

시멘트 초기 수화과정에 대한 유기혼화제의 영향(I)

문 정 연* · 최 상 출
한양대학교 무기재료공학과 · *쌍용중앙연구소
(1984년 5월 7일 접수)

Effect of Organic Admixture (Calcium Lignosulfonate) (I) on the Early Hydration Process of Portland Cement

Jeong-Yeon Moon* and Sang-Heul Choi
Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang Univ.
*Ssangyong Research Center
(Received 7 May, 1984)

ABSTRACT

In this study, we mainly dealt with the effects of organic retarder (calcium lignosulfate) on the early hydration process of clinker minerals. From a consideration of the hydration process of tricalcium silicate (C_3S), tricalcium silicate (C_3S)-tricalcium aluminate (C_3A), tricalcium silicate (C_3S)-tetracalcium aluminoferrite (C_4AF) systems with calcium lignosulfate, the following results were obtained.

1. when 0.25wt% of CLS was added to C_3S , the hydration process was progressed normally, but adding of 0.5wt%, its hydration was greatly retarded.
2. The hydration of C_3S - C_3A system was progressed normally up to 0.5wt%, but by adding gypsum, its hydration was retarded slightly.
3. The hydration of C_3S - C_4AF system was greatly retarded even with 0.25wt% of CLS, but by adding gypsum, its hydration process was recovered normally.

1. 서 론

근간 콘크리트의 이용기술이 향상됨에 따라 혼화제의 활용이 증가추세에 있고 특히 공장에서 대량으로 생산하는 레미콘(ready mixed concrete)의 보급과 더불어 혼화제에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히 콘크리트용 혼화제로서 감수제는 시멘트입자에 흡착되어 그의 계면활성특성에 의해 분산성, 유동성을 개선해서 작업성(workability)을 향상시키기 때문에 널리 이용되고 있

다.

현재 감수제로서 상용화되고 있는것은주로 lignosulfonic acid의 염이나 hydroxylated carboxylic acid 염 또는 polyol 복합체등 수화지연특성을 가지는 유기물을 주성분으로 하고 있으나^{1,2)}, 이들의 수화지연기구는 아직 확실하게 해명되어있지 않고 다음 3가지의 설이 가장 유력하다.

Ernsberger와 France³⁾ 및 Hansen⁴⁾은 시멘트 미수화물 입자표면에 흡착된 혼화제분자에 의하여 시멘트와

물과의 접촉이 방해되기 때문에 수화저연이 일어난다고 설명하고 있으며(adsorption), Suzuki와 Nishi 등⁵⁾은 미수화시멘트 입자표면에 불용성 calcium 염이 침전되어 수화진행을 방해한다(precipitation)고 주장하고 있다. 이에 대해 Young 등^{6,7)}은 혼화제의 시멘트수화물에 대한 작용으로서 착화합물 생성(complexing) 및 수화핵생성(nucleation) 저연설을 들고있다.

본 연구에서는 콘크리트용 유기칼수제로서 calcium-lignosulfate를 사용할때 시멘트 초기 수화저연특성에 미치는 C₃S, C₃A, C₄AF 및 석고의 영향을 여러가지 관점에서 구명함으로써, 혼화제 사용에 대한 시멘트특성개발과 수화저연 mechanism 경립을 위한 기초자료를 마련하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시료준비

(1) 클링커광물합성

시멘트클링커 구성광물을 합성하기 위하여 일제 1급 시약(Junsei)인 CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃, 및 Fe₂O₃ 등을 사용하여 클링커광물성분인 C₃S는 1,500°C에서, C₃A 및 C₄AF는 1390°C에서 각각 유리석회성분이 1% 이하로 될때까지 3회 반복소성하여 화학분석(Table 1.) 및 XRD 측정(Fig. 1)으로 확인하였으며 Blaine 공기투과 장치방법에 의한 비표면적이 각각 C₃S는 3500cm²/g, C₃A는 3000cm²/g, C₄AF는 3000cm²/g이 되도록 분쇄하였다.

Table 1. Chemical compositions of synthesized clinker minerals.

