Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 39, No. 4, pp. 401~408, 2002.

보통포틀랜드 시멘트의 수화에 미치는 Boric Acid의 영향

이의학† · 송영진 · 송명신 · 이경희
명지대학교 무기재료공학과
(2002년 1월 30일 접수; 2002년 4월 1일 승인)

The Effect of Boric Acid on the Hydration of OPC

Eui-Hak Lee†, Young-Jin Song, Myong-Shin Song and Kyung-Hee Lee
Department of Inorganic Materials Engineering, Myong-Ji University, Yongin 449-728, Korea
(Received January 30, 2002; Accepted April 1, 2002)

초 록

무기질 지연제인 붕산 첨가시 OPC의 수화지연 특성을 연구하였다. 붕산 무첨가시에는 수화시작 수분안에 침상형의 Ettringite가 활발하게 생성하나 붕산을 첨가함에 따라 Ettringite와 $Ca(OH)_2$의 형성은 지연되었다. 이는 pH의 저하에 따른 Al이온의 안정화로 수화반응이 지연되기 때문이다.

ABSTRACT

The influence of H_3BO_3 in one of inorganic retarder for the hydration of OPC was investigated. The shape of needdle Ettringite formed in a few minitues for a no addition of H_3BO_3 but, retarded to form of Ettringite and $Ca(OH)_2$ according to addition of H_3BO_3. Hydration was retarded for tranquil of Al ion by to be low of pH.

Key words : OPC, H_3BO_3, Hydration, Retard

1. 서 론

시멘트의 초기수화 반응은 주로 C_3A의 수화에 의한 것으로 시멘트에 물이 혼합되면 수화초기에 C_3A와 석고가 급격히 반응하여 Ettringite가 생성되고 그로인한 유도기를 거쳐 calcium silicate의 본격적인 수화가 시작된다.[1-3] 이러한 시멘트의 응결시간을 조절하기 위해서는 여러 가지 물리화학적인 방법에 의해서 가능하나 일반적으로 시멘트의 응결을 지연시키는 mechanism은 불활성피막이 시멘트입자 표면에 생성 및 흡착으로 인한 물질이동의 저해라는 설과 액상용출 이온의 착화합물 형성에 의한 calcium 이온의 안정화등 두가지 설로 대별된다.[4,5]

일반적으로 잘 알려진 시멘트 응결지연제는 유기물질로는 옥시칼본산과 그 염, 아미노칼본산과 그 염, 알카리가용 단백질, 당류 등을 대표적으로 들 수 있으며 무기질 응결지연제로는 규산화물, 붕산, 인산염, 납산화물, 아연화합물, 동화합물 등을 들 수 있다.[6,7]

그 중에서 붕산에 의한 수화지연 mechanism은 초속경 및 팽창시멘트에 대한 Uchikawa[8]등에 의한 Ca^{2+} 및 SO_4^{2-} 이온 농도변화에 의해 안정상의 monosulfate 생성 후 Ettringite로의 전이에 의한 지연설과 Yoo[9,10]등의 pH 변화에 의한 Al-rich gel의 난용성피막 생성에 의한 지연설등이 있으나 OPC에 대해서는 지연 mechanism이 명확하지 않다. 따라서 본 연구에서는 붕산의 첨가에 의한 OPC의 수화지연 특성을 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료

OPC 및 Clinker는 국내 H사의 제품을 사용하였다.

붕산(H_3BO_3)은 시약급을 사용하였다. OPC 및 clinker의 화학조성은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험 방법

수화발열 및 응결시간, Flow, 길이변화는 cement paste 상태로 W/C=40%로 하여 각각 측정하였고 붕산의 첨가량은 OPC의 0, 0.3, 0.6 wt%로 물에 용해 후 혼입하였다.

수화생성물은 Cementpaste 상태로 W/C=200%로 교반하면서 액상상태에서 pH와 액상분석을 하였고, 고상분석은 시료를 채취하여 에탄올로 수화정지 후 XRD 및 SEM 분석을 하였다. 또한 clinker를 사용하여 같은 방법으로 비교실험을 행하였다. 그리고 압축강도 측정실험은 KS에 준하여 Mortar로 측정하였다. Fig. 1에 실험흐름도를 나타내었다.

†Corresponding author : ehlee@hdcement.co.kr

Table 1. Chemical Compositions of OPC and Clinker

Items / Type	Chemical composition (wt%)											
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Ig-loss	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	Blain(cm^2/g)
OPC	21.80	5.85	3.55	62.30	1.91	2.28	1.56	43.51	29.69	9.50	10.79	3,450
Clinker	21.96	6.02	3.54	64.59	2.02	0.43	0.15	49.24	26.09	9.97	10.76	3500

