

C₃S의 수화시 C-S-H phase와 SO₃의 반응에 관한 연구

“Study on the Interaction between Gypsum and the C-S-H Phases in C₃S Hydration”

김남호 · 이영진*

〈동양중앙연구소 건설재료연구실〉

1. 서 론

포틀랜드시멘트를 제조하는데 있어서 가장 중요한 기술적 인자 중의 하나로 분쇄시 크링카에 첨가되는 석고의 최적량을 들 수 있다. 석고는 주로 C₃A상의 급격한 수화반응에 의한 급결을 방지하기 위하여 첨가되지만 첨가되는 석고의 양은 시멘트 페이스트의 물리적특성에 많은 영향을 미친다. 포틀랜드시멘트 클링카 분쇄시 최적량의 석고가 첨가될 때 페이스트의 압축강도는 최대가 되며 건조수축은 가장 적게 된다(Lerch, 1946).

일반적으로 석고의 효과는 단지 C₃A상만의 급격한 반응과 밀접한 관련이 되어 있다고 알려져 왔다. 그러나 석고는 포틀랜드시멘트의 주요 광물인 칼슘실리케이트상과도 반응하고 따라서 생성 수화물인 C-S-H 겔의 미세구조 및 화학조성을 변화시킬 가능성도 있다는 의문이 제기되어 왔다(Copeland et al., 1967, Kalousek, 1965).

그리고 석고의 양을 증가시키면 실리케이트상의 수화를 촉진시키지만 C-S-H 겔의 기계적물성을 저하시킨다는 가능성도 함께 제기되어 왔다(Odler, 1979, Menetrier, 1980).

본 연구에서는 ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) 및 다른 분석기기를 사용하여 C-S-H의 구조체에서 sulfur 이온의 거동에 대한 검토를 하였다.

2. 실험내용

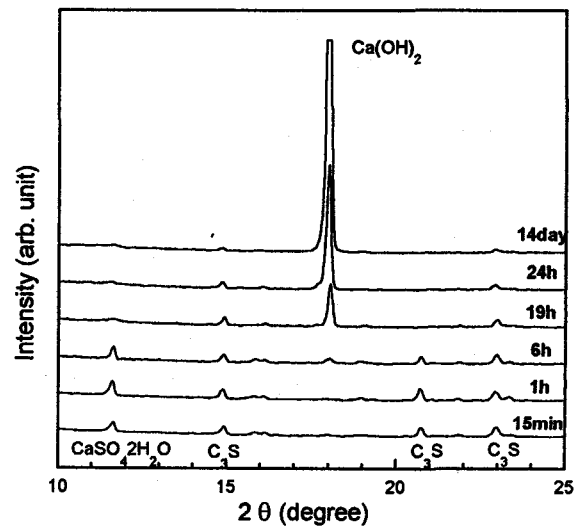
수화에 사용된 C₃S는 CaCO₃와 SiO₂를 화학양론적으로 혼합하여 소성하였으며, 소성된 C₃S에

3.1wt%의 석고(CaSO₄ · 2H₂O)를 첨가하여 수화 반응을 시키고 소정의 기간동안 23°C에서 양생을 하였다.

수화물의 분석에는 XRD (x-ray diffraction), DSC (differential scanning calorimetry), SEM (scanning electron microscopy), WDX (wavelength dispersive x-ray spectroscopy)가 사용되었다. ESCA의 x-ray source는 Al-K α (hν = 1486.6eV), 진공도 (-1 × 10⁻⁸Pa)의 조건에서 사용하였다.

3. 결 과

(Fig. 1)에 수화시킨 C₃S와 석고 혼합물의 수



(Fig. 1) XRD patterns of the C₃S and gypsum mixture with changing the hydration time.

화시간에 따른 XRD 분석결과를 나타내었다. 수화시간 15분에서 CaSO₄ · 2H₂O와 C₃S의 피크를 관찰할 수 있으며, 6시간까지 CaSO₄ · 2H₂O와 C₃S의 피크가 감소하고 Ca(OH)₂ 피크가 나타나고 있다. 그리고 19시간 이후에는 수화시편에서 석고가 완전히 반응을 하여 peak가 검출되지 않고 있으며 Ca(OH)₂ 피크는 증가되고 있다. C-S-H 상은 결정화도가 매우 낮기 때문에 XRD 분석결과에서는 검출이 되지 않았다. 석고가 첨가되지 않은 수화 C₃S의 시편에서는 19시간 이후에도 Ca(OH)₂ 피크가 검출되지 않는 것으로 보아 석고에 의하여 C₃S의 수화반응이 촉진되는 것을 알 수 있다.

