

Formation Behavior of Microporous Ettringite Body by Hydration of Tricalciumaluminate Clinker and Gypsum

Hyeon Yeop Na and Tae Woong Song[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea
(Received October 6, 2008; Revised November 8, 2008; Accepted November 10, 2008)

알루미늄산삼칼슘 클링커와 석고의 수화에 의한 에트린자이트 미세다공체 생성거동

나현엽 · 송태웅[†]

경남대학교 신소재공학과

(2008년 10월 6일 접수 ; 2008년 11월 8일 수정 ; 2008년 11월 10일 승인)

ABSTRACT

Ettringite($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), one of the hydrated phase of Portland cement is usually formed in the early stage of hydration by the reaction of tricalciumaluminate(C_3A) and gypsum. The rapid and strong crystal growth of separated rod-shaped ettringite have been utilized for the preparation of special cements of rapid setting, high strength and non-shrinking properties. The ettringite also has been noticed as a promising materials for the immobilization of various waste ions because of its unique crystal structure which has abundant channels and exchangeable ionic compounds. In this study, the formation and growth behavior of the ettringite was investigated in the system $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$ using C_3A clinker and gypsum to obtain a microporous body for waste ion immobilization. Ettringite was revealed to form by the dissolution-precipitation mechanism and the bulk body was by the entangled growth of rod-shaped ettringite crystals. The hardened body was composed of nearly pure rod-shaped ettringite interlocked each other with adequate mechanical strength. The homogeneity of structure, pore size, specific surface area and porosity of the hardened body were influenced by reaction temperature, water/powder ratio and the curing time. The hardened body prepared with water/powder ratio of 1 at 24°C for one day showed excellent morphological properties for the purposed materials.

Key words : Tricalciumaluminate, Gypsum, Ettringite, Microporous body, Waste ion immobilization

1. 서 론

칼슘실포알루미네이트계 광물의 하나인 에트린자이트(Ettringite, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)는 다량의 물 분자를 함유하고 있는 막대상의 고펡창성 수화물로서, 시멘트의 수화 중에 생성시켜 팽창성, 속경성 또는 조강성을 부여하는데 이용되고 있으나^{1,2)} 최근에는 이의 결정 형태 및 구조적 특징을 이용한 특수 기능성 소재로서의 활용이 기대되며 그 중 결정구조의 특성에 기인하는 중금속 이온 치환흡착성을 이용한 중금속 제거 재료로서의 관심이 커지고 있다.³⁻⁷⁾ 그 원리는 결정의 C축 방향으로 이온의 이동에 충분한 공간의 채널이 존재하는 구조적 특성과 타 중금속 이온으로 치환될 수 있는 이온 및 이온기를 가지고 있다는 화학적 특성을 이용하는 것이다. 그러나 이러한 용도에 대비하여 별도의 바인더 물질을 사용하지 않고 에트린자이트 만으로 이루어진 벌크체를 성형

하는 방법에 대해서는 연구가 미흡한 것으로 판단된다.

본 연구는 에트린자이트 결정만으로 이루어지고 어느 정도의 강도와 적정 기공을 가진 다공성 경화체를 얻기 위한 연구 중의 하나로서, 수화소성법으로 합성⁸⁾한 특수 시멘트 첨가제용 알루미늄산삼칼슘(tricalciumaluminate, 이하 C_3A) 클링커를 다공체 제조의 출발 원료로 활용하고자 한 것이며 경화체의 중금속 제거능에 관한 연구는 별도로 하였다. 특히 별도의 바인더나 수경성 물질을 첨가하지 않고 페이스트로부터 생성되는 막대상 에트린자이트 결정들의 영킴에 의해 스스로 경화체 조직을 형성시키고자 하였다. 이 C_3A 클링커를 황산칼슘원인 석고와 혼합 분쇄하여 수화시키는 과정에서 몇 가지의 변수가 에트린자이트 결정의 생성과 다공체의 형성 거동에 미치는 영향을 구명하여 환경기능성 재료로의 응용을 위한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험 방법