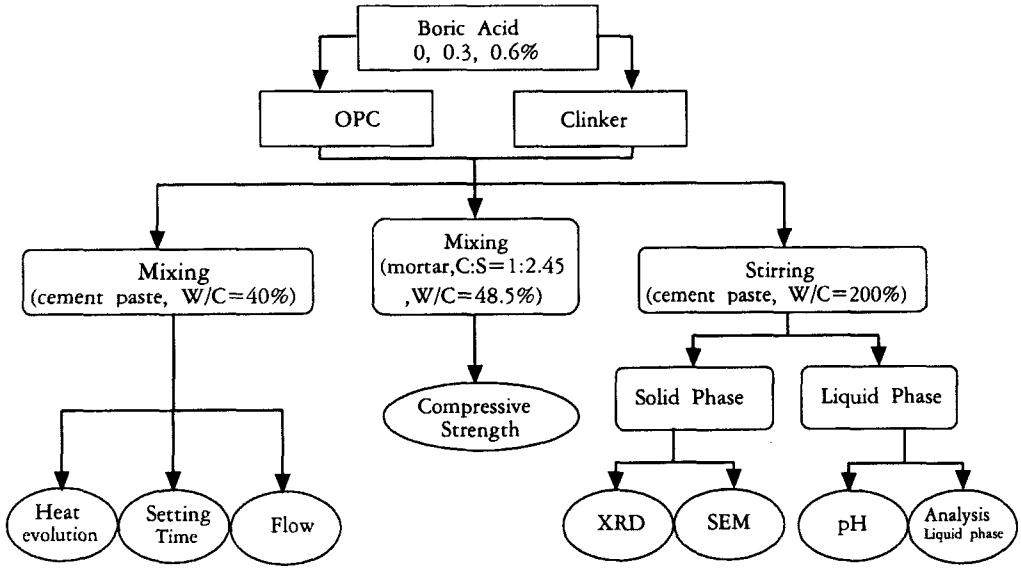

Fig. 1. Experimental procedures.

Table 2. Experimental Methods and Instruments

Type of test	Instrument	Condition	W/C	Time
(1) Heat evolution	Simplified hydration temperature Tester for Heat evolution	Cement paste	40%	continuation
(2) Setting time	Vicat Needle Tester of Setting Time (KS L 5108)			initial, final
(3) Flow	Flow Table (KS L 5111)			5th hitting
(4) Length change	Laser Beam Detecter			continuation
(5) XRD	ShimadzuXD-D1, 25 kV, 20 mA, 5~35°		200%	30 min, 3,8,18 h
(6) SEM	×2,000~20,000			30 min, 3,8,18 h
(7) Compressive strength	(KS L 5105)	Mortar	48.5%	1,3,7,14 days
(8) pH	pH meter	Cement paste	200%	10,30 min,1,3,10,18,30 h
(9) Analysis of liquid phase	ICP, (KS L 9003)			30 min,1,3,12 h

2.3. 측정방법

물성측정방법은 Table 2에 나타내었다.

3. 결 과

3.1. 수화발열

Fig. 2는 OPC의 수화발열 그래프이다. 붕산의 첨가량이 증가함에 따라 수화발열 main peak시간은 늦어짐을 알 수 있다. OPC의 경우 붕산 무 첨가 시 수화발열최고온도는 수화 11시간에서 최고치를 이루며 0.3 wt%의 경우는 14시간, 0.6 wt%는 21시간에서 각각 최고치를 이루었다. 그리고 Fig. 3은 clinker의 수화발열 그래프이다. 역시 clinker에서도 OPC와 마찬가지로 붕산의 첨가량이 증가함에 따라 수화발열 main peak시간은 늦어짐을 알 수 있다. 붕산 무 첨가시 수화 10시간에서 최고치를 이루었고 0.3 wt% 첨가의 경우 17시간, 0.6 wt%의 경우 23시간에서 각각 최고치를 이루었다.

OPC와 clinker의 수화에서 붕산첨가 시 둘 다 수화발열

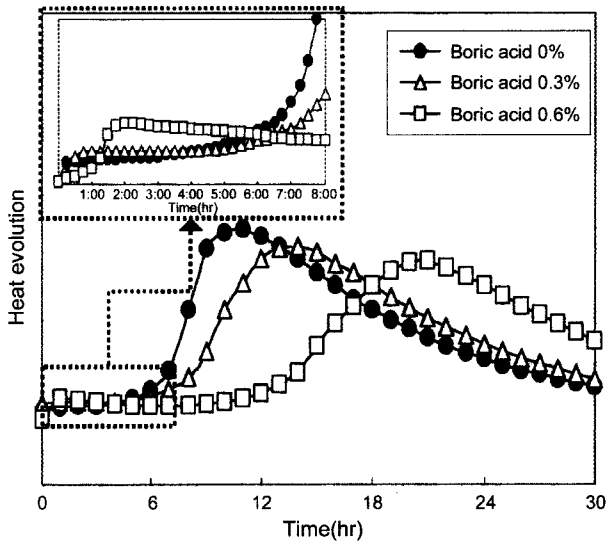

Fig. 2. Heat evolution curve of hydration of OPC.

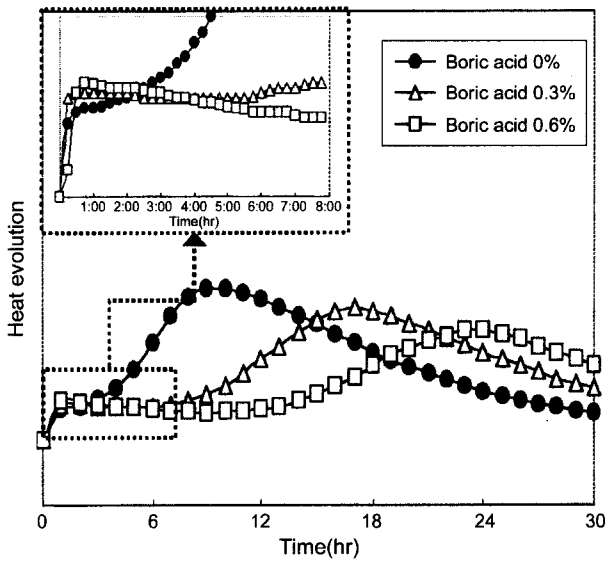

Fig. 3. Heat evolution curve of hydration of clinker.

