

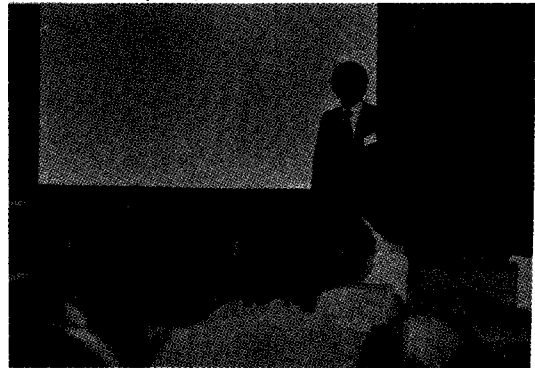
C₃A 의 初期水和反應이 시멘트의 凝結에 미치는 影響

韓 基 成

〈仁荷大學校 教授〉

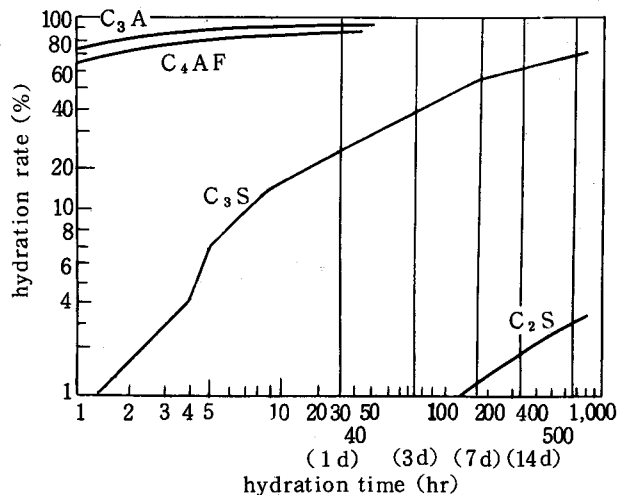
1. 緒 論

시멘트의 水硬性(hydraulicity)은 시멘트가 가지는 가장 基本的인 特性으로서 단지 물과 함께 섞어 混練하는 것 만으로 발생하는 高強度와 耐久性은 놀랄만한 特色이다. 시멘트 페이스트(cement paste)는 流動性을 가지고 있어 운반이나 施工에 필요한 時間적 여유를 가지고 水和가 진행됨에 따라 水分이 吸收되고 粘性이 커져 凝結現象이 일어나고 차츰 硬化段階로 들어가 數年에 걸쳐 強度를 增進시키게 된다.



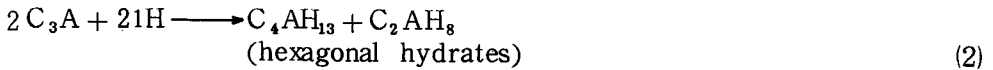
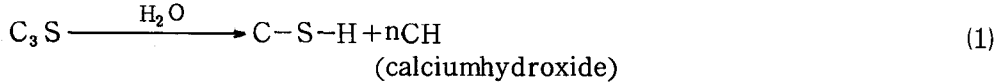
水硬性의 本質에 대해서는 예로부터 많은 學者, 研究家에 의하여 研究가 계속되어 왔고 그 成果에 따라 최근에는 X線 回折分析, X線微量分析, 電子顯微鏡에 의한 觀察, 傳導熱量計에 의한 微少熱變化의 測定, 개스吸着에 의한 比表面積測定, 氣孔率의 測定 및 熱天秤, 示差熱分析裝置, 核磁氣共鳴裝置, 赤外線分光裝置, 超音波測定裝置 등을 이용함으로써 水和에 따르는 여러 가지 性質이 차츰 명백해지고 있다.

시멘트를 구성하는 각 鑛物成分은 서로 다른 水和速度와 水和生成物의 結晶狀態 및 工學的인 物性的 차이를 나타내게 된다. 그들의 水和時間에

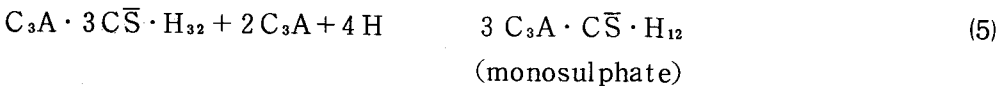
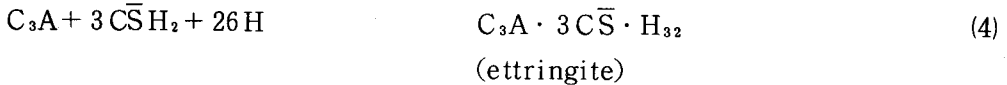


〈그림-1〉 Hydration rate of cement clinker

따르는 水和率¹⁾은 <그림-1>과 같으며 C₃A와 C₄AF는 水和가 상당히 빠르고 C₃S의 水和率도 비교적 빠른 것을 나타내고 있다. 따라서 시멘트의 凝結과 強度增進에 영향을 미치는 鑛物成分은 C₃A와 C₃S가 주된 역할을 하고 있음을 알 수 있고 특히 C₃A와 물의 反應에서는 급격한 反應으로 急結을 하는 現象까지도 나타난다. C₃S와 C₃A는 물과 다음과 같은 式에 따른 反應을 한다.



