

에트링자이트 정량분석과 적용 사례

김상근* · 강만구 · 홍창식

〈동양중앙연구소〉

1. 서론

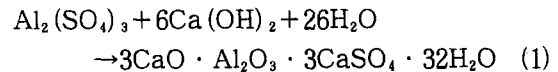
에트링자이트는 C_3A , C_4AF 등의 클링커 광물과 석고가 반응하여 생성된다. 에트링자이트는 수화초기에 빠르게 생성되면서 응결지연 역할을 한다.¹⁾ 또한 에트링자이트의 팽창성 때문에 생성량과 시기에 따라서 균열을 일으키기도 한다.²⁾ 최근에는 에트링자이트의 주된 특성인 급결성과 팽창성을 이용하여 특수목적의 시멘트를 개발하고 있다. 이러한 특수시멘트를 개발하기 위해서는 정확한 에트링자이트의 생성량과 속도 등의 특성을 분석하는 것이 무엇보다 중요하다.

에트링자이트에 대한 정량분석은 주로 내부표준법을 이용한 XRD^{3,4)}와 32개의 결정수 탈수에 의한 흡열피크를 얻는 DAT/DSC⁴⁾가 이용되고 있다. 본 연구에서는 DTA를 이용하여 에트링자이트 정량분석법을 개발하였다. Older⁴⁾에 의하면 DTA를 이용한 에트링자이트의 정량분석은 C-S-H 겔이 형성되기 전의 초기수화에서만 사용이 가능하다고 보고하고 있다. 이것은 C-S-H 겔 생성이 활발해지면서 에트링자이트 피크에 포함되어⁵⁾ 순수한 에트링자이트를 정량할 수 없기 때문이다. 본 연구에서는 실리콘 고무를 사용하여 cell 내의 분압을 높여줌으로써 에트링자이트의 피크와 C-S-H 겔의 피크를 부분적으로 분리하였고, 여기에 완전 분리를 위해서 소프트웨어를 이용하였다.

2. 실험 방법

순수한 에트링자이트는 식(1)의 화학반응에 의하여 제조하였다. 알루미늄설페이트 시약은 13~

14의 결정수가 포함되어 있어 600°C에서 3시간 동안 하소하였다. 에트링자이트 생성반응은 알루미늄설페이트와 수산화칼슘을 1:6의 몰비로 혼합한 후, 증류수를 사용하여 불밀로 1시간 반응 시켰고, 40°C에서 건조하였다.



표준 C_3S 제조는 CaCO_3 와 SiO_2 를 3:1의 몰비로 평량하여 불밀에서 2시간 혼합한 후 120°C에서 건조하였다. 건조한 시료는 900°C에서 30분간 하소하였다. 하소한 시료에 용제 MgO 3wt%를 첨가하여 2시간 동안 혼합 건조한 시료를 1500°C에서 5시간 동안 3회 반복 소성하였다. 소성 후 free-CaO는 습식분석결과 0.91wt%이었다.

C_3S +이수석고(6wt%)와 OPC의 수화실험은 $W/C=0.4$ 로 하여 수화시켰고, 23°C, 습도 93% 조건에서 양생하였다. 수화정지는 아세톤을 사용하였다.

DTA의 실험조건은 2°C/mm의 승온속도로 200°C까지 측정하였고, 300±5mg의 시료를 분석하기 위하여 백금 셀을 제작하였으며, 피크 분리를 위하여 실리콘 고무를 사용하여 압력을 조절하였다.

3. 결과 및 고찰

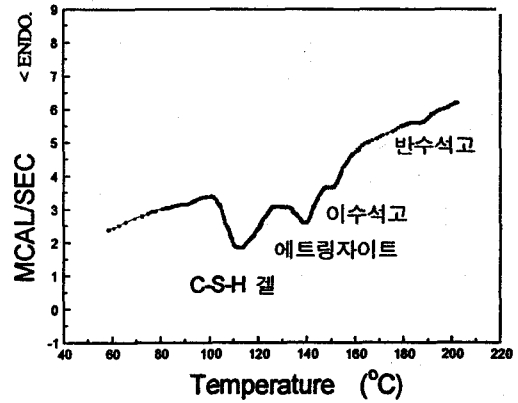
에트링자이트에 대한 DTA 피크는 115°C 부근에서 결정수가 탈수하여 강한 흡열피크를 나타내는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 실리콘 고무를 사용하여 DTA 분석을 한 결과 130~160

℃에서 피크가 나타나고 있다. (〈Fig. 1〉) 이것은 수증기압의 증가에 따른 결정수 분해가 고온으로 이동되었기 때문이다.

