

화학결합 세라믹스(CBCs)에 관한 연구

이 형 우* · 한 기 성 · 김 정 환

〈인하대학교 무기재료과〉

〈한일 대전연구소〉

1. 머리말

포틀랜드 시멘트는 토목 건축용으로 상온에서 복잡한 대형구조물을 구축할 수 있다는 잇점으로 오래전부터 광범위하게 사용되어져 왔으며 최근에는 이러한 잇점을 살려서 토목 건축용 이외에 그의 적용범위를 넓혀서 기계재료, 화학재료, 전자재료로서의 사용여부를 검토하는 실험이 많이 이루어지고 있다.

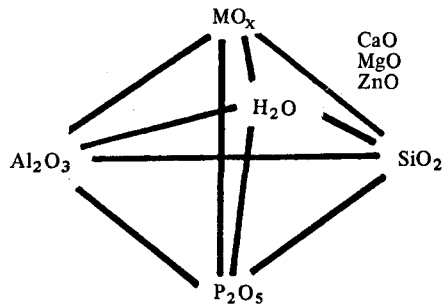
더욱이 시멘트 화학에 밀접한 관련이 있는 칼슘염, 규산염, 알루미늄산염, 인산염 및 이들의 수산화합물에 대한 지속적인 연구결과 전통적인 시멘트 콘크리트의 범주 뿐만 아니라 고온 소결에 의한 New ceramics의 범주에도 벗어나는 화학결합 세라믹스(chemically bonded ceramics, CBCs)라 하는 새로운 분야를 창출해냈다.

화학결합 세라믹스는 미국의 Rustum Roy에 의해 1984년에 처음으로 고상 액상계 반응에서 화학적 활성화에너지를 이용하여 결합하는 무기재료로서 정의되었으나 그 이전부터 유사한 내용의 연구가 계속되어왔기 때문에 그 정의는 사람에 따라 엇갈리고 있는 실정이다.

일반적으로 화학결합 세라믹스는 전통적인 요업재료의 거의 대부분이 고온에서 일어나는 열적확산이나 용융에 의하여 고상입자간에 물리적으로 결합하여 고화하는 것과 달리 열적확산이 일어나지 않는 약 300~400°C 이하의 낮은 온도 (대부분 200°C 이하의 온도)에서 고상입자간에 화학적으로 결합하여 강도를 나타내는 요업재료를 말한다.¹⁻²⁾

화학결합 세라믹스의 대표적인 성분들을 〈그림-1〉에 나타냈다. 이들은 유리 형성의 주요 성분들이기도 하며 낮은 온도에서 화학적인 공정을 통해 처리가 가능한 요업원료들로서 〈표-1〉에 나타낸 것처럼 이들의 화학반응은 여러 종류의 시멘트 수화반응과 더불어 인산결합반응을 포함한다.

본 연구에서는 화학결합 세라믹스의 종류와 최근의 연구동향에 대하여 Della M. Roy의 분류에 따라 간략히 설명하고 졸겔법으로 제조한 CaO-P₂O₅-SiO₂-H₂O계 화학결합세라믹스의 수화반응에 대한 실험내용을 소개코자 한다.



〈그림-1〉Components for the chemically bonded ceramics phase diagram.³⁾

Classification scheme for chemical binding reaction¹⁾.

Reaction	Precipitation	Hydration
MO + H ₃ PO ₄	n Si (OH) ₄ →	3 (CaO 2Al ₂ O ₃) + aq
→ M (HPO ₄) ₂	SiO (OH) ₂ n	→ (3CaO Al ₂ O ₃ 6H ₂ O
	+ nH ₂ O	+ 5Al (OH) ₃ + aq

2. 종류 및 연구동향

2-1 Dense warm-pressed cement pastes

시멘트 페이스트를 이론밀도에 달하도록 온도와 압력을 동시에 가하는 warm pressing 을 실시할 때 최고 압축강도는 650MPa, 인장강도는 68MPa의 매우 큰 강도치를 나타낸다. 약 50%의 미수화상을 결정질과 비결정질의 C-S-H와 C-A-H 수화상이 결합시키고 1.7% 이하의 낮은 기공율과 정연한 미세구조가 높은 강도발현의 원인이 된다. 그러나 다량의 제조가 어렵다는 결점이 있다.

