

Tricalcium Silicate 의 초기수화반응 (III)

오희갑* · 최상호

한양대학교 무기재료공학과

*쌍용중인연구소

(1987년 5월 4일 접수)

Early Hydration of Tricalcium Silicate (III)

Hea-Kab Oh* and Sang-Heul Choi

Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang Univ.

*Ssangyong Research Center

(Received May 4, 1987)

요약

C_3S 의 초기수화과정에서 수화시간에 따라 zeta전위를 측정하였으며 CO_2 분위기가 zeta전위에 미치는 영향에 대하여도 검토하였다.

C_3S 의 초기수화발열곡선에서 수화열이 상승하는 1차, 2차 발열피크부위에서 zeta전위는 20 mV 수준으로 낮았으며 수화열이 낮은 유도기 기간중에 zeta전위는 매우 높은 값을 나타내었다. 또한 액상중 Ca^{2+} 농도가 상승할 경우에는 zeta전위 역시 상승하고 Ca^{2+} 농도가 낮아지는 시점에서 zeta전위 역시 낮은 값을 나타내었다.

한편, CO_2 분위기에서 zeta전위는 공기분위기에서와는 달리 수화 10분에 60 mV였으나 수화시간 경과에 따라 점점 감소하여 수화가 완료되는 180분 후에는 17 mV로 낮았다. CO_2 분위기에서 수화시료에 대한 수화물 중 silicate층의 존재여부를 SEM, EDAX로 분석하였으나 silicate층의 존재는 발견할 수 없었다.

ABSTRACT

Zeta potential according to the hydration time was studied during the early hydration of C_3S with and without CO_2 atmosphere. Zeta potential was low as a level of 20 mV at the first and second exothermic peaks of heat evolution, but it was rapidly increased up to a level of 300 mV.

In the CO_2 atmosphere, zeta potential was level of 60 mV at 10 minutes hydration and it's value became a low gradually according to the hydration time.

Zeta potential was also proportioned to the Ca^{2+} concentration in the liquid phase, i.e., there was positive correlation between zeta potential and Ca^{2+} concentration.

The existence of silicate layer was not found out on the hydrated C_3S in the CO_2 atmosphere by SEM-EDAX.

1. 서언

C_3S 초기수화과정을 연구하는데 있어서 종래에는 액상성분분석, 열분석, 수화생성을 관찰방법등을 주로 사용하여 왔으나 최근에는 zeta 전위 측정방법이 초기 수화과정, gel structure, 각종 첨가제의 영향등을 규명하는데 활용되고 있다.

Suzuki¹⁾ 등은 C_3S 수화과정중에서, Nägele^{2,3)} 등은 slag cement의 수화과정에서 zeta 전위의 변화를 검토하였다. 또 Daimon⁴⁾ 등은 초강력 점성제를 혼합제로 사용할 경우 negative zeta 전위가 나타난다는 사실을 확인하였다.

본 연구에서는 C_3S 의 초기수화, 특히 유도기에서 공기분위기하의 수화와 CO_2 분위기하의 수화과정에서 zeta 전위의 변화를 측정하여 zeta 전위의 변화와 수화반응기구의 관계를 검토하였으며 또한 CO_2 분위기하의 수화반응에서 반응생성물중 silicate 층의 존재여부를 SEM, EDAX등으로 검토하였다.

2. 전기이중층과 zeta 전위

2.1 Zeta 전위

zeta 전위는 solid에 인접한 고정액상층과 벌크용액과의 경계단면에서의 전위차로 정의하며 전기이중층에 관하여는 stern-Graham Model⁵⁾이 많이 활용되고 있으나 시멘트와 같은 경우는 물과 접촉하여 화학반응이 수반되기 때문에 Bocris - Devanathan - Muller Model²⁾

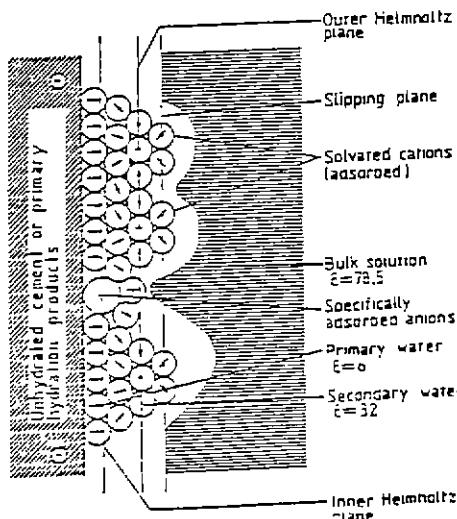


Fig. 1. Bocris - Devanathan - Muller model of electrical double layer.²⁾

(Fig. 1)이 보다 적당할 것이다.

