

超速硬시멘트 製造에 관한 연구

(第 2 報 水和反應)

韓基成* · 崔相紘** · 韓相穆** · 徐一榮**

*仁荷大 窯業科 · **漢陽大 窯業科

(1975年 3 月 26日 接受)

On the Rapid Hardening Cement (II)

Ki-Sung Han*, Sang-Heul Choi**, Sang-Mok Han** and Il-Young Seo**

*Dept. of Ceram. Eng., In-Ha Univ. **Dept. of Ceram. Eng., Han-Yang Univ.

(Received July 26, 1975)

ABSTRACT

Hydration processes of the rapid hardening cement clinkers, which were synthesized from domestic alunite for major alumina source, limestone, kaolin and fluorite, were investigated by means of x-ray diffraction analysis, thermal analysis and microscopic observation etc. The clinkers were composed mainly of alite, calcium fluoroaluminate ($C_{11}A_7 \cdot CaF_2$) minerals.

While the hydration processes of the clinkers are altered by concentration of SO_3 in the paste, calcium aluminate hydrates such as C_4AH_{13} , CAH_{10} and calcium monosulfate hydrate ($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$) are formed at first and then some of them are transformed into ettringite ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) within 30~60 min. when the concentration of SO_3 in the paste are enough. However the formed ettringite are changed slowly into calcium monosulfate hydrate as the concentration of SO_3 become lowered, and the paste is hardened with these close-packed minerals. When the content of SO_3 in clinker is so enough, calcium sulfoaluminate hydrates are formed without any addition of anhydrite or hemi-hydrate.

1. 緒 論

凝結調節이 가능하고超速硬性を 가지는 포틀랜드 시멘트의 개발을 위하여 著者들은 calcium fluoroaluminate 系 固溶體와 alite 를 主成分으로 하는 포틀랜드 시멘트 클린커를 合成하고 그 物性を 검토하여 前報¹⁾에서 보고하였다.

本報에서는 合成한 클린커 자체만의 경우와 이 클린커에 石膏 및 硫酸을 첨가했을 경우의 水和反應을 검토함으로써 그 水和機構를 밝히며 한편 原料 明礬石中の SO_3 의 영향을 究明하여 超速硬시멘트의 개발과 工業化에 필요한 基礎資料를 얻고자 하였다.

2. 實驗方法

2-1. 出發物質

前報¹⁾에서 合成한 클린커를 比表面積이 4,000~5,000 cm^2/g 이 되도록 분쇄하여 試料로 하였다. 그 化學組成은 table 1 과 같으며, C_3S 와 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 를 主成分으로 하고 있다.

2-2. 水和

클린커 분쇄물에 無水石膏을 0, 5, 10, 15% 첨가하고 물·시멘트 비율 0.5, 0.6 으로 하여 20~30°C 의 恒溫恒濕室에서 水和시켜 소정시간 지난 다음 아세톤을 사용하여 水和를 정지시키고 眞空乾燥하여 水和生成物

Table 1. Chemical compositions of synthesized clinkers.

clinker	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	CaF ₂	SO ₃	remark
I	% 0.41	% 17.24	% 11.50	% 2.12	% 58.29	% 2.42	% 5.36	used alunite for major alumina source
II	0.81	15.68	11.51	2.81	58.85	2.11	6.17	"
III	0.53	18.92	12.75	2.33	60.84	1.58	tr.	used modified alunite

을 얻었다.

또 凝結遲延 調節劑로서 구연산의 효과도 검토하였다.

2-3. 水和生成物의 檢討

水和를 정지시킨 試料를 X線回折分析 및 熱分析으로 그 水和生成物을 검토하고, 또 水和反應을 직접 관찰하기 위하여 試料를 오펜형으로 파인 슬라이드 그라스에 넣고 물을 가한 다음 커비 그라스를 덮어 밀폐시켜 顯微鏡下에서 水和反應현상을 계속 觀察하였다. 한편 水和한 硬化體의 단면을 反射顯微鏡 및 走査電子顯微鏡으로 觀察하였다.

