

CaCO₃, CaCl₂ 및 CaSO₄ · 2H₂O 첨가에 의한 AFm상의 변화

이종규[†] · 추용식

요업기술원 세라믹·건재부
(2002년 9월 24일 접수; 2002년 12월 30일 승인)

A Conversion of AFm Phases by Addition of CaCO₃, CaCl₂ and CaSO₄ · 2H₂O

Jong-Kyu Lee[†] and Yong-Sik Chu

Division of Ceramic Building Materials, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-023, Korea
(Received September 24, 2002; Accepted December 30, 2002)

초 록

AFm상의 생성과 전이는 시멘트에서의 수화반응, 경화속도 그리고 내구성에 큰 영향을 미친다. 실험실에서 제조한 3 종류의 대표적인 AFm상에 CaCO₃, CaCl₂ 및 CaSO₄ · 2H₂O를 첨가하였을 때의 상변화를 검토를 하였다. AFm상의 상전이는 각 수화물의 용해도적과 밀접한 관계가 있다. 각종 AFm상(M_s, M_c, M_{Cl})에 CaSO₄ · 2H₂O를 첨가한 경우, 모든 경우에서 AFm상은 ettringite로 전이를 하였다. 전이의 순서는 M_s가 가장 빠르게 ettringite로 전이를 하였으며 M_{Cl}이 가장 늦게 전이를 하였다. CaCO₃를 AFm상에 첨가하였을 경우에는 M_s는 보다 안정한 상인 M_c로 전이를 하였으며, 또 M_s 중의 SO₄²⁻ 이온이 방출되어 ettringite가 생성된다. M_c 및 M_{Cl}에 CaCO₃를 첨가한 경우에는 아무런 상 변화가 일어나지 않았다. CaCl₂를 AFm상에 첨가하였을 경우, M_s는 M_{Cl}로 전이를 하였으며, M_s 중의 SO₄²⁻ 이온이 방출되어 ettringite가 생성된다. M_c에 CaCl₂를 첨가한 경우 M_c는 완전히 M_{Cl}로 전이를 하였다. M_{Cl}에 CaCl₂를 첨가하였을 경우에는 아무런 수화물의 변화는 발생하지 않았다. 따라서 CaSO₄ · 2H₂O를 CaCO₃ 및 CaCl₂와 반응시켰을 때의 AFm상의 안정성 순서는 M_s<M_c<M_{Cl}로 된다.

ABSTRACT

A formation and conversion of AFm phases decisively play role in the hydration, hardening and corrosion processes of various cement. In this study, the conversion of Alumino-Ferrite Monohydrates(AFm) phases under the addition of CaCO₃, CaCl₂ and CaSO₄ · 2H₂O was investigated by the XRD quantitative analysis. The typical AFm phases are M_s(monosulfoaluminate), M_c(monocarboaluminate) and M_{Cl}(monochloroaluminate and also called Friedel's salts) in this cementitious system. The conversion reaction were not occurred in M_c-CaCO₃, M_{Cl}-CaCO₃ and M_{Cl}-CaCl₂ system. However, in M_s-CaCO₃ system, ettringite and monocarboaluminate(M_c) were formed. In M_s-CaCl₂ system, M_s was transformed to Friedel's salts(M_{Cl}) and ettringite was formed. In the case of CaSO₄ · 2H₂O addition, all AFm phases(M_s, M_c and M_{Cl}) were transformed to ettringite. The order of stabilization of AFm phases under CaCO₃, CaCl₂ and CaSO₄ · 2H₂O was as follows: M_s<M_c<M_{Cl}.

Key words: AFm phases, X-ray quantitative analysis, Phases change, Delayed ettringite formation, Solubility product

1. 서 론

AFm상의 생성속도 및 주변환경의 변화에 따른 AFm상의 전이는 시멘트·콘크리트 구조물의 수화반응, 경화특성 그리고 내구성에 중요한 영향을 미친다.¹⁻³⁾ 일반적인 포틀랜드 시멘트에서는 Monosulfoaluminate(C₃A · CaSO₄ · 12H₂O, 이하 M_s로 표기)라는 AFm상이 생성되지만, 주위의 환경 변화에 따라 다른 종류의 AFm상이 생성되게 된

다. AFm상의 전이로 인한 여러 문제 중 하나가 Delayed Ettringite Formation(DEF)이라는 현상이다.^{4,5)} 보통의 시멘트는 수화 과정에서 ettringite가 생성후 monosulfoaluminate가 생성하여 계속 안정하게 존재를 하게 되나, 내·외부적인 요인에 의하여 생성된 monosulfoaluminate가 다시 ettringite로 변화하는 현상을 말한다. 이러한 DEF가 일어나면 수화물 팽창에 의한 열화가 일어날 수 있어 구조체의 내구성에 심각한 영향을 미친다. 특히 최근에 와서는 환경부하가 적은 건설재료로 석회석 미분말을 시멘트 혼합재로 사용하려고 있고, 또한 시멘트 플랜트에 의한 폐기물 처리를 목적으로 각종 도시형 폐기물을 시멘트의 연료나 원료로 사용하려는 움직임이 일고 있다. 이와 같은

[†]Corresponding author : Jong-Kyu Lee
E-mail : ljk25@kicet.re.kr
Tel : +82-2-3282-2422 Fax : +82-2-3282-2430

Table 1. Solubility Products of Ettringite and AFm Phases³⁾

Hydrates	Solubility Products at 25°C
C ₃ A · 3CaSO ₄ · 32H ₂ O(Ett.)	1.1 × 10 ⁻⁴⁰
C ₃ A · CaCl ₂ · 10H ₂ O(M _{Cl})	1.1 × 10 ⁻³⁰
C ₃ A · CaCO ₃ · 11H ₂ O(M _c)	1.4 × 10 ⁻³⁰
C ₃ A · CaSO ₄ · 12H ₂ O(M _s)	1.7 × 10 ⁻²⁸

