

## CSA계 혼합 시멘트 수화에 미치는 Boric Acid의 영향

유광석 · 이경희 · 김남호\* · 이양수\* · 안광훈 · 이재원 · 임평\*\*

명지공과대학 무기재료공학과

\*동양중앙연구소

\*\*배재대학교 공과대학 신소재공학부

(1997년 11월 14일 접수)

## Effects of $H_3BO_3$ on the Hydration of $C_4A_3\bar{S}$ Blended Rapid Hardening Cement

K.S. YOO, K.H. Lee, N.H. Kim\*, Y.S. Lee\*, K.H. Hun, J.W. Lee and Going Yim

Dep. of Inorg. Mater., Myong Ji Univ.

\*Tong Yang Central Laboratories

\*\*Fac. of Adv. Mat's Eng., Col. of Eng., Paichai University

(Received November 14, 1997)

### 요 약

$C_4A_3\bar{S}$ 계 속경성 혼합시멘트에 대한  $H_3BO_3$ 의 첨가에 따른 mortar의 물성과 수화 생성물에 관한 연구를 하였다.  $H_3BO_3$ 의 첨가는 응결 시간의 지연과 흐름성의 개선을 가져 왔다.  $H_3BO_3$ 의 첨가에 따라 초기 수화 생성물은 monosulfate가 생성되며 이 생성물이 존재하는 기간도 길어진다. 일단 monosulfate가 생성되면 그후 ettringite로 변화되면서 중간 단계로 gel 상의 물질로 변화된다. 초기에 생성되어지는 monosulfate는 mortar의 응결시간과 flow에 영향을 준다.

### ABSTRACT

The study was carried on the influence of  $H_3BO_3$  for hydration of blended rapid hardening cement which was composed of  $C_4A_3\bar{S}$ . Adding  $H_3BO_3$  to the mortar of blended rapid hardening cement delayed the setting time and increased the flow of the mortar. When  $H_3BO_3$  added to the blended rapid hardening cement, monosulfate was produced rather than ettringite and the existing time of monosulfate also prolonged. After hours monosulfate was converted to ettringite through being produced like gels. This monosulfate phase influences on the setting time and flow of fresh mortar.

**Key words :**  $C_4A_3$ ,  $H_3BO_3$ , Retarder, Monosulfate, Ettringite, Rapid harding, Blended cement

### 1. 서 론

일반 시멘트 콘크리트의 경우 대기 중에서 경화에 따른 건조 수축이 크게 일어나며 이러한 건조 수축은 건물의 균열과 같은 피해를 일으킨다. 이러한 폐단을 개선하기 위하여 수축 보상의 방법의 하나로 팽창 시멘트가 사용되어진다. 또한 이러한 팽창성은 수화반응 시 내부응력으로 인한 경화체의 강도를 증진시켜 주는 요인이 되기도 하며 그 함량에 따라 초속경성도 부여하게 된다.<sup>1,3)</sup>

팽창 시멘트의 팽창재로서는 calcium sulfoaluminate ( $C_4A_3\bar{S}$ )계와 생석회계로 대별된다.<sup>3,4)</sup> 특히 초속경성을 가지며, 그 후에도 안정한 강도 증진을 보이는 시멘트를 초

속경 시멘트라고 한다.<sup>3,4)</sup> 이러한 초속경 시멘트는 실제 단독으로 사용되기도 하지만 일반 보통 시멘트와 일정한 비로 혼합하여 사용되어진다.<sup>1,3)</sup> 그러나 이러한 초속경 시멘트의 단점으로는 작업 시간, 작업성, 강도 발현 시기 등의 조절이 어려운 문제로 제기되고 있다. 이러한 단점들은 각종 첨가제를 적절하게 사용함으로써 개선되어질 수 있다.

각종 첨가물 중에서  $H_3BO_3$ 의 첨가는 초속경 시멘트의 응결을 지연시키며, 응결 개시 후에는 반응이 급속히 일어나는 특징을 가지고 있다.<sup>5)</sup>

본 연구에서는 초속경 성분인  $C_4A_3\bar{S}$ 와 무수 석고를 혼합하여 초속경 혼합체로 하고 여기에 보통 포틀랜드 시멘트를 일정비로 혼합하여 초속경성 혼합 시멘트를 제조하고

이것을 가지고 페이스트와 mortar 반죽을 만들어 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>을 첨가하여 그에 따른 응결 지연 현상에 관하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료

C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄와 태국산 천연 무수석고, 보통 포틀랜드 시멘트를 건식 혼합하여 사용하였으며, 첨가제인 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>는 특급 시약을 사용하였다.

실험에 사용되었던 시료의 화학조성을 Table 1에 나타내고 Bogue 및 Metha식에 의한 광물학적 성분을 Table 2에 각각 표기하였다. 또한 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄-무수석고-포틀랜드 시멘트의 혼합량 및 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>의 함량을 Table 3에 표기하였다.

2.2. 배합

C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄와 무수석고를 중량비 1.5:1로 혼합하여 초속경 혼화재를 만들고 이에 시멘트를 속경혼화재에 대하여 무게비 1:1 및 1:1.4의 비율로 혼합하여 초속경 혼합 시멘트로 하였다.

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>의 첨가는 반죽에 사용할 물에 녹혀 사용하였으며, 그때의 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>의 첨가량은 초속경 혼합 시멘트에 대하여 0.3, 1, 2 wt%로 하였다.

반죽은 paste반죽 및 mortar반죽을 모두 실시하였으며, paste반죽은 경화체 내부 미세구조 관찰을 목적으로 하였고 mortar반죽으로는 mortar의 흐름성, 응결시간, 수화열 등을 측정하였다.

응결시간은 비카트침(KS L 5108)을 이용하여 측정하

Table 1. Chemical Composition of the OPC and C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄

	Chemical composition (wt%)										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	F-CaO	I/L	Blain(cm <sup>2</sup> /g)
OPC	20.91	5.57	2.93	62.28	3.26	2.11	0.89	0.08	0.77	1.61	3600
C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	5.32	39.3	2.25	40.67	2.11	8.21	0.17	0.03	0.12	0.05	3000

Table 2. The Cement Compound Composition Calculated by Bogue and Metha equations (wt%)

	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄
OPC	46.99	24.50	93.80	8.92	-
C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	4.65	11.75	-	6.84	75.00

