

Tricalciumaluminate의 初期 水和反應에 미치는 K_2O 의 影響

韓基成·崔滿·徐一榮*
仁荷大學校 工科大學 無機材料工學科
*雙龍洋灰中央研究所
(1982年 3月 25日 接受)

Effect of Potassium Oxide on the Early Hydration of Tricalciumaluminate

Ki-Sung Han, Man Choi and Il-Young Seo
Dept of Ceramic Material Eng. Inha Univ.
*Ssangyong Cement Research Center
(Received March 25, 1982)

ABSTRACT

Two kinds of clinker liquid melts, one containing 2.0% of K_2O and the other without K_2O , were prepared with the similar composition as those developed during the firing of portland cement clinker.

One portion of melt was quenched and found to consist of glass together with traces of proto- C_3A , and the other portion was allowed to cool spontaneously to crystallize C_3A and calciumferrite well.

The product obtained by crystallization of the melt without K_2O showed cubic C_3A , while orthorhombic C_3A was formed from the crystallized product containing K_2O .

Studies on the hydration behavior of the samples made from the melts with 30% of gypsum were carried out for 24 hours by observation at regular intervals ettringite, monosulphate hydrates and gypsum which were formed or consumed during hydration.

The samples without K_2O in the melts were hydrated with addition of proper amount of K_2SO_4 in the water for hydration.

Hydration behavior of glassified C_3A showed that it has low reactivity relative to crystallized C_3A , and also hydration reactivity of orthorhombic C_3A was much lower than that of cubic C_3A in 60 minutes.

Potassium sulphate in the solution reduced the hydration reactivity of C_3A .

Evolution peaks of hydration heat examined by twin-type conduction micro-calorimeter showed that glassified C_3A without K_2O had secondary peak after 9 hours and C_3A containing K_2O after 12 hours.

When crystallized C_3A was hydrated, initial peaks of hydration heat were considerably high and there was no secondary peak for cubic C_3A but the secondary peak of orthorhombic C_3A appeared after 4 hours.

1. 緒論

燒成工程 및 시멘트의品質特性에 많은 영향을 미치게 되어 緊急, 長期強度의 低下, 膨脹·收縮率의 增加, 시멘트 클린커중에 含有되는 알칼리成分은 클린커의 알칼리骨材反應, 白華現象 또는 壓內 coating trouble

등의 問題를 일으키게 된다. 이와같이 알칼리의 영향은 매우 복잡하고 여러 사람들에 의하여研究되었으나 아직도 未知의 分野가 많다.

시멘트 클린커중 알칼리는 黃酸鹽等의 水溶性 알칼리鹽 또는 클린커 鑽物에 固熔된 상태에 따라서 미치는 영향도 크게 다른 것으로 알려져 있다^{1,2)}.

클린커중 SO₃ 含量이 증가되면 이의 대부분은 알칼리黃酸鹽으로 되어 水溶性 알칼리가 증가된다. 本和 初期에 溶液中の 알칼리는 Ca(OH)₂의 溶解度를 현격히 저하시키며, 클린커 鑽物의 水和生成物의 形態를 변화시켜 시멘트의 繫結, 硬化과정에 큰 영향을 주는 것으로 报告되고 있다^{3,4,5,6)}.

알칼리가 急結性을 일으키는 원인으로는 클린커 중 K₂SO₄ 와 석고의 反應에 의한 syngenite(K₂SO₄ · CaSO₄ · H₂O)의 生成^{7,8)}, 알칼리炭酸鹽의 영향⁹⁾, ettringite(3CaO · Al₂O₃ · 3CaSO₄ · 32H₂O)의 生成促進¹⁰⁾, 알칼리硅酸鹽의 生成 등이 报告되어 있다. 長期強度降低는 특히 水溶性 알칼리의 영향이 크며 시멘트중 알칼리 黃酸鹽이 많아지면 初期(1, 3日) 強度는 상승되나, 7日強度는 거의 영향이 없고 長期(28日) 強度는降低된다고 한다¹⁾.

