

## 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 수화반응에 미치는 글루콘산 나트륨의 영향(II) 초기 수화 거동

김 창은 · 이승헌  
연세대학교 공과대학 요업공학과  
( 1986년 6월 30일 접수 )

### Effect of Sodium Gluconate on the Hydration of Tricalcium Aluminate(II) Early Hydration Behavior

Chang-Eun Kim and Seung-Heung Lee  
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University  
(Received June 30, 1986 )

#### ABSTRACT

The hydration of C<sub>3</sub>A and C<sub>3</sub>A-CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O was investigated with varying concentration (0.1 - 1.0%) of sodium gluconate solution.

Sodium gluconate accelerates cation dissolution from C<sub>3</sub>A for the first several minutes but depresses the rate of heat evolution in the course of C<sub>3</sub>A hydration. The hydration of C<sub>3</sub>A in the presence of sodium gluconate was modified such that the formation of the intermediate hydrate, C<sub>4</sub>AH<sub>x</sub> crystal was much reduced and most of the product became amorphous. The retardation of C<sub>3</sub>A-CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O hydration in the presence of sodium gluconate was controlled by the competitive adsorption between gluconate anion and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> onto C<sub>3</sub>A surfaces.

#### I. 서 론

3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (이하 C<sub>3</sub>A)의 수화에 대하여 계통적으로 분류한 것은 1960년의 제 4회 시멘트 화학 국제 심포지움(Washington)에서의 Jones의 보고<sup>1)</sup>가 있다. 그후 1968년 제 5회 심포지움(Tokyo)에서 Schwiete, Ludwig 등에 의해 상세히 보고되었다. 지금까지 연구된<sup>2,3)</sup> C<sub>3</sub>A의 수화특징은 입자표면에 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·13H<sub>2</sub>O (이하 C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>)와 2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O (이하 C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>)가 급격히 생성되며, 이러한 수화물은 hexagonal 형태이고 cubic 형태인 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (이하 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>)에 비해 불안정한 상태이므로 결국에는 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>로 전환한다. 이러한 수화과정은 급격히 진행되어 20

분정도면 거의 반정도가 수화된다. 그러나 그다음의 수화 과정은 미반응 C<sub>3</sub>A를 둘러싼 hexagonal 형태의 수화물을 통한 물의 확산이 반응물속단계이므로 수화 반응은 완만히 진행된다. 그러나 hexagonal 수화물이 cubic 수화물로 전환되면, 미수화 C<sub>3</sub>A 표면을 둘러싼 불안정한 수화물이 파괴되어 수화반응은 다시 가속된다. Stein<sup>4)</sup>은 C<sub>3</sub>A가 수화할때 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>를 첨가하면 수화가 촉진된다고 보고하였다. 이것은 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>가 hexagonal 수화물에서 cubic 수화물로 전환할때에 헥스로 작용하기 때문이라고 설명하였다.

석고가 존재할때의 응결 지연기구에 대해서는 Skalny와 Young<sup>5)</sup> 등은 colloid상 ettringite 생성에 의한 것으로 보고하였고, Corstanje<sup>6)</sup> 등은 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온