Table 3. Mix Proportions of Starting Materials

	Cement (g)			Sand (g)	Water (g)	Retarder (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , g)	Mole ratio	
	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	CaSO <sub>4</sub>	OPC				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SO <sub>3</sub>	CaO/SO <sub>3</sub>
Series 1	360	240	600	2940	582	0	0.75	2.05
Series 1 + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (0.3 wt%)	358.92	239.28	598.20	5940	582	3.6	"	"
Series 1 + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (1 wt%)	356.40	237.60	594.00	2940	582	12	"	"
Series 1 + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (2 wt%)	352.80	235.20	588.00	2941	582	24	"	"
Series 2	216	144	840	2940	582	0	0.86	3.15
Series 2 + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (0.3 wt%)	215.35	143.57	837.48	2940	582	3.6	"	"
Series 2 + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (1 wt%)	213.84	142.56	831.60	2940	582	12	"	"
Series 2 + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (2 wt%)	211.68	141.12	823.20	2940	582	24	"	"

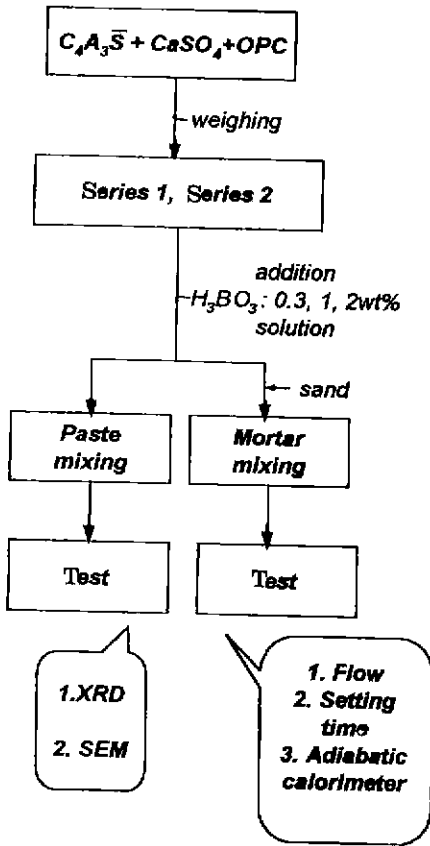


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

였고 그 측정시간은 5분을 주기로 측정하였다.

Paste반죽의 경우 W/C=2로 하였으며, mortar반죽의 경우 W/C는 0.485로 하였다.

Fig. 1은 실험의 공정을 나타낸 공정도이다.

2.2. 측정

본 연구에서는 mortar로서의 기본 특성인 흐름성, 응결시간 및 발열 온도 등이 측정되었으며, 또한 수화물의 미세구조를 알아보기 위하여 paste의 SEM 및 XRD 분석을 하였다.

여기서는 본 연구에서 측정된 방법 중 KS규정 밖의 측정에 대하여서만 언급한다.

단열식 수화 발열 온도 측정은 자체 제작한 기구를 사용하였다. 측정 용기는 정밀한 의미의 단열 용기라기 보다는 열전도 저항을 높게한 보온통에 가까우므로 발열의 속도 경향 및 시간 의존성을 정성적으로만 측정할 수 있으며, 절대 발열량 측정은 불가능 하였고 단지 시료간 특성 비교 검토만 가능하였다.

수화물의 미세구조 관측을 위한 paste는 1분, 20분,

3시간, 10시간, 15시간, 24시간동안 양생 후 무수 알콜에 의하여 수화를 정지시킨 후 건조시켜 SEM 및 XRD 시료로 사용하였다.

3. 결 과

3.1. Mortar의 flow 및 응결 시간

Fig. 2는 Series 1과 Series 2의 mortar에 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>의

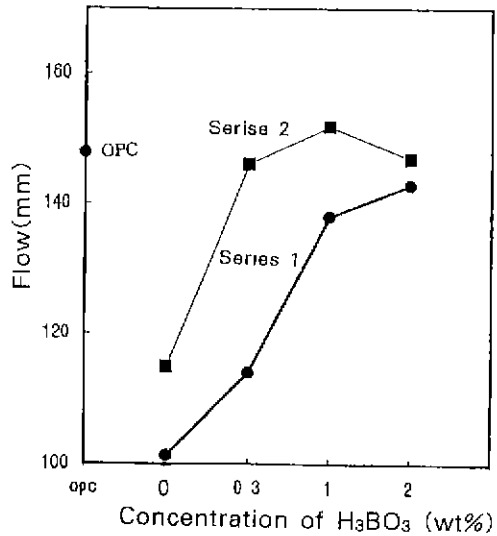


Fig. 2. The variation of the mortar flow by the amount of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

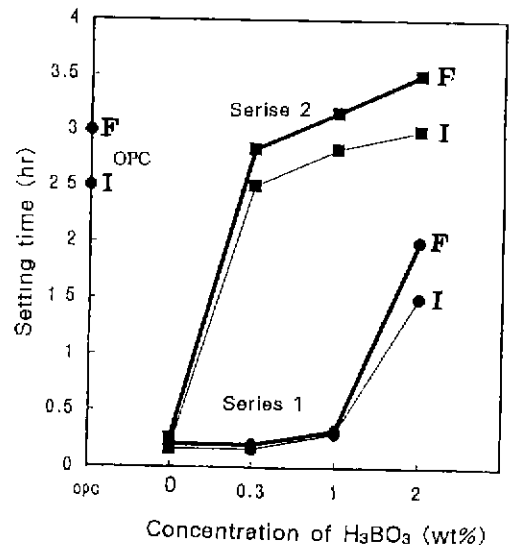


Fig. 3. The setting time of the mortar by the amount of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. (I: Initial setting, F: Final setting)

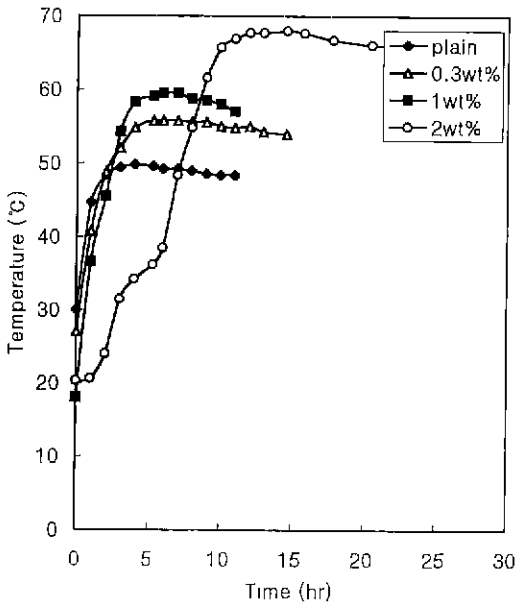


Fig. 4. The heat evolution of the mortar of Series 1.

