

# 에트링자이트의 활용

이 승 현 (군산대학교 재료·화학공학부 교수)

건설 분야에서 대량으로 사용되는 포틀랜드시멘트는 주로 물과 반응하여 생성한 칼슘실리케이트계 수화물에 의해 기능이 발휘된다. 이것에 비하여 에트링자이트와 모노설페이트 등과 같은 칼슘알루미네이트계 수화물이 생성되어 기능을 발휘하는 것이 초속경시멘트와 같은 특수시멘트이다. 일반적으로 건설 분야에 이용되고 있는 에트링자이트 수화물은 처음부터 결정의 형태를 제어하여 이용되고 있는 것이 아니라, 요구되는 기능을 추구한 결과로서 다양한 형태의 조직이 도출되었다. 포틀랜드시멘트와 비교하여 에트링자이트는 다양한 결정의 형태로 인하여 고강도성, 초속경성, 초조강성, 급결성, 팽창성 등의 기능이 나타난다. 포틀랜드시멘트 중에도 칼슘알루미네이트계 화합물이 포함되어 있으므로 수화반응에 의해 에트링자이트나 모노설페이트가 생성되나 특수 시멘트처럼 적극적으로 활용하지는 않고 있다.

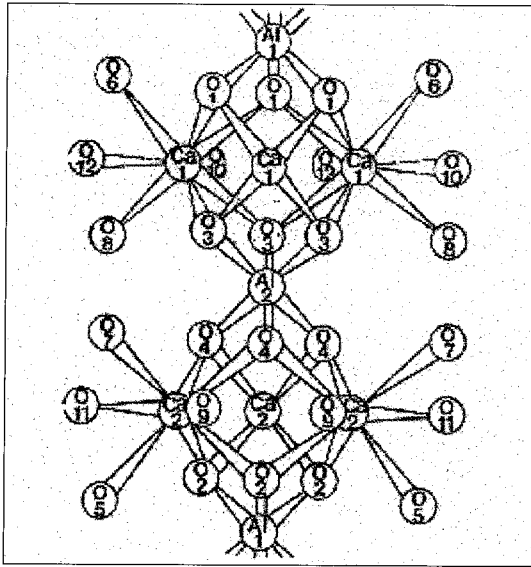
여기서는 에트링자이트란 어떤 수화물이며 이것을 이용한 특수시멘트에는 어떠한 것이 있는지 알아보고, 에트링자이트 형태와 기능과의 관계에 대해 설명하기로 한다.

## 1. 에트링자이트(Ettringite)란 어떤 수화물인가

에트링자이트의 화학식은  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  이고 시성식은  $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  이다. 시멘트계 수화에서 Al 원자의 일부가 Fe 원자로 치환되어 고용체로 존재하는 경

우가 많아 AFt(Al-Fe-tri)상이라고도 부른다. Al 원자는 Fe 원자 외에도 Si, Ti, Mn 원자 등과 치환이 가능하며  $\text{SO}_4^{2-}$  이온 대신에  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  이온 등과 치환이 가능하다. 에트링자이트는 보통 포틀랜드시멘트를 형성하는 주요 수화광물의 하나로서 시멘트 광물의 간극질인  $\text{C}_3\text{A}$ 와  $\text{C}_4\text{AF}$ 가 석고 및 물과 반응하여 초기 재령에서 생성된다. 그러나 시간이 지남에 따라 석고가 고갈되어 석고 한 분자를 갖는 모노설페이트로 전환한다. 한편 물과 혼련 직후에 생성되는 에트링자이트는 포틀랜드시멘트에서 매우 중요한 역할을 한다. 포틀랜드시멘트 광물 중의  $\text{C}_3\text{A}$ 는 석고가 없으면 물과 급격히 반응하여  $\text{C}_4\text{AH}_13$ 으로 대표되는 알루미늄산칼슘 수화물을 생성하여 가응결을 일으킨다. 석고가 첨가되면 알루미늄산칼슘 수화물 대신 에트링자이트가 간극상의 표면에 생성되므로 수화를 억제하여 정상적인 응결이 일어난다.