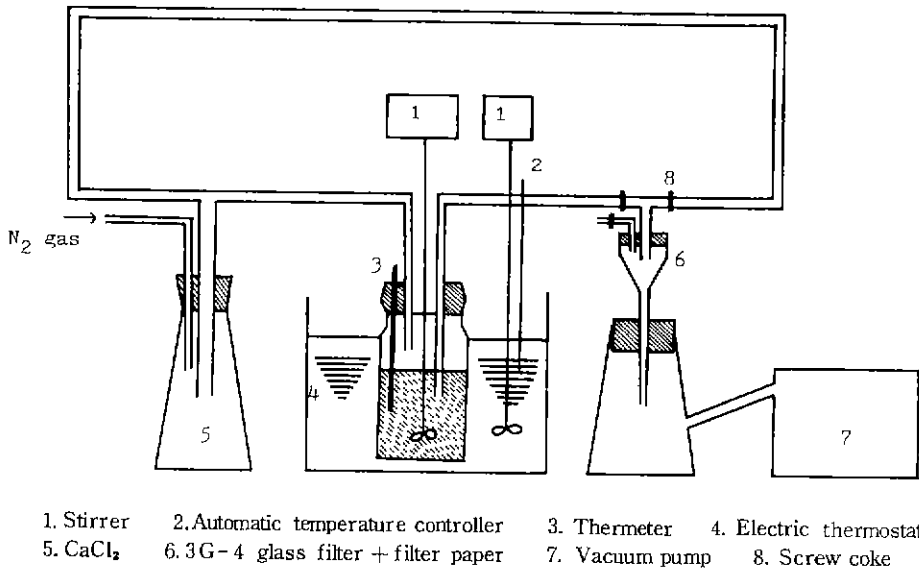


Fig. 1. Experimental apparatus.

이 아니라 표면에 무정형의  $Al(OH)_3$  겔이 침강하는 것으로 설명하였다.

또한 유기혼화제 첨가시  $C_3A$ 의 수화에 대한 연구는 Young<sup>9)</sup> 등을 중심으로 연구가 수행되었다. Young은 혼화제 첨가시  $C_3A$ 의 수화 지연 효과는 hexagonal 수화물에서 cubic 수화물로의 전이를 방해하는 것으로 설명하였고, Dosch<sup>10)</sup>는  $C_4AH_13$ 에 여러가지 유기화합물을 intercalation시켜  $C_4AH_13$ 과 유기화합물이 interlamellar compound를 형성하여  $C_3AH_6$ 에의 전이를 방해한다고 설명하였다. 그러나 명확한 수화지연 기구에 대해서 아직껏 불명확한 점이 많다.

본 실험에서는 전보<sup>11)</sup>에 이어 유기혼화제로서 옥시칼본산염계통인 sodium gluconate(이하 SG라 약함)를 첨가하여  $C_3A$  및  $C_3A$ 에 석고 첨가에 따른 초기 수화반응에 대한 영향을 고찰하였다.

## II. 실험

### (1) 출발물질

$C_3A$ 는 전보<sup>11)</sup>와 동일한 방법으로 합성한후 분쇄하였으며,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (일본 Hayashi Chemical Co.)는 일급시약을 사용하였고 sodium gluconate는 일본 Junsei Chemical Co.의 일급시약을 사용하였다.

### (2) 실험방법

$C_3A$ 가 SG 존재하에서 수화할때 수용액중에  $C_3A$ 로부터 용출되는 이온의 양을 알아보기 위해서 용액분석

실험을 하였다. 실험은 SG용액 100 ml에 2 g의  $C_3A$ 를 분산시켰을 때의 수용액 중에 존재하는 칼슘이온과 알루미늄이온의 양을 조사하기 위해 Fig.1과 같은 장치를 사용하였다. 분산용액은 항온조에서 25°C로 유지하고 탄산화를 방지하기 위해 질소가스를 흘려주면서 계속 교반하였다. 현탁액은 10분간 교반후 3G-4 glass filter에서 No.5C 여과지를 사용하여 감압여과한후 여액에 대해서 pH를 측정후 원자흡광 분석으로 칼슘이온과 알루미늄이온의 양을 정량하였으며 각각을  $CaO$ 와  $Al_2O_3$ 의 양으로 환산하였다.

전보<sup>11)</sup>의 흡착량 실험과 동일한 조건으로 수화반응 특성을 규명하기 위해서 Multi Purpose Calorimeter (Tokyo Rico MPC-113)로 수화발열속도를 측정하였다.

SG 농도에 따른 초기 수화생성물의 차이점을 알아보기 위하여 흡착량 실험과 동일한 조건으로 수화 직후부터 시간에 따른 X선회전분석을 하였고,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 를 첨가하였을 때에도 같은 방법으로 분석하였으며  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 의 양은  $C_3A$ 에 대하여 50 wt %로 하였다. 또 10분후의 시료에 대하여 열분석을 하였다.