2-2 MDF (Macro Defect Free) cements

약 7% 이하의 수용성 고분자와 시멘트를 조합하여 매우 작은 W/C비로서 twin roll mill 등의 고전단력을 이용하여 혼련함으로써 높은 곡강도를 얻을 수 있다. 강도발현은 큰 기공의 감소 및 기공율의 감소와 더불어 수화물과 고분자

와의 결합으로 발생한다.

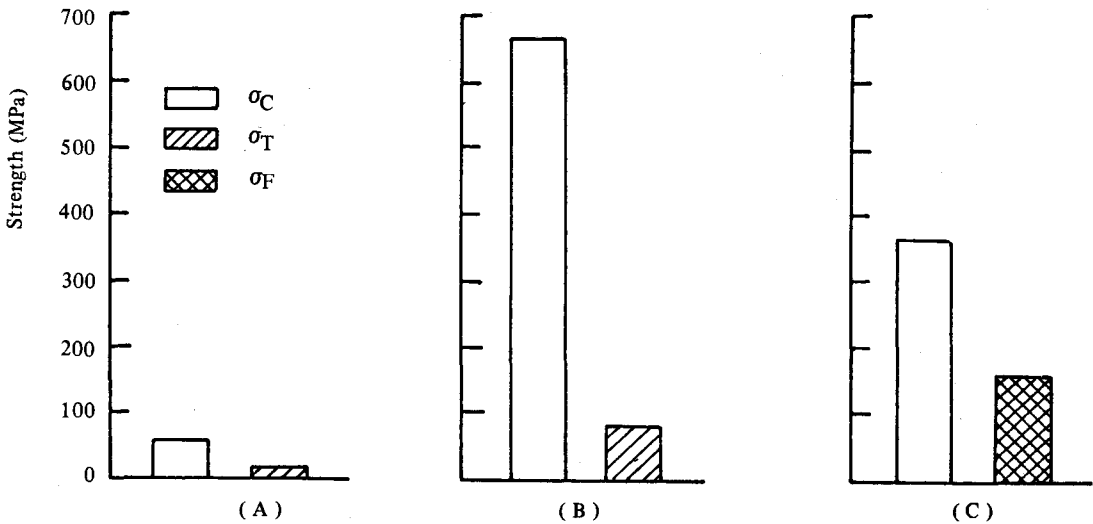
<그림-2>에서는 보통 시멘트 페이스트와 warm pressed cement paste 그리고 calcium aluminate MDF시멘트의 강도치 비교로써 warm pressed cement paste에서 약 650MPa의 높은 압축강도와 MDF 시멘트 페이스트에서 약 200MPa의 높은 곡강도를 알 수 있다.⁴⁾

2-3 Cement-based composites

시멘트속에 다른 물질을 첨가할 경우에는 최밀충전이나 rheology 에 미치는 각 첨가물의 특성, 즉 크기, 모양, 밀도 등과 첨가물에 의한 화학반응을 동시에 고려해 주어야 한다.

2-3-1 DSP (Densified systems of homogeneously arranged ultrafine particle) cement

큰 입자 사이에 filler로서 초미립자(silicafume, glassy slag 등)를 충전시킨 후 포졸란 반응에 의해 기공율을 감소시켜 강도증진을 꾀한 것으로 DSP 시멘트는 보통시멘트 보다 미세구



<그림-2> Comparison of the strength of (A) normal cement paste, (B) warm-pressed cement paste, and (C) MDF Ca-Al cement paste.⁴⁾

σC: compressive strength
 σT: tensile strength
 σF: flexural strength

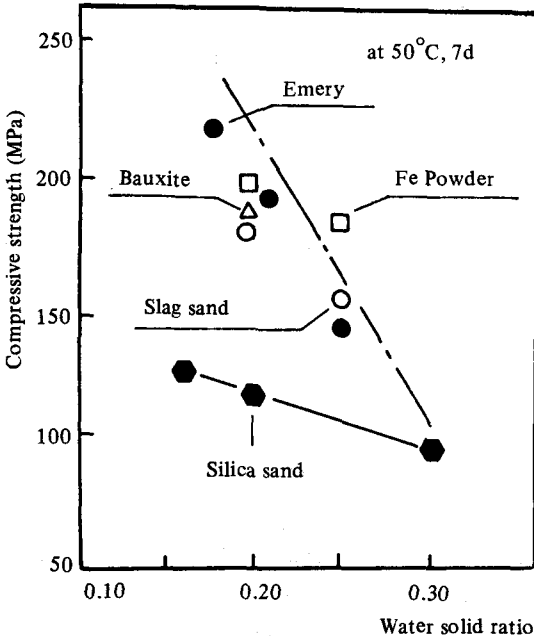
조가 치밀하고 낮은 이온화산과 더불어 화학적 내구성도 뛰어나다.