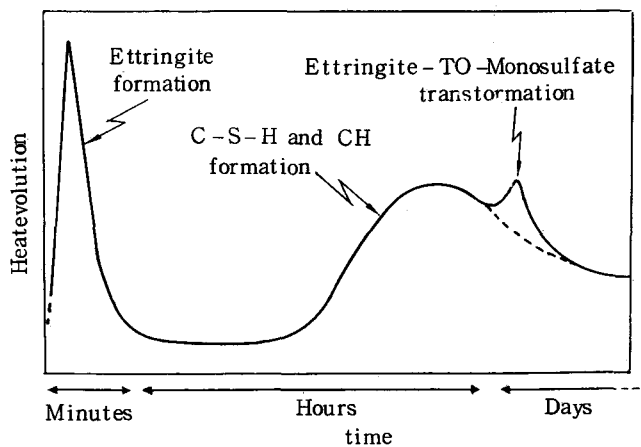
C₃A의 急結性을 調節하기 위하여 石膏를 사용하며 石膏가 存在할 때의 C₃A의 反應式은 다음과 같다.



(※ 脚註: 시멘트化學 { C=CaO, A=Al₂O₃, S=SiO₂, F=Fe₂O₃, M=MgO }
에서의 略號 { S=SO₃, H=H₂O, N=Na₂O, K=K₂O

즉 C₃S는 水和가 진행됨에 따라서 CSH gel 과 Ca(OH)₂를 生成하여 凝結과 硬化現象이 나타나며 C₃A는 石膏가 존재하지 않을 때는 不安定한 生成物인 hexagonl

hydrates를 거쳐 安定한 cubic hydrate를 生成하여 急結을 하게 되고 石膏가 존재할 때는 ettringite를 거쳐 monosulphate를 生成해 가며 凝結과 硬化現象이 나타난다. 따라서 시멘트의 凝結現象은 시멘트鑛物中の C₃A와 C₃S에 의한 複合的인 水和反應에 의하여 이루어지는 것으로 본다. 이러한 基本的인 水和反應關係를 時間에 따른 發熱曲線으로 표시하면



<그림-2> Schematic representation of portland cement hydrations.

다음 <그림-2>와 같다.²⁾ 시멘트와 물이 접촉하게 되면 즉시 石膏의 加水分解 및 C₃A와의 水和反應이 시작되어 ettringite의 生成反應이 일어나고 많은 熱을 發生한다. 시멘트 중에는 보통 모든 C₃A를 ettringite로 生成시킬 만한 충분한 石膏가 존재하지 않으므로 trisulphate인 ettringite는 時間이 경과함에 따라 서서히 monosulphate로 變化해 간다.

여기서는 시멘트의 凝結現象에 크게 영향을 미치는 C₃A 初期水和反應에서 K₂O가 주게 되는 영향³⁾과 C₃A의 初期水和反應에 미치는 石膏中の 磷酸鹽의 영향⁴⁾에 대하여 검토하였다.

<표-1> 熔融物의 化學成分(%)

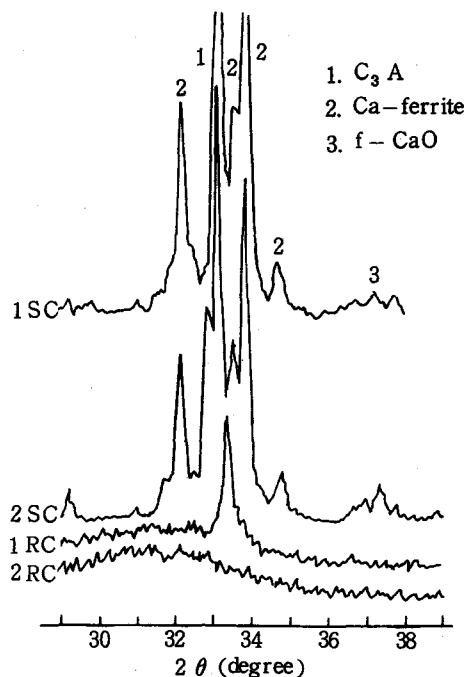
Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	lg. loss	Sum.	free CaO
1 RC*	7.3	22.2	16.1	52.5	1.8	0.09	0.01	0.1	100.1	0.3
1 SC**	7.4	22.5	16.1	52.3	1.7	0.10	0.01	0.1	100.1	0.4
2 RC	6.9	22.0	15.4	51.3	1.7	0.44	0.22	0.4	100.4	0.3
2 SC	6.8	22.2	15.4	51.1	1.8	0.41	0.15	0.6	100.6	1.3