선행의 연구 결과에 따라 수화물 소성법으로 합성한 거

[†]Corresponding author : Tae Woong Song

E-mail : twsong@kyungnam.ac.kr

Tel : +82-55-249-2695 Fax : +82-55-248-5033

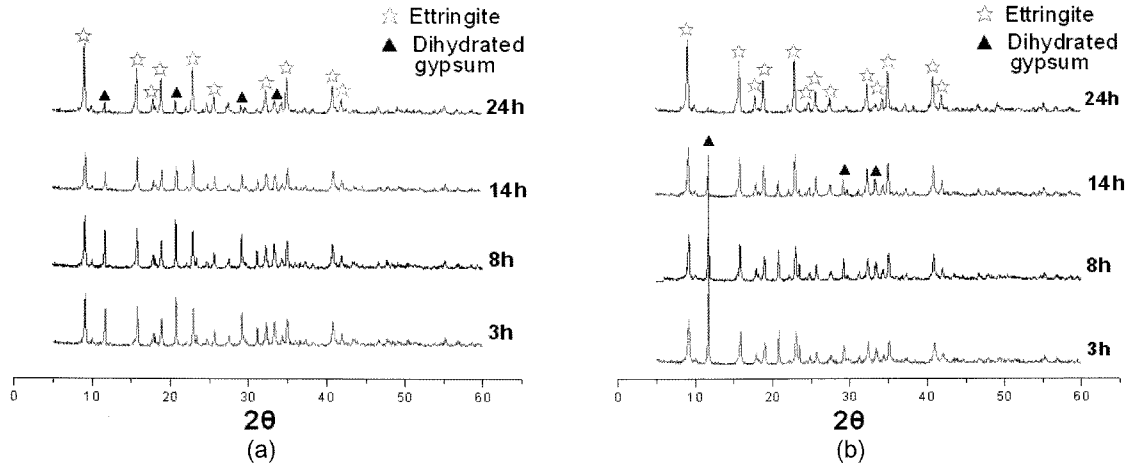


Fig. 1. XRD patterns of hardened body prepared from C₃A clinker with (a) hemihydrated gypsum and (b) dihydrated gypsum for various period of time.

의 순수한 C₃A 클링커⁸⁾와 시약 급의 반수석고 또는 이수석고를 에트린자이트의 조성과 같도록 1:3 몰 비로 혼합하여 입경 100 μm 이하로 분쇄하고 여기에 일정량의 물을 혼합한 페이스트를 만들어 몰드에 주입한 후 일정 시간 동안 에트린자이트 생성반응이 일어나도록 하였다. 이 때 석고의 종류와 수화 온도 및 시간, 물/분말 비(이하 W/P)의 변화가 에트린자이트 결정의 생성 및 경화체의 생성 거동과 경화체의 미세구조, 강도, 기공 특성과 같은 일반 물성에 미치는 영향을 XRD(Phillips PW2400), SEM(Hitachi S-4200), BET(Micromeritics ASAP2010), 강도시험기, 길모어 칩, 수은압입 기공율 측정장치(Micromeritics Autopore IV 9510) 등으로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석고의 종류에 따른 영향

C₃A 클링커에 황산칼슘원으로 반수석고 또는 이수석고를 사용하여 25°C, W/P=1의 조건으로 수화시킬 때 시간 경과별로 얻어진 시료의 XRD pattern을 Fig. 1에 나타내었다. 이 결과는 우선, 두 종류의 석고 모두 3시간 이내의 수화 초기부터 에트린자이트를 생성시키기 시작하지만 반수석고를 사용한 시료(a)에서는 반응 초기부터 이수석고의 침전도 함께 일어나는 것을 보여준다. 이렇게 생성된 이수석고는 처음부터 이수석고를 혼합한 시료(b)에서처럼 점차 용해하여 에트린자이트로 전환되지만 그 속도가 더 느린 것을 알 수 있다. 즉 황산칼슘원으로 이수석고를 사용한 경우는 24시간 경과 후 석고가 완전히 사라지고 순수한 에트린자이트로 전환한 데 반해 반수석고를 사용한 시료에는 같은 시간에 이수석고의 피크가 남아 있음을 알 수 있다. 이러한 이유는, 이 계의 반응이 C₃A와 석고가 용해하여 에트린자이트가 생성되는 용해-석출 기구^{1,2)}이기 때문임을 알 수 있다. 즉 시료 (b)에서