DSP 시멘트의 응용으로서 <그림-3>에 나타난 것처럼 calcium silicate DSP 시멘트에 초미립자 이외에 미세골재로서 금강사나 쇳가루와 같은 물질을 첨가할 경우 물량이 적을수록 그리고 첨가한 미세골재의 경도가 클수록 압축강도가 증가함을 알 수 있다.

<표-2>에서는 calcium aluminate DSP cement의 경우로 낮은 온도에서 열처리함으로써 굽힘강도가 현저하게 증가한다.⁵⁾

2-3-2 FRC (Fiber reinforced cement)

FRC는 오래 전부터 연구된 것으로서 fiber로서 steel fiber, glass fiber 그리고 polymer fiber를 첨가하고 glass fiber의 경우 glass fiber의 부식을 막기 위해 ZrO_2 성분이 많은 alkali resistant glass fiber를 사용하고 polymer fiber는 polypropylene을 사용하여 약 35~40MPa의 MOR 값을 얻을 수 있다.



<그림-3> Compressive strength of calcium silicate based DSP mortars with various types of aggregates.⁵⁾

Mechanical properties of calcium aluminate <표-2> based DSP mortar⁵⁾.

Curing and calcination condition	Compressive strength (MPa)	Bending strength (MPa)
50°C 7d	210	35
110°C 7d*	270	41
200°C 7d*	290	43
400°C 3h*	290	52
600°C 3h*	290	64

*) after 50°C 7d

W/S: 0.2, S/A: 1.0

Filler: Iron powder, Steel fiber: 1 Vol %

2-3-3 Fiber reinforced MDF cement

MDF 시멘트에 fiber를 첨가할 경우에 첨가하지 않은 경우보다 폭강도나 영율은 다소 감소하지만 파괴에 소모되는 에너지와 충격에너지가 현저히 증가한다. 이는 fiber의 높은 volume fraction 때문이며 특히 Kevlar fiber를 첨가할 경우 fiber를 보강하지 않은 경우보다 약 200배 큰 $78.6KJ/m^2$ 의 값을 가지기 때문에 방탄재료로서의 연구가 진행되고 있다.

2-4 Phosphate bonded ceramics

인산결합반응은 PO_4^{3-} 군이 SiO_4^{4-} 군과 흡사하여 SiO_4^{4-} 군을 기본으로 형성하는 규산염 화합물과 매우 비슷한 일련의 화합물을 형성할 수 있고 AlO_3^{5-} 군과 PO_4^{3-} 군이 균형을 이루며 치환이 가능하기 때문에 나타난다.

2-4-1 Silicophosphate materials

인산의 PO_4^{3-} 군이 SiO_4^{4-} 군을 기본으로 하는 규산화합물과 비슷한 구조를 이루고 있는 것에 기인하여 silicate frits와의 결합반응이 연구되고 있으며 또한 AlO_3^{5-} 와 PO_4^{3-} 가 균형적으로 치환을 이루기 때문에 calcium aluminate cement와의 결합반응도 검토되고 있다.

<표-3>에서와 같이 이들 silicophosphate material은 포틀랜드 시멘트 재료보다 유전성질에 있어서 낮은 유전상수와 유전손실 값을 가지고 있기 때문에 전기적 기판 재료로서 사용여부가 연구되고 있다.¹⁾

〈표-3〉 Properties of chemically bonded ceramics.¹⁾

Property	Silicates		Phosphates
	Super-plasticized	Polymer modified	Phosphate bonded
Tensile strength maximum (MPa)	31	18	27
Density maximum (Kg/dm ³)	2.73	2.53	2.53
Porosity minimum (%)	1	12	*
Dielectric const. minimum (100KHz, 25°C)	*	5.8	2.0
Loss factor minimum (tanD×100 for 100KHz, 25°C)	*	0.42	0.05

2-4-2 Phosphate bonded bodies in the CaO-nAl₂O₃-H₃PO₄ (±H₂O) system

CaO·2Al₂O₃는 상온에서 경화체를 얻을 수가 있으며 300°C 정도의 소성으로 축합반응이 일어나 100 MPa의 압축강도가 얻어진다. 이는 Ca 이온이 다수의 인접 산소원자를 잡아당겨 P-O-Al 또는 P-O-P 배상을 고정시켜 강고한 3 차원 망목구조를 형성하기 때문으로 생각되고 있다.

