

불화물로 처리한 탄산칼슘계 미분말이 첨가된 시멘트 몰탈의 물성변화

Physical properties changes of cement mortar added CaCO₃ particle treated with H₂SiF₆

김도수* 백은상* 노재성**
Kim, Do Su Paek, Eun Sang Rho, Jae Seong

ABSTRACT

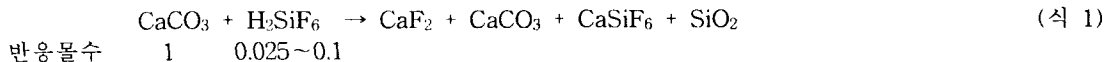
On this study, CaCO₃(CF) treated with H₂SiF₆ as a fluorine compound and analyzed its basic property. When CF added with cement and mortar, we also examined effect of CF on the physical property of cement and mortar.

1. 서론

본 연구에서는 탄산칼슘의 불화물로서 규불화수소산(H₂SiF₆)으로 처리한 탄산칼슘(CaCO₃)을 XRD, SEM, EDX, 입도분석 등을 통하여 특성을 관찰하고 시멘트 혼합재료의 응용방안을 모색하기 위하여 시멘트 몰탈에 첨가시 기초적인 물성변화를 파악하였다.

2. 이론적 고찰

탄산칼슘을 규불화수소산으로 처리시 식 1)과 같이 고알칼리 환경에서는 주로 CaF₂가 주 생성물로 형성되나 pH가 저하하여 산성 분위기가 되면 CaF₂는 CaSiF₆로 전이되는 특성을 지닌다. 이러한 CaF₂ 및 CaSiF₆는 미세입자로부터 큰 입자까지 다양한 입도분포를 지니 시멘트에 첨가되면 시멘트 내 대기공 및 모세관 공극에 대한 우수한 충전효과를 발휘할 수 있다. 또한 반응생성물로 0.1~1 μ m의 입도를 지닌 다량의 SiO₂가 생성되는데 이들 SiO₂는 비정질(amorphous)로 반응성이 매우 우수하며 이들 역시 공극에 대한 우수한 충전효과를 지닐 수 있다.



반응생성물로 발생하는 SiO₂는 또한 시멘트의 수화와 함께 발생하는 가용성 Ca(OH)₂와 반응하는 포졸란 활성을 촉진하여 안정한 장기강도를 확보하는데도 효과적으로 작용한다.

3. 실험

상기 식 1)과 같이 포화상태 CaCO₃ 용액 1몰 기준으로 규불화수소산(H₂SiF₆) 용액을 10wt% 미만으로 적하시키면서 pH 변화를 측정하고 H₂SiF₆의 적하 완료 후 50~80℃로 승온시켜 반응상태를 확인하였다. 반응 완료 후 생성물의 건조분말에 대한 정성분석을 위하여 XRD, EDX를 통하여 확인하였으며 SEM을 이용하여 반응생성물의 SiO₂ 被服상태를 확인하였다. 또한 비정질 SiO₂가 혼입된 전체 반응생성물의 입도분포 변화를 파악하였다. 시멘트 몰탈의 물성은 불화물로 처리한 탄산칼슘을 시멘트량 대비 5wt%, 10wt%, 15wt%씩 첨가한 후 유동성, 압축강도, 흡수량 및 흡수율 변화를 통하여 평가

* 충남대학교 대학원 공업화학과

** 충남대학교 공과대학 정밀공업화학과 교수

하였다. 규불화수소산으로 처리한 탄산칼슘(이하 CF라 표기함)을 제조하기 위하여 20% 규불화수소산 수용액을 사용하여 탄산칼슘을 그림 1과 같이 처리하였다. 처리조건은 상온에서 탄산칼슘에 규불화수소산을 30분간 dropwise로 투입시키고 2시간 교반시켰다. 처리가 끝난 탄산칼슘은 건조한 후 hammer mill을 이용하여 분쇄하였다.