2-4. 水和熱 測定

시멘트의 水和熱 측정은 半斷熱式 傳導形 微少熱量計로 시간의 경과에 따른 發熱量을 측정하였다. 熱量計는 Gragg가 고안한 것²⁾을 근거로하여 實驗실에서 自作한 것으로, thermister를 이용하여 시멘트 水和時의 發熱量을 측정할 수 있는 장치이다. 본 실험에서는 20°C에서 試料 2g을 0.5배의 증류수로 水和시켜 그 水和熱을 측정하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3-1. 클린커 粉碎物의 水和

클린커 粉碎物을 水和할 때 水和時間의 경과에 따른 水和生成物의 X線回折圖의 一部를 Fig. 1.에 圖示한다. (A)는 클린커 I의 粉碎物만을 水和했을 때, (B)는 클린커 I에 無水石膏를 10% 添加했을 때, 그리고 (C)는 클린커 I에 0.1% 구연산을 添加했을 때의 경우이다. Fig. 2는 이들 水和物中 3日 水和物의 熱分析結果이다. 클린커 粉碎物만의 水和時는 水和 30~60分에서 C₁₁A₇·CaF₂는 감소하면서 CAH₁₀, C₄AH₁₃ 등 calcium aluminate 水和物을 생성하며, 한편 ettringite의 생성을 보이고 있다. 水和 3時間에서 calcium aluminate 水和物은 감소하면서 ettringite의 양은 조금 증가하다가 水和 3日에 이르르면 calcium monosulfate 水和物로 바뀐다. 한편 alite도 水和하여 水和 7時間부터는 calcium silicate 水和物의 생성을 보이고 있다 (Fig. 1-A).

水和物의 熱分析結果 (Fig. 2-A)에서도 calcium monosulfate 水和物, Ca(OH) 및 吸着水分과 間隙水分의

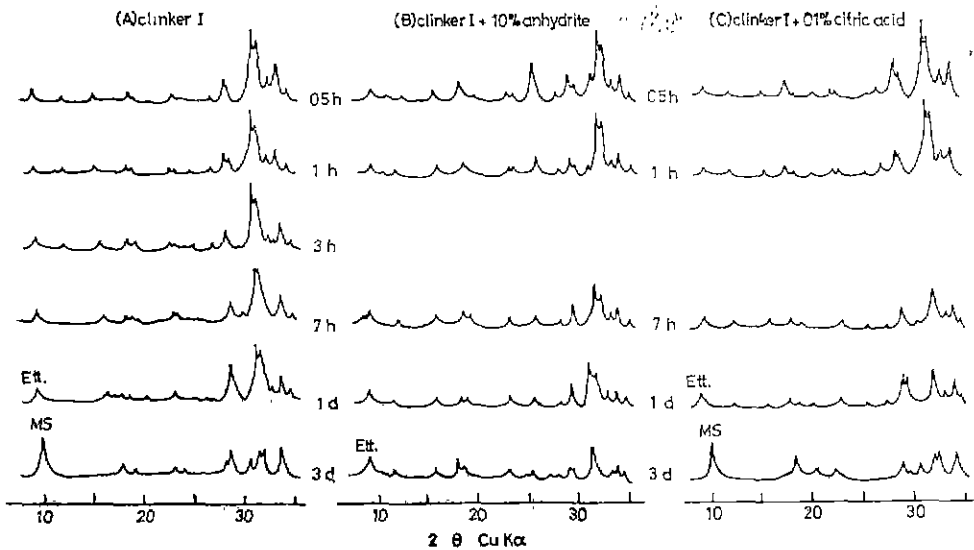


Fig. 1. X-ray diffraction diagrams of cement pastes (clinker I).

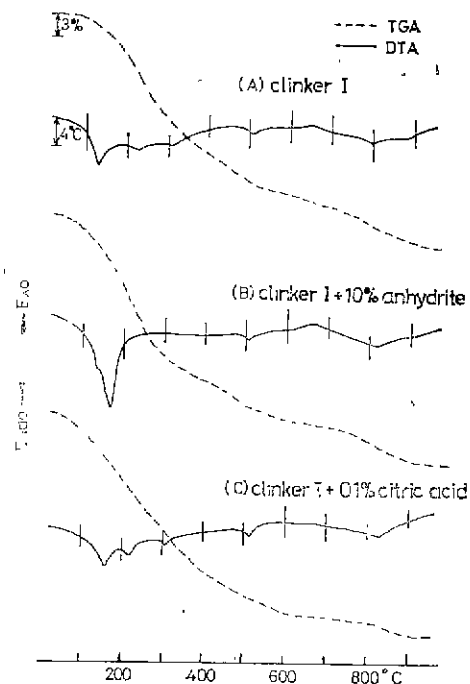


Fig. 2. DTA and TGA diagrams of 3 day-hydrates (clinker I).

