

$C_3S-C_3A-C_4AF$ 계의 초기수화특성 (I) :
클링커 조성변동의 영향

신규연* · 한기성
인하대학교 무기재료공학과
*쌍용중앙연구소
(1990년 8월 31일 접수)

The Early Hydration Characteristics of the System $C_3S-C_3A-C_4AF$ (I) :
Effect of Clinker Composition Variations

Gyoo Youn Shin* and Ki Sung Han
Dept. of Ceramics Eng., Inha Univ.
*Ssangyong Research Center
(Received August 31, 1990)

요 약

포틀랜드시멘트의 수화반응시 클링커 광물간의 상호작용을 규명하기 위한 연구의 일환으로 클링커 조성변동에 따른 $C_3S-C_3A-C_4AF$ 계의 초기수화반응 특성을 고찰하였다.

C_3S/C_3A 비 변화가 C_3S 의 수화반응에 크게 영향을 미치는데, C_3S/C_3A 비가 낮아지면 C_3S 의 수화반응 속도가 가속화되어 $Ca(OH)_2$ 생성에 기인하는 2차 수화발열 peak의 개시 및 정점도달 시간이 빨라졌으며 정점에서의 발열속도도 빨라졌다. $Ca(OH)_2$ 생성량에 미치는 C_3S/C_3A 비의 영향은 수화시간이 경과함에 따라 감소되는 반면에 C_3S 함량 영향은 점차적으로 증가하였다.

ABSTRACT

The early hydration characteristics of the system $C_3S-C_3A-C_4AF$ according to the clinker composition variations, in order to establish the mutual interaction of clinker minerals during the portland cement hydration, have been studied.

The early hydration rate of C_3S was greatly effected by the change of C_3S/C_3A ratio. The lower the C_3S/C_3A ratio was, the faster the apex reaching time and the rate of heat liberation of the 2nd exothermic peak originating from the formation of $Ca(OH)_2$ were. The effect of C_3S/C_3A ratio on the amounts of $Ca(OH)_2$ formation was decreased, in process of hydration time, but the effect of C_3S content was increased.

1. 서 론

포틀랜드시멘트는 기본적으로 클링커의 주요광물인 C_3S^* , C_2S , C_3A , C_4AF 및 석고로 구성되어 있으나, 이들 각 광물들간의 조성비 변화에 따라 수화반응 특성이 변하여 최종 제품인 콘크리트의 엔지니어링 특성에 큰 영향¹⁻³⁾을 미친다.

그러나 이와같은 중요성에도 불구하고 클링커 광물조성비 변화에 따른 수화반응 메커니즘은 완전히 규명되어 있지 않는 실정이다.

이는 각 광물들이 물과의 반응속도가 서로 다르고, 또한 이들 개별적인 수화반응이 클링커 조성비, 물/시멘트비 및 수화온도 등 여러 요인에 의하여 상호간의 수화작용에 미치는 영향이 서로 다른 복합된 수화거동으로 나타나므로 수화반응 과정을 이해하기가 매우 어렵기 때문이다.

따라서 보고된 대부분의 수화 연구가 단순히 각 광물을 대상⁴⁻⁷⁾으로 하였기 때문에, 이들 실험결과들로부터는 실제로 시멘트 사용시 클링커광물 조성비 변화에 따라 일어나는 복잡한 수화 본성을 알아보기에는 미흡한 점이 많다.

본 연구는 포틀랜드시멘트 수화반응시 각 광물간의 상호작용을 규명하기 위한 연구의 일환으로서, 시멘트의 전반적인 수화특성은 물과의 반응후 수시간 이내에 일어나는 초기수화 반응에 의하여 주로 좌우되므로 수화반응성이 낮은 $C_2S^8)$ 를 제외한 $C_3S-C_3A-C_4AF$ 계를 대상으로 클링커 광물조성비 변화에 따른 초기 수화반응 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 클링커광물의 합성

Monoclinic 상의 C_3S 및 cubic 상의 C_3A 는 전보⁹⁾에서 기술한 방법으로, orthorhombic 상의 C_4AF 는 1250°C에서 6시간 소성한 다음 공기중에서 냉각시켜 미분쇄한 후 유리석회 함량이 0.5%이하가 될때까지 다시 이과정은 반복 시행하여 합성하였다.

합성된 클링커 광물은 분말도가 Blaine 공기 투과방법에

* Cement chemist's nomenclature is used : C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, \bar{S} = SO₃, H = H₂O Ettringite = Ca₆Al₂(OH)₁₂(SO₄)₃ · 26H₂O

Monosulfate = Ca₄Al₂(OH)₁₂(SO₄) · 6H₂O

의한 비표면적이 3000cm²/g이 되도록 분쇄하여 진공 desiccator 안에 보관 사용하였다

2.2. 클링커광물 조성비 선정

C_3S , C_3A 및 C_4AF 를 각 정점으로 하는 3각 도표내에서 80% C_3S -10% C_3A -10% C_4AF 계를 기준으로 하여 각 광물들의 변동폭을 70% ≤ C_3S ≤ 90%, 5% ≤ C_3A ≤ 15%, 5% ≤ C_4AF ≤ 15%로 제한하면 Fig.1에 나타난 바와 같이 사각형의 실험영역의 모양이 나타난다.