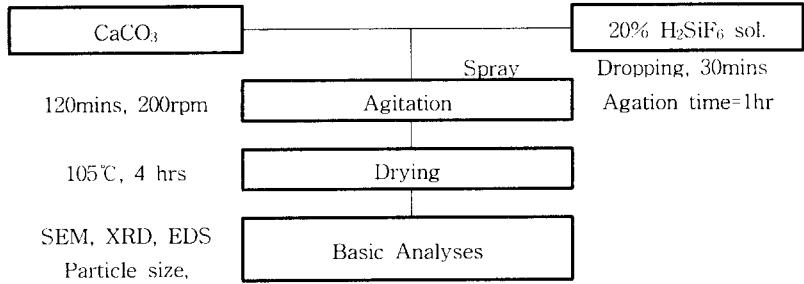


그림 1 탄산칼슘의 규불화수소산 처리공정

4. 실험결과 및 고찰

4.1 규불화수소산 처리 탄산칼슘(CF)의 특성 분석

4.1.1 XRD 분석

그림 2는 규불화수소산 처리 전·후 탄산칼슘의 XRD 분석결과이다. 탄산칼슘 단독(a)에서는 고유의 calcite 결정에 의한 peak가 $2\theta=29.4$ 에서 관찰되었으나 규불화수소산 처리 후(b)에서는 미반응 calcite 이외에 반응생성물인 CaF_2 의 결정 peak가 $2\theta=28.3$ 에서 관찰되어 규불화수소산 처리에 의하여 CaF_2 형성 반응이 진행되었음을 확인 할 수 있었다.

4.1.2 SEM 관찰

그림 3은 규불화수소산 처리 전·후 탄산칼슘의 SEM 사진이다. 탄산칼슘 단독의 morphology는 SEM(a)에서와 같이 $1\mu m$ 이상의 입자들이 물리적으로 agglomeration을 이룬 응집체 형태를 보이며 입자 표면이 다소 거칠고 불균일한 것으로 관찰되었다. 또한 입자의 형상도 불규칙한 형태를 나타내었다. 그러나 규불화수소산 0.1M 처리시 $CaCO_3$ 가 $0.5\mu m$ 안팎의 미세한 입자로 분산되었으며 입자 표면이 $0.05\mu m$ 이하의 미세한 amorphous SiO_2 가 균일하게 피복되었다. 이들이 미세한 CaF_2 입자와 표면결합된 상태로 존재함을 알 수 있었다. 또한 입자의 형상이 SiO_2 피복에 의해 규불화수소산 처리전에 비해 구형도가 크게 개선되었으나 부분적으로 입자간의 물리적 응집현상도 확인되었다.

4.1.3 입도분포

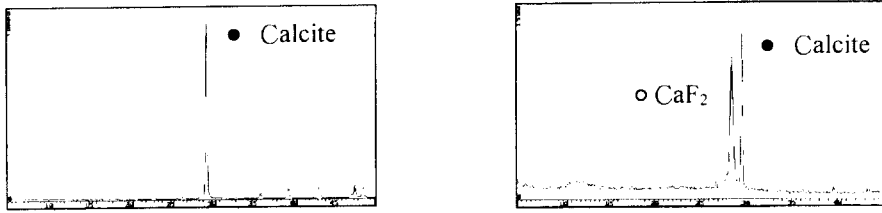
표 2는 규불화수소산 처리 전·후 탄산칼슘의 평균 입도차이를 나타낸 것이다. 탄산칼슘 단독(a)의 평균입경은 약 $12.59\mu m$ 이었으며 입도분포는 $0.1\sim 50\mu m$ 범위로 비교적 폭 넓게 분포되었다. 그러나 규불화수소산 0.1M 처리시(b) $CaCO_3$ 의 평균입경은 $13.85\mu m$ 로 다소 크게 나타났는데 이는 $CaCO_3$ 표면의 SiO_2 피복현상 및 SiO_2 로 피복된 $CaCO_3$ 입자간 물리적 응집에 의해 평균입경이 다소 증가된 것으로 사료된다. 평균입경은 약 $1\sim 60\mu m$ 에 걸쳐 존재하여 규불화수소산 처리전에 비하여 다소 입경이 큰 쪽으로 전이되었음을 알 수 있었다. 이러한 큰 입경으로의 전이는 시멘트내 모세관 공간내의 충전율 조장하여 방수성능 향상에 기여 할 것으로 사료된다.

