

## Ettringite의 생성에 미치는 pH의 영향

이의학<sup>†</sup> · 정찬일 · 송명신 · 이경희

명지대학교 무기재료공학과

(2002년 5월 29일 접수; 2002년 6월 28일 승인)

### The Effect of pH on the Ettringite Formation

Eui-Hak Lee<sup>†</sup>, Chan-II Jeong, Myong-Shin Song and Kyung-Hee Lee

Department of Inorganic Materials Engineering, Myong-Ji University, Yongin 449-728, Korea

(Received May 29, 2002; Accepted June 28, 2002)

#### 초 록

Ettringite의 생성에 미치는 pH의 영향을 알아보기 위하여 ettringite 합성시 boric acid, hydrochloric acid, nitric acid 및 potassium hydroxide를 첨가하여 pH를 변화시켰다. 이때 XRD, SEM 분석을 통해 ettringite의 생성에 미치는 영향성을 검토하였다. 시험결과 pH 10 이하에서는 석고와 aluminate gel이 안정화되어 ettringite 생성이 저해됨을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

In order to see the effect of pH on the formation of ettringite, pH was controlled with addition of boric acid, hydrochloric acid, nitric acid and potassium hydroxide during the formation of ettringite. The behavior of ettringite formation was discussed with XRD, SEM analysis. The result was that ettringite was unstably formed with stabilization of aluminate gel and gypsum at below pH 10.

**Key words :** Ettringite, pH, Boric acid, Hydrochloric acid, Nitric acid, Potassium hydroxide

#### 1. 서 론

보통 포틀랜드 시멘트는 alite, belite, aluminate, aluminoferrite상 및 석고로 구성되어 있다. Alite와 belite와 같은 calcium silicate상은 수화하여 C-S-H와 Ca(OH)<sub>2</sub>를 생성한다. C-S-H는 저결정성의 칼슘실리케이트 수화물을 총칭하는데 그 화학조성 및 결정도 등은 생성조건에 따라 달라진다. 즉 수화반응 직후 H<sub>2</sub>O의 침입과 Ca 이온의 용출에 따라 급격히 pH가 상승하면서 표면에 저밀도의 낮은 C/S 층이 생겨나고 시간이 경과함에 따라 Ca 이온이 증가하고 수화물층이 두꺼워 지면서 유도기를 거친후 재수화반응이 일어나 결정성장이 이루어진다.<sup>1)</sup>

Aluminate 및 Aluminoferrite상은 물과 반응하면 급격한 수화발열과 함께 준안정상인 C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>와 C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> 수화물로 전환한후 시간의 경과와 함께 안정한 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>로 수화한다. 그러나 이러한 수화반응은 매우 급격하게 일어나기 때문에 작업성, 유동성등을 확보하기 어려우므로 석고를 첨가하여 ettringite 수화물을 생성시켜 C<sub>3</sub>A 수화물을 피복함

으로써 수화를 지연시킨다.<sup>2,3)</sup> 그러나 시멘트는 calcium silicate의 수화에 의하여 생성된 Ca(OH)<sub>2</sub>등에 의하여 높은 pH 분위기를 유지하나 이러한 시멘트의 초기수화반응에 결정적인 역할을 수행하는 ettringite 생성에 대한 pH의 영향성에 대한 연구는 미비하였다. 따라서 본 실험은 ettringite 생성반응에 미치는 pH의 영향을 알아보기 위하여 순수 ettringite 생성반응과정에서 boric acid, hydrochloric acid, nitric acid 및 potassium hydroxide를 첨가하여 pH변화가 ettringite 생성에 미치는 영향을 검토하고자 하였다.

#### 2. 실험방법

##### 2.1. 시료

순수한 ettringite를 생성시키기 위하여 Ca(OH)<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O는 시약급을 사용하였다. 그리고 붕산(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), 염산(HCl), 질산(HNO<sub>3</sub>) 및 수산화칼륨(KOH)도 시약급을 사용하였다.