* RC: 急冷 ** SC: 徐冷

2. C₃A의 初期水和反應에 미치는 K₂O의 영향

포틀랜드시멘트의 凝結時間은 클링커融液의 主成分을 이루는 C₃A의 初期水和反應性에 많은 영향을 받게 되며 더우기 微量成分으로 존재하는 알칼리의 固熔狀態 및 冷却過程에서의 結晶化狀態⁵⁾에 따라서도 큰 영향을 받게 된다.

國內에서 産出되는 포틀랜드시멘트 클링커 중에는 알칼리成分으로서 Na₂O가 약 0.1~0.3%, K₂O는 약 0.8~2.0%까지 함유되어 있어 많은 問題點이 있으므로 여기서는 K₂O가 시멘트水和反應에 미치는 영향을 구명하고자 우선 클링커 基本組成⁶⁾에 K₂O를 2.0% 固熔시킨 것과 固熔시키지



<그림-3> 熔融物의 X線回折圖

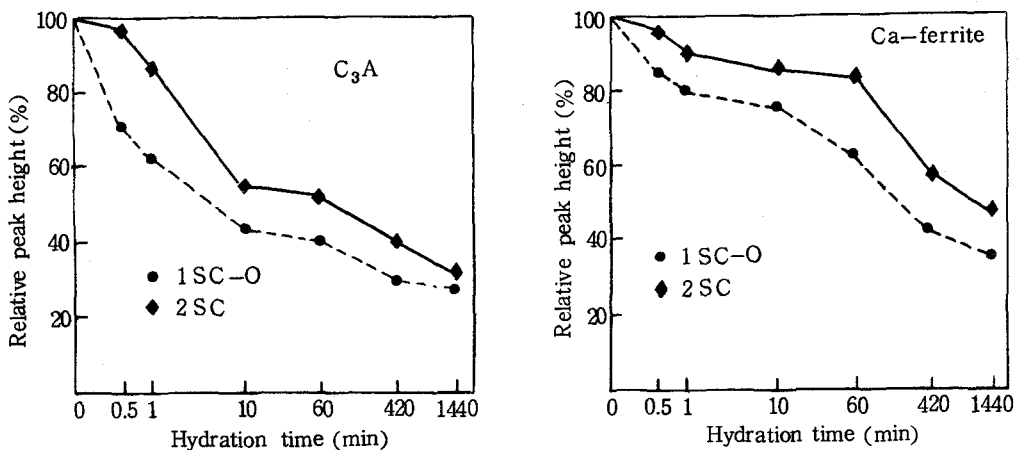
많은 熔融物을 冷却方法을 달리하여 試料을 준비하였다. 즉 한가지는 1,400°C의 熔融溫度에서 이를 急冷시켜 C₃A를 유리狀態로 固化하였고 또 한가지는 熔融物을 서서히 冷却시켜 C₃A가 충분히 結晶化되도록 하였다. 이들의 化學分析結果과 X線回折分析圖를 <표-1>과 <그림-3>에 표시하였다.

이들 클링커에 30%의 石膏를 가하고 blaine 值 약 3,600 cm²/g의 시멘트의 調製하여 水和를 시켰으며 이때 K₂O의 含量이 0%, 0.75%, 1.5%가 되도록 K₂SO₄의 量을 달리하여 加함으로써 이들의 影響을 검토하였다. 水和反應性은 水和時間의 經過에 따라 生成 또는 減少되는 ettringite, monosulphate 水和物 및 石膏의 量을 粉末 X線回折方法으로 解析하였다. <그림-4>에는 徐冷熔融物로 調製한 水和用試料水和物을 X線回折分析한 結果로부터 얻은 C₃A 및 Ca-ferrite의 피이크 높이 變化를 比較 표시하였다. C₃A는 d = 2.6984 Å, Ca-ferrite는 d = 2.6827 Å에서의 피이크를 선택하였고 未水和物인 水和用試料에서의 피이크 높이를 100으로 하였다. <그림-5>에는 主要 水和生成物인 ettringite와 monosulphate 水和物의 X線回折分析結果를 比較한 것으로 ettringite는 d = 9.7176 Å, monosulphate는 d = 8.9341 Å에서의 피이크 높이를 比較하였고 피이크 중 가장 높은 것을 100으로 하였다.

