 구조조정을 하고, 제품개발에 역점을 두어 흡음재·차음재·조습재 등과 같은 다기능성 또는 고기능성 건축재료들을 다양하게 개발하게 되었다.

이러한 고기능성 건축재료 들은 기존의

시멘트를 주원료로 사용하던 시멘트 콘크리트 제품에서 탈피하여, 석회질 원료와 규사를 주원료로 하여 100~200°C에서 수열반응을 시켜서 형성된 규산칼슘수화물을 주 결정체로 이용하는 것으로, 이러한 수열합성 제품들을 ACS(Autoclaved Calcium Silicates) 또는 규산칼슘제품이라 칭한다.

규산칼슘 제품의 주요 구성 수화물인 토버모라이트(tobermorite)는 단열성과 내열성·압축강도 등이 월등히 높으며 길이변화에 대한 안정성도 우수할 뿐만 아니라 다공성이므로 그 용도가 다양하다. 또한 같은 수화물의 하나인 조솔라이트(xonotlite)는 토버모라이트에 비하여 높은 온도에서 합성되지만 섬유상으로 조습기능이 우수하므로 목재를 대응할 수 있다.

### 2. 다공성 규산칼슘 경화체의 제법

규산칼슘 경화체는 수화물의 결합력이 높다는 장점을 활용하기 위해 보통 경량화된 제품에 사용되며, 경량화는 경화체 내를 다공성화 함으로써 가능하다. 다공성 규산칼슘 경화체를 제조하는 방법은 다음 같으며, 이들의 특성은 <표 1>과 같다.

- 전발포법(pre-foaming method) : 발포기에서 별도로 만든 기포를 슬러리에 혼합하는 방법
- 후발포법(post-foaming method) : 알칼리성을 나타내는 슬러리에 기포를 발생시킬 수 있는 알루미늄 금속 등을 혼합하여 발포시키는 방법(ALC 제조법)
- 혼합발포법(mix-foaming method) : 기포제를 슬러리에 첨가하여 혼합과정

표 1. 다공성 규산칼슘 경화체 제법에 따른 특성

특성	제법	후발포법	혼합발포법	전발포법
기포의 제법		용이하지만, 온도의 영향이 크다	용이하지만, 혼련방법에 따라서 차이가 있다.	발포기가 필요하다
비중의 조정		발포제 양에 따라서 자유롭게 조정	도입 공기량에 한계가 있고, 비중 조정이 곤란	기포의 양에 의해서 조절이 자유로움
시공성		발포시간 및 발포량이 불확실	양호하지만, 품질관리가 곤란	양호
기포의 형상		발포 방향으로 변형이 생기기 쉬움	구형의 독립 기포	구형의 독립기포

\* 정회원, 공주대학교 공학연구원 연구전임교수

\*\* 정회원, 공주대학교 건축공학부 교수

\*\*\* 정회원, 한전전력연구원 구조연구실 수석연구원

\*\*\*\* 한국과학기술정보연구원 전문연구위원

표 2. 발포제의 종류와 특성

발포 가스의 종류	원리	화학반응식
수소가스	Mg, Zn, Ba, Al 등의 금속 분말이 알칼리 용액과 반응하여 수소 기체를 발생한다.	$2Al + Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow CaAl_2O_4 + 3H_2 \uparrow$
산소가스	과산화수소와 산화제(표백분) 등과 반응하여 산소 기체를 발생시킨다.	$CaCl(ClO) + H_2O_2 \rightarrow CaCl_2 + H_2O + O_2 \uparrow$
아세틸렌가스	카바이트와 물의 반응으로 아세틸렌 가스를 발생시킨다.	$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2 \uparrow$
탄산가스	탄산수소나트륨과 염산의 반응으로 탄산가스를 발생시킨다.	$NaHCO_3 + 2HCl \rightarrow NaCl + H_2O + CO_2 \uparrow$
암모니아가스	염화암모늄과 소석회의 반응으로 암모니아 가스를 발생시킨다.	$NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O + 2NH_3 \uparrow$

에서 기포시키는 방법

### 3. 발포제 · 기포제의 종류와 특징

#### 3.1 발포제의 종류 및 특성

발포제는 매체에 혼합되었을 때 화학적 인 반응에 의해서 기체를 발생시키는 화학 약품으로 다공성 경화체 제조에 사용되는 발포제의 종류와 특징은 <표 2>와 같다.

#### 3.2 기포제(起泡劑)의 종류와 특성

기포제는 계면활성 작용에 의해서 물리적으로 슬러리에 공기포를 도입하는 것으로, 시판되고 있는 기포제는 대별하여 합성계면활성제계, 수지비누계, 가수분해단백질계로 대분류되며, 합성계면활성제계 기포제가 다른 종류에 비하여 월등히 우수한 기포력을 나타낸다.

##### (1) 합성계면활성제계 기포제

음이온 계면활성제 · 양이온 계면활성제 · 양쪽성 계면활성제 · 비이온 계면활성제가 있으나, 시멘트계 및 규산칼슘계 재료에서는 음이온계 계면활성제가 주로 사용되며, 비이온계면활성제가 보조적으로 사용된다.

음이온 계면활성제는 그 작용기에 따라서 카르복실산염(R-COONa), 황산에스테르염(R-OSO<sub>3</sub>Na), 황산염(R-SO<sub>3</sub>Na), 인산염(R-OPO<sub>3</sub>Na) 형으로 구분된다.

비이온 계면활성제에는 에틸렌글리콜형 {R-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H}과 다가알콜형 {R-

COOCH<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>으로 구분된다. 비이온 계면활성제는 용액의 이온들에 의해서 영향을 받지 않지만, 전반적으로 기포성이 약하고 시멘트계 및 규산칼슘계 슬러리 중에서 기포 안정성이 나빠므로 단독으로 사용되지 않는다.