## III. 결과 및 고찰

Fig.2는 SG가 첨가되므로써 나타나는 초기 30분까지의 수화발열속도의 변화를 나타낸 것이다. SG를

첨가한 것은 첨가하지 않은 것과 비교해서 총발열량이 감소하고 있다. 이것은 전보<sup>11)</sup>에서 언급했듯이 gluconate 음이온이 C<sub>3</sub>A 입자에 흡착하면서 수화반응이 일어 날수있는 자리를 감소시켜 수화반응 효과가 나타나는 것으로 볼수 있다. 또한 SG농도 1.0% 일때가 0.3%일때보다도 총발열량이 크다.

Skalny와 Tadros<sup>12)</sup> 등에 의하면 C<sub>3</sub>A는 물속에서 Ca<sup>+2</sup>와 Al<sup>+3</sup> 이온을 용출시키면서 수화하는데 Ca<sup>+2</sup>/Al<sup>+3</sup> 몰비가 일정하지 않고 고체 표면으로부터 물속으로 향할수록 커지는 incongruent dissolution을 한다고 보고하였다.

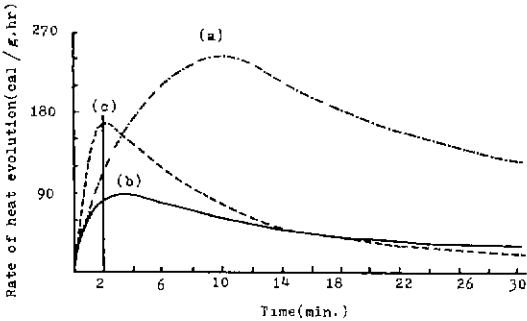


Fig. 2. Influence of SG solution on C<sub>3</sub>A hydration (a) 0% SG, (b) 0.3% SG, and (c) 1.0% SG solution.

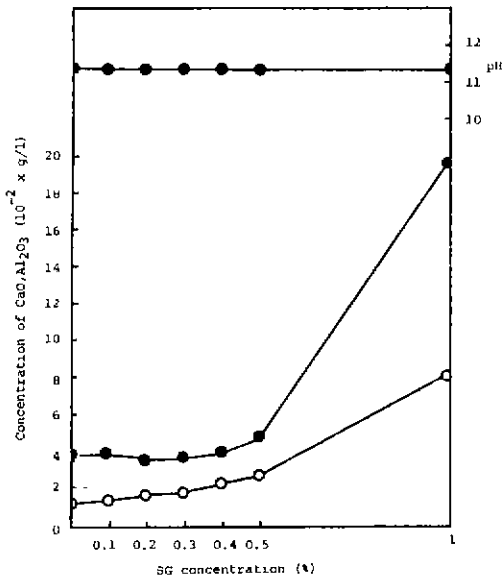


Fig. 3. The concentration of CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in aqueous phase C<sub>3</sub>A-SG-H<sub>2</sub>O system at 25°C.

SG농도 1.0%의 경우 정점이 앞당겨 지는 이유는 액상에서 gluconate 음이온이 Ca<sup>+2</sup>와 Al<sup>+3</sup>이온의 소비를 촉진하기 때문이라 볼수 있다. 이러한 것을 알아 보기위해 용액분석 실험을 하였다.

Fig. 3은 수화 10분후의 액상조성을 나타낸 것으로 SG농도가 0.4%까지는 이온 농도의 변화가 거의 없지만 그 이상의 농도에서는 증가한다. 즉 SG 농도가 1.0% 일때가 0.3%일때 보다도 용해열이 크기때문에 수화발열속도 곡선의 정점이 앞당겨지는 것으로 볼수 있다. 또한 수화 개시 15분까지 SG 1.0%가 0.3%보다 총발열량이 큰 이유는 SG 1.0% 첨가시 X선 회절분석 결과(Fig. 6)에 나타난 초기 수화물 C<sub>4</sub>AH<sub>x</sub> 때문이라 생각된다. 이것은 C<sub>3</sub>A 표면에서 분해 용해가 촉진되는 과정에서 생긴 수화물이라 볼수 있다. 그리고 pH가 일정한 것으로부터 C<sub>3</sub>A로부터 용출된 양이온이 액상에서 gluconate 음이온과 화합물<sup>13)</sup>을 만든 것으로 생각된다.

