

규불화마그네슘 ($MgSiF_6 \cdot 6H_2O$) 이 첨가된 칼슘실리케이트 (C_3S) 및 칼슘알루미네이트 (C_3A) 의 수화특성

김승문* · 이병기 · 박대영 · 노재성 임헌성

(충남대학교 정밀공업화학과)

(한국화학연구소)

1. 서 론

일반적인 무기지연제로서 잘 알려진 규불화마그네슘 ($MgSiF_6 \cdot 6H_2O$) 은 응결지연제, 방수제, 경화촉진제, 방청제로서의 다양한 용도를 가짐으로써 그 활용 가능성이 최근 시멘트 콘크리트 건축물의 대형화, 고층화 및 초대형화에 따라 콘크리트 구조물의 물성개선에 대한 요구에 따라 증대되고 있다. 특히, 건축물의 대형화로 인한 cold joint 문제와 교통체증 등에 따른 Ready mixed concrete의 운송 지연에 따른 문제점이 심각하게 되었다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 근래에 와서는 콘크리트의 3성분인 물, 시멘트, 골재 외에 혼화제나 첨가제를 첨가시킴으로써 fresh concrete의 특성을 변화시켜 각종 공사 현장의 작업성 개선 및 2차 제품의 질적 향상을 이루고자 하고 있다. 따라서, 지연제는 시멘트 콘크리트의 응결 경화시간을 수시간부터 수일간까지 임의로 지연시키고 그 후의 강도 발현에 대해 악영향을 미치지 않는 물질을 말한다. 현재 사용되고 있는 지연제로는 유기계로서 ligno-sulfuric acid나 그 염류, hydroxy carboxylic acid와 그 염류, cellulose 등이 있으며, 무기계로서는 인산염, 규불화염, 산화아연, 마그네슘염 등을 들 수 있으나, 다양한 용도를 가진 규불화마그네슘이 대표적이다. 따라서 본 연구에서는 지금까지 잘 알려져 있는 대표적인 무기질의 응결 및 수화지연제인 규불화마그네슘을 산업 부생물로 발생하는 규불화수소산과 마그네슘염과의 반응으로 제조하였으며, 시멘트의 초기 수화반응에 규불화마그네슘이 미치는 수화지연 메커니즘을 규

명하기 위해 복잡한 수화반응이 일어나는 시멘트가 아닌 규불화염이 시멘트에 작용시 수화에 직접 영향을 미치는 것으로 기대되는 시멘트 조성 광물로서 C_3A 및 C_3S 를 직접 합성하여 수화반응 후 X선 회절분석(XRD) 및 주사전자현미경(SEM)을 통하여 각 조성광물의 규불화마그네슘의 첨가에 따른 수화지연 메커니즘을 밝힘으로써 시멘트의 수화지연작용에 대한 기초 분석자료를 확보하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험재료

2.1.1 C_3S 와 C_3A 의 합성

본 실험에서는 시멘트의 주요 조성 광물인 C_3S ($3CaO \cdot SiO_2$) 및 C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$)를 합성하기 위해 시약용 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 를 사용하여 <그림 1>과 같은 방법으로 합성하였으며, 합성된 C_3S 와 C_3A 의 화학조성은 <표 1>과 같다.

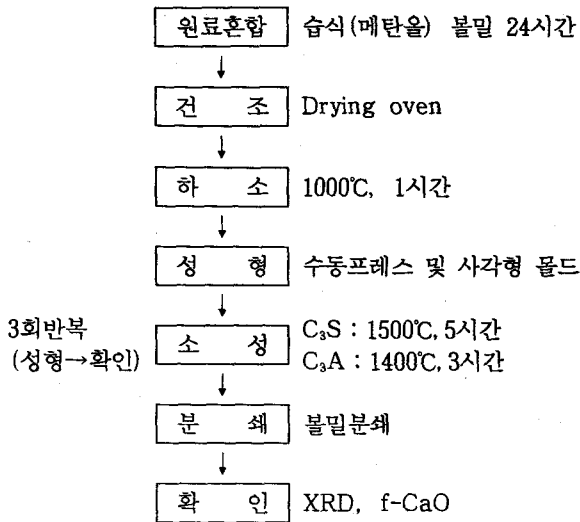
2.1.2 규불화마그네슘의 제조

일반적으로 불산제조공정시 부생되는 규불화수소산(H_2SiF_6)은 pH 1 이하의 강산성을 나타내므로 시멘트 수화생성물의 결정화를 약하게 하는 문제점을 가지므로, 규불화수소산과 탄산마그네슘

합성된 C_3S 와 C_3A 의 화학조성

<표 1>

구분	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
C_3S	73.29	23.37	2.47	0.98
C_3A	62.3	-	37.7	-

