

Tricalcium Silicate의 초기수화반응(II)

오희갑* · 최상흠
한양대학교 무기재료공학과
*쌍용중앙연구소
(1987년 2월 5일 접수)

Early Hydration of Tricalcium Silicate(II)

Hea-Kab Oh* and Sang-Heul Choi
Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang Univ.
* Ssangyong Reserch Center
(Received February 5, 1987)

요 약

C_3S 의 초기수화과정동안 생성되는 반응물에서의 CaO 와 SiO_2 의 거동을 X선회절분석 열분석등으로 검토하였으며 polymerization에 관하여 검토하고자 C_3S 를 일정비로 수화정지시켜 TMS 법으로 처리 후 gaschromatography에 의해 분석하였다. C_3S 의 탄산화는 일정수준(본 실험에서는 50% 탄산화)까지는 빨랐으나 그 후는 아주 느리며, dimer의 생성은 수화초기부터 활발하게 진행됨을 알 수 있었다. trimer는 dimer에 비해 생성시간이 늦고 증가속도 역시 현저히 낮았다. CO_2 분위기에서 수화할 경우는 공기중에서 보다 dimer와 trimer 모두 생성이 저조했다.

ABSTRACT

The behavior of CaO and SiO_2 in the reaction product which produced in the early hydration of C_3S was studied by XRD and thermal analyzer.

Polymerization of hydrated silicates was also studied by TMS method. TMS derivatives were separated by gaschromatography. CaO/SiO_2 molar ratios of the produced CSH gel under the air atmosphere were higher than that in the CO_2 .

Dimerization rate of hydrated silicates was very fast in the early hydration stage. Trimer began to appear later than dimer and its increasing rate was very low. The amount of dimer and trimer formed under the CO_2 atmosphere was less than that in the air.

1. 서 언

Lentz에 의하여 trimethylsilylate 방법(TMS법)이 규산염의 구조해석수단으로 제안되어 시멘트 수화과정

에 시도된 이후 여러 연구자에 의하여 검토 보완되어 최근들어 많이 활용되고있다.^{1~6)} 이들은 주로 장기양생(수십일~수십년)된 페이스트에서 규산염의 존재상태에 대하여 연구하였으며 수화과정에서 양생온도의 영향 및 첨가물의 영향에 대하여 많은 실험을 하였다.

본 연구에서는 C_3S 의 초기수화과정 즉 유도기 부근에서 수화물의 polymerization 과정을 TMS 법에 의해 검토하였으며 CO_2 분위기에서 반응이 촉진된 페이스트에 대하여도 검토하였다.

2. 시험방법

2.1 C_3S 합성

C_3S 는 특급시약(Junsei 사제)인 $CaCO_3$ 와 SiO_2 를 사용하여 CaO/SiO_2 몰비가 3이 되도록 혼합한 후 $1000^\circ C$ 에서 1시간 동안 탈탄산 한 다음 $\phi 3\text{ cm} \times H1\text{ cm}$ 크기로 가압(218 kg/cm^2) 성형하여 $1600^\circ C$ 에서 6시간동안 가열하고 미분쇄 후 다시 이 과정을 3회 반복하여 공기중에서 급냉하여 합성하였다²⁾ 합성한 C_3S 는 N_2 분위기에서 Blaine $4500\text{ cm}^2/\text{g}$ 로 분쇄하여 진공 배시케이터에 보관하였다.

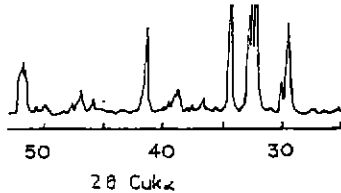


Fig. 1. XRD pattern of synthesized C_3S .

2.2 C_3S 의 수화

C_3S 의 수화는 w/s (water / solid) 비를 0.5로 하여 페이스트를 만들어 $20^\circ C$ 습기함에서 소정시간 (1시간, 3시간, 6시간, 1일, 3일, 7일) 양생시킨 후 수화를 정지시킨 (A) 계열과, w/s 비를 10으로 하여 CO_2 분위기로 조절된 globe box³⁾에서 1시간 수화시킨 다음 $20^\circ C$ 습기함에서 소정시간(A 계열과 동일) 양생시킨 후 수화를 정지시킨 (B) 계열의 두가지 방법으로 하였다. 얻어진 수화물은 X선 회절분석, 열분석으로 반응진행도를 검토하고 TMS 법으로 수화생성물을 분석하였다.