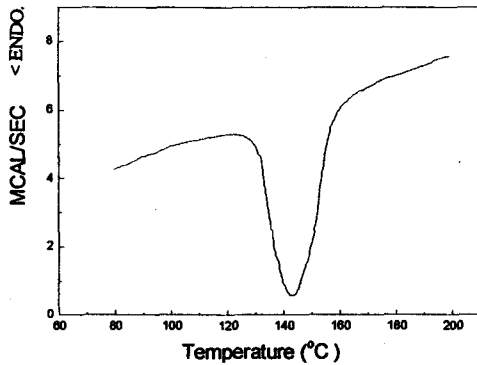
OPC의 수화물에 대한 DTA 피크는 (〈Fig. 2〉)에서 보는 것과 같이 100~200℃ 사이에서 다양한 피크들이 겹쳐진다. 따라서 수화물을 정량분석하기 위하여 이들 피크를 최대한 분리시켜야 한다. (〈Fig. 3〉)은 실리콘 고무로 압력을 조절하여 실험한 DTA 분석결과이다. (〈Fig. 2〉)의 130℃ 부근의 폭 넓게 나타났던 피크가 두 개의 피크로 분리되었다.

분리된 피크의 수화물을 확인하기 위하여 C-S-H 상을 생성시키는 $C_3S+6wt\%$ 를 수화시켰으며, DTA 분석결과는 (〈Fig. 4〉)와 같다. 이 피크 위치는 (〈Fig. 3〉)에서 나타난 첫번째 피크와 동일하다. (〈Fig. 5〉)는 석고를 첨가하지 않은 크링커 분말을 수화시킨 결과이며, C_3S 의 DTA 피크와 유사하다. 에트링자이트(〈Fig. 1〉)와 C-S-H 겔(〈Fig. 4〉, (〈Fig. 5〉)의 DTA 결과로부터 압력을 조절할

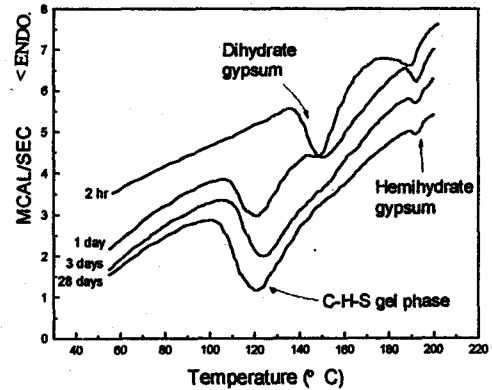
경우 120℃ 부근의 C-S-H 겔상과 140℃ 부근의 에트링자이트로 분리됨을 확인할 수 있었다. 이러한 피크분리를 통하여 에트링자이트의 정량분석 뿐만 아니라 C-S-H 겔에 대해서도 수화시간에 따른 생성경향을 알 수 있다. 지금까지는 C-S-H



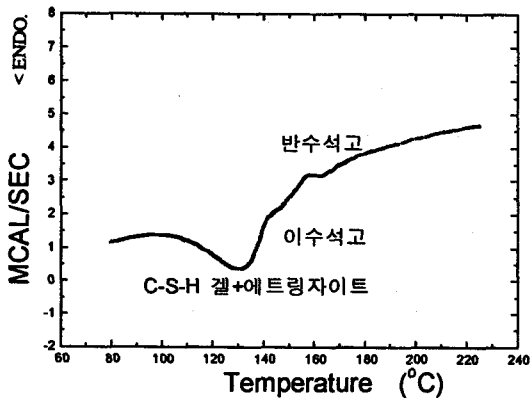
〈Fig. 3〉 DTA peak of OPC after 1hr hydration, DTA cell is closed by silicon rubber.