##### 2.2. 실험방법

순수한 ettringite를 생성시키기 위하여 시약급의 Ca(OH)<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·12H<sub>2</sub>O를 몰비 6:1로 혼합하였다. 이때

<sup>†</sup>Corresponding author : Eui-Hak Lee

E-mail : ehlee@hdcement.co.kr

Tel : +82-31-420-8692 Fax : +82-31-420-8888

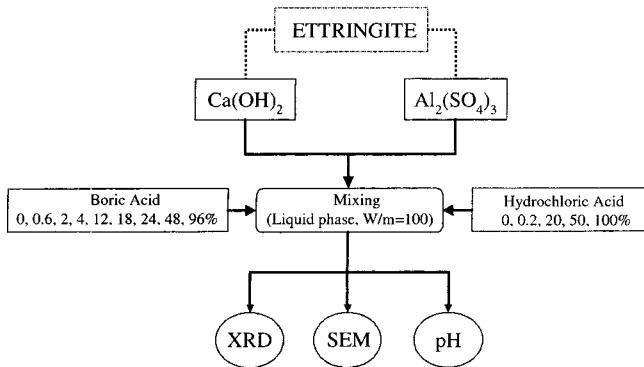


Fig. 1. Experimental procedures.

ettringite의 생성에 미치는 pH의 영향을 알아보기 위하여 Fig. 1과 같이 붕산을 시료대비 0, 0.6, 2, 4, 12, 18, 24, 48, 96 wt%로 각각 물에 용해시켜 투입하고 염산은 0.2, 20, 50, 100 wt%로 물에 용해시켜 투입시켰다. 이때 물의 양은 각각 질량대비 100배를 하였다. 이와같이 생성된 수화물은 Table 1과 같은 조건으로 pH 농도변화, X선회절 분석(XRD), 주사전자현미경(SEM) 시험을 통하여 수화물의 변화를 관찰하였다. 또한 순수하게 합성된 ettringite에 질산을 첨가하여 pH를 변화시켜 XRD를 통하여 수화물을 관찰하였고 염산을 함량별로 첨가하여 생성된 수화물에 다시 수산화칼륨과 염산을 추가로 첨가하여 pH를 재변화시킨 수화물을 XRD를 통하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. pH

Fig. 2에는 ettringite 합성시 붕산첨가량에 따른 pH 결과를 나타내었다. 먼저 물에 붕산 첨가시에는 붕산 첨가량에 따라 pH가 5~7 사이를 나타내는데 붕산이 약산이기 때문에 첨가량에 따른 pH의 변화는 크지 않은 것을 알수 있다. 여기에 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 12H<sub>2</sub>O와 Ca(OH)<sub>2</sub>를 첨가하면 ettringite 결정이 생성되면서 pH가 급격히 증가한다. 붕산 0.6, 2, 4% 첨가시까지는 pH가 11~12로 상승하고 붕산 12, 18, 24% 첨가시에는 pH가 10~11를 유지하였다. 그러나 붕산 48% 이상 첨가시에는 pH가 10 이하로 크게 하락하고 있다.

Fig. 3은 염산 첨가량에 따른 생성 ettringite의 pH 결과이다. 물에 염산 첨가시에는 염산 첨가량에 따라 pH가 2

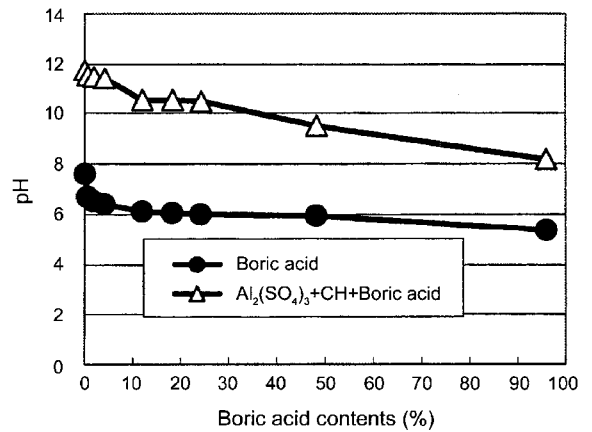


Fig. 2. pH of synthetic ettringite with H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