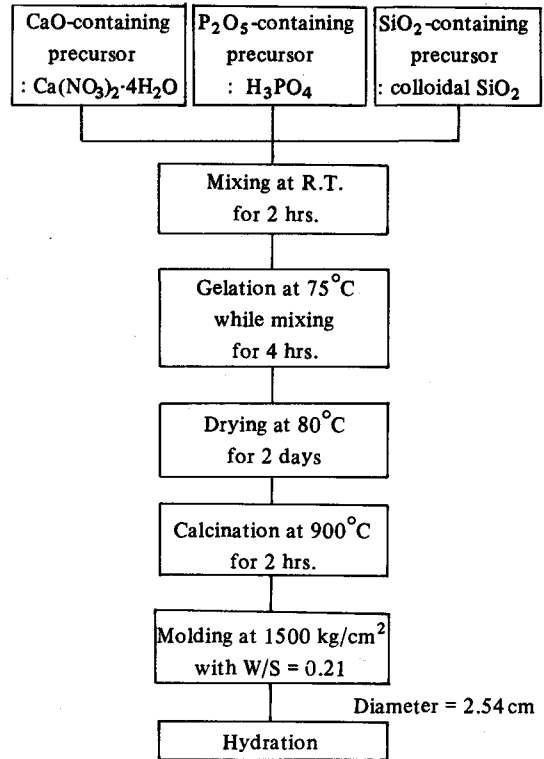
또한 CaO·nAl₂O₃ (n = 1, 2, 6)는 열수처리에 의해 200°C 이하의 온도에서 최고 280 MPa의 압축강도가 얻어진다.

2-5 Strength of Sol-Gel derived chemically bonded ceramics in the system CaO-P₂O₅-SiO₂-H₂O

2-5-1 서론

졸겔법으로 CaO-P₂O₅-SiO₂-H₂O계의 미세 gel powder를 합성하여 그의 수화 결합반응과 강도발현에 대한 연구로써 비교적 수화반응성이 높다고 보고된 CaO와 P₂O₅ 과량의 조성에서 수화반응성을 밝히고 수화온도와 수화시간이 압축강도에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

2-5-2 실험



〈그림-4〉 Experimental diagram of processing Procedure.

2-5-1-1 실험 방법

〈그림-4〉에 실험공정도를 나타냈다.

2-5-1-2 조성

〈표-4〉 및 〈그림-5〉에 나타냈다.

CaO와 P₂O₅ 과량의 조성으로써 비교적 수화 반응성 높은 영역의 조성들이다.

2-5-3 결과 및 고찰

2-5-3-1 수화반응성

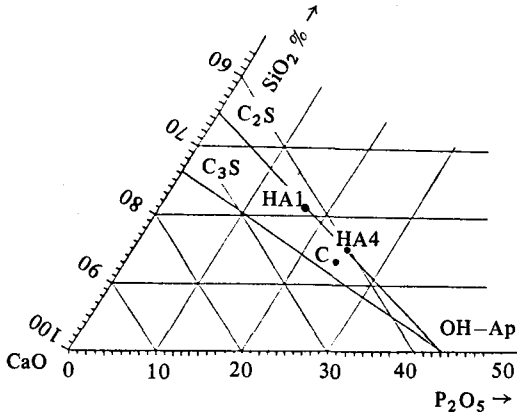
앞의 공정도에 나타난 졸겔법으로 미세분말을 합성할 때의 젤화온도, 젤화시간 그리고 하소온도는 본 실험에서 결정된 값으로서 수화 후 고강도를 발현하는 분말을 얻을 수 있는 적정치가 되겠다.

〈그림-6〉는 C 조성으로 합성된 미세한 gel powder의 수화 전후의 X선 회절분석 결과이다. 수화 전후의 주상은 hydroxyapatite이며 보통 포틀랜드 시멘트의 C₃S나 C₂S의 고온수화

에 의해서 생기는 C-S-H 결정과는 달리 수화 전에 이미 C-S-H 결정이 형성됨을 알 수 있다. 이것은 젤화과정 중에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 SiO_2

젤과 더불어 H_2O 와 반응하여 생긴 것으로 Xonotilite로 생각된다.

