CSA계 속경시멘트에 미치는 H_3BO_3의 영향에 관한 연구

유광석* · 이경희 김남호
〈명지대 무기재료공학과〉 〈동양중앙연구소〉

1. 서 론

K형 특수시멘트의 용도는 일반적으로 수축보상재로서 혹은 팽창성을 부여하는 목적으로 사용되고[1),2),3),4)] 있으나 $C_4A_3\overline{S}$-석고-석회의 비율에 따라서는 조강성을 나타낸다.[4),5),6)]

본 연구의 목적은 $C_4A_3\overline{S}$-석고-시멘트계에 있어서 무기질 첨가제에 의한 수화지연 효과 및 그 기구를 규명하는데 그 목적이 있다.

2. 실험방법

〈Table 1〉은 실험에 사용되어진 원료의 OPC, $C_4A_3\overline{S}$의 화학 조성표를 나타내고 있으며, Table 2는 각각의 혼합비를 달리 한 혼합시멘트의 조성비를 나타내고 있다. 본 실험에서는 세 종류의 각기 다른 혼합시멘트를 준비하여 사용하였다.

series 1의 경우 $C_4A_3\overline{S}$의 양은 전체 혼합시멘트의 30%를 차지하고 있으며, 석고 20%, OPC 50%로 혼합하였다. series 2의 경우 $C_4A_3\overline{S}$ 18%, 석고 12%, OPC 70%로 혼합되어져 있으며, serise 3은 전체 90%가 OPC이며, $C_4A_3\overline{S}$ 6%, 석고 4%로 혼합되어졌다.

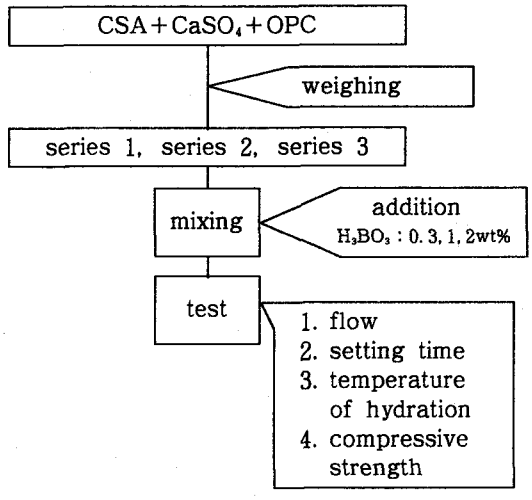
〈Fig. 1〉은 mortar 실험의 flow chart를 나타

〈Table 1〉 The Chemical Composition of OPC and CSA

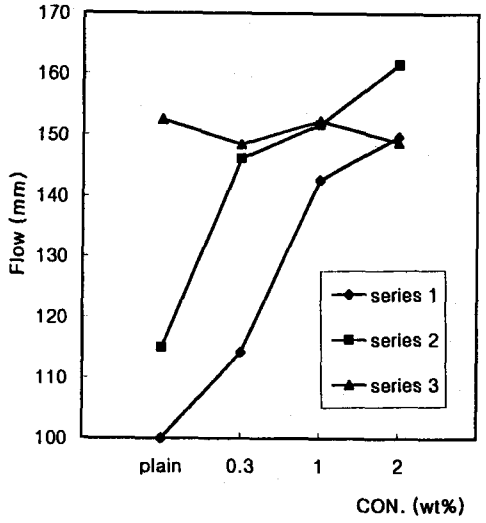
구분	화학성분									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	F/CaO	I/L
OPC	20.91	5.57	2.93	62.28	3.26	2.11	0.89	0.08	0.77	1.61
CSA	5.32	39.03	2.25	40.67	2.11	8.21	0.17	0.03	0.12	0.05

〈Table 2〉 Mix Proportion Starting Materials

구 분	cement (g)			sand (g)	water (g)	retarder (H_3BO_3, g)
	CSA	$CaSO_4$	OPC			
series 1	360	240	600	2940	582	-
series 1-1	358.92	239.28	598.2	2940	582	3.6
series 1-2	356.4	237.6	594	2940	582	12
series 1-3	352.8	235.2	588	2940	582	24
series 2	216	144	840	2940	582	-
series 2-1	215.35	143.57	837.48	2940	582	3.6
series 2-2	213.84	142.56	831.6	2940	582	12
series 2-3	211.68	141.12	823.2	2940	582	24
series 3	72	48	1080	2940	582	-
series 3-1	71.8	47.9	1076.8	2940	582	3.6
series 3-2	71.3	47.4	1069.2	2940	582	12
series 3-3	70.6	47	1058.4	2940	582	24