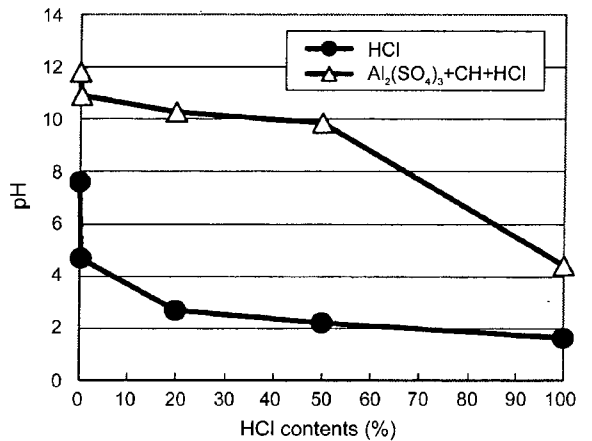


Fig. 3. pH of synthetic ettringite with HCl.

~5 사이를 나타내는데 염산이 강산이기 때문에 첨가량에 따른 pH의 변화가 매우 큼을 알수 있다. 여기에 Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 12H<sub>2</sub>O와 Ca(OH)<sub>2</sub>를 첨가하면 pH가 급격히 증가하는데 염산 0.2% 첨가시에는 pH가 11까지 상승하였으며 염산 20%, 50% 첨가시에는 pH가 10까지 상승하여 유지되었다. 그러나 염산 100% 첨가시에는 pH가 약 4정도로 크게 하락하고 있음을 볼수 있다.

3.2. SEM

Fig. 4는 붕산 첨가량에 따른 반응 3일후의 ettringite 결정에 대한 SEM사진 결과이다. 붕산 첨가에 따른 ettringite

Table 1. Experimental Methods and Instruments

Type of test	Instrument	Condition	W/C	Time
(1) XRD	ShimadzuXD-D1, 25 kV,20 mA, 5~35°	Solid phase	100	3d
(2) SEM	×5,000~20,000			3d
(3) pH	pH meter	Liquid phase		1 h, 3d