2.3 TMS 방법에 의한 분석

N,N-dimethyl formamide (C_3H_7NO) (DMF) 20 ml , hexamethyl disiloxane ($C_6H_{18}OSi_2$) (HMD) 10 ml , chloro-trimethyl silane (C_3H_9ClSi) (TMCS) 10 ml 를 실온에서 혼합 15분 교반한 후 여기에 수화정지된 분말시료 0.4 g 을 가하고 1시간 교반한 다음 반응 혼합물을 150 ml 의 증류수가 들어있는 분액깔데기에 옮겨 충분히 흔들어 준 다음 10분간 방치한 후 상층액을 취하여 무수 $CaCl_2$ 가 들어있는 배시케이터내에서 건조시킨 다음 amberlyst-15 2 g 을 가하고 1주야 방

치한 후 이온교환수지를 분리시키고 $100^\circ C$ 에서 완전 농축시켜 gaschromatography (G.C)로 분석 하였다. GC 분석조건은 다음과 같다.

capillary column : $\phi 0.32\text{ mm} \times 30\text{ m}$

liquid phase OV1으로 내벽 coating ($0.3\ \mu$ 두께)

carrier : N_2 gas

주입온도 : $300^\circ C$

column 온도 : $70^\circ C \sim 300^\circ C$ 까지 $10^\circ C/\text{min}$ 승온

3. 시험결과 및 고찰

3.1 수화시료의 분석

각 수화일정별 시료에 대한 X선 회절분석에서 미반응 C_3S 의 피크면적비 ($2\theta = 51.2 \sim 52.2$ 에서의)로 계산된 C_3S 의 반응율을 Table 1에 나타내었다. 수화조건 (A)의 경우는 3시간에서 약간 반응을 보이면서 7일에 63% 수준까지 진행되었다. (B)의 경우는 1시간 수화에서 이미 94%나 반응이 진행되었다. 열분석결과 (Fig. 2,3)에 의하면 조건 (A)의 경우 $100^\circ C$ 부근에서 보이는 gel water에 의한 흡열피크는 수화 6시간까지는 나타나지 않았으며 (B)의 경우는 1시간에서 3.6%로 나타났다. 열중량분석에서 $100^\circ C$ 부근의 중량감소로부터 구한 수화율은 Table 2와 같다.

Table 1. Reaction Degree of C_3S . (unit : %)

Hydration Time	A	B
1 hr	—	94.0
3 hrs	3.2	97.5
6 hrs	10.4	97.5
1 d	32.3	98.0
3 ds	55.0	98.0
7 ds	62.7	98.0

Table 2. Weight Loss of Reaction Product by Thermal Analysis. (unit : %)

Hydration Time	A		B	
	Gel Water (CSH)	$Ca(OH)_2$	Gel Water (CSH)	$CaCO_3$
1 hr	—	—	3.6	25.0
3 hrs	—	—	5.7	25.0
6 hrs	—	0.4	5.9	25.2
1 d	5.6	3.2	6.4	25.2
3 ds	6.0	4.0	5.2	24.3
7 ds	9.6	4.8	6.4	25.2

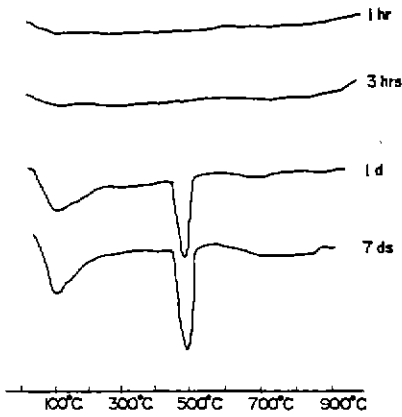


Fig. 2. DTA curves of hydrated C₃S in air atmosphere.

