

石膏에 固溶된 P_2O_5 가 C_3A 의 初期水和에 미치는 影響

韓 基 成 · 金 容 國*

仁荷大學校 工科大学 無機材料工學科

*雙龍中央研究所

(1984年 10月 22日 接受)

Effect of the P_2O_5 Substituted Gypsum on the Early Hydration of C_3A

Ki-Sung Han and Yong-Kook Kim*

Dept. of Ceramic Eng., Inha Univ.

*Ssangyong Central Research Center

(Received 22 Oct., 1984)

ABSTRACT

The effect of 2% of P_2O_5 substituted in gypsum (5 mol % as HPO_3) on the early hydration characteristics of C_3A were investigated and then gypsum only and gypsum mixed with $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (2% as P_2O_5) were studied separately for comparison.

The early hydration reaction of C_3A with each gypsum were examined by measuring the rate of heat liberation of hydration with calorimeter and by analysing the hydration products with X-ray diffractometer and differential thermal analyser.

It was shown that phosphogypsum substituted with P_2O_5 in the crystal lattice accelerated exceedingly the formation of the ettringite and following hydrated products. However, the other gypsum, especially gypsum without any phosphate delayed the formation of various hydration products.

It was consequently suggested that when phosphogypsum are used as the retarder of cement setting, its retarding effect for setting of cement is not ascribed to the retardation of ettringite formation.

1. 緒 論

포틀랜드 시멘트의 凝結調節劑로 오래전부터 天然石膏가 사용되어 왔지만¹⁾ 天然石膏가 산출되지 않거나 산출되더라도 그 純度가 적합치 않을 경우에는 副産石膏의 사용이 점차 확대되어가는 경향이 있다.²⁾

磷酸副産石膏중에 不純物로 포함되는 水溶性 磷酸化合物은 磷酸칼슘鹽으로 石膏 結晶表面에 부착되어 있는 경우와 石膏 結晶内部에 置換固溶되어 있는 경우가 있는데, 石膏 結晶表面에 부착된 水溶性 磷酸칼슘鹽은 물에 의한 세척 등으로 쉽게 제거할 수 있다.³⁾ 그러나 SO_4^{2-} 이온은 HPO_4^{2-} 이온과 이온 半徑이 매우 유사하

기 때문에 石膏結晶중에 HPO_4^{2-} 이온이 쉽게 置換固溶되며 磷酸제조시 母液의 P_2O_5 농도가 높을 때, 또는 黃酸濃度가 낮을 때에는 磷酸副産石膏에 固溶되는 P_2O_5 量이 증가된다.^{4,5)}

精製하지 않은 磷酸石膏를 시멘트에 혼합할 경우에는 天然石膏나 精製石膏를 同一量 시멘트에 혼합했을 때보다 凝結時間이 길어지며 1日強度를 저하시키나 시멘트의 安定性에는 影響을 미치지 않으며, 水溶性 磷酸分을 함유한 磷酸石膏를 혼합한 시멘트의 初期水和反應은 지연되지단 水和時 ettringite, CSH gel, $Ca(OH)_2$ 등의 水利物을 생성한다.⁶⁾

水溶性 磷酸分이 함유된 石膏에 의한 시멘트의 凝結

遲延機構에 관하여 Suzukawa 등의 實驗結果를 인용한 Murakami⁹⁾는 水溶性 磷酸分을 포함한 石膏를 혼합한 시멘트는 물과 반응하면 $C_3A-CaSO_4-P_2O_5$ 系의 化合物로 시멘트 粒子표면에 침전하여 시멘트의 水和를 지연시킨다고 하였으며, Lieber⁷⁾는 磷酸이온이 클린커 鑛物표면에 흡착된 후 鹽을 形成, 水和를 지연시킨다고 하였다.

한편 Murakami는 C_3S 와 C_3A 의 혼합물과 磷酸固溶石膏와의 水和反應研究⁹⁾에서 磷酸固溶石膏는 C_3S 의 水和를 지연시키며, 이에 따라 C_3A 의 保護皮膜을 강화시키는 C_3S 水和物의 生成이 지연되므로 결국 C_3A 의 水和는 촉진된다고 하였다.

