

C₃A-CaSO₄ · 2H₂O 계의 수화반응에 미치는 석회석미분말의 영향

Effect of Limestone Powder on Hydration of C₃A-CaSO₄ · 2H₂O system

이종규*, 추용식**

Jong-Kyu Lee and Yong-Sik Chu

ABSTRACT

In this work, effects of limestone powder on hydration of C₃A-CaSO₄ · 2H₂O system was discussed based on the XRD Quantitative analysis, and the possibility of Delayed Ettringite Formation was also discussed. The early hydration of C₃A was delayed by addition of CaCO₃ powder. The delay effect was enhanced by increasing of CaCO₃ content and finer powder of CaCO₃ addition. After consumption of CaSO₄ · 2H₂O, the reaction of CaCO₃ is started. Delayed Ettringite Formation would take place because monosulfoaluminate is not stable in presence of CaCO₃. In order to prevent the delayed ettringite formation in C₃A-CaSO₄ · 2H₂O-CaCO₃ system, the reduction of monosulfoaluminate formation is important. Therefore, by increasing the amount of CaCO₃ addition and finer CaCO₃ powder addition, the delayed ettringite formation can be prevented.

1. 서 론

건설기술의 고도화, 다양화에 대응하고, 지구환경을 고려한 건설재료의 순환시스템 확립을 위해 시멘트재료 화학의 기초적인 연구가 더욱 중요해 지고 있다. 석회석은 시멘트·콘크리트의 재료로서 시멘트의 원료 또는 콘크리트용의 세·조골재등으로 사용되어 왔다. 최근에는 고강도·고유동 콘크리트의 이용이나 탄산가스 발생량이 적은 필러시멘트로서 석회석 미분말이 이용되고 있으며 앞으로도 더욱 중요한 재료가 될 것이다.

석회석 미분말은 일반적으로 시멘트와 반응을 하지 않는 비활성 물질로 여겨지고 있지만 실제로는 시멘트 광물중 가장 활성이 높고 후기 수화반응에 큰 영향을 미치는 C₃A와 반응을 하여 monocarbonate를 생성한다는 것과 alite의 수화반응을 촉진시킨다는 보고가 되어 있지만, C₃A와 CaCO₃

* 정회원, 요업기술원 세라믹·건재본부 시멘트·콘크리트팀 책임연구원

** 정회원, 요업기술원 세라믹·건재본부 시멘트·콘크리트팀 선임연구원

의 수화반응에 대해서는 정량적인 관점에서의 상조성의 변화등을 밝힌 연구는 아직 없다.

따라서 본 연구에서는 석회석미분말과 C₃A와의 반응성을 정량적으로 검토하여 석회석 미분말을 시멘트·콘크리트의 혼합재로서 안정적 사용에 기여하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 시료

C₃A는 시약의 CaCO₃와 Al₂O₃를 소정의 비율로 혼합하고, 전기로에서 1350℃, 3시간 소성을 2회 반복하여 합성하였다. XRD에 의해 순수한 C₃A(BET표면적 : 0.48m²/g)임을 확인하였다. 석고는 BET비표면적 0.4m²/g의 분말도를 가지는 CaSO₄·2H₂O를 사용하였다. 석회석미분말(이하, CaCO₃로 표기)의 비표면적영향을 분석하기 위해서 각각 0.75m²/g과 1.7m²/g을 사용하였다. 또한 CaCO₃는 석회석을 분쇄한 것으로 XRD에 해서 전부 calcite임을 확인하였다.

2.2 수화시료의 준비

C₃A-CaSO₄·2H₂O-CaCO₃계에서 CaSO₄·2H₂O의 첨가율은 OPC에서의 C₃A와 석고의 비를 감안하여 C₃A 1몰에 대해서 CaSO₄·2H₂O 2/3몰을 기본으로 하였다. CaCO₃의 첨가량은 C₃A-2/3CaSO₄·2H₂O에 대해서 비표면적 0.75m²/g을 가지는 것을 중량비로 15%, 30%(내할)첨가를 하였다. 또한 분말도의 영향을 살펴보기 위하여 비표면적 1.7m²/g의 것을 15% 첨가하였다. 그리고 CaSO₄·2H₂O 첨가량에 따른 영향을 검토하기 위하여 C₃A에 대해서 1/3, 2/3, 1몰을 첨가하여 비교분석을 하였다.