2.2 시멘트 수화과정에서의 전기이중층

시멘트는 물과 반응하기 때문에 표면적, 표면조성이 시간에 따라 변한다. 따라서 전기이중층 조성은 수화반응 진행과정에 따라 크게 영향을 받게되며 이러한 경우 zeta 전위이론을 응용할 경우는 주의해야 한다.

일반적으로 입자와 액체사이에 반응이 일어나지 않고 경계면이 분명할 경우 전기이중층은 입자표면과 벌크용액사이에는 열역학적인 평형이 이루어 진다. 그러나 시멘트 수화과정에서의 경우는 이중층이 구조적으로는 유사하게 보이나 미수화시멘트와 수화생성물 사이에서 계속적으로 이온이 생성되므로 일역학적 평형상태는 아니다.^{2,3)} 그러나 유도기에서는 zeta전위의 존재가 분명하며^{1,2,4,5)} 이때 존재하는 이중층은 입자표면에 생성된 초기수화 생성물과 벌크용액 사이의 이중층이 된다.

3. 실험방법

3.1 C_3S 합성

C_3S 는 특급시약(Junsei 사제)인 CaCO_3 과 SiO_2 를 사용하여 CaO/SiO_2 몰비가 3이 되도록 혼합한 후 1000 °C에서 1시간 동안 탈탄산 한 다음 $3\text{cm}^3 \times 1\text{cm}^2\text{H}_2\text{크기}$ 로 가압(218 kg/cm²) 성형하여 1600 °C에서 6시간동안 가열하고 미분쇄후 다시 이 과정을 3회 반복하여 공기중에서 굽냉하여 합성하였다.⁶⁾ 합성한 C_3S 는 N_2 분위기에서 blame 4500 cm²/g로 분쇄하여 진공 테사케이터에 보관하였다.

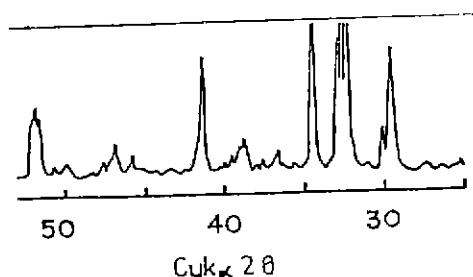
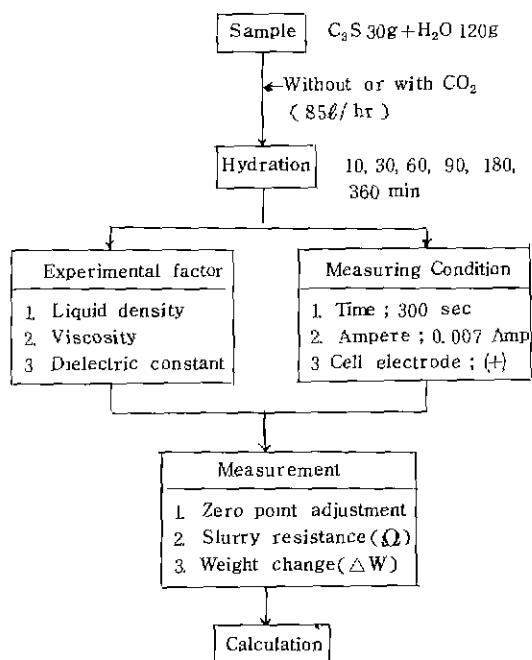


Fig. 2. Powder X-ray diffraction pattern of synthesized C_3S .

3.2 C_3S 의 수화 및 zeta 전위 측정

C_3S 를 수화시킬 때 물비(w/s)는 예비실험결과 재현성이 양호한 4로 하였으며 공기중에서 소정시간(10, 30, 60, 90, 180, 360 분)동안 수화시킨 A계열과 CO_2 분위기에서 소정시간(A계열과 동일) 수화시킨 B계열

Table 1. Schematic Diagram of Experimental Procedure for Zeta Potential.