시멘트에는 수화과정에서 AFm 상으로 Monosulfoaluminate (M_s)를 포함하여, Monocarboaluminate(C₃A · CaCO₃ · 11H₂O, 이하 M_c로 표기), Fridel's salts(C₃A · CaCl₂ · 10H₂O, 이하 M_{Cl}로 표기)가 생성된다.^{6,7)} 이들 AFm상은 비슷한 층상 구조로 되어 있기 때문에 내부·외부의 각종 환경변화에 따라 상변화가 일어나게 되어 이에 따른 강도변화, 화학안정성 및 내구성 등에 큰 영향을 미친다.⁸⁾ 따라서 각종 무기염이 존재하였을 때의 AFm상의 변화를 파악하는 것은 혼합재 및 부산물의 시멘트 연료 및 원료의 유효이용에 중요한 역할을 할 것이다. 내·외부적인 환경요인에 따라 각 수화물이 변화를 하는 것은 다른 여러 가지 이유가 있겠지만 Table 1에 표시한 것과 같은 각 수화물의 용해도가 큰 영향을 미치리라 예상된다.³⁾

따라서 본 연구에서는 실험실적으로 3종류의 AFm상을 제조하고 시멘트에서 일반적으로 쓰이는 무기염인 CaSO₄ · 2H₂O, CaCO₃ 및 CaCl₂를 첨가하였을 때의 미세구조 변화, 상변화 및 수화반응을 정량적으로 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 표준시료의 제조

C₃A는 특급시약의 CaCO₃와 Al₂O₃를 사용하여 이론조정으로 혼합하여 1350°C에서 3시간 소성하는 공정을 2회 반복하여 합성하였다. AFm상의 합성은 위에서 제조한 C₃A와 시약급의 CaSO₄ · 2H₂O, CaCO₃ 및 CaCl₂를 화학양론적으로 각각 1:1 몰비로 배합하여 W/C=1에서 수화반응 시켜서 각각 AFm상으로서 M_s, M_c, M_{Cl}을 합성하였다. 합성된 각각의 AFm상은 XRD 및 DSC 등으로 순수한 단일상임을 확인하였다.

2.2. 수화시료의 제조

각종염이 첨가 되었을때의 AFm상의 전이를 고찰하기 위하여 실험실적으로 제조한 순수한 각각의 AFm상에 CaSO₄ · 2H₂O, CaCO₃ 및 CaCl₂를 몰비로 1:1로 배합하여 혼합한 시료를 실온 20°C에서 물/분체비=1의 조건에서 수화반응을 시켰다. 소정시간동안 수화반응 시킨 시료를 아세톤으로 수화정지를 시킨 후, 각 수화물의 결정수 함량이 향량이 될 수 있도록 Aspirator(76 cmHg, 20°C)를 사용하여 3시간동안 건조한 시료를 분석용 시료로 하였다.

2.3. 물성 측정

각 AFm상의 반응율을 알아보기 위하여 X-선 정량분석(Mac Science, KFX)을 하였다. 미반응 AFm상 피크의 면적과 소정시간 수화 반응시킨 후의 피크 면적비를 정량하여 반응율을 계산하였다. C₃A · CaSO₄ · 12H₂O(정량 분석 피크의 측정 범위 2θ: 9.5~10.5°), C₃A · CaCO₃ · 11H₂O(2θ: 11~12°, 23~24°) C₃A · CaCl₂ · 10H₂O(10.8~11.8°)의 피크범위를 선택하여 측정을 하였다. 내부표준물질로는 다른 피크와 겹치지 않는 Al₂O₃(2θ: 52~53°)를 사용하여 각 시료에 10 wt% 혼합하여 사용하였다. 회절피크의 면적을 최소이승법에 의하여 XRD에서 얻은 피크의 profile을 fitting한 계수를 수치적분하여 면적으로 계산하였다. XRD 측정은 CuKα선을 이용하여 step폭 0.02°, 적산시간 20초로 하여 측정하였다. XRD로부터 얻은 피크 면적을 이용하여 다음식과 같이 각 AFm상의 반응율을 계산하였다.

반응율(%) =

$$100 - \frac{\left(\frac{\text{수화시료}(t)}{\text{내부표준시료}} \right) \times \left(\frac{100}{100 - Ig. loss(t)} \right)}{\left(\frac{\text{미수화시료}(t_0)}{\text{내부표준시료}} \right) \times \left(\frac{100}{100 - Ig. loss(t_0)} \right)} \times 100$$

또한 수화물의 미세조직 변화를 검토하기 위하여 주사전자 현미경 관찰도 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CaSO₄ · 2H₂O 첨가에 의한 영향

일반적으로 CaSO₄ · 2H₂O은 시멘트의 내부 및 외부의 환경에 따라 시멘트 경화체 내로 이온이동하기 쉬운 가장 일반적인 물질중위 하나이다. 일반적으로 내부 및 외부의 CaSO₄ · 2H₂O의 존재에 따라 수화물의 변형이 일어나 각종 열화의 원인이 되기도 한다. Figs. 1, 2 및 3에 실험실에서 제조한 3종류의 AFm상(M_s, M_c, M_{Cl})에 CaSO₄ · 2H₂O를 1:1 몰비로 첨가하여 반응 시켰을 때의 미반응(raw)상태와 반응 1일후의 XRD 및 SEM 사진을 나타내었다. 먼저 C₃A · CaSO₄ · 12H₂O(M_s) 1몰에 CaSO₄ · 2H₂O를 1몰 첨가하여 반응시킨 경우(Fig. 1) 수화 1일후 첨가된 M_s의 일부와 CaSO₄ · 2H₂O가 반응을 하여 CaSO₄ · 2H₂O는 완전히 없어지고 M_s의 피크가 작아지고 ettringite가 생성되고 있음을 알 수 있다. 아래의 SEM 사진에서도 관찰의 M_s가 반응 1일 후에는 침상의 ettringite 수화물이 생성되고 있음을 알 수 있다.