分解에 의한 吸熱反應을 보이고 있다. 이는 水和熱測定 (Fig. 3)에서도 뒷바침되고 있다. 즉 水和 30分에서의 첫번째 peak는 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 가 水和하여 ettringite가 생성하는 시기에 해당되며, 水和 5時間 전후의 넓은 둘째 peak는 calcium monosulfate 水和物 및 alite의 水和時期와 일치하고 있다.

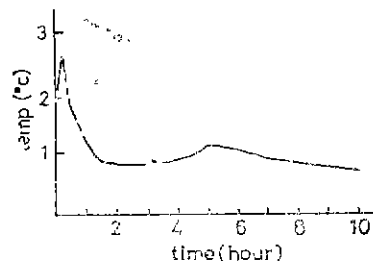
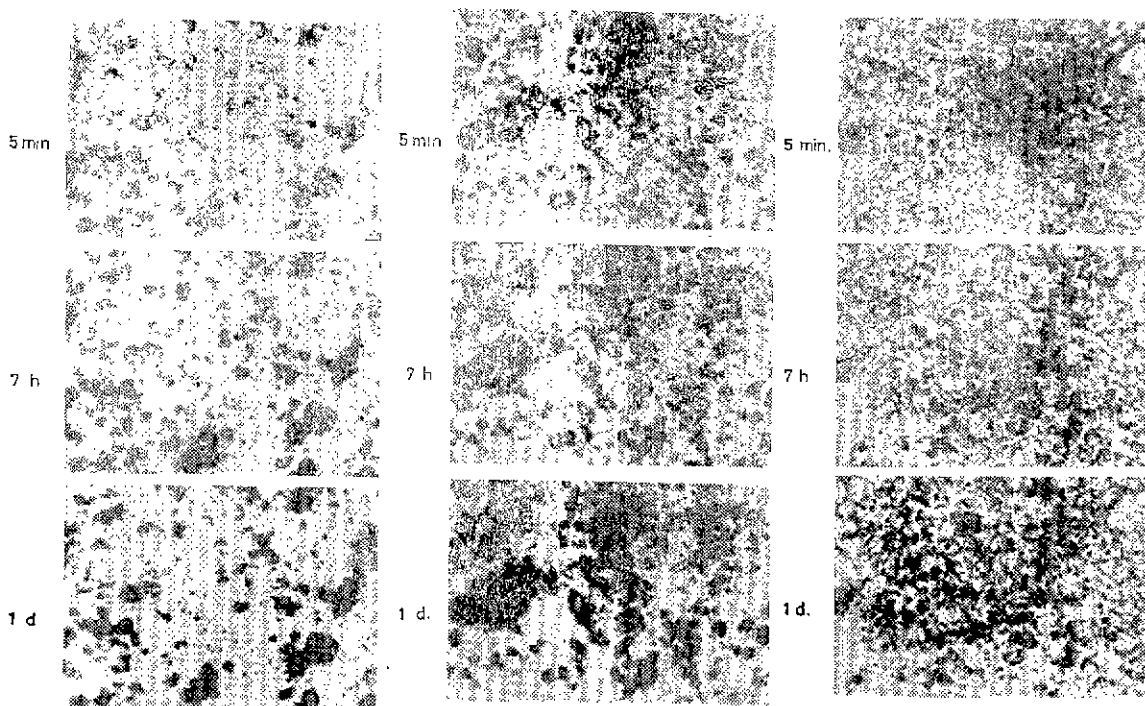


Fig. 3. Heat evolution curve (20°C, 2g).

한편 水和反應의 顯微鏡觀察 (Fig. 4-A)에서도 水和 7時間에 이미 針狀 ettringite의 結晶이 보이며 水和 24時間에는 상당량이 생성하였음을 볼 수 있다.

Fig. 5는 클린커 I 粉碎物의 3日 水和硬化體 斷面の 反射顯微鏡寫眞이며, fig. 6은 走査電子顯微鏡寫眞의



(A) Clinker 1

(B) Clinker 1+10% Anhydrite

(C) Clinker 1+0.1% citric acid

Fig. 4. Hydration Process under the microscope.