로 하여 즉시 zeta 전위를 측정하였으며 zeta 전위는 다음 Table 1 과 같은 조건으로 하였다.

3.3 결과 및 고찰

수화조건 및 수화시간별 zeta 전위측정결과는 Table 2 의 같으며 공기분위기하에서 수화한 경우 수화 10분에서 14.6 mV로 낮았으나 이후 급격히 상승하여 30분에 155.1 mV, 90분에서 306.6 mV를 정점으로 다시 낮아지기 시작하여 360분에서 24.6 mV로 나타났다. 한편 CO₂ 분위기하에서는 공기분위기의 경우에 비해 현저히 낮은 값을 나타내었으며 수화초기(10분)에 60mV 수준에서 수화시간이 경과하면서 점점 감소하여

Table 2. Variation of Hydrated C₃S Zeta Potential According to the Hydration Time with and CO₂ Atmosphere.

	(mV)					
Hydration Time(min)	10	30	60	90	180	360
Without CO ₂	14.6	155.1	205.1	306.6	251.2	24.6
With CO ₂	60	37	42	24	17	17

수화가 거의 완료되는 3시간 이후에는 17 mV 수준으로 매우 낮게 나타났다.

Fig. 3에서 보면 유도기의 시작하는 시점(30분)에서 zeta 전위는 급격히 상승하여 유도기 기간중에도 계속 상승추이를 보이다가 유도기가 끝나는 시점(180분)에서 zeta 전위는 급격히 하강현상을 보이고 있다. 또한 액상중 Ca²⁺ 이온농도와 zeta 전위관계는 Ca²⁺ 이온(Fig. 4) 농도가 상승하면 zeta 전위는 상승하고 Ca²⁺ 농도가 저하하는 180분 부위에서부터 zeta 전위 역시 급격히 낮아졌다. 또한 유도기가 없이 수화만을 하면 급격히 일어나는 CO₂ 분위기에서의 수화반응시 zeta 전위는 매우 낮은 값을 나타내었으며(Fig. 5) CO₂로 인한 액상중 Ca²⁺ 이온농도가 낮은 조건에서는 zeta 전위 역시 매우 낮게 나타났다(Fig. 6).

이상에서와 같이 zeta 전위와 유도기 및 액상중 Ca²⁺

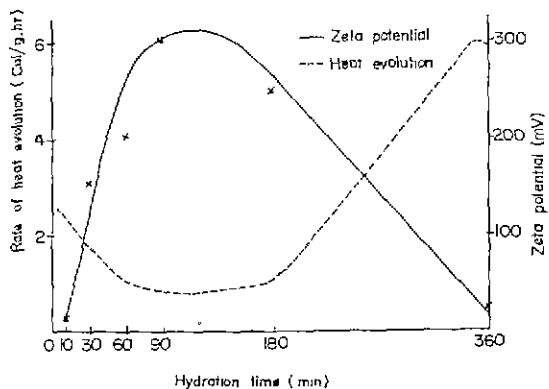


Fig. 3. Variation of zeta potential and rate of heat evolution according to the hydration time of C₃S without CO₂ atmosphere.

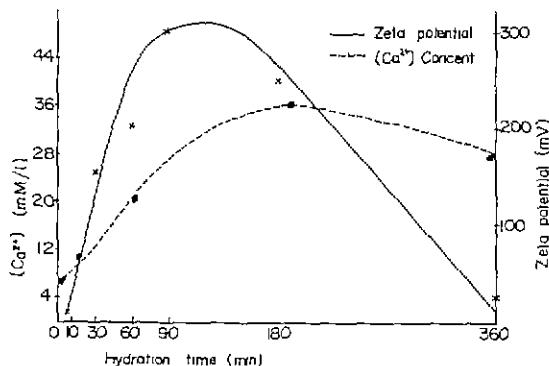


Fig. 4. Variation of zeta potential and [Ca²⁺] concentration according to the hydration time of C₃S without CO₂ atmosphere.

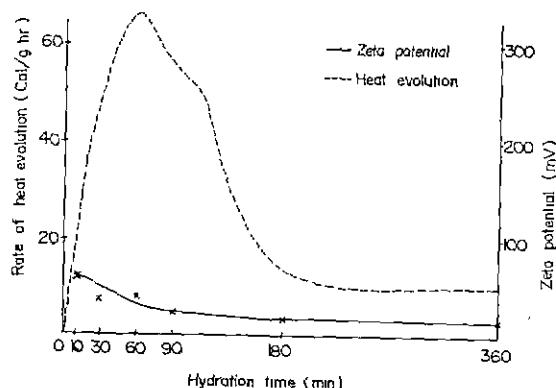


Fig. 5. Variation of zeta potential and rate of heat evolution according to the hydration time of C_3S with CO_2 atmosphere.