Minerals	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Free CaO
C ₃ S	25.8	0.4	0.4	72.0	1.4	0.19	0.12	0.8
C ₃ A	—	38.3	—	61.3	—	0.18	0.02	0.7
C ₄ AF	0.1	21.9	31.8	45.6	0.1	0.07	0.01	0.2

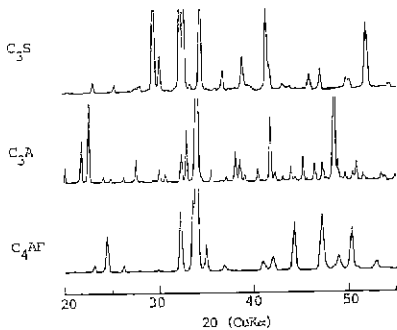


Fig. 1 XRD patterns of synthesized clinker minerals.

(2) 유기혼화제

유기혼화제로는 lignin을 주성분으로 한 독일 Carl Roth GmbH제 calciumlignosulfate (이하 CLS)를 사용하였으며 표기된 화학성분치는 Table 2.와 같다.

Table 2. Chemical components of calcium lignosulfonate.

Residue on ignition	12%	Fe ₂ O ₃	0.1%
Sulfate ash	20%	Total sulfur	6.5%
CaO	6.5%	Sugar	2.0%
MgO	1.0%	pH	5.3

2.2 시료의 조제

클링커의 주구성광물인 C₃S의 수화특성에 대한 C₃A, C₄AF 및 석고등의 영향을 보기위하여 미리 합성해 놓은 각각의 클링커광물을 다음과 같은 비율로 혼합하여 시료를 조제하였다.

이에 사용된 석고는 일제 1급시약(Junsei)인 이수석고이다.

Table 3. Mixing ratio of samples with clinker minerals

Sample No.	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypsum	Total
A	100	—	—	—	100
B	90	10	—	—	100
C	90	10	—	4	104
D	90	—	10	—	100
E	90	—	10	4	104

2.3 수화반응시험

각종시료에 대한 CLS의 첨가량변화는 0, 0.25, 0.5%로 하였고 수화조건에서 온도는 20°C, W/C는 1.5로 일정하게 하였다. 이들의 수화반응특성을 구명하기 위하여 twin type conduction calorimeter에 의한 수화반응열속도곡선을 얻었고 수화생성물에 대해서는 수화반응 1, 3시간 및 1, 3일후에 수화정지를 시켜 X선회절분석, 열분석(DTA, TGA), 주사전자현미경관찰을 하였으며, 또한 열분석(DT-TGA)시 수화생성물인 Ca(OH)₂의 결정수탈수에 의한 중량감소율을 역으로 계산하여 이들의 수화과정을 검토하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 C₃S-CLS계 수화반응

C₃S 단독인 A 시료의 경우 CLS첨가량 0% 및 0.25%에서 수화발열량은 거의 유사하였으며(Fig. 2-A) 수화

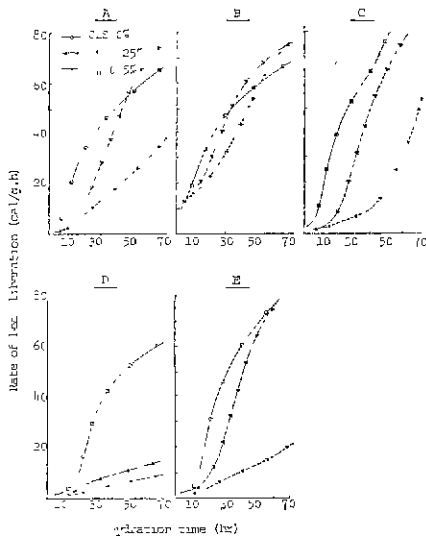


Fig. 2 The curves of rate of heat liberation for various samples with CLS.

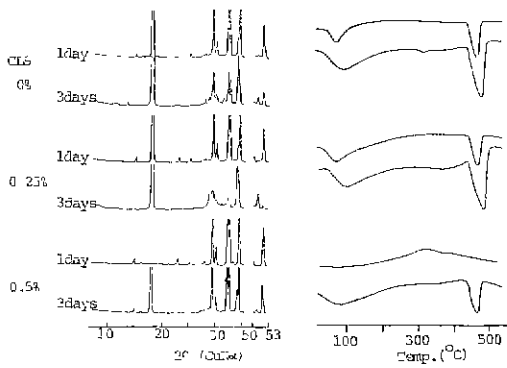


Fig. 3 XRD patterns and DTA curves for sample A with different amount of CLS and hydration time.

