

C₃S의 다형과 수화반응에 미치는 ZnO와 MgO의 영향

崔相紘* · 申容旭

〈漢陽大學校教授〉

1. 서 론

포틀랜드 시멘트 클링커는 alite, belite, aluminat 및 ferrite 상 등으로 구성되어 있으며, 그 중에서도 alite는 가장 많이 함유되어 있는 성분으로 시멘트의 물성에 중요한 구실을 하고 있다. alite는 C₃S를 주성분으로 한 고용체인데, C₃S에는 rhombohedral, monoclinic, 및 triclinic의 온도에 따른 변태가 있다.

최근 시멘트 광물, 특히 alite belite의 성질에 미치는 미량 첨가성분의 영향에 대하여 많은 연구가 행하여 지고 있다.¹⁾

여기에서는 C₃S에 비교적 많은 량이 고용되며 (1550℃에서의 C₃S에의 고용한계는 Al₂O₃ 1.0% Fe₂O₃ 1.1% Cr₂O₃ 1.4% MgO 2.0% ZnO 5.0%)²⁾, 시멘트의 성질을 저해하는 것으로 알려져 있는 ZnO와 MgO가 C₃S의 다형과 수화반응에 미치는 영향을 검토하였다.

2. C₃S의 다형

C₃S에는 triclinic의 T_I, T_{II}, T_{III}, monoclinic의 M_I, M_{II}, M_{III}, rhombohedral R의 7개의 변태가 알려져 있다.

이들 다형들은 이종 미량 성분의 첨가로 상온에서도 안정화된다.

실제 시멘트 공장에서 생산되고 있는 클링커 중의 alite는 대개 M_I, M_{III}(M₃, M_{IIIb})인데, 일반적으로 고온형이 초기 수화반응이 빠른 것으로 알려져 있다.

〈표-1〉 Modification of C₃S observed by X-ray diffraction, optical microscopy and differential thermal analysis.

T (°C)	X-ray ³⁾	microscopy ⁴⁾	DTA(cal g ⁻¹) ⁵⁾
1070	R	R	—
1060	M _{IIIb}	M ₃	—
990	M _{IIa}	M ₂ , M ₁	0.05
980	M _{Ia}		0.5
920	T _{III}	T ₃ , T ₂	1.0
620	T _{II}		0.6
20	T _I	T ₁	—

〈표-2〉 Stabilization of different polymorphic forms of C₃S by foreign ions⁶⁾

T _I	T _{II}	M _I	M _{II}	R
Cr ₂ O ₃ (up to 1.4%)	Fe ₂ O ₃ (1.1%)	MgO (2%)	ZnO (4.5%)	ZnO (5%)
Fe ₂ O ₃ (0.9%)	Ge ₂ O ₃ (1.9%)	ZnO (2.2%)		
Ge ₂ O ₃ (0.9%)	Al ₂ O ₃ (1.0%)			
Al ₂ O ₃ (0.45%)	MgO (1.4%)			
MgO (0.55%)	ZnO (1.8%)			
ZnO (0.8%)				

3. ZnO, MgO의 고용과 다형

C₃S에 ZnO, MgO를 첨가 고용하여 R상, M상, 및 T상의 C₃S 고용체를 합성하였다. 즉, 시약을 사용하여 CaCO₃와 SiO₂로 C₃S의 조성으로 조합하고 이 기본조성을 100으로 하고 여기에 ZnO와 MgO를 첨가하여 충분히 혼합한 다음, 전기로에서 1000℃에서 하소한 다음, 1500℃에서 1시간 소성하여 공기급냉하는 조작을 3회 반복하여 합성하였다.

<그림-1>은 ZnO, MgO 첨가에 따른 C₃S 고용체의 X선 회절도이다.

무첨가 C₃S에서는 T상이 형성되었고, ZnO 첨가시는 첨가량 증가에 따라 T상에서 R상으로, MgO 첨가시는 T상에서 M상이 형성됨을 보이고 있다. 또 냉각조건(서냉)에 따라서는 Na 3'와 Na 6'에서 보는 바와 같이 저온상이 형성되었다.