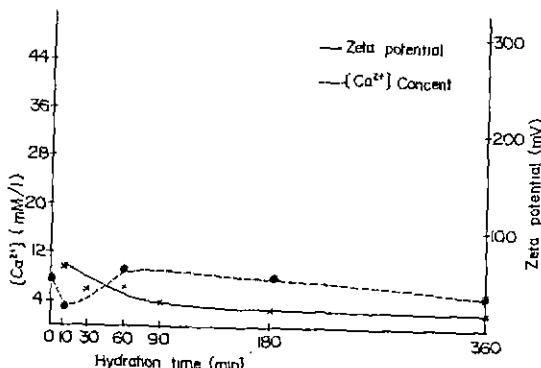


Fig. 6. Variation of zeta potential and $[Ca^{2+}]$ concentration according to the hydration time of C_3S with CO_2 atmosphere.

이온농도 사이에는 밀접한 상관관계가 있음을 알 수 있으며 이것이 대하여 Suzuki¹², Tadros¹³ 등이 전기 이중층으로 설명하고 있다. 즉, C_3S 가 물과 접하면 Ca^{2+} 이온은 용액 속으로 용해되고 silicate와 oxygen 등은 가수분해되어 $H_3SiO_4^-$ 와 OH^- 로 되며 액상중 $[Ca^{2+}/silicate]$ 는 3 이상까지 상승한다. 이로 인해 C_3S 표면은 silica rich 영역이 생성되며 이 silica rich 영역에서 Ca^{2+} 이온을 화학흡착하게 되어 전기이중층이 형성되고 계는 안정을 이룬다. 또한 CO_2 분위기 하에서 C_3S 가 수화반응할 경우 유도기가 존재하지 않는 것은 용액중의 Ca^{2+} 이온농도가 낮아 전기이중층을 형성하지 못하여 안정된 계를 이룰 수 없기 때문이다. 이 반응은 초기의 Ca^{2+} , silicate 이온들이 incongruent 하게 용해되어 이 때 형성된 silicate 이온이 액상중으로 확산되는 속도에 의해 지배되는 것으로 생각된다.

CO_2 분위기 하에서 수화한 경우 수화 10 분에서 60mV로 공기분위기 하에서 보다 높게 나타나고 이후 점차로 낮아진 현상은 silicate의 확산속도 저해반응으로 인하여 미수화 C_3S 입자주위에 silicate 농도가 액상중 평균농도보다 높은 상태가 나타나며 이로 인하여 액상중 Ca^{2+} 이온농도 역시 불균일한 상태가 되어 전위차를 나타내고 이러한 현상은 미수화 C_3S 가 소모되면서 silicate 용출량은 줄어들고 silicate 이온의 확산은 계속되어 마침내 액상중 평균농도에 도달하게 되어 zeta전위가 낮게 나타나는 것으로 생각된다.

4. C_3S 의 초기수화과정에서 수화물의 거동

CO_2 분위기 하에서의 수화한 경우 C_3S 의 수화생성물중 Ca^{2+} 이온은 CO_2 와 반응하여 $CaCO_3$ 를 생성하므로 시 silicate 중의 존재여부를 SEM, EDAX 등을 이용하여 검토하였다.

4. 1 실험방법

C_3S 분말에 w/s를 0.25로 하여 $1cm \times 1cm$ H 되게 시편을 만들어 20 °C 양생조에서 소정시간(1 일, 3 일, 7 일) 동안 양생한 시료와(A계열), CO_2 분위기에서 60 분간 표면양생시킨 후 소정시간(A계열과 동일) 동안 20 °C 양생조에서 양생시킨 시료를(B계열) 만들고 시료의 표면, 표면 바로 인쪽 및 중심부에서 각각 시편을 취하여 수화정지 후 열분석을 하였으며 한편 시편의 파단면에 대하여 SEM 및 EDAX분석을 하였다.