는 원료 성분들의 용해와 에트린자이트의 생성이 직결되거나 시료 (a)에서는 반수석고의 용해로 에트린자이트와 이수석고가 동시에 생성되는 초기과정과, 생성된 이수석고의 용해에 의해 추가적으로 에트린자이트가 생성되는 후기과정이 복합되었기 때문에 더 시간을 요하는 것이라고 관찰된다. 따라서 본 실험에서의 황산칼슘원으로는 이수석고가 반수석고에 비해 더 유리하다고 판단된다. 한편 이 XRD 결과로부터 더 알 수 있는 것은 반응 초기에도 C₃A는 보이지 않아 본 실험에서 사용한 C₃A는 반응성이 충분히 활성화 된 상태이며 페이스트의 경화 속도 즉 에트린자이트 생성 반응의 속도는 전적으로 황산칼슘원의 용해도에 의존된다고 볼 수 있을 것이다. 또한 C₃A의 단일 수화물인 CAH₁₀, C₂AH₈ 또는 C₃AH₆^{1,2)}는 모든 시료에서 전혀 나타나지 않음으로써 이 C₃A-CaSO₄-H₂O계에서의 에트린자이트의 생성은 매우 안정된 반응임을 알 수 있다.

3.2. 반응 온도의 영향

Fig. 2는 앞의 실험 결과에 따라 이수석고를 황산칼슘원으로 하여 C₃A와 조합한 분말을 여러 가지 다른 온도와 재령으로 수화 양생한 시료의 광물상을 나타낸 것이다. 여기에서는 우선 에트린자이트 생성이 온도에 민감한 영향을 받아 온도가 높을수록 생성 속도가 급격히 빨라지는 것을 볼 수 있다. 저온 측인 14°C(Fig. 2(a))의 경우에는 거의 순수한 에트린자이트로 전환되는 데 3일이 소요되었으나 Fig. 2(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 24에서는 24시간, 50°C에서는 10시간, 70°C에서는 3시간으로 단축됨을 알 수 있다. 본 실험에서 사용한 C₃A는 수화물 소성법⁸⁾으로 제조되어 고회성 상태여서 온도의 고저에 무관하게 수화반응성이 매우 크므로 이러한 현상이 C₃A의 수화반응성에 기인된 것은 아닌 것으로 보이며 그 대신 이러한 에트린자이트 생성의 온도 의존성에 대해서는 다

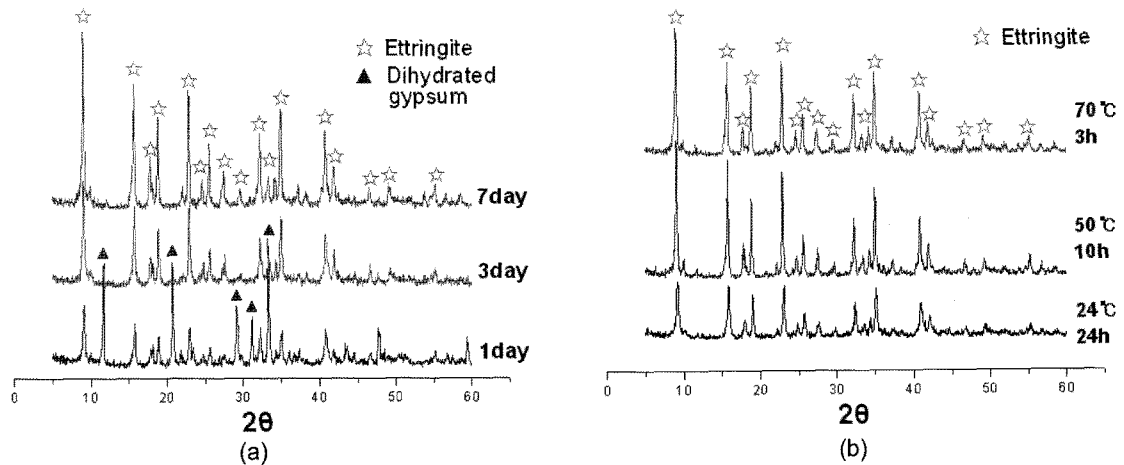


Fig. 2. XRD patterns of hardened ettringite body prepared with various curing time at (a) 14°C, (b) room and elevated temperatures. (W/P=1.0)