C₃A · CaCO₃ · 11H₂O(M_c) 1몰에 CaSO₄ · 2H₂O를 1몰 첨가하여 반응시킨 경우(Fig. 2), M_s와 마찬가지로 M_c에 CaSO₄ · 2H₂O를 첨가를 하면 수화 1일후 CaSO₄ · 2H₂O는 완전히 반응을 하여 소멸되고 M_c에서 분리된 CaCO₃가 단독으로 존재하고 있음을 보여주고 있어, M_c 중의

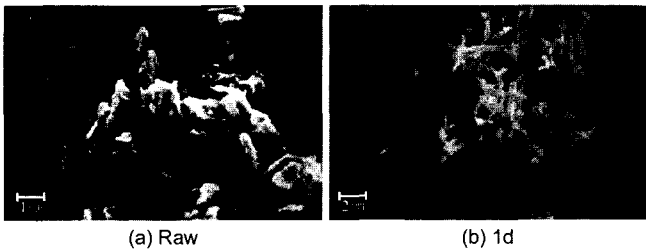
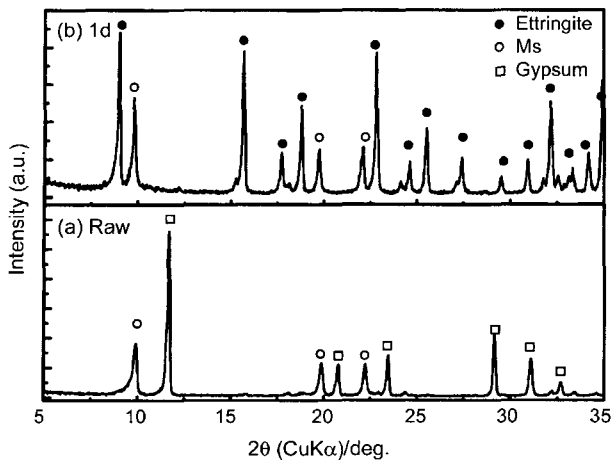


Fig. 1. XRD patterns and SEM photographs for $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ system.

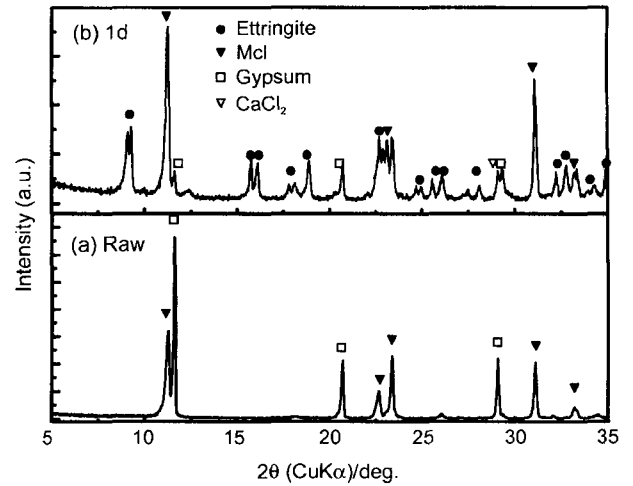


Fig. 3. XRD patterns and SEM photographs for $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ system.

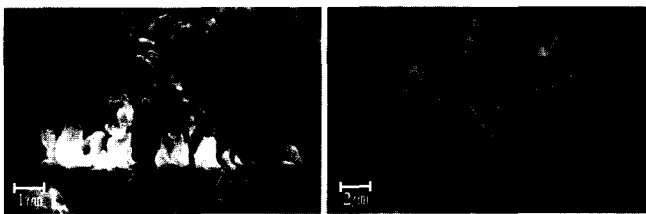
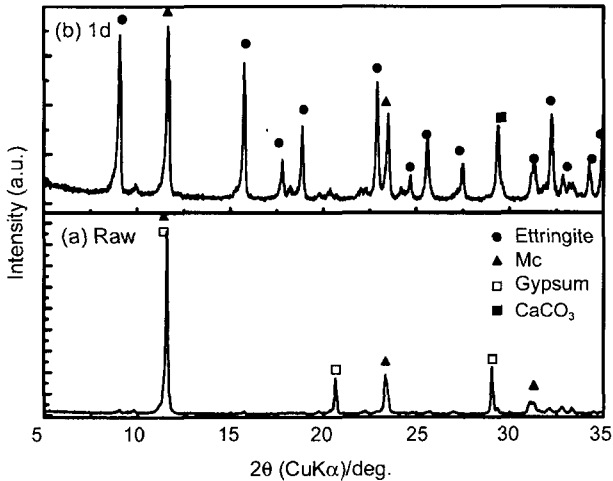


Fig. 2. XRD patterns and SEM photographs for $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O-CaSO_4 \cdot 2H_2O$ system.

$CaCO_3$ 와 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 의 반응이 일어나 보다 안정한 상인 ettringite 수화물로 변화를 하고 있음을 알 수 있다. 또

한 SEM 사진에서도 판상의 M_c 가 수화 1일 후 침상의 ettringite 수화물이 생성되고 있음을 잘 보여 주고 있다.