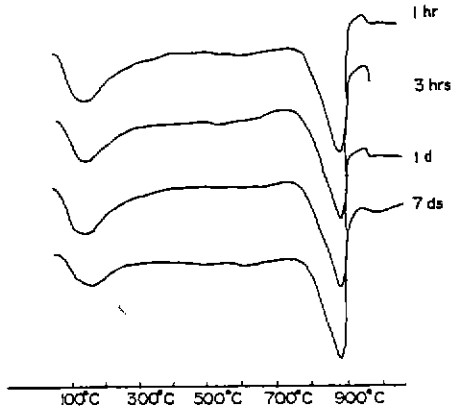
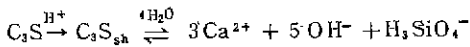


Fig. 3. DTA curves of hydrated C₃S in CO₂ atmosphere.

또한 Table 1,2에서 (A)조건의 경우 XRD에 의한 C₃S 수화는 3시간에 3.2%, 6시간에 10.4% 진행된 것으로 나타났으나 DTA 분석결과에 의하면 6시간까지는 100°C 부위에서 gel water가 전혀 검출되지 않았다. 수화초기(유도기)에서는 C₃S가 물과 접촉함과 동시에 다음식에서와 같이 protonated C₃S를 형성하기 때문이라고 해석하고 있다.²⁾



protonated C₃S는 CSH gel 생성이전과정이기 때문에 DTA에 의한 gel water는 검출할 수 없다. 이러한 protonated C₃S상태에 있는 C₃S는 CO₂ 분위기에서는 쉽게 공격받아 반응이 촉진됨을 Table 1,2와 Fig. 2,3의 결과로서 알 수 있다. 즉, Fig. 2,3에서 보면

(A) 조건에서는 3 시간까지는 100°C 부위에서 gel water와 500°C 부위에서 Ca(OH)₂ 탈수에 의한 흡열 피크가 나타나지 않았으나 (B) 조건에서는 수화 1시간에 벌써 gel water와 850°C 부위의 CaCO₃ 피크가 크게 나타나는 것으로 보아 CO₂ 존재시 C₃S 수화는 급속도로 촉진됨을 알 수 있다.

이러한 protonated C₃S의 반응과 대비하기 위하여 C₃S 및 Ca(OH)₂ 분말을 CO₂ 분위기에서 1시간, 3시간, 6시간, 1일, 3일, 7일간 노출시켜 calcite 생성상태를 DTA 분석에 의한 850°C 부위 흡열피크로써 분석한 결과 수분이 없는 분말상태에서는 7일 경과에도 calcite 생성을 거의 확인할 수 없었다. 이러한 사실로서 C₃S는 물과 접하는 순간 protonated C₃S가 되고 이러한 상태는 CO₂의 존재로서 반응이 급속도로 촉진됨을 알 수 있다.

또한 Table 1의 XRD에 의한 수화를 측정결과와 Table 2의 열분석결과로부터 반응생성물에서의 CaO와 SiO₂의 거동을 검토한 결과를 Table 3, Table 4에 나타내었다.

Table 3. Behavior of CaO and SiO₂ in Reaction Product in Air Atmosphere.

(unit : % (CaO base))

Hydration Time	Unreacted C ₃ S		Ca(OH) ₂		CSH			
	CaO	SiO ₂	CaO	H ₂ O	CaO	SiO ₂	H ₂ O	C/Smole ratio
6 hrs	65.8	23.5	1.2	0.4	6.4	2.7	-	2.5
1 d	45.5	16.3	10.0	3.2	11.7	7.7	5.6	1.6
3 ds	29.8	10.7	12.4	4.0	24.1	13.0	6.0	2.0
7 ds	23.5	8.4	14.9	4.8	24.7	14.1	9.6	1.9

Table 4. Behavior of CaO and SiO₂ in Reaction Product in CO₂ Atmosphere.

