

Boric Acid가 OPC의 초기 수화에 미치는 영향

The Effect of Boric Acid on the Early Hydration Properties of OPC

정현구 · 송영진* · 송명신 · 이경희

〈명지대학교 무기재료공학과〉

1. 서 론

일반 포틀랜드 시멘트(이하 OPC)의 응결을 지연시키는 Mechanism은 일반적으로 불활성 피막의 시멘트 입자표면에 생성 및 흡착으로 인한 물질이동 저해라는 설과 액상 용출이온의 착화합물 형성에 의한 칼슘이온의 안정화 등의 두가지 설로 대별되고 있다. 그리고 일반적으로 잘 알려진 응결지연제는 유기물질로는 옥시칼본산과 그 염, 아미노 칼본산과 그 염, 리그노설페이트, 당류 등을 들 수 있으며 무기질 혼화제로서는 규산화물, 인산염, 납산화물, 아연화합물, 동화합물, 붕산 등이 대표적이다. 유기질 혼화제에서의 시멘트 표면흡착에 의한 불활성 피막형성에 의한 수화지연과는 달리 무기질 혼화제의 수화지연은 좀더 복잡한 Mechanism을 갖는다고 알려져 있다. 이들 중에 특히 붕산의 경우는 초속경 시멘트나 팽창시멘트에 대한 수화지연 영향에 대해서 여러가지 연구 결과가 있고 석고의 반응지연이나 수화생성물의 형태 변화에 의한 지연설과 pH 변화에 의한 불활성 피막에 의한 응결지연설 등이 보고되고 있다.

内川는 초속경 시멘트에 대한 붕산의 지연특성에 대해서 연구하였는데 Plain의 경우 수화초기 Ettringite가 생성되는 것에 반해 붕산을 첨가하

면 Ca^{2+} , SO_4^{2-} 이온 농도가 극히 낮아져 Mono-sulfate가 생성이 되고 첨가량이 늘어날수록 Monosulfate의 유지시간은 길어지고 이에 따라 응결지연이 일어난다고 주장하였고, 또한 Lieber도 시멘트 수화시 붕산을 첨가하면 Ettringite의 생성이 저해를 받는다고 주장하였다. 한편 유광석은 C_3A 및 C_4A_3S 클링커에 붕산을 첨가시 pH가 낮아지고 그에 따라 입자표면에 불활성 피막형성으로 이온교환이 방해를 받아 수화가 지연되고 그후 주변의 수산화칼슘의 농도증가로 pH가 높아지면 이 피막이 녹게 되고 다시 수화가 재개된다고 보고하였다.

본 연구의 목적은 이렇게 지연효과가 우수하다고 알려진 무기질계 지연제인 붕산을 OPC에 적용 실험하여 수화지연 메커니즘을 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 사용재료

① OPC 및 Clinker

본 실험에서는 H사의 OPC 및 Clinker를 사용하였고 화학성분은 <Table 1>과 같다.

<Table 1> OPC 및 Clinker의 화학성분

Items Type	Chemical Composition (wt%)											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig-loss	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Blaine (cm ³ /g)
OPC	22.14	5.71	3.36	61.90	2.16	2.34	1.36	33.82	38.17	9.46	10.20	3,450
Clinker	22.35	5.34	3.48	64.70	2.35	0.46	0.33	51.37	25.59	8.27	10.58	3,500

② 봉산

시약급의 봉산(H_3BO_3)을 사용하였다.

2.2 실험배합

기본물성은 Cement Paste 상태로 W/C=40%로 하여 측정하였는데 봉산의 첨가량에 따른 수화특성을 파악하기 위하여 첨가량을 OPC의 0, 0.3, 0.6, 0.7wt%로 첨가하였다. 혼합은 물에 봉산을 용해시킨 후 OPC에 혼합하여 각각의 물성을 측정하였고 XRD와 SEM도 역시 Cement Paste 상태로 하였으며 입자표면의 수화상태를 확인하기 위하여 W/C=200%으로 하여 교반하면서 시료를 채취하고 수화정지 후 측정하여 수화생성물을 확인하였다. 또한 석고용해 지연설에 대하여 확인하고자 OPC대신 Clinker를 사용하여 비교실험을 같은 방법으로 행하였다. 그리고 압축강도 측정실험은 KS시험 방법에 준하여 Mor-

tar로 측정하였다. <Fig. 1>에 실험흐름도를 나타내었다.