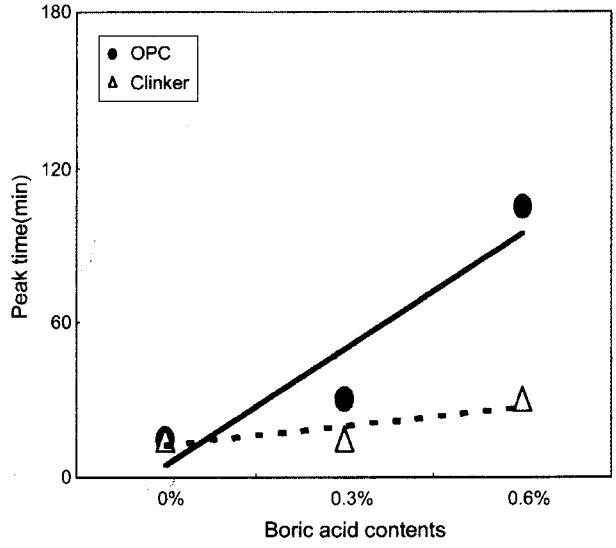

Fig. 4. Initial peak time of heat evolution curve.

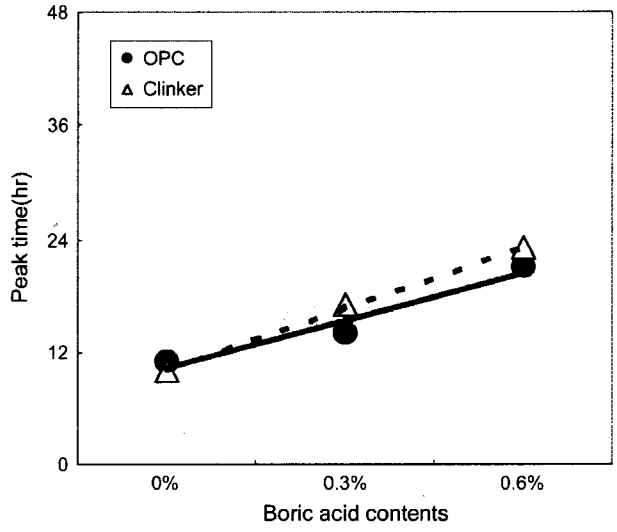

Fig. 5. Main peak time of heat evolution curve.

main peak가 지연된다. 즉, 유도기가 길어진다.

Fig. 2와 3의 좌측에 각각 초기수화발열결과를 좀 더 자세히 나타냈다. Fig. 2의 붕산 첨가 시 OPC의 초기수화발열에서도 붕산의 첨가량이 증가함에 따라 초기 수화발열 peak가 늦어지는 것을 볼 수 있다. 무첨가 시 주수직후 침상의 Ettringite 생성에 의해 유도기를 거치게 되고, 0.3 wt% 첨가시에는 초기 수화발열 peak가 약간 늦어지며, 0.6 wt% 첨가 시에는 현저하게 약 2시간가량 초기 수화발열 peak가 늦어진다. 이때 각각 수화발열량도 함께 증가한다.

한편 Fig. 3의 clinker의 초기수화발열 그래프에서 붕산 무 첨가 시 주수직후 CAH계 수화물의 급격한 생성으로 OPC에 비해 발열온도가 높고 Ettringite에 의한 유도기가 없어 수화반응도 급격하게 일어난다. 붕산 첨가 시 OPC의 경우와 마찬가지로 초기 수화발열 peak 시간이 약간 늦어지나 활발한 판상형의 C_2AH, C_4AH_{19}등의 CAH계 수화물이 생성으로 그 시간은 OPC에 비해 매우 짧다. 그리고 수화발열량이 붕산 첨가량 증가에 따라 증가한다.

Fig. 4에 OPC와 clinker의 붕산 첨가량 변화에 따른 초기 수화발열 peak시간을 나타냈다. 앞에서 언급한대로 OPC는 붕산 첨가량의 증가에 따라 초기 수화발열 peak가 비례적으로 늦어지고 clinker도 늦어지지만 그 정도는 매우 작다.

그리고 Fig. 5는 OPC와 clinker의 붕산 첨가량 변화에 따른 수화발열 main peak시간을 나타냈다. OPC와 clinker 모두 붕산첨가량의 증가에 따라 수화발열 main peak가 비

례적으로 늦어지고 그 값도 거의 비슷하다.

OPC의 경우 붕산을 첨가하면 main 수화발열 peak는 지연되고 초기 수화발열 peak 역시 지연되며 유도기 역시 길어진다.

Clinker의 경우 붕산을 첨가하면 main 수화발열 peak는 지연되고 초기 수화발열 peak도 약간 지연되며 붕산 무첨가 시에는 없던 유도기가 생긴다.

3.2. 응결시간과 Flow Loss

Fig. 6은 OPC의 응결시험결과이다. 초결의 경우 붕산첨가량이 증가할수록 빠르고 종결의 경우 그와 반대로 크게 지연되는 것을 알 수 있는데 이는 앞의 수화발열실험의 결과와 잘 일치하고 있다. 초결의 경우 붕산을 첨가하면 가응결현상이 나타나는데, 0.3 wt%의 경우 급결현상은 빠르게 나타나지만 그 정도가 약해 초결에는 도달하지 못하지만 0.6 wt%의 경우에는 앞의 Fig. 2의 초기수화발열 그래프에서 볼 수 있듯이 수화온도가 급격히 높아진 만큼 급결에 의한 가응결이 초결을 대신할 정도로 강하게 나타났다.

