

Tricalcium Silicate의 초기수화반응 (I)

오희갑* · 최상흠

한양대학교 무기재료공학과

*쌍용 중앙연구소

(1986년 8월 6일 접수)

Early Hydration of Tricalcium Silicate (I)

Hee - Kab Oh and Sang - Heul Choi

Dept. of Inorganic Materials Eng. Hanyang Univ.

*Ssangyong Reserch Center

(Received August 6, 1986)

ABSTRACT

The early hydration of tri-calcium silicate (C_3S) with different cooling conditions was studied, by varying water/solid ratio and atmosphere.

The cooling condition and water/solid ratio affected to the second peak of heat liberation, but it had no correlation to the induction period.

The Ca^{2+} concentration in the aqueous solution was maximized at the starting point of the second peak of heat liberation, but in the CO_2 existence, the Ca^{2+} concentration was low and SiO_2 concentration was increased.

The hydration rate of C_3S was so accelerated that the induction period could not appear in the CO_2 existence.

1. 서 언

포틀랜드 시멘트의 구성광물의 하나인 $3CaO \cdot SiO_2$ (이하 C_3S 로 약기)의 수화반응에 관하여는 많은 연구가 이루어졌으며, 종합 보고된 것도 있다.¹⁾ 초기 수화 초기 단계인 유도기에서의 반응에 대하여는 유도기 초기의 hydrate barrier 설, lattice defects 설, boundary layer reaction 설, electrical double layer 설 및 유도기 말기의 C-S-H 및 $Ca(OH)_2$ 핵형성설 등 여러 가설²⁻¹¹⁾ 등이 보고되어 있으나, 초기 수화현상을 명백하게 뒷받침 못하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 C_3S 의 초기 수화반응을 규명하기 위한 연구의 일환으로, C_3S 를 합성할때의 냉각조건, 수화시의 물·시멘트 비 및 CO_2 의 영향등을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 C_3S 합성

C_3S 는 특급시약(Junsei사 제)인 $CaCO_3$ 와 SiO_2 를 사용하여 CaO/SiO_2 몰비가 3 이 되도록 혼합한 후 $1000^\circ C$ 에서 1시간동안 탈탄산한 다음 $\phi 3\text{cm} \times H 1\text{cm}$ 크기로 가압(3000 psi) 성형하여 $1600^\circ C$ 에서 6시간동안 가열하고, 미분쇄한후 다시 이과정을 3회 반복하였다. 최종소성단계에서 냉각조건을 (A) 액체 질소중에서 냉각, (B) 공기중에서 냉각 및 (C) 보내에서 상온까지 냉각(냉각속도 $1^\circ C/min$)하여 3종의 C_3S 의 시료를 합성하였다. 이들 C_3S 를 화학분석(1 table 1)과 X선회절분석(Fig. 1)으로 유리석회 성분과 C_3S 의 광물상을 확인하였다. 냉각된 C_3S 는 N_2 분위기에

Table 1. Chemical Composition of Synthesized C₃S.

(unit : wt %)				
Sample No.	Cooling Cond.	SiO ₂	CaO	f-CaO
A	liquid N ₂	26.6	73.0	0.1
B	air	26.5	73.1	0.2
C	oven (1°C/min)	26.6	71.9	1.2

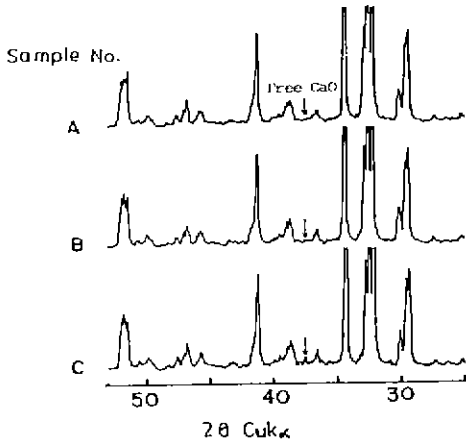


Fig. 1. XRD patterns of synthesized C₃S.