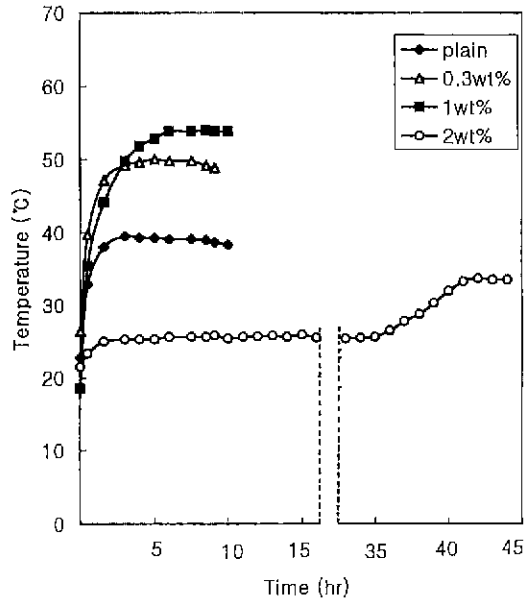


Fig. 5. The heat evolution of the mortar of Series 2.

ettringite-●, monosulfate-△,  $C_3A_3\bar{S}$ -■,  $CaSO_4$ -▲,  $Ca(OH)_2$ -□

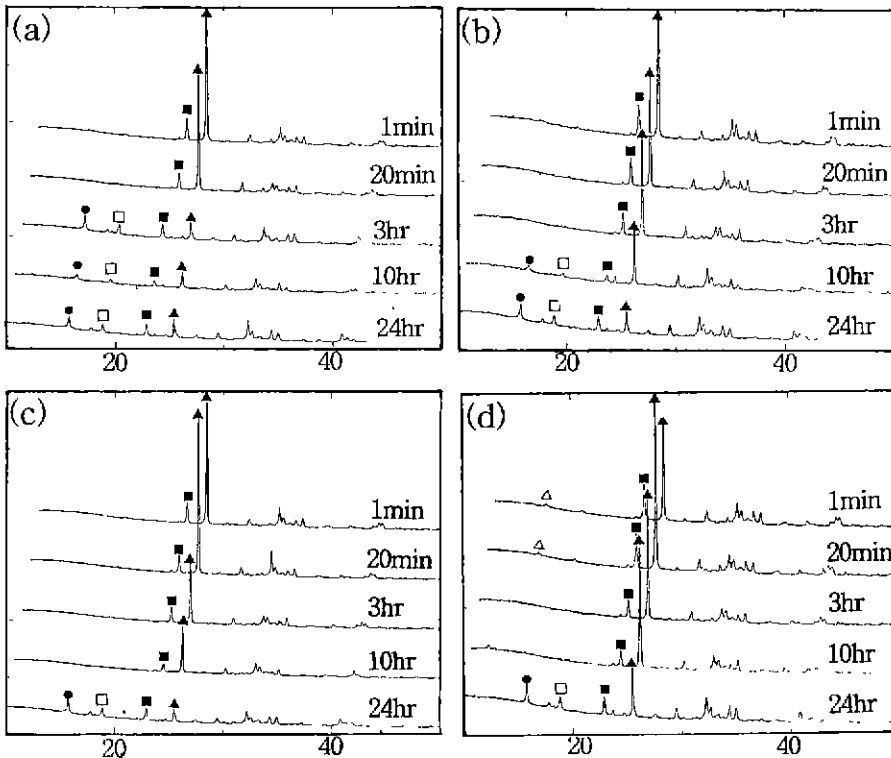


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the pastes of Series 1 by the amount of  $H_3BO_3$ . (The amount of  $H_3BO_3$ : (a) 0 wt%, (b) 0.3 wt%, (c) 1 wt% and (d) 2 wt%)

첨가량에 따른 flow의 변화를 나타내고 있다.

Series 1의 경우 plain 일 때 급결로 인하여 flow는 거의 없으나,  $H_3BO_3$ 의 첨가량에 따라 flow값의 큰 증가를 보이고 있으며, 첨가량이 2 wt%인 경우에는 보통 시멘트와 비슷한 값까지 향상됨을 보이고 있다.

Series 2의 경우에는 첨가량이 0.3 wt%만 첨가되어도 보통 시멘트의 flow값과 같아지게 나타나고 있으나,  $H_3BO_3$ 의 첨가량 0.3 wt% 이상이 되어도 그 이상의 flow 값의 증가는 볼 수 없다.

Fig. 3는  $H_3BO_3$ 의 첨가량에 따른 Series 1과 Series 2의 응결 시간을 나타낸 그림이다.

Series 1에서는  $H_3BO_3$ 의 첨가량이 1 wt%까지는 급결을 보이나, 2 wt%가 첨가되었을 때 2시간 정도의 지연을 관찰할 수 있다.

Series 2의 경우에는  $H_3BO_3$ 가 0.3 wt% 첨가될 때부터 확연한 지연을 보이고, 그 지연 시간의 정도도 일반 보통 시멘트의 응결 시간과 비슷한 2시간 30분 이상을 보이고 있다.  $H_3BO_3$ 의 첨가량이 증가됨에 따라 mortar의 응결 지연 시간도 거의 비례적으로 증가하고 있다.

3.2. 단열식 수화 발열 온도 측정

Fig. 4는 Series 1의 단열 온도 상승 곡선을 나타내고 있다. 이 그림에서 시간이 0시간이라는 것은 반죽을 시작한 후 약 5분후를 말한다. Fig. 4에 의하면  $H_3BO_3$  첨가량이 1 wt%까지는 약 3시간에 걸쳐 수화 발열이 급격하게 일어나며, 수화 반응 3시간 전후까지의 수화 발열 속도는  $H_3BO_3$  첨가량에 따라 그 기울기가 약간 완만하게 된다. 시간 0시간이 반죽을 끝내고 flow 측정에 들어간 시간이므로 이 시점에서의 발열량이 flow에 영향을 주고 있다. 즉 plain인 경우 30°C인 것이  $H_3BO_3$ 의 첨가량에 따라 0.3 wt%일 때 27°C, 1 wt%일 때 18°C를 나타내어 수화반응의 초기 지연을 보여주고 있다. 그러나

전체적인 발열의 형태는 별 변화가 없으며  $H_3BO_3$  첨가량과 초기 발열량은 반비례적으로 나타나고 있다.