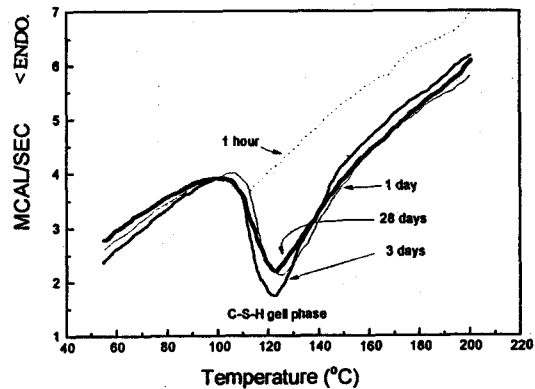
〈Fig. 1〉 DTA peak of synthesized ettringite for standard sample



〈Fig. 4〉 DTA peak of $C_3S+6\%CaSO_4 \cdot 2H_2O$ as the hydration time.



〈Fig. 2〉 DTA peak of OPC after 1hr hydration, DTA cell is opened



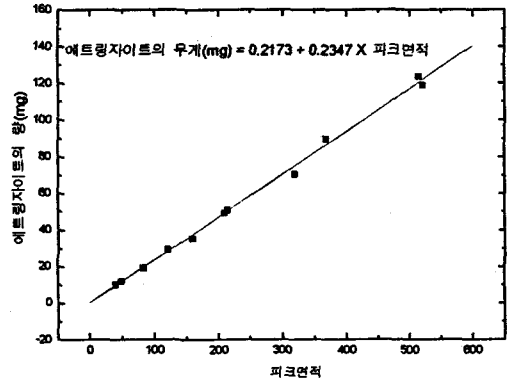
〈Fig. 5〉 DTA peak of clinker as the hydration time.

겔의 양적변화는 미수화 C₃S나 수화물 중 Ca(OH)₂의 양을 통해서 유추하였다.⁶⁾

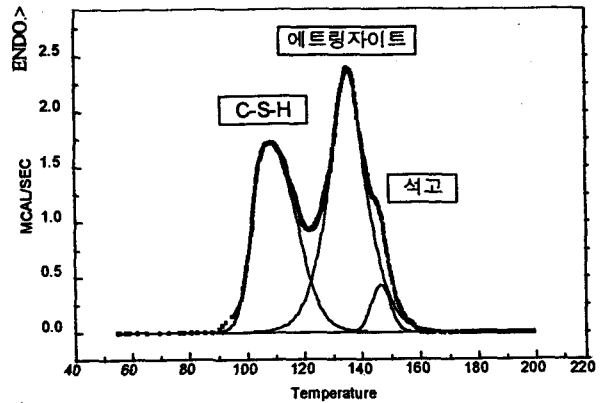
표준 에트링자이트 양에 따른 DTA peak의 면적변화는 <Fig. 6>과 같다. 이로부터 얻은 에트링자이트에 대한 표준선의 일차방정식은 식(2)와 같으며, 피크면적은 Origin 프로그램을 이용하여 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{에트링자이트 무게 (mg)} \\ = 0.2173 + 0.23474 \times \text{피크면적} \end{aligned} \quad (2)$$