Fig. 3에는 $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O(M_{Cl})$ 1몰에 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 를 1몰 첨가하여 반응시킨 경우의 XRD 및 SEM 사진을 나타내었다. 위의 경우와 마찬가지로 M_{Cl} 중의 $CaCl_2$ 와 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 의 반응이 일어나 M_{Cl} 보다 안정한 상인 ettringite로 변화를 하게 된다. 수화 1일 후 M_{Cl} 중의 $CaCl_2$ 가 분리되어 나와 단독으로 존재를 하고 있으며, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 는 위의 두 경우와는 달리 완전히는 소멸되지 않고 수화 1일에도 약간 남아 있음을 알 수 있어 M_{Cl} 과 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 의 반응은 M_s 와 M_c 에 비해 약간 늦어짐을 알 수 있다. 밑의 SEM 사진에서도 판상의 M_{Cl} 의 일부가 침상의 ettringite 수화물로 변화됨을 알 수 있다.

Fig. 4에는 3종류의 AFm상(M_s , M_c , M_{Cl})과 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 를 반응 시켰을 때의 반응시간에 따른 각 AFm상의 반응율을 정량분석하여 나타내었다. 3조성 모두에서 ettringite가 생성가 생성되나, 생성되는 속도는 각 AFm상에 따라 약간의 차가 있음을 알 수 있다. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 와의 반응에서 M_s 가 가장 빠르게 반응을 하였으며, 다음으로는 M_c 그리고 가장 늦은 것은 M_{Cl} 이었다.

3.2. $CaCO_3$ 첨가에 의한 영향

Figs. 5, 6 및 7에 3종류의 AFm상(M_s , M_c , M_{Cl})에 $CaCO_3$ 를 1:1 몰비로 첨가하여 반응시켰을 때의 반응전

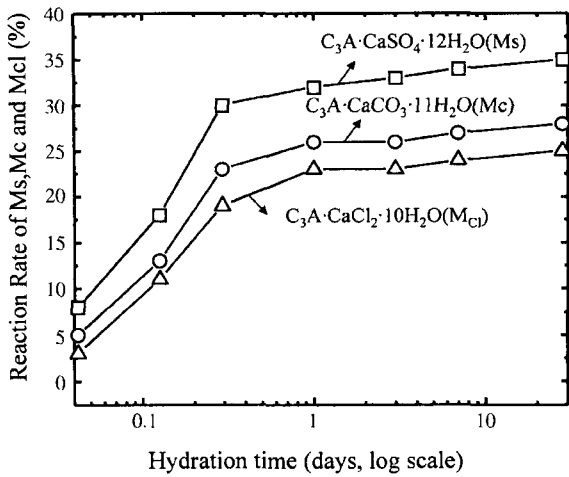


Fig. 4. Reaction rate of AFm phases as CaSO₄ · 2H₂O addition.

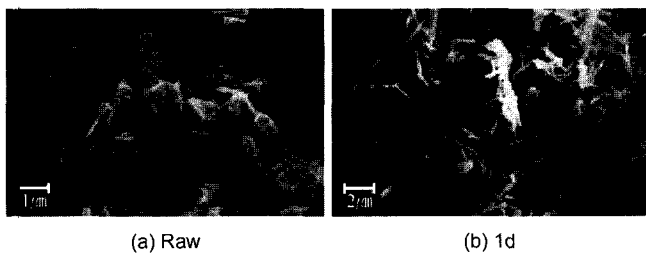
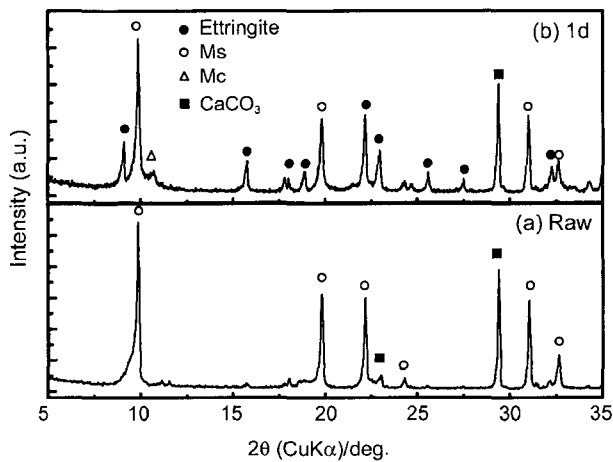


Fig. 5. XRD patterns and SEM photographs for C₃A · CaSO₄ · 12H₂O-CaCO₃ system.

(raw)과 반응 1일후의 XRD 및 SEM 사진을 나타내었다. 먼저 C₃A · CaSO₄ · 12H₂O(M_s)과 CaCO₃를 반응시킨 경우에는, M_s 피크가 줄어드는 대신에 M_c 상이 생성되게 된다. 이 과정에서 M_s 중의 CaSO₄가 빠져나오게 되는데 이 CaSO₄는 다시 반응에 참여하여 M_s 보다 안정한 상인 ettringite 상이 생성되게 된다. 아래의 SEM 사진에서도 관찰상의 M_s상이 CaCO₃와 반응을 하여 침상의 ettringite 수화물이 생성되고 있음을 알 수 있다.