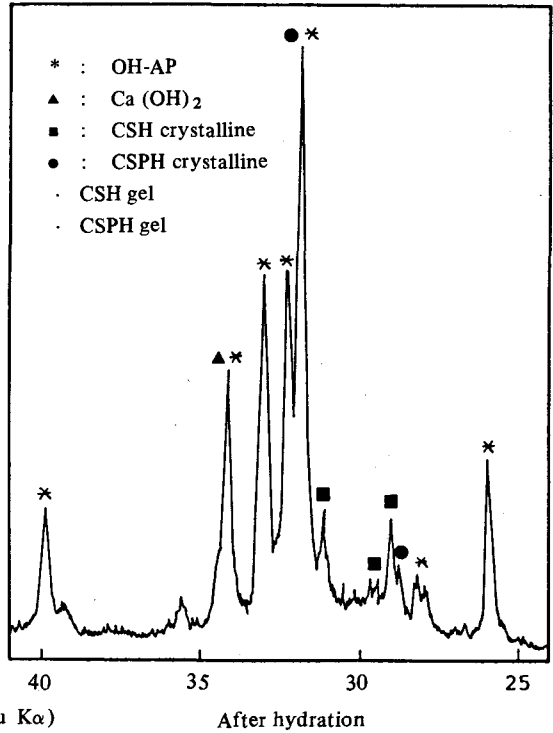
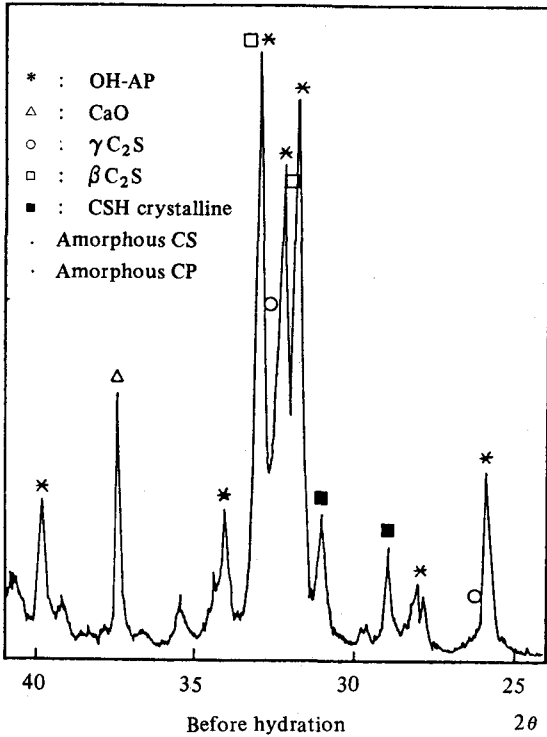
또한 수화 후에는 C-S-P-H 결정이 형성되는데 이것은 silicocarnotite ($5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$)의 수화상으로 보고되고 있으며 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 가 수화되어 형성된 C-S-H 젤과 C-S-H 젤 중의 SiO_2 일부가 무정형의 P_2O_5 로 치환된 C-S-P-H 젤의 형성으로 25~35° peak의 전반적인 상승을 나타냈다.



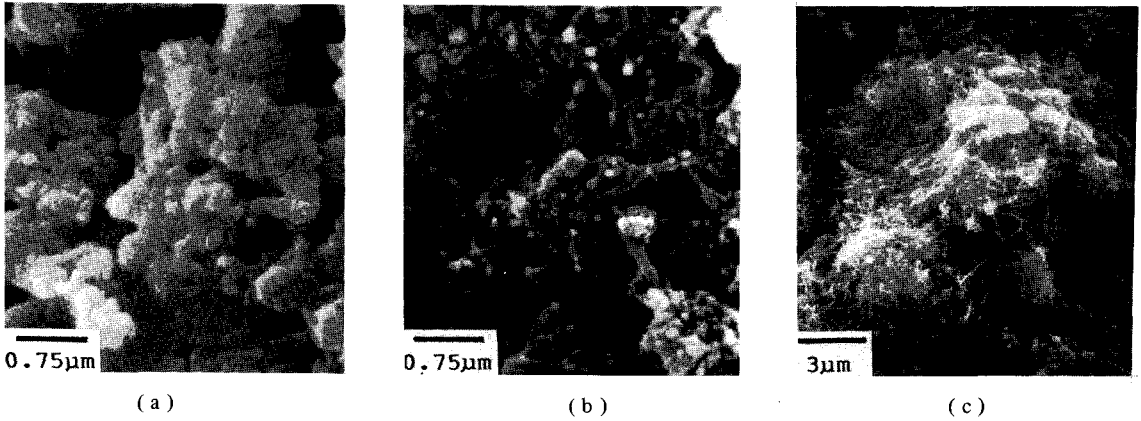
〈그림-5〉 The $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ternary diagram showing the composition synthesized by the sol-gel process.