한편  $H_3BO_3$ 가 2 wt% 첨가가 되면 발열의 형태는 뚜렷이 달라지게 되며, 발열의 속도가 2단계로 전개되어진다. 초기 5시간 전후까지의 반응과 그 이후 약 2-3시간 동안의 완만한 반응이 있는 후 수화반응은 7시간 전

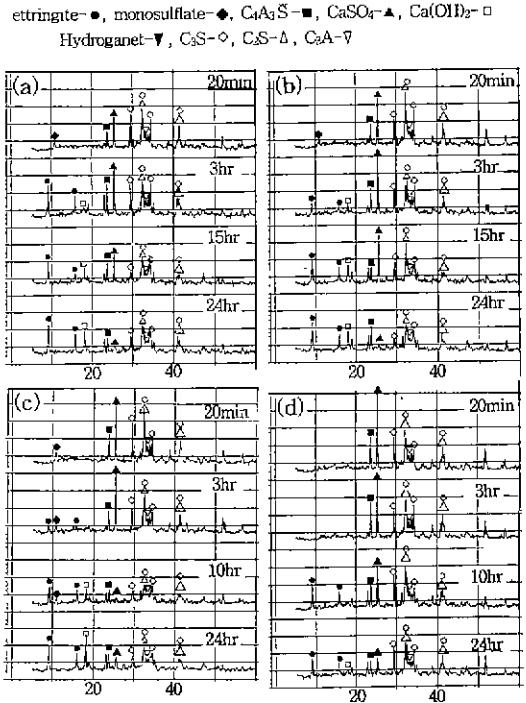


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of the paste of Series 2 by the amount of  $H_3BO_3$ . (The amount of  $H_3BO_3$ . (a) 0 wt%, (b) 0.3 wt%, (c) 1 wt% and (d) 2 wt%)

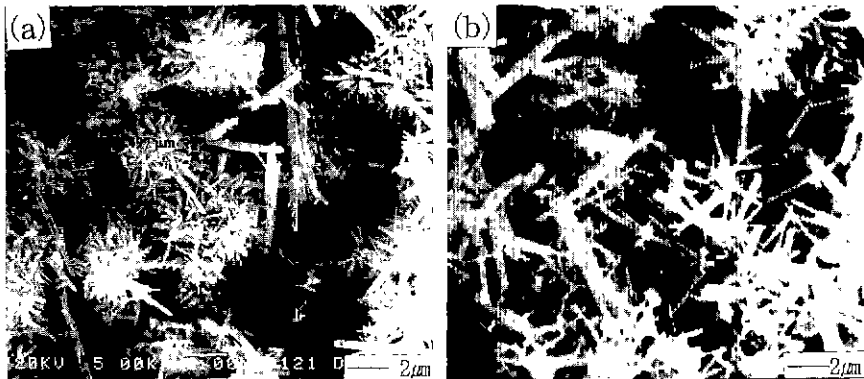


Fig. 8. Scanning electron micrographs of the paste of Series 1 ( $\times 5000$ ). (Curing time: (a) 20 min and (b) 10 hr)

후에서 다시 본격적인 반응이 일어나며, 이때에 발열량은 월등히 많게 나타나고 있다.

Fig. 5는 Series 2의 단열 수화 온도 곡선을 나타내고 있다. Fig. 5에 의하면 Fig. 4에 비하여 전체적으로 초기 발열량이 낮게 나타나고 있다. 이것은 혼합시멘트에  $C_4A_3\bar{S}$ 의 함량이 줄어들기 때문이다. 또한  $H_3BO_3$  첨가에 의한 영향은 Series 1과 같이 첨가량이 늘어나면 반응 5분까지의 발열이 적어지며 그후의 발열속도는 Series 1과 같다.

단지 특이 할 것은 첨가량이 2 wt%일 때이다. 이 경우에는  $H_3BO_3$ 의 첨가량이 2 wt%가 되면 초기 수화발열이 거의 일어나지 않는 상태가 약 35시간 동안 계속되다가 그 후 서서히 발열이 일어나고 있다.

### 3.3. XRD 결과

Fig. 6은 Series 1의 수화 생성물에 대한 XRD 결과이다. Fig. 6에 의하면 (a)의 경우 즉  $H_3BO_3$ 을 첨가되지 않은 경우 ettringite 및  $Ca(OH)_2$ 의 생성은 수화 3시간 이후부터 나타나기 시작한다. 이것은 수화 발열 곡선에서 초기 발열이 거의 끝나는 시점에 해당한다.

특히 석고는 그와 맞추어 급격히 줄어들었음을 확인할 수 있다.

한편 (b)의 경우 즉  $H_3BO_3$ 가 0.3 wt%첨가되면 석고의 소비 및 ettringite의 생성과  $Ca(OH)_2$ 의 생성은 10시간에서 나타나 반응이 지연되고 있음을 잘 볼 수 있다. 그러나 발열 온도 곡선은 10시간 이전에 벌써 최고 온도에 달하므로 실제 ettringite의 생성은 반응 3시간 이후 10시간 사이에서 활발히 진행되었음을 알 수 있다. 즉  $H_3BO_3$ 의 첨가량에 따라 이와 같은 반응의 지연 시간이 길어지는 현상을 XRD 결과 확인 할 수 있다.

한편  $H_3BO_3$ 가 2 wt%첨가되면 반응 초기에 일단 monosulfate가 생성된다.

Fig. 7은 Series 2의 XRD이다. Fig. 6과 비교하여  $H_3BO_3$ 의 영향이 거의 비슷하게 나타나고 있다. 단지 특이 한 것은 monosulfate가 반응 초기부터 생성되어지는 것을 볼 수 있으며 Series 1과 함께  $H_3BO_3$ 의 첨가로 인하여 초기 석고의 반응성이 떨어지는 것을 보이고 있다. 그러나 시간이 지남에 따라 결정 형태가 서서히 ettringite로 넘어가고 있다는 것을 시간에 따라 잘 나타내고 있다.<sup>3)</sup>