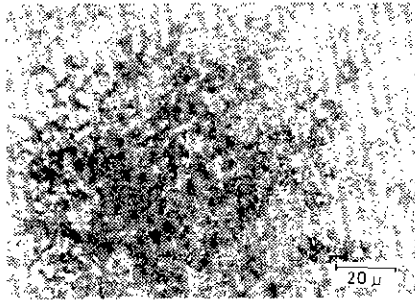


Fig. 5. Metallurgical microscopic observation of 3 day-hydrate (clinker 1).

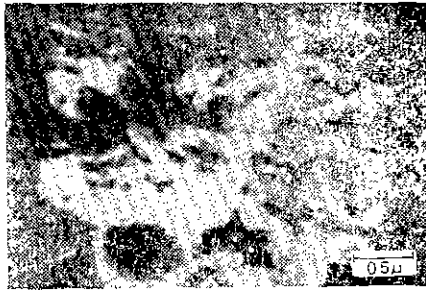


Fig. 6. Scanning electromicroscopic observation of 3 day-hydrate (clinker 1).

로서 針狀의 ettringite 結晶과 그 사이에 calcium monosulfate 水和物の 六角板狀 結晶이 치밀한 조직을 이루어 便化되었음을 알 수 있다.

클린커粉砕物에 無水石膏를 10% 添加했을 때는 水和初期에 존재하던 미반응石膏는 水和 7時間에서 상당량 감소하면서 ettringite의 생성을 증가시키고 水和 3日에도 계속 ettringite로 남아있다 (Fig. 1-B).

熱分析결과 (Fig. 2-B)에서도 ettringite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의

脫水 및 吸着水分과 間隙水分에 의한 吸熱반 보이고 calcium monosulfate 水和物에 의한 반응은 보이지 않는다.

顯微鏡下에서의 水和反應觀察 (Fig. 4-B)에서도 水和 7時間에 이미 상당량의 ettringite 結晶이 생성하였음을 보이며, 水和 24時間에는 針狀 ettringite 結晶으로서의 顯현 상태를 보이고 있다.

主 alumina 源으로 改質明礬石을 사용한 클린커 III 중에는 SO_3 함량이 매우 적기 때문에 클린커粉砕物의 水和時 水和 3日에서도 ettringite가 생성되지 않고 C_4AH_3 등의 calcium aluminate 水和物만이 존재하고 있다 (Fig. 7-A). 無水石膏를 10% 첨가했을 경우 水和 1時間에 ettringite가 이미 생성되고 있으며 점차 증가되나 3日에서는 일부가 calcium monosulfate 水和物로 바뀌어 가고 있다 (Fig. 7-B).

Uchigawa 등²¹⁾이 의하면 C_3S 와 $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{-CaF}_2$ 를 함유한 클린커에 無水石膏를 첨가하여 水和했을 경우, 초기에는 calcium aluminate 水和物이 생성하고 水和 10時間에서 calcium monosulfate 水和物이 생성되며 水和 1日부터 ettringite의 생성을 보이고 있다. 또 半水石膏를 첨가했을 경우는 水和초기부터 ettringite가 생성하며 水和時間이 경과함에 따라 calcium monosulfate 水和物도 성장하고 있다.

Fig. 8.은 28日 水和物の X線回折圖로서 클린커 I의 경우 無水石膏 5%까지 calcium monosulfate 水和物로 되나 10%에서는 ettringite로 남아있다. 클린커 II의 경우는 無水石膏를 첨가하지 않았을 때도 calcium monosulfate 水和物이 공존하며 5% 첨가에서는 ettringite 만이다.

따라서 本研究에서 合成한 클린커의 경우 클린커의 SO_3 성분은 이미 石膏첨가시의 효과를 나타내고 있음

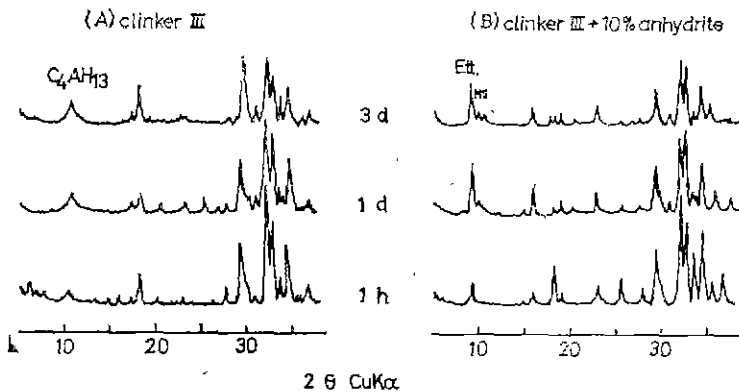


Fig. 7. X-ray diffraction diagrams of cement pastes (clinker III).