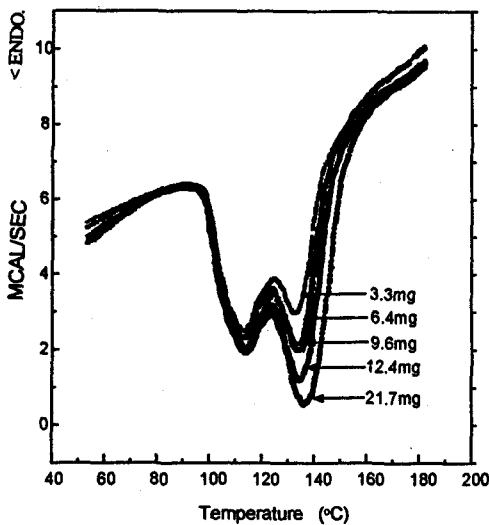
<Fig. 3>에서 보는 것과 같이 피크가 분리되기는 하였지만, 단일 피크가 아니므로 에트링자이트만의 피크면적을 구하기 위해서는 피크를 독립적으로 구분하여야 한다. 본 실험에서는 각 피크 형태에 적합한 수학적 분포방정식을 이용하여 피크를 분리시켰다. 이를 사용하여 분리한 결과는 <Fig. 7>과 같다. OPC의 경우 24시간이 지나면 C-S-H 겔상이 현저하게 증가하여 에트링자이트와 겹치는 부분이 많아진다. C-S-H겔 피크와 겹치는 부분의 에트링자이트 피크높이가 절반 이상이 되면 분리방정식에 대한 신뢰성이 문제가 될 수 있다. 이를 확인하기 위해 수화재령 3일의 시료 300mg을 사용하여 표준 에트링자이트를 각각 3.3, 6.4, 9.6, 12.4, 21.7mg을 각각 첨가하여



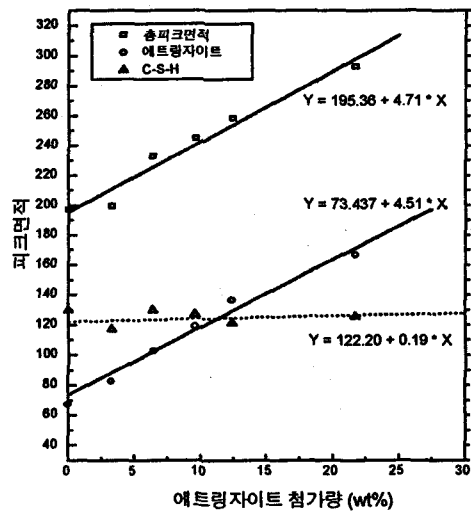
<Fig. 6> Calibration curve for quantitative determination of ettringite as DTA peak area.



<Fig. 7> Example of peak fitting to measure the peak area of each peak; after 1 hour hydration of OPC.



(a)



(b)

<Fig 8> (a) The variation of DTA peak on OPC after 3 days hydration as addition of standard ettringite. (b) The peak area variations of ettringite, C-S-H gel, total peak as addition of standard ettringite. Peak area was calculated by peak fitting method using the Origin program.

DTA 실험을 하였다. DTA 피크의 변화는 <Fig. 8> (a)와 같다. 그리고 에트링자이트 양의 변화에 따른 피크면적의 변화는 <Fig. 8> (b)와 같다. 에트링자이트 첨가에 따른 면적의 변화는 매우 직선적임을 알 수 있고, 기울기는 피크 분리 전의 총면적에 대한 기울기와 유사하였으며, 에트링자이트에 대한 기울기는 <Fig. 6>에 나타난 표준선의 기울기와 매우 근사함을 알 수 있다. 또한 C-S-H 겔의 양은 일정하게 나타나고 있다. 에트링자이트의 첨가에 따라 C-S-H 겔의 양은 일정하게 유지되고 에트링자이트의 양만 일정하게 증가하였으므로 피크 fitting에 의한 에트링자이트 정량분석법은 상당히 신뢰할 수 있다고 판단된다.