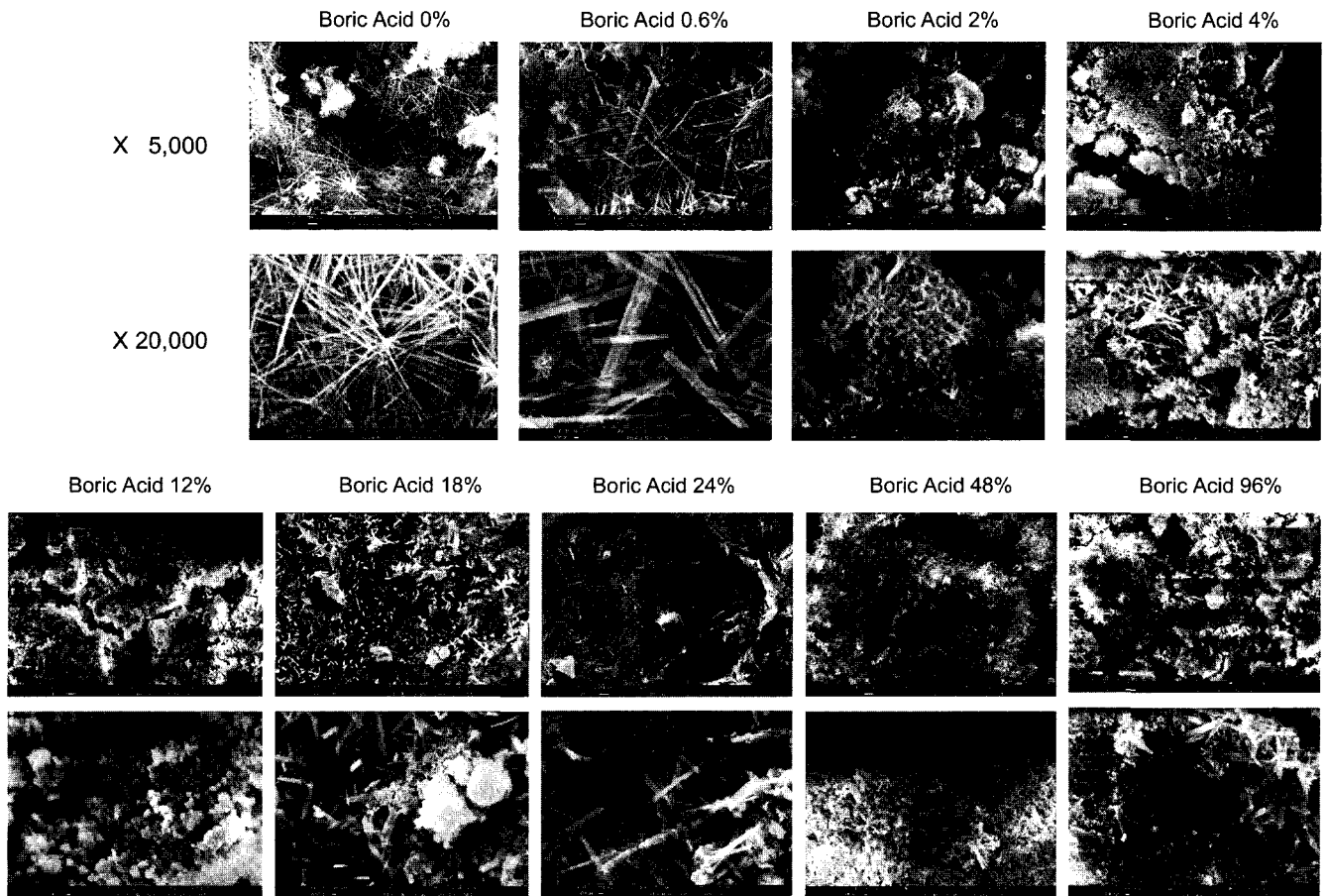


Fig. 4. SEM of synthetic ettringite with  $H_3BO_3$ .

의 결정 생성에 미치는 영향을 살펴보면 붕산 첨가량이 증가할수록 ettringite 결정생성이 저하되는 것을 볼 수 있다. 즉 pH가 12정도인 붕산 무첨가시에는 직경이 약  $0.2\mu m$ , 길이가 약  $10\mu m$  정도의 가늘며 긴 전형적인 침상형의 ettringite 결정을 볼 수 있고 pH가 11~12를 유지하는 붕산 0.6% 첨가시에는 직경이 약  $0.6\mu m$ , 길이가  $15\mu m$  정도의 붕산 무첨가시에 비하여 굵어진 ettringite 결정을 볼 수 있다. 그러나 pH가 11 정도를 유지하는 붕산 2, 4% 첨가시와 pH가 10~11를 유지하는 붕산 12% 첨가시에는 C-S-H 결정과 같은 수화물이 관찰되면서 ettringite 결정은 크게 감소하며 pH가 10 이상을 유지하

는 붕산 18, 24% 첨가시에는 ettringite 결정이 극히 소량 보이고 pH가 10 이하인 붕산 48% 이상 첨가시에는 ettringite 결정은 보이지 않고 미상의 수화물이 관찰되었다.

Fig. 5는 염산 첨가량에 따른 반응 3일후의 생성 ettringite에 대한 SEM 사진 결과이다. 붕산 첨가시와 마찬가지로 염산 첨가시 ettringite 결정 생성에 영향을 주는 것을 볼 수 있다. pH가 10 이상을 나타내는 염산 0.2, 20% 첨가시는 약  $2\mu m$  정도의 ettringite 결정이 활발하게 생성되며 pH가 약 10 정도를 유지하는 염산 50% 첨가시에도 미세한 ettringite 결정이 치밀하게 생성되는 것을 볼 수 있다. 그러나 pH가 4 정도를 나타내는 염산 100% 첨가시에는