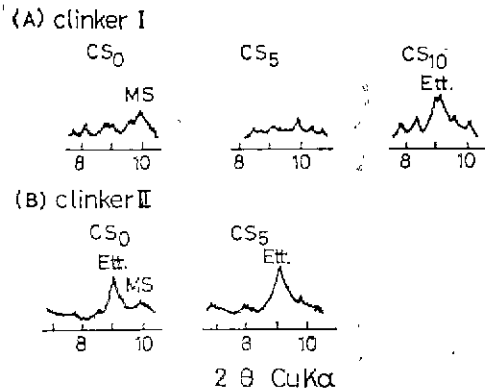


Fig. 8. X-ray diffraction diagrams of 28 day-hydrates.

을 알수있다.

3-2. 구연산 添加의 影響

구연산을 0.1% 첨가했을 때의 X線回折分析 결과 (Fig. 1-C)에서 水和초기 (30分~1時間)에는 反應이 지연되는 경향을 보이고있다. 그러나 水和時間이 어느정도 경과되면 水和는 정상으로 진행하여 長期水和에서는 구연산을 添加하지 않았음에와 다른점을 찾을 수 없

다. 水和物의 熱分析 (Fig. 2-C)에서도 같은 경향을 보이고 있다.

顯微鏡下에서의 관찰 (Fig. 4-C)에서는 水溶液으로 했기 때문에 시멘트에 비하여 구연산 添加量이 過量인 관계로 24時間에 이르기까지 ettringite의 생성을 보이지 않고 있다. 구연산의 添加는 液相중의 Ca^{+} 濃度を 저하시켜 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 의 水和를 억제하나 칼슘鹽으로 소비된 뒤에는 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 의 水和가 급격히 진행된다.

한편 클린커에 無水石膏를 0, 5, 10, 15% 첨가하여 水和한 경우와 또 여기에 구연산을 각각 0.1% 첨가하였을 경우의 水和生成物을 비교하였다 (Fig. 9).

Fig. 9-A는 클린커 I에 대한 3日 水和의 경우이고, Fig. 9-B는 클린커 II에 대한 3日 水和의 경우이다. 클린커 I의 경우 無水石膏 첨가량이 많아짐에 따라 calcium monosulfate 水和物로 되지 않고 ettringite로 남아있는 것을 볼 수 있으며, 한편 구연산을 가했을 때도 水和 3日에서는 별영향이 없음을 보여주고 있다.

클린커 II의 경우 클린커 중에 SO_3 量이 많아 無水石膏를 첨가하지 않았을 경우도 calcium monosulfate 水和物과 ettringite가 共存하며, 無水石膏첨가량이 많아지면 ettringite만 남는다.

구연산 첨가에 대한 효과는 클린커 I의 경우와 비슷하다.