시간별 수화정지물에 대한 X선회절분석 및 열분석결과로 보아 C_3S 수화시 생성되는 $Ca(OH)_2$ 의 양도 CLS 첨가량 0.25%까지는 거의 유사하게 생성되었지만 CLS 첨가량 0.5%에서는 수화발열량 및 $Ca(OH)_2$ 의 생성량이 크게 감소되어 있으므로 (Fig. 3) C_3S 수화도가 크게 지연되고 있음을 알 수 있다.

이러한 현상들은 DT-TGA 측정결과로 계산한 $Ca(OH)_2$ 의 양(Fig. 4-A)과 주사전자현미경관찰사진(Fig. 5)에서도 CLS의 첨가량이 0%와 0.25%일때는 다량의 $Ca(OH)_2$ 와 CSII가 생성되고 있는 반면 CLS의 양이 0.5%일때는 소량만이 생성되어 있는 현상을 보이고 있다.

결국 C_3S 의 수화반응지연을 초래하지 않는 범위의 CLS 첨가량은 0.25%정도로 매우 제한되어 있으며 0.5

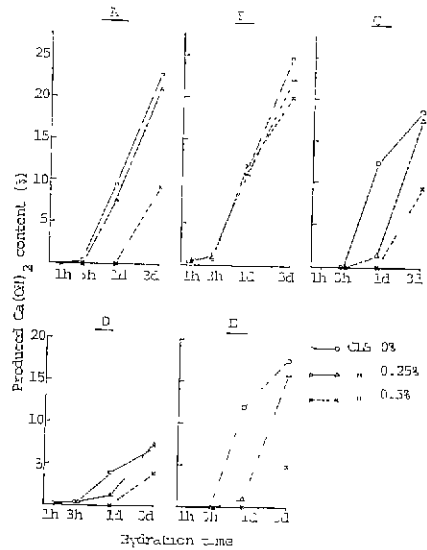


Fig. 4 Amount of $Ca(OH)_2$ produced on the hydration of various samples with CLS at different time by TGA.

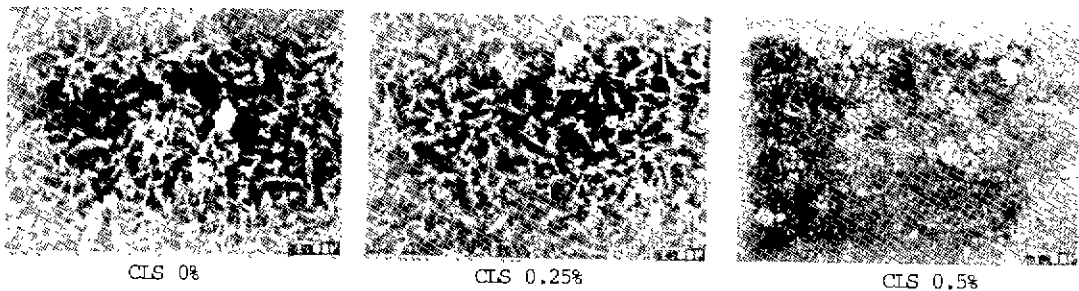


Fig. 5 SEM micrographs on the hydration of sample A with various amounts of CLS for 3 days.

%이상의 과량을 첨가할때는 C₃S의 수화반응은 극히 지연되므로 주의할 해야 할 것이다.

3.2 C₃S-C₃A-CLS계 수화반응

C₃S에 C₃A를 혼합한 시료 B의 수화에서는 시료 A와 비교해볼때 (Fig. 2-B) CLS를 0.5% 첨가하였을때도 수화발열지연현상은 거의 보이지 않고 정상적으로 수화반응이 진행되었음을 보여주고 있다.