2.3 측정방법

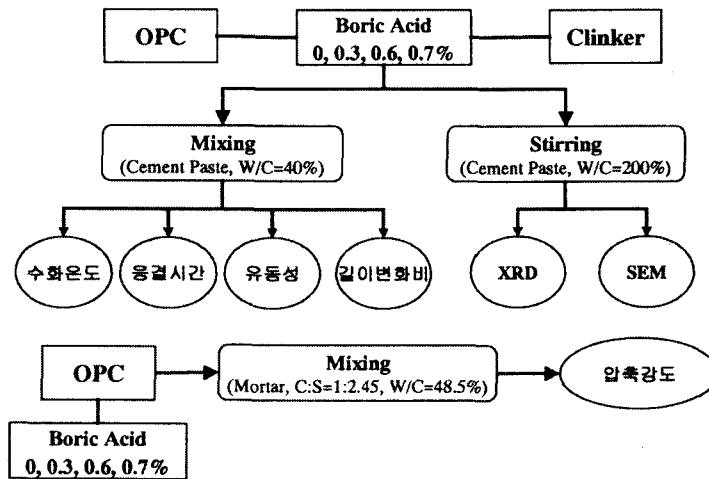
물성 측정방법은 <Table 2>에 나타내었다.

3. 결 과

3.1 OPC의 물성측정

① 수화온도

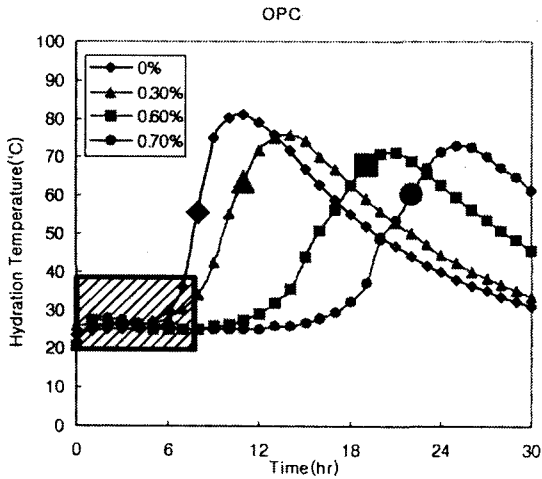
<Fig. 2>의 수화온도 그래프에서 볼 수 있듯이 봉산의 첨가량이 증가함에 따라 수화반응이 지연됨을 알 수 있고 <Fig. 3>의 수화초기의 그래프를 보면 첨가량 증가함에 따라 수화가 약간 지연되고 발열량이 증가함을 볼 수 있으며, 큰 발열 후에는 긴 휴지기에 들어가는 것을 볼 수 있다.



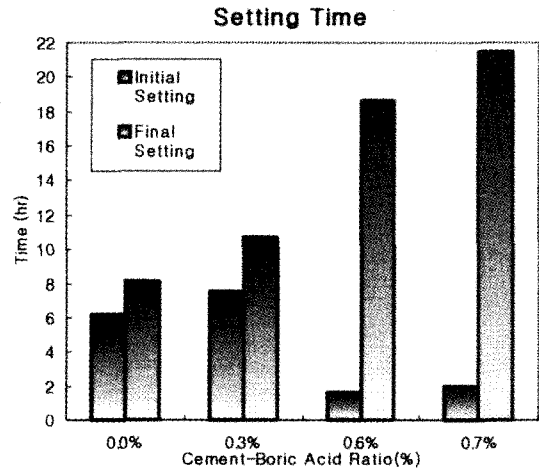
<Fig. 1> 실험 흐름도

<Table 2> 각 실험 측정방법

측정 방법	측정 기기	시료상태	W/C	측정 시간	비고
(1) 수화온도	- 단열식 수화발열 온도측정기	Cement Paste	40 %	- 연속	(KS L 5108)
(2) 응결시간	- 비카트침 응결시간 시험기기			- 초결, 종결	
(3) 유동성	- Flow Table			- 5회 타격	(KS L 5111)
(4) 길이변화비	- Laser 길이변화 측정기기			- 연속	
(5) XRD		Cement Paste	200 % (Stirring)	- 30min, 3, 8, 18hr	
(6) SEM				- 30min, 3, 8, 18hr	
(7) 압축강도	- 모르타 압축강도 시험기기	Mortar	48.5 %	- 1, 3, 7, 14일	(KS L 5105)