위의 각 조성을 소정의 비율로 혼합한 시료를 물/분체비 = 0.6, 20℃에서 양생을 하였다.

2.3 XRD에 의한 상조성의 결정

수화물의 합성과 정량방법에 대한 논문을 참고하여 다음과 같이 반응을 및 수화생성물의 정량분석을 실시하였다. C₃A(정량 대상에 대한 측정범위 및 면지수, 2θ : 32.7~33.7°, d : 2.69Å), CaSO₄·2H₂O(2θ : 28.5~29.5°, d : 7.56Å) 그리고 CaCO₃(2θ : 29~30°, d : 3.035Å)에 대해서는 XRD를 이용하여 미반응량을 정량하여 반응율을 구하였다. 내부표준물질로서는 MgO(2θ : 42.5~43.5°, d : 2.106Å)을 사용하였으며, 각 시료에 대해서 내할로 10wt% 첨가하였다. 회절분석의 면적을 최소이승법으로 측정피크를 fitting한 계수를 수치적분 하여 구하였다. 또한 수화물의 정량은 합성한 표준시료를 사용하여 같은 방법으로 정량분석을 하였다. C₃A-CaSO₄·2H₂O-CaCO₃계의 수화물은 ettringite(Ett, 2θ : 8.5~9.5°, d : 9.73Å), monosulfoaluminate(Ms, 2θ : 9.5~10.5°, d : 8.92Å), monocarboaluminate(Mc, 2θ : 11~12°, d : 7.6Å), Hemicarboaluminate(Hc, 2θ : 9.8~11°, d : 8.27Å) 이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 C₃A-CaSO₄·2H₂O계의 수화반응에 미치는 CaCO₃의 영향

CaCO₃ 첨가에 따른 영향을 알아보기 위하여 CaCO₃의 첨가량 및 비표면적 변화시켰을 때의 C₃A의 반응율을 Fig.1에 나타내었다. 초기수화반응은 CaCO₃첨가에 따라 억제되어지고 있음을 알 수 있다. 또한 첨가량이 많을수록, 같은 첨가량에서도 비표면적이 큰 CaCO₃를 첨가 할수록 초기수화반응의 억제 효과가 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 그러나 6시간 이후부터는 C₃A의 반응이 급격하게 일어나고 있으며, C₃A의 반응율은 CaCO₃를 첨가한쪽에서 더 높게 나타나고 있다.

Fig.2에 CaCO₃와 CaSO₄·2H₂O의 반응율을 나타내었다. CaCO₃는 CaSO₄·2H₂O가 소멸되기 전에는 거의 반응을 하고 있지 않다. 석고가 전부 소비된 6시간 이후부터 CaCO₃는 급격한 반응을 보이고 있

다. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 소비되는 시간은 CaCO_3 의 첨가량이 많을수록 또한 미세한 CaCO_3 를 첨가할수록 늦어지고 있음을 보여주고 있다. 또한 비표면적이 $0.75\text{m}^2/\text{g}$ 의 CaCO_3 를 첨가한 경우 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 남아있을동안의 반응율은 미미하지만, 미세한 CaCO_3 (비표면적 $1.7\text{m}^2/\text{g}$)를 첨가한 경우 초기에 큰 반응율을 보이고 있다.