(unit : % (CaO base))

Hydration Time	Unreacted C ₃ S		CaCO ₃		CSH			
	CaO	SiO ₂	CaO	CO ₂	CaO	SiO ₂	H ₂ O	C/Smole ratio
1 hr	3.2	1.1	31.9	25.0	17.5	17.7	3.6	1.1
3 hr	1.3	0.5	31.9	25.0	17.9	17.7	5.7	1.1
6 hrs	1.3	0.5	32.1	25.2	17.4	17.6	5.9	1.1
1 ds	1.0	0.4	32.1	25.2	17.3	17.6	6.4	1.1
3 ds	1.0	0.4	31.6	24.8	19.0	18.0	5.2	1.1
7 ds	1.0	0.4	32.1	25.2	17.6	17.6	6.4	1.1

Table 3, 4에서 보던 A의 경우는 수화가 진행되면서 c/s 물비가 1.6~2.5수준을 유지하며 이는 물비(w/s), 온도, 양생시간에 따라 큰 차이가 있으나 일반적으로 CSH(II) 경우 1.3~2.3 수준이라고 이미 보고된⁹⁾ 범위내에 있다. 그러나 B의 경우는 c/s 물비가 1.1로 낮은 수준이며 이는 CaO의 탄산화반응에 기인하는 것으로 보인다.

CO₂의 탄산화반응 진행과정을 관찰하기 위하여 C₃S를 w/s를 10으로 하여 CO₂분위기에서 20분, 30분, 40분, 60분, 2시간, 3시간 반응을 시킨후 수화정지한 시료를 열분석한 결과 Table 5와 같이 탄산화반응은 초기에는 급격히 진행되나 1시간(CaO 50% 탄산화) 이후에는 아주 느린 상태였다. 이와같은 현상은 초기수화과정에서는 Ca(OH)₂와 신속하게 반응하나 C₃S가 반응이 완료(1시간에 95%이상 반응)된 후에는 CSH중의 CaO와 반응하기 때문에 속도가 느려진 것으로 생각된다.

3.2 G.C 측정결과

TMS 유도체에 대한 G.C 측정결과중 대표적인 경

Table 5. Weight Loss of Reaction Product in CO₂ Atmosphere by Thermal Analysis.

Hydration Time (min)	20	30	40	60	120	180
Gel water(%)	5.0	5.0	4.8	4.0	4.8	4.8
CaCO ₃ (%)	21.7	32.2	47.8	51.3	55.1	54.0

우를 Fig. 4와 5에 나타냈다. monomer, dimer, trimer의 위치는 시료조제조건, 측정조건에 따라 나타나는 위치가 약간씩 다르게 나타나는데 본 실험결과에서는 monomer (SiO₄⁴⁻)는 4.65분(116.5°), 5.22분(121.5°), dimer (Si₂O₇⁶⁻)는 11.6분(185.6°), trimer (Si₃O₁₀⁸⁻)는 17.3분(242.9°) 위치에서 나타났다.

각 시료조건 및 수화일정별 규산염중합체 생성율을 G.C에 의해 분석한 각 피크의 면적비를 monomer 기준 백분비로 구한 결과에 대하여 Table 6과 Fig. 6과 7에 나타내었다.