시멘트계 및 규산칼슘계 기포제로는 칼슘 등 각종 이온들이 존재해도 기포작용이 저하되지 않는 폴리옥시에틸렌알킬에테르설페이트, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르설페이트, α-올레핀술폰산염이 많이 사용된다.

##### (2) 수지비누계(식물성) 기포제

음이온 계면활성제의 일종으로 로진비누, 말레인화 로진비누 등이 있으나, 합성수지계 기포제에 비하여 성능이 월등히 낮아서 현재 거의 사용되지 않고 있다.

##### (3) 가수분해 단백질계(동물성) 기포제

소 · 말의 발톱과 뼈를 원료로 사용하여 동물 단백질을 알칼리로 가수분해하여 아미노산으로 부분적으로 분해하고 2가 철염 및 방부제를 첨가한 것으로, 다른 기포제에서 볼 수 없는 안정한 기포를 형성한다. 그러나 원료가 단백질이므로 장기간 사용이 어렵고, 사용한 경화체에 냄새가 나는 단점이 있다.

### 4. 기포의 형성과 파괴 이론

#### 4.1 기포 열역학

일반적으로 용액 속에 있는 기포는 다음과 같이 3단계로 변화 하면서 파괴된다.

- 습윤기포 단계(wet foam stage)  
기포가 서로 연결된 부분 없이 구(球) 모양을 형성하는 초기 단계의 기포.
- 전이 단계(transition stage)  
기포 표면을 형성하고 있는 액체가 비중 차이로 아래 부분으로 흘러내리는 배수 현상이 일어나면서, 기포가 용액의 표면으로 이동하는 단계.
- 건조기포 단계(dry foam stage)  
배수현상이 계속되어 기포 표면이 건조되고 기포들이 합체되어 다각형(polyhedral) 구조의 기포로 변하는 단계.

이와 같이 기포는 자발적으로 파괴가 되는 현상은 다음과 같이 열역학적으로 설명할 수 있으며, 계면활성제 등을 사용하여 기포의 안정성을 조절할 수 있다.

특정의 계(system)에 대한 Gibbs 에너지는 방정식 식(1)과 같이 표현된다.

$$dG = VdP + SdT + YdA + (\sum \mu_i dn_i + \dots) \quad (1)$$

여기서  $G$ : Gibbs 에너지,  $V$ : 부피,  $P$ : 압력,  $S$ : 엔트로피,  $T$ : 온도,  $Y$ : 표면장력,  $A$ : 표면적,  $\mu$ :  $i$  화학종의 화학포텐셜,  $n$ : 종의 수를 나타낸다.

물과 같이 한 성분의 액체에서 기포가 형성되는 계를 고려하면, 이 계에서는 화학적 반응이 없고 한 성분이므로  $dT$ 와  $dP$  및  $dn_i$ 가 0이 되므로 방정식 (1)은 다음과 같이 단순화 시킬 수 있다.

$$\Delta G = Y\Delta A \quad (2)$$

식(2)는 초기상태에서 물의 깁스에너지 및 표면적을  $G_1, A_1$ 이라 하고, 기포를 발생시켰을 때의 깁스에너지 및 표면적을  $G_2, A_2$ 라 하면 다음과 같이 된다.

$$\Delta G = G_2 - G_1 = Y(A_2 - A_1) \quad (3)$$

식(3)에서 물의 표면장력  $\gamma$ 는 일정하지 만,  $A_2 \gg A_1$ 이므로  $\Delta G = \gamma A_2$ 의 수가 된다.

이와 같이 물에서 기포를 형성시키기 위해서는 반드시 외부에서 일이 투입되어야 하며, 일이 없는 경우에는 자연적으로 기포는 소멸하게 된다.

그러나 계면활성제와 같은 액체의 표면장력을 낮출 수 있는 첨가제를 사용했을 경우에는 식(2)에서  $\gamma$ 항도 변수로 작용하게 되므로, 기포의 안정성은 액체의 표면장력과 표면적의 함수관계가 된다. 다시 말해서 물에 계면활성제를 첨가하면 표면장력이 크게 감소되므로 어느 정도의 표면적 증가(기포발생)를 적은 에너지로 발생시킬 수 있고 기포의 안정성 또한 증가되어 기포 생성이 쉽게 되는 동시에 기포가 오래 동안 지속되게 된다.

#### 4.2 계면활성제에 의한 기포 발생기구

기포제로 사용되는 계면활성제는 물을 좋아하는 친수기(hydrophilic group) 또는 소수기(oleophobic group)와 물을 싫어하는 소수기(hydrophobic group) 또는 친유기(oleophilic group)를 한분자 내에 한개 이상 가지고 있는 물질이며, 독특한 그 화학구조에 의해서 물에 계면활성제를 첨가하고 교반하면 계면활성제 분자 구조 중에서 소수기 부분이 공기층에 배향하고, 친수기 부분이 물 층으로 배향하여 기포(미셀: micell)를 형성하여 상기와 같은 열역학적인 이유로 계면활성제가 기포를 생성 및 안정화 시키게 된다.

따라서 용액 혹은 슬러리 중에서 기포를 안정하게 많이 형성시키기 위해서는 기포제를 미셀이 형성되는 한계농도(CMC: critical micellation concentration) 이상으로 첨가해야 한다. CMC 농도에 따른 기포 발생 기구는 다음과 같다.

- CMC 이하로 첨가 되었을 때

대부분의 계면활성제 분자들은 액체의 표면에서 단분자층을 형성하는데 소모되므로 한정적으로 기포가 발생되며 쉽게 소멸됨

- CMC 로 첨가 되었을 때

액체 내에 단분자층을 갖는 작은 기포(hemi-micell)를 형성하여 기포는 발생되나 안정성이 부족하여 쉽게 소멸됨  
- CMC 이상으로 첨가되었을 때  
계면활성제 농도가 증가됨에 따라서 hemi-micell은 2중층을 갖는 micell을 형성하여 기포가 안정화 됨

#### 4.3 기포와 소포에 관련된 계면현상

(1) 계면활성제에 의한 표면장력 저하

계면활성제가 첨가되면 물의 표면은 계면활성제 분자로 포화되므로, 공기와 접촉하고 있는 물의 표면장력(72 dyn/cm)은 계면활성제 성분에 따라서 다르지만 약 20 dyn/cm로 낮아지게 된다. 즉, 용액의 표면장력은 용매 표면장력에서 계면활성제 표면장력을 제한 값을 갖게 된다.