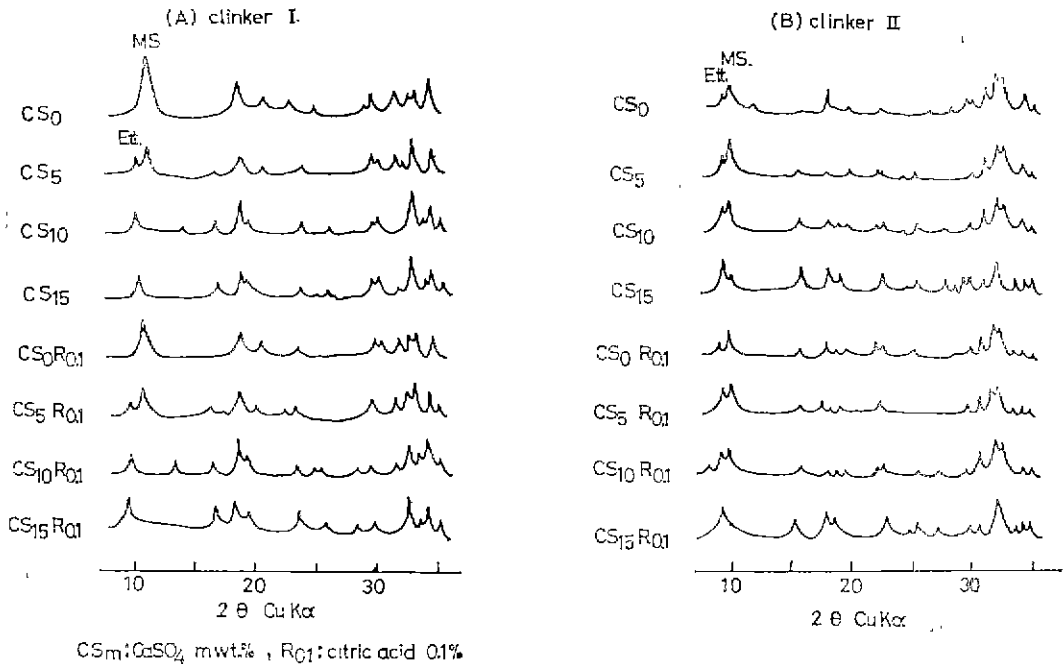
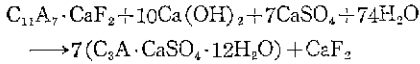


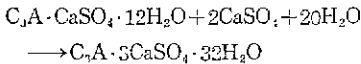
Fig. 9. X-ray diffraction diagrams of 3 day-hydrates.

3-3. 水和反應機構

$C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 鑛物을 함유하는 超速硬시멘트는 물과 반응하면 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 는 곧 溶解하여 클린커에서 생성된 $Ca(OH)_2$ 와 반응하여 calcium aluminate 水和物 CAH_{10} , C_4AH_{13} 등을 생성하고 한편 클린커에서 溶出된 SO_3 와 반응하여 calcium monosulfate 水和物이 생성한다.



이 水和物은 30分~1時間내에 ettringite 로 變化한다



石膏의 量에 제한이 있으므로 水和 paste 층의 石膏濃度에 따라 水和物은 calcium monosulfate 水和物로 되고 이미 생성했던 ettringite 도 서서히 calcium monosulfate 水和物로 變化한다.

$C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 는 石膏의 溶解度에 따라 水和과정을 달리하고 水和率도 달라진다. 특히 SO_3 成分이 상당량 함유되어 있는 클린커의 경우 無水石膏의 첨가가 없을 때에도 calcium sulfoaluminate 水和物을 생성하며, 無水石膏 첨가가 과량인 경우에는 이들 反應時間이 지연된다. 또 구연산 첨가제는 그 量에 따라 水和反應의 지연효과를 보인다.

한편 클린커중의 calcium silicate의 水和反應은 보통 포틀랜드 시멘트와 별 차이가 없다

4. 結 論

Alumina 源으로 明礬石을 사용하여 合成한 alite, calcium fluoroaluminate 를 주성분으로 하는 超速硬시멘트 클린커는 물과 반응하면 SO_3 농도에 따라 그 水和過程에 차이는 있으나 calcium aluminate 水和物, calcium monosulfate 水和物을 生成하며 그일부는 30~60分內에 ettringite 로 變化하고 생성한 ettringite 는 서서히 calcium monosulfate 수화물르 變하며, 이들은 치밀한 조직을 이루어 경화한다.

특히 클린커에 SO_3 成分이 상당량 함유되어 있는 경우는 무수석고 첨가없이도 calcium sulfoaluminate 水和物을 생성한다.

References

- 1) 한기성, 최상훈, 한상목, 서일영, "초속경 시멘트 제조연구(1)", 窯業學會誌 12(2) 30(1975).
- 2) F.M. Gragg and Jan Skalny, "A Simple Calorimeter for Hydration Studies." Cement and Concrete Res. 2(6) 745(1972).
- 3) H. Uchikawa and S. Uchida, "The Influence of Additives upon the Hydration of the Mixture of $11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaF_2$, $3CaO \cdot SiO_2$ and $CaSO_4$ at $20^\circ C$." Cement and Concrete Res. 3(5) 607(1973).