<그림-1>에 에트링자이트 결정구조를 나타냈다. Ca 원자 1개는 외층에 각각 4개의 물분자가 배워하고 있다. 즉 3개의 Ca 원자는 주위에 12개의 물분자로 둘러싸여 있다. 이러한 기둥 형태가 침상 결정 방향으로 나열하고 있으며,  $\text{SO}_4^{2-}$  이온과 물분자는 기둥과 기둥 사이에 들어가 있다. 3개의 Ca 원자 및 2개의 Al 원자로 둘러싸인 공간은 매우 크므로 여기에 유해 금속 등을 고정할 수 있다. 에트링자이트 한 분자 중에는 32분자의 물을 함유하고 있어 물량은 전체 무게의 46%에 달한다. 따라서 열적으로 불

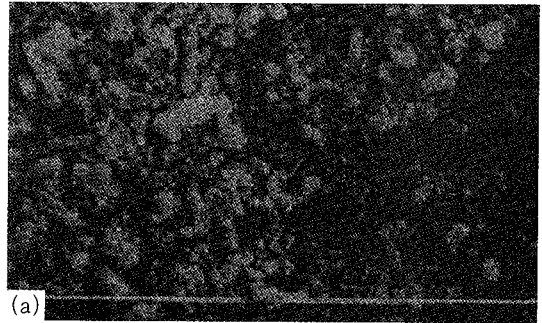


〈그림-1〉 에트링자이트의 결정구조

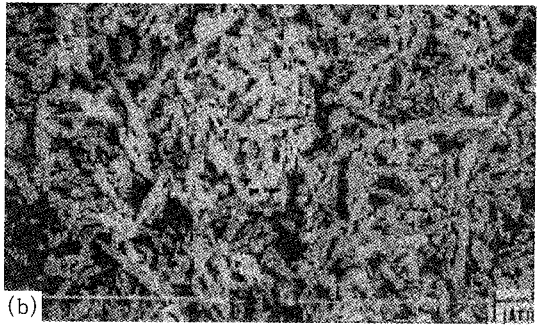
안정하여 60°C에서 20분자, 110°C에서 8분자가 용이하게 탈수하지만 구조는 그대로 유지된다. 왜냐하면 축방향으로 물분자가 배위되어 있지 않기 때문에 층간수를 갖는 칼슘실리케이트 수화물과는 대조적으로 축방향으로 큰 수축은 일어나지 않는다.

〈그림-2〉에 에트링자이트 결정의 일예를 나타냈다. 에트링자이트는 단면이 육각형을 가진 기둥상의 형태로, 길게 뻗은 침상결정으로부터 술통과 같이 땅딸막한 모양까지 다양한 형태가 있다. 이것은 생성조건에 따라 길이와 단면의 비가 변동되기 때문에 나타나는 현상이다. 결정의 밀도는 1.78g/cm<sup>3</sup>이다.

에트링자이트와 관련하여 중요한 수화물이 모노설페이트(Monosulphate)이다. 모노설페이트는 포틀랜드시멘트 수화에서 에트링자이트가 생성된 후 석고가 소모되면 에트링자이트는 간극상과 반응하여 석고가 한 분자밖에 없는 모노설페이트로 전환한다. 칼슘알루미네이트 수화물은 일반적으로  $2\{[Ca_2Al(OH)_6^{+}](Al^{3-})_{1/2}(H_2O)_6\}$ 으로 나타내는데, 여기서  $Al^{3+}$ 가  $SO_4^{2-}$  이온으로 치환된 것을 모노설페이트라 한다. 시멘트계에서 Al의 일부가 Fe로 치환하여 고용한 상태로 존재하기 때문에, AFm(Al-Fe-



(a) 등근 형태



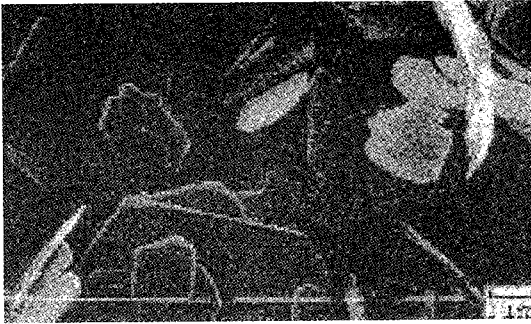
(b) 침상 형태

〈그림-2〉 에트링자이트의 주사전자현미경 사진

Momo)이라고도 불리운다. 모노설페이트의 시정식은  $2\{[Ca_2Al(OH)_6^{+}](SO_4^{2-})_{1/2}(H_2O)_6\}$ 이고 화학식은  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ 이다. 모노설페이트 외에  $Al^{3+}$ 가  $CO_3^{2-}$  이온으로 치환된 것을 모노카보네이트(Monocarbonate),  $Cl^{-}$  이온으로 치환된 것을 Friedel's Salt라 부른다.

AFm상의  $[Ca_2Al(OH)_6^{+}]$ 는 수산화칼슘과 같이 층상구조를 하고 있으며 Ca 원자 3개 중에 하나가 Al 원자로 치환되어 층 전체가 양으로 대전되고 있다. Al 원자는 Fe, Ti, Cr, Mn 등의 원자와 쉽게 치환되고, 층 사이에  $SO_4^{2-}$  이온 등의 음이온과 물분자가 존재한다. X선회절법에서 면간거리는 0.7~1.0nm 정도 나타나고, 층간 이온의 종류나 물분자의 수에 의해 거리가 달라진다. 따라서 육각관상형태로 결정이 성장하며, 층내의 결합력과 비교하여 층간의 결합력은 매우 약하기 때문에 벽개하기 쉽다.