The composition synthesized by the sol-gel process
〈표-4〉 (Wt. %)

	Hydroxyapatite	C_2S	CaO	P_2O_5	SiO_2
C	-	-	61.2	24.6	14.2
HA1	40	60	61.7	17.2	21.1
HA4	55	45	60.2	24.1	15.7



〈그림-6〉 XRD Patterns of Specimen Gelled at 75°C for 4 hrs. and Calcined at 900°C before and after Hydration.



〈그림-7〉 Scanning electron micrographs of gel powder(a), its hydrates (b) and fracture surface of hydrated specimen(c).

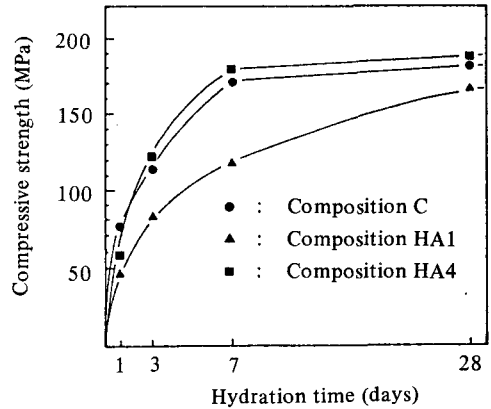
〈그림-7〉은 미세 gel powder의 수화 전후의 주사전자현미경 관찰 결과이다. 0.5 μm 이하의 매우 미세한 gel powder를 80°C 수중에서 24시간 동안 교반을 하며 수화시킨 수화물에서 섬유상과 침상의 C-S-H 결정과 구형으로 뭉친 C-S-P-H 결정을 확인할 수가 있었다.

수화경화체의 파단면에서 관찰할 수 있듯이 C-S-H나 C-S-P-H 등의 수화젤상이 hydroxy apatite, Ca(OH)₂, C-S-H, C-S-P-H와 같은 여러 수화결정물들을 강하게 결합하고 수화결정물간의 상호연결로 강도가 발현한다고 생각되며 분말의 초미세함으로 인한 수화반응성의 증가도 고강도 발현에 큰 영향을 미친다.⁶⁾

2-5-3-2 수화온도와 시간의 영향

수화온도와 시간에 따른 압축강도의 변화를 알아보기 위해 25°C에서 28일 동안 수화시키며 시간별로 압축강도를 측정 한 값을 〈그림-8〉에 나타냈다. C 조성과 HA 4 조성에서는 압축강도로 미루어 볼 때 7일만에 수화가 거의 종결되었으며 이때 압축강도치는 약 180~190 MPa 정도이다.

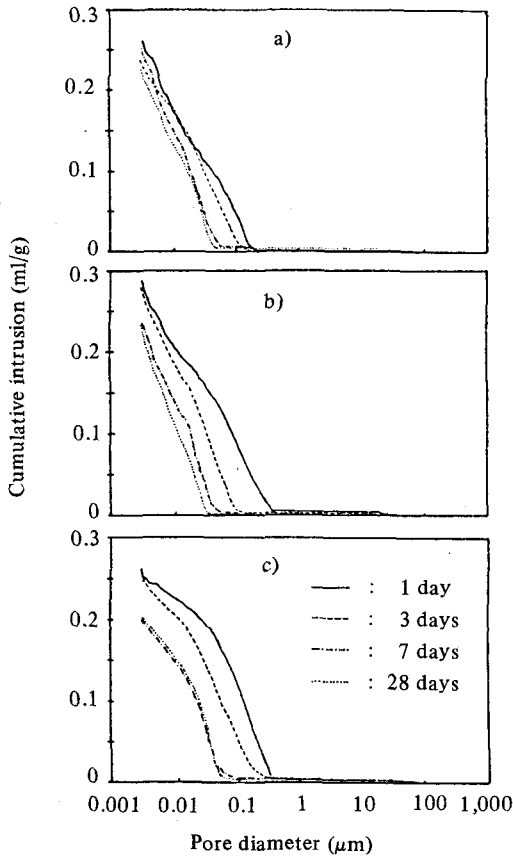
그러나 HA1 조성은 40wt.% hydroxyapatite와 60wt.% C₂S의 조성으로 다른 조성보다 시료에 CaO함량이 많기 때문에 수화 후 팽창에 의해 전체적으로 강도가 저하되었고 7일 이후의 강도증진도 많은 양의 C₂S에 의한 후기 강도발