4.2 CF가 첨가된 시멘트 몰탈의 물성변화

4.2.1 시멘트 몰탈의 플로우(flow) 및 압축강도 변화

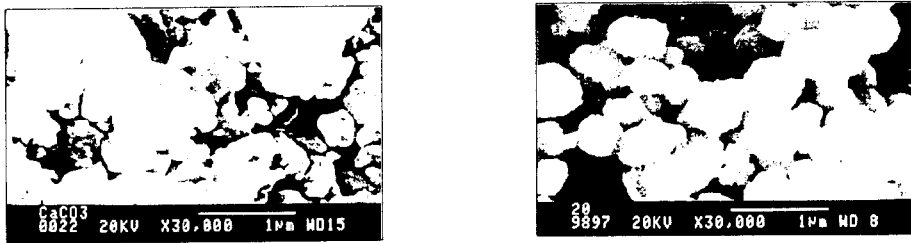
CF를 모래의 5, 10, 15wt%를 치환한 후 flow 값을 측정하고 이를 OPC와 비교한 결과 그림 4에 나타내었다. 5wt% 치환한 CF-5은 flow 값이 약간 증가하였으나 10wt%를 치환한 CF-10은 OPC보다 보다 약 11% 감소하였고, 15wt%를 치환한 CF-15는 CF-10과 비슷하였다. 이는 CF로 치환한 모래에 비하여 CF의 높은 흡수성으로 flow가 저하된 것으로 판단된다. 그림 5는 CF로 모래의 5, 10, 15wt%를 각각 치환한 시멘트 몰탈의 각 재령별 압축강도 변화를 나타낸 것이다. 모든 시편에서 초기강도(3일)가 OPC보다 증가되었고, CF-5를 제외하고는 28일 강도에서도 OPC보다 증가하였다. C-10의 압축강도는 OPC보다 3일 강도는 30%, 7일 강도는 9%, 28일 강도는 9%씩 각각 증가하였다. CF-15의 경

우에는 CF-10과 비슷한 경향을 보이나 28일 강도는 오히려 약간 감소하였다. 이는 CF와 모래의 입도 차이에 따라 시멘트 수화물 내의 미세한 공극을 CF가 충전하여 압축강도를 증진시킨 것으로 보인다.



(a) 탄산칼슘 (b) 규불화수소산 처리 탄산칼슘(처리농도 : 0.1M)

그림 2 규불화수소산 처리 전·후 탄산칼슘의 XRD 관찰



(a) 탄산칼슘 (b) 규불화수소산 처리 탄산칼슘(처리농도 : 0.1M)

그림 3 규불화수소산 처리 전·후 탄산칼슘의 SEM 관찰

표 1 규불화수소산 처리 전·후 탄산칼슘의 평균입경 변화

구분	탄산칼슘	규불화수소산 처리 탄산칼슘	규불화수소산 처리농도
평균입경	12.59 μ m	13.85 μ m	0.1M

4.2.2 시멘트 몰탈 SEM 관찰 및 기공율 변화

그림 6은 3일 재령의 CF-10과 CF-15, 그림 7은 28일 재령의 CF-5 시편을 과단하여 SEM(배율×5000)을 이용하여 표면을 관찰하고 OPC와 비교한 것이다. OPC내 1~3 μ m의 모세관 공극을 CF의 반응 생성물인 CaF₂, SiO₂ 등이 충전하고 있음을 알 수 있다. 표 2는 CF를 첨가한 재령 3일 및 28일의 시멘트 몰탈 시편과 OPC의 평균기공입경(APD), 총압입부피(TIV), 총기공면적(TPS) 및 bulk density(BD) 등을 비교한 것이다. 3일 재령에서 OPC의 APD 값이 0.0302인 반면 CF-10의 경우 0.0242로 충전효과에 의하여 시멘트내 모세관 공극이 다소 작은 미세기공으로 전이된 결과 TIV 값이 0.0957→0.1006으로 약간 증가하였다. 이러한 현상은 CF-15에 있어서 더욱 두드러지게 나타났다. 재령 28일에서의 OPC 및 CF-5는 시멘트 수화반응의 진행에 따른 수화생성물간의 공극 충전으로 TIV 값이 다소 저하하였으며 BD 값도 OPC보다 CF 첨가에 의해 다소 감소되었다.