4. 수화반응

(1) 수화반응열

<그림-2>는 C₃S 고용체의 수화열 곡선이다. 무첨가 C₃S는 수화직후의 1차 peak에 이어

약 6시간 후에 2차 발열이 시작되어 13시간에 절정을 보이고 있다.

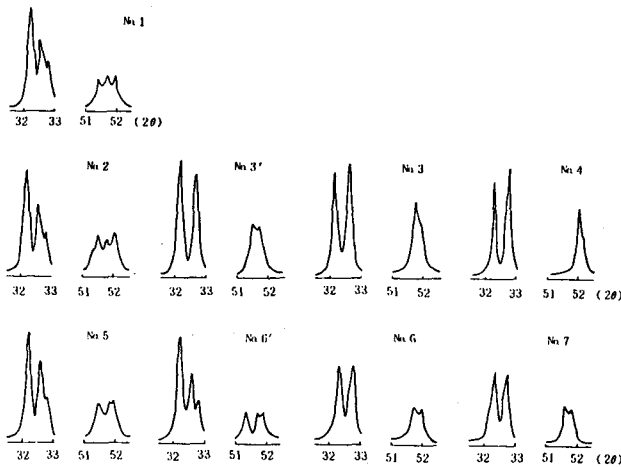
ZnO 첨가시는 1% 첨가에서는 무첨가의 경우와 비슷한 경향을 보이고 있으나, 첨가량이 증가함에 따라 수화는 지연되며 어떤량을 초과하면 수화 48시간까지 2차 발열을 보이지 않고 있다. 이는 free-ZnO의 영향으로 보이는데, 순수 C₃S에 ZnO를 혼합하여 수화하였을 경우 ZnO 0.21%에서 수화 28시간 후에 ZnO 0.78%에서 수화 76시간 후에 2차 peak를 나타냈다는 보고도 있다.^{1~3)}

MgO 첨가시는 1~3% 첨가시는 무첨가시와 비슷하나 첨가량이 많아진 경우 2차 발열이 약간 빨리 나타나고 있다.

일반적으로 고온형일수록 초기수화가 빠르고 하나 첨가성분과 그 고용량 및 고용하지 않고 있는 free 상태로 남아있는 양에 따라 수화양상은 달라지고 있다.

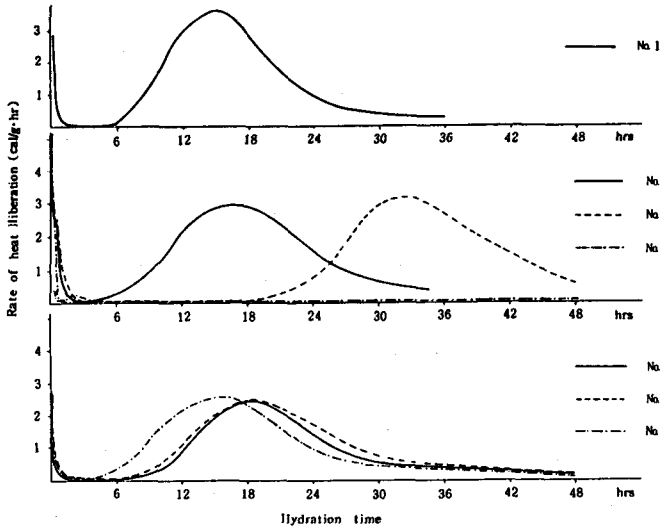
5. 수화생성물

합성한 C₃S 고용체를 W/C = 0.5로 20℃에서 수화시키고 소정의 재령에서 아세톤을 사용하여 수화를 정지시킨 후 D-dry한 시료를 X-선분석, SEM 관찰, EDAX 등으로 수화생성



sample No.	C ₃ S	ZnO	MgO
1	100		
2	100	1	
3	100	4	
4	100	6.3	
5	100		1
6	100		3
7	100		5

<그림-1> X-ray diffraction patterns of C₃S solidsolution (Scanning speed 0.5°/min.)



