

C₂S-C₄A₃S̄-C₃S̄ 3성분계 화합물의 수화에 미치는 Potassium Oxalate의 영향

최 상 흘 · 강 승 규* · 이 성 호

<한양대 무기재료공학과>

1. 서 론

이미 널리 알려진 바와 같이 C₂S-C₄A₃S̄-C₃S̄ 계는 비포틀랜드계 시멘트 성분으로서 초기의 높은 강도를 얻을 수 있는 modified belite cement의 성분영역이다. 이 시멘트의 주요 수화 및 강도 발현 메카니즘은 초기에 C₄A₃S̄의 수화에 의한 에트린자이트의 생성으로 설명되고, 재령이 오래 될수록 C₂S의 수화로 인한 Ca(OH)₂와 C-S-H에 의한 강도 증진으로 설명되어져 있다.^{1, 2, 3)}

그러나 이에 대한 연구의 대부분은 C₄A₃S̄를 주체로 한 시멘트의 팽창성과 제조 방법에 대한 이해를 증진시키는데 주목적이 있었으며, C₄A₃S̄의 수화물인 에트린자이트의 생성 시기와 그 양, 즉 수화에 관심을 가져왔다.^{3, 4, 5)}

C₂S는 C₃S에 비해 낮은 수화열을 가지며 수화속도가 느려 C₂S가 다량 함유되어 있는 클링커는 초기 강도 개선이라는 문제를 안고 있다.⁶⁾ 보통 C₂S의 수화활성을 증가시키는 방법은 광물중에 C₃S를 공존시킨다든지, C₂S의 polymorphism을 이용하든지⁷⁾ 그 밖의 알카리 산화물이나 전이 금속을 포함한 산화물을 이용하는 방법등이 발표되었다.

C₂S의 수화기구는 C₃S와 유사하다고 알려져 있다. 즉, 수화 초기 입자 표면에 protection layer가 생성되어 지속적인 수화진행을 억제한다고 보고되고 있고, 최근 한 보고는 C₂S의 초기 수화는 용액내에서 Ca²⁺ 이온을 감소시킴으로써 생성되는 C-S-H 상이 낮은 Ca/Si 비를 가진 layer로 유지되고 이것은 C₂S 위에 생성된 반응 생성물 중의 permeability를 증가시켜 결국은 수화를 가속시킨다는 것을 보여주었다.^{8, 9)}

본 연구에서는 CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃ 계가 초기 수화시 에트린자이트의 생성이 완료되는 약 3일

에서 7일 시점 후부터 강도가 둔화되는 현상 등이 계의 취약점인 장기강도 개선 가능성을 찾기 위하여 C₂S의 수화를 촉진시킬 수 있는 방법으로 Potassium Oxalate의 영향을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 클링커 제조

조합원료로 화학시약을 이용하여 CaCO₃, Al₂O₃, SiO₂, CaSO₄·2H₂O 를 목적조성에 맞도록 조합한 후 혼합하여 1000°C에서 1시간 하소하고, 성형후 다시 1300°C에서 1시간 소결하여 분쇄하였다. 이 계의 소성온도는 대략 1250~1300°C의 범위를 갖는 것으로 알려져 있는데, 본 실험에서는 f-CaO의 양을 감소시킬 수 있는 온도인 1300°C를 택하였다.

합성된 클링커를 내부표준법에 의한 XRD 정량분석을 통하여 존재하는 광물의 양을 정량화하였다.

Table 1. The Quantitative analysis of phases in clinker by internal standard method of XRD

	C ₂ S	C ₄ A ₃ S̄	C ₃ A 및 기타
Wt(%)	45	47	8

다음의 Fig. 1은 이렇게 합성된 클링커의 XRD pattern이다. C₄A₃S̄, β-C₂S의 peak가 잘 발달된 모습을 보이고, C₃A에 대한 peak도 보여지고 있다.

2.2 무수석고 첨가

시멘트 수화시에 첨가되는 석고는 그 양과 종류

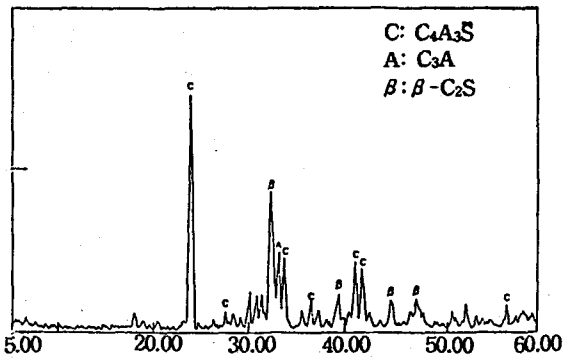


Fig. 1 The XRD pattern of Clinker synthesized at 1300°C

에 따라 최종 물성에 상당한 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 수화시 물비로 무수석고/ C_4A_3S 를 3으로 고정시켜서 무수석고를 첨가하였다. 첨가된 무수석고는 이수석고를 650°C에서 약 80분간 하소처리하여 얻은 것이다.