(2) 기포 크기와 증기압

기포 내에 작용하는 압력과 외부에서 작용하는 압력 차이는 기포 반경에 반비례하고, 표면장력에 비례한다(LaPlace 방정식). 따라서 작은 기포는 큰 기포에 비하여 곡률 반경이 작기 때문에 보다 높은 증기압을 갖게 되어 경화체 내에서도 공기포의 원형이 유지되어 닫힌기포(closed pore)를 형성하게 되며, 큰 기포는 반대로 열린기포(open pore)가 될 확률이 높아지게 된다.

(3) Plateau 경계의 배수 보조현상

기포와 기포는 120°의 경계를 이루는 모세관 2중층을 형성하며, 이 2중층은 다시 2개의 기포가 만나는 층간지역과 3개의 기포가 만나는 plateau 지역으로 분류된다. Plateau 지역은 층간지역보다 증기압이 낮으므로, 층간에 존재하였던 액체는 plateau 지역으로 모이는 배수보조(assisting drainage) 현상을 나타낸다.

(4) Hagen-Poiseuille 법칙

모세관 반경은 단위시간당 흐른 액체 부

피의 4승으로 작용하므로 모세관 내에서 액체의 흐름은 모세관 직경이 작을수록 크게 감소한다(Hagen-Poiseuille 법칙). 보통 액체의 점도가 낮을수록 흐름이 빠르고 배탈이 빠르며, 액체의 점도가 높을수록 흐름은 늦어진다. 또한 이러한 표면 흐름은 계면활성제의 첨가에 의해서 영향을 받으므로 긴 사슬의 고분자(ethylene oxide)를 사용하면 배수가 감소된다.

(5) Marangoni effect

만약 계면활성제에 의해서 형성된 2중층이 어떤 종류의 응력(stress)에 의해서 막 일부분에 계면활성제의 밀도가 감소되는 변형이 일어나면, 그 변형된 지역의 표면장력이 순간적으로 증가되지만, 곧바로 용액 내부로부터 변형된 지역으로 계면활성제 분자들의 이동에 의해서 보상되어 자체 치료(self-healing mechanism)되는 마랑고니 효과(marangoni effect)가 나타난다.

(6) Film elasticity의 증가

이온성 계면활성제가 사용되었을 경우 수용액 상에서의 2중층은 계면활성제가 용해된 대이온(counterions)을 함유하고 있으므로, 이온의 밀도가 증가하면 같은 전하를 띤 이온끼리 반발하게 된다. 2중층의 두께는 보통 1,000 ~ 10,000 Å이며, 이때 발생하는 반발력에 의해 2중층은 탄성을 나타내게 된다.

(7) 유기 소포제에 의한 기포 파괴

Phenol, pyridine, petroleum ether, olive oil 등과 같은 소포제는 계면활성제 층에 흡착하여, 2중층을 파괴하여 소포시킨다.

### 5. 경화체에 존재하는 공극의 종류

#### 5.1 겔 공극(gel pore)

경화체의 수화물 사이에 존재하는 공극으로 물이 채워진 상태로 존재하고, 크기

표 3. 경화체 공극량의 측정 방법 및 조건

구분	공극종류	크기범위 (형태)	측정 방법 및 범위		시료조건	시료량	변동계수
			방법	범위			
A	겔공극	1~3 nm (판형)	N <sub>2</sub> 흡탈착법 (B.J.H.법)	1 ~ 40 nm	완전건조	페이스트 2 g, 모르타르 5g, 콘크리트 10g	< 10 %
B	모세관공극	3 nm ~ 30 μm (원통형)	수은압입법	3 nm ~ 30 μm	완전건조	페이스트 10g, 모르타르 10g, 콘크리트 20g	< 5 %
C	연행 공기	30 μm ~ 1 mm (구형)	광학현미경법 및 화상처리법	> 1 μm	정교한 연마면	배율(30배), 70시야(70 mm <sup>2</sup> ) 배율(3배), 50시야(48 cm <sup>2</sup> )	< 10 %
D	간헐 공기	> 1 mm (구형)	X-CT법 및 화상처리법	> 0.3 mm	비파괴분석 임의 단면 촬영가능	콘크리트 10시야(780 cm <sup>2</sup> ) 페이스트·모르타르 10시야(160 cm <sup>2</sup> )	< 5 %

주 1) 전 공극량 계산: 페이스트 = A+B+C+D, 모르타르/콘크리트=A+B+C+D-C' (수은압입법에 의해서 측정된 200 nm ~ 30 μm의 모세관공극(C')는 소형의 연행된 기공이 잉크병 모양으로 포함되어 있으므로, 기포량이 전 공극량의 1/4 이상일 경우에는 전공극량 계산에서 C' 량을 감해서 계산해야 한다.)  
 2) 변동계수 = 표준편차/평균치

가 약 2nm 정도이며, 그 크기는 재령이 증가함에 따라 증가한다. 일반적으로 기체 흡착법에 의해서 측정한다.

5.2 모세관 공극(capillary pore)

콘크리트 배합 시에 과잉으로 혼입된 물에 의해서 발생하는 공극으로, 주로 브리딩 현상 등에 의해서 연속된 수극(水隙)으로 존재하므로, 경화체의 수밀성과 밀접한 관계가 있다. 크기는 3 nm ~ 30 μm 이며, 재령이 증가함에 따라서 크기 및 적산 공극량이 감소한다. 수은압입법에 의해서 측정할 수 있다.