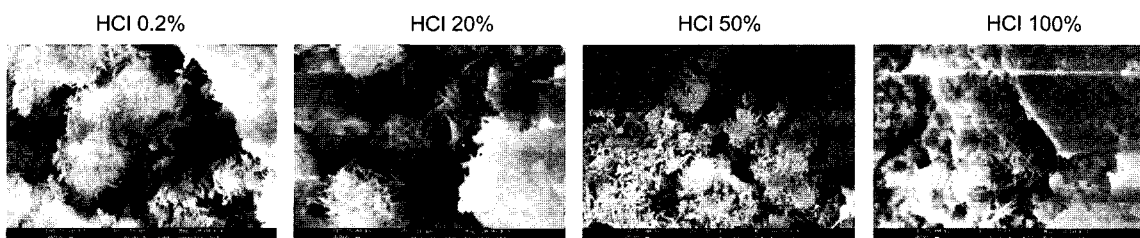


Fig. 5. SEM of synthetic ettringite with HCl.

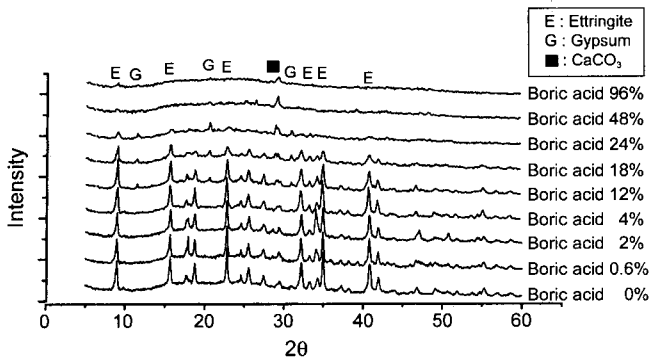


Fig. 6. XRD pattern of synthetic ettringite with H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.

소량의 ettringite 결정과 함께 석고 결정으로 보이는 수화물이 관찰되었다. 따라서 ettringite 결정 생성은 pH 변화에 의하여 영향을 받아 pH 10 이상에서는 ettringite가 안정하나 그 이하에서는 불안정한 것을 알 수 있다.

3.3. XRD

Fig. 6은 붕산 첨가량에 따른 반응 3일후의 생성 ettringite에 대한 XRD 결과이다. pH가 11 이상을 나타내는 붕산 무첨가시에는 ettringite 결정 peak가 매우 뚜렷하게 나타

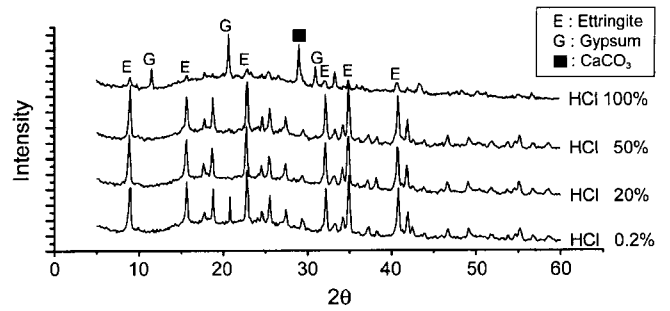


Fig. 7. XRD pattern of synthetic ettringite with HCl.

나며 pH가 11 정도를 나타내는 붕산 0.6, 2, 4% 첨가시에도 매우 양호한 ettringite 결정 peak를 나타내고 있다. 그러나 pH가 10 이상을 나타내는 붕산 12% 첨가시에는 ettringite화하지 못한 석고 peak가 나타나기 시작하며 붕산 18% 첨가시에는 ettringite 결정 peak는 크게 감소하는 반면 석고 peak는 더욱 크게 발달하고 있고 붕산 24% 첨가시에는 ettringite 결정 peak는 거의 보이지 않고 석고 peak가 크게 형성됨을 알 수 있다. 또한 pH가 10 이하를 나타내는 붕산 48% 이상 첨가시에는 ettringite peak와 석고 peak 모두 나타나지 않고 비정질의 상태로 남아 있는