이 제한된 실험영역에서 꼭지점 실험계획법¹⁰⁾(extreme vertices design)에 의거 9개의 점을 선정하였으며, 각 점들에 있어서의 클링커광물조성비 내역은 Table 1과 같다.

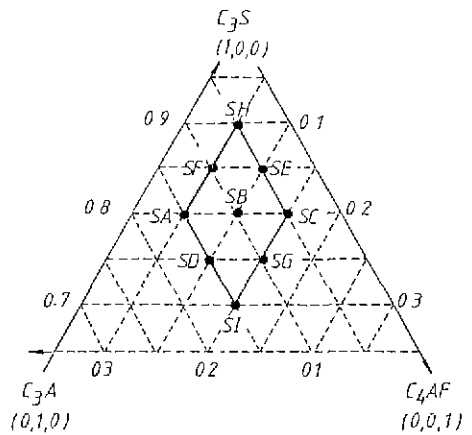


Fig.1 Simplex screening design in the restricted area.

Table 1. Mixing Ratio of Cement Clinker Minerals for Each System*.

Sample No.	Content of clmker minerals(%)			Ratio of clmker minerals		
	C_3S	C_3A	C_4AF	C_3S/C_3A	C_3S/C_4AF	C_3A/C_4AF
SA	80	15	5	5.3	16.0	3.0
SB	80	10	10	8.0	8.0	1.0
SC	80	5	15	16.0	5.3	0.3
SD	75	15	10	5.0	7.5	1.5
SE	85	5	10	17.0	8.5	0.5
SF	85	10	5	8.5	17.0	2.0
SG	75	10	15	7.5	5.0	0.7
SH	90	5	5	18.0	18.0	1.0
SI	70	15	15	4.7	4.7	1.0

*5% gypsum added(SO₃ base . 2.3%)

2.3. 수화반응 실험

Table 1에 나타낸 클링커 광물배합에 석고를 5%(SO₃ 기준 2.3%) 첨가하여 수화반응 실험을 행하였다.

20℃에서 W/S(Water/Solid)비 0.5로 하여 미소전도열량계(Twin type conduction calorimeter)를 이용하여 수화시간에 따른 수화발열속도 및 발열량을 측정하였다.

또한 특정시료의 수화반응 과정에서 일정 수화시간 경과 후 아세톤을 사용하여 수화를 정지시킨 후, SEM-EDS 분석장치, X-선회절분석장치 및 열분석장치를 이용하여 수화생성물을 분석하였고, 수용액상 중의 Ca²⁺ 이온 농도 변화는 현탁액(W/S비=50)을 일정 수화시간까지 교반한 후 glass filter(max. pore size 2-2.5μ)를 이용하여 액상과 고상을 분리한 후 원자흡광 분석장치로 액상중의 이온농도를 측정하여 수화 반응의 진행 과정을 검토하였다.

2.4. 통계분석 방법

수화시간에 따른 Ca(OH)₂ 생성량 측정치는 회귀분석으로부터 최적 회귀모형으로 선정된 2차 중회귀모형을 이용한 반응표면분석법¹⁰⁾(Response surface analysis)으로

고찰하였다.

반응표면분석이란 여러개의 설명변수 ξ₁, ξ₂……ξ_k가 복합적인 작용을 함으로써 어떤 반응변수 η에 영향을 주고 있을때 이러한 반응의 민화가 이루는 반응표면에 대한 통계적인 분석방법을 말한다.

여기서 설명변수는 반응에 영향을 주는 각 클링커 광물들을 말하고 반응변수는 각 클링커 광물의 수화반응 영향을 받아서 나타나는 Ca(OH)₂ 생성량을 말한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수화발열 속도

클링커 광물조성비 변화에 따른 수화발열 속도 측정결과를 Fig.2에 도시하였다.

1차 발열 peak(이하 peak I로 약기)의 변화는 전체적으로 C₃A 함량이 증가함에 따라 비례적으로 높아지는 경향을 나타내는데 이는 일반적으로 동일 수화온도에서 C₃A 용해열이 다른 광물들에 비하여 높으며, 또한 수화개시