〈그림-3〉에 모노설페이트의 전자현미경 사진을

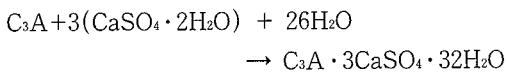


〈그림-3〉 육각판상의 모노설페이트의 주사전자현미경사진

나타났다. 수화물은 육각판상이고 시멘트 수화계와 같이 다량으로 생성되면 Card House 형태의 조직이 되기가 쉽다. 결정의 크기는 일정하지 않고, 어떤 조성의 화합물을 수화시키는가에 따라 생성물의 크기는 달라지고, 모노설페이트의 밀도는  $2.02\text{g/cm}^3$ 이다.

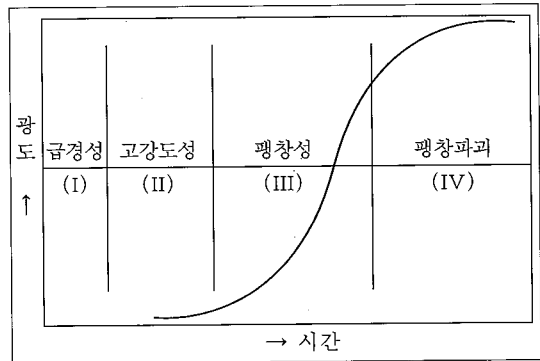
## 2. 에트링자이트의 활용

에트링자이트는 포틀랜드시멘트 수화에서  $C_3A$ 와 석고가 다음과 같이 반응하여 생성된다.



특수시멘트에서는 포틀랜드시멘트와 비교하여 에트링자이트를 적극적으로 생성시켜 기능을 부여한 것으로 급경·초속경시멘트, 고강도시멘트, 초조강시멘트, 팽창시멘트 등이 있다. 이것은 포틀랜드시멘트의 수화나 강도발현과 관련하여 어느 단계에서 에트링자이트를 생성시키는가에 따라 기능 발휘가 달라진다. 이것을 정리한 것이 〈그림-4〉이다.

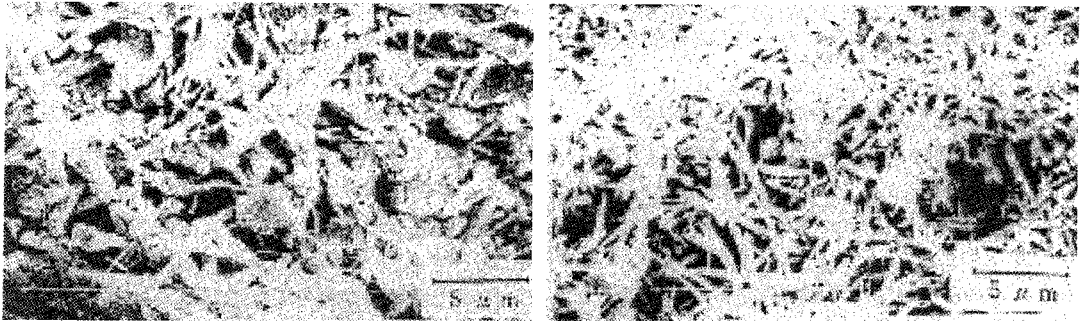
포틀랜드시멘트의 주요 광물인 에일라이트의 반응이 시작하기 전인 물과 혼련 후 2~3시간에 에트링자이트를 생성시켜 필요 강도를 발현시킨 것이 급경·초속경 시멘트이다. 또 에일라이트가 반응하기 시작하여 가속기에 접어들었을 때 에트링자이트를 생성시키면 80~100MPa 정도의 고강도를 발현시킬 수 있다. 이렇게 되면 재령 1일에서 필요한 강도를 확보할 수 있어 초조강 시멘트가 된다. 초조강 시



〈그림-4〉 에트링자이트 생성시기와 특수시멘트의 기능

멘트는 현재 긴급공사나 콘크리트 제품공장에서 조기탈형을 목적으로 널리 사용하고 있다. 그러나 기능별로 에트링자이트 결정의 형태는 다르다. 급경시멘트와 같이 초기에 에트링자이트가 생성되는 경우에는 큰 침상 결정이 전체적으로 생성된다. 이것에 비해 고강도를 나타내는 경우에는 공극중에 에트링자이트가 성장하여 그것에 의해 조직이 치밀하게 된다. 이러한 재료는 콘크리트 파일이나 폴 등의 고강도 콘크리트 제품이나 내마모성이 요구되는 제품에 이용된다. 팽창성을 나타내는 경우에는 에일라이트의 수화에 의해 경화체 조직이 어느 정도 형성된 후 에트링자이트가 생성되기 때문에 결정은  $1\mu\text{m}$  이하의 작은 것이 생성된다. 이러한 팽창 콘크리트는 균열의 방지를 목적으로 수축보상 콘크리트 및 곡강도를 향상시킬 목적으로 하는 케미칼 프리스트레스 콘크리트에 이용된다. 더욱이 이러한 팽창력은 콘크리트나 암석 등이 폭발하는 것 없이 분쇄하는 정적 파쇄제로도 이용된다.