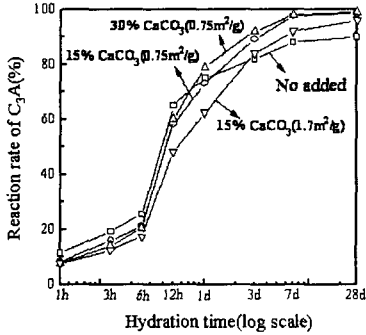


그림1. C_3A 의 수화를 변화

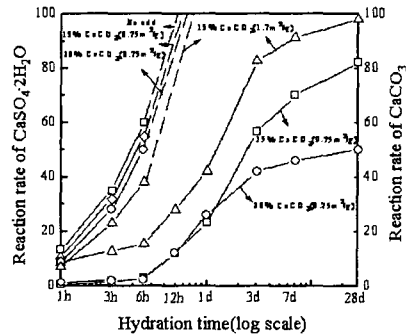


그림2. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 및 CaCO_3 의 반응율

Fig.3에 C_3A , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 및 CaCO_3 의 반응율과 $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3$ 계의 수화생성물인 ettringite(이하 Ett로 표기), monosulfoaluminate(이하 Ms로 표기), monocarboaluminate(이하 Mc로 표기), hemicarboaluminate(이하 Hc로 표기)의 정량분석을 기초로 하여 수화반응에 따른 상조성을 나타내었다.

여기에서 겔상은 반응량과 생성물의 정량결과를 기초로 하여 계산하여 구하였다. 수화 초기에는 CaCO_3 의 첨가량에 관계없이 겔상의 수화물과 Ett가 생성되고 있음을 알 수 있다. CaCO_3 를 첨가하지 않은(Fig.3a) 경우에는 잘 알려진 대로 반응초기에는 겔상의 수화물과 Ett가 생성하게 된다. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 소비되고 난 후부터 Ett는 Ms 전이를 하기 시작되며, 수화 28일에는 Ett는 Ms로 완전히 전이를 하고 있다. 이에 반해서 비표면적 $0.75\text{m}^2/\text{g}$ 의 CaCO_3 를 15 wt% 첨가한 경우(Fig.3b) 반응초기에는 겔상의 수화물과 Ett가