〈그림-8〉 Compressive strength with a variation of hydration time at 25°C.

현 때문이다. 각 조성에서의 수화시간별 세공경분포를 수은 압입법으로 측정해 본 결과, 〈그림-9〉의 (b)에 나타낸 바와 같이 초기 CaO의 소화에 의한 팽창으로 HA1 조성의 수화경화체의 total intrusion volume이 가장 컸으며 또한 큰 기공쪽으로의 분포를 볼 수 있다. 7일 이후에도 기공분포가 작은쪽으로 이동하여 수화가 계속 진행됨을 증명하고 있다.

80°C로 수화시킬 경우에는 〈그림-10〉에서 보듯이 온도의 활성으로 수화가 촉진되어 모든 조성에서 1일 압축강도가 약 150 MPa 정도였으며 HA1 조성에서는 C₂S의 수화가 촉진되어



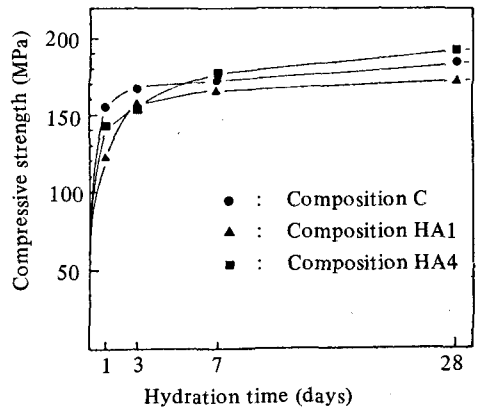
〈그림-9〉 Pore size distribution of hydrated specimen of some composition with various curing time at 25°C. a) C, b) HA1, c) HA4 composition.

3일 이내에 강도증진을 볼 수 있다.

결국 7일 이후의 강도치는 수화온도와 관계 없이 거의 일정한 값을 보이고 있어 수화온도는 초기 수화촉진에만 영향을 준다고 할 수 있다.

3. 전 망

화학결합 세라믹스의 연구는 이제 시작되는 단계이다. 강도치도 New Ceramics에 비교하면 낮은 값이지만 경화체의 수축이 적고 섬유 등의 복합화가 간단하며 대형화 등의 기능을 고려할 때 이들의 응용은 건설재료 뿐만 아니라 화학재



〈그림-10〉 Compressive strength with a variation of hydration time at 80°C.

료, 기계재료, 생체재료 등 매우 광범위하며 특히, 기계재료, 전자재료로의 성능은 뛰어나서 실제로 실용단계에 들어서고 있다.

〈참 고 문 헌〉

1. D. M. Roy, "Recent Advanced in Phosphate Chemically Bonded Ceramics," Presented at 1988 MRS Symp. on Advanced Material, (1988).
2. 坂井悦郎, 大門正機, "化學結合セラミックス :セメント의 새로운 가능성," 세라믹스, 23, 1069, (1988).
3. W. B. White, D. J. Vesper, J. Kraus, "Structural Organization of Early Gels and Precipitate of Chemically Bonded Ceramics," MRS. Symp. Proc., 121, (1988).
4. D. M. Roy, "New Strong Cement Materials: Chemically Bonded Ceramics," SCIENCE., 235, 651, (1987).
5. 袁巖, 西岡朝明, 坂井悦郎, "超高強度セメント의硬化とその焼成機構;" 세멘트·콘크리트, 1, 18 (1988).
6. J. Hu, D. K. Agrawal, R. Roy, "Investigation of Hydration Phases in the Systems CaO-SiO₂-P₂O₅-H₂O," J. Mater. Res., 3, 772, (1988).