4. 적용 사례

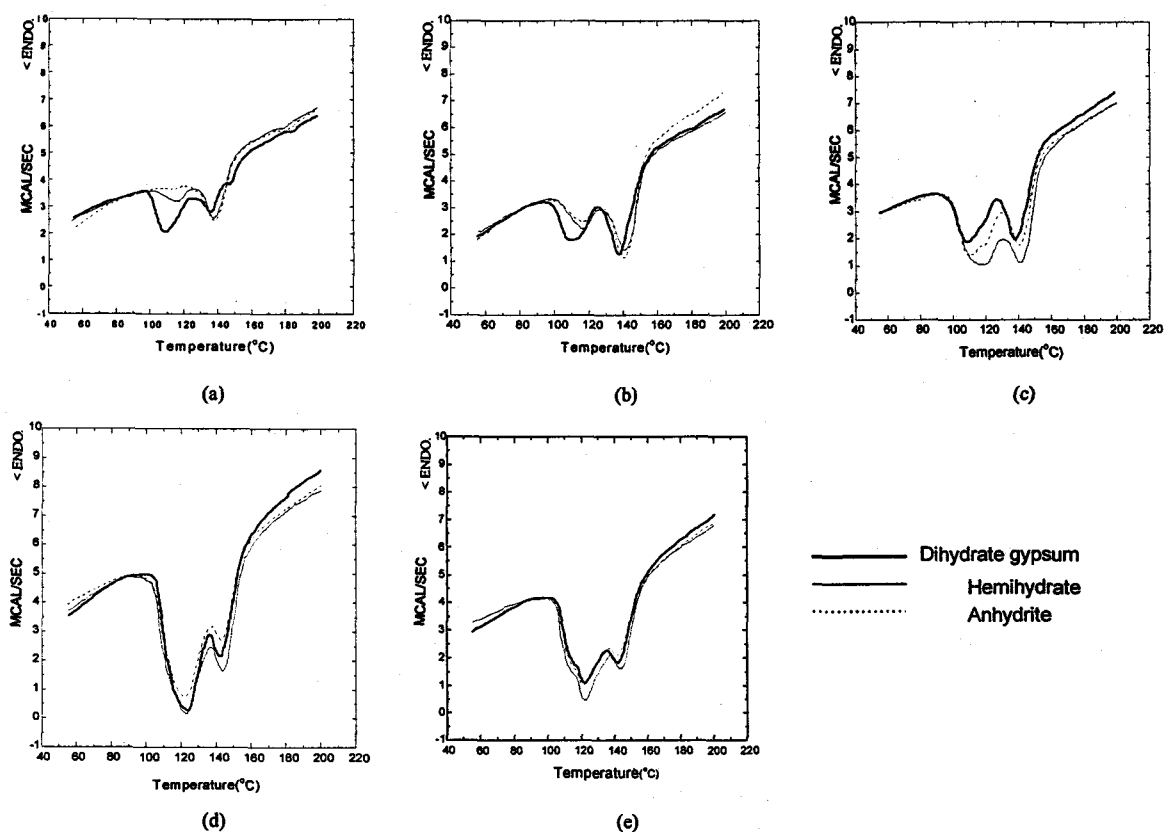
4.1 석고 종류에 따른 OPC 초기 수화의 변화

앞에서 OPC 수화물의 DTA 피크 형태를 이미

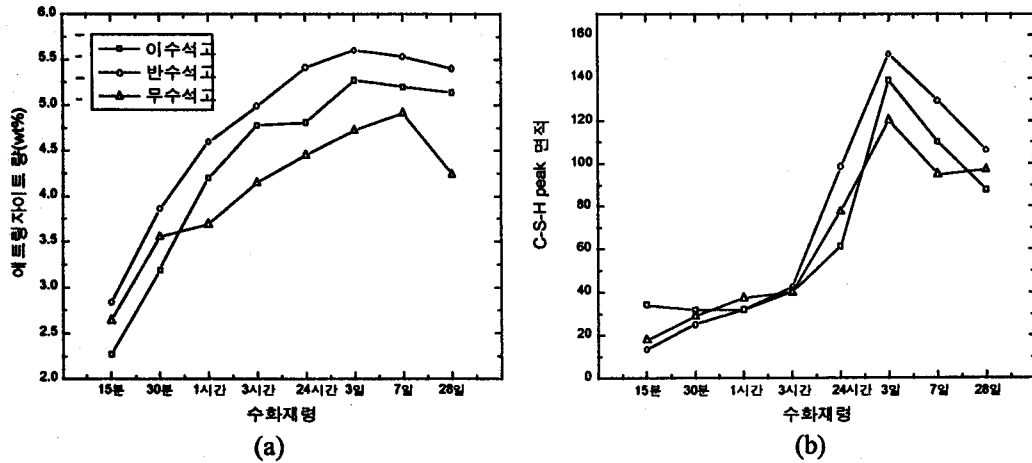
보았다. 즉 OPC 수화물의 DTA 피크는 C-S-H 겔, 에트링자이트, 미반응 석고로 이루어져 있다. 이러한 피크들은 클링커와 수화 조건이 동일할 때, 석고의 존재 상태에 따라서 생성과 소멸이 다르게 나타난다. <Fig. 9>는 석고의 종류에 따라서 수화 재령별로 비교하여 나타난 것이다. 그리고 각 수화물의 수화시간에 따른 양적인 변화를 <Fig. 10> (a), (b)에 나타내었다.