國內에서 產出되는 石灰石原伴中에 含有되어 있는 알칼리 成分으로서는 Na₂O 가 약 0.1~0.3%이나 K₂O 는 약 0.8~2.0% 含有되어 상당히 많은 편이다. 더구나 현재까지의 研究는 Na₂O의 영향에 대한 것이 대부분이었고 K₂O의 영향에 대한 것은 드물다.

本 研究에서는 K₂O 가 시멘트 初期 水和反應에 미치는 영향을 규명하고자 두가지 種類의 클린커 溶液試料를 合成하여 水和實驗을 하였다. 하나는 포틀랜드시멘트 클린커 溶液組成에 K₂O 를 添加하여 固熔시킨 C₃A 鑽物과 또 하나는 K₂O 를 固熔시키지 않은 C₃A 鑽物이다. K₂O 를 固熔시키지 않은 鑽物은 水和時 用水에 K₂SO₄ 를 添加함으로써 두 試料의 水和 初期 特性이 어떻게 달라지는가를 비교하여 보았다.

2. 實驗方法

2.1 原料

C₃A의 合成 및 水和反應, 實驗에 사용한 原料는 試藥特級 또는 一級을 사용하였으며 적당한 溫度에서 乾燥 또는 热處理하여 사용하였다.

2.2 試料의 調合

Lea & Parker의 포틀랜드시멘트 클린커 溶液基本組成¹¹⁾인 CaO=54.8%, Al₂O₃=22.7%, Fe₂O₃=16.5%, SiO₂=6.0%에 微量成分으로 MgO 만을 添加한 試料와 MgO 및 alkali(Na₂O, K₂O)를 添加한 試料의 두가지

로 나누어 다루었으며 이들의 量은 우리나라 클린커에 含有된 平均的인 量으로 하였다.

이들 두가지 試料에 대한 化學成分 組成比는 다음 Table 1과 같다.

Table 1 Composition of simulated clinker liquids(%).

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
No. 1	6.00	22.70	16.50	53.00	1.80	—	—
No. 2	6.00	22.70	16.50	50.50	1.80	0.50	2.00

2.3 클린커融液의 熔融 및 冷却

各組合物를 白金坩埚에 넣고 電氣爐에서 900°C로 40分間 煙燒한 후 1450°C로 溫度가 조절된 電氣爐에서 內容物이 완전히 熔融될 때까지 60分間 수차 반복하여 熔融시켰으며 매회마다 적당히 粉碎하였다. 熔融物은 冷却條件에 따라 急冷試料는 爐밖으로 꺼내 즉시 氷水浴에서 내음물이 젓지 않도록 담구어 急冷시키고(RC), 徐冷試料는 1200°C까지 爐內에서 3°C/min. 으로 徐冷시킨 후 爐밖으로 꺼내어 공기중에서 放冷하였다(SC).

2.4 水和實驗用 試料의 調製

각자의 融液熔融物(이하 熔融物이라함)에 대하여 30%의 石膏를 넣어 水和實驗用 試料(이하 水和用試料라함)을 調製하였으며 알루미나를 탈에서 混合粉碎하여 Blaine 値가 3600cm²/g 水準이 되도록 하였다.

2.5 水和用試料의 水和

2.4에서 調製한 水和用試料에 대하여 K₂O 含量이 0%, 0.75%, 1.5%가 되도록 K₂SO₄를 水和用水中에 溶解시켜 20°C에서 水和시켰고 물·水和用試料의 比는 0.6으로 하였다.

水和時間은 각각 30秒, 1分, 10分, 1時間, 7時間, 1日로 하였고 所定時間이 경과되는 즉시 아세톤으로 3回 반복 处理하여 水和를 정지시켜 真空吸水器에서 減壓(5mmHg)下에 보관하였다.