Fig. 7은 clinker의 응결시험결과이다. OPC와 마찬가지로 초결의 경우 붕산첨가량이 증가할수록 빠르고 종결의 경우 그와 반대로 지연되는 것을 알 수 있는데 이것 역시 앞의 수화 발열온도 실험의 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 8은 OPC의 flow loss 시험결과이다. 붕산 첨가량이 증가함에 따라 flow loss가 커짐을 알 수 있다. 붕산 무첨가 시 flow loss는 거의 없다. 붕산 0.3 wt% 첨가 시 급결에 의한 가응결현상이 나타나고 0.6 wt%이상 첨가 시에는 앞에서 언급한대로 주수직후 수화지연 현상이 나타나고 이후 약 1시간 이후에 강한 가응결 현상으로 flow

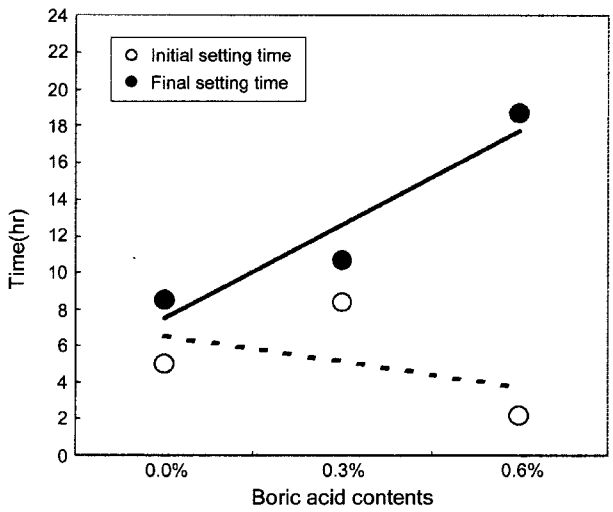

Fig. 6. Setting time of OPC.

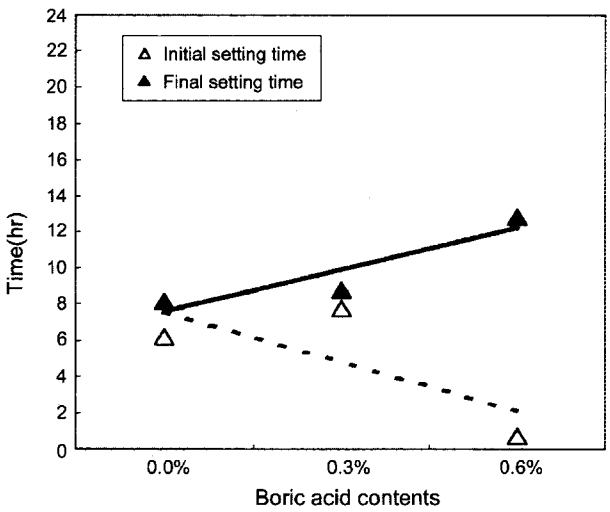

Fig. 7. Setting time of clinker.

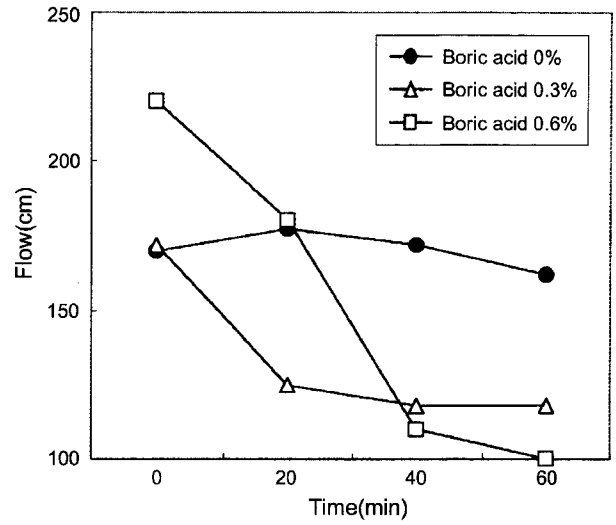

Fig. 8. Flow loss of OPC with time elapsed.

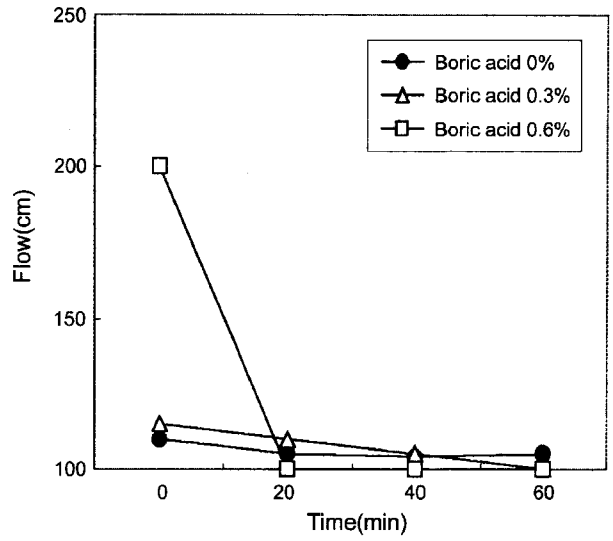

Fig. 9. Flow loss of clinker with time elapsed.