〈Fig. 1〉 The flow chart mortar test



〈Fig. 2〉 The variation of the flow for the mortar by the amount of H_3BO_3

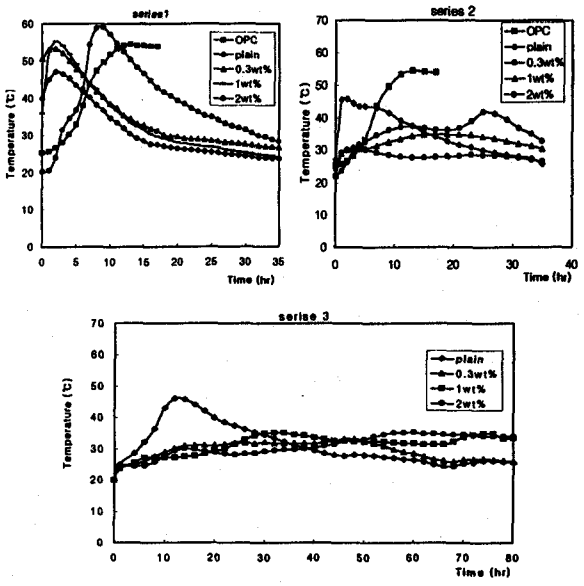
낸 그림이다. 우선 혼합비가 다른 각각의 혼합시멘트를 준비하였고, 교반시 첨가제인 boric acid를 수용액 상태로 0.3, 1, 2wt% 첨가하였다. 시멘트와 모래와 물의 비는 1 : 2.45 : 0.485로 교반하였으며, 실험은 flow, 응결시간, 수화열 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Flow 및 응결시간

〈Fig. 2〉는 boric acid의 첨가량에 따른 flow의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 첨가제가 첨가되지 않을 경우 $C_4A_3\bar{S}$의 함량이 많을수록 낮은 flow 값을 보이고 있으며, 특히 series 1의 경우의 초기 flow 값이 매우 낮아 측정하지 못하였다. 그러나 boric acid의 첨가량이 증가됨에 따라 flow 값이 향상되어졌으며, series 1의 경우 boric acid의 첨가량이 1wt%, series 2의 경우 0.3wt% 첨가량에서 flow 값이 140mm 이상으로 나오는 것을 관찰할 수 있었다.

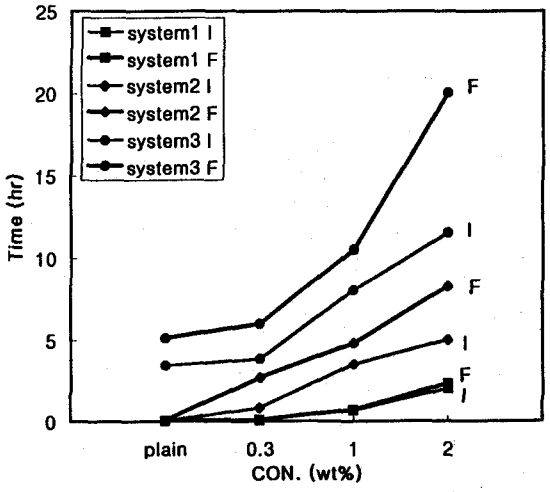
〈Fig. 3〉은 각각의 혼합시멘트에 boric acid가 첨가되었을 경우 이에 따른 수화열 곡선을 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 $C_4A_3\bar{S}$의 함량이 많을수록 초기 수화열의 상승곡선이 크다는 것을 알 수 있다. 이와 함께 boric acid의 첨



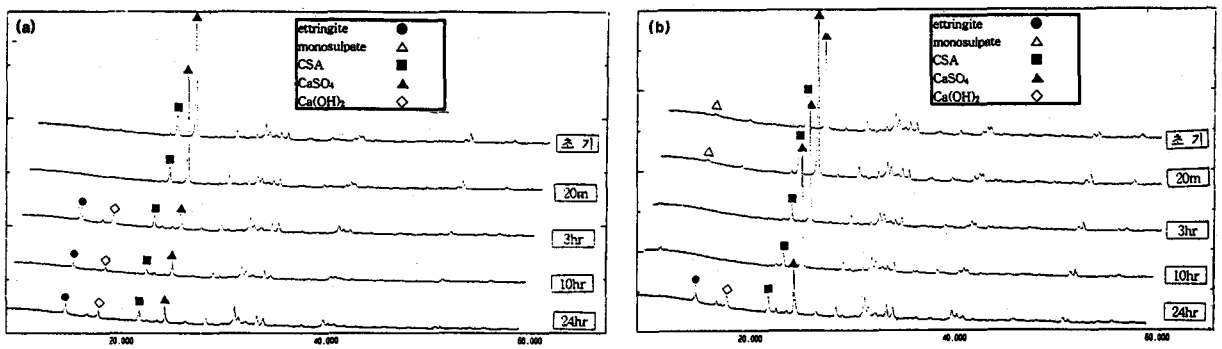
〈Fig. 3〉 The heat evolution curve of the mortar

가량이 증가될수록 수화열의 상승곡선의 기울기가 작아지며, 수화반응이 시간에 따라 장기간 일어나는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 특히 OPC의 함량이 많을수록 두드러지게 나타나고 있다.