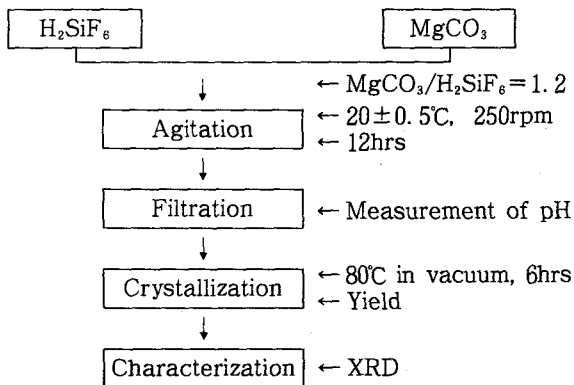


〈그림 1〉 C₃S와 C₃A의 합성 공정도

을 반응시켜 안정한 MgSiF₆ · 6H₂O과 같은 염의 형태로 〈그림 2〉와 같은 방법으로 제조하였다.

2.2 실험방법

〈그림 2〉와 같이 합성된 규불화마그네슘을 시멘트 조성 광물인 C₃A와 C₃S에 중량비로 0, 0.5, 2.0%를 첨가하였다. 그리고, C₃S(C₃A)에 대해 동일한 중량의 혼합수(H₂O)를 가한 후, 5분간 충분히 혼합하여 수화시간별(5분, 1시간, 24시간)로 시편을 채취하였다. 시편은 각각 아세톤으로 수화정지를 시킨 뒤 105°C에서 건조하였으며, 이를 분석시료화하여 SEM과 XRD를 통하여 수화생성물 및 수화상태를 관찰하였다. 이때 각 성분의 배합비는 〈표 2〉와 같다.



〈그림 2〉 규불화마그네슘의 합성 공정도

본 수화실험에 있어서의 각 성분물질의 배합비
〈표 2〉

Sample Name	C ₃ S (g)	C ₃ A (g)	MgSiF ₆ · 6H ₂ O		H ₂ O (g)
			(g)	M/C (wt%)	
S	40	-	0.0	0.0	40
S-5			0.20	0.5	
S-10			0.80	2.0	
A	-	40	0.0	0.0	40
A-5			0.20	0.5	
A-20			0.80	2.0	

* C : C₃S 또는 C₃A, M : MgSiF₆ · 6H₂O

3. 결과 및 고찰

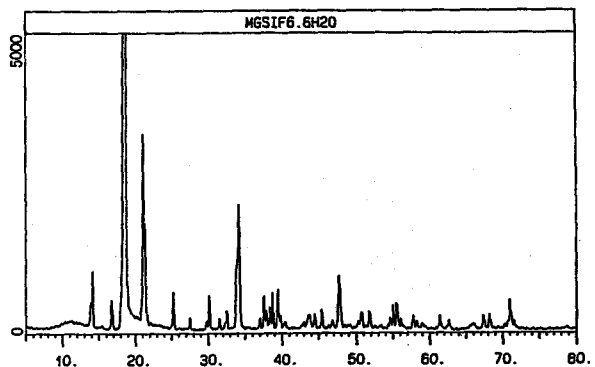
3.1 규불화마그네슘의 제조

〈그림 3〉은 규불화수소산에 탄산마그네슘을 반응시켜 합성된 규불화마그네슘의 XRD 결과이다. 규불화마그네슘의 표준피크와 비교분석한 결과 2θ 값 18.62, 18.77, 21.19, 21.42에서 잘 일치하는 것을 확인하였으며, 고순도의 규불화마그네슘이 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 그 결정형태를 SEM으로 관찰한 결과 육각(hexagonal) 및 사각기둥(tetragonal) 모양을 〈그림 4〉와 같이 확인할 수 있었다.

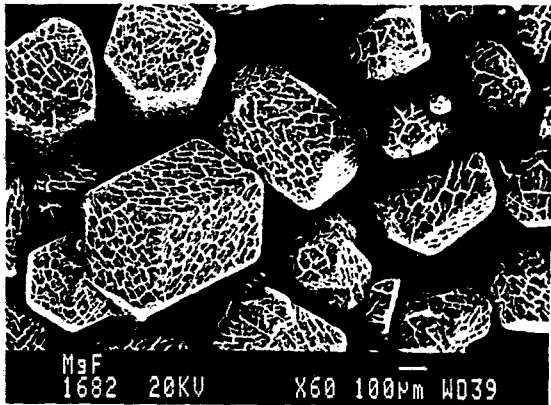
3.2 C₃S 및 C₃A의 수화에 미치는 규불화마그네슘(MgSiF₆ · 6H₂O)의 영향