C₃S의 수화반응은 <Fig. 2>에서와 같이 DSC를 사용하여 분석하였다. 수화반응이 진행됨에 따라서 DSC에 의해서 검출되는 석고의 피크는 감소하고 있으며 19시간 수화된 시편에서는 석고에 의한 흡열피크가 나타나지 않고 있다. C-S-H 상 및 Ca(OH)₂ 상에 의한 피크는 15분 및 1시간 이상 수화시킨 시편에서 검출되고 있으며, XRD로는 검출되지 않은 처음 1시간 동안에 생성된 Ca(OH)₂ 상은 비정질 형태이거나 결정도가 매우 낮은 것이지만 6시간 이후에 생성된 것은 결정이 발달되어 있음을 알 수 있다(Menetrier et al., 1980). 수화반응이 진행됨에 따라서 C-S-H 상에 의한 흡열피크는 넓어지고 고온쪽으로 이동

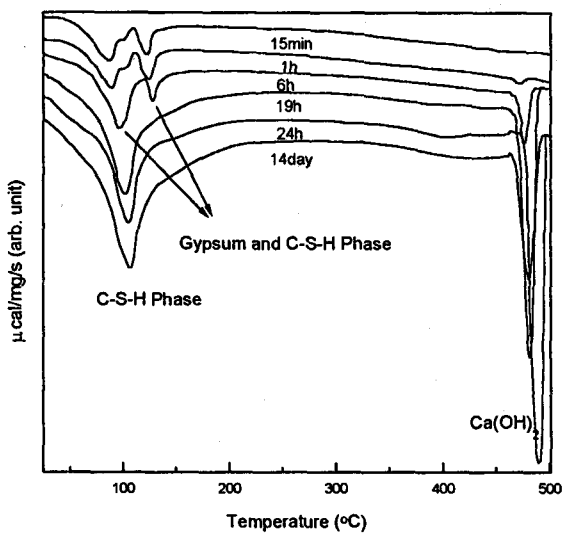
(85°C에서 105°C) 되고 있다.

XRD와 DSC 분석결과로부터 sulfur 이온이 C-S-H의 비정질 구조에서 실리케이트 이온과 치환될 가능성이 있다는 것을 간접적으로 알 수 있다. 그리고 소량의 Si 이온은 Ca(OH)₂ 상에 치환될 가능성이 있지만 sulfur 이온은 치환 가능성이 없는 것으로 밝혀져 있다(Menetrier et al., 1980).

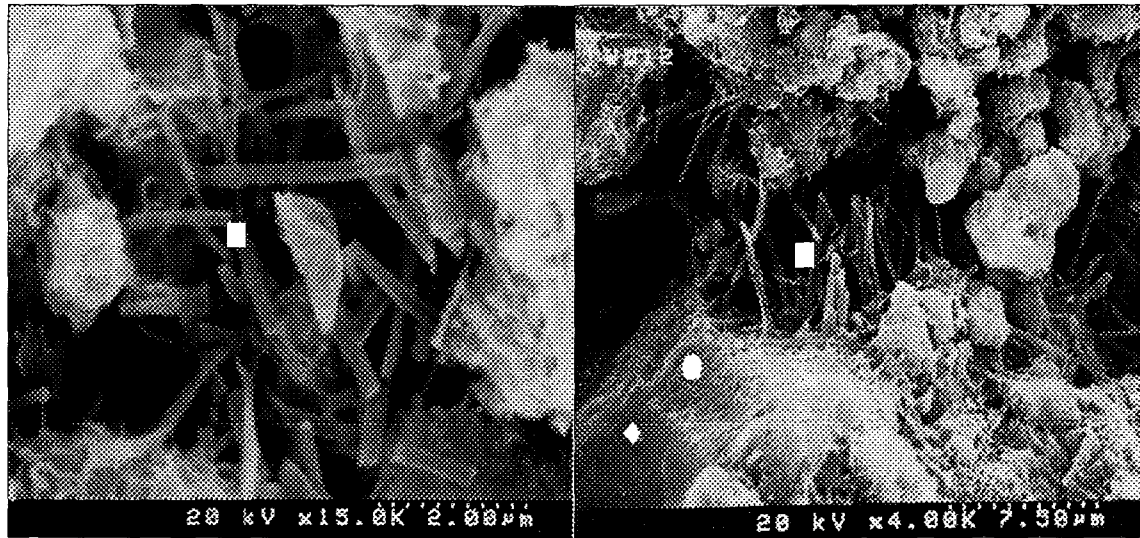
C-S-H 상에서 sulfur 이온의 반응성 분석에는 <Fig. 3, 4>에 나타난 것처럼 SEM과 WDX를 사용하였다. <Fig. 3>의 a는 C-S-H 상의 잘 발달된 침상결정과 C-S-H 내에 포함된 sulfur 이온의 양을 보여주고 있다. sulfur 이온은 <Fig. 3>에서와 같이 미세구조내의 여러 부분에서 나타나고 있으며 수화물의 위치에 따라서 그 함량도 변하고, 잘 발달된 침상형의 C-S-H 상일수록 sulfur 이온의 양은 증가를 하고 있고 Ca/Si의 비는 감소하고 있다. 즉 이것은 C-S-H 상의 변화가 미수화 C₃S 입자표면에 형성된 겔상에서 수화가 진행되는 동안 침상형으로 변하는 데에서 기인한다(Melzer et al., 1989). 이 Ca/Si 비율의 감소경향은 기 발표된 수화도와 Ca/Si 비와의 관계와도 일치하고 있다(Bentur, 1976). 그러므로 이 결과는 sulfur 이온의 반응양이 수화가 진행되는 동안 C-S-H 상의 상전이와 더불어 증가된다는 것을 나타내고 있다. 석고를 첨가하지 않는 계에서 수화된 C₃S 상의 미세구조는 섬유상 bundle C-S-H 상 구조를 갖고 있으며 Ca/Si 비는 <Fig. 4>보다 <Fig. 3>의 시편에서 높는데 이것은 수화도가 낮다는 것을 의미한다.