2.6 X線回折分析, 热分析 및 水和熱測定

液融物試料와 調製한 水和用試料에 대해서는 生成물을 주로 粉末X線回折方法으로 解析하였으며, 示差热分析으로 水和生成物의 热特性을 测定하였고 水和時 발생하는 水和熱은 twin-conduction micro-calorimeter(Tokyo Riko製)로 测定하였다. 이때 测定條件은 試料 0.3g 쪽을 水和溫度 20°C에서 2.5kg에 기술한 水和實驗條件와 同一하게 하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 클린커 融液의 熔融

Table 2는 熔融된 클린커融液의 化學分析結果이며 Fig. 1은 X線回折分析圖이다. 分析結果에서 請合物의 組成值보다 SiO_2 가 높고 Al_2O_3 는 적은 편이나 熔融性은 양호하여 No. 1 試料의 경우는 1回 熔融에서 free CaO가 거의 없었고 急冷熔融物 (1RC)의 경우 다소 C_3A 結晶이 보였으나 徐冷熔融物 (1SC)에서는 cubic form의 C_3A 와 calciumferrite가 많이 結晶화되었음을 보여주고 있다. No. 2 急冷熔融物 (2RC)은 5回 반복 熔融한 결과 X線回折分析結果에 의하면 대부분이 非

晶質임을 나타내었다.

No. 2 徐冷熔融物 (2SC)은 7回 熔融한 결과 K_2O 가 固熔된 orthorhombic form¹²⁾의 C_3A 生成을 나타내는 d value 2.6984Å 부근에서의 분열된 피이크를 볼 수 있다.

이러한 현상은 現場 클린커를 살칠산으로 처리하여 calciumsilicate를 溶解시키고 난 残分인 融液物質(間隙質)을 X線回折分析한結果에서도 볼 수 있는 경우와 같은 現象이라 하겠다.

Table 2 Chemical composition of melts (%).

Sample	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Ig. lcss	Sum.	free CaO
1RC*	7.3	22.2	16.1	52.5	1.8	0.09	0.01	0.1	100.1	0.3
2SC**	7.4	22.5	16.1	52.3	1.7	0.10	0.01	0.1	100.2	0.4
2RC	6.9	22.0	15.4	51.3	1.7	0.44	2.22	0.4	100.4	0.3
2SC	6.8	22.2	15.4	51.1	1.8	0.41	2.15	0.6	100.4	1.3

비고 *RC: rapid cooling, **SC: slow cooling

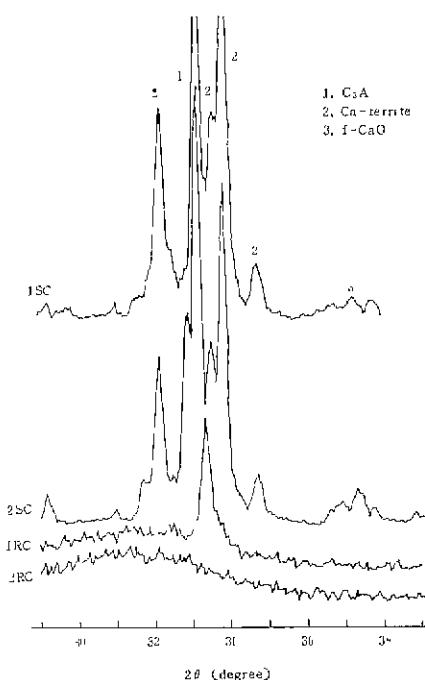


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of clinkers.

3.2 水和反應 特性

3.2.1 X線回折分析

No. 1 急冷熔融物 (1RC)를 사용한 水和用試料의 水和生成物은 水和 30秒정도에서 부터 ettringite가 生成

되고 7時間까지 점차로 증가되며 7時間후 부터는 石膏피이크가 감소됨에 따라 monosulphate 水和物 ($3\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)이 生成되는 것을 알 수 있다. d value 9.509Å에서 未知의 피이크가 나타나는데 이것은 calciumaluminate와 calciumferrite의 固熔體水和物, calciumsilicoaluminate 水和物 또는 calciumsilicoferrite 水和物등의 生成^{1,3)}일 가능성성이 있으나 계속적인 研究가 필요하리라 본다.