Figs. 6과 7에 나타낸 것과 같이 M_c 및 M_{cl}에 CaCO₃를

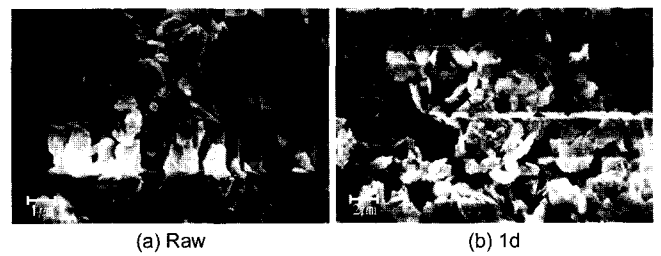
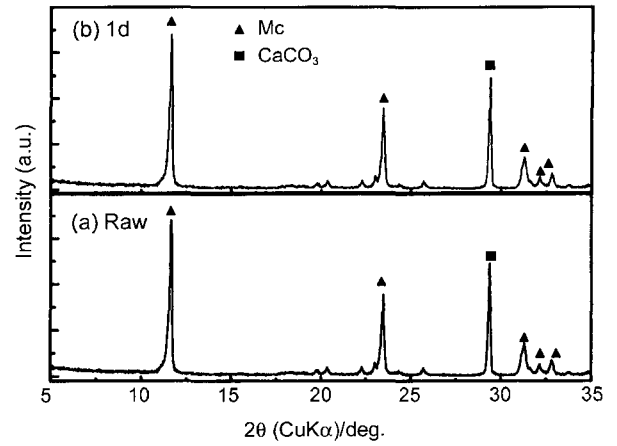


Fig. 6. XRD patterns and SEM photographs for C₃A · CaCO₃ · 11H₂O-CaCO₃ system.

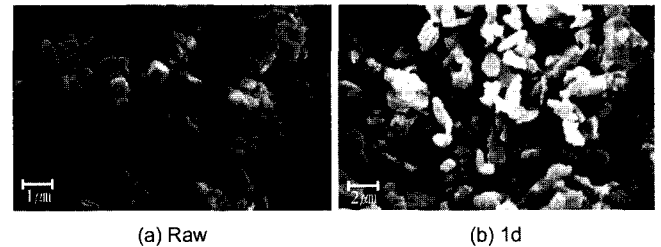
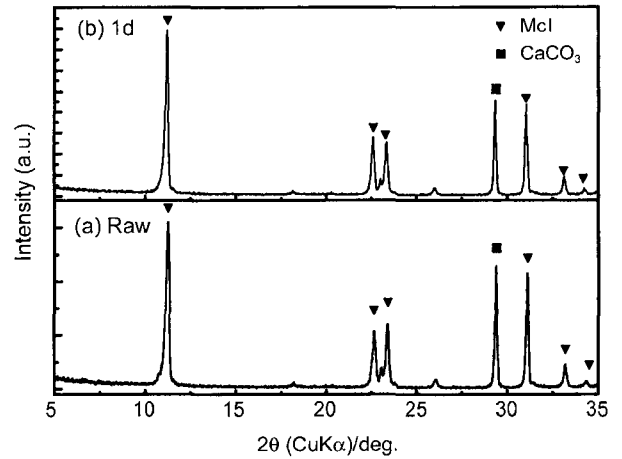


Fig. 7. XRD patterns and SEM photographs for C₃A · CaCl₂ · 10H₂O-CaCO₃ system.

첨가하여 반응시킨 경우 XRD 및 SEM 분석결과 아무런 변화가 일어나지 않았다. M_s에 CaSO₄ · 2H₂O를 첨가한

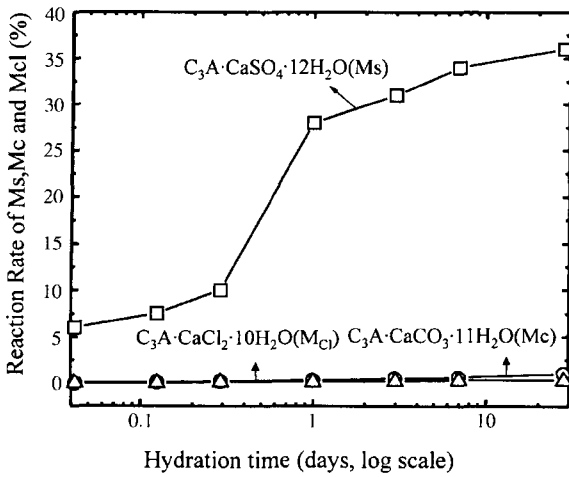


Fig. 8. Reaction rate of AFm phases as CaCO₃ addition.

경우에는 Ms가 일부 분해되어 ettringite(C₃A · 3CaSO₄ · 32H₂O)가 생성되었지만(Fig. 1), Mc에 CaCO₃를 첨가한 경우에는 C₃A · 3CaCO₃ · 32H₂O와 같은 carbonate계의 ettringite 수화물은 생성되지 않고, Mc 자체가 가장 안정한 수화물로 계속 존재하게 되어 반응을 계속 시켜도 아무런 변화가 일어나지 않는다. 마찬가지로 Mcl에 CaCO₃를 첨가하였을 경우에도 아무런 반응이 일어나지 않음을 알 수 있었다. 이는 SEM 사진에서도 판상의 Mcl이 그대로 존재함을 알 수 있다.

Fig. 8에는 3종류의 AFm상(Ms, Mc, Mcl)과 CaCO₃를 반응시켰을 때의 반응시간에 따른 각 AFm 상의 반응율을 정량분석하여 나타내었다. Ms와 CaCO₃를 반응시킨 경우에는 Fig. 5에 나타낸 것과 같이 ettringite 및 Mc 상이 생성되기 때문에 일정한 반응을 시작하지만 Mc나 Mcl에 CaCO₃를 반응시킨 경우는 거의 반응이 일어나지 않음을 알 수 있다.