3.2.1 XRD 분석

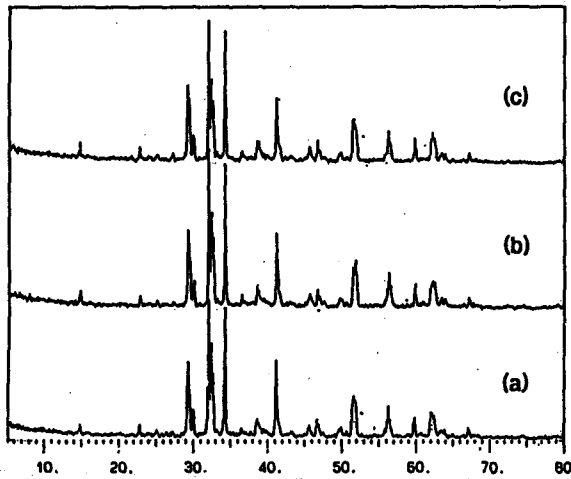
〈표 2〉와 같이 시멘트의 조성 광물인 C₃S와



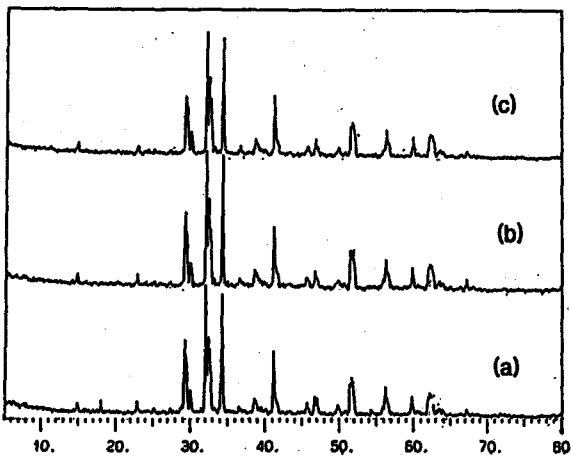
〈그림 3〉 합성된 MgSiF₆ · 6H₂O의 XRD 분석



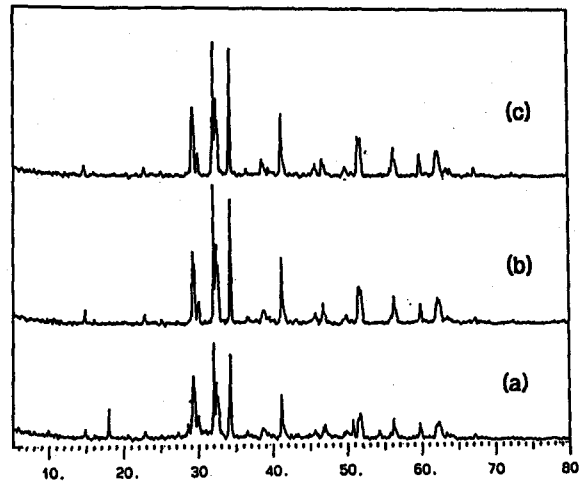
〈그림 4〉 합성된 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 의 SEM 분석



〈그림 5〉 C_3S 의 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 의 첨가량에 따른 XRD 분석(재령 5분)
(a) C_3S 단독 (b) 0.5% (c) 2.0%

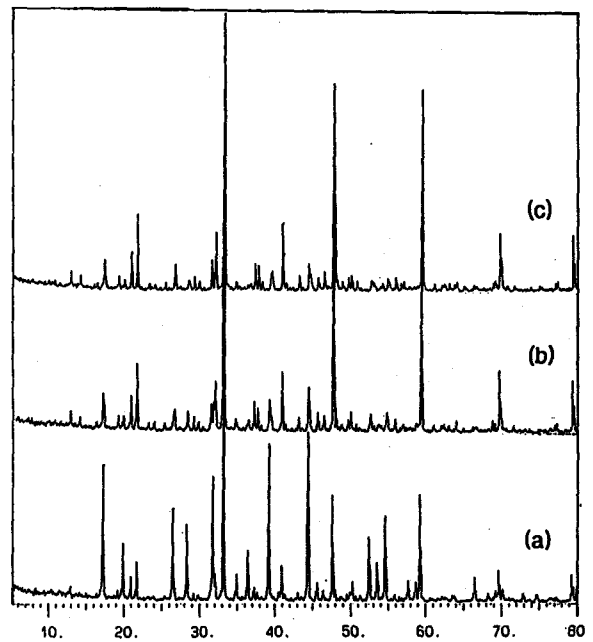


〈그림 6〉 C_3S 의 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 의 첨가량에 따른 XRD 분석(재령 1시간)
(a) C_3S 단독 (b) 0.5% (c) 2.0%