수화반응시 생성된 Ca(OH)₂의 양을 나타내는 Fig. 4-B에서도 위와같은 현상을 보여주고 있으며 주사전자현미경관찰에 의한 사진(Fig. 6)에서도 CLS의 첨가량 0.5%일때 잘 발달된 CSH가 paste 전체에 걸쳐 많이 생성되어 있는 것을 볼수 있다. 이러한 현상은 C₃A가 초기의 수화반응에서 생성된 Hexagonal form의 C₂AH₃ 혹은 C₄AH₁₃ 수화물의 높은 흡착능력⁸⁻¹²⁾에 의해 액상중의 CLS 농도를 급격히 저하시킴으로써 CLS에 의한 C₃S의 수화반응저해현상을 거의 발생시키지 못하기 때문인 것으로 볼 수 있다.

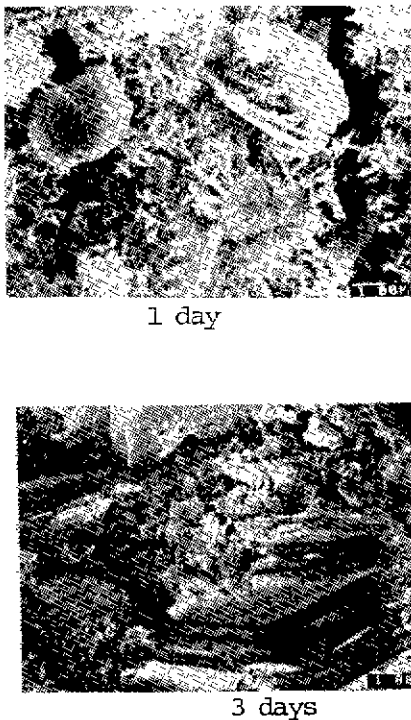


Fig. 6 SEM micrographs on the hydration of sample B with CLS 0.5% for 1 and 3 days.

3.3 C₃S-C₃A-Gypsum-CLS계 수화반응

C₃S와 C₃A의 혼합물에 석고를 첨가한 시료 C의 수화반응에서는 시료 B와는 대조적으로 수화반응이 지

연되며 C₃A와 석고의 반응물인 ettringite를 생성함으로써 액상중의 CLS 흡착도 지연된다¹³⁾고 볼 수 있다. 이러한 사실은 Fig. 2-C의 수화발열량곡선 및 Fig. 4-C의 Ca(OH)₂ 생성량등에서 볼 수 있는 바와 같이 CLS 첨가량이 증가됨에 따라 수화반응지연현상이 점차 크게 나타나고 있다. C₃A에 의한 CLS의 흡착지연은 곧 C₃S의 수화반응지연을 뜻하는 것이며 주사전자현미경사진 (Fig. 7)에서도 알 수 있듯이 봉상의 ettringite가 많이 보이며 아울러 CSH 생성물은 소량만 관찰되고 있다.

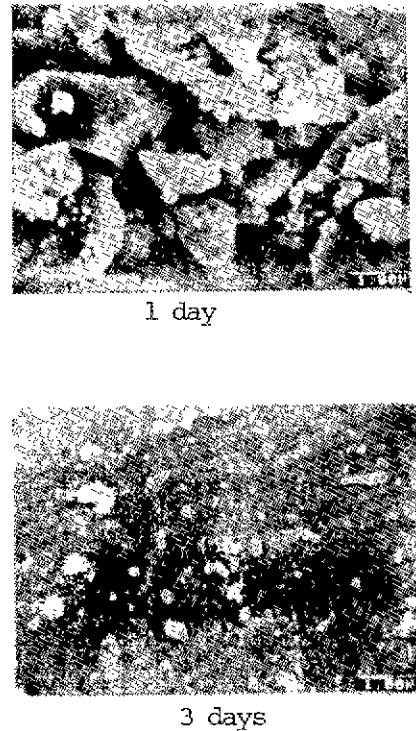


Fig. 7 SEM micrographs on the hydration of sample C with CLS 0.5% for 1 and 3 days.