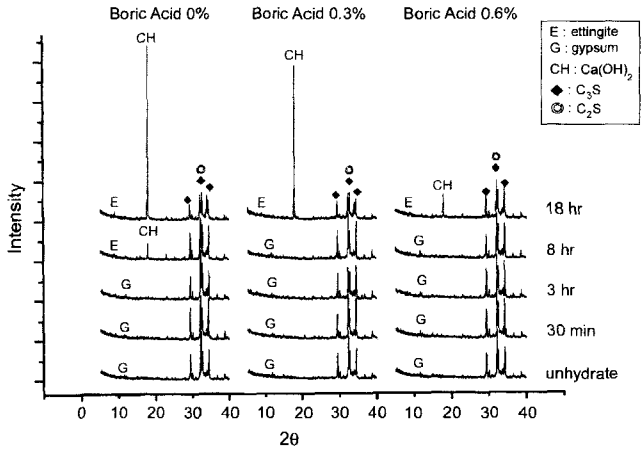

Fig. 10. XRD pattern of OPC with time elapsed.

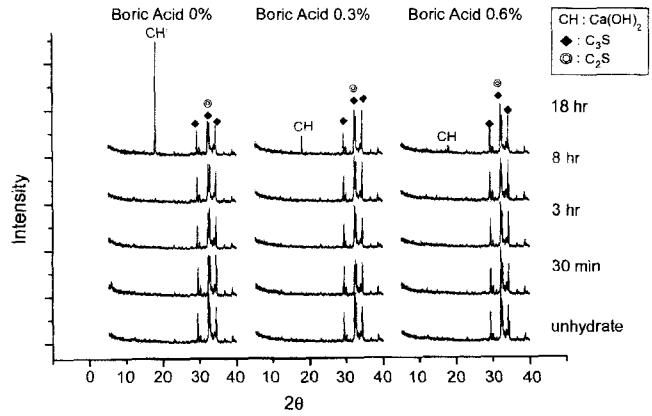

Fig. 11. XRD pattern of clinker with time elapsed.

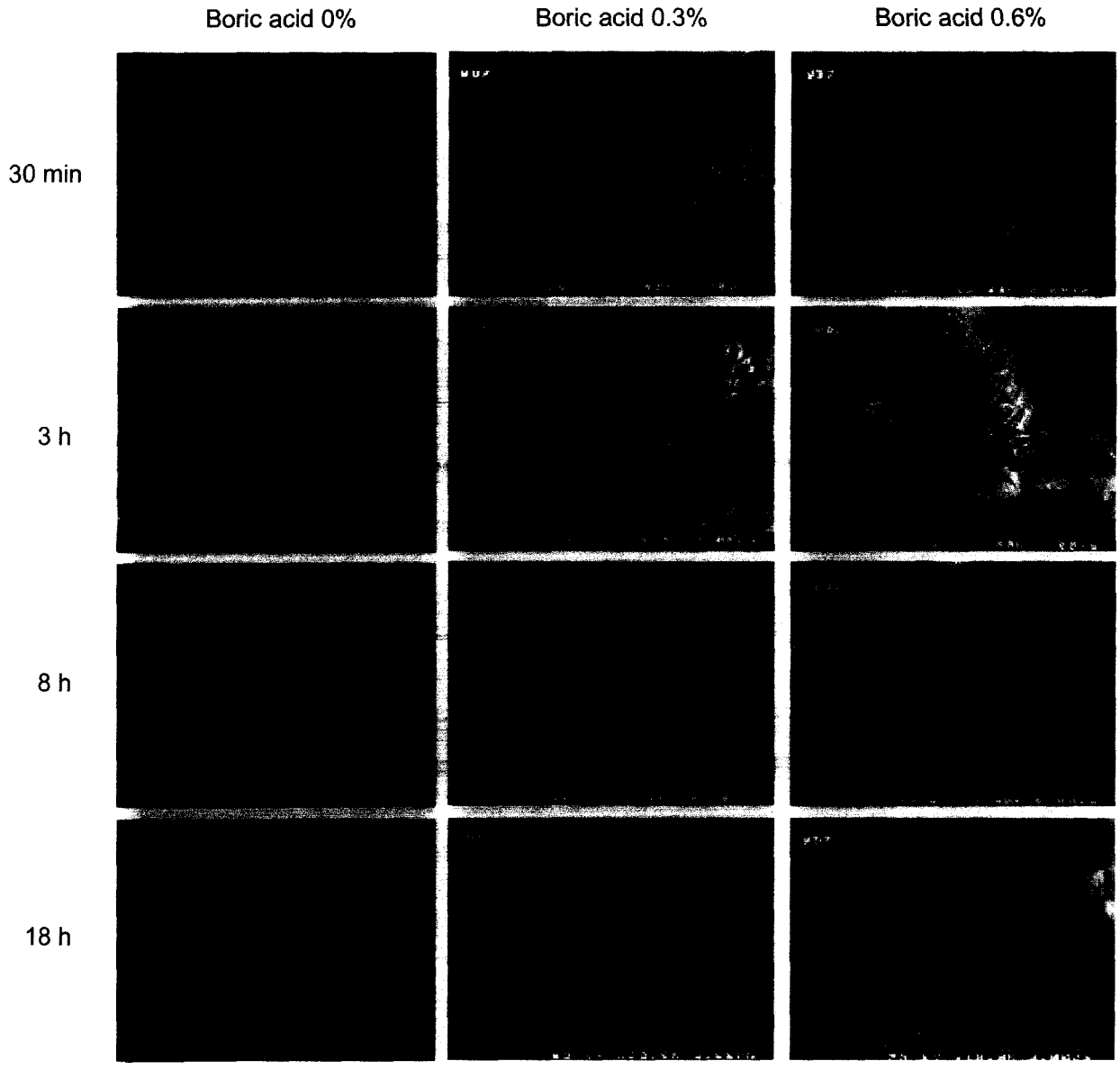

Fig. 12. SEM of OPC with time elapsed.