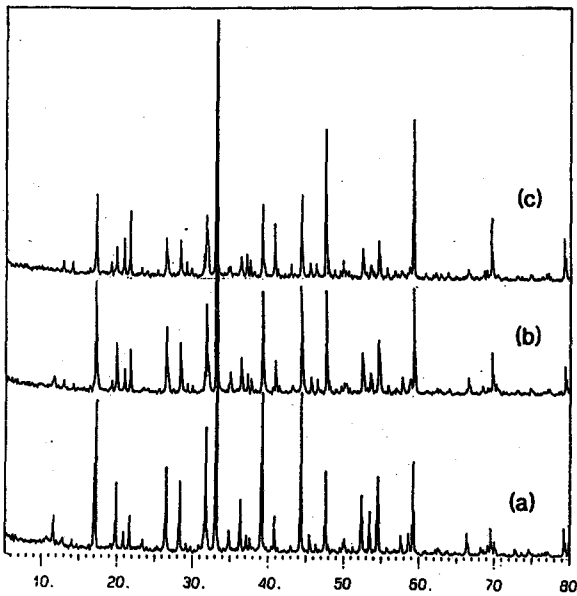


〈그림 7〉 C_3A 의 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 의 첨가량에 따른 XRD 분석(재령 24시간)
(a) C_3A 단독 (b) 0.5% (c) 2.0%

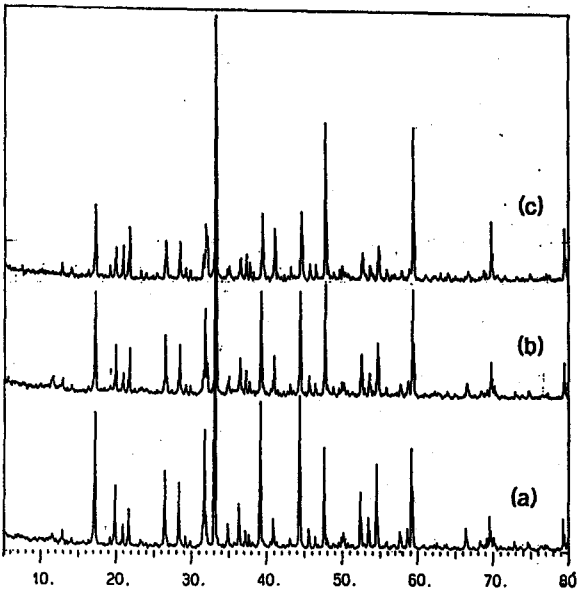
C_3A 의 규불화마그네슘의 첨가량에 따른 수화실험에서, C_3S 에 대해 재령 5분에서의 XRD 분석결과는 〈그림 5〉와 같이 나타났다. 이 때 C_3S 단독 (a) 과 규불화마그네슘을 첨가한 시편 (b, c) 에서는 수화의 진행이 특별한 차이가 없는 것으로 나타났다으며, 재령 1시간인 〈그림 6〉에서는 C_3S 단독 (a) 에서 $Ca(OH)_2$ 결정피크가 2θ 값 18.02에서 나타나기 시작했다. 그러나, 첨가량 0.5% (b) 와



〈그림 8〉 C_3A 의 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 의 첨가량에 따른 XRD 분석(재령 5분)
(a) C_3A 단독 (b) 0.5% (c) 2.0%



〈그림 9〉 C_3A 의 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 의 첨가량에 따른 XRD 분석 (재령 1시간)
(a) C_3A 단독 (b) 0.5% (c) 2.0%

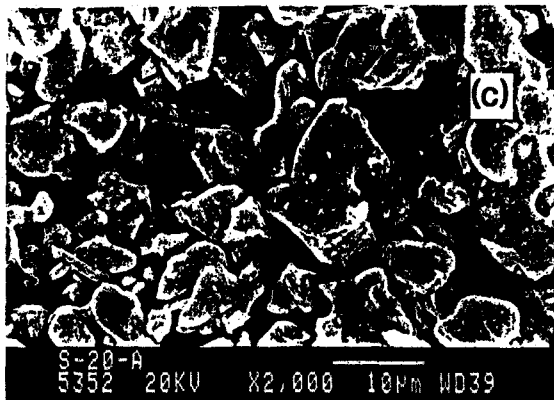
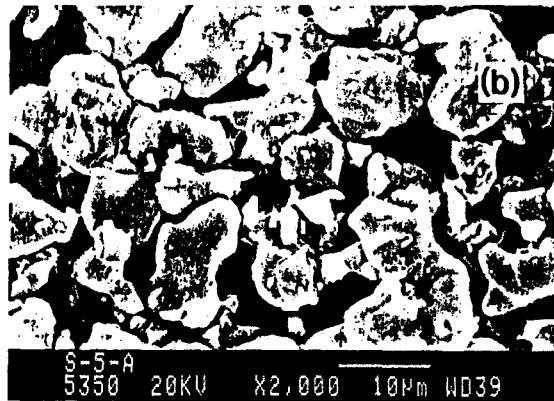
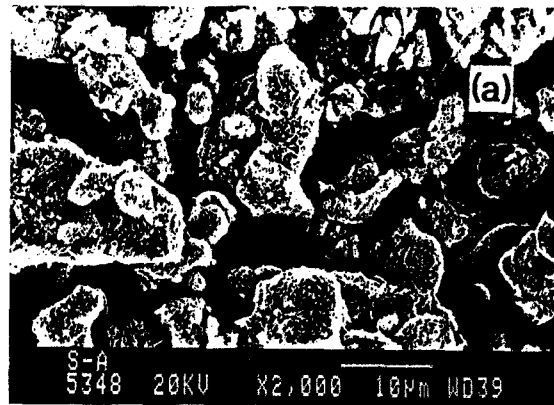