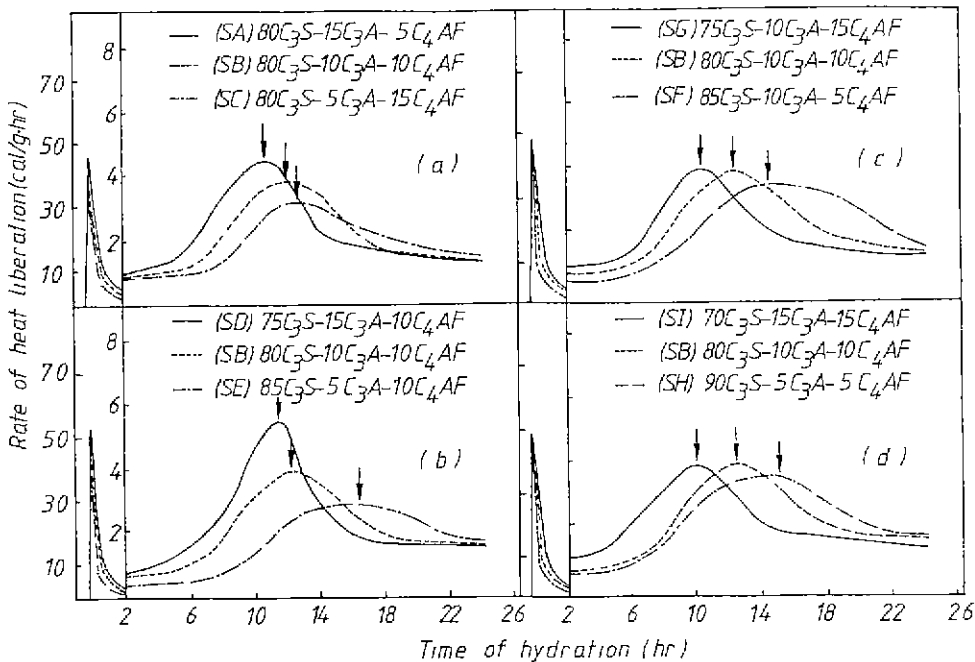


Fig.2 The curves of heat liberation according to the variation of (a) C₄A-C₁AF, (b) C₃S-C₃A, (c) C₃S-C₄AF, (d) C₃S-(C₃A+C₄AF) in the system C₃S-C₃A-C₄AF-Gypsum.
↓ : the apex of 2nd exothermic peak.

직후 C₃A의 수화반응에 의한 ettringite 생성열이 C₃A 증가량에 비례하여 높아지기 때문이다.

그러나 C₃S 수화반응에 의한 Ca(OH)₂ 생성에 기인되는 2차발열 peak(이하 peak II로 약기)변화는 각 광물조성비 변화에 따라 peak II 개시시간 및 정점도달 시간과 정점에서의 발열속도가 서로 다른데 이는 peak I 발생시간 이후부터는 각 광물들의 수화반응이 상호간에 영향을 미치기 때문으로 생각된다. 따라서, 본 실험에서는 peak II 변화를 중점적으로 고찰하였다.

Fig.2(a)는 C₃S 함량이 일정할 때 C₃A-C₄AF 변동에 의한 영향으로서 C₃A가 증가함에 따라 peak II 개시 및

정점도달 시간이 빨라지며 정점에서의 수화발열 속도도 점차적으로 빨라지는데 SA는 정점도달 시간이 11시간 15분이며 발열속도가 4.4cal/g.hr 인데 비하여 SB는 12시간 8분, 3.8cal/g.hr 이며 SC는 12시간 57분, 3.2cal/g.hr 으로 나타난다.

이와 같이 동일 C₃S 함량일지라도 C₃A가 증가(C₃S/C₃A 비 감소)함에 따라 peak II 정점 도달시간이 빨라지며 정점에서의 발열속도도 빨라지는 현상은 C₄AF가 존재하지 않는 C₃S-C₃A-석고계의 수화실험⁹⁾에서 C₃S/C₃A 비가 감소함에 따라 peak II 정점 도달시간이 빨라지는 결과와 유사하며, 또한 동일량의 C₄AF가 존재할때 C₃S/C₃A 비

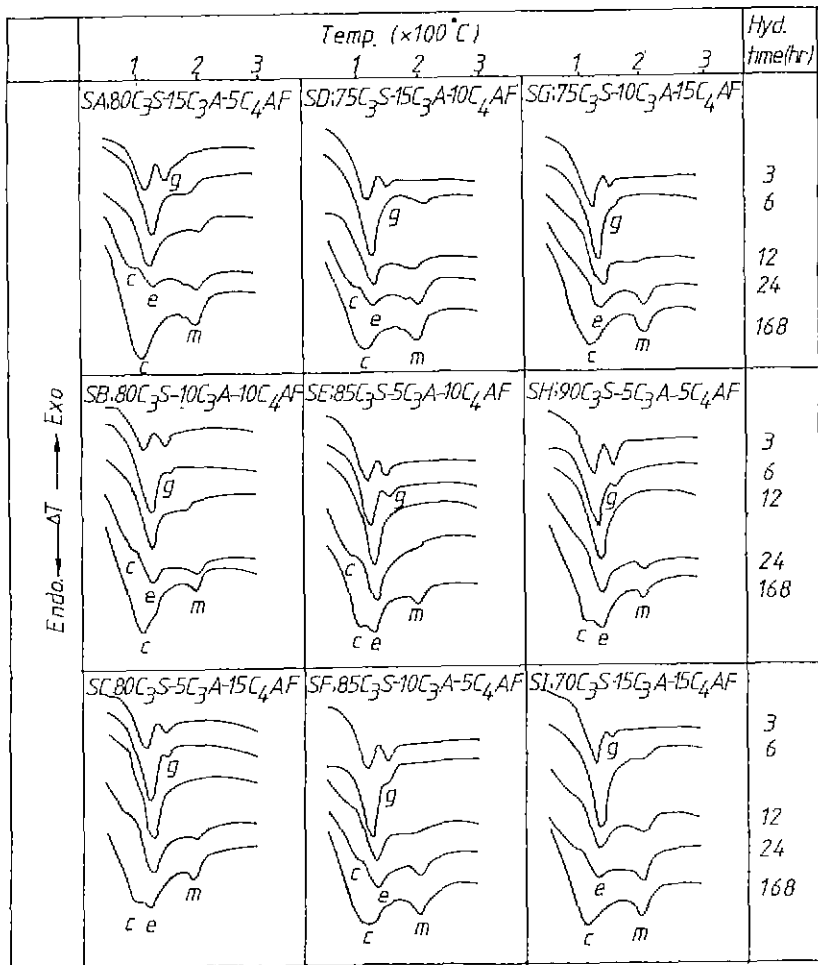


Fig. 3 Thermograms of hydrated products in the system C₃S-C₃A-C₄AF-Gypsum according to the hydration time (c=calcium silicate hydrate, e=ettringite, g=gypsum, m=monosulfate).