첨가하는 K_2SO_4 의 量이 많은것일 수록 monosulphate의 生成이 鈍化하고 K_2SO_4 가 많을때 初期水和에서 syngenite가 生成되었다. Sprung²⁾과 Richart²⁾도 알칼리 含有量이 많은 클린커를 사용한 시멘트에서 syngenite의 生成을 報告하고 있다.

No. 1 徐冷熔融物 (1SC)을 사용한 水和用試料의 경우에 있어서는 ettringite의 生成, monosulphate 水和物의 生成과 그에 따른 石膏의 減少등이 1RC 보다 빨리 進行되었다. 이는 徐冷熔融物에서 C_3A 의 結晶이 많이 生成되어 있으므로 活性度가 鮐선 큰 때문이라 생각된다.

急冷熔融物에 있어서는 ettringite 生成反應에서 石膏의 溶解度에 比해 glass 狀態로 존재하는 C_3A 의 水和速度가 빠른 原因이라 생각되며 따라서 C_3A 의 結晶화에 따라 달라지는 水和速度가 ettringite 生成의 律速因子라 할 수 있다.

No. 2 急冷熔融物 (2RC)을 사용한 水和用試料의 水

和物에서는 1RC 와 비슷한 경향이 있으나 水和 1 日에서의 monosulphate 水和物生成量이 현저히 감소되어 약간 다른 양상을 나타내었다. 또한 No. 2 徐冷熔融物(2SC)를 사용한 水和用試料의 水和物에서는 1SC 보다 초기 (30秒, 1分)에서의 ettringite 生成이 현저하게 적게 나타났다.

이상의 결과로 보아 K₂O는 C₃A의 水和反應性을抑制하여 初期 (1分)에서의 ettringite의 生成 및 그 뒤에 있어서의 monosulphate로의 轉移反應을 다같이 감소시키는 경향이 있고 이러한 경향은 水和用水中에 K₂O를 K₂SO₄狀態로 添加한 경우보다 C₃A에 固溶시킨 경우에 더욱 현저하게 나타났다.

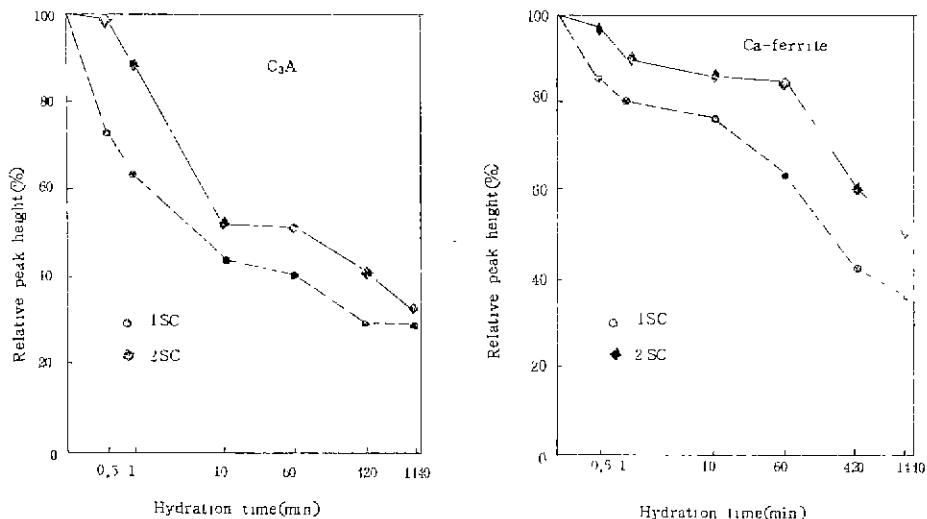


Fig. 2 Change of relative peak height of hydrated C₃A and Ca-ferrite Samples (slow cooling series).