〈그림-2〉 Heat liberation curves of C₃S solid solution (W/C = 0.5, 20°±1°C)

물을 검토하였다.

수화가 진행됨에 따라, 첨가물의 영향으로 정도의 차이는 있으나, 미수화 C₃S는 줄어들면서 Ca(OH)₂의 결정을 생성하고, 저결정성 CSH도 보이고 있다.

〈표-3〉은 X 선회절분석으로 Ca(OH)₂의 생성상태를 보인 것으로 ZnO 첨가의 경우 첨가량이 많아짐에 따라 수화의 지연을 보이며 시료 No.4의 경우에는 수화 28일에도 Ca(OH)₂의 생성을 보이지 않고 있다. MgO 첨가의 경우 Ca(OH)₂의 생성이 약간 빠르다. 이와 같은 현상은 수화열곡선과도 같은 현상임을 알 수 있다.

〈그림-3〉의 원편은 수화생성물의 주사현미경 사진이다. 첨가물에 따라 정도의 차이는 있

으나 3일 수화에서 CSH가 C₃S 표면에서 생기면서 C₃S 표면을 덮고 있으나 아직 전체적인 조적은 치밀하지 못하다. 28일 수화에서는 lamella 모양의 Ca(OH)₂의 성장과 CSH의 발달과 함께 치밀해 지고 있음을 보이고 있다. 오른쪽은 28일 수화물의 침상 CSH의 EDAX 분석으로 Ca/Si의 몰비가 약 1.5를 보이고 있다.

〈그림-4〉는 수화진행에 따른 Ca/Si 몰비의 변화를 보인 것으로 수화초기는 약 2였으나 수화진행에 따라 1.5로 가까워지고 있음을 보이고 있는데 이는 CSH의 조성이 C₃S₂H_x로 되고 있는 것으로 보여진다.