〈Fig. 4〉는 boric acid의 첨가량에 따른 응결시간을 나타낸 그림이다. $C_4A_3\bar{S}$의 함량이 많을수록 응결시간이 빨라지고 있으며, series 1과 series 2는 급결에 가까운 응결시간을 보이고 있



〈Fig. 4〉 The setting time of the mortar by the amount of H_3BO_3 (I : initial time, F : final time)



〈Fig. 5〉 The XRD pattern of the series 1 by the amount H_3BO_3 ((a) plain, (b) 2wt%)

다. 그러나 boric acid가 첨가됨에 따라 응결 지연을 보이고 있으며, series 1의 경우 boric acid의 첨가량이 1wt%일 때 약 20분 정도의 응결지연을 보이고 있다. series 2의 경우는 0.3wt % 첨가 때부터 응결지연을 관찰할 수 있으며, series 3의 경우는 boric acid의 첨가량에 따라 응결곡선이 지수함수적으로 나타나고 있다. 즉, OPC의 함량이 많을수록 boric acid가 더 민감하게 작용되어지는 것을 알 수 있다.

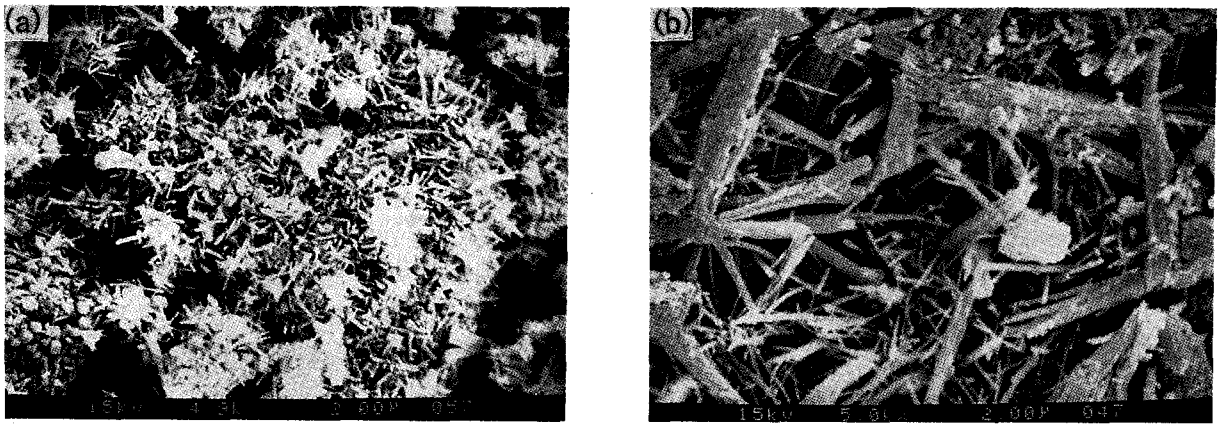
3.2 수화 생성물

CSA 혼합시멘트의 수화물 및 boric acid의 영향을 관찰하기 위하여 각각의 paste를 준비하였고 XRD와 SEM을 통하여 관찰하였다.

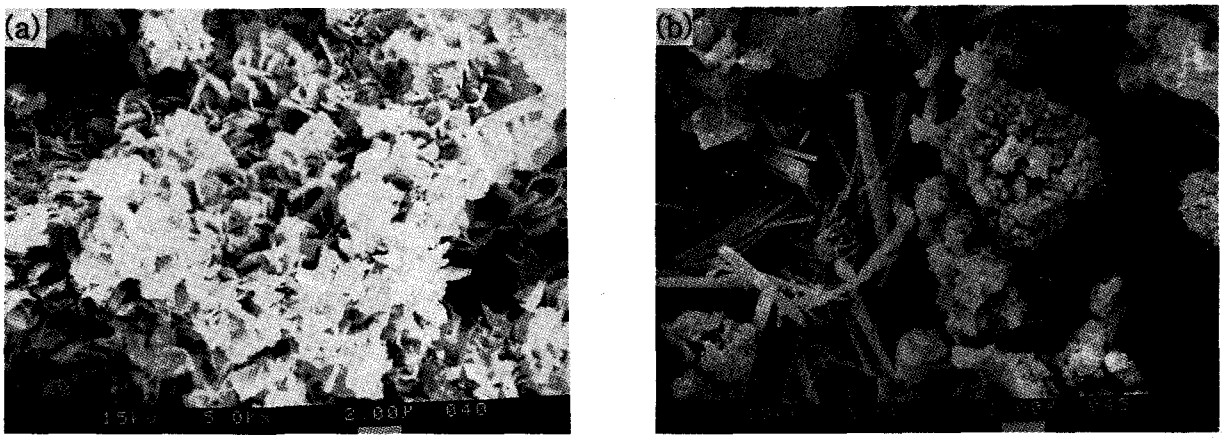
〈Fig. 5〉는 boric acid의 첨가량에 따른 series 1의 XRD pattern이다. plain의 경우 시간이 지남에 따라 $C_4A_3\bar{S}$와 석고의 intensity가 시간이 지남에 따라 감소하는 것을 관찰할 수 있으며, 이와 함께 주 수화생성물[2),7)]로서 ettringite와 $Ca(OH)_2$를 관찰할 수 있다. boric acid가 2wt % 첨가되었을 경우 역시 주 수화생성물로서 ettringite와 $Ca(OH)_2$를 관찰할 수 있으나, 석고의 양이 반응 24시간에서도 plain과 달리 많은 양이 잔존하고 있다. 이와 함께 주 수화생성물[2),7)]인 ettringite와 $Ca(OH)_2$가 생성되어지는 시기도 반응 24시간에서야 관찰이 가능하다.