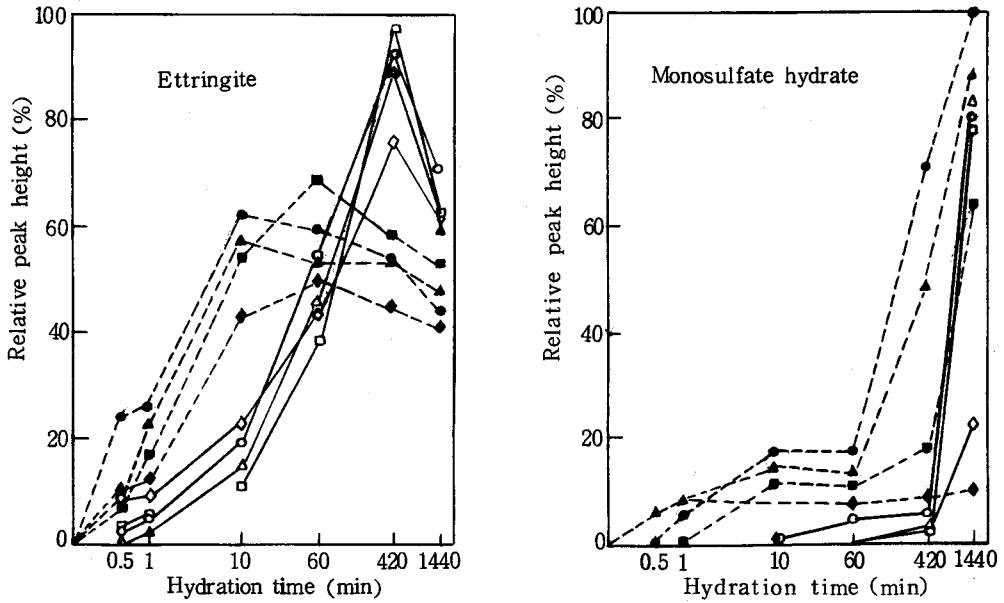
일반적으로 徐冷한 結晶化된 C₃A는 유리化된 C₃A에 비하여 水和反應性이 크게 나타났으나 K₂O를 固熔시킨 C₃A는 固熔시키지 않은 C₃A에 비하여 水和 60분까지의 初期反應性이 상당히 低下하였다.

또한 水和用水 中에 K₂SO₄의 첨가量이 증가할 수록 水和反應性이 다소 低下하는 傾向이었다.

각 시멘트試料의 水和時間에 따른 水和熱發生曲線을 <그림-6>에 표시하였다. 유

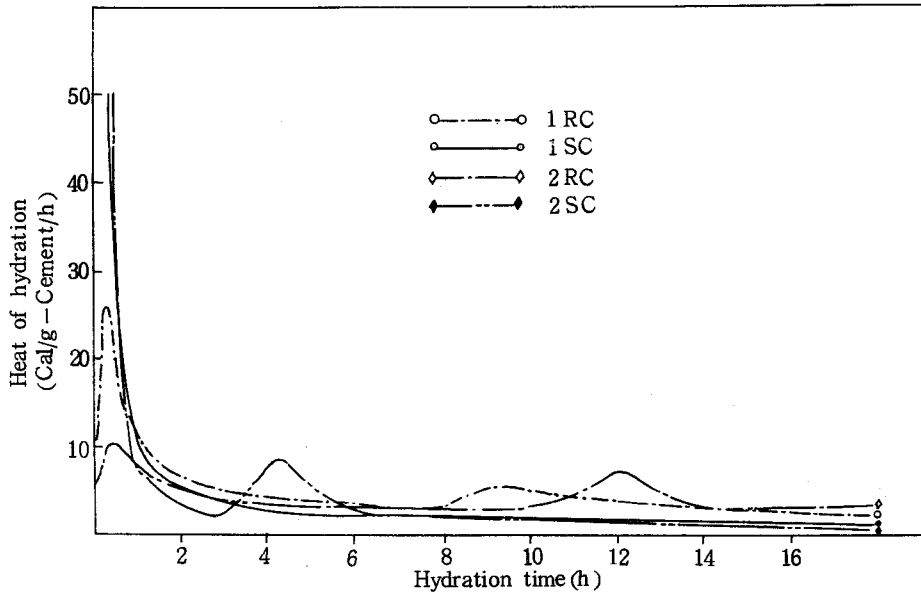


<그림-4> Change of relative XRD peak height of C₃A and Ca-ferrite vs. hydration time (slow cooling series).



〈그림-5〉 Change of relative XRD peak height of ettringite and monosulfate hydrate vs. hydration time.