5.3 연행 공기(entrained air void)

주로 공기연행제(AE제)를 사용하여 콘

크리트 조직 내에 도입하는 공극으로, 크기 범위는 30 μm ~ 1 mm 이며, 광학현미경으로 측정이 가능하다. 공기연행제의 종류와 사용량에 따라서 크게 달라진다.

5.4 갇힌 공기(entrapped air void)

콘크리트 혼합과정에 도입되는 갇힌 공기포로 크기가 1mm 이상이며, X선 CT 등을 사용하여 측정할 수 있다. 혼합방법·배합조건 등에 의해서 크게 달라진다.

6. 경화체의 공극과 물성의 관계

경화체에 존재하는 각종 공기포를 측정하는 방법과 조건은 <표 3>과 같다. 또한 시멘트계 및 규산칼슘계 경화체의 공극과 물성과의 관계는 <표 4>와 같다.

표 4. 규산칼슘 경화체(페이스트(P)·모르타르(M)·콘크리트(C))의 공극과 물성 관계

물성	인자		물성순위
강도	공극경 50 nm ~ 2 μm 30 μm ~ 1 mm	증가 → 악화 증가 → 악화	P > M > C 양호 ↔ 악화
동결융해 저항성	공극경 6 ~ 10 nm 100 nm ~ 1 μm 10 ~ 90 μm	증가 → 개선 증가 → 악화 증가 → 개선	P > M > C 양호 ↔ 악화
투기성	공극경 수100 nm 이상 페이스트 부분의 용적	증가 → 증대 증가 → 저하	C > M > P 악화 ↔ 양호
이온 투과성	공극경 50 nm 이상 Ca(OH) <sub>2</sub> 생성량 C-S-H의 Ca/Si 몰비	증가 → 증대 증가 → 증대 감소 → 저하	C > M > P 악화 ↔ 양호
건조수축	RH-55 % 이상(모세관장력이 기여) 건조에 의해서 증가하는 공극(30 nm ~ 2 μm) 페이스트 부분의 용적 D-건조(충간수 탈리가 기여) 겔공극	증가 → 증가 증가 → 증가 증가 → 증가	P > M > C 증기양생 >> 상온양생 악화 ↔ 양호

6.1 압축강도

페이스트는 6 nm ~ 2 μm의 모세관 공극과 상관성이 높으며, 모르타르 및 콘크리트는 50 nm ~ 2 μm의 공극과 상관성이 높다.

6.2 동결융해저항성

직경 100 nm ~ 1 μm 공극이 동결융해 저항성과 관계가 있다. 동결융해에 의한 조직열화를 경감하는 공극은 10 ~ 90 μm 및 6 ~ 20 nm 공극이다. 10 ~ 90 μm 공극은 100 nm ~ 1 μm의 공극수 동결 팽창에 의한 응력을 흡수한다.

6.3 투기성 및 투수성(이온투과성)

페이스트에서는 Na 이온의 확산이 공극 구조 뿐만 아니라 수화물의 조성에도 관계가 있으며, 콘크리트에서는 천이대(골재와의 계면)의 치밀화 정도를 결정하는 50 nm 이상의 공극량에 의해서 지배된다.

6.4 건조수축

건조수축은 상대습도 95 ~ 60 %에서 현저하며, 이 범위에서 건조하는 공극경은 2 ~ 22nm 이므로 30 nm 이하의 공극이 건조수축에 관여한다.

## 7. 전경화체 성형

### 7.1 전경화체 조건 및 제조 방법

다공성 규산칼슘 경화체는 석회질 원료·실리카질 원료·물 및 혼화재를 배합하여 오토클레이브에서 수열합성 반응을 시키기 전에, 상온 또는 80°C 정도에서 기건 양생을 하여 전경화체(green body)를 제조한다.

전경화체를 만드는 이유는 다공성 규산칼슘 경화체에 대략적인 형상을 부여하여 가공을 용이하게 하고, 성형 몰드의 회전율을 극대화 하여 생산성을 향상하며, 2차 양생실(오토클레이브)에서의 에너지 절약 및 적재량 극대화를 도모하기 위함이다.

전경화체 성형에 요구되는 특성은 다음과 같다.

- 수열반응과정에서 발생하는 경화체 내부 기포 압에 견딜 수 있는 강도를 요함.
- Green body mold의 탈형·운반·오토클레이브에 장입 등과 같은 제반 처리과정에서 발생하는 충격에 내성이 있어야 함.
- 경제적인 생산성을 위하여 green body를 여러 층으로 조작하여 수열반응시킬 수 있는 충분한 강도를 요함.
- Green body를 다양한 형태로 가공할 수 있도록 적당한 강도와 가공성이 요구됨.

이상과 같은 green body의 특성을 발현시키기 위하여, 다공성 규산칼슘 경화체를 제조할 때에는 보통포틀랜드시멘트, 석회 및 실리카와 같은 주원료 이외에 급결제를 첨가한다. 보통포틀랜드시멘트의 수화반응을 촉진시키는 급결제를 대별하면, 시멘트 주성분의 수화반응을 촉진시키는 방법과 첨가물에 의해서 시멘트 수화반응 초기에만 위결시키는 방법이 있다.

시멘트에 급결제를 첨가하여 수화반응을 촉진시킬 때 시멘트의 수화반응이 너무 급속하게 일어나서 발열량이 60~70°C를 넘으면, 시멘트가 수화할 수 있는 물이

급속히 증발하여 경화체에 균열이 발생하므로 사용에 주의를 요한다.

### 7.2 급결재료의 작용 기구

시멘트에 급결제의 주성분인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 화합물을 가하여 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 계 수화물 혹은 에트린자이트 등의 수화물을 증가시켜서 급결화 하는 방법이 규산칼슘계 다공성 경화체 제조에서 많이 사용된다. 특히 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 중에서 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>(12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>·CaF<sub>2</sub> 등은 그 자체가 수화경화성을 지닌 것으로 CaSO<sub>4</sub>와 병용하여 급결제로 사용한다. 또한 물유리는 시멘트 성분 혹은 Ca(OH)<sub>2</sub>에 의해서 겔화되기 때문에 초기 급결이 일어난다. 아크릴계 수용성수지도 물유리와 유사한 작용을 한다.