Bensted는 天然石膏 및 磷酸石膏 등의 副産石膏를 혼합한 시멘트의 미코연구⁸⁾에서 天然石膏 혼합시 보다 副産石膏 혼합시 C_3A 의 水和生成物인 ettringite의 生成이 촉진되고 있음을 보고하였는데, ettringite 生成촉진이유로서 副産石膏 혼합시에는 天然石膏 혼합시에 비하여 C_3A 結晶표면에 生成된 ettringite가 좀 더 투과성을 가짐에 기인한다고 하였다.

시멘트 凝結遲延劑로서의 磷酸石膏의 역할에 대한 이제까지의 연구결과를 종합하여 보던 클린커 또는 C_3S 와 C_3A 등 클린커 鑛物의 혼합물에 대하여서는 발표된 바 있으나 初期 水和反應이 가장 큰 C_3A 와 磷酸石膏와의 단독 水和反應에 관하여는 아직 보고된 바가 없다.

본 研究에서는 磷酸副産石膏중에 固溶된 磷酸分이 C_3A 의 初期 水和反應에 미치는 영향을 究明하고자 우선 순수한 C_3A 를 合成한 다음, 結晶내에 磷酸分이 固溶된 石膏와의 水和反應에 대하여 實驗하였으며 아울러 비교검토를 위하여 純粹石膏와의 反應과 또한 純粹石膏와 水溶性 磷酸칼슘鹽을 혼합한 것의 水和反應도 함께 다루었으며, 이들의 反應에서 水和熱 測定과 水和試料에 대한 熱分析 및 X線 回折分析을 행하고 그 결과를 비교 검토하였다.

2. 實驗方法

2.1 原料

C_3A 의 合成은 $CaCO_3$ 및 Al_2O_3 를 當量比로 3:1이 되도록 취하여 혼합한 후 900°C에서 脫炭酸하고 이를 加壓成型하여 1400°C에서 2시간씩 3회 반복 소성하였다.

P_2O_5 固溶石膏의 조제는 Na_2SO_4 0.95 mol 과 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 0.05 mol 을 혼합하여 증류수 500 ml 에 용해시켜 수용액을 만든 후 이를 $CaCl_2$ 2 mol % 수

용액과 혼합하여 침전물을 생성시켰다⁹⁾. 沈澱生成物은 여과, 세척 후 結晶面に 부착된 불순물을 제거하기 위하여 石膏飽和水和 함께 교반하면서 끓였다¹⁰⁾. 위의 과정을 거친 P_2O_5 固溶石膏는 45°C에서 12시간 동안 건조시켜 사용하였다. C_3A 및 P_2O_5 固溶石膏의 調製에는 特級 및 1級試藥을 사용하였다.

P_2O_5 固溶 調製石膏의 化學分析結果는 Table 1에 나타내었는데 化學分析 項目 중 H_2O , CaO , SO_3 의 분석은 石膏 化學分析方法(KSL 9003)에 따랐고, P_2O_5 의 化學분석은 Spectrophotometer를 이용하였다.

P_2O_5 固溶 調製石膏에서의 HPO_4^{2-} 이온의 置換固溶狀態는 赤外線 分光分析시 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 및 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 와는 다른 吸收스펙트라가 955 cm^{-1} , 780 cm^{-1} 에서 나타남으로써 確認⁹⁾되었다.

Table 1. Chemical Analysis of the P_2O_5 Substituted Gypsum

Comp.	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅	H ₂ O
Wt. %	32.26	43.95	2.01	20.68

2.2 水和用 試料의 調製

본 研究에 사용한 시료의 調製는 Table 2와 같이 2水石膏 또는 P_2O_5 固溶 調製石膏 30을 C_3A 100에 혼합하였으니 (30-0, 30-5), 30-5m 시료의 경우는 C_3A 100에 2水石膏를 重量比로 28.5로 혼합한 후 水和用水에 $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ 를 重量比로 1.1만큼 용해시켜 첨가하였다. 위 건조시료들은 比表面積이 Blaine 값으로 약 3800 cm^2/g 정도가 되도록 유반을 사용하여 혼합, 미분쇄하였다.