(A) 조건의 경우에는 수화반응초기부터 dimer가 서서히 생성되어 6시간에는 9.8%, 3일에는 96.8%로

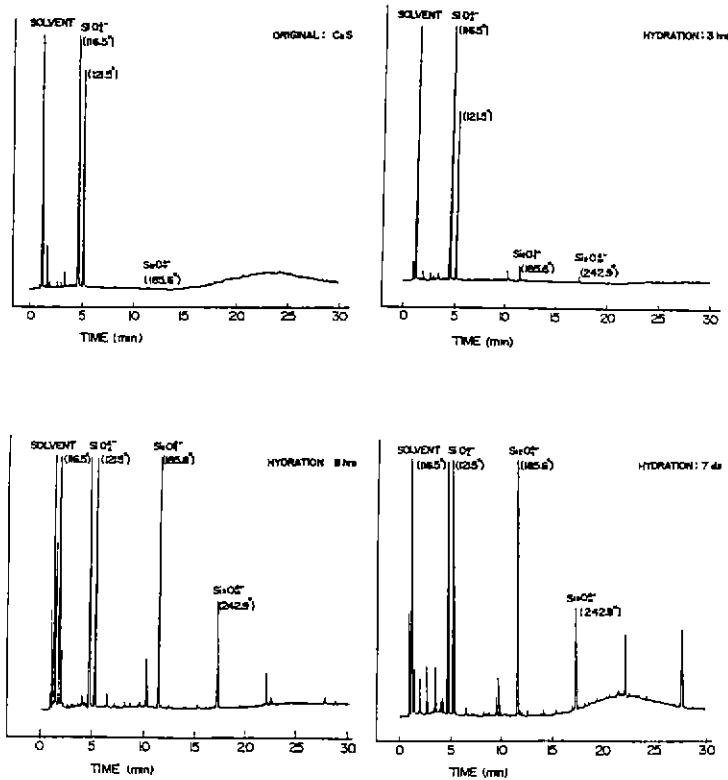


Fig. 4. Gaschromatogram of the silylated reaction product from hydrated C₃S (air atmosphere).

monomer 와 dimer 가 거의 같은 량이었으며 7일에는 dimer 가 monomer 보다 많이 존재하였다. 그러나 trimer 는 3시간 수화까지는 나타나지 않았으며 3일에 12.5%, 7일에 15.9%로 dimer 에 비해 생성시간이 늦고 생성량도 적었다.

(B) 조건의 경우 반응속도 및 반응물이 매우 높았는데도 (Table 1, 2 참조) dimer 의 생성이 매우 느려 3일에 4.1%, 7일에 5.3% 정도였으며 trimer 는 7일까지 거의 나타나지 않았다. 또한 CO₂ 가 존재할 경우 규산염의 polymerization 속도가 현저히 저하하는 것으로 보아 액상중 Ca²⁺ 이온의 존재가 미치는 영향에 대해서도 더욱 검토해야 할 사항이다.

4. 결론

수화생성물에서의 CaO와 SiO₂의 거동을 검토한 결과

- 1) c/s 볼비는 air 조건에서는 1.6~2.5범위였으며 CO₂ 조건에서는 1.1을 유지하였다.
- 2) CO₂ 분위기에서 C₃S의 수화시 탄산화율은 반

응초기는 짧았으나 1시간 이후(탄산화율 50%수준)는 아주 느리게 진행하였다.

초기수화과정에서 생성된 규산염의 polymerization과정을 TMS 법에 의한 G.C 분석으로 측정된 결과

3) dimer 의 생성은 C₃S 초기수화과정에서 빠른

Table 6. Polymerization Reaction Ratio According to Hydration Time.

(unit : %)

Hydration Time	A		B	
	D/M	T/M	D/M	T/M
0 min	0.7	—	—	—
3 hrs	3.2	—	—	—
6 hrs	9.8	2.9	—	—
1 d	33.3	4.8	—	—
3 ds	96.8	12.5	4.1	trace
7 ds	122.6	15.9	5.3	trace