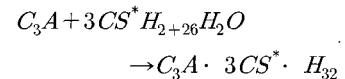
한편 C<sub>3</sub>S(3CaO·SiO<sub>2</sub>)와 β-C<sub>2</sub>S(2CaO·SiO<sub>2</sub>)는 보통포틀랜드시멘트에 약 75~78%나 함유되어 있고 시멘트 본래 강도발현의 주역할을 한다. 이들의 수화를 촉진하여 초기강도를 높이는 것으로서 CaCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, CaCrO<sub>4</sub>, CaS<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등이 있다. 그 외에 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SiF<sub>8</sub> 등도 급결제로 작용한다.

#### (1) C<sub>3</sub>A(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)계 급결제

C<sub>3</sub>A 성분은 석고 및 물과 반응하여 에트린자이트를 빠르게 형성하는 물질로 팽창성을 나타내므로 팽창시멘트·체트시멘트·초조강시멘트·고강도 시멘트·무수축시멘트 등의 주요 구성물이다.

시멘트의 수화에서는 기본적으로 수축이 일어난다. 이것은 비중 3.17의 시멘트가 완전히 수화하는데 필요한 물(W/C = 0.28)과 반응하여 비중 2.2인 수화물로 변하면 1.00ml의 시멘트(3.17g)와 0.89ml의 물(3.17×0.28g)가 반응하여 1.84ml의 시멘트 수화물이 얻어지게 된다. 즉, 시멘트 + 물 1.89ml로부터 1.84ml의 시멘트 수화물이 얻어지므로 시멘트의 수화반응에 의해서 2.6%의 체적감소가 일어난다.

같은 양상으로 C<sub>3</sub>A(화학적량 270, 비중 3.03)가 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O(분자량 172, 비중 2.32)와 물(분자량 18, 비중 1)과 반응하여 에트린자이트(화학적량 1254, 비중 1.76)를 생성하는 경우, 출발물질의 전체적 1ml로부터 0.91ml의 에트린자이트가 생성하여 약 9%의 체적감소가 일어난다.



여기서 C : CaO, A : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H : H<sub>2</sub>O, S\* : CaSO<sub>4</sub> 이다.

그러나 에트린자이트의 팽창성은 에트린자이트 침상결정이 성장할 때 결정이 성장하려는 힘(성장압)에 의해서 시멘트 입자간 혹은 수화물 사이를 압박하여 넓히기 때문에 설명된다. 또한 시멘트의 수화경화가 충분히 진행되지 않은 경우에 이와 같은 반응이 일어나면 에트린자이트 생성에 의해서 압박된 시멘트 입자는 재배열을 일으키게 되므로 경화체 전체를 팽창시키지 못한다. 따라서 에트린자이트 생성기구를 이용해서 경화체의 강도를 높이거나 경화체를 팽창시키기 위해서는 시멘트 입자의 재배열이 일어나지 않을 정도로 굳게 한 후 에트린자이트 생성 반응을 유도할 필요가 있다.

한편, 에트린자이트는 C<sub>3</sub>A·3CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>O 또는 [Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>·24H<sub>2</sub>O](SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O의 조성식으로 표시되는 침상의 결정으로 화학식에서 나타난 바와 같이 1화합물 중에 32분자의 물을 포함하고 있으며, 32분자 중 26분자의 물은 H<sub>2</sub>O 형태로 결합되어 있고, 또한 이 26분자 중 몇 개의 물분자는 진공 또는 100°C 이하의 약한 가열에 의해서 가역적으로 탈수된다. 따라서 C<sub>3</sub>A 성분은 시멘트를 급결시키지만 시멘트 경화체에서 강도의 주체가 되는 C<sub>3</sub>S 및 C<sub>2</sub>S의 수화를 촉진하는 역할이 없으므로 장기강도에는 좋지 않다.

#### (2) 알루미늄산칼슘(mCaO-nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)계 급결제

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 급결제는 일반적으로 CaSO<sub>4</sub>와 혼합하여 사용되며, 수화생성물인 에트린자이트의 생성을 조절하여 급결제로 사용된다.

④ C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>

합성한 순수한 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>은 물과 반응하여 1~2분 정도에 응결경화 한다. C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 단독으로 수화하는 경우의 수화물로는 C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>이 주로 생성하기 쉽다. C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>을 시멘트에 적당히 배합하면 CaO와 반응하여 C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>와 C<sub>4</sub>AH<sub>x</sub>(x는 물 중에서는 19, 공기 중에서는 13)의 혼합물이 되고, 이들은 카드하우스상으로 되지만 CaSO<sub>4</sub> 공존에 의해서 에트린자이트 침상결정으로 되어 초기 강도를 얻게 된다. CaSO<sub>4</sub>량이 부족하면 처음에 에트린자이트가 되지만 후에는 모노설페이트로 전화하여 강도를 저하시킨다.

⑤ C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 조성과 유사한 유리

C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 조성에 소량의 SiO<sub>2</sub> 등을 공존시켜서 용융하고 급냉하면 유리상(비정질)이 된다. 이 분쇄물 단독으로는 물과의 반응이 늦지만, 여기에 Ca(OH)<sub>2</sub>를 공존시키면 급경화 하는 성질이 있다. 이때의 수화물은 실험적으로 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>이다. C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>조성에 유사한 유리와 CaSO<sub>4</sub>의 혼합물을 포틀랜드시멘트에 배합하면 에트린자이트를 생성하며 급경화 한다.