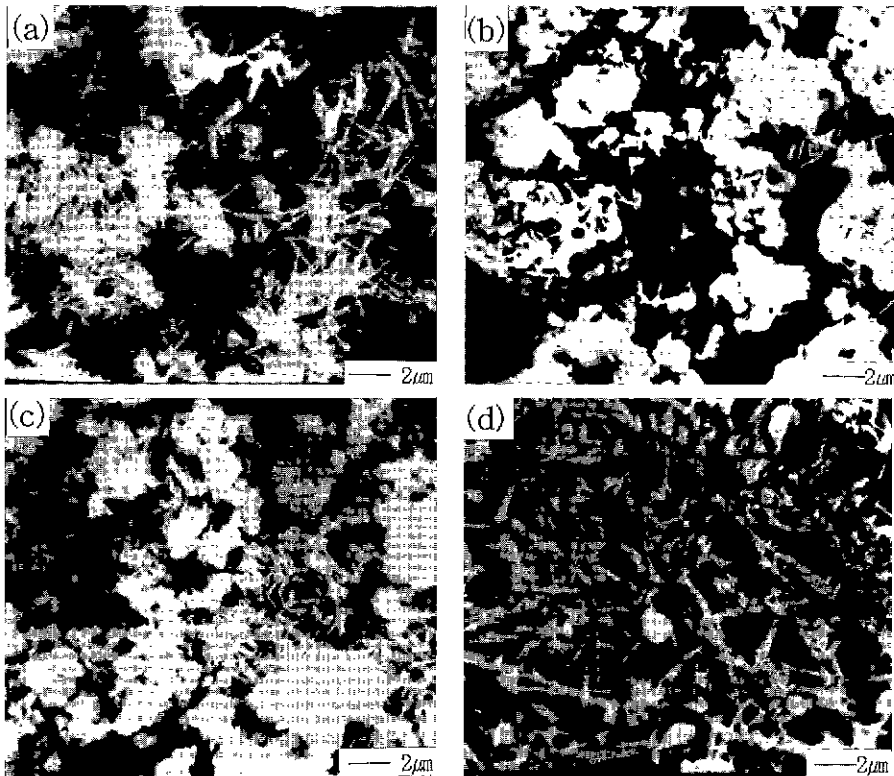


Fig. 9. Scanning electron micrographs of the paste of Series 1 by the amount of  $H_3BO_3$  0.3wt% ( $\times 5000$ ). (Curing time: (a) 1 min (b) 20 min (c) 3 hr and (d) 10 hr)

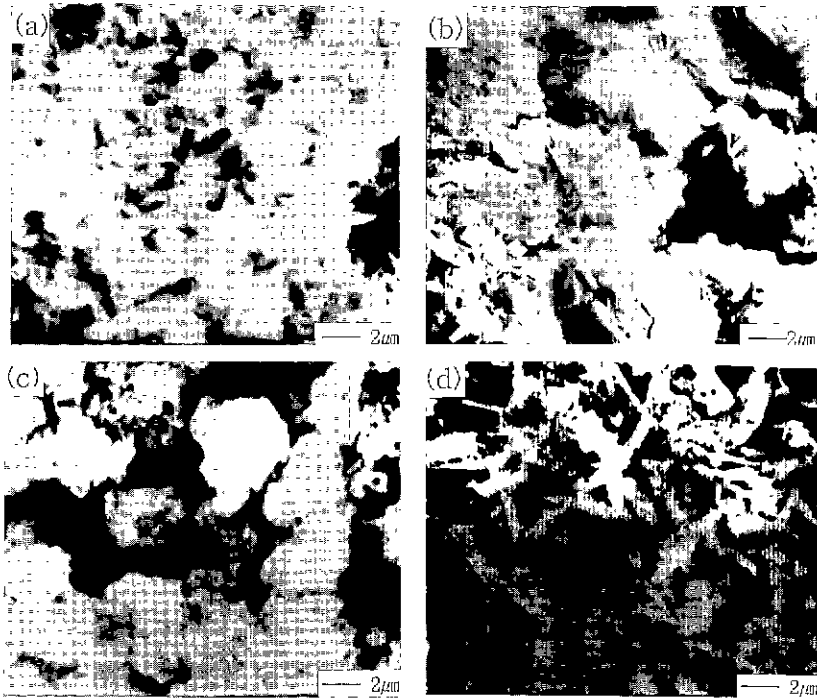


Fig. 10. Scanning electron micrographs of the paste of Series 1 by the amount of  $H_3BO_3$  1 wt% ( $\times 5000$ ). (Curing time : (a) 1 min (b) 3 hr (c) 10 hr (d) 24 hr)

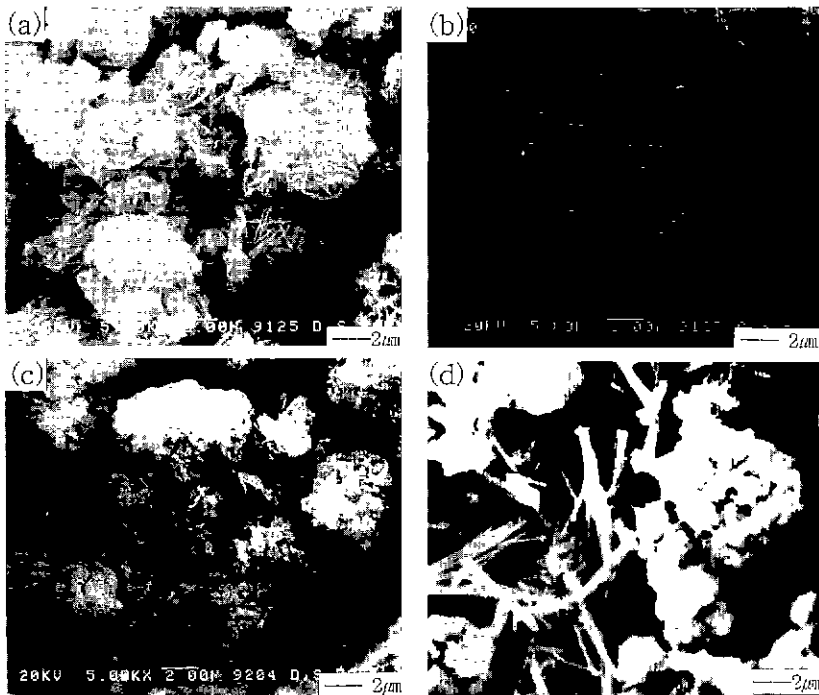


Fig. 11. Scanning electron micrographs of the paste of Series 1 by the amount of  $H_3BO_3$  2 wt% ( $\times 5000$ ). (Curing time : (a) 20 min, (b) 10 hr, (c) 15 hr and (d) 24 hr)

### 3.4 SEM 결과

Fig. 8-16은 모두 paste 경화체의 미세구조와  $H_3BO_3$  첨가 영향에 관한 결과이다.

Fig. 8은 Series 1에 있어  $H_3BO_3$ 를 첨가하지 않았을 경우이다. Fig. 8에 의하면 반응 20분에서 벌써 대표적인 ettringite가 잘 나타나 있다. 하지만 XRD 결과에서는 ettringite가 나타나지 않고 있어 이때 생성된 ettringite는 양적으로 극히 적거나 또는 비결정질 즉

gel상으로 존재한다고 볼 수 있다. 단지 이때의 특징은 미수화물 주위에 미세한 ettringite가 밤송이 같이 성장하고 있으며 그 사이사이에 즉 빈공간의 위치에는 비교적 큰 ettringite가 생성되어 있음을 볼 수 있다. 반응 24시간 이후에는 잘 발달된 ettringite의 결정을 보이고 있다.