4. 2 결과 및 고찰

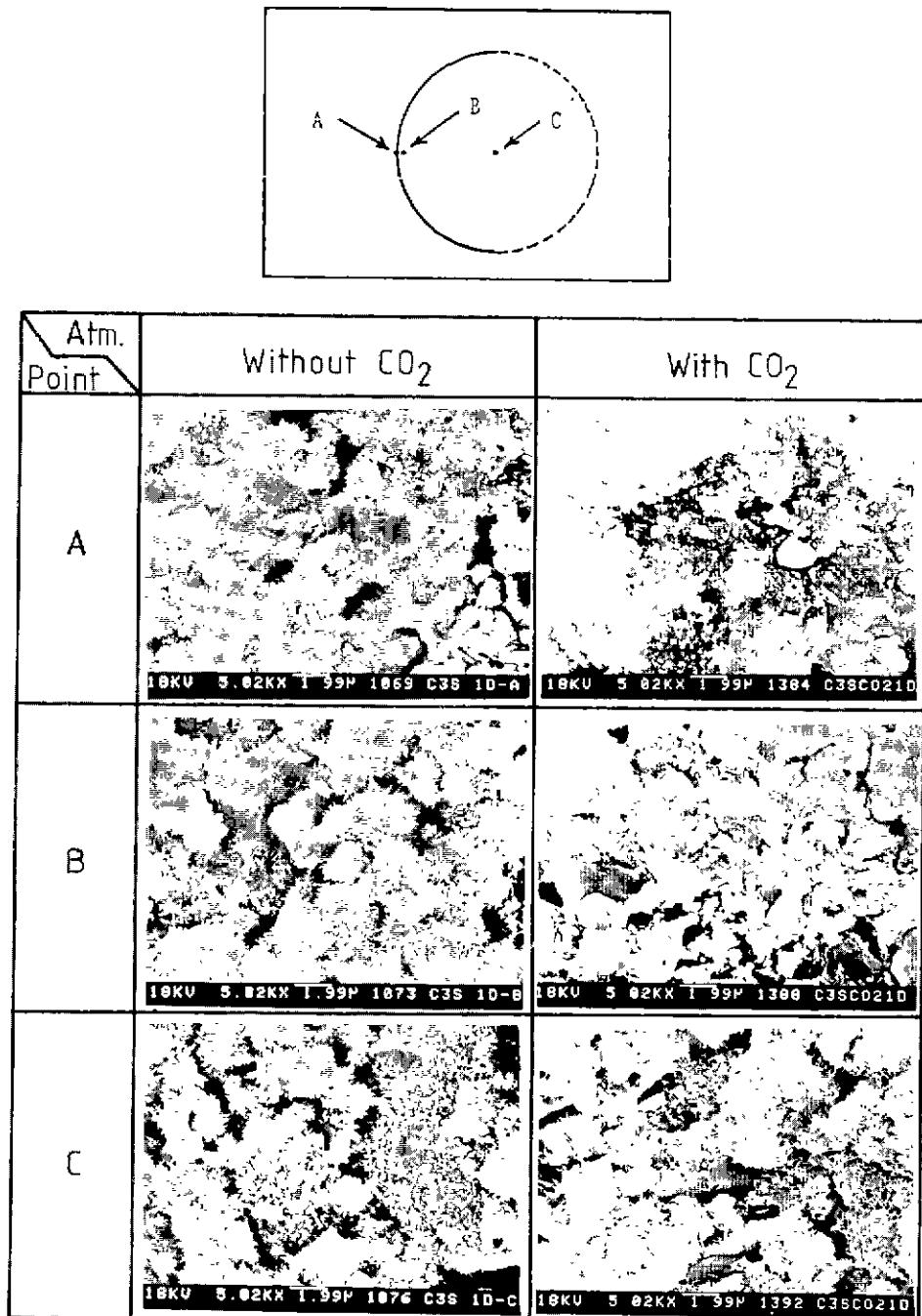
시료에 대한 열분석에서 얻은 반응율은 Table 3에

Table 3. Reaction Degree at Different Parts of C_3S Specimen Hydrated with and without CO_2 Atmosphere in Various Hydration Time.