서 Blaine 4500 cm²/g 수준으로 분쇄한후 진공데시케이터 내에서 보관하였다.

2.2 수화반응실험

냉각조건이 다른 C₃S의 수화반응 특성을 조사하기 위하여 20°C에서 w/s (water/solid) 비를 0.5, 2.0, 10.0 으로하고 twin type conduction calorimeter를 이용하여 수화발열속도를 측정하였다. 또 CO₂분위기에서 수화발열속도를 측정하기 위하여 w/s = 10.0으로 reference cell과 sample cell에 CO₂를 동시에 50ml/min의 속도로 공급하면서 C₃S의 수화와 CO₂와의 반응에 의한 반응열을 함께 측정하였다.

수화시간 경과에 따른 수화반응상태를 조사하기 위하여 수화액상과 수화물을 분리한후 각각의 변화를 측정하기 위한 실험을 실시하였다. 이때, Fig. 2에 도시된 것처럼 Globe Box 내에서 N₂ 분위기 (CO₂가 존재하지 않는 상태)와 CO₂ 분위기로 각각 조절된 상태에서 w/s = 10.0으로 하여 교반하면서 1분, 5분, 10분, 60분 180분, 360분간 수화시킨후 glass filter (maximum pore size 2~2.5 μ)를 이용하여 액상과 고상을 분리하여, 액상에 대해서는 액상중에 용출되어 있는 [Ca²⁺]와 [SiO₂] 농도를 AAS를 이용하여 측정하였고 고상

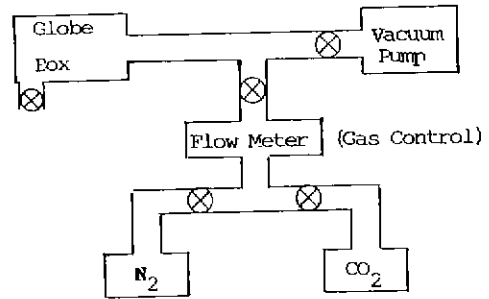


Fig. 2. Schematic view of testing apparatus.

에 대해서는 X선회절분석, 연분석 및 SEM을 이용하여 수화반응진행도와 수화생성물을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 수화발열속도곡선

합성된 C₃S의 냉각조건및 w/s 비 변화에 따른 수화발열속도를 측정한 결과를 Fig. 3에 도시하였다.

동일 w/s 조건에서 냉각조건에 따른 C₃S의 수화발열속도곡선은 급냉일 경우 거의 동일한 곡선을 보이고 있으나 서냉일 경우에는 2차발열피크정점이 지연되고

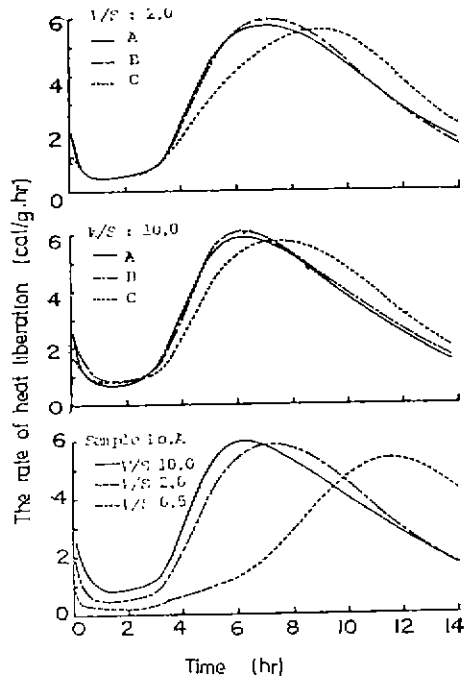


Fig. 3. The curves of heat liberation for the hydration of C₃S with different cooling conditions and water/solid ratios.