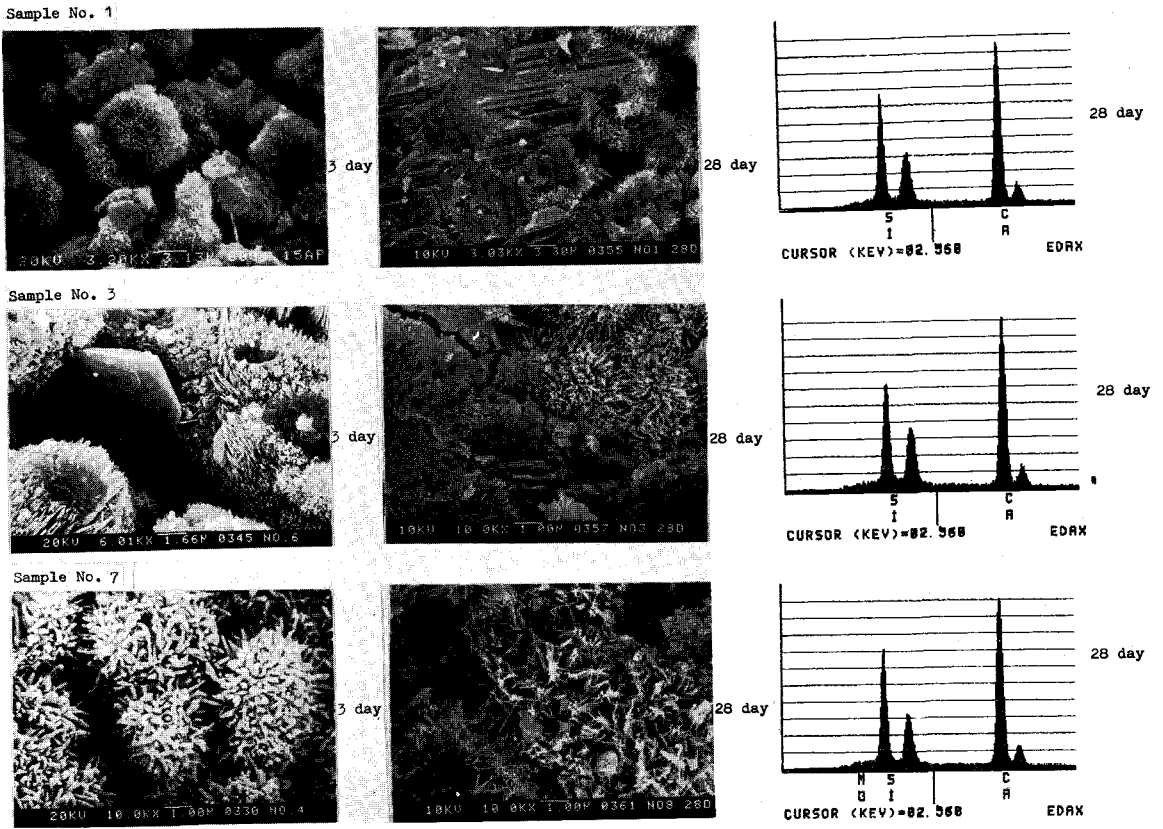
6. 결 론

C₃S 조성에 ZnO, MgO를 첨가하여 C₃S 고용체를 합성할 때 여러가지 상의 C₃S 고용체를 얻을 수 있었다. ZnO를 첨가할 경우 첨가량에 따라 triclinic, monoclinic 및 rhombohedral 상이 상온에서 안정화되었으며, MgO를 첨가할 경우에는 triclinic 및 monoclinic 상이 안정화되었다.

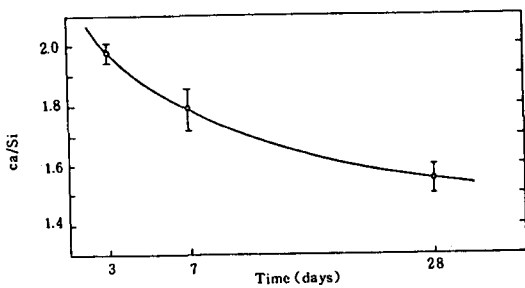
수화반응은 ZnO를 첨가할 경우 첨가량이 증가함에 따라 초기수화가 지연되고 있는데 이는 free-ZnO의 영향으로 보인다. MgO의 과량첨가는 초기수화가 약간 빨라지는 경향을 보이거나 경화체의 안전성 문제를 생각할 때 좀더 검토를

〈표-3〉 Intensities of Ca(OH)₂ in hydrates (by X-ray diffraction)

time sample No.	6 hr	1 day	3 day	7 day	28day
1	—	0	00	00	000
2	t	0	00	00	00
3	—	0	00	00	00
4	t	—	—	—	—
5	—	00	00	00	00
6	—	0	00	00	00
7	t	0	00	00	00



〈그림-3〉 Micrographs and EDAX of hydrated sample



〈그림-4〉 Ratio of Ca/Si for CSH

요한다. 일반적으로 고온형일수록 초기수화가 빠르다고 하나 첨가성분 및 그 고용량과 고용하지 않고 남아 있는 양에 따라 수화양상은 달라지고 있다.

수화생성물의 CSH에서 Ca/Si의 비는 수화가 진행됨에 따라 처음 약 2에서 1.5에 가까워지고 있다.

〈참고문헌〉

- 1) 예를 들면
 (ㄱ) 신 용욱, 최 상훈, "미량성분 첨가에 의한 C₃S의 다형과 수화반응" 요업학회 춘계 연구 발표회 (1985).
 (ㄴ) 田中, 内田, 黒木, "alite의 性質에 미치는 酸化亞鉛의 영향" 日本 시멘트技術大會 發表(1984).
 R.T.H. Aldous, Cem. Concr. Res., 13, 89(1983).
- 2) M. Regourd, A. Guinier, 6th ICC, Moscow (1974).
- 3) M. Regourd, Engineering Foundation Conference, Rindge, (1979) J. Skalny (ed.) p. 41.
- 4) I. Maki, S. Chromy, Cem. Concr. Res., 8, 407(1978).
- 5) A. Guinier, M. Regourd, 5th ISCC, Tokyo, Vol. 1 p. 1 (1969).
- 6) S. M. Ghosh, Advance in Cement Technology, P. 291, Pergamon Press (1983).