표 2 CF 첨가량 변화에 따른 시멘트 몰탈의 기공율 변화

시편	평균기공입경(μ m)	총압입부피(ml/g)	총기공면적(m ² /g)	Bulk density(g/ml)
OPC(3)*	0.0302	0.0957	12.662	2.0146
CF-10(3)	0.0242	0.1006	16.634	1.9836
CF 15(3)	0.0239	0.1035	17.338	1.9762
OPC(28)	0.0394	0.0818	8.301	2.0215
CF-5(28)	0.0274	0.0914	13.331	1.9911

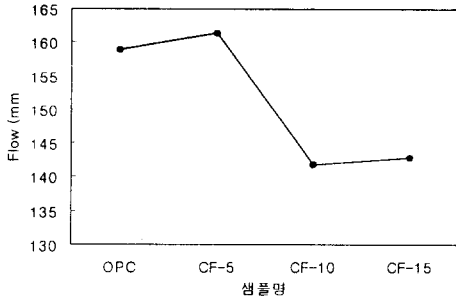


그림 4 시멘트 몰탈의 flow 변화

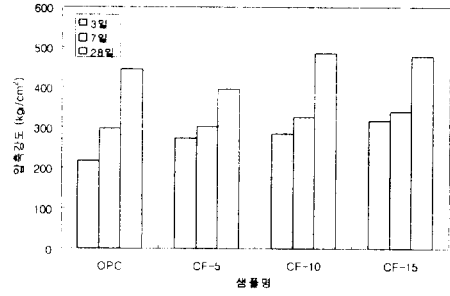


그림 5 시멘트 몰탈의 압축강도 변화

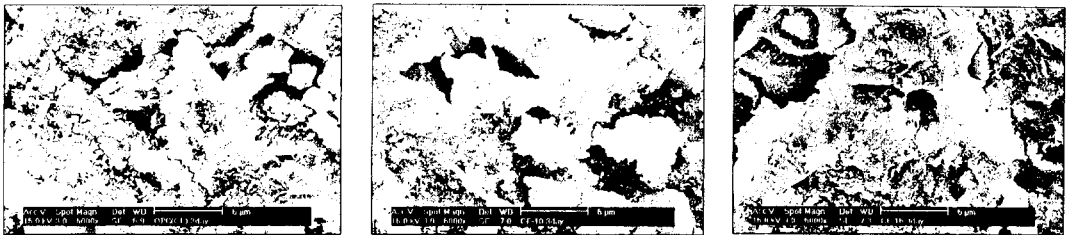


그림 6 시멘트 몰탈의 SEM 사진(재령 : 3일)

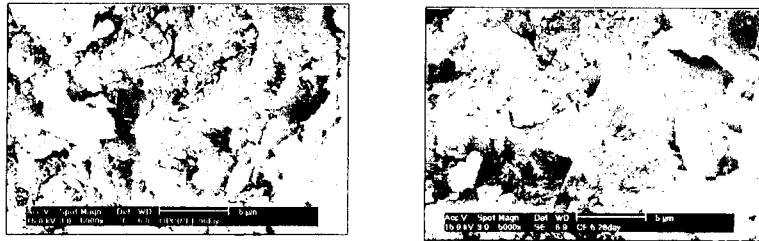


그림 7 시멘트 몰탈의 SEM 사진(재령 : 28일)

5. 결론

- (1) 규불화수소산으로 처리한 탄산칼슘(CF)을 시멘트 몰탈에 첨가한 결과 유동성(flow)은 5wt% 첨가 시까지는 약간 증가하였으나 10wt%, 15wt%으로 첨가량을 늘리면 크게 감소하였다.
- (2) 압축강도는 CF를 10wt% 치환하면 재령 3일의 초기강도가 OPC보다 약 30% 증가하였고 재령 7일과 28일에서는 약 9%씩 증가하였다.
- (3) 시멘트 몰탈에 CF를 첨가하면 반응생성물인 CaF_2 , SiO_2 미립자에 의해 시멘트 수화물간 공극이 충전되어 시멘트 몰탈내 기공율이 감소하는 경향을 보였다.

참고문헌

1. 小池迪夫, 田中亨二, “硅酸質塗布防水材料ガモルタルの組織に及ばず温度の影響”, 第44回セメント技術大會講演集
2. D. C. Hughes, “Pore structure and permeability of hardened cement paste”, Magazine of Concrete Research, Vol. 37, No. 133, 1985.