변화에 따라 나타나는 Fig. 2(b)의 측정 결과의 동일한 경향임을 알 수 있다.

즉 SD의 peak II 정점 도달시간 및 발열속도는 11시간 5분, 5.4cal/g hr이며 SE는 16시간 30분, 2.9cal/g.hr로서 C₃S/C₃A 비가 감소함에 따라 peak II 정점 도달시간이 빨라진다.

이러한 결과는 각 광물간의 조성비가 서로 다르더라도 전체적인 함량은 동일한 조건하에서 C₄AF의 초기 수화반응 속도가 C₃A에 비하여 다소 느려서¹³⁾ C₃S의 초기수화반응 과정에 큰 영향을 미치지 않기 때문에, C₃S 함량이 고정되었을 때 나타나는 C₃A-C₄AF 변동의 영향은 결과적으로 C₄AF의 영향과는 무관하게 C₃S-C₃A 변동 영향으로 나타나기 때문이라고 생각된다.

한편 Fig. 2(c)는 C₃A 함량이 일정할 때 C₃S-C₄AF 변동에 의한 영향으로서 이 경우에는 C₄AF가 증가함에 따라 peak II 개시 및 정점 도달시간이 빨라지는데 SF의 peak II 정점 도달시간 및 발열속도는 14시간 48분, 3.4 cal/g.hr이며 SG는 10시간 30분, 3.7cal/g.hr로 나타난다.

Fig. 2(c)의 결과를 앞에서 기술한 바와 같이 C₄AF의 영향이 없는 것으로 간주하여 본다면 비록 C₃A가 일정량 존재하더라도 C₃S 함량이 다르므로 C₃S/C₃A 비가 변하며, 이러한 C₃S/C₃A 비 변화에 따른 peak II의 변화는 Fig. 2(a)의 C₃S 함량이 일정하거나, Fig. 2(b)의 C₄AF 함량이 일정할 때의 경우와 동일한 경향으로 나타난다.

그러나 C₃S/C₃A 비 변화가 SF의 경우 8.5에서 SG의 경우 7.5까지의 변화폭이 무척 적은데도 불구하고 peak II 정점 도달시간에 있어서는 크게 차이가 있는 것으로 보아 C₃A 함량이 일정할 때에는 C₄AF도 C₃S의 수화반응에 영향을 크게 미치는 것으로 생각되는데, C₃S/C₃A 비 변화폭이 적으면서 C₃A 함량이 15%로 동일한 SA와 SI, C₃A 함량이 5% 동일한 SC와 SH를 비교하여 보면 C₃A 함량이 일정한 경우에는 C₄AF 함량 증가 영향이 C₃S/C₃A 비 감소 영향과 유사하게 C₃S 수화반응에 작용한다는 것을 알 수 있다.