〈그림 10〉 C_3A 의 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 의 첨가량에 따른 XRD 분석 (재령 24시간)
(a) C_3A 단독 (b) 0.5% (c) 2.0%

2.0% (c)에서는 관찰되지 않았으며, 또한 재령 24시간인 〈그림 7〉에서는 C_3S 단독 (a)에서 확인한 $Ca(OH)_2$ 결정피크가 관찰되었지만, 0.5% (b), 2.0% (c)에서는 역시 관찰되지 않았다. 이상의 결과로 C_3S 에 대한 규불화마그네슘의 수화

의 응결지연효과가 재령 24시간까지도 지속되는 것을 확인할 수 있었다.

또한, C_3A 에 대해서는 재령 5분에서 〈그림 8〉과 같이 C_3A 단독 (a)과 0.5% (b), 2.0% (c)에서 $Ca(OH)_2$ 결정피크가 관찰되었지만, C_3A 단독에 비하여 규불화마그네슘이 첨가된 시편에서는 결정피크의 intensity가 훨씬 작았으며, 첨가량이 증



〈그림 11〉 C_3S 의 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 의 첨가량에 따른 SEM 분석 (재령 5분)
(a) C_3S 단독 (b) 0.5% (c) 2.0%

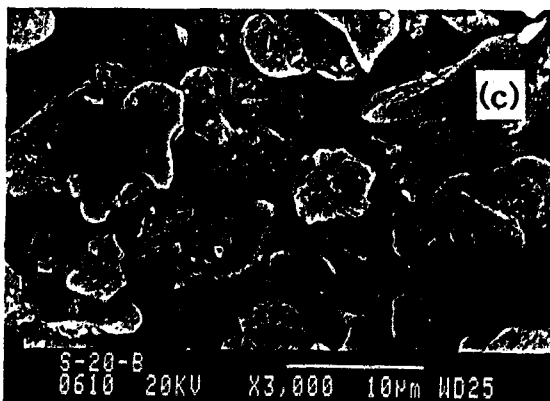
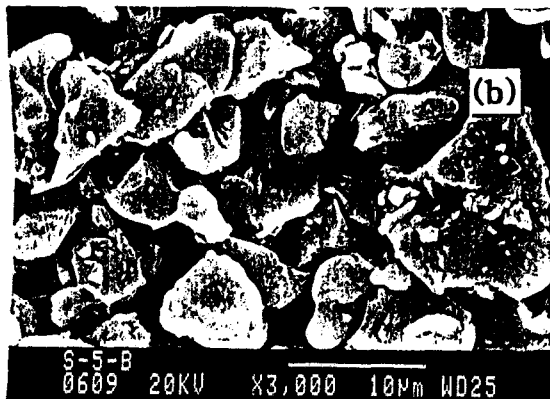
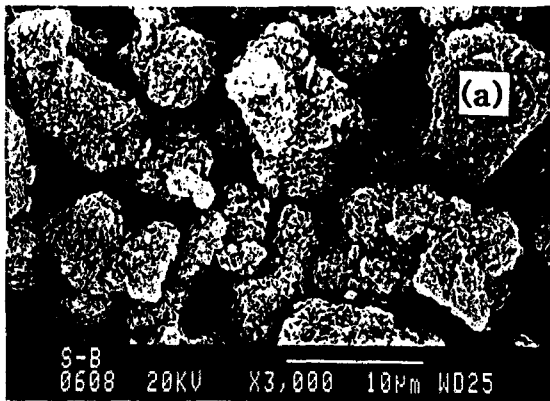
가함에 따라 피크의 intensity가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