3.4 C₃S-C₄AF-CLS계 수화반응

C₃S에 C₄AF를 혼합한 시료 D의 경우는 C₃A를 혼합한 시료 B의 경우와는 대조적으로 C₃S의 수화반응을 저해하며 CLS 첨가량이 증가됨에 따라 저해현상은 더욱 크게 나타남을 알 수 있다(Fig. 2-D, Fig. 4-D). SEM 사진 (Fig. 8)에서도 C₃S 수화물은 거의 보이지 않고 길고 가느다란 형상의 크고 작은 침상수화물들이 관찰되고 있다. 이에 대해서 Crepaz와 Tutbill 등^{14,15)}은 C₄AF의 gelatinous 한 비정질막의 수화물이 C₃S 표면에 coating 됨으로써 C₃S의 수화반응을 저해한다고 하였으며, CLS가 첨가될때 위와같은 현상 때문에 CLS

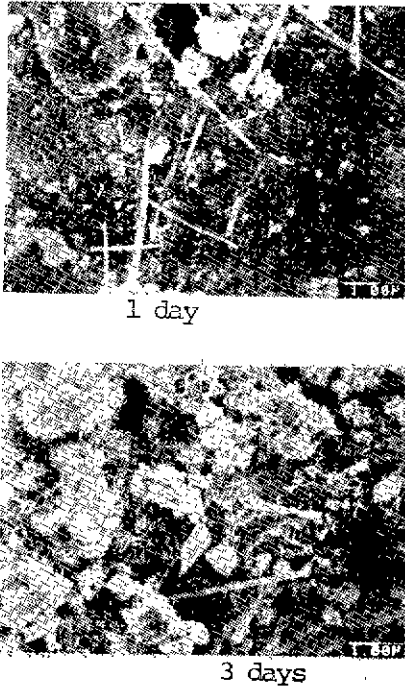


Fig. 8 SEM micrographs on the hydration of sample D with CLS 0.5% for 1 and 3 days.

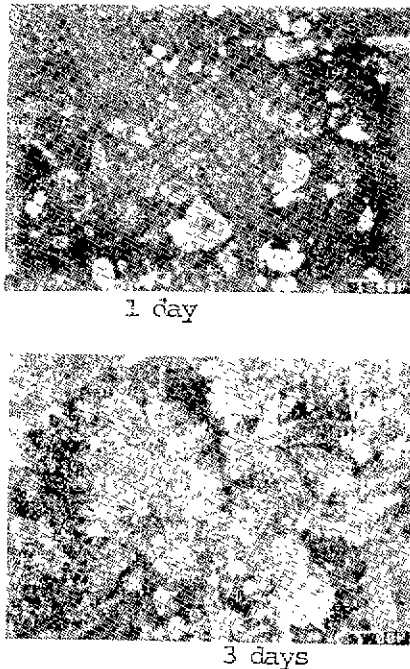


Fig. 9 SEM micrographs on the hydration of sample E with CLS 0.5% for 1 and 3 days.

의 영향은 C_3S 의 수화지연반응을 더욱 가중시키게 되는 것으로 생각된다.

3.5 C_3S - C_4AF -Gypsum-CLS계 수화반응

C_3S 와 C_4AF 의 혼합물에 석고를 첨가한 시료 E에서는 석고를 첨가하지 않은 시료 D와는 대조적으로 C_3S 의 수화반응이 촉진되는 현상을 볼 수 있다(Fig. 2-E, Fig. 4-E). 이러한 현상은 3.4에서 언급한 gelatinous한 C_4AF 의 비정질막의 수화물이 C_3S 표면에 coating되는 대신 C_4AF 와 석고와의 초기수화생성물인 ettringite가 생성됨으로써 C_3S 의 수화를 저해하지 않는데 기인된다고 볼 수 있으며 이러한 현상은 SEM사진(Fig. 9)에서도 보여주고 있다.

CLS가 첨가될때는 C_4AF 와 석고의 수화반응으로 생성된 ettringite에 CLS가 흡착됨으로써 액상층의 CLS 농도를 저하시키게 되며 CLS에 의한 C_3S 의 수화반응지연영향을 줄인다고 볼 수 있다.

4. 결 론

Calcium lignosulfonate를 주성분으로하는 큰크리틱용 유기혼화제가 시멘트 초기수화반응지연에 미치는 영향과 그 원인을 구명하기 위하여 시멘트주성광물별로 이를 검토한 결과는 다음과 같다.

1) C_3S 에 대한 CLS의 첨가량을 0.25%이내로 할때는 별 영향이 없으나 0.5%일때는 심한 수화반응지연 현상을 나타내었다.