(%)

Hydratation Time	Parts of the Specimen	A		B		
		Gel water	$Ca(OH)_2$	Gel water	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$
1 day	S	6.2	10.3	5.6	4.9	10.0
	U	7.0	9.9	6.8	9.9	-
	C	7.0	9.9	6.4	11.5	-
3 day	S	6.8	11.5	6.8	4.9	17.3
	U	7.6	11.9	6.4	9.9	-
	C	8.2	12.3	8.0	11.5	-
7 day	S	6.6	13.2	8.0	7.4	12.7
	U	6.2	13.6	6.4	11.5	-
	C	6.6	13.2	5.6	9.9	-

S : Surface U : Under the Surface C : Center

Fig. 7. Morphology of hydrated C₃S after 1 day with and without CO₂ atmosphere by SEM.

나타내었으며 SEM관찰결과는 Fig. 7과 같다. 얼분
석결과에 의하면 공기분위기하에서의 경우 gel water

는 수화일정 및 시편부위에 따라서는 큰 변화가 없이
6~8% 수준으로 나타났으며 Ca(OH)₂ 생성량은

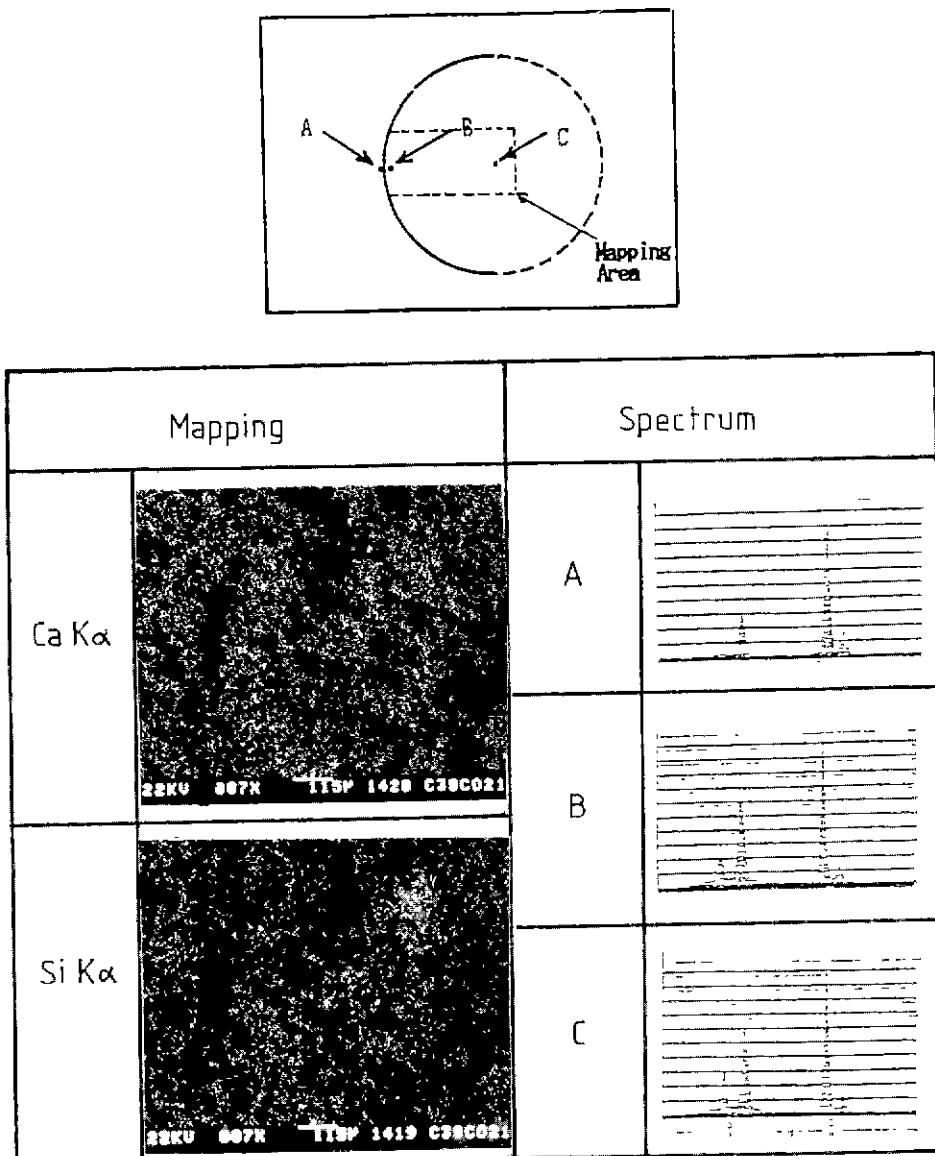


Fig. 8. EDAX mapping and spectrum of hydrated C₃S after 1 day with CO₂ atmosphere by SEM.