있다. 그러나 유도기를 나타내는 수화 2 단계의 지속기간은 냉각조건에 거의 관계없이 3시간 가까이 유지되고 있다. 냉각조건이 동일한 C₃S의 w/s 변화에 따른 수화발열속도곡선에서는 w/s 비가 0.5에 비해 2.0 10.0으로 증가할수록 2차발열피크정점이 빨라지고 있으나 유도기는 거의 같게 나타나고 있다. 따라서 단순히 C₃S의 냉각상태만을 변화시켜 C₃S의 결정상태를 변화시키는 것만으로는 C₃S의 초기수화현상을 설명하기는 어렵다고 볼수 있으며 유도기는 냉각조건 및 w/s 비의 변화와는 거의 무관한 상태로 보여진다.

CO₂ 분위기에서는 C₃S의 수화발열속도곡선이 크게 변화된 상태로 나타나고 있다 (Fig. 4). 물과 접촉즉시 크게 발생하는 발열피크는 미분의 C₃S가 물과 만나 수화에 따른것 외에도 Ca²⁺와 CO₂와의 반응에 의한 CaCO₃ 생성에도 기인되는 것으로 보여진다. 1차발열피크의 하강부위에서 재차 약간의 발열이 A는 85분, B는 110분, C는 160분에서 보이고 있는데 이는 CO₂가 존재하지 않을때 (Fig. 3) 2차발열피크발생 시점과 거의 같은 시기로 좀더 검토가 요구되는 사항으로 보여진다.

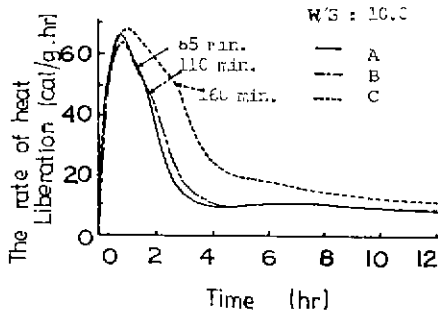


Fig. 4. The curves of heat liberation for hydration of C₃S under CO₂ atmosphere.

3.2 액상의 농도변화

액상중의 [Ca²⁺], [SiO₂] 농도가 시간경과에 따라 변화되는 상태를 Fig. 5에 도시하였다.

CO₂가 존재하지 않는 상태에서 [Ca²⁺]의 농도는 초기에 계속 증가하고 있으며 3시간을 기점으로 하여 다시 감소되고 있다. 이러한 현상은 C₃S의 냉각조건에 관계없이 동일하게 나타나고 있으며 수화발열속도곡선 (Fig. 3)에서의 2차발열피크 출발시점과도 일치되는 현상을 보인다. 가속기가 종료되는 시점을 나타내는 6시간 부근의 2차발열피크 정점에서의 [Ca²⁺] 농도는 3시간 경과시에 비해 낮은 상태를 나타내고