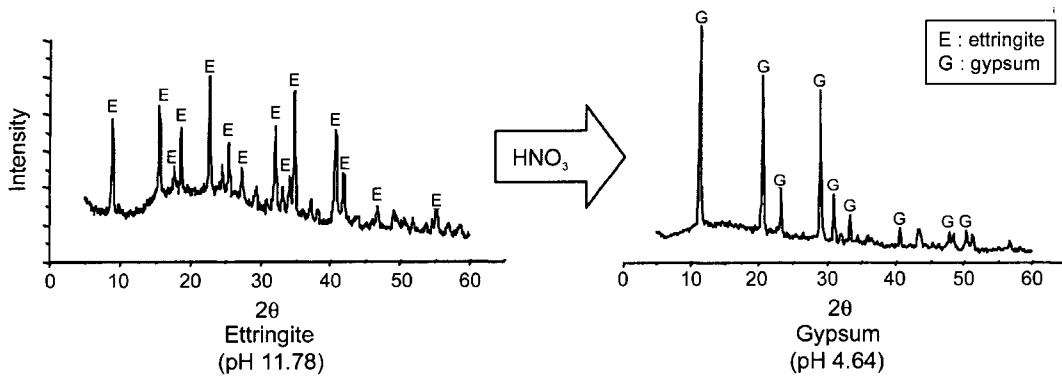


Fig. 8. XRD pattern of synthetic ettringite with HNO<sub>3</sub>.

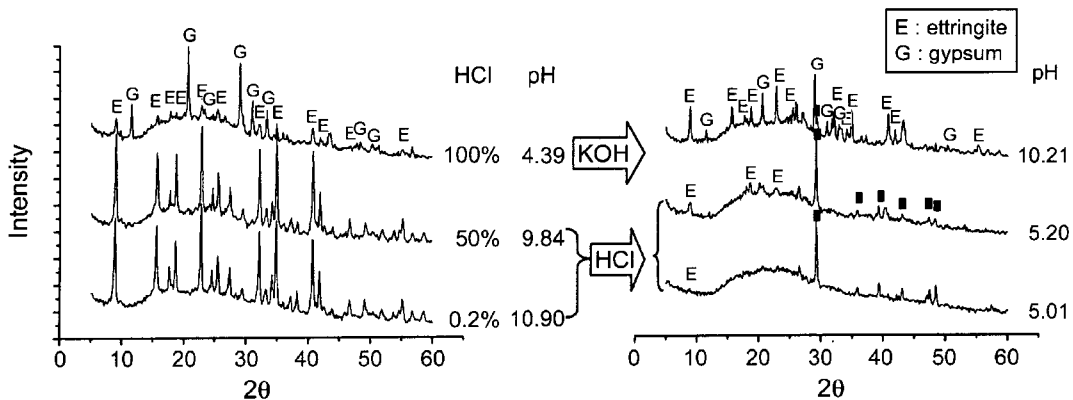


Fig. 9. XRD pattern of synthetic ettringite in HCl solution with HCl and KOH.

것을 볼 수 있다. 이러한 비정질 물질은 Yoo<sup>4)</sup>등의 연구에 의한 것처럼 B와 결합된 Al 이온의 gelatinous한 물질을 형성함으로써 안정화하여 ettringite 생성을 방해하는 것으로 보인다.

Fig. 7은 염산 첨가량 따른 반응 3일후의 생성 ettringite에 대한 XRD 결과이다. SEM 사진에서와 마찬가지로 pH가 10~11을 나타내는 염산 0.2, 20, 50% 첨가시에는 매우 양호한 ettringite 결정 peak를 나타내고 있으나 pH가 약 4 정도를 나타내는 염산 100% 첨가시에는 ettringite peak가 크게 저하하고 석고 peak가 크게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다.

Fig. 8는 합성된 순수 ettringite에 질산을 첨가하여 pH를 변화시킨 후의 XRD의 결과이다. pH 11.78의 순수 ettringite가 질산을 첨가하여 pH는 4.64로 하락하면서 석고로 전환되는 것을 볼 수 있다.