또한 에트링자이트의 생성방법이나 결정의 크기는 같은 기능을 갖는 특수 시멘트에서도 구성 화합물이 다르면 상이한 경우가 있다. 급경 시멘트에서 급경 성분인 결정질  $11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaF_2$ 와 비정질  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 는 생성되는 에트링자이트의 결정 형태가 다르다. 전자는 서서히 에트링자이트를 생성하여 크기가 다른 에트링자이트에 의해 조직이 치밀화 되는 것에 비해, 후자는 급격히 에트링자이트

(a) 결정질  $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ 계(b) 비정질  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 계

〈그림-5〉 구성화합물이 다른 급경·초속경 시멘트로부터 생성된 에트링자이트의 주사전자현미경 사진(재령 3시간)

트를 생성하여 비교적 크기가 유사한 에트링자이트에 의해 조직이 형성된다. 이러한 경우의 에트링자이트 사진을 〈그림-5〉에 나타냈다. 각각 독자적인 특징이 있지만, 현재는 양자는 거의 같은 목적으로 긴급 공사용의 콘크리트, 보수재료, 지반고화재, 폐기물 처리 등에 사용되고 있다.

에트링자이트의 특별한 사용 예로서 화학결합 세라믹스와 충전제로 이용하는 경우가 있다. 화학결합 세라믹스는 상온 성형이 가능한 고강도 무기재료를 개발하고자 시도되었다. 이것은 입자의 충전성을 고려하여 시멘트에 초미립자와 다량의 분산제를 조합하여 혼수량을 대폭 감소하여 유동성을 확보시킨 DSP 시멘트와 수용성 고분자와 겸용하는 것에 의해 매우 높은 곡강도를 갖는 MDF 시멘트가 있다. 전자는 AFt나  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 후자는 수용성 고분자와 수화물로 구성된 복합체의 젤이 강도발현의 중요한 역할을 하고 있다. DSP 시멘트는 알루미늄 시멘트에서 강도 저하의 원인이 되는  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 수화물로서 고강도 확보에 기여하게 만든 것이다. 즉 DSP 시멘트 경화체 중의  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 보통의 알루미늄 시멘트의 수화의 경우와 비교하여 매우 작은 결정이 생성하여 입자의 충전성을 높여 준다. 그리고 AFt를 생성시키면 역학적 특성을 변화시키지 않고 초기 수치 안정성을 개선시킬 수 있다. 또한 에트링자이트는 중이의 충전재로서도 이용되고 있다.

그러나 에트링자이트는 경화체에 좋은 기능만을 부여하는 것은 아니다. 콘크리트의 파괴 원인의 하나로 되어 있어, 시멘트 박테리아라는 의미로 Cement Bazillus라고도 불리운다. 경화체에 존재하는 Card House 형태의 모노설페이트는 해수 등에 의해 외부로부터 황산이온이 공급되면 다시 침상결정의 에트링자이트가 생성된다. 이 에트링자이트가 성장하여 팽창압을 유발하므로 경화체는 붕괴된다. 이러한 것을 방지하기 위하여 내황산염 시멘트에서는 에트링자이트를 생성시킬 수 있는  $\text{C}_3\text{A}$ 의 양을 최대한으로 억제시켰다.

#### 4. 맺는 말

기존에는 에트링자이트는 포틀랜드시멘트에서 가응결을 방지하는 역할을 수행하였지만, 외부에서 황산 이온이 침투하면 팽창압에 의해 경화체를 열화시키는 수화물이었다. 그러나 최근에 에트링자이트는 특수한 기능을 시멘트 경화체에 부여하므로 새로운 시멘트 개발에 중요한 역할을 담당하고 있다. 그러나 이것은 결정 형태를 의도적으로 제어하여 활용한 것이 아니라, 기능을 얻고난 후에 미세조직을 관찰하여 에트링자이트의 기능과 구조가 관계가 있다는 것을 알았다. 최근에 새로운 기능을 요구하는 특수 시멘트의 개발이나 지구환경문제와 관련하여 에트링자이트 수화물에 대한 관심이 고조되고 있다. ▲