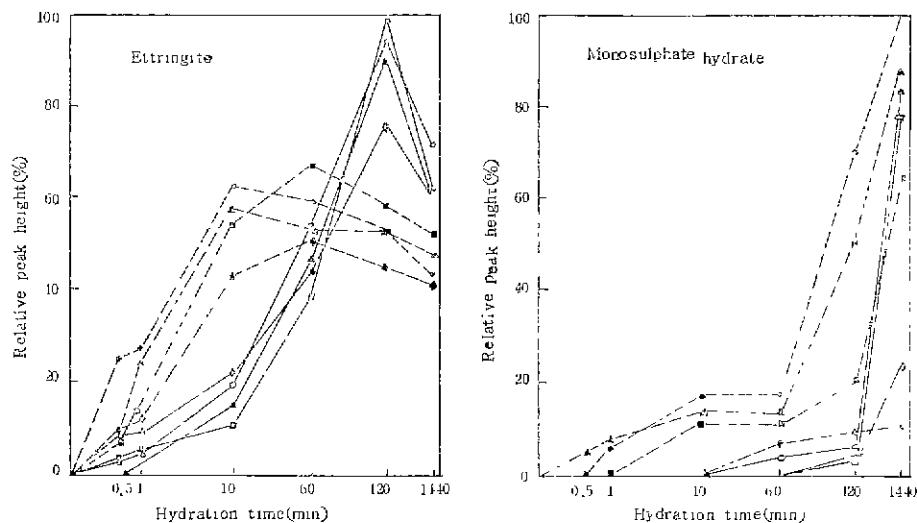


Fig. 3 Change of relative peak of ettringite and monosulphate hydrate for hydrated sample.

- | | | |
|------------|------------|-------|
| ○ IRC-0 | ● ISC-0 | ◇ 2RC |
| △ IRC-0.75 | ▲ ISC-0.75 | ◆ 2SC |
| □ IRC-1.5 | ■ ISC-1.5 | |

Tricalciumaluminate의 初期 水和反應에 미치는 K_2O 의 影響

Fig. 2는 徐冷熔融物로 調製한 水和試料水和物을 X線回折分析한 結果로부터 클린키融液礦物인 C_3A 및 calciumferrite의 피이크 높이 멸화를 비교해 본 것이다. C_3A 는 $d=2.6984\text{\AA}$, Calciumferrite는 $d=2.6827\text{\AA}$ 에서의 피이크를 선택하였고 未水和物인 水和用試料에서의 피이크 높이를 100으로 하였다.

Fig. 3은 주요 水和生成物인 ettringite와 monosulphate 水和物의 X線回折分析結果를 비교한것으로 ettringite는 $d=9.7176$, monosulphate 水和物은 $d=8.9341\text{\AA}$ 에서의 피이크 높이를 비교하였고 피이크중 가장 높은 것을 100으로 하였다. Fig. 3에서 徐冷試料의 水和結果는 K_2O 量이 증가할수록 초기 反應성이 약간 멀어지고 1時間 후 부터는 오히려 반대의 현상이 나타나나 그 것은 monosulphate의 피이크 변화를 볼때 monosulphate로 遷移되기 때문인 것으로 보인다.

C_3A 의 結晶形態에 따른 反應性은 K_2O 가 固熔되거나 않은 cubic form의 C_3A (1SC)의 反應이 K_2O 를 2.0% 정도 固熔한 orthorhombic form의 C_3A (2SC)보다 反應성이 상당히 큰 것을 보여주고 있다.

calciumferrite에 있어서도 K_2O 를 固熔시킨 試料(2SC)의 反應성이 저하됨을 나타낸다(Fig. 2).

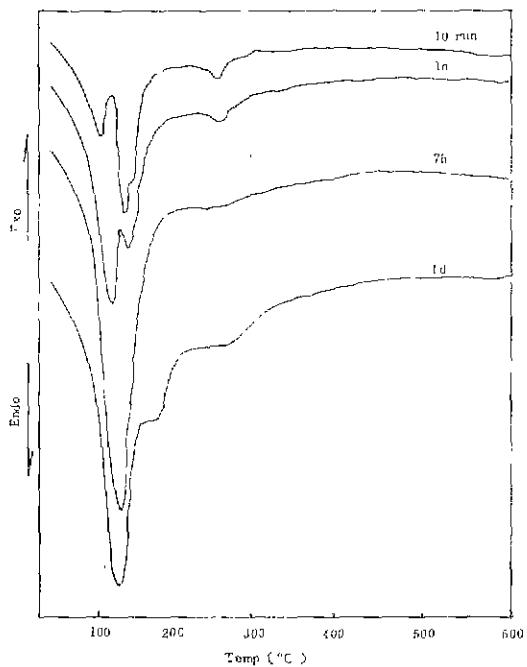


Fig. 4 DTA curves of hydrated sample (IRC-1.5)