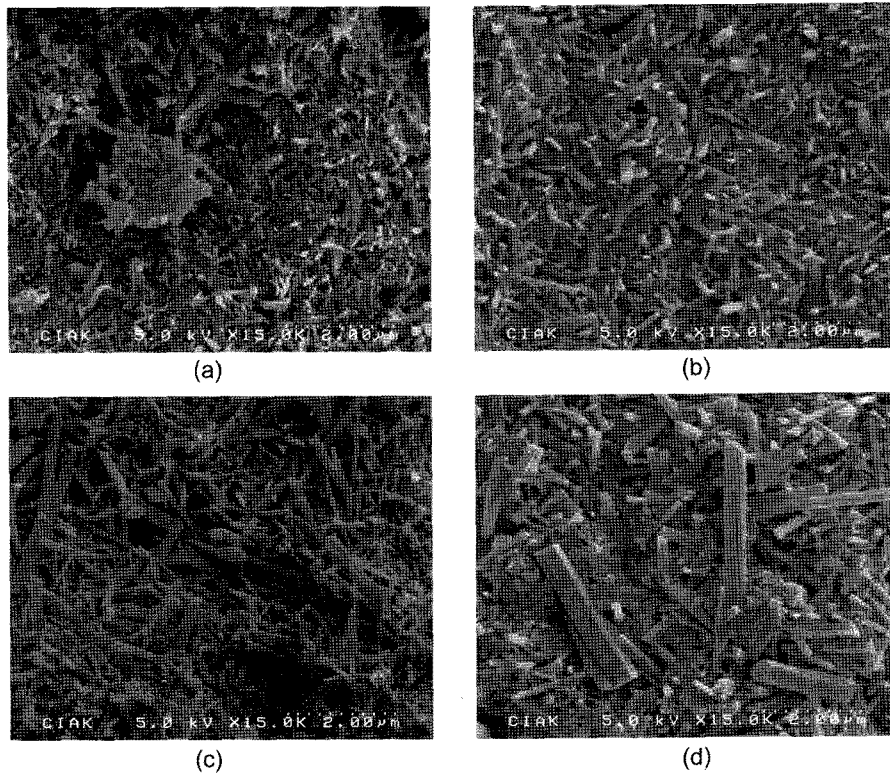


Fig. 3. SEM microphotographs of hardened ettringite body prepared at (a) 14, (b) 24, (c) 50, and (d) 70°C for 24 h. (W/P=1.0)

음과 같이 고찰된다. 즉 본 시료에 사용된 이수석고는 무수나 반수석고와 달리 상온부터 약 60°C까지는 순수에 대한 용해도가 온도상승에 따라 점차 증가하는 특성을 가지고 있고,^{1,2)} C₃A로부터 용해한 Ca⁺⁺ 이온이 에트린자이트 생성에 공통이온으로 작용하는 용액에서는 이러한 석고의 용해가 더 촉진될 수 있기 때문이라고 보이며 이러한 고찰은 이 계의 반응이 용해-석출 기구라는 점에서도 타당성이 있다고 생각된다.

Fig. 3은 온도의 변화에 따른 생성 상의 형태와 미세구조의 변화를 알아보기 위해 여러 가지 온도에서 24시간 동안 양생한 경화체의 파단면을 관찰한 사진이다. 14°C의 경우는 앞의 XRD 결과에서 본 바와 같이 반응이 불충분하여 에트린자이트와 미용해 석고가 공존하는 상태가 확인되며 생성된 에트린자이트의 결정성과 성장도 매우 미흡함을 알 수 있다. 그러나 24°C 이상의 온도에서 양생한 시료들은 c축으로 막대 상으로 성장한^{3,4)} 에트린자이트 결