그리고, 재령 1시간인 <그림 7>에서는 C_3A 단독(a)은 규불화마그네슘이 첨가된 시편과 큰 차이가 없었으나, 미수화 C_3A 피크가 감소함을 확인할 수 있었으나, 재령 24시간인 <그림 10>에서는 재령 1시간과 큰 차이가 없었다. 이로써 규불

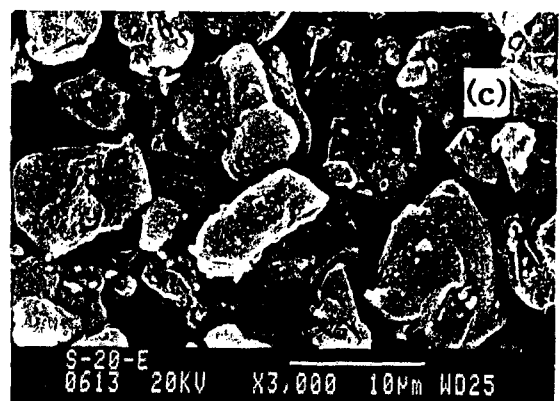
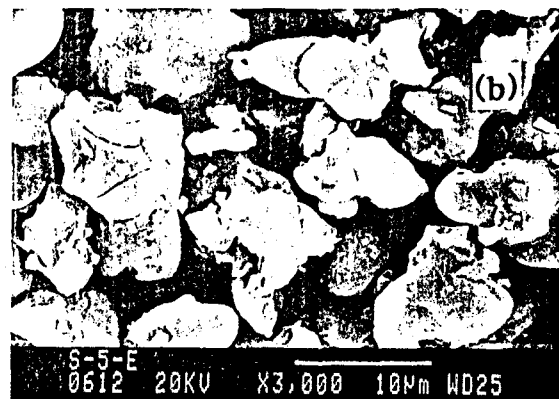
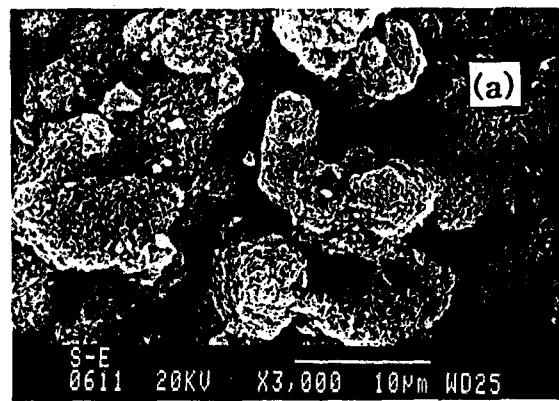
화마그네슘의 C_3A 에 대한 수화지연효과는 재령 1시간에서도 현저한 지연효과를 관찰할 수 있었다.

3.2.2 주사전자현미경 관찰

XRD 분석결과를 검증하기 위해 SEM을 통하여 수화의 진행정도를 관찰하였다. 그 결과 C_3S 에



<그림 12> C_3S 의 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 의 첨가량에 따른 SEM 분석(재령 1시간)
(a) C_3S 단독 (b) 0.5% (c) 2.0%