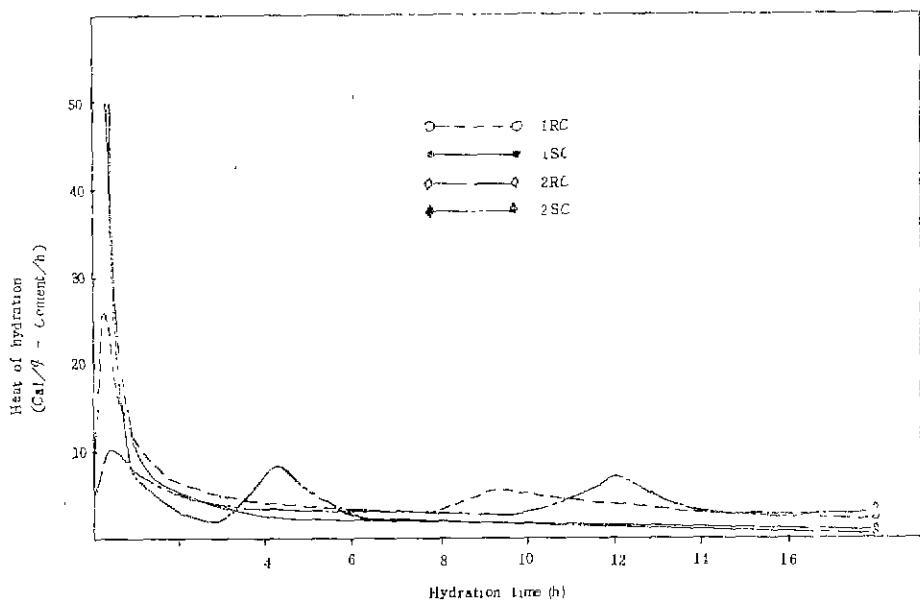


Fig. 5 Heat evolution curves of cement.

Sprung 등³⁾은 알칼리 黃酸鹽이 水和初期에 水和用水에 pH를 높이고 $Ca(OH)_2$ 의 濃度를 낮추어 C_3A 의 水和速度를 증가시킨다고 하였으나 위의 結果와는 일치

하지 않는다. 오히려 黃酸鹽이 응이 用水중에서 石膏의 溶解度를 저하시킴으로써 ettringite의 生成反應을 鈍化시키는 것이라 생각된다.

3.2.2 热分析

X線回折分析에 사용한것과 같은 각종試料들에 대하여 示差热分析을 한結果 120°C 부근에서의 ettringite, 130°C 부근에서의 gypsum, 180°C 부근에서의 monosulphate 水和物 및 270°C 부근에서의 syngenite의 脱水에 의한 吸熱 peak가 水和時間의 경과에 따라 점진적으로 증가 또는 감소되는 現象을 나타내었으며 Fig. 4에 試料 1RC-1.5의 것을 대표로 표시하였다. 이들의 경향은 X線回折分析 結果와 잘 일치되고 있다.

3.2.3 水和熱測定

각 水和用試料의 水和熱을 测定한 結果 No. 1 試料의 경우 1RC는 1次 peak가 작고 2次 peak가 9時間후에 나타났으나 1SC는 1次 peak가 크고 2次 peak는 나타나지 않았다. No. 2 試料의 경우 2RC는 2次 peak가 12時間후에 나타났으나 2SC는 1次 peak가 크고 2次 peak는 4時間후로 상당히 빨라졌다. 즉 急冷試料에서는 1次 發熱 peak가 작고 2次 發熱 peak의 發生이 늦은 반면 徐冷試料에서는 1次 發熱現象이 급격한 대신 2次 發熱 peak는 나타나지 않거나 상당히 앞당겨지는 경향을 보이 X線回折分析結果와 잘 일치되는 상태로 C₃A 結晶의 生成에 따른 水和反應性이 큰것을 나타내준다. 그러나 K₂SO₄를 첨가한 경우의 水和反應性은 푸렷하게 구별되지 않았다. Fig. 5에 水和熱測定 結果를 표시하였다.