정과, 이들이 서로 엉켜있는(entangled) 모습을 잘 나타내고 있다. 이렇게 서로 얽힌 상태에서의 막대 상 결정의 성장이 페이스트 상태에서 스스로 굳어 경화체가 형성될 수 있는 이유임을 잘 보여주고 있다. 이 때 24°C 시료에서는 결정의 형태와 크기가 매우 고른 데 비하여 50°C와 70°C 시료에서는 매우 큰 결정과 작은 결정이 뒤섞여 있음을 볼 수 있다. 이는 높아진 온도에서는 급속한 에트링자이트의 생성과 석고의 용해에 따라 분체와 물의 혼합물인 페이스트 내에서 국부적인 농도 불균질이 형성되어 과다한 핵의 생성, 일부 결정의 재용해 및 과대성장 등의 복잡한 과정에 따른 결과로 예측되나 에트링자이트 경화체의 강도 향상을 위하여 이의 구멍에는 구체적인 추가 실험이 필요하다고 보인다. 이와 같은 전자현미경 관찰 결과는 대부분 X선 회절분석 결과와 잘 일치한다고 평가된다.

3.3. 페이스트 및 경화체의 물성

앞의 X선 회절분석과 전자현미경 관찰 결과로부터 C₃A와 이수석고를 에트링자이트 화학 조성비로 혼합한 분말에 물을 넣어 만든 페이스트는 시간경과에 따라 원료성분이 용해하고 막대 상의 에트링자이트 결정이 서로 얽힌 상태로 성장되면서 결합 상 없이 스스로 다공성 경화체를 형성하는 것을 알 수 있었다. 페이스트의 응결 시간과 경화체의 강도는 에트링자이트 결정의 생성 속도와 크기 및 배열 상태 등에 따라 달라지므로 이에 영향을 미치는 수화 온도와 W/P 비 그리고 양생시간이 중요한 변수이다.

Table 1은 길모어 침(Gillmore needles)에 의한 시멘트의 응결시간 시험 방법(KS L 5103)을 본 시료에 임의 적용하여 측정된 페이스트의 응결시간을 나타낸 것이다. 초결과 종결 시간 모두 온도가 높아짐에 따라 확연히 단축됨으로써 앞에서 고찰한 에트링자이트 생성 시간에 미치는 온도의 영향과 잘 일치하는 결과를 보이고 있다. 이러한

Table 1. Setting Time of the Paste Measured by Gillmore Needles at Various Temperatures (W/P=1.0)

Temperatures (°C)	24	50	70
Initial set (min.)	20	17	14
Final set (min.)	50	40	35

초결 및 종결 시간이 갖는 정량적인 의미는 적지만 온도의 영향을 비교 평가하는 데는 타당성이 있으며 산업화를 위한 경화체 성형공정에는 중요한 자료가 될 것이다. 즉 강도의 하락을 방지하기 위해서는 초결과 종결 시간의 사이에는 페이스트에 외력에 의한 변형이 없어야 하는데, 대체적으로 초결 시간은 성형 작업에 필요한 적절한 범위에 있고 종결시간이 일반 시멘트와 달리 매우 짧으므로 탈형 시간도 문제가 되지 않는 응결특성을 가진 것으로 평가된다.

몇 가지의 다른 온도 및 W/P 조건에서 만든 경화체의 압축강도 측정 결과를 그림 4에 나타내었다. W/P 값을 1로 고정하고 온도를 달리한 시료의 압축강도(Fig. 2(a))는 실온보다 높은 50 및 70°C에서 만든 경화체가 24°C에서 만든 것에 비하여 매우 낮음으로써, 에트링자이트의 생성 시간을 크게 단축시켰던 온도의 상승(앞의 Fig. 2(b))이 경화체의 강도는 전혀 증진시키지 못함을 알 수 있다. 이들 시료의 강도가 낮은 것은 Fig. 3의 전자현미경 사진에서 확인되는 이상 성장 결정으로 인한 결정 크기와 기공의 불균질에 직접 기인한다고 할 수 있다. 이와 같이 상온 부근의 온도에서 강도가 양호한 경화체가 만들어지는 점은 실제 공정 면에서는 매우 유리한 점이라 할 수 있다. 한편 온도를 24°C로 고정한 경우 W/P 값이 1인 시료에 비해 물의 양을 약간 줄이거나 늘인 시료에서도 매우 큰 강도 하락이 야기되었다. W/P가 0.8인 경우는 일반 시멘트에서는 물의 양이 너무 많아 적용되지 않는 값이지만