3.2. 수화생성물

Fig. 3은 수화시간에 따른 수화생성물의 시차열 분석 결과이다. 동일 C₃S 함량인 SA, SB 및 SC를 비교하여 보

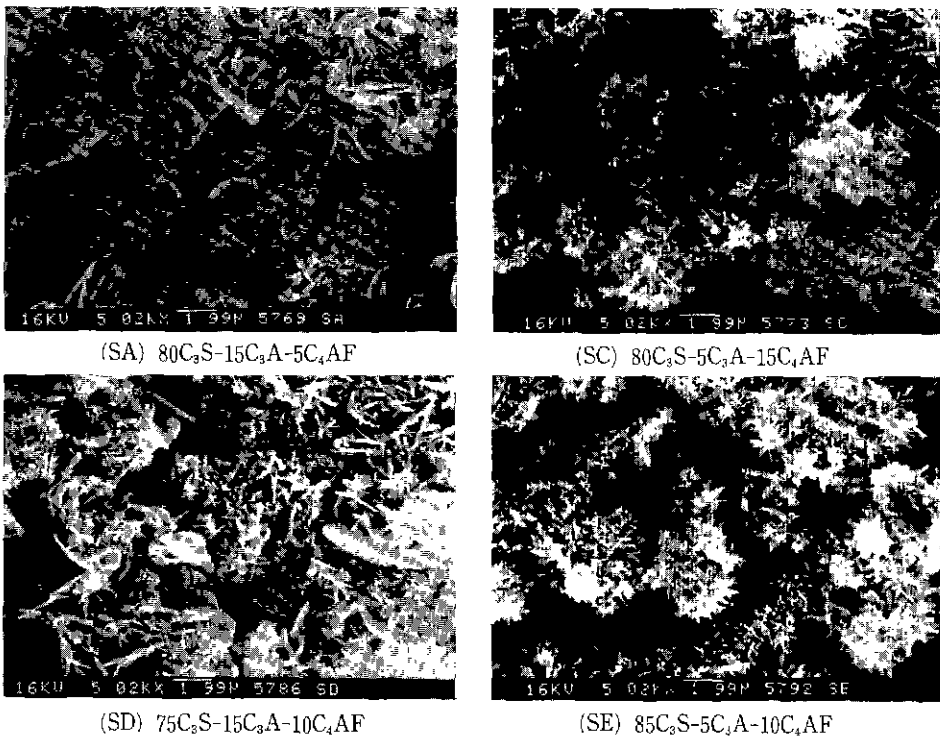


Fig. 4 SEM micrographs in the system C₃S-C₃A-C₄AF-Gypsum after 6 hours of hydration.

면 C_3S/C_3A 비가 감소함에 따라 석고 소멸시간 및 monosulfate 생성시간이 빨라지는데, SA는 수화 6시간 시료에서 석고 peak가 소멸되고 monosulfate peak가 나타나는 반면에 SB 및 SC는 수화 6시간 시료에서 석고 peak가 잔존하고 있으며 monosulfate peak는 SB는 수화 12시간, SC는 수화 24시간 시료에서 나타나고 있다.

이러한 경향은 C_4AF 함량이 일정한 SD와 SE에서도 동일하게 나타나고 있으나, C_3A 함량이 일정하여 C_3S/C_3A 비 변화폭이 적은 SF와 SG에서는 수화 생성물간의 큰 차이점이 나타나지 않는다.

한편 Fig.3의 수화시간에 따른 수화 생성물 변화를 전반적으로 비교하여 보면 C_3S/C_3A 비 감소에 따라 monosulfate 생성 시간이 빨라지는 것을 알 수 있는데, C_3S/C_3A 비가 낮은 시료인 SA, SD 및 SI의 경우는 수화 6시간 시료에서(Fig.4 참조)에서 석고 peak가 소멸되고 monosulfate peak가 나타나는 반면에, 상대적으로 C_3S/C_3A 비가 높은 시료인 SE, SF 및 SH의 경우는 대부분 수화 24시간 시료(Fig.5 참조)에서 monosulfate peak가 나타나며 7일 수화물에서도 ettringite가 존재하는 것을

볼 수 있다.

3.3. C_3S 의 수화반응 속도

Table 2는 C_3S 의 수화반응 속도에 미치는 C_3S/C_3A 비의 영향을 알아보기 위하여 동일 C_3S 함량에서 C_3S/C_3A 비가 5.3인 SA와 16.0인 SC를 대상으로 수용액상(w/s=50) 중의 Ca^{2+} 이온 농도 변화를 측정된 결과이다.

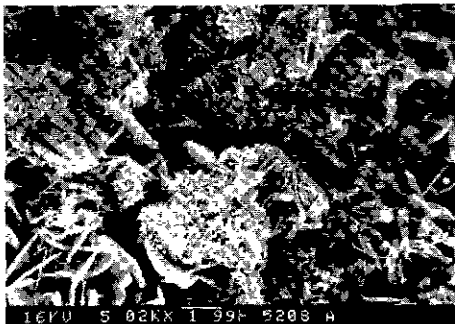
Table 2를 보면 C_3S 함량이 동일하더라도 C_3S/C_3A 비가 낮은 시료 SA가 상대적으로 높은 시료 SC에 비하여 동일 수화시간에서의 $[Ca^{2+}]$ 가 전반적으로 높은 상태를

Table 2. Variation of $[Ca^{2+}]$ in the Liquid Phase According to the Hydration Time.

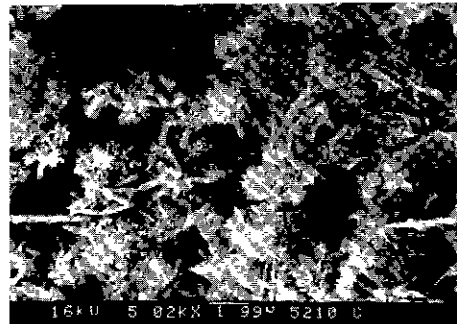
(Unit : g/l)

Sample*	Hydration time (hr)					
	1	3	4.5	6	12	24
SA	1.72	8.44	6.01	5.44	5.30	5.02
SC	1.69	3.75	5.91	5.25	4.97	4.88

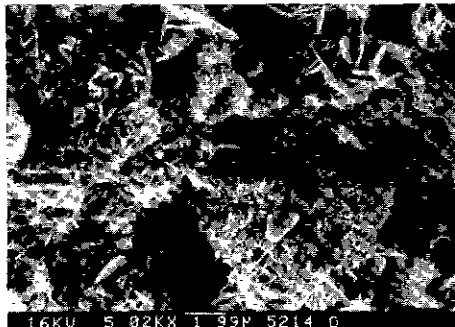
*SA : 80% C_3S -15% C_3A -5% C_4AF ($C_3S/C_3A=5.3$)
 SC : 80% C_3S -5% C_3A -15% C_4AF ($C_3S/C_3A=16.0$)