〈Fig. 2〉 붕산 첨가량에 따른 OPC의 수화온도 곡선



〈Fig. 4〉 붕산 첨가량에 따른 OPC의 응결시간 측정 결과

② 응결시간

〈Fig. 4〉와 같이 초결의 경우 붕산의 첨가량이 증가할수록 빠르고 종결의 경우 그와 반대로 크게 지연되는 것을 알 수 있다. 초결의 경우 붕산을 첨가하게 되면 급결현상이 나타나는데, 0.3%의 경우 급결현상은 빠르게 나타나나 그 정도가 약해 초결에는 도달하지 못하지만 0.6% 이상의 경우에는 앞의 〈Fig. 3〉의 초기 수화온도에서 볼 수 있듯이 수화온도가 급격히 높아진 만큼 급결의 정도가 초결을 대신할 정도로 강하게 나타남을 알 수 있다.

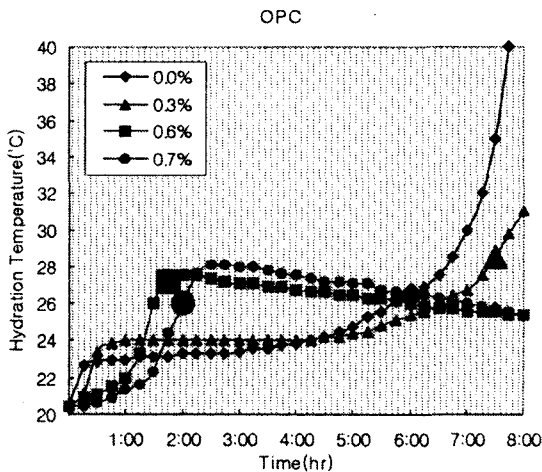
③ 유동성

〈Fig. 5〉의 유동성의 경우에도 급결현상에 의한

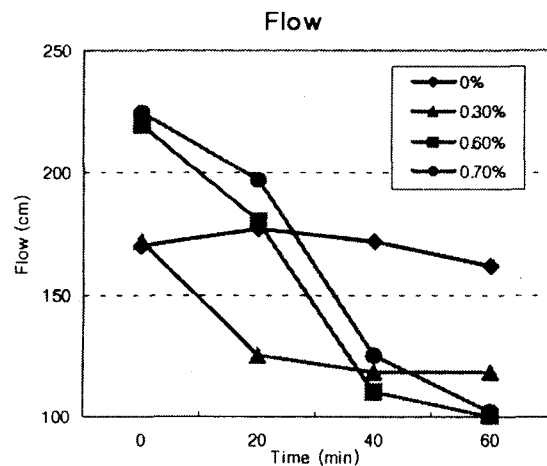
영향을 받는데, 0.3% 첨가시 20분만에 급결현상이 나타났으나 그 정도는 약하고 0.6% 이상 첨가시에는 급결시간은 다소 늦으나 그 정도는 매우 강하게 나타났다. 그리고 첨가량이 늘어날수록 최초의 유동성은 오히려 크게 증가하는 것을 알 수 있는데 이는 역시 〈Fig. 3〉의 초기 수화온도에서 볼 수 있듯이 최초의 수화지연에 의한 것으로 생각된다.