Fig. 4는 C<sub>3</sub>A에 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O를 첨가하였을 때의 수화발열속도 곡선이다. 우선 SG가 첨가되지 않은 경우의 발열속도 및 총 발열량이 Fig. 2와 비교해서 현저히 줄어든 것을 볼수 있다. 이것은 C<sub>3</sub>A 입자 표면이 양의 하전을 띠고 있을때 SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> 이온이 흡착하면서 용출 자리를 감소시키고 불투성의 ettringite 피막을 형성하기 때문이라고 생각된다. 그러므로 SG가 첨가되면 gluconate 음이온이 ettringite의 생성반응을 방해한다고 생각할수 있고, 이러한 것은 X선회절분석 결과(Fig. 8,9,10)와 열분석 결과(Fig. 11)와 잘 일치한다. 즉 SG농도 0.3%의 경우는 무첨가와 비교해서 gluconate 음이온이 석고에 흡착하여 C<sub>3</sub>A와 석고와의 반응을 억제하므로서 ettringite 생성을 저지한다. 그러므로 C<sub>3</sub>A가 H<sub>2</sub>O와의 반응이 용이하므로 SG 0.3%일때가 SG 0% 일때 보다 수화발열속도가 크다. 그러나 SG 1.0%는 gluconate 음이온이

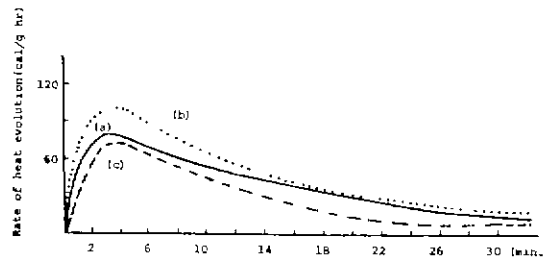


Fig. 4. Influence of SG solution on C<sub>3</sub>A + gypsum hydration (a) 0% SG, (b) 0.3% SG, (c) 1.0% SG solution.

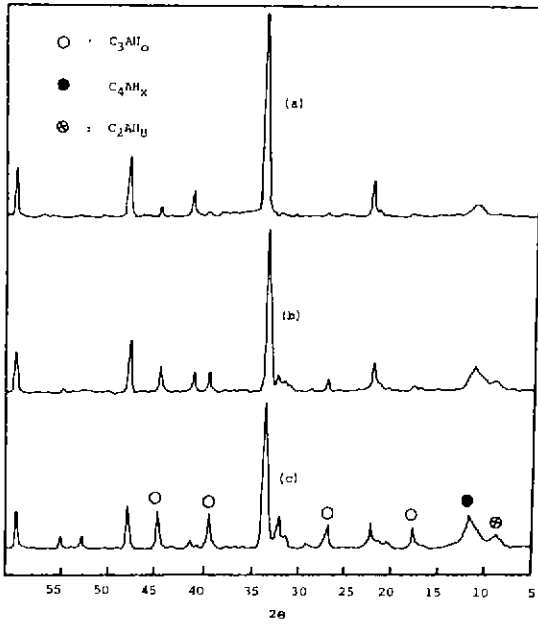


Fig. 5. XRD patterns of  $C_3A$  paste mixed with water. Scan initiated (a) 2 min., (b) 10 min., and (c) 18 min. after hydration.

$C_3A$  및 석고에 흡착하여  $C_3A$ 와 석고,  $C_3A$ 와  $H_2O$ 와의 반응을 억제하므로서 무침가 일때 보다도 수화발열속도가 적다.