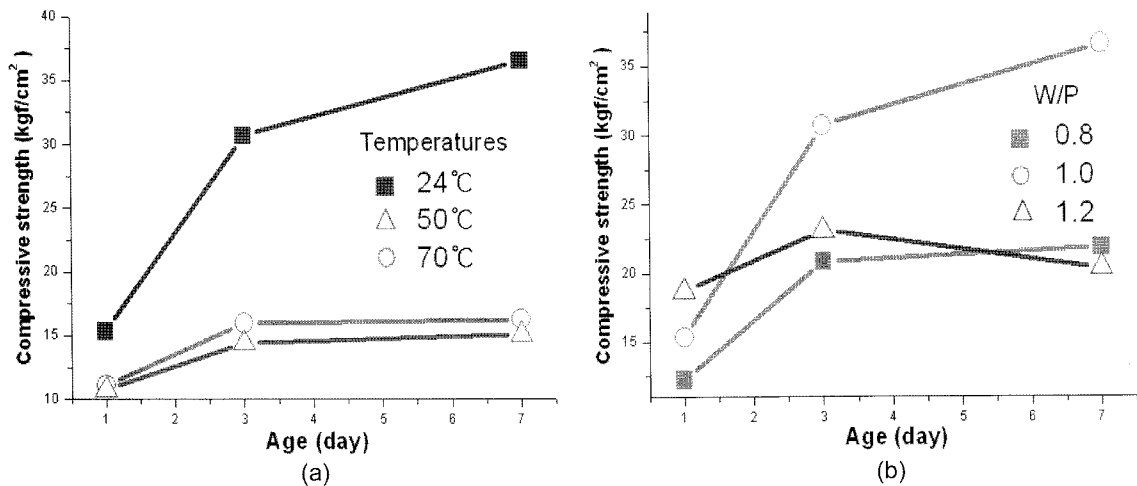


Fig. 4. Compressive strengths of hardened ettringite bodies prepared with (a) W/P ratio of 1.0 at various temperatures and (b) various W/P ratio at 24°C.

Table 2. Morphological Properties of Hardened Ettringite Body Prepared with W/P=1.0 at 24°C for 24 H

Porosity (%)	Specific Surface Area (BET, m ² /g)	Mean Pore Size (nm)	Density (g/m ³)
32.7	38.493	26.8	1.88

본 실험에서는 C₃A 분말 표면의 물과의 반응성이 매우 급속하므로 이 W/P에서는 페이스트 유동성이 매우 떨어졌으므로 물의 균일 혼합이 불충분한 것이 강도하락의 원인일 것으로 보인다. 이론적으로 에트린자이트 1몰에는 32몰의 물이 결정수로 함유되어 결정 중량의 약 46%를 물이 차지하므로 원료 중의 이수석고에 함유된 결정수를 감안하더라도 일반 시멘트와는 비교할 수 없는 높은 W/P 값을 필요로 한다. 본 실험에서는 우연히도 W/P=1일 때 반응에 필요한 화학양론적인 물과 유동성 확보에 필요한 여분의 물이 가장 적절하게 혼합되는 것이 된다고 평가된다. 물의 혼합량을 늘여 W/P 1.2로 한 시료는 초기 반응 속도가 빨라 1일 강도는 가장 높게 측정되었지만 자유수의 양이 과다하여 경화조직의 치밀도와 겉보기 비중이 떨어지는데 따른 당연한 결과로 재령이 경과해도 강도가 나오지 않는다고 판단된다. 이 시료에서는 재령이 증가하면 강도가 더 떨어지는 현상도 보이는데, 이는 비교적 넓은 공극에 있던 많은 물이 표면으로 이동, 건조되면서 발생된 현상이라고 보인다. 본 실험에서의 에트린자이트 경화체의 강도는 일반 시멘트와는 비교할 수 없을 정도로 낮은 값을 보이지만 어떠한 결합제도 사용하지 않았다는 점과, 다공체라는 점, 그리고 용도가 토목·건축용 재료가 아닌 중금속 제거용 환경재료라는 점을 감안하면 실용 가능한 범위에 든다고 평가된다.