Fig. 9는 염산을 0.2, 50, 100% 첨가한 합성 ettringite에 pH 변화를 주기 위하여 KOH와 HCl을 첨가한 시료의 XRD 결과이다. 그림에서와 같이 염산 100% 첨가에 의해 pH 4.39인 합성 ettringite가 KOH 첨가에 따라 pH가 10.21로 상승함으로써 ettringite의 peak는 커지는 반면 석고 peak는 작아지는 것을 볼 수 있다. 또한 pH 9.84와 10.90인 합성 ettringite는 HCl을 첨가함으로써 pH가 각각 5.20과 5.01로 하락함에 따라 ettringite peak가 급격히 작아지는 것을 볼 수 있다.

즉 pH 10 이하에서는 ettringite 결정 생성이 현저하게 방해받으며 석고가 생성되는 것으로 보아 낮은 pH에서는 Yoo<sup>4,6)</sup>등의 연구에서와 같이 Al 이온이 ettringite 생성에 관여하지 않고 Bayerite[AlO(OH)]와 Boehmite[Al(OH)<sub>3</sub>] 등의 난용성 Al-rich gel을 생성함으로써 안정화하기 때문으로 보인다. 또한 Paul<sup>7)</sup>에 의하면 알루미늄은 수용액중에서 pH가 3.2 이하에서는 Al<sup>3+</sup>, pH가 3.2에서 10.7까지는 Al(OH)<sub>3</sub>, pH가 10.7 이상에서는 AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>로 존재한다는 실험결과와도 일치하고 있다. 따라서 이러한 낮은 반응성의 aluminate gel이 석고의 반응성도 떨어뜨리게 되므로써 석고는 ettringite를 생성하기 보다는 자체 결정성장을 일으키게 되는 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

이상과 같이 합성 ettringite에 대한 pH의 영향에 대한 실험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 붕산, 염산, 질산 및 수산화칼륨은 ettringite의 결정생성에 영향을 준다. 그러나 ettringite의 결정생성은 붕산, 염산, 질산 및 수산화칼륨등의 이온에 의한 영향보다는 pH의 변화에 의한 영향을 크게 받는다.
2. 생성된 ettringite 결정은 높은 pH(>10)에서는 안정하며 낮은 pH(<10)에서는 매우 불안정하다는 것을 알 수 있다.
3. 낮은 pH(<10)에서 ettringite가 불안정하게 생성되어 석고가 생성되는 것은 낮은 pH에서는 aluminate gel이 ettringite 결정생성에 관여하지 않고 안정화함에 기인하는 것으로 보인다.

#### REFERENCES

1. H. F. W. Taylor, "Review of the 42th General Meeting-Technical Session in Tokoy," 44-7 (1988).
2. R. H. Bogue and W. Lerch, "Hydration of Portland Cement Compounds," *Ind. Eng. Chem.*, **26** [8] 837-47 (1934).
3. W. C. Hansen and J. S. Offutt, "Gypsum and Anhydrate of Portland Cement," Chicago:United State Gypsum (1969).
4. K. S. Yoo, H. Fujimori, K. Ioku, S. Goto and K. H. Lee, "Influence of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> on the Hydration of Calcium Sulfoaluminate and Calcium Aluminate," *Transaction of the material Research Soc. of Jpn.*, **25** [2] 551-55 (2000).
5. H. Uchikawa and S. Uchida, "Influence of Boric Acid on Hydration of Ultra Rapid Hardening Cement," *Report of Central Research Laboratory of Onoda Cement Co., Ltd* (1977).
6. K. S. Yoo, K. H. Lee, N. H. Kim, Y. S. Lee, K. H. Hur, J. W. Lee and G. Yim, "Effect of H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub> on the Hydration of C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S Blended Rapid Hardening Cement," *J. of the Kor. Ceram. Soc.*, **35** [6] 583-93 (1998).
7. A. Paul, *J. Mater. Sci.*, **12** 2246 (1977).