1일에서는 10%수준, 3일에서는 12%수준, 7일에서는 13%수준으로 시간경과에 따라 약간씩 증가하는 추세였다. CO₂ 분위기하에서의 경우 표면부위에서는 Ca(OH)₂와 CaCO₃가 공존하였으며 내부에서는 CO₂의 영향을 전혀 받지 않았으며 수화율도 공기분위기하에서의 경우와 유사했다.

또한 Fig. 7에서 보면 공기분위기하에서의 경우 1일 수화에서 부위별로 유사한 morphology를 보이고 있

으며 CO₂ 분위기하에서의 경우 표면부위에서는 공기분위기하에서의 경우와 큰 차이가 없는 것으로 보인다.

또한 CO₂ 분위기하에서 양생시편에 대하여 표면층과 표면 바로 안쪽에서 CaO, SiO₂ 성분변화를 EDAX를 이용, mapping, point scanning 등으로 조사하여 Fig. 8에 나타내었다. EDAX결과에 의하면 시편표면에는 CaCO₃ 층이 존재하나, CaCO₃ 층 바로 안쪽에서도 Si 성분이 그리 높지 나타나지 않았으며 mapping 결과에

서도 CaK α 와 SiK α 의 농도변화를 관찰하기 어려웠다.

5. 결 론

1) C₃S가 수화반응 할 때 수화열이 상승하는 유도기 전기와 가속기 부위에서 zeta전위는 낮았으며 수화열이 낮은 유도기간 중에는 zeta전위가 매우 높은 값을 나타내었다.

2) 수화액상중 Ca²⁺이온농도가 상승할 경우 zeta전위는 역시 상승하고 Ca²⁺이온농도가 낮아지는 시점에서 zeta전위는 낮은 값을 나타내었다.

이상의 결과로 보아 유도기와 zeta전위 및 액상중 Ca²⁺이온농도사이에는 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

3) CO₂분위기하에서의 수화반응 경우 zeta전위는 수화 10분에서 60mV였으며 이후 수화경과에 따라 점점 감소하여 수화반응이 거의 완료되는 3시간 경과 후에는 17mV로 매우 낮은 값을 나타냈다.

4) CO₂분위기에서 수화시료에 대한 수화물중 silicate종의 존재는 확인 할 수 없었다.

5) 공기분위기하에서의 경우는 시편의 부위에 따라 gel water 및 Ca(OH)₂ 생성량에 있어서 큰 변화가 없으나 CO₂ 분위기하에서의 경우는 표면부위에서 Ca(OH)₂와 CaCO₃가 공존하였으며 내부에서는 CO₂의 영향을 전혀 받지 않았다.

References

- K. Suzuki, T. Nichikawa, K. Kato, H. Hayashi, S. Ito, "Approch by zeta-potential

measurement on the surface change of hydrating C₃S", *Cem. and Concr. Res.*, **11**, 759-764 (1981).

- E. Nägeles, "The zeta-potential of cement", *Cem. and Concr. Res.*, **15**, 453-462 (1985).
- E. Nägeles, P. Nev, "A discussion of the paper -Approach by zeta potential measurement on the surface change of hydrating C₃S' by K. Suzuki", *Cem. and Concr. Res.*, **12**, 535-536 (1982)
- M. Daimon, D.M. Roy, "Rheological properties of cement mixes; II, zeta potential and preliminary viscosity studies", *Cem. and Concr. Res.*, **9**, 103-110 (1979)
- Th. F. Tadros, J. Lyklema, "Electrical double layer on silica in the presense of bivalent counter-ions", *J. Electronal Chem. Interfacial Electrochem.* **22[1]** 1-7 (1969)
- 오희갑, 최상호, "Tricalcium silicate의 초기수화반응(I)", *요업학회지*, **23(5)**, 35~40 (1986).
- M.E. Tadros, Jan. Skalny and R.S. Kalyoncu "Early hydration of tricalcium silicate" *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 344-347 (1976)
- L.H. Allen and E. Matijevic "Stability of colloidal silica", *J. Collodi. Interface Sci.*, **31 [5]** 287-296 (1969); ibid **33[3]** 420-429 (1970)