Fig. 9는 Series 1에  $H_3BO_3$ 가 0.3 wt% 첨가된 경우이다. 초기에는 ettringite 수화물이 주로 생성되고 있음을

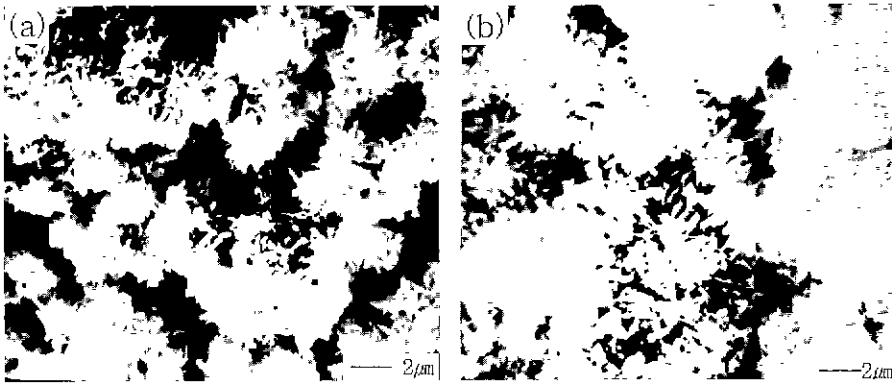


Fig. 12. Scanning electron micrographs of the paste of Series 2 ( $\times 5000$ ). (Curing time: (a) 20 min and (b) 24 hr)

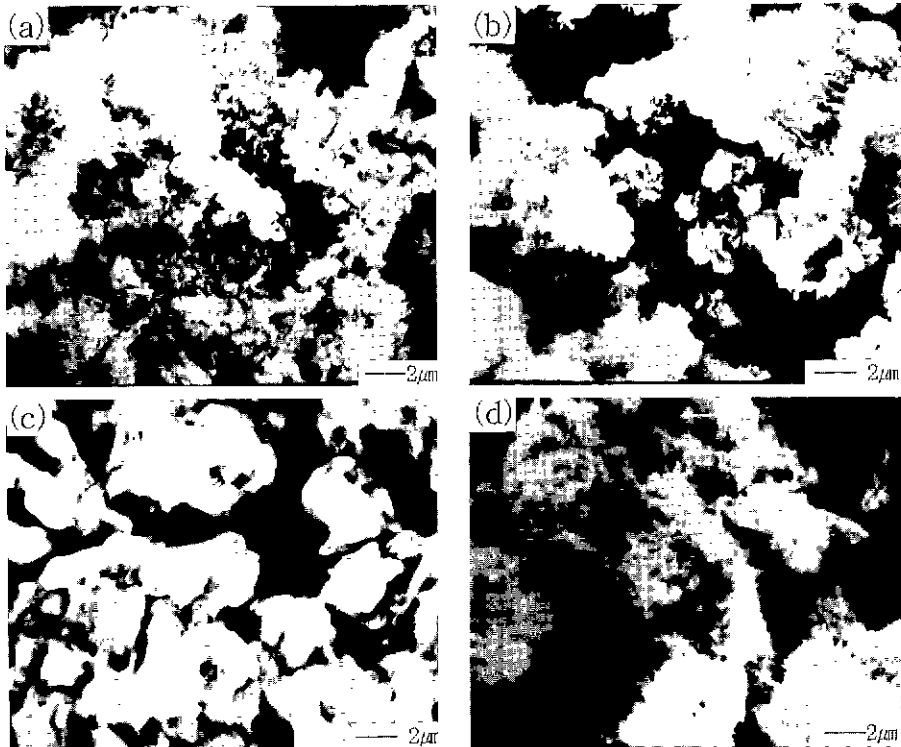


Fig. 13. Scanning electron micrographs of the paste of Series 2 by the amount of  $H_3BO_3$  0.3 wt% ( $\times 5000$ ). (Curing time: (a) 20 min (b) 10 hr (c) 15 hr and (d) 24 hr)



볼 수 있으나 20분이 지나면 monosulfate형상으로 변하고 다시 3시간 후에는 monosulfate와 ettringite의 혼합형태로 되었다가 반응 10시간에서 완전한 ettringite형상을 나타내게 된다. 이때의 XRD결과에는 반응 10시간까지는 monosulfate, ettringite 모두 나타나고 있지 않고 있다. 즉 Series 1의 SEM 결과를 정리하면  $H_3BO_3$ 가 첨가되지 않은 경우에는 반응 초기부터 침상의 ettringite가 생성되어 시간이 지남에 따라 결정성장이 잘 이루어지고 있는 것을 알 수 있다. 이에 비하여  $H_3BO_3$ 의 첨가되면 그 첨가량에 따라 반응은 지연되며, 반응 초기에 생성물은 monosulfate가 생성된다. 그러나 반응시간이 지나가면서 일단 그 형상이 부서지고 그 이후의 생성물은 ettringite의 결정으로 바뀌어 간다. 이러한 현상은  $H_3BO_3$ 의 첨가량이 늘어날수록 더욱 확실히 나타나게 되고, 이와 함께  $H_3BO_3$ 의 첨가량이 많아지면 초기 생성된 monosulfate가 ettringite으로 넘어가는 시간은 더욱 지연되게 된다.

Fig. 10은 Series 1에  $H_3BO_3$ 를 1 wt%첨가한 경우이다. 초기에는 완전한 monosulfate형상을 하고 있으나, 반응 3시간에는 gel상으로 변하고 그것이 반응 10시간까지 계속되다가 24시간 후에야 ettringite형상으로 된다.

Fig. 11은 series 1에  $H_3BO_3$ 를 2 wt% 첨가한 경우이다. 3시간까지는 monosulfate가 잘 생성되어 있으나 10시간이 되면 점점 gel상으로 넘어갔다가 24시간후에는 gel상과 ettringite가 공존하게 된다.

Series 1의 paste 미세 구조 관찰에서  $H_3BO_3$ 의 첨가는 결국 초기 생성물이 ettringite 보다는 monosulfate이 더욱 안정한 수화물로 존재한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 12는 Series 2의 plain에 대한 수화 생성물의 SEM 결과이다. Fig. 12에 의하면 수화 20분 후의 형상은 잘 알아 볼 수 없는 미세한 수화 생성물로 보이며 수화 24시간 후에도 그 크기는 별로 변함이 없이 단지 좀더 침상에 가까운 모양을 하고 있다. 단지 Series 1과 비교하여 볼 때 생성물이 대단히 미세함을 보이는 것이 특징이다. 이때 XRD 결과에 의하면 주생성물로 수화 20분 후 monosulfate이었다가 수화 3시간 후부터는 ettringite로 되어 있다.