⑥ C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>·CaF<sub>2</sub>(또는 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>·F<sub>2</sub>)

C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>도 할로젠 및 OH 등을 취입하는 성질이 있지만, C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>·CaF<sub>2</sub>는 다른 할로젠화합물에 비하여 낮은 온도에서 제조할 수 있다. C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>·CaF<sub>2</sub>도 CaSO<sub>4</sub>와 혼합하여 사용하면 침상결정의 에트린자이트를 형성하여 초기에 경화한다. 상품명으로 제트시멘트라 부르는 급경성 시멘트에는 C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>·CaF<sub>2</sub>가 약 20% 포함되어 있다.

이외에 알루미늄시멘트 혹은 알루미늄시멘트와 CaSO<sub>4</sub>, 알루미늄시멘트와 CaSO<sub>4</sub>·Ca(OH)<sub>2</sub> 혼합물도 적당히 배합하여 첨가제로 사용하면 포틀랜드시멘트의 급경화

재료가 되며, 그 메커니즘은 전술과 같이 에트린자이트 형성에 의해서 급결한다.

8. 수열합성반응기구

석회와 실리카 또는 포틀랜드시멘트를 주원료로 오토클레이브를 사용하여 170~250°C 포화수증기압으로 처리하여 얻은 재료를 오토클레이브 처리 규산칼슘제품(autoclaved calcium silicate products)라고 하며, 간략하게는 규칼 또는 규칼재라고 부른다. 그 대부분은 건축재료에서 단열·보온재로 사용된다.

상온에서의 시멘트 수화물이 비정질수화물(C-S-H)인 것에 대하여, 오토클레이브 처리 재료 수화물은 주로 토버모라이트 결정질이므로 상온 경화형 시멘트 콘크리트에 비하여 내열성과 치수 안정성이 우수하다. 그러나 결정이 성장할 때 생기는 세공경이 콘크리트보다 크므로 내동해성이 약한 단점이 있다.

토버모라이트[Ca<sub>5</sub>(Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>H<sub>2</sub>)·8H<sub>2</sub>O] 결정은 현재 25종류가 알려졌으며, 그 중에서 21종류가 천연에서 산출되고, 대부분의 물질은 합성이 가능하다. 천연에서 산출하는 대부분은 11Å 토버모라이트 이고, 수열반응으로 합성하는 경우에는 11Å 토버모라이트 만이 생성한다.

토버모라이트 결정의 기본구조는 <그림 1>과 같이 SiO<sub>4</sub> 4면체로, 칼슘규산염의 특유의 약 7.3Å 주기를 지닌 단쇄구조(dreier ketten SiO<sub>3</sub>)는 Ca 배위다면체에 대한 규산이온의 상대적인 크기에 기인하여 2중쇄(SiO<sub>6</sub>O<sub>17</sub>·SiO<sub>6</sub>O<sub>16</sub>)와 슈트(Si<sub>6</sub>O<sub>15</sub>)로도 된다. 즉, 결정 생성 과정에 어떠한 중간물질을 경유하는 가는 출발물질이 종류(결정질·비결정질), 순도, 혼합상태, 물과 원료비, 합성온도, 승온온도, 교반상태 등에 따라서 달라진다.

석회와 실리카를 원료로 하여 수열합성하면 반응초기에 상온 시멘트수화물보다 결정화도가 약간 높은 중간 생성물이 생성된다.

석회-실리카계의 반응은 통상 다음과 같

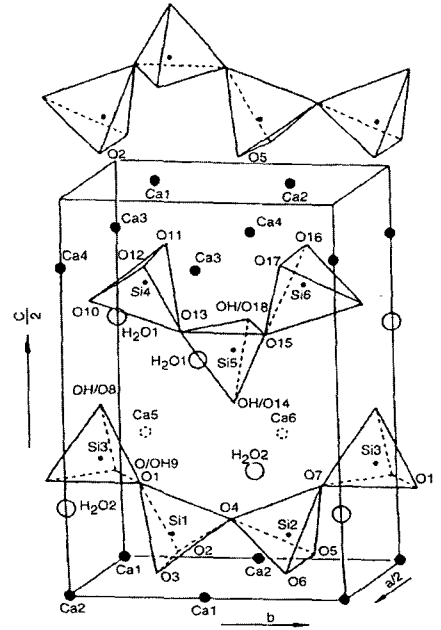
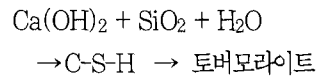
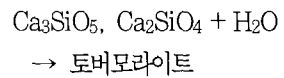


그림 1. 11Å tobermorite 구조(a=5.58Å, b=7.39Å, c=11.589Å)

이 진행된다. 즉, 비정질 C-S-H가 생성한 후 미반응 실리카 또는 석회와 반응하여 결정화 한다.



이와는 달리 C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>S 같은 칼슘규산염을 사용하면 C-S-H를 경유하지 않고 결정이 생성한다.



토버모라이트 결정을 주요 수화물로 하는 다공성 규산칼슘 경화체는 180°C 포화수증기압 상태에서 수시간(통상 8시간) 수열처리(autoclave 양생)하여 제조한다. 규산칼슘계 다공성 재료의 물성 중에서 내화성·단열성은 오토클레이브 처리로 생성한 토버모라이트의 순도와 결정화도 특히 결정의 집합조직에 의해서 크게 좌우된다.

9. 다공성 규산칼슘 수화물의 용도

다공성 규산칼슘 수화물은 규산질 원료

와 석회질 원료를 주성분으로 물과 혼합하고, 발포제(계면활성제 또는 알루미늄 분말 등)를 사용하여 발포 경화시킨 후, 180 °C, 1.0MPa의 포화수증기 조건 하에서 수열합성 하여 제조된다. 수화물의 주요 구성물질은 <그림 2>와 같은 토버모라이트 결정이다. 발포제에 의해서 생성된 기포는 <그림 3>과 같은 0.5~2.0mm 크기이며, BET법으로 측정된 비표면적은 30~70 m<sup>2</sup>/g 이다.