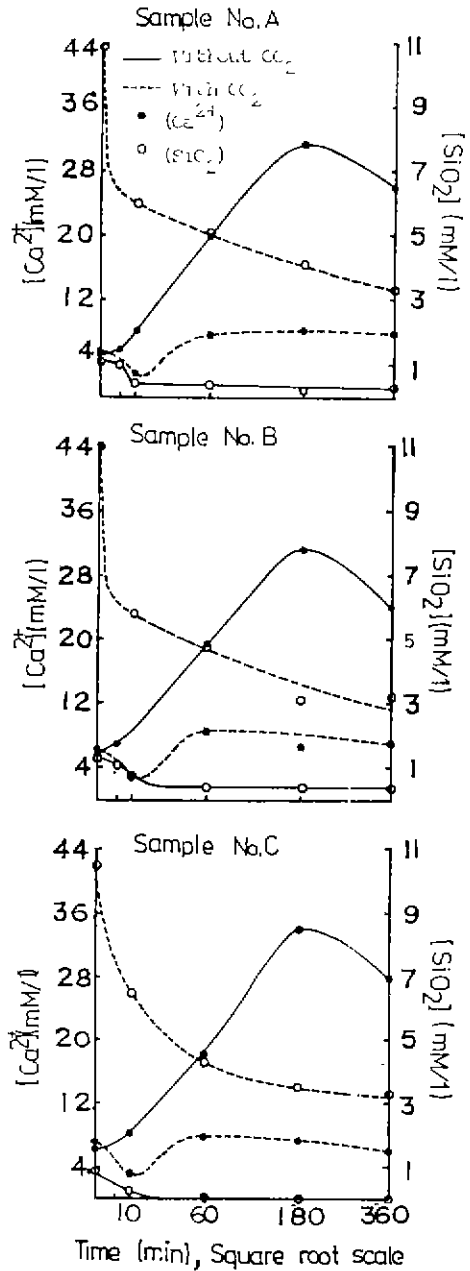


Fig. 5. Changes of [Ca²⁺] and [SiO₂] in solution as a function of time.

있다. [SiO₂] 농도는 C₃S가 물과 접촉이 시작되는 순간 약간 높은 농도를 유지하고 있으나 10분 경과후에는 감소된 상태에서 일정한 수준을 유지하고 있다. 이러한 [Ca²⁺]와 [SiO₂] 농도변화형태는 C₃S

Table 2. Reaction Degree of C_3S with and without CO_2 Atmosphere according to Hydration Time.

(unit : %)

Hydration time	Without CO_2			With CO_2		
	A	B	C	A	B	C
10 min	-	-	-	35.7	35.4	34.4
1 hr	1.9	1.2	-	95.9	95.5	95.0
3 hrs	9.4	9.5	6.4	98.0	97.8	97.2
6 hrs	34.9	32.4	30.4	-	-	-

수화발열속도곡선의 1차발열피크와 유도기, 그리고 유도기의 종료와 함께 시작되는 2차발열피크 출발점과 관련하여 C_3S 초기수화반응과 관련이 있음을 알 수 있다.

CO_2 가 존재할 때의 $[Ca^{2+}]$ 농도는 CO_2 가 존재하지 않을 때에 비하여 훨씬 낮은 상태로 유지되고 있으며 수화시간이 10분 경과되었을 때 최초로 비해 감소되었다가 다시 증가한 후 1시간 경과부터는 일정한 농도를 유지하고 있다. 반면 $[SiO_2]$ 농도는 최초로 월등히 높은 농도를 유지한 후 10분까지 크게 감소되고 뒤이어 서서히 감소하는 현상을 보이고 있으나 CO_2 가 존재하지 않을 때에 비하여 $[SiO_2]$ 농도는 역으로 매우 높은 농도를 유지하고 있다. $[Ca^{2+}]$ 농도가 낮게 나타나는 원인으로는 CO_2 와 용액중의 Ca^{2+} 과의 반응에 의한 $CaCO_3$ 형성에 가인된 것으로 보이며 이에 비례하여 $[SiO_2]$ 농도가 크게 증가된 것으로 보인다.

3.3 반응물 및 수화생성물

엑상과 분리된 교상에 대한 X선회절분석에서 미반응 C_3S 의 피크면적비 ($2\theta = 51.2 \sim 52.5$ 에서의)로 계산된 C_3S 의 반응율을 Table 2에 나타내었다. CO_2 가 존재하지 않을 때 C_3S 의 반응율은 1시간 경과에