〈Fig. 6〉은 boric acid의 첨가량에 따른 series 1의 SEM 사진이다. plain의 경우 반응초기에 입자의 표면에서 생성된 침상구조의 수화생성물을 관찰할 수 있으며, 이러한 수화물은 시간이 경과됨에 따라 성장하여, 길고 굵은 단사형의 침상으로 관찰된다. XRD의 pattern에서 주 수화생성물로 ettringite라는 것을 확인할 수 있었다.

〈Fig. 7〉은 series 1의 paste에 boric acid를 2wt% 첨가되었을 경우 시간에 따른 SEM 사진을 나타낸 그림이다. 반응초기에 생성된 수화물은 plain과는 달리 장미꽃 모양의 판상인 mono-



〈Fig. 6〉 The SEM photograph of the paste of series 1 ((a) 1min, (b) 24hr)



〈Fig. 7〉 The SEM photograph of the paste of series 1 in Boric Acid 2wt%(((a) 1min, (b) 24hr)

sulfate를 clinker 입자의 표면에서 관찰할 수 있다.[7] 그러나 이러한 관상은 시간이 지남에 따라서 결정이 파괴되며, 반응 24시간에서는 침상의 ettringite를 관찰할 수 있다.

4. 결 론

1. Boric acid의 첨가로 인한 CSA계 혼합시멘트의 응결지연 효과는 무수석고의 반응지연과 생성물의 형태 변화로 나타났다.
2. CSA계 혼합시멘트에서 응결지연은 boric acid의 첨가량에 따라 늘어났고, 같은 양의 boric acid가 첨가되었을 경우 OPC의 함량이 많아질수록 더 민감하게 작용되었다.
3. Boric acid가 첨가되었을 경우 XRD의 분석결과, 석고의 반응속도의 지연으로 나타났다. 특히 주 수화생성물인 ettringite의 경우 석고의 반응속도 지연으로 반응초기에 생성되지 못하고 대신 monosulfate가 생성되어지는 것을 관찰할 수 있었다.
4. CSA계 혼합시멘트의 mortar에 boric acid를 첨가하였을 경우 초기 flow 값이 증진되었고, 이에 따라 초기 작업시간을 확보할 수 있었다.

〈참 고 문 헌〉

1. ACI Committee 223. "Expansive Cements Concrete-Present State of knowledge." ACI Journal (August, 1970), pp. 583~610.
2. Bentur, A., and Ish-Shalom, M. "Properties of Type K Expansive cement of Pure Components Ⅱ. Proposed Mechanism of Ettringite Formation and Expansion in Unrestrained Paste of Pure expansive component." Cement and Concrete Research.
3. Budnikov, P. P., and Kravchenko, I. V, "Expansive Cements. Principle paper-Expansive Cement." Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement, Vol. 4 (Tokyo, 1968), pp. 319~330.
4. Burciaga, D. A. "Micromechanical Modeling of Expansive Cements." Engineer Thesis (February, 1977). Department of Civil Engineering, Stanford University, Stanford, California.
5. Kalousek, G. L. "Development of Expansive Cement." Kleir Symposium on Expansive Cement Concretes. ACI Publication SP-38 (1973), pp. 1~19.
6. Kerdegari, A. "The Role of Gypsum in Portland Cement and Expansive Cement." Ph. D. Thesis (September, 1978), Department of Civil Engineering, Stanford University, Stanford, California.
7. Hiroshi Uchikawa and Shunichiro Uchida, "Influence of Boric Acid on Hydration of Ultra Rapid Hardening Cement." 小野田研究所 第29, pp. 1~9.