Table 2. Preparation of the Samples

Sample \ Comp.	Comp.		
	C_3A	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$
30-0	100	30	—
30-5	100	30*	—
30-5m	100	28.5	1.1**

Note; *) P_2O_5 substituted gypsum
**) in water

2.3 水和用 試料의 水和

2.2에서 調製한 水和用 試料는 水和用水와 水和用 試料의 比를 0.6으로 하여 室溫(20°C)에서 수화시켰으며, 각각의 시료를 20분, 40분, 1, 2, 4, 5, 6, 9, 12, 24, 48시간이 경과되는 즉시 야세른液으로 반복 처리하여 진공데시케이터(5 mmHg)에서 건조하여 수화를 정지시

켰다.

2.4 水和熱 測定, X線 回折分析 및 熱分析

조제시료 수화시, 발생하는 水和熱은 twin type conduction calorimeter를 사용하여 측정하였다. 이 때 측정조건은 水和用 試料 1g, 水和用 水와 水和用 試料比 0.6, 水和溫度 20°C 이었다. 또 2.3項에서 수화정지 시킨 각 시료의 수화생성물 및 열특성을 파악하기 위하여 각 시료에 대하여 X線回折分析 및 示差熱分析을 행하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 水和熱 測定

30-0, 30-5, 30-5m 시료의 水和熱 測定結果는 Fig. 1과 같다. 30-0시료에 비해 30-5m 시료의 2次 및 3次 열피크가 빨리 나타났으며, 30-5 시료의 경우는 30-5m 시료보다도 더욱 빠른 시간에 나타남을 알 수 있다.

3.2 X線 回折分析

30-0 시료의 X線 回折分析 결과는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 水和개시 20분에 이미 ettringite가 생성되어 12시간 까지 계속 증가하다가 12시간 이후에 소멸되어 버렸으며 calcium monosulfoaluminate(이후 monosulfate라 표기함)는 3시간경부터 소량이 생성되어 12시간 이후 급격한 증가 현상을 보였다.

30-5m 시료의 경우는 Fig. 3에서와 같이 2시간 경과후에 石膏가 이미 소진되어 버렸으며, 이 때에 이미 monosulfate가 생성되어 이후 약간적의 증가현상을 나타내었으나 12시간 이후 ettringite가 소멸되면서 24

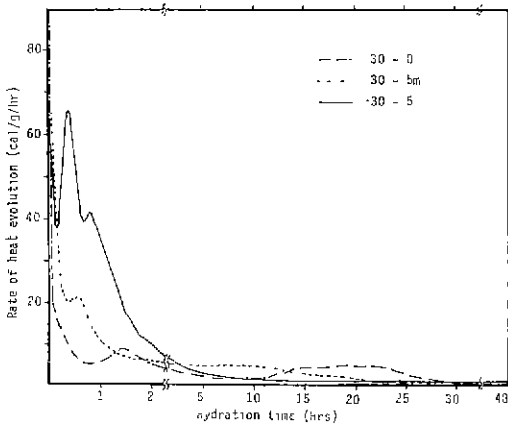


Fig. 1. Heat of hydration curves for the samples. C₃A with various gypsum (30-0, 30-5), C₃A with gypsum and Ca(H₂PO₄)₂·H₂O(30-5m).

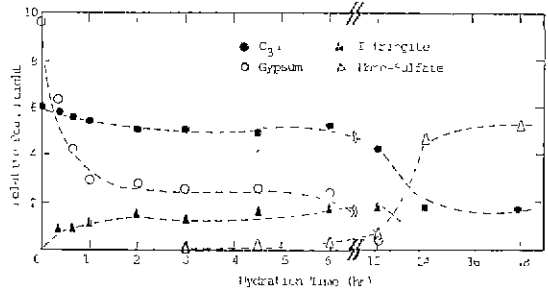


Fig. 2. Relative peak height of XRD analysis for sample 30-0 (relative intensity at C₃A; d=2.700Å, gypsum; d=7.56Å, ettringite; d=9.73Å, monosulfate; d=8.92Å).