본 연구의 다공체는 에트린자이트의 결정화학적 특성을 사용한 폐수 중의 중금속의 흡착·치환을 우선적인 용도로 목표하는 환경기능성 재료이다. 따라서 24°C, W/P=1의 조건에서 24시간 동안 양생한 시료에 대하여 다공체에서 중요시 되는 몇 가지 물성을 측정하여 주요 결과를 Table 2에 나타내었다. 그 결과 에트린자이트 경화체는 BET 값이 약 38.5 m²/g에 달하는 고 비표면적을 가지며 기공율이 30% 이상이지만 물에 뜨지 않는 나노포어의 다공체임이 확인되었다. 이러한 값들은 목적하는 용도를 고려할 때 대체적으로 적합한 범위에 든다고 평가되나 수화 온도나 W/P 값의 정밀한 제어로 이들 수치를 어느 정도 조정하는 일은 어렵지 않을 것으로 판단된다. 특히 유동화제나 감수제와 같은 혼화제를 적용한다면 강도에도 향상의 여지가 클 것으로 사료된다.

4. 결 론

수화소성법으로 합성한 C₃A와 석고를 이용하여 에트린

자이트 만으로 이루어진 경화체를 제조할 수 있다. 원료 혼합물의 페이스트는 용해 석출 반응에 의해 에트린자이트로 전환하며 이 과정에서 막대 상으로 성장하는 결정의 3차원 엉킴에 의해 응결, 경화하여 적정 강도를 가지는 미세다공체를 형성한다. 이 때 페이스트의 양생 온도와 물/분말 비는 결정 및 경화 조직의 형태와 강도에 다양한 형태로 영향을 줌으로써 경화체의 특성 조절을 위한 기본적인 수단으로 쓰일 수 있다. 몇 가지 실험 조건에서 얻은 경화체는 비교적 균질한 고비표면적의 나노 다공체로서 중금속 이온에 대한 환경재료로서 매우 바람직한 미세조직과 적절한 기계적 강도를 나타내었다.

Acknowledgment

본 연구는 2007학년도 2학기 경남대학교 교내 학술진흥 연구비의 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. F. M. Lea, *The Chemistry of Cement and Concrete*, pp. 177-249, Chemical Publishing Co, Inc., New York, 1971.
2. H. F. W. Taylor, *The Chemistry of Cement*, pp 168-283, Academic Press Inc., London, 1979.
3. M. L. D. Gougar, B. E. Scheetz, and D. M. Roy, "Ettringite and C-S-H Portland Cement Phases for Waste Ion Immobilization," *Waste Management*, **16** [4] 295-303 (1996).
4. McCarthy, G. J., Hassett, D. J., and Bender, J. A., "Synthesis, Crystal Chemistry and Stability of Ettringite, a Material with Potential Applications in Hazardous Waste Immobilization," *Advanced Cementitious Systems: Mechanisms and Properties, Materials Research Society Symposium Proceedings*, **245** 129-49 (1992).
5. Bonen, D. and Sarkar, S. L., "The Present State-of-the-art of Immobilization of Hazardous Heavy Metals in Cement-based Materials," *Advances Cem. & Concr., Proceedings of an Engineering Foundation Conference*(edited by Michael W. Grutzeck and Shondeep L. Sarkar), pp. 481-498, American Society of Civil Engineers, New York, 1994.
6. M. Zhang and E. J. Reardon, "Removal of B, Cr, Mo and Se from Wastewater by Incorporation into Hydrocalumite and Ettringite, Environmental," *Science & Technology*, **37** [13] 2947-52 (2003).
7. V. Albino, R. Cioffi, M. Marroccoli, and L. Santoro, "Potential Application of Ettringite Generating Systems for Hazardous Waste Stabilization," *J. Hazardous Materials*, **51** 241-52 (1996).
8. T. K. Ki and T. W. Song, "Study on Synthesis of Tricalciumaluminate Clinker by Hydrate-burning Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [9] 517-23 (2007).