$C_3A$ -SG- $H_2O$  계의 시간에 따른 수화도를 준정량적으로 알아 보기 위해서 우선  $C_3A$ - $H_2O$ 계의 시간에 따른 X선 회절분석 (Fig. 5)에서  $C_3A$ 의 주회절선의 하나인  $33.2^\circ (2\theta)$ 의 강도를  $I_1$  이라하고 수화하기 전의 같은 회절선의 강도를  $I_0$  로 할때  $I_0 - I_1 / I_0$  의 값을 반응한  $C_3A$ 의 양으로 보고 수화도를 구하여 보았다. Fig. 5 (b) 에 대해서 그 값을 계산하면 약 30% 이상의  $C_3A$ 가 반응했음을 알수 있다. 한편  $11^\circ (2\theta)$  부근에서 새로 생긴 중간 수화물  $C_4AH_x$ 의 양이  $C_3A$ 의 반응량을 설명하기에 비교적 적으므로 결정성을 갖추지 못한 무정형 수화물의 존재를 생각할 수 있다.

SG농도가 수화발열속도곡선에 변화를 초래하는 이유를 찾기위해서 시간별로 X선회절분석을 하였다. Fig. 6은 SG농도 1.0%의 경우로 특징적인 것은  $d = 9.3 \text{ \AA}$ 에서 나타나는 회절선이다. 이것은 Fig. 5와 비교해서 저각도로 이동해 있는데 이것은 hexagonal 결정,  $C_4AH_x$ 의 basal spacing이 커진것으로 생각할수 있다.  $x = 19$ 일때  $d = 10.7 \text{ \AA}$ ,  $x = 13$ 일때  $d = 8.2$

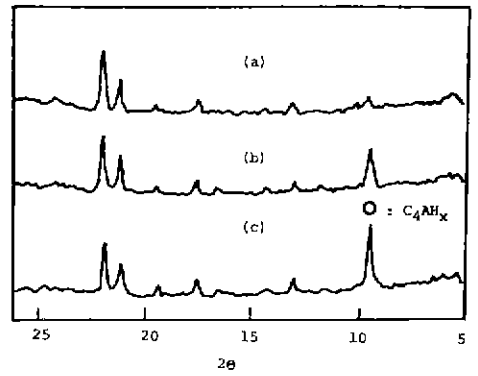


Fig. 6. XRD patterns of  $C_3A$  paste mixed 1.0% SG solution Scan initiated (a) 2 min., (b) 10 min., and (c) 18 min. after hydration.

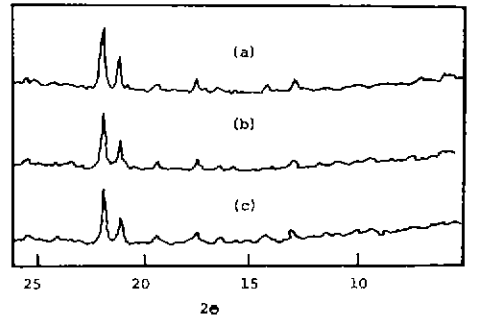


Fig. 7. XRD patterns of  $C_3A$  paste mixed with 0.3% SG solution. Scan initiated (a) 2 min., (b) 10 min., and (c) 18 min. after hydration.

$\text{\AA}$ 임을 고려해 볼때  $x$ 값이 13~19사이의 hexagonal 수화물로 생각된다. 이것은 gluconate 음이온이 층간으로 intercalation 반응한 것으로 보기는 힘들다. 그 이유는 gluconate 음이온의 가장 짧은쪽 길이가  $4.2 \text{ \AA}$  이상이기 때문이다. SG농도가 0.3%의 경우에는 위에서 나타났던 피크가 보이지 않는다.

이것으로 부터 수화발열속도 측정에서 나타난 발열량의 증가는 SG 1.0% 첨가시 분해 용해가 촉진되면서 생긴  $C_4AH_x$ 와 관련이 있음을 알수 있다.