서는 극히 낮은 수준을 보이고 서냉 C_3S 에서는 거의 나타나지 않고 있다. 3시간 경과에서는 급냉과 공냉 C_3S 에서 9.4%, 9.5%, 서냉 C_3S 에서는 6.4%의 반응율이 각각 나타나고 있는데 이시점은 수화발열 2차피크출발시점으로 이미 상당량의 C_3S 가 반응된 상태를 보이고 있다. 2차피크 정점부근인 6시간 경과에서는 급냉 34.9%, 공냉 32.4%, 서냉 30.4%가 각각 반응된 상태로 2차발열피크가 형성되는 가속기에 C_3S 의 반응이 크게 진행되고 있음을 알 수 있다. 이때 C_3S 의 수화반응에 의해 생성된 $Ca(OH)_2$ 함량을 열분석에 의한 질경수 탈수 ($450 \sim 520^\circ C$)로 계산하여 구한 Table 3의 값에서 보면 C_3S 의 반응율과 비례하여 $Ca(OH)_2$ 가 생성되고 있음을 보여주고 있다. 여기에서도 서냉 C_3S 에서 $Ca(OH)_2$ 생성량이 적게 나타나고 있어 수화속도가 늦음을 확인할 수 있다.

CO_2 가 존재할 때의 C_3S 반응율은 10분 경과에서 이미 CO_2 가 존재하지 않는 조건의 6시간 수화를 능가하는 상태를 보이며 1시간 경과에서는 95%의 반응율을 보이고 있어 CO_2 존재시 C_3S 의 반응이 엄청나게 가속되고 있음을 알 수 있다. 이때 C_3S 의 빙각조건에 따른 영향은 거의 보이지 않고 있다. 반응생성물인 $CaCO_3$ 도 다량 확인되고 있어 CO_2 존재하에서의

Table 3. Production Degree of $Ca(OH)_2$ and $CaCO_3$ without CO_2 Atmosphere according to Hydration Time.

(unit : %)

Hydration time	$Ca(OH)_2$ (without CO_2)			$CaCO_3$ (with CO_2)		
	A	B	C	A	B	C
10 min	-	-	-	6.5	7.0	6.3
1 hr	0.24	0.08	0.03	29.5	28.5	27.5
3 hrs	1.46	1.27	0.7	30.5	28.5	29.3
6 hrs	9.32	8.83	7.7	-	-	-