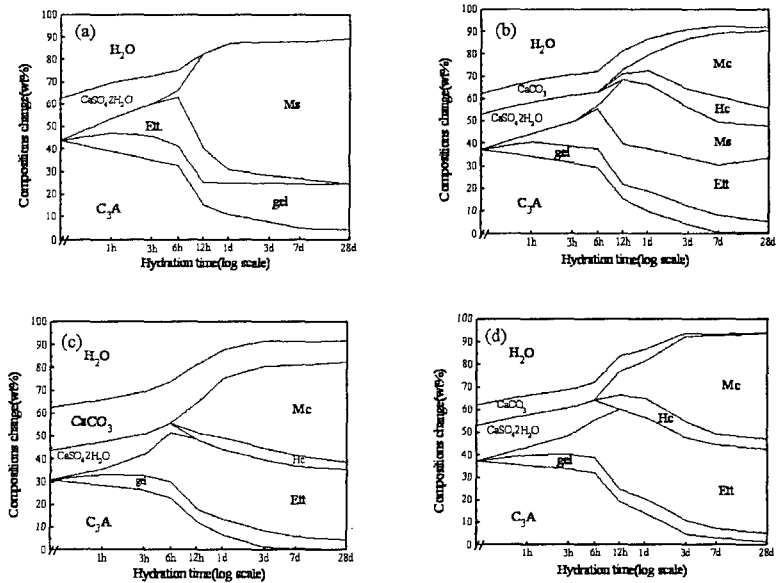


그림 3. $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3$ 계의 상조성 변화

생성되지만, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 소비되고 난 다음부터 Ms가 생성됨과 동시에 CaCO_3 의 반응도 일어나기 시작하여 Mc와 Hc가 생성되고 있음을 알 수 있다. CaCO_3 를 첨가하지 않은 경우에는 Ett는 모두 Ms로 전이를 하지만 CaCO_3 를 첨가한 경우에는 Ett는 Ms로 완전히 전이를 하지 않는다. 이는 C_3A 와 Ett의 반응과 C_3A 와 CaCO_3 의 반응이 경쟁적으로 일어나기 때문이다. 특히 수화 7일 이후부터 Ms상이 감소를 하고 Ett상이 다시 증가를 하는 Delayed Ettringite Formation(DEF)현상이 일어나게 된다. 비표면적 $0.75\text{m}^2/\text{g}$ 의 CaCO_3 를 30 wt% 첨가한 경우(Fig.3c), 수화초기에는 CaCO_3 무첨가 및 15wt% 첨가한 경우와 마찬가지로 겔상의 수화물과 Ett수화물이 생성된다. 일반적인 경우에는 Ett는 석고가 소비되고 난 다음부터 Ms로 전이를 하지만, 30wt%의 CaCO_3 를 첨가한 경우에는 Ms로 전이를 하지 않는다. Ett가 Ms로 전이를 하지 않고, 대신에 다량의 Mc와 Hc가 생성되고 있음을 알 수 있다. 이는 석고가 소비된 후 Ett가 C_3A 와 반응하여 Ms로 전이를 하는 반응보다 C_3A 와 CaCO_3 가 반응을 하여 Mc 및 Hc를 생성하는 반응이 먼저 일어나기 때문이다. 또한 비표면적 $1.7\text{m}^2/\text{g}$ 의 미세한 CaCO_3 를 15wt% 첨가한 경우에도(Fig. 3d) Ett는 Ms로 전이를 하지 않고 다량의 Mc와 Hc가 생성되고 있음을 알 수 있다. 이와같이 CaCO_3 의 첨가량이 많거나 미세한, CaCO_3 를 첨가한 경우에는 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 소비되고 난 후 CO_3^{2-} 가 빠르게 공급되기 때문에 Ett가 Ms로 전이하는 반응보다 Mc 및 Hc가 생성하는 반응이 먼저 일어나게 된다. 이 경우 Ms 자체가 생성되지 않기 때문에 장기적으로도 Ett가 안정하게 유지되게 되어 Delayed Ettringite Formation은 일어나지 않게 된다.

3.2 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 첨가량의 영향

비표면적 $0.75\text{m}^2/\text{g}$ 의 CaCO_3 를 15wt% 첨가한 $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3$ 계에서 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 첨가량을 변화시켰을 때의 Ett의 생성량 변화를 Fig.4에 나타내었다. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 C_3A 의 비율을 1/3(몰비)로 한 경우 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 양이 적기 때문에 수화 1일에 Ett는 완전히 Ms로 전이를 하게 된다. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 2/3(몰비)로 첨가한 경우에는 앞에서 설명한 바와 같이 수화 7일 이후 Ett가 다시 증가하는 Delayed Ettringite Formation 현상이 일어난다. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 양을 1(몰비)로 증가 시켰을 경우에는 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 소비시간이 길어져 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 잔존하는 도중에도 CaCO_3 의 반응이 일어나게 된다. 따라서 Ett가 Ms로 전이하기 하는 것 보다 빠르게 Mc 및 Hc가 생성되기 때문에 Delayed Ettringite Formation(DEF)은 일어나지 않는다.

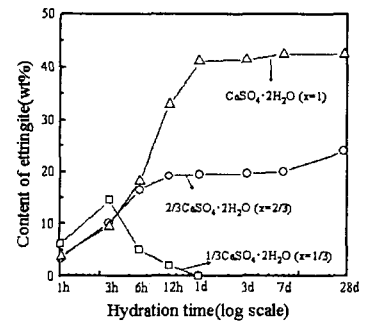


그림 4. Ettringite 생성량의 변화

4. 결론

$\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3$ 계의 수화반응의 정량분석 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) $\text{C}_3\text{A}-\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3$ 계에서 CaCO_3 는 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 전부 소비되고 난 다음부터 C_3A 와 급격한 반응을 일으켜 monocarboaluminate 및 hemicarboaluminate를 생성한다. CaCO_3 의 첨가량이 많아질수록 또한 비표면적이 큰 CaCO_3 를 첨가할수록 C_3A 의 초기수화반응은 지연된다.
- 2) 다량의 monosulfoaluminate와 미반응의 CaCO_3 가 존재할 경우 DEF가 발생한다. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 나 CaCO_3 의 첨가량 증가시키거나, 미세한 CaCO_3 를 첨가하면 DEF를 억제할 수 있다.

참고문헌

1. Jong-Kyu Lee et al, " Influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on the hydration of $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3$ system", Inorganic materials, Vol.5, 194(1998)