loss가 급격하게 커지는 것을 알 수 있다. 그리고 주수직후 Flow는 오히려 크게 증가하는 것을 알 수 있는데 이는 역시 Fig. 2의 초기 수화발열 그래프에서 볼 수 있듯이 초기 수화발열 peak전의 수화지연에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 9는 clinker의 flow loss 시험결과이다. 붕산 무 첨가 시 초기의 급격한 수화로 flow 값이 매우 낮다. 붕산 0.3 wt% 첨가 시에도 같은 현상이 나타난다. 그리고 0.6 wt%에서는 주수직후는 flow 값이 매우 높지만 곧 큰 flow loss가 일어난다.

붕산첨가에 의한 OPC의 초기 급결현상은 정도의 차이는 있지만 clinker의 수화 시 급결현상과 매우 유사하게 나타난다.

3.3. XRD

Fig. 10은 OPC의 각 붕산첨가량별 수화시간 경과에 따른 XRD 분석결과이다. 붕산의 첨가량이 증가할수록 석고의 용해도가 낮고 그에 따라 Ettringite의 생성도 늦어진다. 그리고 calcium silicate의 소모량이 낮아져서 $Ca(OH)_2$의 생성도 지연된다. OPC의 수화반응시에 초기반응을 지배하는 C_3A와 주반응을 지배하는 calcium silicate로 크게 나누어서 생각해 보면 먼저 C_3A에 의한 초기 수화반응에서 붕산의 무 첨가 시에는 수화 8시간까지 석고 peak가 나타나고 Ettringite도 활발하게 생성됨을 볼 수 있는데 반해 붕산 0.3 wt% 첨가 시는 수화 18시간까지 석고가 소모되며 Ettringite 생성량이 적게 나타나고 붕산 0.6 wt% 첨가 시는 더 적게 나타난다. 붕산의 첨가량이 증가할수록 석고의 소모가 저하됨과 동시에 Ettringite 생성량이 적음을 알 수 있다. 즉, 붕산 첨가 시 C_3A의 Ettringite 생성반응에 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

한편 calcium silicate의한 수화에서는 C_3S, C_2S의 소모가 늦어지며 $Ca(OH)_2$의 생성량이 감소하는 것을 볼 수 있는데 붕산 무 첨가 시 $Ca(OH)_2$의 peak가 8시간에서 나타났는데 반해 붕산 0.3 wt% 첨가 시에서는 18시간에서 나타났고 0.6 wt%에서는 peak가 더 약하게 나타나고 반면에 calcium silicate의 peak는 붕산첨가량이 증가할수록