2.3 Potassium Oxalate 첨가 및 수화실험

Potassium Oxalate($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$)가 C_2S 의 단독 수화시 첨가될 때 이는 용액내 존재하는 Ca^{2+} 이온을 complex화 시켜서 그 이온을 전체적으로 감소시키는 효과가 있고 이것은 C_2S 의 표면에 발생하는 초기 수화층의 Ca/Si의 비를 낮추어 주고 수화층의 permeability를 증가시켜 수화를 가속시켜 주는 방향으로 작용을 한다.

합성 클링커를 미분쇄하고 무수석고 및 수화촉진제로서 Potassium Oxalate를 0%, 1.5%, 2%로 각각 첨가하여 W/C = 0.5로 하여 수화하였다. 재령은 1, 3, 7, 14, 28일로 하고 25°C, 상대습도 95%이상에서 행하였다.

2.4 수화물 특성 측정

물을 가한 후 48시간 동안의 일어나는 발열량과 수화거동을 알아보기 위하여 수화열을 측정하였고, 수화물의 특성 측정을 위하여 시편을 각 재령일별로 아세톤으로 수화 정지시킨 후 생성된 수화물과 잔존 미반응물을 XRD로 정성적으로 관찰하였다. 또한 전자현미경을 이용하여 수화물들의 미세구조 관찰을 시행하였다. 다음, 수화물의 기계적강도 측정을 위하여 압축강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수화 거동

수화발열 곡선(Fig. 2)을 통하여 본 계의 초기 수화양상은 주수 후 곧 발열 peak가 발견되는 것으로 보아, 이것은 C_4A_3S 의 수화로 인한 에트린자이트의 초기 생성으로인한 발열이라 여겨진다.

Potassium oxalate가 첨가된 시료의 발열곡선 peak가 첨가되지 않은 시료의 peak보다 왼쪽으로 shift되는 양상을 보이고, 수화열 또한 다소 많았다. 이것은 첨가된 potassium oxalate가 칼슘 설포알루미네이트상의 수화를 촉진시킨 결과를 가져왔음을 알려주는 근거이다.

각 수화일별로 XRD에 의한 수화물생성을 분석한 결과 수화 1일에서 모든 칼슘설포알루미네이트를 소비하면서 에트린자이트가 생성되며 초기 수화를 지배하고 에트린자이트를 생성시킬 때 소비되고 남은 석고와 $\beta-C_2S$ 가 남아 있고, 이것은 수화 3일에서도 마찬가지로 첨가제가 포함된 시편과 포함되지 않은 시편과 유사한 양상을 보인다. 단 첨가제가 첨가된 시편에서는 에트린자이트의 생성시기가 앞당겨져 1일에서의 그 양이 plain보다 많은 것으로 관찰되었다.

수화7일에서는 변화된 양상을 보여주고 있는데 즉, 에트린자이트의 peak에는 거의 변화가 없는데 반해, $\beta-C_2S$ 의 수화물인 C-S-H상의 peak가 potassium oxalate가 1.5%, 2% 첨가된 시편에서 발견되었다. 이는 첨가제가 C_2S 의 수화를 촉진시켰다고 생각된다. 다음 Fig. 3은 재령 7일에서의 XRD이다.