C₃A의 급결을 억제하는 에트링자이트의 변화는 <Fig. 10> (a)와 같다. 반수석고를 첨가한 경우가 수화초기에 에트링자이트를 가장 많이 생성되는 것을 알 수 있다. 그리고 이수석고를 첨가한 시료가 30분 이전에는 가장 적은 양의 에트링자이트가 생성되었다.

이러한 경향은 C-S-H 겔의 생성량과 비교하면 다른 경향을 보여주고 있다. 이수석고가 첨가된 시료에서만 수화 15분에 C-S-H 겔이 많이 생성되었고, 미반응 석고가 검출되었다. (<Fig. 10> (b)) Yan⁷⁾에 의하면 시멘트 수화 반응시 석고의 소모



<Fig. 9> The variation of DTA peaks on OPC added dihydrate, hemihydrate, anhydrite gypsum respectively as hydration time : (a) 15 mins (b) 1 hr (c) 24 hrs (d) 3 days (e) 28 days.



<Fig. 10> The result of ettringite quantitative analysis and the variation of C-S-H gel peak area on OPC added dihydrate, hemihydrate, anhydrite gypsum with hydration time.

형태를 두가지의 경쟁적 반응으로 정의하였다. 첫째는 C_3A 와 반응하여 에트링자이트를 생성하는 반응이고, 다음은 실리케이트 광물이 수화하면서 생성된 C-S-H 겔 내에 포함되는 것이다. Yan은 이렇게 형성된 상을 Phase X로 정의하였다. Taylor⁸⁾에 의하면 C-S-H 겔은 에트링자이트 생성에 직접적으로 관련되어 있지 않으나 설페이트를 흡수하는 능력을 통해서 에트링자이트 생성속도, 안정성 등에 영향을 미친다고 보고하였다. Older⁶⁾는 C_3S 100g당 SO_3 는 약 9.8g까지 흡수될 수 있다고 보고하고 있다. Yan의 실험결과 시멘트-물-이수석고계에서 에트링자이트 형성은 석고의 소모에 비해 현저하게 느리며 온도가 증가할수록 이러한 현상이 뚜렷하게 나타난다. 그리고 C-S-H 겔에 포함되어 있는 설페이트는 시간이 지남에 따라 서서히 용출되어 나와 에트링자이트를 생성시킨다.

본 실험결과 비교적 용해도가 낮은 이수석고는 수화초기에 에트링자이트의 생성량은 적으나 C-S-H 겔은 초기에 비교적 많이 생성되고 있다. 에트링자이트의 생성속도의 차이는 일반적으로 각 석고의 용해도 차이에서 오는 것으로 보고되고 있다. 용해도가 높은 반수석고나 무수석고는 에트링자이트가 수화초기에 많이 생성된다. 실리케이트상의 수화반응으로 생성되는 C-S-H 겔의 생성량의 변화는 <Fig. 10> (b)에 있다. 수화초기 이수석고가 반수석고나 무수석고에 비해 15분 내에 많은 양의 C-S-H 겔이 생성된 것을 알 수 있

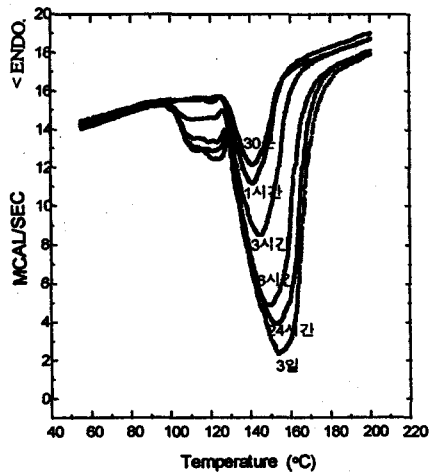
다. 그리고 모든 시료에서 3시간 이후에 실리케이트의 수화반응이 활발히 진행됨을 알 수 있다.