C-S-H 상과 반응된 SO₃ 이온의 화학적 상태 변화를 연구하기 위해 위의 시편들과 석고 시편에 대하여 ESCA 분석을 하였다. 측정된 wide scan peak 들은 <Fig. 5>와 같으며 이 wide scan peak로부터 Ca, Si, S, O 이온들에 대하여 narrow scan 분석을 하였다(<Fig. 6>). 각 원소들에 대하여 narrow scan으로부터 얻은 binding energy를 C 1s peak의 binding energy로 보정하고 deconvolution을 수행하여 <Table 1>에 정리하였다.

<Table 1>에서와 같이 Ca 2p3의 binding energy는 석고와 C₃S 수화물과 차이가 없는데 이는 이수석고에서 Ca 이온은 H₂O 분자와 결합을



<Fig. 2> DSC curves of the C₃S and gypsum mixture with changing the hydration time.



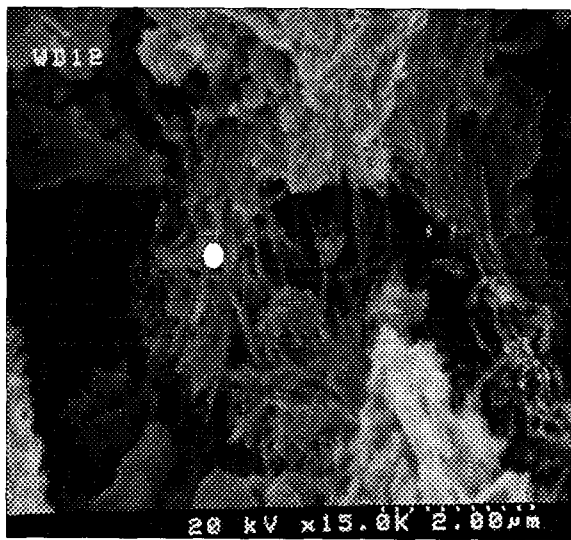
■ area	
Ca	71.2470%
Si	25.9378%
S	2.8152%

(a)

구 분	■ area	● area	◆ area
Ca	71.3795%	74.6110%	76.7643%
Si	25.8280%	23.4277%	21.9670%
S	2.7925%	1.9613%	1.2688%

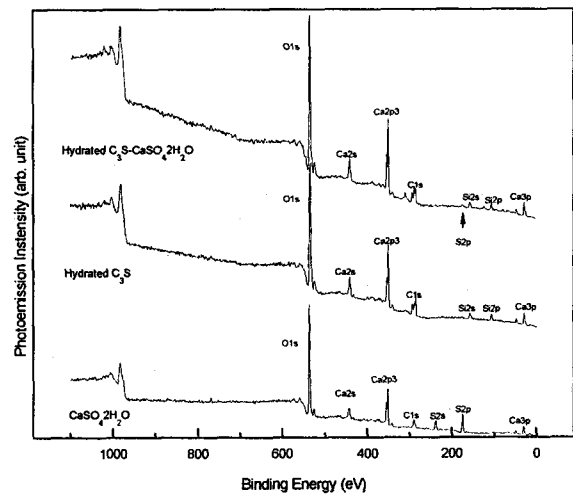
(b)

<Fig. 3> SEM and WDX analysis in C-S-H phase (atomic percent) for the different parts of 14 days hydrated C₃S and gypsum mixture.