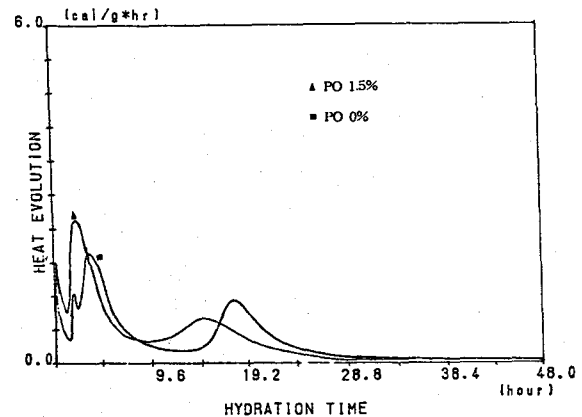


Fig. 2 Heat evolution curve

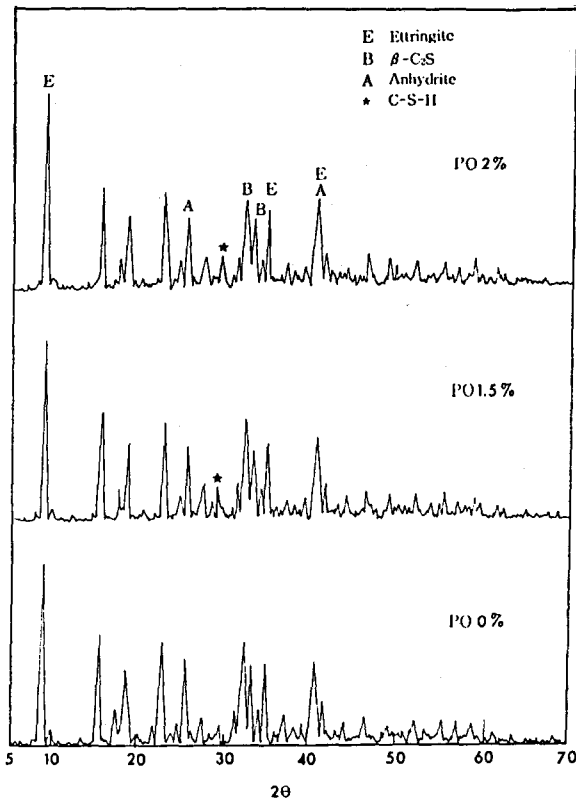


Fig 3. The XRD Patterns of Hydrates with different amount of potassium oxalate at 7days

3.2 미세구조 관찰

시멘트 paste에 대한 재령 7일 및 14일에서 수화물의 SEM 분석결과는 Fig.4, 5와 같다. 여러

크기의 에트린자이트가 생성되면서 공극을 감소시키는 효과가 관찰되고 C₂S의 표면은 초기 클링커 광물에서의 매끈한 표면이 아닌 수화가 진행될수록 거칠고 불규칙한 모습으로 변화되어가는 모습이고 이러한 형태는 공극으로 확산되어 매우는 양상을 보이고 있다.

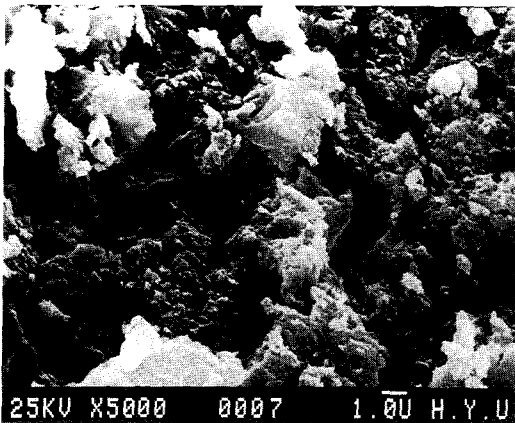
수화28일 미세구조는 전반적으로 비교적 큰 공극이 감소한 모습이고 첨가제를 포함하는 시편이 이러한 경향은 두드러진다.

3.3 압축강도

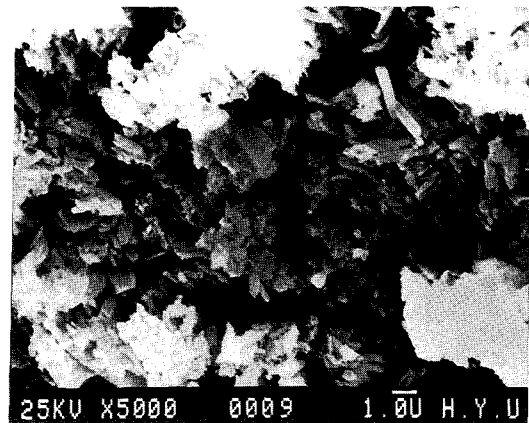
각 재령별로 paste에 대해 압축강도를 측정하였다. 수화 3일에서는 초기부터 에트린자이트 생성이 활발했던 potassium oxalate를 첨가한 시편이 plain보다 첨가량이 증가함에 따라 강도가 증가하고 있으며 7일에서 potassium oxalate가 첨가된 시편이 β-C₂S의 수화로 인한 C-S-H의 상의 형성으로 강도가 증가된다고 보여진다.

14일에는 potassium oxalate를 첨가한 시편이 역시 강도의 증가량이 컸으며, 특히 potassium oxalate를 2% 첨가한 시편이 컸다. 이것은 2%이상 첨가시에는 다른 시편보다 C₂S의 수화가 활발히 진행하고 있음을 시사해 주고 있으며 C-S-H phase의 생성은 계속적으로 증가하므로 강도도 계속적으로 증가되고 있다.

수화일에 따른 각 시편의 강도증가는 Fig. 6에 잘 나타나 있다.