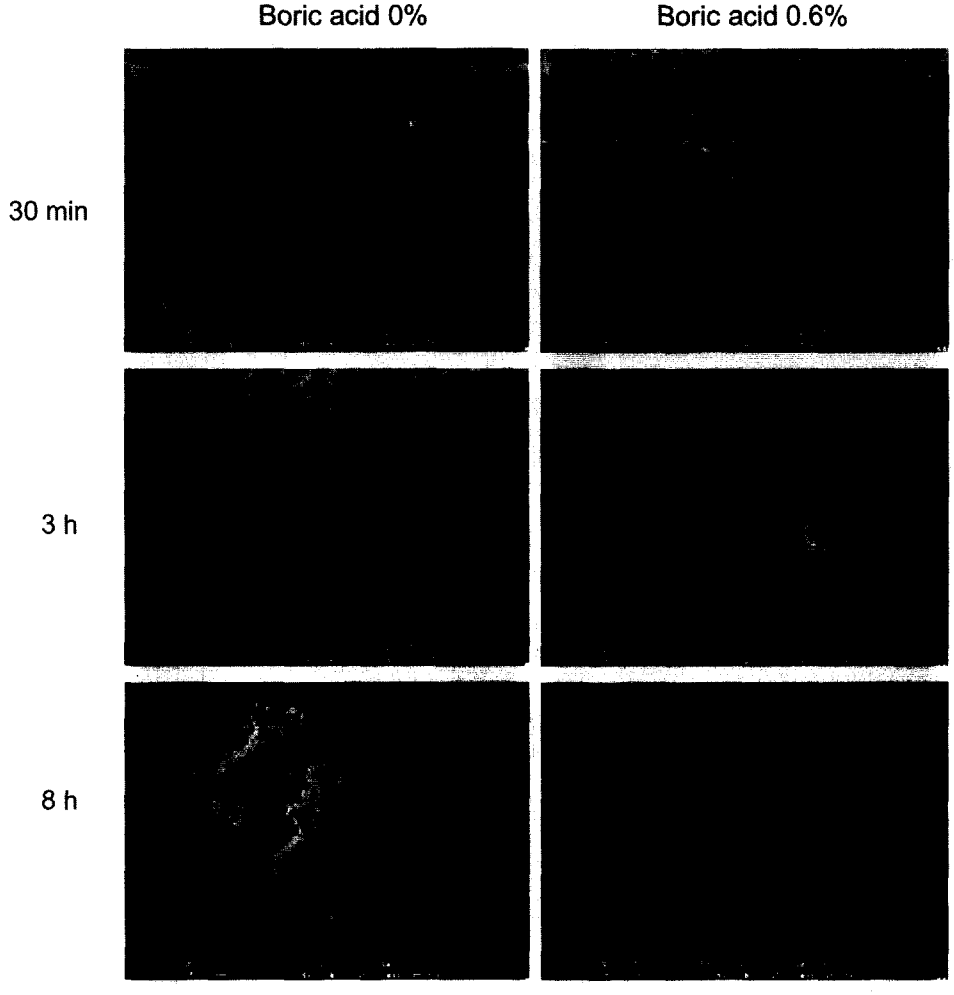

Fig. 13. SEM of clinker with time elapsed.

크게 나타났다.

이는 clinker에서도 붕산 첨가 시 calcium silicate의 수화가 지연된다는 것을 잘 나타내고 있고 이는 앞의 수화발열그래프와도 잘 일치된다.

3.4. SEM

Fig. 12는 붕산첨가에 의한 OPC의 SEM 사진결과이다. OPC에 붕산을 첨가하면 초기 침상형의 Ettingite 생성이 억제되고 붕산첨가량이 증가함에 따라 Ettingite의 생성시간이 늦어진다.

붕산 무 첨가 시 초기부터 침상형의 Ettringite가 활발하게 생성하며 시간이 경과함에 따라 결정크기와 생성량이 증가한다. 붕산 0.3 wt% 첨가 시에는 초기에 Ettringite가 생성되지 않고 3시간 경과 후에 Ettringite가 생성되는 모습을 볼 수 있다. 그리고 0.6 wt% 첨가 시에는 18시간 경과후에 Ettringite가 생성된다.

Fig. 13은 clinker의 SEM 결과이다. 붕산 무 첨가 시 초기부터 활발하게 판상형의 CAH 계수화물이 생성되고 증가하는 모습을 볼 수 있고 붕산 0.6 wt% 첨가 시에도 CAH 계수화물이 활발하게 생성되는 모습을 확인할 수 있다.

3.5. pH 변화

Fig. 14은 붕산 첨가량에 따른 OPC의 pH 변화 그래프이다. 그림에서 볼 수 있듯이 붕산첨가량이 증가함에 따라 pH가 낮아진다. 이것을 Fig. 2의 수화발열 그래프와 비교하면 pH가 낮아짐에 따라 OPC의 수화가 지연됨을 알 수 있다.

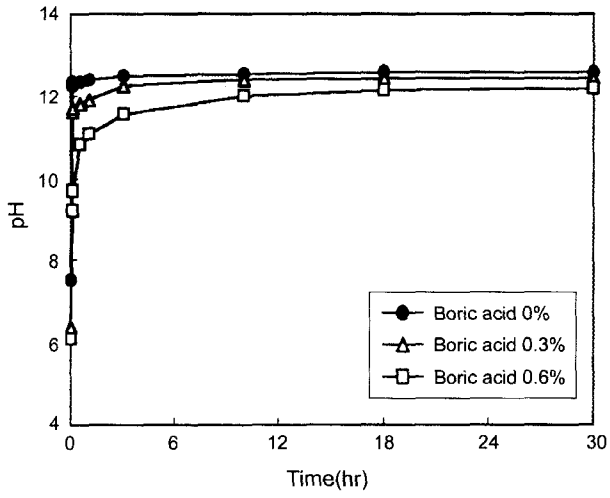

Fig. 14. pH of OPC with time elapsed.

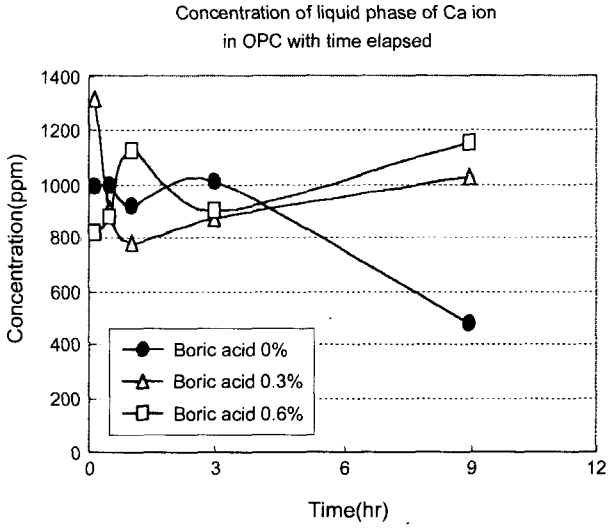

Fig. 15. Concentration of liquid phase of Ca ion in OPC with time elapsed.