M : monomer D : dimer T : trimer

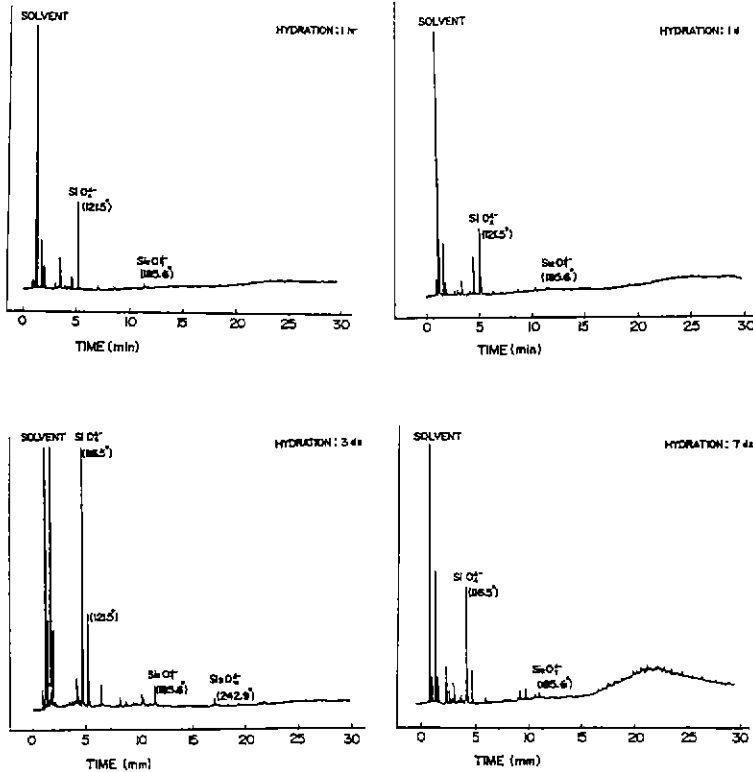


Fig. 5. Gaschromatogram of the silylated reaction product from hydrated C₃S (CO₂ atmosphere).

속도로 진행됨을 알 수 있으며 이 과정에서 존재하는 monomer는 미수화 C₃S에 기인한 것으로 생각된다.

4) trimer의 생성은 dimer에 비해 비교적 늦게 생기기 시작한다.

5) CO 분위기에서 수화된 경우의 반응율은 매우

높은데도 dimer는 3일에서 약간 생성하였으며 trimer는 7일까지 생성되지 않았다.

References

1. E.E. Lachowski, "Trimethylsilylation as a Tool for the Study of Cement Paste", *Cem. Concr. Res.*, 9, 11 (1979)
2. A.K. Sarkar and D.M. Roy, "A New Characterization Technique for Trimethylsilylated Products of Old Cement Pastes", *Cem. Concr. Res.*, 9, 343 (1979).
3. L.J. Parrott and J.F. Young, "Effect of Prolonged Drying Upon the Silicate Structure of Hydrated Alite Pastes", *Cem. Concr. Res.*, 11, 11 (1981).
4. 内川活, 古田カ久 "トリメチル シリル化法による C₃S ポゾラン系の 수화에 關する 研究" 小野田 研究報告, 第32卷 第105號, 1 (1981).
5. K. Mohan and H.F.W Taylor, "A Trimethylsilylation Study of Tricalcium Silicate Pastes", *Cem. Concr. Res.*, 12, 25 (1982).
6. J. Hirjaj Z.Q. Wa and J.F. Young, "Silicate Polymerization During the Hydration of Alite", *Cem. Concr. Res.*, 13, 877 (1983).
7. 오희갑, 최상훈, "Tricalcium silicate의 초기수화 반응 (I)," *요업학회지*, 23 (5), 35 (1986).
8. P. Barnes, "Structure and Performance of Cement", App. Sci. Pub., London, p. 239-254 (1983).
9. Cement and Concrete Association, "Hydraulic Cement Pastes: their Structure and Properties", Proceeding of a Conference Held at Tapton Hall, University of Sheffield, p. 6-43, (1976).

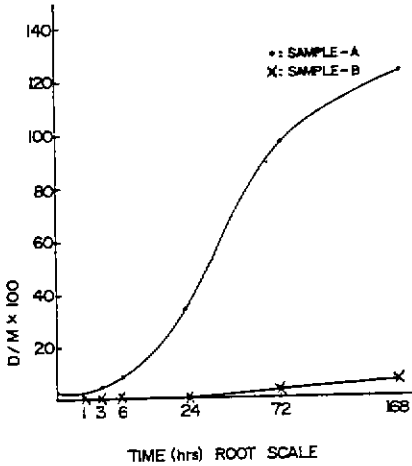


Fig. 6. Formation rates of dimer according to hydration time.

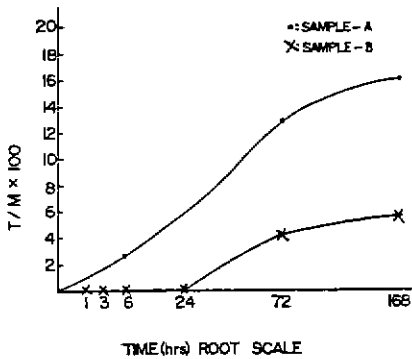


Fig. 7. Formation rates of trimer according to hydration time.

※ 고찰 : 본 학회지 Vol. 23, No. 5, p.38 본 연구 제1보의 Table 3의 제목을 다음과 같이 잡습니다.
Weight Loss of Reaction Product by Thermal Analysis.