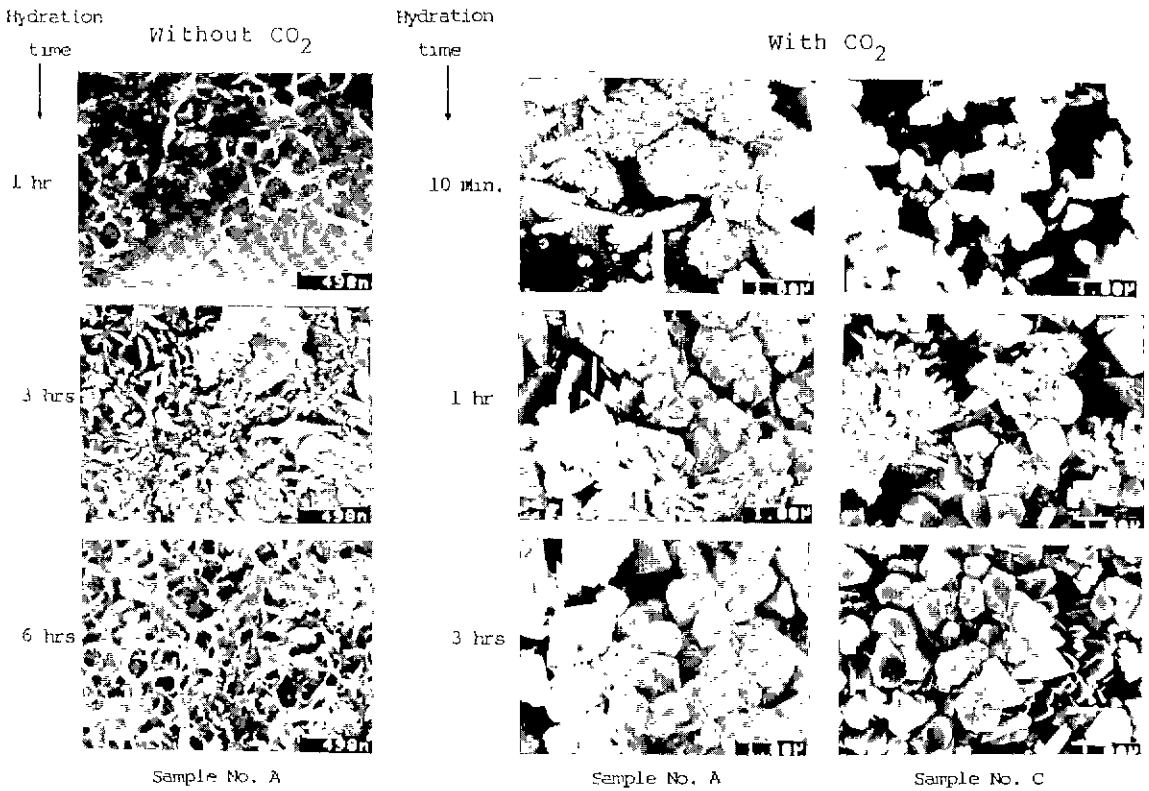


Fig. 6 SEM micrographs of C₃S hydrates in the early stages

C₃S의 반응속도는 앞에서 언급한 액상중의 [Ca²⁺] 농도저하기 CO₂와의 반응에 의한 것으로 볼 수 있으며 이에 기인하여 SiO₂가 용액중에 다량 존재하게 되는 것으로 생각된다.

3.4 수화조직변화

주사전자현미경을 이용하여 C₃S의 수화상태를 시간 경과에 따라 관찰한 결과(Fig.6), CO₂가 존재하지 않을 때에는 1시간 경과에서 CSH가 형성되고 있음이 확인되고 있으며 3시간, 6시간으로 경과됨에 따라CSH형성이 진행되는 상태를 보여주고 있다. 이때 Ca(OH)₂도 생성되고 있음이 확인되고 있다. 한편 CO₂가 존재할 때는 10분경과에서 CaCO₃ 결정이 다량 관찰되며 시간이 경과됨에 따라 CaCO₃ 결정은 크게 성장 발달된 형상으로 나타난다. CO₂가 존재할 때 CSH의 생성은 거의 보이지 않고 CaCO₃만이 보이는 것은 CaCO₃가 다량으로 생성되며 C₃S 입자 표면을 둘러싸고 있기 때문으로 생각된다.

Fig. 7은 공냉 C₃S를 사용하여 w/s = 0.5인 페이스트를 제조한 후 CO₂ 분위기에서 60분간 수화시켰을

때의 조직상태를 관찰한 결과이다. 여기서 보면 CO₂와 직접 접촉하는 표면부위 (1)은 calcite 결정으로 덮여 있는 것을 알 수 있으며 EDAX 분석에서도 CaO가 주로 존재하고 SiO₂는 스량만 확인되고 있어 calcite의 존재를 입증시켜 주고 있다. 표면 바로 밑부분(2)의 수화조직은 치밀한 CSH의 형성으로 보이며 내부로 들어갈수록 (3) porous한 CSH network들이 관찰되고 있다. (2)와 (3)의 EDAX분석에서는 (1)에 비해 SiO₂ 함량이 점차 많음을 알 수 있다.