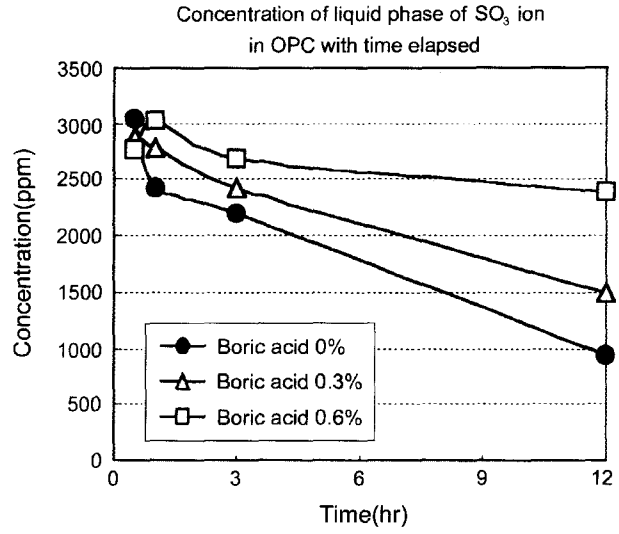

Fig. 16. Concentration of liquid phase of SO_3 ion in OPC with time elapsed.

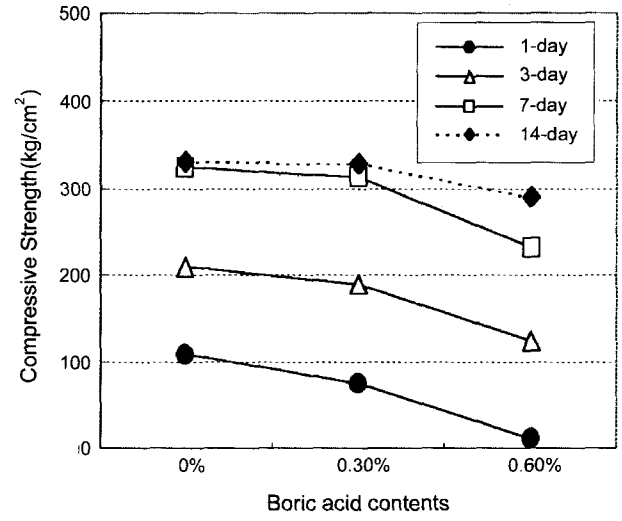

Fig. 17. Comprresive strength in OPC.

붕산 무 첨가 시에는 pH가 빠르게 높아지고 붕산 0.3 wt% 첨가 시에는 약간 낮아지고 붕산 0.6 wt% 첨가 시에는 초기에 많이 낮은 값을 나타내고 있다.

3.6. 이온농도

Figs. 15, 16은 OPC에 붕산 첨가시 Ca, SO_3 이온의 농도변화 그래프이다. Ca 이온은 붕산무첨가시 시간에 따라 수화에 의해 농도가 급격히 하락하나 붕산첨가시는 첨가량이 증가함에 따라 수화지연에 의한 Ca 이온농도가 증가하고 있다.

SO_3 이온도 무첨가시에는 Etttingite의 생성에 의해 농도가 급격히 낮아지나 붕산첨가량이 증가할수록 Etttingite의 생성지연에 의한 농도변화가 크지 않았다. 이는 XRD 분석에서 Ca(OH)와 Etttingite의 생성과 잘 일치하고 있다.

이는 Uchikawa[8]와 Yoo[9,10]의 연구에서처럼 붕산의 첨가에따라 Al 이온은 낮은 PH에서 안정화하여 Etttingite의 생성이 늦어지는 것으로 사료된다.

3.7. 압축강도

Fig. 17은 OPC에 붕산을 첨가한 경우의 압축강도 그래프이다. 붕산의 첨가량이 증가함에 따라 초기에는 수화지연에 의한 압축강도 발현이 크게 저하되나 재령이 지남에따라 강도발현 저하율이 감소되어 점차 회복됨을 나타내고 있다.

4. 결 론

OPC의 수화에 대한 붕산의 영향성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 붕산첨가시 석고의 용해도 저하로 CAH 수화물이 형성됨으로써 가응결 현상이 일어난다.

2. 붕산첨가량이 증가할수록 PH 저하에 따른 Al 이온의 안정화로 Ettringite 및 $Ca(OH)_2$의 생성이 늦어짐으로써 수화가 지연된다.

3. 압축강도는 초기수화지연으로 초기강도 하락율이 크나 재령이 지남에 따라 하락율이 저감되었다.

REFERENCES

1. R. H. Bogue and W. Lerch, "Hydration of Portland Cement Compounds," *lnd. Eng, Chem.*, **26** [8] 837-47 (1934).
2. W. C. Hansen and J. S. Offutt, "Gysum and Anhydrite of Portland Cement," Chicago: United States Gysum (1969).
3. L. E. Copeland and D. L. Kantro, "Chemistry of Hydration of Portland Cement at Ordinary Temperrature," *The Chemistry of Cement*, **1** 313-70.
4. I. Soroka, "Portland Cement Paste and Concrete," London and Basingstoke: The MacMillan Press, Ltd, 1979.
5. F. M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, 3rd ed, p-298.
6. D. L. Kantro, "Tricalcim Silicate Hydrated in the Presence of Various Salts," J. Testing and Eval. (1975).
7. R. Kondo, M. Doimon, E. Sakai and H. Ushyama, "Influence of Inorganic Salts on the Hydration of Tricalcium Silicate," *J. Appl. Chem. Biotechnol* (1977).
8. 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).
9. K. S. Yoo, H. Fujimori, K. Ioku, S. Goto and K. H. Lee, "Influence of H_3BO_3 on the Hydration of Calcium Sulfoaluminate and Calcium Aluminate," *Transaction of the matierial Research society of Japan,* **25** [2] 551-55 (2000).
10. K. S. Yoo and K. H. Lee, J. of the Kor. Ceram. Soc., **36** [6] 583-93 (1998).