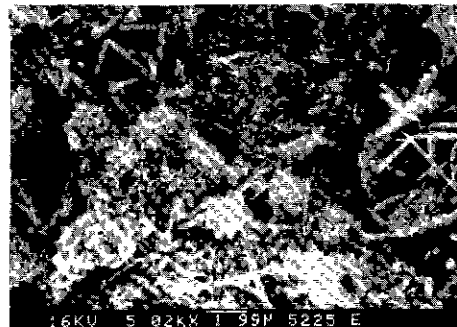
(SA) 80 C_3S -15 C_3A -5 C_4AF



(SC) 80 C_3S -5 C_3A -15 C_4AF



(SD) 75 C_3S -15 C_3A -10 C_4AF



(SE) 85 C_3S -5 C_3A -10 C_4AF

Fig.5 SEM micrographs in the system C_3S - C_3A - C_4AF -Gypsum after 24hours of hydration

Table 3. Reaction Degree of C₃S and Cumulative Heat Liberation According to the Hydration Time

Item	Sample No	Hydration time (hr.)			
		3	6	12	24
Reaction degree of C ₃ S(%)	SA	10.8	14.7	31.4	59.4
	SC	9.4	12.6	27.2	44.0
Cumulative heat liberation(cal/g)	SA	9.8	13.5	36.4	61.9
	SC	9.0	11.4	23.7	53.6

유지하고 있으며, 시료 SA의 경우 수화 3시간의 [Ca²⁺]가 8.44g/l로써 가장 높으나 시료 SC의 경우에는 3시간 이후에 최대 [Ca²⁺]에 도달하는 것으로 나타나고 있다.

이와 같은 최대 [Ca²⁺] 도달시간은 C₃S의 수화진행 과정¹²⁻¹⁵⁾에서 유도기 단계(induction period)가 종료되고 가속기단계(acceleration period)가 시작되는 것을 나타내는 것으로서 시료 SA가 SC에 비하여 C₃S의 수화반응이 빨리 진행되는 것을 의미한다.

한편 Table 3은 이들 시료에 대하여 일정 수화 시간까지의 C₃S의 수화반응을 X-선회절 정량분석법(d=1.76×10⁻¹⁰m 및 2.79×10⁻¹⁰m 기준)으로 측정된 결과를 누적 수화열량과 대비하여 나타낸 결과이다.

이들 결과에 있어서도 C₃S/C₃A 비가 낮은 시료 SA가 상대적으로 C₃S/C₃A 비가 높은 시료 SC에 비하여 동일 수화시간에서의 C₃S 수화반응률이 높으며 누적 수화열량도 높게 나타나는 것을 알 수 있다.

이러한 C₃S의 수화반응 속도 측정결과와 3.1항의 수화 발열 속도 및 3.2항의 수화생성물 분석결과를 종합해서 고찰하여 보면, 일정한 석고함량 존재하에서 즉 본실험에서와 같이 석고/C₃A 몰비가 3이하로서 ettringite가 안정한 수화생성물로 존재하지 못하고 monosulfate로 전이¹⁶⁾하는 조건하에서는 C₃S/C₃A 비에 따라 다음과 같은 수화반응 상의 변화가 일어나는 것으로 생각된다.

각 클링커 광물의 함량이 서로 변하는 80% C₃S-10% C₃A-10% C₄AF 계에서 C₃S 또는 C₄AF 함량이 일정하여 C₃S/C₃A 비의 변화폭이 큰 경우에는 C₃S/C₃A 비가 낮아지면 ettringite와 미반응 C₃A 간의 monosulfate 생성반응(C₃A·3CS·H₃₂+2C₃A+4H→3C₃A·CS·H₁₂)이 빨리 이루어져 수용액상중의 Al³⁺이 monosulfate 수화물에 결합됨으로써 C₃S의 초기 수화생성물인 calcium silicate hydrate에 결합되는 양이 감소되어 Ca(OH)₂의 수화생성

Table 4. Variance Analysis of Ca(OH)₂ Contents after 24 Hours and 28 Days of Hydration.

1) Experimental Value of Ca(OH)₂ Contents(%)

Sample No. / Hyd. time	SA	SB	SC	SD	SE	SF	SG	SH	SI
24 hr	11.9	11.1	9.9	10.3	10.7	11.6	9.5	11.1	8.6
28 ds	21.0	20.6	20.2	19.7	21.6	21.4	20.6	21.9	16.1

2) Anova Table* of Ca(OH)₂ Contents

Hyd time	factor	S	Φ	V	F	Remark
24hr.	Regression	8.60	5	1.72	40.13	R ² =0.98
	Error	0.13	3	0.04	-	
	-----	--	--	--	--	
	Total	8.73	8	-	-	
28ds	Regression	21.22	5	4.24	4.39	R ² =0.88
	Error	2.90	3	0.97	-	
	-----	--	--	--	--	
	Total	24.12	8	-	-	

* S=total variation, Φ=degree of freedom, V=mean square, F=F-testing, R²=coefficient of determination.

물 반응속도를 빠르게 하며⁹⁾, 또한 monosulfate 생성반응으로 인하여 동일 수화시간에 있어서 C₃A 수화로부터 수용액상으로 방출되는 Ca²⁺량이 monosulfate 생성반응이 늦게 나타나는 C₃S/C₃A비가 높은 경우에 비하여 감소된다.