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 가 첨가되었을 때의 시간별 X선회절 분석결과는 Fig. 8과 같은데, SG 0.3%, 1.0%의 경우 (Fig. 9, Fig. 10)와 비교하면 수화발열속도 측정에서 논의 했던 ettringite의 형성 정도를 비교할수 있다. (Fig. 7)

Fig. 11에서 보면  $110^\circ C$  부근의 ettringite,  $150^\circ C$ 부

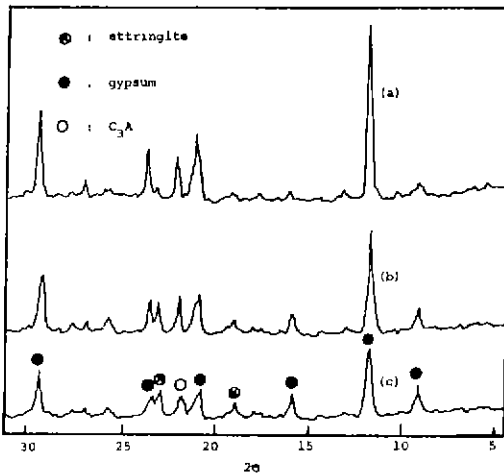


Fig. 8. XRD patterns of C<sub>3</sub>A + gypsum paste mixed with water. Scan initiated (a) 2 min., (b) 10 min., and (c) 18 min. after hydration.

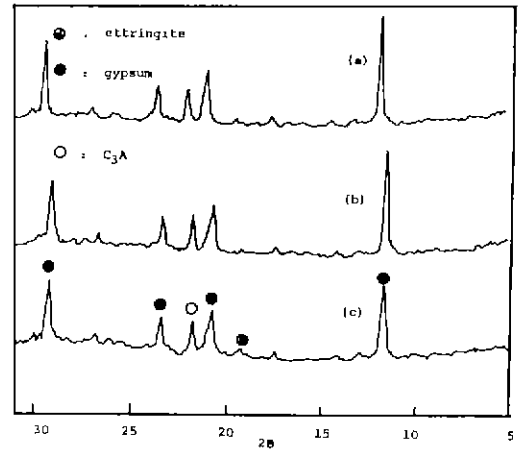


Fig. 10. XRD patterns of C<sub>3</sub>A + gypsum paste mixed with 1.0% SG solution. Scan initiated (a) 2 min., (b) 10 min., (c) 18 min. after hydration.

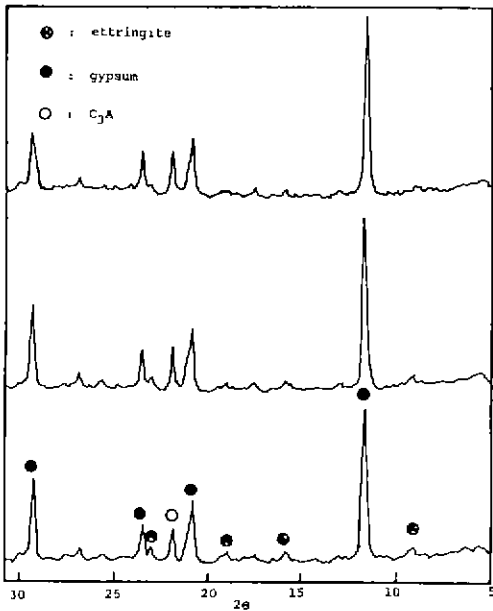


Fig. 9. XRD patterns of C<sub>3</sub>A + gypsum paste mixed with 0.3% SG solution. Scan initiated (a) 2 min., (b) 10 min., and (c) 18 min. after hydration.

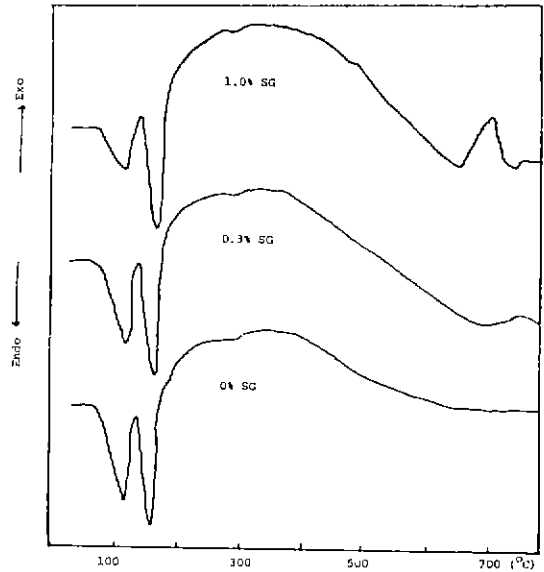


Fig. 11. DTA curves of C<sub>3</sub>A + gypsum hydrates filtered and dried after adsorption of SG