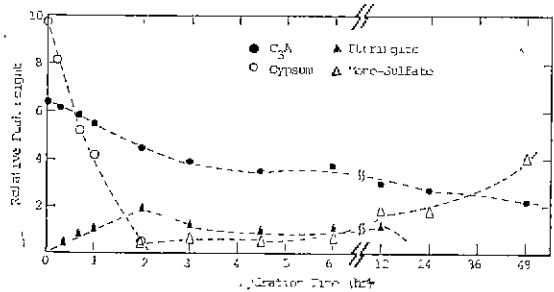


Fig. 3. Relative peak height of XRD analysis for sample 30-5m.

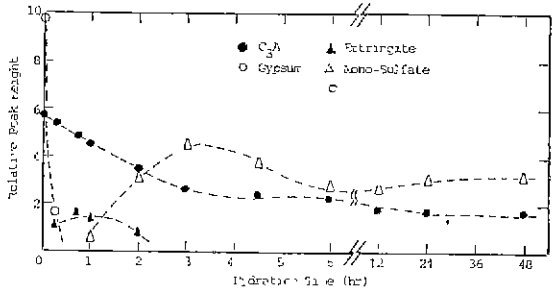


Fig. 4. Relative peak height of XRD analysis for sample 30-5.

시간 경과후에는 monosulfate의 상당한 증가를 보였다.

30-5시료의 X線 回折分析 결과는 Fig. 4에 나타냈는데, 이미 水和개시 1시간 경과시 monosulfate가 생성되었음을 알 수 있었으며, 2시간 경과 직후에 ettringite

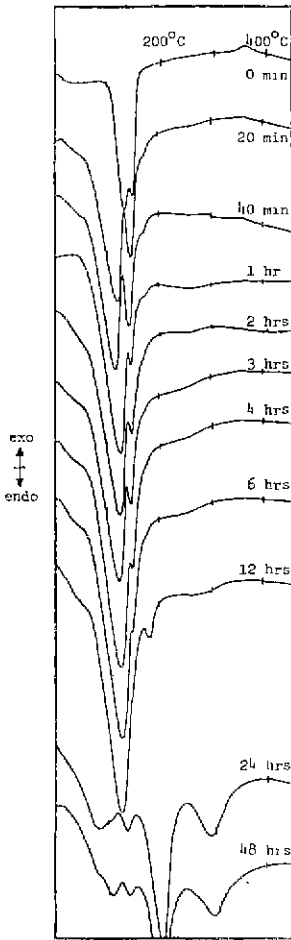


Fig. 5. DTA curves of sample 30-0 according to the hydration time.

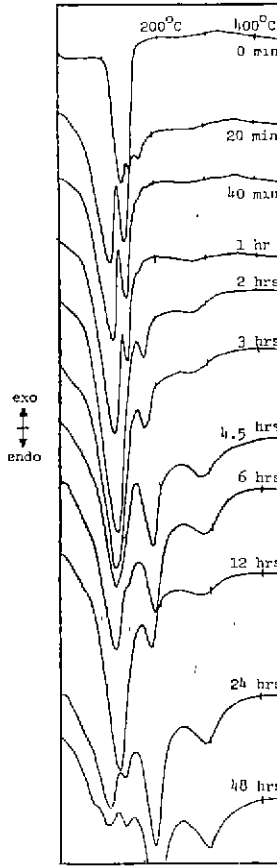


Fig. 6. DTA curves of sample 30-5m according to the hydration time.

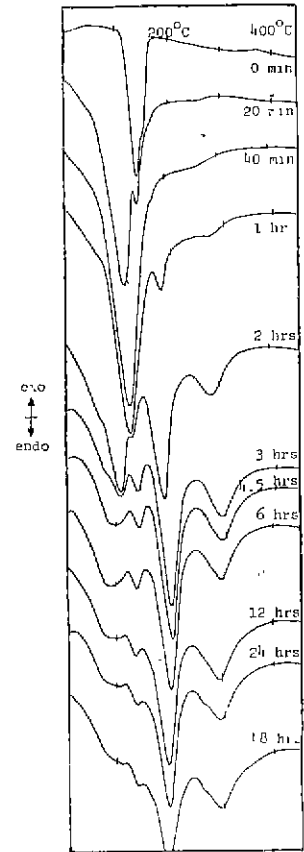


Fig. 7. DTA curves of sample 30-5 according to the hydration time.