4.2 CSA계 특수시멘트

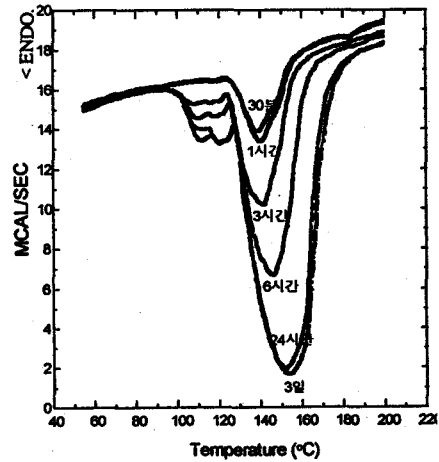
CSA계 특수시멘트는 CSA clinker+OPC+천연 무수석고계로 이루어져 있으며 CSA는 석고와 반응하여 에트링자이트를 생성시킨다. 에트링자이트의 생성량과 생성속도는 배합비와 그 밖의 혼화제의 첨가에 따라 달라지며, 제어하는 방식에 따라 팽창성, 수축성, 급결성 등의 원하는 특성의 시멘트를 제조할 수 있다. 본 실험에서는 OPC : CSA : 무수석고 = 5 : 4 : 1 (시료 1), 5 : 2 : 3 (시료 2) 인 2개의 시료를 대상으로 에트링자이트의 정량분석을 행하였다. <Fig. 11>에 시료 1과 시료 2의 수화 재령에 따른 DTA 피크의 변화를 나타내었다. 시료 1과 같이 CSA의 양이 많고 천연 무수석고의 양이 작은 경우에는 에트링자이트 생성속도가 빠르고 생성량이 많다. 그러나 CSA 양을 줄이고 천연 무수석고의 양을 증가시킨 시료 2는 시료 1에 비해 에트링자이트 생성이 초기에 지연되고 있음을 알 수 있다.

5. 결 론

(1) 실리콘을 사용하여 밀봉한 DTA 분석 결과 C-S-H 겔과 에트링자이트 피크가 효과적으로 분리되었다.



시료 1



시료 2

<Fig. 11> The variation of DTA peak on CSA+OPC+natural anhydrite gypsum system as hydration time.

- (2) 에트링자이트 표준선은 에트링자이트 무게 (mg) = 0.2173 + 0.23474 × 피크 면적이다.
- (3) 수화가 다소 많이 진행된 경우 C-S-H 겔과 에트링자이트 피크점침이 심하여 정량분석이 곤란하므로 Origin 프로그램을 이용하여 피크 fitting을 하여 피크를 분리하였다.
- (4) 피크 fitting에 의한 분석방법은 표준물 첨가법에 의하여 신뢰성이 있는 것으로 판단된다.
- (5) 에트링자이트 생성량이 많은 CSA계 시멘트의 경우 매우 용이하게 에트링자이트의 정량 변화를 분석할 수 있었다.

<참 고 문 헌>

1. H. F. W. Taylor, Cement Chemistry, pp. 231, Academic Press (1990).

2. C. D. Lawrence, Cement and Concrete Research, 25, 903~914 (1995).
3. U. Ludwig and I. Rudiger, ZKG, No. 3, 150~153 (1993).
4. I. Older and S. Abdul-Maula, Cement and Concrete Research, 14, 133~141 (1984).
5. I. Older, 7th Int. Conf. Cement Chemistry, IV, 493~495 (1980).
6. V. S. Ramachandram, Application of Differential Thermal Analysis in Cement Chemistry, pp. 132, Chemical Publishing Company (1969).
7. Yan FU, Ping Gu etc., Cement and Concrete Research, 25, 63~70 (1995).
8. H. F. W. Taylor, "Surface Reaction in Concrete", (1993).