3.3. CaCl₂ 첨가에 의한 영향

Figs. 9, 10 및 11에 3종류의 AFm상(Ms, Mc, Mcl)에 CaCl₂를 1:1 몰비로 첨가하여 반응시켰을 때의 반응전 (raw)과 반응 1일후의 XRD 및 SEM 사진을 나타내었다. 먼저 C₃A · CaSO₄ · 12H₂O(Ms)에 CaCl₂를 첨가하여 반응시킨 경우(Fig. 9) Ms 중의 CaSO₄와 CaCl₂의 반응이 일어나 Ms의 일부는 Mcl로 변화하게 된다. 이때 새롭게 생성된 CaSO₄는 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 Ms와 다시 반응에 참여를 하여 Ms 보다 안정한 상인 ettringite를 생성하게 된다. 아래의 SEM 사진에서도 판상의 Ms 결정이 침상의 ettringite 결정으로 변화하고 있음을 보여 주고 있다.

C₃A · CaCO₃ · 11H₂O(Mc)와 CaCl₂를 반응시킨 경우에는(Fig. 10) Mc가 완전히 Mcl로 변화하고 있음을 보여 주고 있다. 아래의 SEM 사진에서도 판상의 Mc 상에서 마

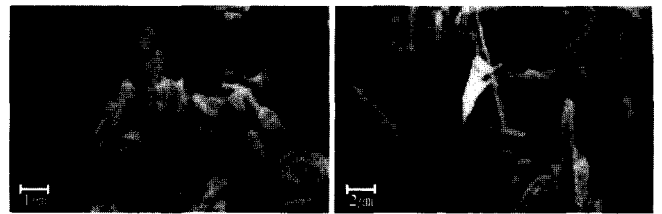
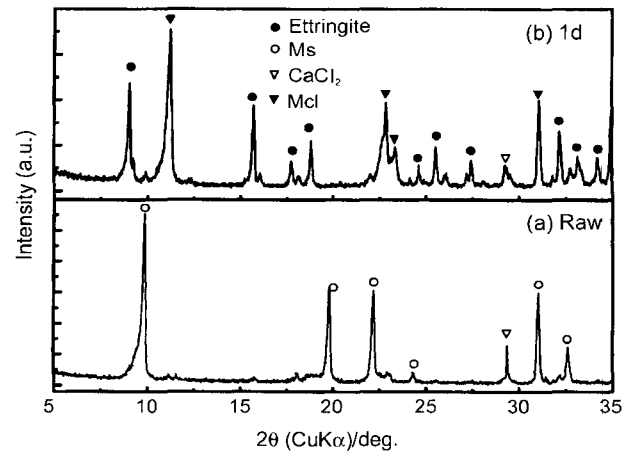


Fig. 9. XRD patterns and SEM photographs for C₃A · CaSO₄ · 12H₂O-CaCl₂ system.

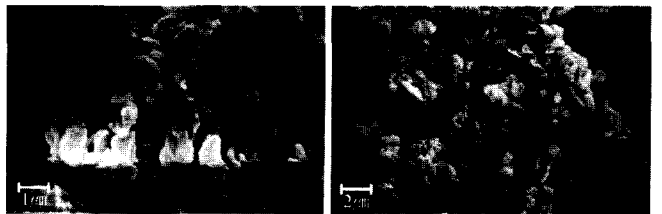
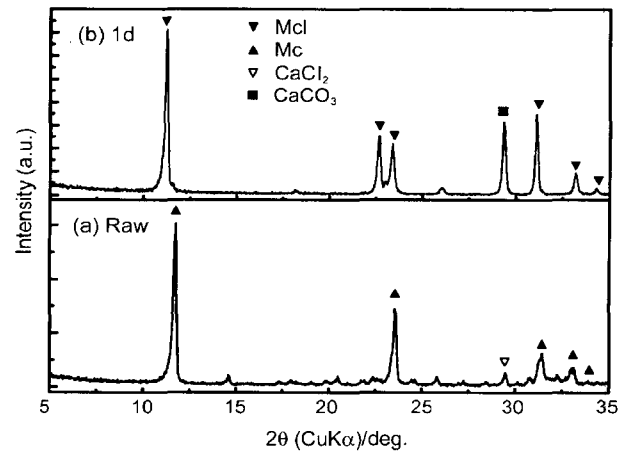


Fig. 10. XRD patterns and SEM photographs for C₃A · CaCO₃ · 11H₂O-CaCl₂ system.

찬가지로 판상이 Mcl 상으로 전이하고 있음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 6에 나타낸 것과 같이 반대의 경우인 Mcl



Fig. 11. SEM photographs for C₃A · CaCl₂ · 10H₂O-CaCl₂ system.

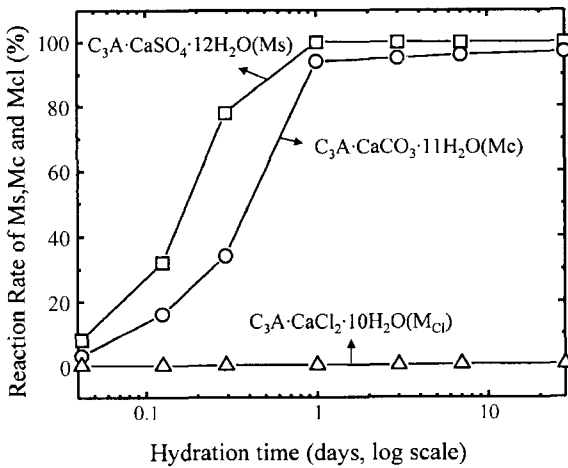


Fig. 12. Reaction rate of AFm phases as CaCl₂ addition.

과 CaCO₃를 반응시킨 경우에는 아무런 변화가 일어나지 않았다. 따라서 M_{Cl} 상이 M_c 상 보다 더욱 안정된 수화물상임을 알 수 있다.