4. 결 론

C₃S의 초기수화반응 상태를 C₃S 합성시의 냉각조건, 수화시의 w/s 비 변화 및 CO₂의 영향등에 따라 검토한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) C₃S를 급냉하고 w/s 비를 크게 함에 따라 수화발열속도곡선의 2차피크 정점을 빨리 생성시키나 유도기에는 거의 영향을 주지 않는다.
- (2) 액상중의 [Ca²⁺] 농도는 2차발열피크 출발시점

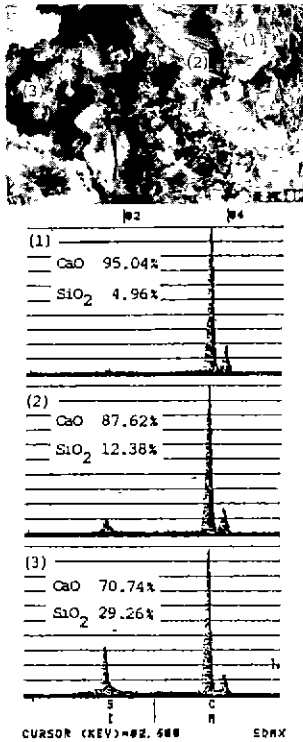


Fig. 7. SEM micrograph and EDAX spectrum of each part of C_3S hydrate (for 1 hr, with CO_2).

에서 최대로 되고 뒤이어 감소하고 있으나 CO_2 가 존재할때는 Ca^{2+} 와 CO_2 와의 반응에 의한 $CaCO_3$ 생성으로 $[Ca^{2+}]$ 농도가 매우 낮게 유지된다.

(3) C_3S 의 반응은 수화발열속도곡선 2차피크 출발시점 이전에 이미 어느정도 진행되고 있으며 2차피크 형성과정에서 크게 반응이 진행된다. CO_2 가 존재할때는 CO_2 가 존재하지 않을때에 비하여 훨씬 큰 반응을 보인다.

(4) CO_2 분위기에서는 C_3S 가 수화할때 페이스트상태에서 CO_2 와 직접 접촉하는 부위에서는 $CaCO_3$ 가 주로 생성되고 바로 그 밑부분에서는 CSH가 치밀하게 형성된다.

REFERENCES

1. J. Skalny, J. F. Young, "Mechanisms of Portland Cement Hydration", Proc. 7th Int.

Congr. Chem. Cement, Paris, Vol. 1, pp. II-1/3 (1980).

2. M. Regourd, J.H. Thomassin, P. Baillif and J.C. Touray, "Study of the Early Hydration of Ca_3SiO_5 by X-Ray Photoelectron Spectrometry", *Cem. Concr. Res.*, **10**, 223 (1980).

3. I Odler and H. Dorr, "Early Hydration of Tricalcium Silicate, II. The Induction Period", *Cem. Concr. Res.*, **9**, 277 (1979).

4. J.N. Maycock, J. Skalny and R. Kalyoncu, "Crystal Defects and Hydration, I. Influence of Lattice Defects", *Cem. Concr. Res.*, **4**, 835 (1974).

5. P. Fierens and J.P. Verhaegen, "Induction Period of Hydration of Tricalcium Silicate", *Cem. Concr. Res.*, **6**, 287 (1976).

6. P. Barret, D. Ménétrier, D. Bertrandie and M. Regourd, "Thermodynamic and Kinetic Aspects of C_3S Passage in Solution and C-S-H Formation", Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cement, Paris, Vol. II, pp. II-279 (1980).

7. P. Barret, D. Bertrandie and D. Menetrier, "Comparative Study of C-S-H Formation from Supersaturated Solutions and C_3S Solution Mixtures", Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cement, Paris, Vol. II, pp. II-261 (1980).

8. K. Fujii and W. Kondo, "Kinetics of the Hydration of Tricalcium Silicate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 492 (1974).

9. J. Skalny, I. Jawed and H.F. Taylor, "Studies on Hydration of Cement - Recent Developments", *World Cem. Technol.*, **9**, 183 (1978).

10. M.E. Tadros, J. Skalny and R.S. Kalyoncu, "Early Hydration of Tricalcium Silicate", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 344 (1976).

11. J.F. Young, H.S. Tong and R.L. Berger, "Compositions of Solutions in Contact with Hydrating Tricalcium Silicate Pastes", *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 193 (1977).