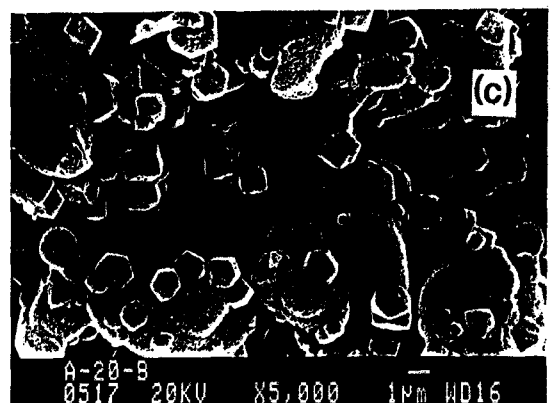
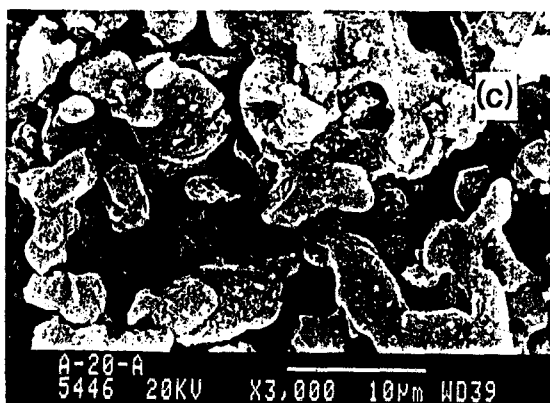
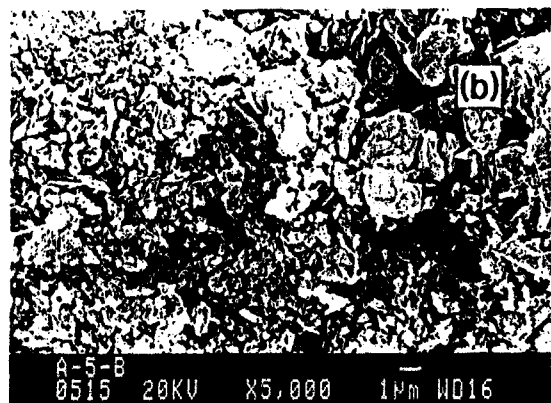
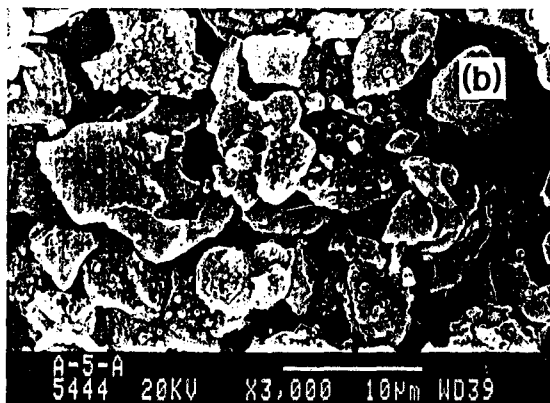
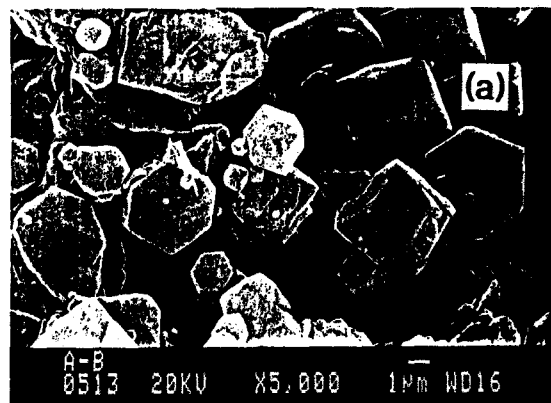
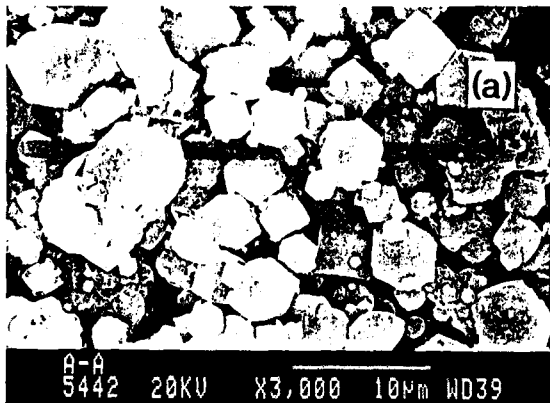


<그림 13> C_3S 의 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 의 첨가량에 따른 SEM 분석(재령 24시간)
(a) C_3S 단독 (b) 0.5% (c) 2.0%

대한 규불화마그네슘의 첨가량에 따른 재령 5분인 <그림 11>을 보면, C_3S 단독(a)에서 표면에 미세한 입자가 생성되었음을 관찰할 수 있었으나, 규불화마그네슘을 첨가한 시편(b, c)에 대해서는 관찰할 수 없었다.

또한, 재령 1시간인 <그림 12>에서는 C_3S 단독(a)에서 표면에 상당량의 $Ca(OH)_2$ 라고 생각되

는 미세한 입자가 C_3S 입자표면을 치밀하게 둘러싼 것을 관찰할 수 있었으나, 규불화마그네슘이 첨가된 시편(b)와(c)에서는 관찰할 수 없었다. 재령 24시간에서도 역시 <그림 11>에서 보는 바와 같이 C_3S 단독(a)에서는 입자표면에서 더욱 치밀한 입자의 생성을 관찰할 수 있었으나, 규불화마그네슘이 첨가된 시편(b)와(c)에서는 관찰할