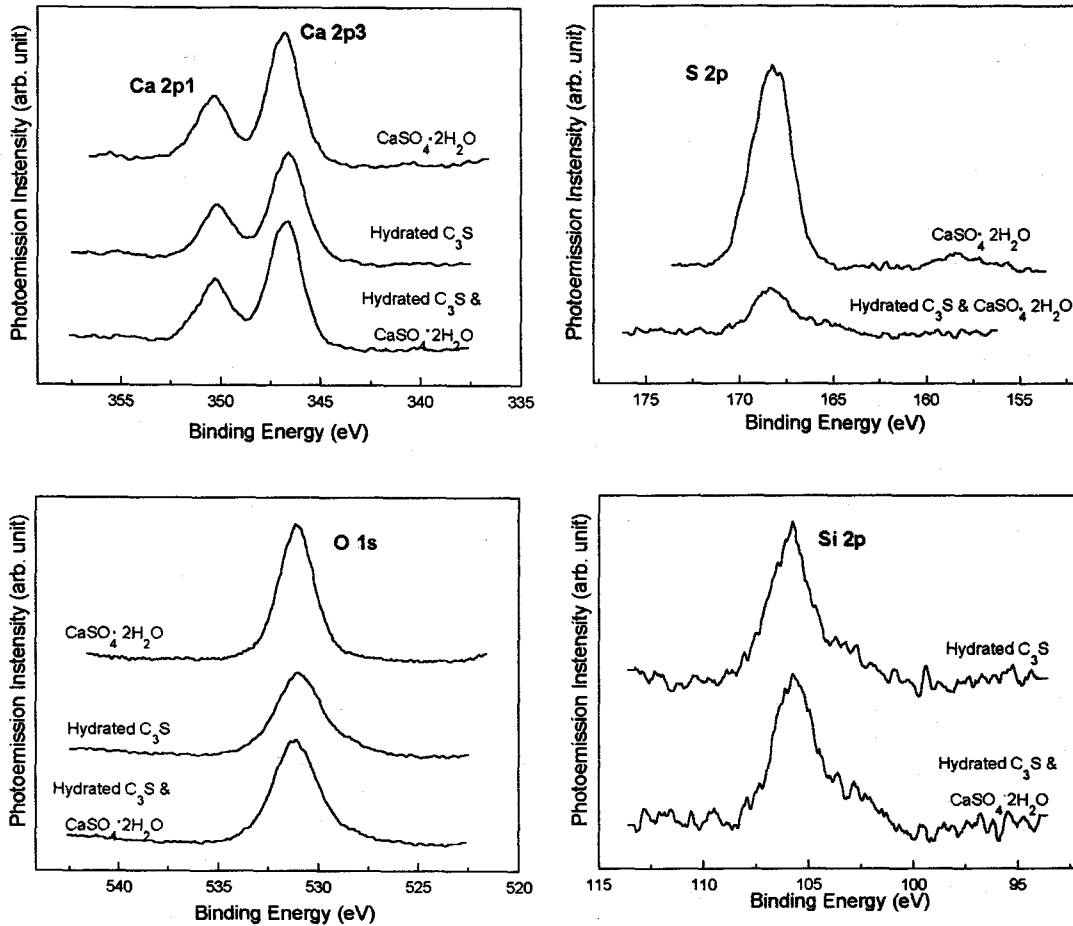
■ area	
Ca	79.1644%
Si	21.8217%
S	0.0139%

<Fig. 4> SEM and WDX analysis in C-S-H phase (atomic percent) for 14 days hydrated C₃S.



<Fig. 5> ESCA wide scan spectra for CaSO₄ · 2H₂O and 14 days hydrated C₃S and C₃S-CaSO₄ · 2H₂O.

하고 있고 수화된 C₃S 시편에서는 OH과 O 이온들과 주로 결합을 하고 있기 때문인 것으로 추정된다(CaO의 standard binding energy=346.5 eV). O ion과 Si ion 역시 binding energy가



<Fig. 6> ESCA narrow scan peaks of CaSO₄·2H₂O and 14 days hydrated C₃S and C₃S-CaSO₄·2H₂O.