2) C_3S 에 C_3A 를 혼합한 경우는 CLS를 0.5%까지 첨가하여도 C_3S 의 수화반응에 거의 영향을 받지 않았으며, 이것은 C_3A 가 CLS를 잘 흡착시키기 때문인 것으로 생각된다. 또한 석고가 일부 공존할때는 C_3A -석고수화생성물이 초기 수화반응에 따라 생성됨으로써 CLS 0.5%첨가시 C_3S 의 수화반응지연현상을 나타내었다.

3) C_3S 에 C_4AF 를 혼합한 경우는 CLS를 0.25%이상 첨가하였을때 C_3S 의 수화반응지연현상이 심하게 일어나는것을 볼 수 있었으며 이것은 C_4AF 초기수화생성물이 C_3S 표면에 coating을 일으키기 때문인 것으로 생각된다. 석고가 일부 존재할때는 C_4AF -석고 초기 수화생성물이 생성됨으로써 CLS를 0.25% 첨가했음에는 C_3S 의 수화반응에 별로 영향을 주지 않았고 0.5% 첨가했을때는 상당한 수화반응지연현상을 보여주었다.

References

- 1) W. C. Hansen, Peoc. Third Internsymp. Chemistry of Cements, London, England, 1952, 598. Cement

- and Concrete Assoc., London.
- 2) W. C. Hansen, Symposium of Effect of Water-Reducing Admixtures and Set-Retarding Admixtures on Properties of concrete, Amer. Soc. Test. Mater. Spec. Tech. Publ. 266, p.3 (1959)
 - 3) F. M. Ernsberger and W. G. France, "Some Physical and Chemical Properties of Weight Fractionated Lignosulfonic Acid, Including the Dissociation of Ligosulfonates," J. Physics and Collid Chem., Vol. 52, 267-276(1948)
 - 4) W. C. Hansen, "Actions of Calcium Sulfate Admixtures in Portland Cement Paste," ASTM Tech. Publ. 226, pp. 3~25(1960).
 - 5) (a) S. Suzuki and S. Nishi, Semento Gijutsu Nenpo, 13, 160(1959).
(b) Y. Watanabe, S. Suzuki and S. Nishi, J. Res. Ondoda Cement Co., 11, 184(1959)
 - 6) J. F. Young, "A Review of the Mechanisms of Set-Retardation in Portland Cement Pastes Containing Organic Admixtures," Cement. Concer. Res., 2, 415(1972).
 - 7) J. F. Young, "Reaction Mechanism of Organic Admixtures with Hydrating Cement Compounds," Transp. Res. Record, No. 564, 1-9(1976).
 - 8) R. C. Mielenz, "Use of Surface-Active Agents in Concrete," Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo, Vol. 4, 1-35(1968).
 - 9) B. Blank, D. R. Rossington and L. A. Weinland, "Adsorption of Admixture on Portland Cement," J. Am. Ceram. Soc., 46(8) 395-399(1963).
 - 10) D. R. Rossington and E. J. Runk, "Adsorption of Admixtures on Portland Cement Hydration Products," *ibid*, 51(1), 46-50(1968).
 - 11) J. Skalny and J. F. Young, "Mechanisms of Portland Cement Hydration," Proc. 7th. Int. Congr. Chem. Cement, Paris, II-1, 3-45(1980).
 - 12) W. Lerch, "The Influence of Gypsum on the Hydration and Properties of Portland Cement Pastes," PCA, Bull., 12(1946).
 - 13) J. F. Young, Proc. Fifth Intern. Symp. Chemistry of Cements, Tokyo, 1968, Vol. II, 256 Cement Assoc. of Japan, Tokyo(1969).
 - 14) E. Crepaz and A. Raccanelli, "Contribution to Knowledge of the action of calcium lignosulfonate on hydration of cements" (in Italian), L'Industria Italiana del Cemento, 819-826(Sept. 1964).
 - 15) L. H. Tuthill, R. F. Adams, S. H. Bailey and R. W. Smith, "A Case of Abnormally Slow Hardening Concrete for Tunnel Lining," J. Am. Conc. Inst., Mar. pp. 1091-1109 (1961).