근의 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 280°C 부근의 mono sulfate (C<sub>3</sub>A·CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O)로부터 탈수 피크가 있고 680°C 부근의 피크는 SG의 산화 피크이다. 동시에 얻어진 TG 결과로 부터 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온과 gluconate 음이온의 경쟁

흡착과정에서 형성된 ettringite 양을 계산한 결과 0%때 12%, 0.3%에서 11%, 1.0%에서 7%이었다.

#### IV. 결 론

C<sub>3</sub>A 및 C<sub>3</sub>A-CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O의 초기 수화에 미치는

SG의 영향을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SG는 C<sub>3</sub>A와 반응성이 커서 1.0%의 고농도에서는 짧은 시간 동안에 양이온의 용출을 촉진시키지만 전체적으로는 C<sub>3</sub>A의 수화를 지연시킨다.

2. SG가 첨가되면 C<sub>3</sub>A는 수화하는 과정에서 hexagonal 결정형의 중간 수화물인 C<sub>4</sub>AH<sub>x</sub>로 되는 양이 무침가의 경우와 비교해서 줄어들고 부정형으로 된다.

3. CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O가 공존할때 SG 효과는 gluconate 음이온과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 경쟁 흡착 결과로 수화 지연 효과가 나타나며 0.3% SG에서는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 효과가 크고 1.0%의 SG에서는 gluconate 음이온의 효과가 크다.

REFERENCES

1. F.E. Jones, "The System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C", Proc. 4th Intern. Symp. Chemistry of Cements, Washington, 1960, Vol. I, 204-29.
2. H.E. Schwiete and U. Ludig, "Hydration of Tricalcium Aluminate", Proc. 5th Intern. Symp. Chemistry of Cements, Tokyo, 1968, Vol. II, 37-67.
3. R.F. Feldman and V.S. Ramachandran, "Character of Hydration of 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 59(5) 268-73 (1966).
4. S.N. Ghosh, Advances in Cement Technology, 311-34. Pergamon Press (1981).
5. E. Breval, "Gas Phase and Liquid Phase Hydration of C<sub>3</sub>A", *Cem. Concr. Res.*, 7(3) 297-304 (1977).

6. H.N. Stein, "Mechanism of Hydration of 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Appl. Chem.*, 13(5) 228-32 (1963).
7. J. Skalny and J.F. Young, "Mechanisms of Portland Cement Hydration", Proc. 7th Intern. Congr. Chemistry of Cements, Paris, Vol. I, 3-15 (1980).
8. W.A. Corstanje, H.N. Stein and J.M. Stevels, "Hydration Reactions in Pastes C<sub>3</sub>S-C<sub>3</sub>A-CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O at 25°C", *Cem. Concr. Res.*, 3(6) 791-806 (1973).
9. J.F. Young, "Effect of Organic Compounds on the Interconversions of Calcium Aluminate Hydrates: Hydration of Tricalcium Aluminate", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 53(2) 65-69 (1970).
10. W. Dosch, "Interlamellar Reactions of Tetracalcium Aluminate Hydrates with Water and Organic Compounds", Proc. 15th Nat. Cont. on Clay and Clay Mine., 273-92 (1966).
11. C E Kim, S.H. Lee and J.H. Choy, "Effect of Sodium Gluconate on the Hydration of 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (I)", *J. Kor. Ceram. Soc.* 23 (2) 38-42 (1986).
12. J. Skalny and M.E. Tadros, "Retardation of Tricalcium Aluminate Hydration by Sulfates", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 60(3) 174-75 (1977).
13. 笠井順一, 鈴木尚光, "燒セッコウの水和におよぼす ケトカルボン酸類の作用", 日本化学會誌 No. 9, 1690-1696 (1973).