C₃A · CaCl₂ · 10H₂O(M_{Cl})과 CaCl₂를 반응시킨 경우에는 (Fig. 11) M_{Cl}과 CaCl₂는 아무런 반응이 일어나지 않고 있다. 각 AFm상에 같은 염을 첨가하여 반응시킨 경우, 즉 M_s와 CaSO₄ · 2H₂O(Fig. 1), M_c와 CaCO₃(Fig. 6), M_{Cl}과 CaCl₂(Fig. 11)에서 M_s와 CaSO₄ · 2H₂O를 반응시킨 경우에만 ettringite 수화물이 생성되었다.

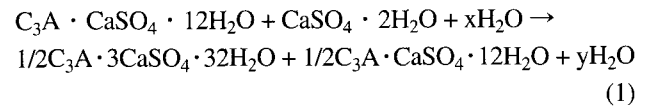
Fig. 12에는 3종류의 AFm상(M_s, M_c, M_{Cl})과 CaCl₂를 반응시켰을 때의 반응시간에 따른 각 AFm상의 반응율을 정량분석하여 나타내었다. M_s와 CaCl₂를 반응시켰을 경우 M_s는 Fig. 9에 나타낸 것과 같이 M_{Cl}과 ettringite로 전이를 하기 때문에 빠른 반응을 보여주고 있다. 그 다음이 M_c와 CaCO₃의 반응으로 Fig. 10에 나타낸 것과 같이 M_c는 M_{Cl}로 전이를 하기 때문에 빠른 반응을 보이고 있다. 그러나 M_{Cl}에 CaCl₂를 첨가한 경우에는 ettringite 수화물이 생성되지 않기 때문에 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

3.4. 각종 염 첨가에 따른 AFm상의 변화

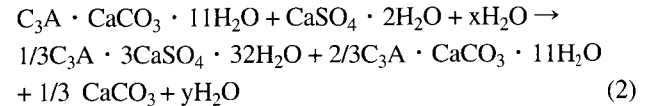
각 AFm상에 CaSO₄ · 2H₂O, CaCO₃, CaCl₂를 첨가하여

반응을 시켰을 경우 각각의 반응속도 차이가 있었고 또 어떤 경우에는 전혀 반응이 일어나지 않았다. 이렇게 각 AFm상과 각 염에서의 반응성이 달라지는 것은 앞의 Table 1에 표시한 것과 같이 ettringite(Ett.)를 포함한 3종류의 AFm상(M_s, M_c, M_{Cl})의 용해도적을 다르기 때문일 것이다.³⁾ Table 1에 나타낸 것과 같이 가장 난용해성인 물질인 ettringite가 가장 안정된 수화물이다. 그 다음이 M_{Cl}, 다음이 M_c 그리고 가장 불안정한 수화물은 M_s이다. 따라서 각 AFm상과 각 염의 반응을 다음과 같이 정리를 할 수 있을 것이다.

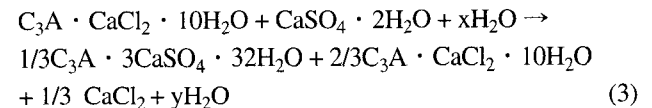
먼저 M_s와 CaSO₄ · 2H₂O의 경우(Fig. 1) 외부에 CaSO₄ · 2H₂O가 없을 경우에는 M_s 상태로 안정하게 존재를 하겠지만 외부에 CaSO₄ · 2H₂O가 존재를 하기 때문에 더욱 안정한 상인 ettringite로 변화하려 할 것이다. 이것을 반응식으로 간단하게 표시하면 다음과 같이 표현할 수 있을 것이다.



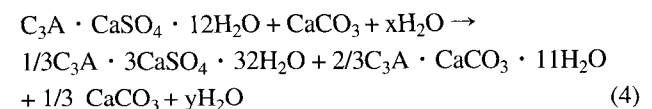
마찬가지로 M_c에 CaSO₄ · 2H₂O를 첨가하여 반응시키면 M_c 보다 더욱 안정한 상인 ettringite 수화물이 생성되게 된다. 위의 반응을 궁극적으로 표현하면 다음과 같다.



M_{Cl}에 CaSO₄ · 2H₂O를 첨가하였을 경우에도 M_{Cl} 보다 더욱 안정한 상인 ettringite 수화물이 생성되게 된다. 이 반응도 위와 같은 반응식으로 표현을 하면 다음과 같이 표현할 수 있을 것이다.



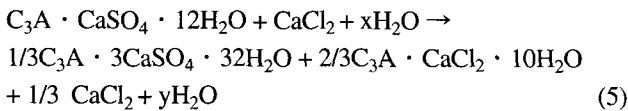
M_s와 CaCO₃를 반응시킨 경우에는 Table 1에 나타낸 것과 같이 M_s 보다는 M_c가 더욱 안정한 상이기 때문에 M_s와 CaCO₃가 반응을 일으켜 보다 안정한 상인 M_c를 생성되게 된다. 이때 M_s 중에서 빠져나온 여분의 SO₄²⁻는 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 다시 반응에 참가하여 가장 안정된 상인 ettringite를 생성하게 된다. 위의 반응을 식으로 표현하면 다음과 같이 표현할 수 있을 것이다.