따라서 이러한 결과들은 C₃A와 함께 수화를 하고 있는 C₃S의 수화반응 속도를 가속시켜 Ca(OH)₂ 생성반응에 기인하는 peak II 개시 및 정점도달 시간을 빠르게 하며 정점에서의 발열속도도 빠르게 하는 것으로 생각된다. 그러나 C₃A 함량이 일정하여 C₃S/C₃A 비의 변화폭이 적은 경우에는 C₄AF의 함량변화가 C₃S의 수화반응에 크게 영향을 미치는데, 이는 C₄AF가 C₃A에 비하여 초기 수화반응 속도가 다소 느리기는 하지만 수화반응 메커니즘이 C₃A의 거의 유사하여¹¹⁾ C₃A 함량이 동일한 경우에는 C₄AF의 함량증가 영향이 C₃A의 함량 증가로 인한 C₃S/C₃A 비 감소영향과 유사하게 C₃S의 수화반응에 작용하기 때문에 생각된다.

3.4. Ca(OH)₂ 생성량 통계분석

수화 24시간 경과한 수화물에 대하여 시차열분석에 의한 결정수 탈수량(400-500°C)으로 계산하여 구한 Ca(OH)₂ 생성량을 특성치로 반응 표면 분석한 결과(분산분석은 Table 4' 참조)를 Fig.6(a)에 도시하였다. Fig 6(a)

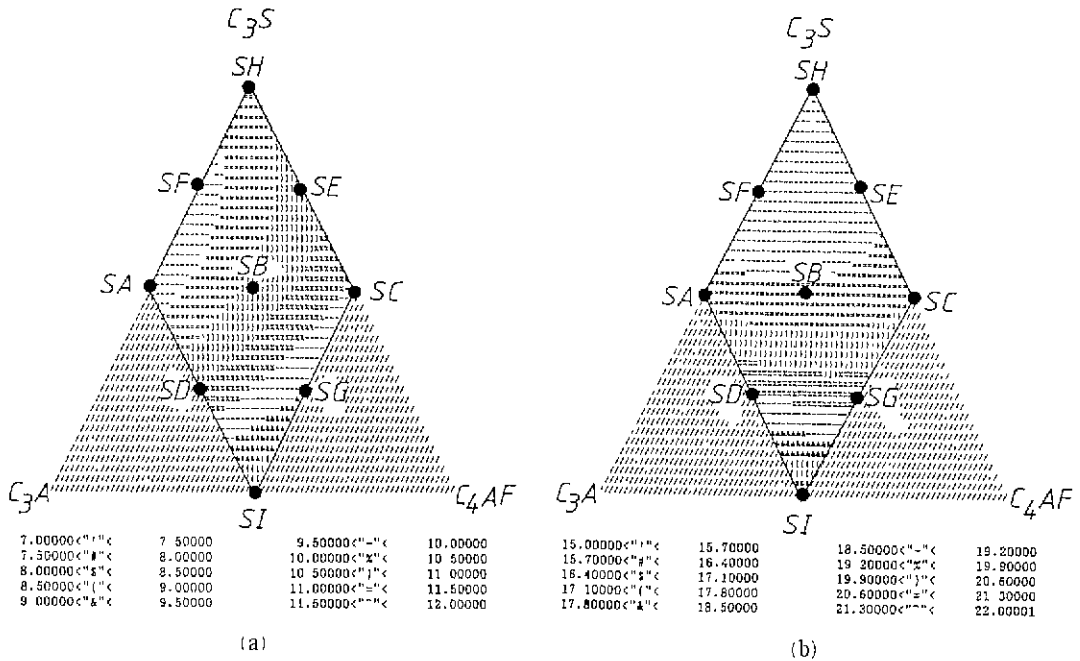


Fig.6 Response surface plotting of Ca(OH)₂ contents after (a) 24 hours and (b) 28 days of hydration.

의 Ca(OH)₂ 생성량 분포를 보면 C₃S 함량이 일정할 때는 C₃S/C₃A 비가 감소함에 따라 Ca(OH)₂ 생성량이 증가하는 방향으로 이동하지만, 전체적인 분포형태는 C₃S 함량이 증가할수록 Ca(OH)₂ 생성량이 증가하는 경향으로 나타나는 것으로 보아 Ca(OH)₂ 생성량은 C₃S/C₃A 비 영향 외에 C₃S의 절대함량 변화가 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

이는 Fig.2의 수화발열속도 곡선모양들을 비교하여 볼 때 전반적으로 C₃S 함량이 많은(85%이상) 시료 SE, SF 및 SH 들 경우 장시간에 걸쳐 peak II 정점부근의 높은 발열속도를 유지(지속적인 Ca(OH)₂ 생성 반응을 의미) 하므로써 peak II가 폭이 넓은 곡선모양으로 나타나는 것으로 보아 알 수 있다 따라서 Ca(OH)₂의 초기 생성속도는 C₃S의 수화 과정 중 가속기 단계에서 C₃S/C₃A 비 변화에 따라 결정되지만 C₃S 절대함량이 높은 경우에는 가속기 단계의 정점부근에서 지속적인 Ca(OH)₂ 생성반응이 일어나기 때문에 감속기 단계 (deceleration period)인 수화 24시간까지의 Ca(OH)₂ 생성량은 C₃S/C₃A 비 감소 및 C₃S 절대함량 증가에 비례하여 많아지는 것으로 해석되어진다.