이와 같은 다공성 규산칼슘 경화체는 경량, 내화, 단열, 차음, 흡음 특성에서 우수하므로 주로 건축물의 벽, 간막이, 옥상 및 바닥 등에 사용된다. 또한, 다공성 규산칼슘 수화물은 중금속 제거기능, 탈취기능, 인산이온 제거기능, pH 완화기능, 미생물 담지기능, 비료적 기능 등을 가지고 있는 것으로 알려졌다.

따라서 다공성 수화물은 상기한 재료 이외에 발효조재·환경위생자재·양어용 수질 관리재·농약 흡착재·인공배지·미생물 담지체 등의 응용분야에서 우수한 효과가 확인되고 있고, 고기능재료로서 기대되고 있다. 다공성 규산칼슘 경화체의 건설분야의 주요 용도는 다음과 같다.

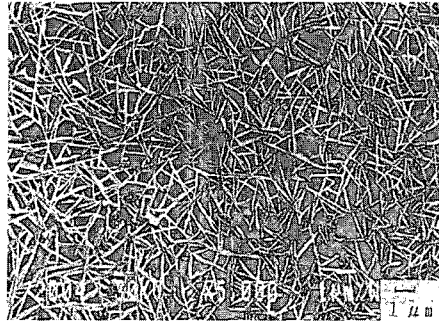


그림 2. 다공성 규산칼슘 경화체를 구성하는 토버모라이트 결정

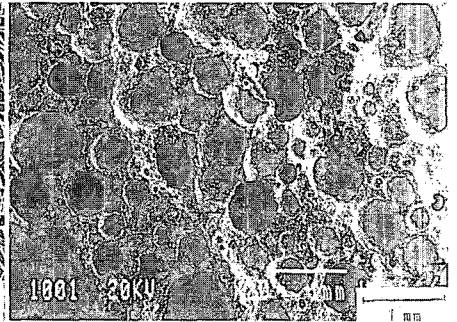


그림 3. 다공질 규산칼슘 경화체의 기포(ALC)

### 9.1 구조재료

재료에 수십% 기포를 도입하면 동일한 중량에서 재료의 휨저항성을 향상시킬 수 있다는 것을 이용한 구조적 강도를 가진 경량재료를 말한다.

압출성형에 의한 공동(空洞)벽돌은 경량화와 원료 절감을 목적으로 개발된 것으로 사용량이 점점 증가하고 있다. 경량 콘크리트 블록은 경량골재를 사용하여 공극이 많고, 연속공극(連續孔隙, open pore)을 지닌 조적용 구조재료이다.

발포입자로는 천연화산모래 및 인공경량골재가 있다. 화산모래는 마그마가 분출할 때 내장되어 있는 가스가 팽창·방출되면

서 발포한 것으로 연속공극으로 되어있다. 그러나 인공경량골재는 외곽이 비교적 치밀하므로 내부는 독립기포(closed pore)로 간주되지만, 격벽을 통하여 물이 통과하므로 콘크리트에 사용할 때에는 미리 습윤 상태로 하여 사용할 필요가 있다. 초고층 건물의 옥상에는 경량이면서 적당한 강도도 나타내고 내화성도 우수하므로 인공경량골재 콘크리트를 사용하는 것이 좋다.

### 9.2 단열재료

다공성 재료에 존재하는 공극(특히 독립기포)은 열의 대류현상이 없으므로 열의 이동은 주로 격벽의 전도에 의해서 일어난

표 5. 규산칼슘 경화체의 용도

재료의 기능	구조·형태	사용사례	용도 및 기타
구조재료	연속기공 발포체 발포입자	공동벽돌, ALC판, 기포 콘크리트, 천연화산모래 인공경량골재	간막이 벽: 압출성형진토제품 내외벽, 옥상: 철근보강규산·실리카오토클레이브제품 및 철근보강시멘트·실리카오토클레이브제품 RC구조체: 기포시멘트 콘크리트, 콘크리트 블록용 골재, 경량골재 콘크리트
단열재료	발포체 발포입자 팽창입자 섬유집합체	ALC, 기포 콘크리트 발포유리, 펠라이트 버미큘라이트, 무기질섬유집합체	단열블럭, 단열성구조재료, 단열유리 파이프·관, 단열모르타르용골재, 단열용충전재: 진주암소성품 단열모르타르용골재, 단열용충전재: 버미큘라이트소성품 펠트판, 충전재: 유리섬유, 압면, 광재면
흡음재료	섬유집합체	유리섬유, 압면, 광재면	천정, 벽마감재, 충전재: 펠트, 부착재 등
조습재료 (탈취재료)	다공·미세한 흡착구조	천연·인공제올라이트, 실리카겔, 목탄	천정·벽 마감재: 오토클레이브 제품 식품 등의 건조보지제, 냉장고 등의 탈취제
투수재료	다공극체	투수 콘크리트	투수 포장, 투수 콘크리트 관·변
여과재료	연속세공체 무기섬유집합체	소결·다공체 등 유리섬유·탄소섬유	고온금속여과, 미립자여과, 정밀여과, 한외여과, 역삼투여과에 사용됨
표면이용 재료	화학적활성 이용	실리카·알루미나겔 등과 같은 촉매, 제올라이트	큰 표면적을 이용하기 때문에 재료의 비표면적이 크고, 미세공이 잘 발달 되었으며, 공경(孔徑)이 비교적 큰 연결기공인 것이 좋다.
담지재료	미세한 기능성 물질을 담지 시켜서 그 기능을 발휘시키는 다공질 재료	활성탄 및 세라믹 다공체 등의 표면에 수 nm 정도의 미립자를 분산 담지 시킨 것. 미생물 담지재료는 코제라이트, 알루미나, 유리분말 등의 소결체가 사용된다.	유효표면적의 증대: 아세틸렌 가스는 분해폭발을 일으키기 때문에 압축·액화 가스로 사용할 수 없으나, 기포 콘크리트 또는 규산칼슘수화물 다공체에 아세틸렌을 가압·용해시킨 용제(아세톤 또는 디메틸포름아미드)를 침윤시켜서 사용한다. 고정화: 목탄을 사용하여 하천의 수질을 개선하는 방법으로, 목탄의 세공 중에 서식하고 있는 미생물이 유기물질을 제거한다. 수 μm 크기의 세균·미생물을 세라믹 소결체에 고정하거나, 세공질 유리 내의 수십 nm의 세공에 효소를 고정 하여, 미생물 및 효소의 생화학적 기능을 극대화시키는 기술이 개발되고 있다.