- IRC-0
- △ IRC-0.75
- IRC-1.5
- ISC-0
- ▲ ISC-0.75
- ISC-1.5
- ◇ 2RC
- ◆ 2SC



〈그림-6〉 Heat evolution curves of samples

리화된 C_3A 는 K_2O 가 固熔되지 않았을 때 2次水和發熱피이크가 9時間후에 나타났으나 K_2O 가 固熔되었을 때는 12時間후에 나타났고 結晶化가 잘된 C_3A 에서 K_2O 가 固熔되지 않았을 때는 1次發熱피이크가 월등히 크게 나타난 대신 2次피이크는 나타나지 않았으나 K_2O 가 固熔된 것에서는 2次發熱피이크가 4時間후에 나타나 이들의 初期水和反應性을 잘 보여주고 있다.

3. C_3A 의 初期水和反應에 미치는 石膏 中の 磷酸鹽의 영향

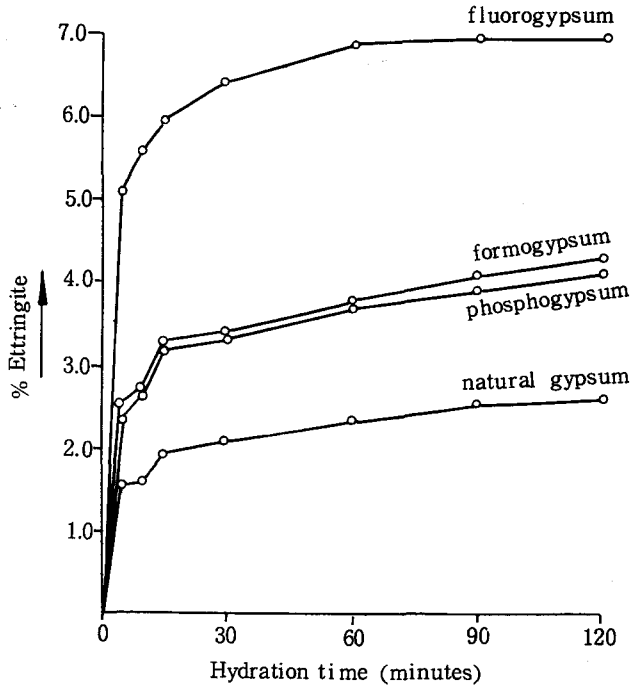
시멘트의 凝結調節劑로 사용하는 副産磷酸石膏내에 존재하는 磷酸分은 포틀랜드시멘트의 水和를 저해하고 凝結作用을 지연시킨다.⁷⁾ Beusted⁸⁾는 여러가지 種類의 副産化學石膏를 사용한 시멘트에 대하여 凝結時間 및 壓縮強度測定과 아울러 水和時間에 따른 ettringite의 生成量을 비교하였다. setting time에 있어서는 natural gypsum < fluorogypsum < formogypsum < phosphogypsum 順으로 늦어지는 경향이었고 ettringite의 生成狀態는 natural gypsum < phosphogypsum < formogypsum < fluorogypsum 順으로 많이 生成됨을 보여주고 있어 副産化學石膏 中の 不純物의 種類에 따라 약간의 차이는 있으나 일반적으로 天然石膏에 비하여 setting time은 늦어지나 ettringite의 生成은 빠른 것을 나타내어 凝結時間과 ettringite의 生成量間에는 직접적인 相關關係가 없다는 것이다. Beusted의 實驗結果를 <표-2>와 <그림-7>에 표시하였다.

따라서 여기서는 시멘트의 凝結時間에 많은 영향을 미치게 되는 C_3A 의 初期水和反應에 대하여 副産磷酸石膏 中の 磷酸分의 존재상태에 따른 영향의 차이를 검토하였다. 즉 磷酸分이 石膏結晶내에 固熔이 된 경우와 石膏의 表面에 부착된 경우에 대하여 다루었다.⁴⁾

P_2O_5 固熔石膏는 石膏 中の SO_4^{2-} 이온대신 HPO_4^{2-} 이온을 5 mol % 만큼 置換시킨 調製石膏로서 이것은 Maki 등이 제안한 方法⁹⁾에 따른 것이었다.