는 소멸되었고 石膏는 1시간 이전에 소진되었음을 알 수 있다.

3.3 示差熱分析

30-0시료의 示差熱分析결과를 Fig. 5에 나타내었는데 水和게서 20분후 부터 나타난 115~120°C에서의 吸熱피이크는 水和가 진행됨에 따라 점차 커지면서 12시간 경과시에 최대로 되었으며 24시간 경과후에는 136°C에서의 약한 피이크로 변하였는데 이를 Ramachandran의 결과와 비교해 보면 C_3AH_6 과 C_4AH_{13} 및 ettringite에 의한 피이크임을 알 수 있다.

30-5m 시료(Fig. 6)의 경우는 2시간 경과시에 이미 180°C에서의 monosulfate 피이크가 나타나 점차 커지고 있으며 C_3AH_6 의 吸熱 피이크가 水和 2시간 경과시 290°C에서 나타나고 있다. C_2AH_6 , C_4AH_{13} 및 ett-

ringite에 의한 吸熱 피이크는 12시간 이후에는 감소되었다.

30-5시료(Fig. 7)의 경우에도 示差熱分析 피이크는 동일한 양상을 보이거나 monosulfate에 의한 吸熱피이크가 水和게서 1시간 부터, C_3AH_6 에 의한 吸熱피이크도 역시 水和게서 1시간 부터 나타남을 알 수 있다.

3.4 綜合的 考察

본 研究에서 사용한 調査試料에 대한 水和熱測定 및 수화경지시료의 X線 回折分析, 示差熱分析 결과를 종합하면, 水和發熱曲線에서 2번째 發熱 피이크는 주로 ettringite의 생성에 기인되며, 3번째 피이크는 ettringite가 monosulfate로 轉移함에 따르는 發熱 피이크임을 알 수 있고, 또한 主 水和生成物은 C_3A -石膏- H_2O 系 反應중 石膏/ C_3A 비가 1미만일 경우와 같이

ettringite, calcium monosulfoaluminate, 그리고 tricalcium aluminate hexahydrate 임을 확인할 수 있었다.

Ettringite와 calcium monosulfoaluminate 및 tricalcium aluminate hexahydrate 생성측면에서 水和反應速度를 관찰한 본 研究의 실험결과에 의하면 2水石膏만을 혼합한 경우보다 2水磷酸칼슘 水化合物을 2水石膏와 함께 혼합한 경우에 C_3A 의 水和反應이 빠르며, 위의 두 경우 보다는 P_2O_5 가 固溶된 石膏를 혼합한 경우의 C_3A 水和反應이 더 빠르다. 이러한 본 研究의 실험결과를 C_3S 水和지연에 의한 간접효과로 인하여 C_3A 의 水和가 촉진된다고 한 Murakami의 견해⁹⁾와는 일치하지 않음을 알 수 있다.

Lieber는 종류수에 용해시킨 水溶性 磷酸鹽의 종류에 따른 시멘트 및 클린커 微物の 水和發熱과 凝結時間을 측정할 실험⁷⁾에서 凝破어온은 클린커 微物表面에 吸着된 후에 不溶性 鹽을 형성하여 水和를 지연시킨다고 하였으며, Suzukawa 등의 실험결과를 인용한 Murakami³⁾도 P_2O_5 가 포함된 石膏를 혼합한 시멘트는 물과 반응하면 $C_3A-CaSO_4-P_2O_5$ 계의 화합물층을 침전하여 시멘트의 水和를 지연시킨다고 하였다.

상기 Lieber, Murakami 등의 견해는 시멘트 페이스트 또는 모르티의 응결은 C_3A 水和에 의한 ettringite 생성에 주로 기인한다는 假說에서 시작된 것으로 여겨지고 있다. 그러나 Locher 등^{13,14)}의 報告에 따르면 C_3A 와 石膏가 존재할 때 初期 反應生成物은 微小結晶形態를 갖는 ettringite로서 시멘트 粒子表面에 얇은 皮膜을 형성하기는 하나 시멘트 粒子의 初期 流動性を 저해하지는 않으며, 水和시간이 경과되어 ettringite가 長針狀으로 再結晶되었을 때 시멘트는 凝結現象을 나타낸다고 하며, C_3A 의 水和 또는 ettringite의 생성과 응결현상을 분리하여 생각하고 있다.