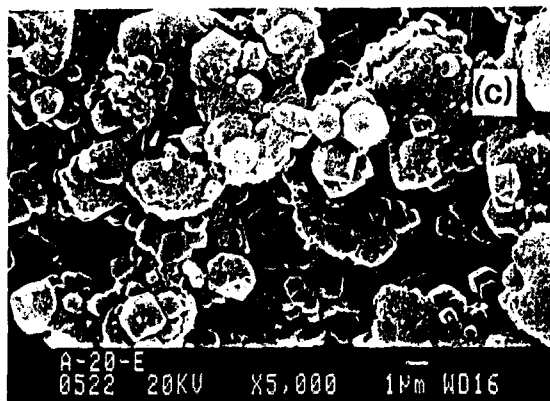
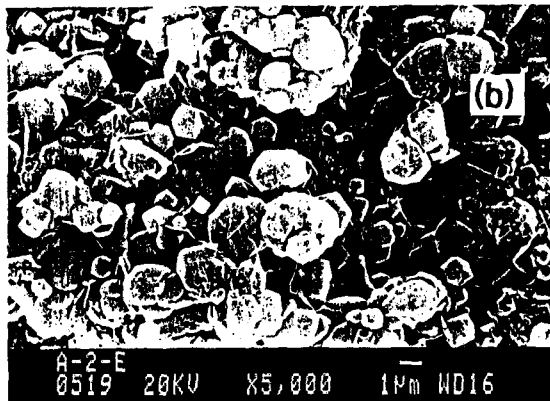
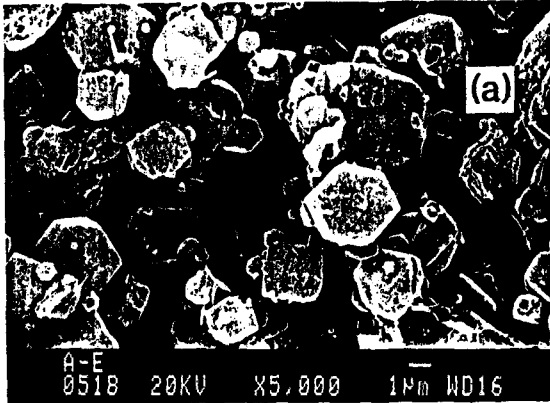


<그림 14> C_3A 의 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 의 첨가량에 따른 SEM 분석(재령 5분)
(a) C_3A 단독 (b) 0.5% (c) 2.0%

<그림 15> C_3A 의 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 의 첨가량에 따른 SEM 분석(재령 1시간)
(a) C_3A 단독 (b) 0.5% (c) 2.0%

수 없었다.

이와는 반대로 C_3A 에 대해서는 재령 5분인 <그림 14>에서 관찰되듯이 C_3A 단독(a)에서는 C_3A 의 정육면체의 수화생성물을 확연히 관찰할 수 있었으나, (b)와 (c)에서는 거의 관찰이 되지 않



<그림 16> C_3A 의 $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ 의 첨가량에 따른 SEM 분석(재령 24시간)
(a) C_3A 단독 (b) 0.5% (c) 2.0%

았다. 하지만, 재령 1시간인 <그림 15>에서는 C_3A 단독(a)에서 두드러진 결정성장이 확연히 관찰됨으로써, 수화가 진행되었음을 알 수 있었다. 첨가량이 0.5% (b)에서는 일부 수화가 진행되어 수화생성물을 관찰할 수 있었고, 2.0% (c)를 첨가한 시편에 대해서도 수화생성물이 관찰되었다. 재령 24시간인 <그림 14>에서는 C_3A 단독과 규불화마그네슘의 첨가에 관계없이 다량의 수화생성물이 생성된 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 첨가량 2.0% (c)에서는 완전한 수화가 진행되지 않고, 부분적인 수화가 진행되었음을 관찰할 수 있었다. 이로써, 첨가량 2.0%에서는 재령 24시간까지 C_3A 의 수화를 일부 지연시킴을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

1. 규불화수소산(H_2SiF_6)와 탄산마그네슘($MgCO_3$)를 사용하여 육각기둥(hexagonal) 결정의 규불화마그네슘을 합성하였으며, 이때 합성된 규불화마그네슘의 XRD 분석에서 2θ 값 18.62, 18.77, 21.19, 21.42에서 주요 결정피크가 관찰되었다.
2. 규불화마그네슘 2.0% 첨가시 XRD 분석 및 SEM 관찰을 통하여 C_3S 및 C_3A 의 수화반응이 24시간까지 지연됨을 확인할 수 있었다.
3. XRD 및 SEM의 관찰결과 규불화마그네슘의 C_3S 및 C_3A 에 미치는 수화지연 효과는 C_3A 보다 C_3S 에 더 크게 나타났다.

<참 고 문 헌>

1. 노재성, Cement와 弗素化學, 시멘트, 51~60 (1997)
2. Ocrit Fabrik, NL 73 584, 1955; NL 77 764, 1956; NL 86 875, 1957
3. Elec Househld Mach, SU 855 074, 1978
3. Hiroshi UCHIKAWA, "What is the Role of Free Lime in the Early Hydration of Alite? -Does It acts as Retarder or Accelerator?" 小野田研究報告 36(2) 69~78(1984)