<표-2> Set and strength data

Gypsum type	Water consistency (%)	Initial set (min)	Final set (min)	Compressive strength (N/mm ²)		
				3 days	7 days	28 days
Natural	24.25	155	220	19.9	30.7	45.4
Phospho-	25.75	285	345	18.2	30.9	47.2
Fluoro-	24.5	175	235	16.9	29.0	45.7
Formo-	27.25	225	285	21.1	32.4	48.1

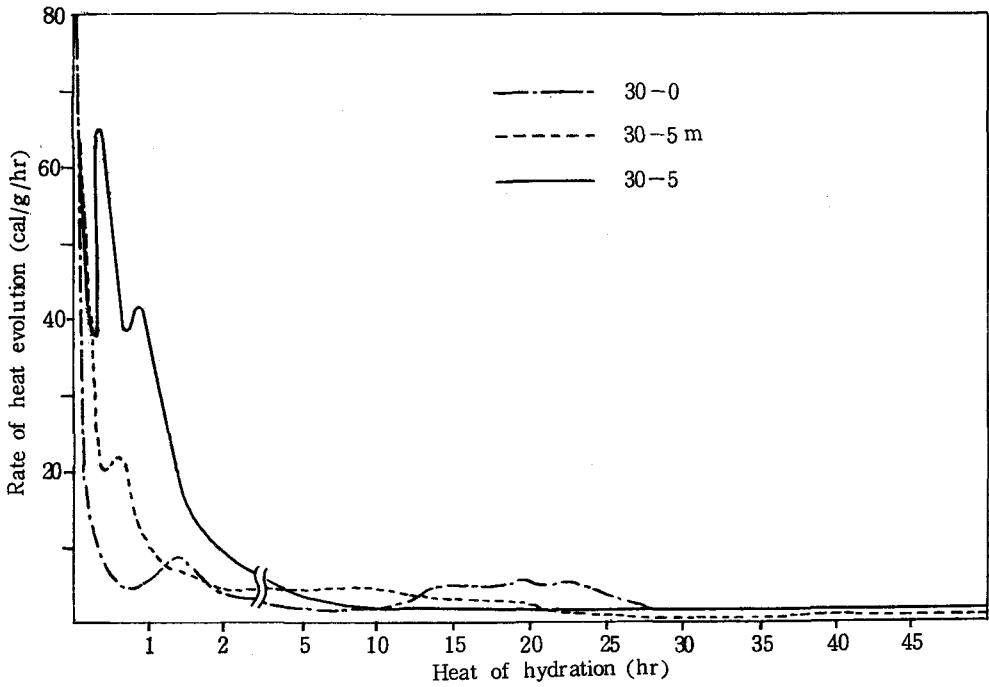


〈그림-7〉 Percentage ettringite versus hydration time (in minutes).

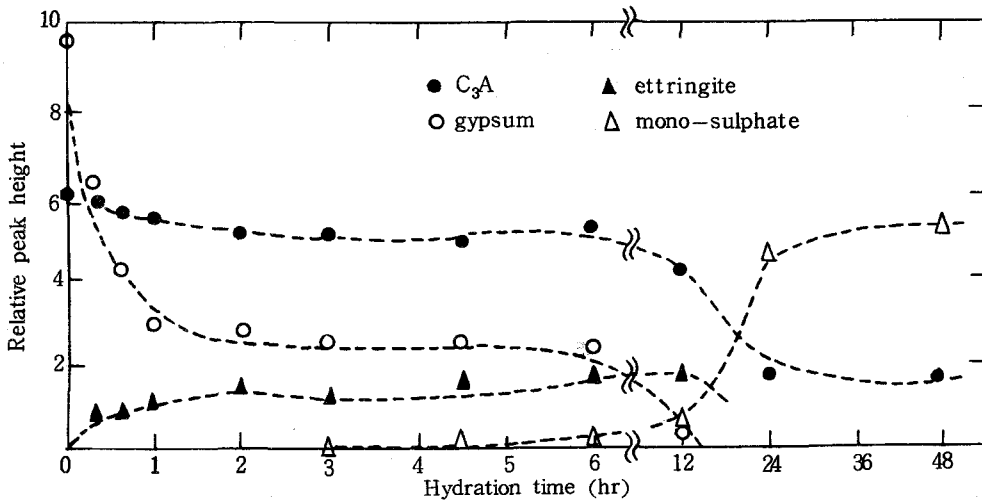
본 研究에 사용한 試料의 調合은 合成한 C₃A 100에 2水石膏(CaSO₄·2H₂O) 30의 重量比로 混合한 것(30-0), C₃A 100에 HPO₄²⁻ 이온을 5 mol % 置換固溶시킨 石膏를 30 混合한 것(30-5)과 C₃A 100에 2水石膏 28.5를 混合한 후 水和用水에 Ca(H₂PO₄)₂·H₂O를 重量比로 1.1만큼 용해시켜 첨가한 것(30-5 m)으로 하였다. 이때 試料의 比表面積이 blaine 값으로 약 3,800 cm²/g이 되도록 하였다.