Fig. 13은 series 2에  $H_3BO_3$ 를 0.3 wt% 첨가한 결과이다. 이때의 생성물 역시 Series 1과 비교하여 미세하게 형성되며 그 모양도 식별하기 어려운 상태이다. Fig. 12와 비교하면 monosulfate에서 ettringite로 넘어가는 단계 즉 반응 10시간때의 생성물의 형태가 뚜렷하지 않다.

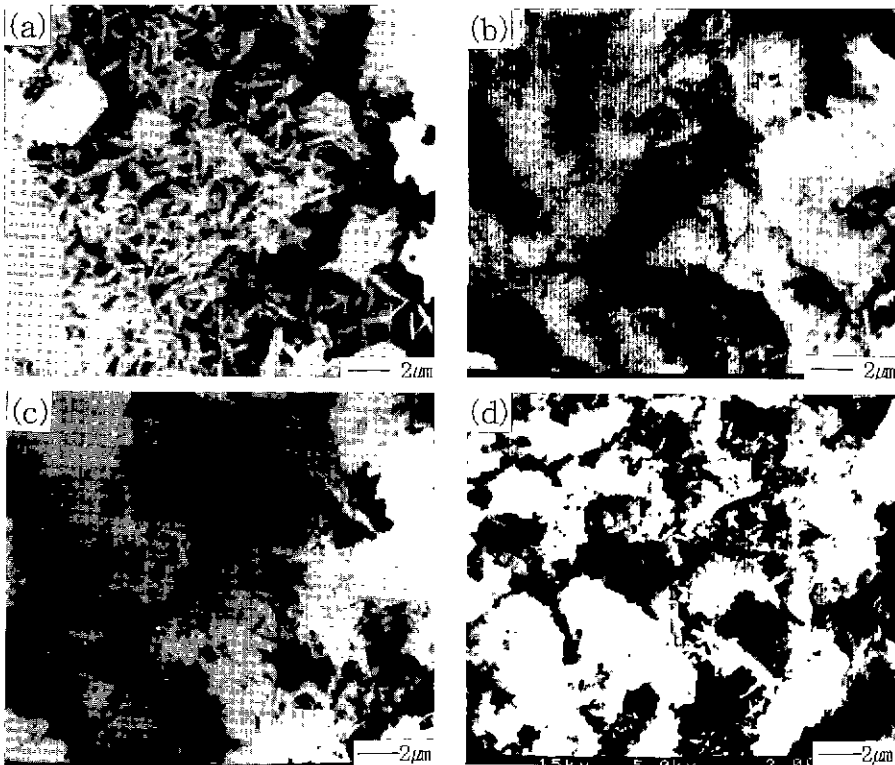


Fig. 14. Scanning electron micrographs of the paste of Series 2 by the amount of  $H_3BO_3$  1 wt% ( $\times 5000$ ). (Curing time: (a) 20 min (b) 10 hr (c) 15 hr and (d) 24 hr)

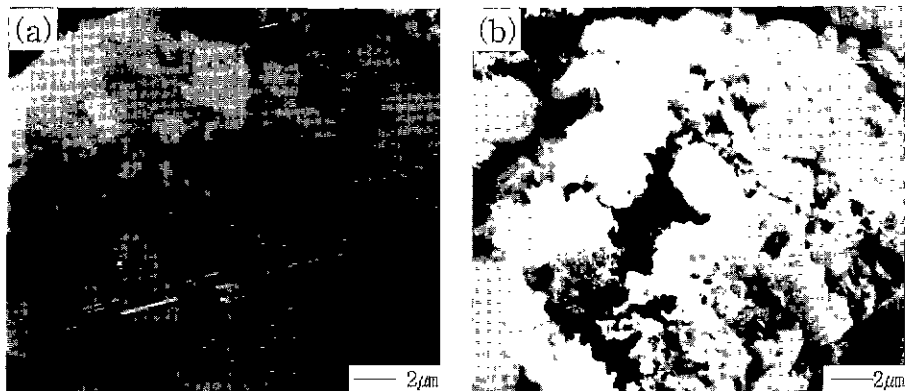


Fig. 15. Scanning electron micrographs of the paste of Series 2 by the amount of  $H_3BO_3$  2 wt% ( $\times 5000$ ). (Curing time: (a) 20 min and (b) 24 hr)

Fig. 14는 Series 2에  $H_3BO_3$ 를 1 wt% 첨가한 결과이다. 이때는 수화 20분에 완전한 monosulfate상의 결정이 보이고 있다. 그러나 반응 10시간 후에는 형상이 다시 파괴되었다가 반응 15시간 후부터 ettringite가 나타나기 시작한다. 이때에도 역시 Series 1에 비하여 수화물의 크기가 극히 미세하게 생성된다.

Fig. 15는 Series 2에  $H_3BO_3$ 를 2 wt% 첨가한 결과이다. 수화 15시간까지는 수화 20분에서 보이는 것과 거의 미 반응 입자들만 보이다가 수화 반응 24시간의 사진에서 미세하고 형태가 불확실한 수화물이 생성되어 있다. XRD 결과에서는 반응 15시간부터 ettringite의 생성을 확인할 수 있다.

Series 2의 SEM 결과를 정리하면 series 1과 대조적으로 수화물의 입자가 극히 작아 그 형태가 분별하기 어렵다는 것이 특징이며, 반응 초기에 먼저 monosulfate가 생성되고 있어 있다. series 1과 흡사한 점은  $H_3BO_3$ 가 첨가된 경우 그 함량에 따라 초기 생성된 monosulfate가 ettringite로 넘어가는 시간이 지연되고 있는 점이다.

#### 4. 결 토

앞에서 얻어진 결과들을 검토해 보면 우선  $H_3BO_3$ 의 첨가는 흐름성을 향상시키며 또한 응결시간을 지연 시킴을 알 수 있다.

이와 같은 fresh mortar의 특성과 이때에 생성되는 수화물의 종류 및 수화물의 형태와는 깊은 관계를 가진다.<sup>6)</sup>

Ettringite의 생성 mechanism은 topochemical-through solution이라고 주장하는 연구집단과 또 한편으로 through solution이라고 주장하는 연구집단으로 나뉘어진다.<sup>6,9)</sup> topochemical 반응으로 주장하는 사람들은 이때의 팽창은 미세한 ettringite가 미반응물의 표면

에서 성장되며 이로 인한 결정성장압이 팽창에 기여한다고 주장하고 있다.<sup>9)</sup> 이에 반해 through solution을 주장하는 사람들은 ettringite의 생성이 미반응물 표면에서 gel상으로 생성되어 그들의 팽윤(swelling)압에 의하여 팽창이 일어난다고 하고 있다.<sup>7,8)</sup> 하지만 이들 모두가 공통적으로 지적하고 있는 것은 ettringite 생성 조건에서  $Ca^{2+}$ 이온 농도가 높으면 혹은 칼슘이 존재하면 그때에 생성된 ettringite는 미세하게 생성되며, 칼슘이 결핍된 상태에서 ettringite가 생성되면 ettringite의 결정은 크게 생성된다고 하고 있다.