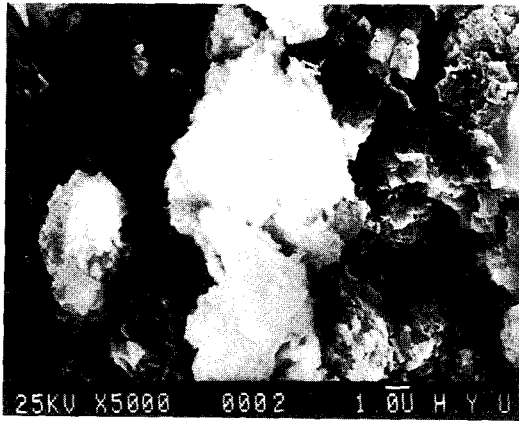


(a) Potassium Oxalate 0%

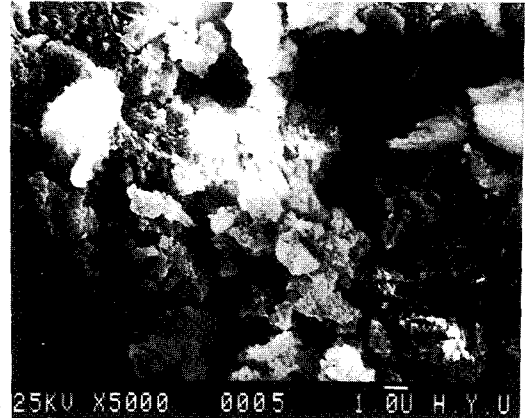


(b) Potassium Oxalate 1.5%

Fig. 4 SEM Photograph of hydrates for 7days



(a) Potassium Oxalate 0%



(b) Potassium Oxalate 1.5%

Fig. 5 SEM Photograph of Hydrates for 14days

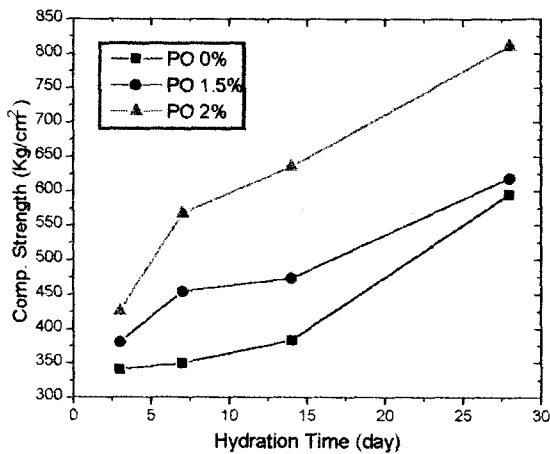


Fig. 6 Compressive Strength of Cement paste with Hydration time

4. 결론

CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃ 계를 이용하여 1300°C에서 소성하여 β-C₂S와 C₄A₃S̄를 주상으로 하는 클링커를 얻었다. 여기에 무수석고를 혼합하고 potassium oxalate를 첨가하였을 때 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- ① 1.5%이상 첨가시 첨가하지 않은 경우보다 빨리 7일 이후에서 C₂S의 수화물인 C-S-H를 발견할 수 있었다.
- ② 첨가된 Potassium oxalate는 에트린자이트의 생성을 초기에 촉진시켰다.
- ③ C₂S-C₄A₃S̄-C₃S̄ 3성분계는 전반적으로 고강도를 얻을 수 있었다. 특히 재령 14일, 28일에

서 potassium oxalate를 2% 첨가한 시편에서는 안정된 높은 강도를 얻을 수 있었다.

< 참고 문헌 >

1. G. Sudoh, et al. "High strength cement in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃ system and its application. 7th ICCI, Vol 3, 152-157, 1980
2. K. IKEDA, "Cements along the join C₄A₃S̄-C₂S", 8th ICCI, Vol2. III-31-36, 1986
3. 松永 嘉久. et al. "에트린자이트系混和材料의 作用と多孔性制御", *Gypsum & Lime*, No. 240, 38-43, 1992
4. G.A.Mudbhatkal, et al. "Non-Alitic Cement From Calcium Sulphoaluminate Clinker", 8th ICCI, 1986
5. M.D. COHEN, "Theories of Expansion in Sulfoaluminate", *Cement and Concrete Research*, Vol. 13, 809-818, 1983
6. J. Skalny, J.F. Young "Mechanisms of Portland cement hydration" 7th ICCI. Vol 1, 4-17, 1980
7. SURENDRA N. GHOSH, "The Chemistry of Dicalcium Silicate Mineral", *Journal of Materials Science*, Vol 14, 1554-1566, 1979
8. R. TRETTIN et al, "Very early hydration of C₂S polymorphs", *Cement and Concrete Research*, Vol 21, 757-764, 1991
9. D. Menetrier et al, " Studies of Hydrated β-C₂S" *Cement and Concrete Research*, Vol 10, 425-432, 1990