이들의 水和에 의한 發熱曲線을 〈그림-8〉에 표시하였다. 30-0 試料는 1次 peak가 1時間 20분에 2次 peak는 11~28時間까지 걸쳐 나타났으며 30-5 m 試料는 1次 peak가 35분에서, 2次 peak는 5~12時間까지 완만한 증가 현상을 보였고 30~5 試料에서는 20분에 급격한 1次 peak와 50분에 2次 peak를 나타내는 상당히 빠른 상태의 水和現象을 보여주었다.

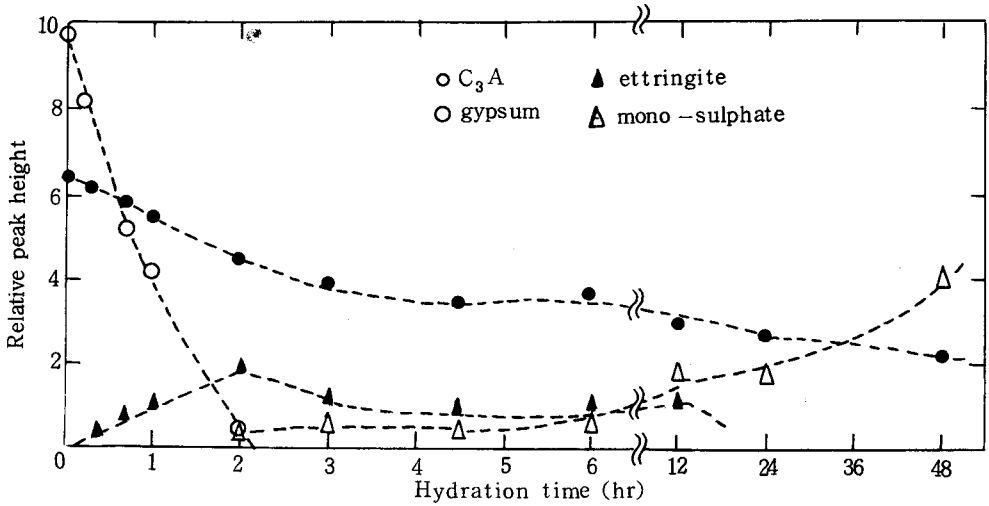
또한 이들 試料에 대하여 所定時間씩 水和反應을 시킨 다음에 水和를 정지시켜 X線-粉末回折에 의하여 生成된 水和物을 分析하였다. 水和試料 중에 존재하는 構成鑛物의 量은 각각의 主 peak (C₃A; d = 2,700 Å, CaSO₄·2H₂O; d = 7.56 Å, ettringite ; d = 9.73 Å, calcium monosulphoaluminate ; d = 8.92 Å)의 相對強度를 비교하여 分析數值로 하였고 이들을 〈그림-9〉, 〈그림-10〉 및 〈그림-11〉에 표시하였으며 〈그



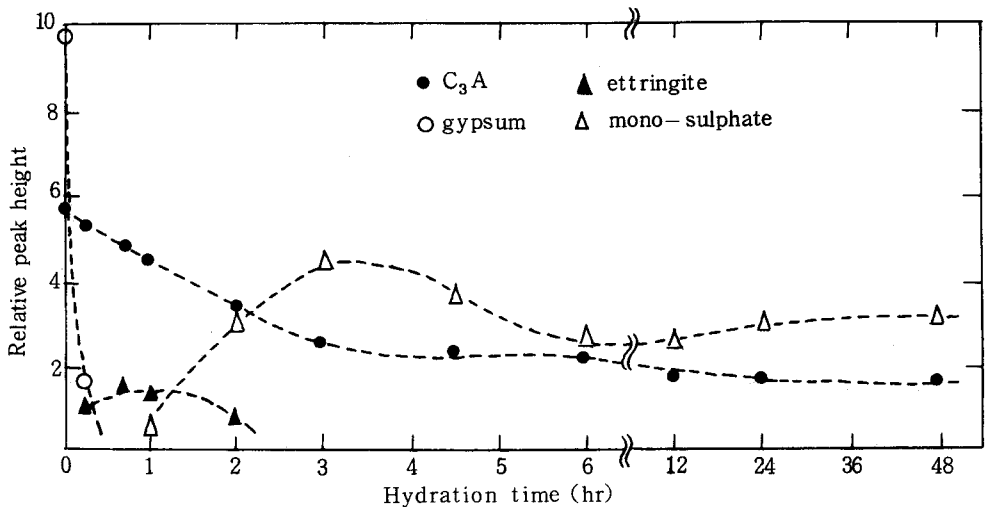
< 그림-8 > Heat of hydration curves for the samples. C_3A with various gypsum (30-0, 30-5). C_3A with gypsum and $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$.