한편, Fig. 6(b)는 C₃S 절대함량 영향을 확인하기 위하

여 수화 28일 경과한 수화물의 Ca(OH)₂ 생성량을 반응표면분석한 결과로써 클링커 광물들의 수화가 대부분 종료된 후의 Ca(OH)₂ 생성량은 C₃A 및 C₄AF의 변동에 큰 영향을 받지 않으며 C₃S 절대 함량의 증가에 비례하여 많아지는 것으로 보아 수화시간이 경과함에 따라 C₃S/C₃A 비 영향은 작아지는 반면에 C₃S의 절대함량 영향이 점차적으로 커지는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

80% C₃S-10% C₃A-10% C₄AF 계를 기준으로 하여 각 클링커 광물의 변동폭을 제한(70% ≤ C₃S ≤ 90%, 5% ≤ C₃A ≤ 15%, 5% ≤ C₄AF ≤ 15%) 한 조건하에서 광물조성비 변화에 따라 초기 수화반응 특성을 검토한 결과는 다음과 같다.

1) C₃S 또는 C₄AF의 함량이 일정하여 C₃S/C₃A 비의 변화폭이 큰 경우에는 C₃S/C₃A 비의 변화가 C₃S의 수화반응에 크게 영향을 미치는데, C₃S/C₃A 비가 감소됨에 따라 C₃S의 수화반응속도가 가속화되어 Ca(OH)₂ 생성에 기인하는 2차 수화발열 속도 peak의 개시 및 정점 도달 시간이 빨라지며 정점에서의 발열속도도 빨라진다.

2) 그러나 C₃A 함량이 일정하여 C₃S/C₃A 비의 변화폭이 작은 경우에는 C₄AF의 함량 증가 영향이 C₃S/C₃A 비 감소 영향과 유사하게 C₃S의 수화반응에 작용한다.

3) Ca(OH)₂의 초기 생성속도는 C₃S의 수화과정중 가속기 단계에서 C₃S/C₃A 비에 따른 C₃S의 수화반응 속도 변화에 의하여 결정되지만, 감속단계까지의 Ca(OH)₂ 생성량은 C₃S/C₃A 비의 감소 및 C₃S의 절대 함량 증가에 비례하여 많아진다.

REFERENCES

1. H C. Schmitt, "Effect of Clinker Composition of Setting and Early Strength of Cement," *Zem-Kalk-Gips*, **26** (2), 63-66 (1973).
2. K M. Alexander, J.H. Taplin, J. Waldaw, "Correlation of Strength and Hydration with Composition of Portland Cement," 5th Int Symp. Chem. Cem., Tokyo, III, 152-166 (1969).
3. H. F. Gonnerman, "Study of Cement Composition in Relation to Strength, Length Changes, Resistance to Sulphate Watersand to Freezing and Thawing, of Mortars and Concrete," *Am. Soc. Test. Mat Proc*, (2), 34, 244-295 (1934).
4. J. Pommersheim, J. Chang, "Kinetics of Hydration of Tricalcium Aluminate in the Presence of Gypsum," *Cem. Concr. Res.*, **18**, 911-922 (1988).
5. M. Fukuhara, et al., "Mechanism and Kinetics of C₄AF Hydration with Gypsum," *Cem. Concr. Res.*, **11**, 407-414 (1981).
6. M. Collepardi, G. Baldini, M. Pauri, "Retardation of Tricalcium Aluminate Hydration by Calcium Sulfate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 33-35 (1979).
7. J. Pommersheim, "Mathematical Modeling of Tricalcium Silicate Hydration," *Cem. Concr. Res.*, **9**, 7665-770 (1979).
8. L E. Copeland, D.L. Kantro, "Hydration of Portland Cement at Ordinary Temperatures," Chap. 8 in the Chemistry of Cements, ed. H.F.W. Taylor, Academic Press, London, (1964).
9. 신규연, 한기성, "C₃S-C₃A 계의 초기 수화반응 특성에 미치는 석고의 영향(I)," 한국요업학회지, **26** (4), 514-520 (1989).
10. 박성현, "현대실험계획법," 데영사 (1982).
11. 荒井康夫, "セメントの 林料化學," 大日本圖書, (1984).
12. D. Menetrier, P. Barret, "Study on Early C₃S Hydration," *Cem. Res. Prog.*, 1981, 223 (1982).
13. P. Barret, D. Menetrier, D. Bertrandie, "Comparative Study of C-S-H Formation from Supersaturated Solutions and C₃S Solution Mixtures," 7th Int. Symp Chem. Cem, Paris, II. 261-266 (1980).
14. P. Barret, et al, "Thermodynamic and Kinetic Aspects of C₃S Passage in Solution and C-S-H Formation," *ibid.* 279-284 (1980).
15. L.G. Shpynova, N.Y. Belov, M.A. Sanitskij, "Mechanism of Alite Hydration," *Chem. Abstr.*, 99 65139 (1978).
16. J F Young, "Hydration of Portland Cement," Cement Chemists Seminar, PCA (1980).