본 연구결과에서 Series 1의 경우는 생성된 ettringite의 크기가 전체적으로 10  $\mu m$  이상이며 Series 2의 경우는 약 0.1  $\mu m$ 에 지나지 않는다.

이와 같은 현상은 앞에 문헌들에서 제시하는 칼슘농도와 ettringite 결정크기 이론과 잘 일치함을 볼 수 있다. 즉 Series 1의 경우는 시멘트 혼합량이 50%에 지나지 않으나 Series 2의 경우는 시멘트 혼합량이 70%이므로 자연히 series 2 쪽이 칼슘 농도가 커지기 때문이다. 즉 이와 같이 생성물의 형상 및 크기가 흐름성에 영향을 주어 Series 1에 비하여 Series 2의 흐름성이 좋게 나타나고 있다.

$H_3BO_3$ 의 첨가는 Series 1, Series 2 모든 계에서 monosulfate의 생성이 촉진되며 또한  $H_3BO_3$ 의 첨가량이 늘어날수록 monosulfate상이 오랫동안 안정하게 존재함을 볼 수 있다. 内川<sup>9)</sup>에 의하면 이와 같은 현상은 반응계의 액상 이온 농도가  $Al^{+++}$ ,  $Ca^{++}$ ,  $SO_4^{--}$ 가 불안정한 상태에서는 ettringite 보다는 monosulfate가 보다 안정하게 존재한다고 하고 있다.

물론 결과적으로는 액상 이온 농도에 따른 생성물의 변화<sup>5,10,11)</sup>는 당연하지만 그 원인도 역시 출발 물질의 반응 속도 및 생성물의 생성 속도와 관계되며 본 연구 결

파에서 보면 출발물질의 반응성이  $H_3BO_3$ 의 첨가량과 깊은 관계를 가지고 있다. 한편 용해된 이온의 형태 즉 착이온의 형성 여부 등이 생성물의 생성 속도에도 크게 작용하는 것으로 사료된다.<sup>10,11)</sup>

일단 monosulfate이 생성된 계에서는 ettringite로 넘어가기 직전에 gel상태의 형태를 거치게 되며, 미수화를 입자의 표면에 치밀한 층을 형성한다.

$H_3BO_3$ 를 첨가하면 flow 값이 증가되는 것은 초기에 monosulfate가 ettringite 대신에 생성되는데 그 원인이 있다. 즉  $H_3BO_3$ 의 첨가량에 따라 monosulfate의 생성량이 많아지고 또한 monosulfate의 상이 존재하는 시간이 길어지는데 이에 따른 결과이다.

응결에 주원인이 수화 생성물에 상호 응집력에 기인한다고 볼 때 monosulfate의 경우 ettringite에 비교하여 1/10,000정도의 응집력을 나타낸다.

## 5. 결 론

초속경 시멘트용 혼합 시료에 미치는  $H_3BO_3$ 의 영향에 관한 연구의 결과는 다음과 같다.

1.  $H_3BO_3$ 의 첨가는 출발 물질의 반응성 및 수화 생성물의 생성 조건을 변화시키며 결국 ettringite의 생성 대신 monosulfate가 생성되어지는 방향으로 진행되어진다. 그러나 초기에 생성된 monosulfate는 시간이 지남에 따라 형태가 불분명한 중간 형태를 거친 후 다시 ettringite로 생성되어진다. 이와 함께  $H_3BO_3$ 의 첨가량이 늘어날 수록 초기에 monosulfate의 생성이 더욱 활발하게 일어나게 된다.

2. 초기에 생성되어지는 monosulfate은 결국  $H_3BO_3$ 의 첨가로 인하여 혼합시멘트 입자에서 용출되어지는 이온들에 영향을 미치어 나타나는 것이라고 사료되어진다. 위의 실험에서는 출발원료 중 무수석고의 반응성이 떨어지는 것으로 나타났다. 이러한 석고의 반응성의 지연은  $Al_2O_3/SO_3$ 와  $CaO/SO_3$ 의 몰비가 상대적으로 높아져 monosulfate의 생성을 일으키게 한다.<sup>5)</sup>

Mortar의 응결을 시멘트 입자가 수화되어 자유수를 고정하고 이에 따라 생성된 수화물이 상호 접촉 접촉하여 점성이 현저하게 상승된 상태라는 관점에서 monosulfate수화물의 생성은 ettringite의 생성에 비하여 자유수의 고정량이 적고, 수화물의 상호 응집력이 작아 긴 응결 시간을 확보할 수 있게 된다.

## 감사의 말씀

본 연구는 1997년 동양시멘트 주식회사 연구지원금에 의하여 수행된 연구로써 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. ACI committee 223 "Expansive Cements Concrete-Present State of Knowledge." ACI Journal(8), 583-610 (1970).
2. Aroni, S., Polvka, M. and Bresler, B. "Expansive Cement and Expanding Concrete." Structures and Materials Research Report NO.66-7(7). Department of Civil Engineering, University of California (1966).
3. Benture, 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, No.4, 709-721 (1974).
4. 浦野 男, 住吉義博, "カルシウムアルミニウム-セッコウ-石灰系の水和生成物とその膨脹性.," Gypsum and Lime No.107 (1970).
5. 内川浩, 宇智田俊一郎 秒速硬セメントの水和にはほすホウ酸の影響 小野田研究 報告 29(2), 98號, 43-51 (1977).
6. Burciaga, D. A. "Micromechanical Modeling of Expansive Cements," Engineer Thesis (2). Department of Civil Engineering, Stanford University, Stanford, California (1977)
7. Fukuda, Nobue. "Fundamental Studies on the Expansive Cement." Proceedings on the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement (Tokyo), 341-350 (1968)
8. Glasser, L. S. D. "A Reply to P. K. Metha's Discussion Osmotic Pressure and the Swelling of Gel." Cement and Concrete Research, Vol.10, 125-126 (1980).
9. Richard, C. W. and Helmuth, R. A. "Expansive Cement Concrete-Micromechanical Model for Free and Restrained Expansion." Technical Report No.191 (1), Department of Civil Engineering, Stanford University, Stanford, California (1977).
10. 下田正雄 "生石灰の水和機構に関する研究." 小野田研究報告 27(1), 93號, 12-39 (1975).
11. 下田正雄, 岡田能彦, 笠井順一 "Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>によるCaOの水和抑制機構に関する研究" 小野田研究報告 29(1), 97號, 1-9 (1977).