<Table 1> Binding energies of each element

Sample Element	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Hydrated C ₃ S	Hydrated C ₃ S+CaSO ₄ ·2H ₂ O (3.07wt%)
Ca 2p3	346.80	346.55	346.70
O 1s	531.15	531.05	531.15
S 2p	168.30	-	168.65
Si 2p	-	101.50	101.44

크게 차이가 나지 않음을 관찰할 수 있었는데, 특히 Si ion은 석고의 첨가유무에 관계없이 주로 Si-O의 tetrahedron structure에 기인하기 때문이다. 석고와 hydrated C₃S-석고계의 Ca 2p3와 S 2p의 binding energy는 차이가 없는데 이것은 석고중의 Ca가 C-S-H 및 Ca(OH)₂ phase 내에 결합이 되어 있으며, <Fig. 1, 2>의 hydrated C₃S-CaSO₄계에 대한 14일된 시편의 XRD,

DSC 분석결과에서 CaSO₄의 존재가 검출되지 않은 것으로 보아 sulfur ion은 SiO₄⁴⁻ tetrahedron structure에서 Si ion과 S ion이 치환된 oxygen tetrahedron의 형태로 존재하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

- 1) XRD 및 DSC 분석결과 수화재령 14일에서 미반응 석고는 검출되지 않았다.
- 2) WDX 분석결과 반응된 석고중의 sulfur ion은 C-S-H phase내에 반응·결합된 형태로 존재한다.
- 3) 반응된 sulfur ion의 양은 C-S-H phase의 수화도가 증가할수록 많아진다.
- 4) 석고 중 sulfur ion의 ESCA binding energy

와 hydrated C_3S -석고계 중 sulfur ion의 binding energy가 차이가 없으므로 C-S-H phase 내의 sulfur ion은 SiO_4^{4-} tetrahedron 과 유사한 SO_4^{2-} tetrahedron structure 형태로 존재한다.

- 5) 이와 같은 SO_3 이온의 C-S-H phase 내부로의 고용은 장기적으로 delayed ettringite와 같은 수화물을 형성시켜 내구성에 지장을 초래할 가능성이 있다.

〈참 고 문 헌〉

1. Bentur, A., "Effect of Gypsum on the Hydration and Strength of C_3S Pastes", J. Am. Ceram. Soc. Vol. 59, No. 5~6, 1976, pp. 210~213.
2. Copeland, L. E., Bodor, E., Chang, T. N. and Weise, H. H., "Reactions of Tobermorite Gel with Aluminates, Ferrites and Sulfates", J. PCA Res. Devl. Lab., Vol. 9, No. 1, 1967, pp. 61~74.
3. Copeland, L. E., and Kantro, D. L., "Hydration of Portland Cement", pp. 387~420 in Proceeding of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, 1968, Vol. II. The Organizing Committee, The Cement Association of Japan Tokyo, 1969.
4. Evans, R. C., edited 'An Introduction to Crystal Chemistry', 2nd Edition, Cambridge University Press, 1964, pp. 192~193.
5. Ish-Shalom, M and Bentur, A., "Effects of Aluminate and Sulfate Contents on the Hydration and Strength of Portland Cement Pastes and Mortars", Cem. Con. Res., Vol. 2, No. 6, 1972, pp. 653~662.
6. Kalousek, G. L., "Analyzing SO_3 -Bearing Phases in Hydrating Cements", Mater. Res. Stand., Vol. 5, No. 6, 1965, pp. 292~304.
7. Lerch, W., "Influence of Gypsum on the Hydration and Properties of Portland Cement Pastes", Proc. Am. Soc. Test. Mater., Vol. 46, 1946, pp. 1252~1292.
8. Melzer, R., and Eberhard, E., "Phase Identification during the Early and Middle Hydration of Tricalciumsilicate (Ca_3SiO_5)", Cem. Concr. Res., Vol. 19, 1989, pp. 411~422.
9. Ménétrier, D., Jawed, I. and Skalny, J., "Effect of Gypsum on C_3S Hydration", Cem. Concr. Res., Vol. 10, 1980, pp. 697~701.
10. Older, I., "Interaction between Gypsum and the C-S-H Phase Formed in C_3S Hydration", Proc. 7th Int. Cong. on the Chem. Cem., Vol. 4, 1981, pp. 493~495.
11. Taylor, H. F. W. "Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel", J. Am. Ceram. Soc. Vol. 69, 1980, pp. 464~467.