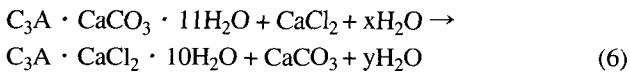
그 외 M_c 및 M_{Cl}과 CaCO₃를 반응시킨 경우에는 아무

런 변화가 일어나지 않는다. Fig. 1에 나타낸 것과 같이 M_s 에 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 1:1로 첨가하여 반응시킨 경우에는 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 용해속도가 빨라 보다 안정한 상인 ettringite 상이 일부 생성되지만, M_c 에 CaCO_3 를 1:1로 첨가시킨 경우에는 CaCO_3 의 용해속도가 느리기 때문에 CO_3^{2-} 를 포함하는 ettringite 수화물이 생성되어지지 않고 화학양론적인 상태인 M_c 그대로 안정하게 존재하게 된다. M_{Cl} 에 CaCO_3 를 첨가하여 반응시킨 경우에도 아무런 상의 변화가 일어나지 않는데 이것은 Table 1에 나타낸 것과 같이 M_{Cl} 과 CaCO_3 가 반응하여 생성 가능한 M_c 보다는 M_{Cl} 이 더욱 안정한 상이기 때문이다.

M_s 와 CaCl_2 를 반응시킨 경우에는 Table 1에 나타낸 것과 같이 M_s 보다는 M_{Cl} 이 더욱 안정한 상이기 때문에 M_s 와 CaCl_2 이 쉽게 반응이 일어나 M_{Cl} 를 생성되게 된다. 이때 M_s 중의 SO_4^{2-} 는 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 다시 반응에 참가하여 가장 안정된 상인 ettringite를 생성하게 된다. 위의 반응을 식으로 표현하면 다음과 같이 표현할 수 있을 것이다.



그리고 마지막으로 M_c 와 CaCl_2 를 반응시킨 경우에는 M_c 보다는 M_{Cl} 이 더욱 안정한 상이기 때문에 M_c 는 완전히 M_{Cl} 로 전이를 하게 되고 M_c 중의 CaCO_3 는 다시 방출되게 된다 이것을 식으로 표현하면 아래와 같이 된다.



이상의 결과에서 각 수화물의 안정성은 수화물의 용해도 적과 주변환경과 밀접한 관계가 있다. 초기의 수화반응에 큰 영향을 미치는 칼슘 알루미늄에이트의 수화물인 ettringite 및 각 AFm상의 안정성은 $\text{ettringite} > M_{Cl} > M_c > M_s$ 로 M_s 상이 가장 불안한 상이었다.

4. 결 론

본 연구에서는 각종 폐자원을 시멘트 연·원료로 사용할 때 유입 가능한 각종 무기염이 시멘트 수화물에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 시멘트 수화물 중 경화반응이나 안정성에 큰 영향을 미치는 각종 AFm상에 각종 무기염으로 CaCO_3 , CaCl_2 및 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하였

을 때의 수화반응 및 상의 변화에 대한 연구를 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 각종 AFm상(M_s , M_c , M_{Cl})에 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가한 경우, 모든 경우에서 AFm상은 ettringite로 전이를 하였다. 전이의 순서는 M_s 가 가장 빠르게 ettringite로 전이를 하였으며 M_{Cl} 이 가장 늦게 전이를 하였다.
2. CaCO_3 를 AFm상에 첨가하였을 경우에는 M_s 는 보다 안정한 상인 M_c 로 전이를 하였으며, 또 M_s 중의 SO_4^{2-} 이온이 방출되어 ettringite가 생성된다. M_c 및 M_{Cl} 에 CaCO_3 를 첨가한 경우에는 아무런 상 변화가 일어나지 않았다.
3. CaCl_2 를 AFm상에 첨가하였을 경우, M_s 는 M_{Cl} 로 전이를 하였으며, M_s 중의 SO_4^{2-} 이온이 방출되어 ettringite가 생성된다. M_c 에 CaCl_2 를 첨가한 경우 M_c 는 완전히 M_{Cl} 로 전이를 하였다. M_{Cl} 에 CaCl_2 를 첨가하였을 경우에는 아무런 수화물의 변화는 발생하지 않았다.
4. CaCO_3 , CaCl_2 및 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하였을 때, AFm상의 안정성은 각 수화물의 용해도적에 크게 의존을 하며 안정성의 순서는 $M_s < M_c < M_{Cl}$ 이었다.

REFERENCES

1. J. Pommersheim, "Kinetics of Hydration of Tricalcium Aluminate in the Presence of Gypsum," *Cement and Concrete Research*, **18** 911-22 (1988).
2. R. Sersale and R. Cioffi, "Relationship between Gypsum Content, Porosity and Strength in Cement," *Cement and Concrete Research*, **21** 120-26 (1991).
3. F. Zhang, et al., "Solubility Product and Stability of Ettringite," *7th International Congress on the Chemistry of Cement*, 363 (1992).
4. J.-K. Lee, Y. Ohba, E. Sakai, and M. Daimon, "Hydration of $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - CaCO_3 - H_2O System," *51th Cement and Concrete*, 38 (1997).
5. J.-K. Lee, Y. Ohba, E. Sakai, and M. Daimon, "Effects of Gypsum for Hydration of $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - CaCO_3 System," *J. of Inorganic Mater.*, **5** 194 (1998).
6. J.-K. Lee, Y. Ohba, E. Sakai, and M. Daimon, "The Synthesis for Hydrates of $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - CaCO_3 - Na_2SO_4 - H_2O System," *J. of Inorganic Mater.*, **4** 196 (1997).
7. J.-K. Lee, Y. Ohba, E. Sakai, and M. Daimon, "Hydration of $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - CaCO_3 and $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - CaCO_3 System," *Cement & Concrete*, [627] 56 (1999).
8. H. Poellmann, "Incorporation of SO_4^{2-} , CO_3^{2-} and OH^- in Hydration Products of Tricalciumaluminate," *9th International Congress on the Chemistry of Cement*, 363 (1992).