다. 따라서 무기질 발포 단열재료의 열전달율은 공극률이 클수록 적게 된다. 다공재료의 단열성능은 공극에 물이 들어가서 젖으면 크게 감소한다. 예를 들면, 경량기포 콘크리트의 열전달율은 기진 상태에 비하여 습윤 상태에서는 2배 이상이 된다. ALC와 포틀랜드시멘트계 기포 콘크리트는 경량으로 단열성이 큰 구조재료이다.

### 9.3 흡음·차음 재료

최근 무기 재료에 기포제와 같은 혼화제를 사용하여 열린 기공을 다량으로 도입시켜서 흡음 효과를 나타내는 새로운 무기 흡음재료 제조기술이 소개되고 있다. 이들은 주로 아파트의 세대간 칸막이, 철도·고속도로·학교 및 주택지 주변지역과 같이 소음이 생활환경에 문제시 되는 곳에 많이 사용된다.

차음재료는 주로 아파트·빌딩 등과 같은 고층·다세대 주택에서 층간의 소음을 방지하기 위하여 사용되는 재료로서, 흡음재료가 열린기공(open pore)을 다량 도입한 것에 반해서 차음재료는 독립기공(closed pore)을 재료 내에 적당하게 도입하여 소음의 전달을 차단하는 동시에 어느 정도의 강도를 발현시켜서 구조 재료로서의 기능도 갖게 한 것이다.

### 9.4 조습재료(調濕材料)

실내 습도 변동을 적게 유지할 필요가 있는 미술관·미술품 창고 등에 사용되는 것으로, 제올라이트 등을 사용한 조습판이 개발되었다. 제올라이트에는 결정구조 중에 수분을 취할 수 있는 미세공 들이 무수하게 존재하므로, 환경의 온도와 습도에 따라서 수분의 흡·탈착이 반복되어 조습 기능을 발휘한다.

### 9.5 투수재료

최근 지하수의 수원을 확보하기 위하여, 도로에 내린 빗물을 통과시키는 투수콘크리트 포장에 많이 사용되고 있으며, 투수블록도 실용화되었다.

### 9.6 기타

이밖의 용도로는 여과조제, 촉매 등과 같은 표면의 화학적 활성을 이용하는 재료, 수  $\mu\text{m}$  크기의 세균·미생물을 다공에 고정하거나, 수십 nm의 세공에 효소를 고정하여 미생물 및 효소의 생화학적 기능을 극대화시키는 재료, 약알칼리성과 암모니아성 질소와의 우수한 양이온 교환성을 활용한 비료로의 이용, 식물의 이상 증식으로 나타나는 적조(赤藻)·녹조(綠藻)에 의한 피해를 줄이기 위해서, 질소와 인을 제거할 수 있는 정화 여재로의 활용, 수분조절력과 우수한 악취 흡착력, 유기성 폐기물과 용이한 혼합성 등을 활용한 가축분·하수오니·유기성 오니·식품가공 폐기물 처리재 등으로 활용 되고 있다.

## 10. 결 론

본고는 다공성 규산칼슘의 제조기술과 적용용도에 대하여 개괄한 것이다. 다공성 규산칼슘 수화물은 최근 그 용도가 다양화되고 있으며, 건설구조물에서도 기능성 재료로 중요한 위치를 점유하고 있을 뿐만 아니라 앞으로 사용이 확대될 것으로 예상된다. 일본 및 유럽 선진국의 경우 다공성 규산칼슘 경화체의 다양한 용도에 착안한 많은 연구 및 실용화 성과가 있지만, 국내에서는 미진한 실정이다. 앞으로 국내의 건설재료 연구자들의 많은 관심을 기대하며, 본고가 초기 연구자들에게 미흡하나마

참고자료로 활용되기를 기대한다. □

### 참고문헌

1. 笠井芳夫·小林正凡, "セメント・コンクリート用 混和材料", 技術書院, 1993.
2. David R. Krsa, "Surfactants in Polymers, Coatings, Inks and Adhesives", Blackwell Publishing Ltd, UK, 2003.
3. Shunsuke HANEHARA and Daisuke SAWAKI, "Pore Structure of Hardened Concrete and Its Performance (Japanese)", Gypsum & Lime No.240, 1992, pp.28~37.
4. 笠井順一, "セメントお急結されるメカニズム", セメント化学雑論, セメント協會, 1985, pp.47~50.
5. 後藤誠史, 大間正機, "エトリンガイト、セメント化学雑論", セメント協會, 1985, pp.57~60.
6. 笠井芳夫, "無機多孔質材料", Gypsum & Lime, No.240, 1992, pp.1~3.
7. 恒松修二, 井上耕三, 山田英夫, 安部英一, "プライアツシュ水熱合成ケイ酸カルシウム濾過特性, 水處理技術", Vol.41, No.12, 2000, pp.5~12.
8. Shuji TSUNEMATSU, Kouzou INOUE, Eiichi ABE and Hideo YAMADA, "Filtration Characteristics of Calcium Silicate, Inorganic Materials", Vol.3, Nov. 1996, pp.546~554.
9. Masaki DAIMON and Kiyoshi OKADA, "Manufacturing and Properties of Inorganic Porous Materials", Gypsum & Lime No.240, 1992, pp.5~12.
10. Kazuyuki Hatano, "New Application of Porous Calcium Silicate Hydrate", Gypsum & Lime No.243, 1993, pp.26~32.