< 그림-9 > Relative peak height of XRD analysis for sample 30-0 (relative intensity at C_3A : $d = 2.700 \text{ \AA}$, gypsum; $d = 7.56 \text{ \AA}$, ettringite; $d = 9.73 \text{ \AA}$, monosulphate; $d = 8.92 \text{ \AA}$).



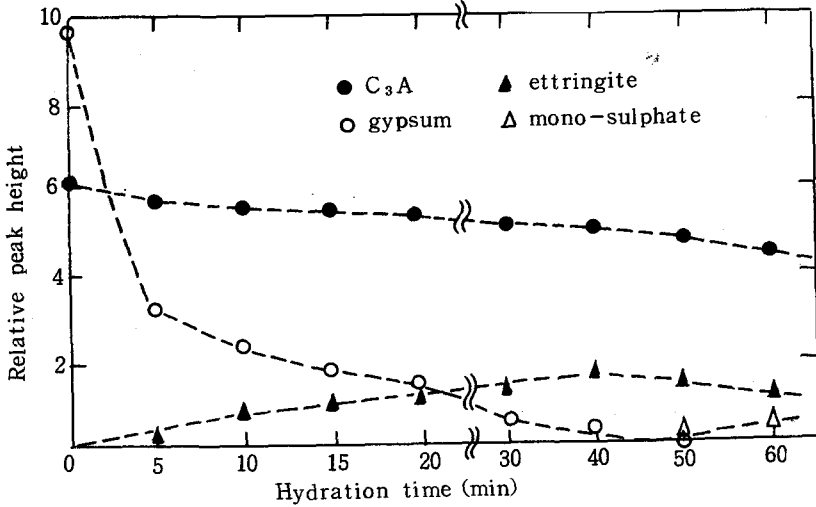
< 그림-10 > Relative peak height of XRD analysis for sample 30-5 m.



< 그림-11 > Relative peak height of XRD analysis for sample 30-5 (0-48 hrs).

림-12 >에는 試料 30-5의 1時間 이내의 水和結果를 표시하였다.

試料 30-0은 水和개시 20分부터 ettringite가 생성되어 12時間까지 계속 증가하다가 12時間 이후 24時間 사이에 소멸되어 버렸으며 monosulphate는 3時間경부터 생성되기 시작하여 12時間 이후 24時間 사이에 급격한 증가 현상을 보였다. 한편 石膏는 12時間 이후 완전히 소멸되어 버렸고 C₃A도 12時間 이후 24時間 사이에 상당한 감소 현상을 나타내었다. 30-5m 試料는 2時間 경과 직후에 石膏가 이미 소멸되어 버렸고 이때 이미 monosulphate가 생성되어 그뒤로 약간씩의 증가 현상을 나



〈그림-12〉 Relative peak height of XRD analysis for sample 30-5 (0-60 min).

내었으나 12時間 후 ettringite가 소멸되면서 24時間 후에는 monosulphate가 상당히 증가되고 있다. 試料 30-5는 水和개시 50分 전후에 石膏가 소멸되었으며 이때부터 monosulphate가 생성됨을 알 수 있으며 ettringite는 2時間 경과 직후에 소멸되었다.

이와같이 ettringite의 生成과 ettringite로부터 calcium-monosulphate로의 轉移는 P₂O₅를 固溶시킨 石膏를 混合한 경우가 가장 빨랐고 2水石膏만을 혼합한 경우가 가장 느렸다. 즉 setting time을 나타내는 現象과는 반대되는 현상이라 볼 수 있다. 따라서 磷酸石膏를 시멘트에 混合할 때 시멘트의 凝結時間이 늦어지는 이유는 石膏 중의 磷酸分이 生成된 ettringite의 形態에 미치는 영향 또는 C₃S의 水和生成분에 미치는 複合적인 영향 때문인 것으로 본다.

4. 結 論

시멘트의 凝結現象은 燒成된 클링커 중에 生成된 鑛物成分의 種類와 含有量에 따라 많은 영향을 받게 되고 특히 C₃A와 C₃S의 初期水和過程에서 나타내는 複合적인 反應機構에 따르는 것이겠지만 여기서는 주로 C₃A의 結晶狀態 및 알칼리에 의한 영향과 시멘트의 凝結調節劑로 사용하는 磷酸副産物 石膏 중에 不純物로 함유되어 있는 P₂O₅의 존재 상태에 따른 영향 등을 다루었다.

시멘트의 凝結時間에 미치는 要因은 상당히 다양하므로 간단히 解決할 수 있는 問題는 아니다. 앞으로 계속하여 精確한 實驗과 끈질긴 노력으로 이의 究明에 힘써 가야 할 것이다.