그리고 각종 副産石膏와 天然石膏를 혼합한 포틀랜드 시멘트의 初期 水和舉動을 比較研究⁸⁾한 Bensted도 응결현상의 主要因은 시멘트 페이스트중에서도 물의 移動性を 제한시키는 CSH gel의 생성이며 ettringite의 생성이 시멘트 凝結에 주로 기여하는 것이 아니라고 보고하고 있다.

4. 結 論

이상의 結果에서 얻은 結論은 다음과 같다.

1) 合成 C_3A 에 순수한 2水石膏만을 혼합한 경우, 2水石膏 및 水溶性 磷酸 칼슘鹽을 3.7% (P_2O_5 2%) 혼합한 경우와 P_2O_5 2%를 結晶내에 置換固溶시킨 石膏를 혼합한 경우에 있어서의 C_3A 와 石膏와의 水和反

應을 비교 검토한 결과, C_3A 와 石膏와의 水和生成物은 모두 ettringite, calcium monosulfoaluminate 등으로서 ettringite의 생성과 ettringite로부터 calcium monosulfoaluminate로의 轉移는 다같이 P_2O_5 固溶石膏를 혼합한 경우가 가장 빨랐으며 2水石膏만을 혼합한 경우가 가장 느렸다.

2) 따라서 水溶性 磷酸鹽이 石膏結晶 내외에 함유된 磷酸石膏를 시멘트에 혼합할 때 시멘트의 응결시간이 늦어지는 이유는 ettringite의 생성이 늦어짐에 따른 것이 아님을 알 수 있다.

引用文獻

- 1) W. Lerch, "The Influence of Gypsum on the Hydration and Properties of Cement Pastes", PCA Bulletin, No. 12, 41pp. (1946).
- 2) 村上恵一, "新しい資源・セッコウとその利用", ソフトサイエンス社, 東京(1976).
- 3) K. Murakami, "Influence of Impurities of Phosphogypsum on Hydration of Portland Cement and Its Clinker Minerals", 5th, Int. Symp. Chem. Cem., Part IV, Tokyo 485~503 (1968).
- 4) S.E. Dahlgren, "Phosphate Substitution in Calcium Sulphate in Phosphoric Acid Manufacture", Brit. Chem. Eng., 10 (11), 776-77 (1965).
- 5) T. Yamada and T. Kawase and S. Nagai, "Gypsum Byproduced on Phosphoric Acid Process (VI) Distribution of P_2O_5 in Gypsum Crystal", Gypsum & Lime, No. 53, 164~68 (1961).
- 6) 한기경, 최상훈, "부산석고가 시멘트 물성에 미치는 영향", 한국요업학회(1981).
- 7) W. Lieber, "The Influence of Phosphates on the Hydration of Portland Cement", 6th Int. Symp. Chem. Cem., Moscow (1974).
- 8) J. Bensted, "Early Hydration Behavior of Portland Cement Containing Chemical By-Product Gypsum", World Cem. Technol., (12), 404-410 (1979).
- 9) T. Maki and Y. Suzukawa, "Infrared study on the By-Product Gypsum from the Phosphoric Acid Process", J. Ceram. Assoc. Japan, 71 (3), 80~85 (1963).
- 10) K. Murakami, "Procedures for the Chemical Analysis of Impurities of Phosphogypsum", Gypsum & Lime, No. 91, 249~55 (1967).

- 11) V. S. Ramachandran, "Applications of Differential Thermal Analysis in Cement Chemistry", Chem. Publishing Co., New York (1969).
- 12) J. F. Young, "Hydration of Portland Cement", Cement Chemists Seminar, PCA, 21 (1980).
- 13) F. W. Locher and W. Richartz and S. Sprung, "Setting of Cement - Part 1 - : Reaction and Development of Structure", Zement-Kalk-Gips, Nr. (10), 435-52 (1976).
- 14) J. Skalny and I. Jawed and H. F. W. Taylor, "Studies of Hydration - Recent Development - ", World Cem. Technol., (9) 183~95 (1978).