4. 結論

K₂O의 量에 따라서 C₃A의 結晶化狀態 또는 이들의 初期反應性에 미치는 차이가 상당히 큰것을 인정할 수 있었다.

- 1) 結晶性 C₃A는 glass化된 C₃A에 비하여 水和反應性이 크게 나타났으며 orthorhombic C₃A는 cubic C₃A보다 初期反應性이 저하하였다.
- 2) 水和用水中에 K₂SO₄의 첨가량이 증가 할수록 反應性이 다소 저하되는 경향이었다.
- 3) glass化된 C₃A는 K₂O가 固熔되지 않았을때 2次 水和發熱 peak가 9時間후에 나타났으나 K₂O가 固熔되었을때는 12시간후에 나타났고 cubic C₃A의 경우는 1次發熱 peak가 월등히 크게 나타난 대신 2次 peak는 나타나지 않았으나 orthorhombic C₃A는 2次 peak가 4時間후에 나타나 이들의 初期 水和反應性을 잘 보여주었다.

참고문헌

- 1) B. Osbaeck, "The Influence of Alkalies on the Strength Properties of Portland Cement", Zement-

Kalk-Gips, 2, 72-77 (1979).

- 2) B. Osbaeck, E.S. Jons, "The Influence of the Content and Distribution of Alkalies on the Hydration Properties of Portland Cement", Proc. 7th, Int'l Symp. Chem. of Cement, Paris, 11-135 (1980).
- 3) S. Sprung and W. Rechenberg, "Influence of Alkalies on the Hydration of Cement", Proc. Symp. Effect of Alkalies on Properties of Conc. 3rd, C & CA London, Sept. 1976, pp. 109-123 (1977).
- 4) F.W. Locher, "Setting and Early Strength of Cement", Zement-Kalk-Gips, 26(2), pp. 53-62 (1973).
- 5) O. Henning and R. Stieler, "Alkaline-Rich Cement Dust in Portland Cement", Proc. 6th Int'l Symp. Chem. of Cement, Moscow, Suppl. Paper (1974).
- 6) I.G. Luginina, An. N. Luginina, I.S. Akhmetov and G.V. Orlove, "Microstructure of Clinkers Containing Magnesium Oxides and Alkalies", Tsement, 7(11), pp. 13-15 (1974).
- 7) W. Richartz, "Effect of Storage on the Properties of Cement", Zement-Kalk-Gips, 26(2), pp. 67-74 (1973).
- 8) S. Aptung, "Effect of Mill Atmosphere on the Setting and Strength of Cement", ibid, 27 (5), pp. 259-267 (1974).
- 9) M.M.G. Niel, "The Influence of Alkali-Carbonate on the Hydration of Cement", Proc., 5th, Int'l Symp. Chem. of Cement, Tokyo, Vol. II, pp. 472-486 (1968).
- 10) W. Lerch, "The Influence of Gypsum on the Hydration and Properties of Portland Cement Pastes", PCA Bulletin, No. 12 (1946).
- 11) F.M. Lea and T.W. Parker, "Investigations of a Portion of the Quaternary System CaO-Al₂O₃-SiO₂-FeO₃. The Quaternary System CaO-2CaO-SiO₂-5CaO.3Al₂O₃-4CaO. Al₂O₃-Fe₂O₃", Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A234, 1-41 (1934).
- 12) K.S. Han, and F.P. Glasser, "Crystallization of the Liquid Phase Developed During Clinkering", Cement and Concrete Research, Vol. 10, pp. 483-489 (1980).
- 13) F.M. Lea, The Chem. Cement and Conc., (3rd Edition), pp. 204-235 (1970).