④ 길이변화 비

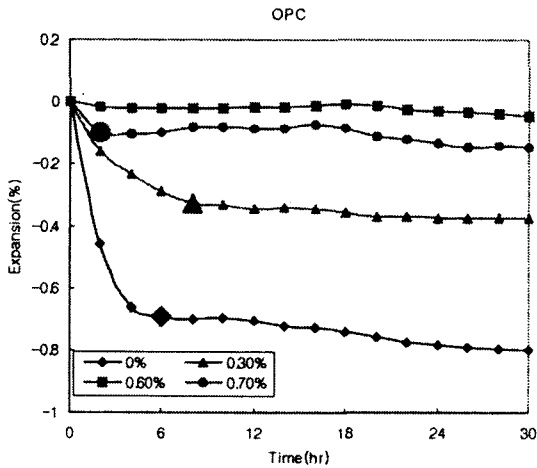
〈Fig. 6〉과 같이 붕산의 첨가량 증가에 따른 급결현상에 의해 Cement Paste의 침하감소 및 응결시간 촉진으로 인해 첨가량 0.6%까지 수축량이 큰폭으로 저하하는 것을 볼 수 있고 다시 0.7%



〈Fig. 3〉 붕산 첨가량에 따른 OPC의 초기 수화온도 곡선



〈Fig. 5〉 붕산 첨가량에 따른 OPC의 유동성 측정 결과



〈Fig. 6〉 붕산 첨가량에 따른 OPC의 길이변화비 측정 결과

에서는 수화 최초기의 급결반응 전 지연으로 인해 침하가 일어나는 것으로 나타났다.

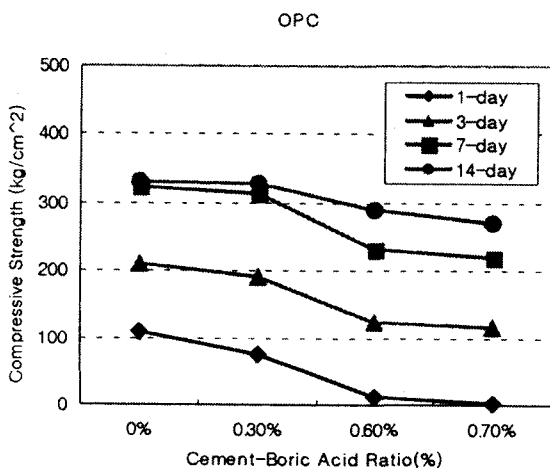
⑤ 압축강도

〈Fig. 7〉에서 볼 수 있듯이 압축강도는 초기에는 영향을 받으나 장기적으로는 회복되는 경향을 나타낸다.

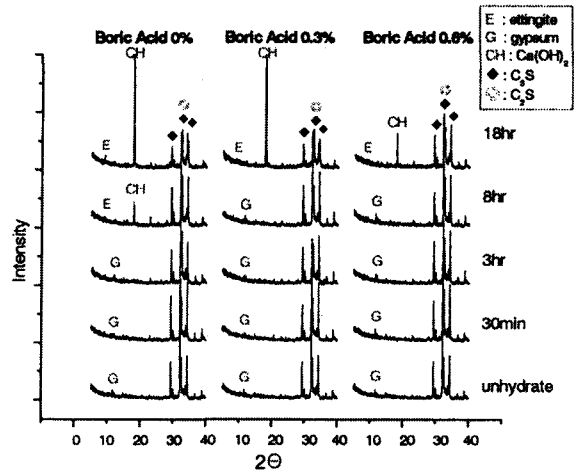
3.2 OPC의 XRD, SEM 분석

① XRD 분석

〈Fig. 8〉과 같이 붕산의 무첨가시에는 수화 8시간에서 석고가 소모되며 Ettringite가 활발하게 생성됨을 볼 수 있는데 반해 붕산을 첨가하면 석고 소모가 늦어지며 Ettringite가 수화 18시간에



〈Fig. 7〉 붕산 첨가량에 따른 OPC의 압축강도 측정 결과



〈Fig. 8〉 붕산 첨가량에 따른 OPC의 XRD 분석 결과

서 약하게 나타나는 것을 볼 수 있다. 그리고 붕산 첨가량이 늘어날수록 Ca(OH)₂ peak가 약하게 나타나고 있으며 C₃S 및 C₂S의 peak가 강하게 남아있는 것을 보면 수화가 지연됨을 확인할 수 있다.

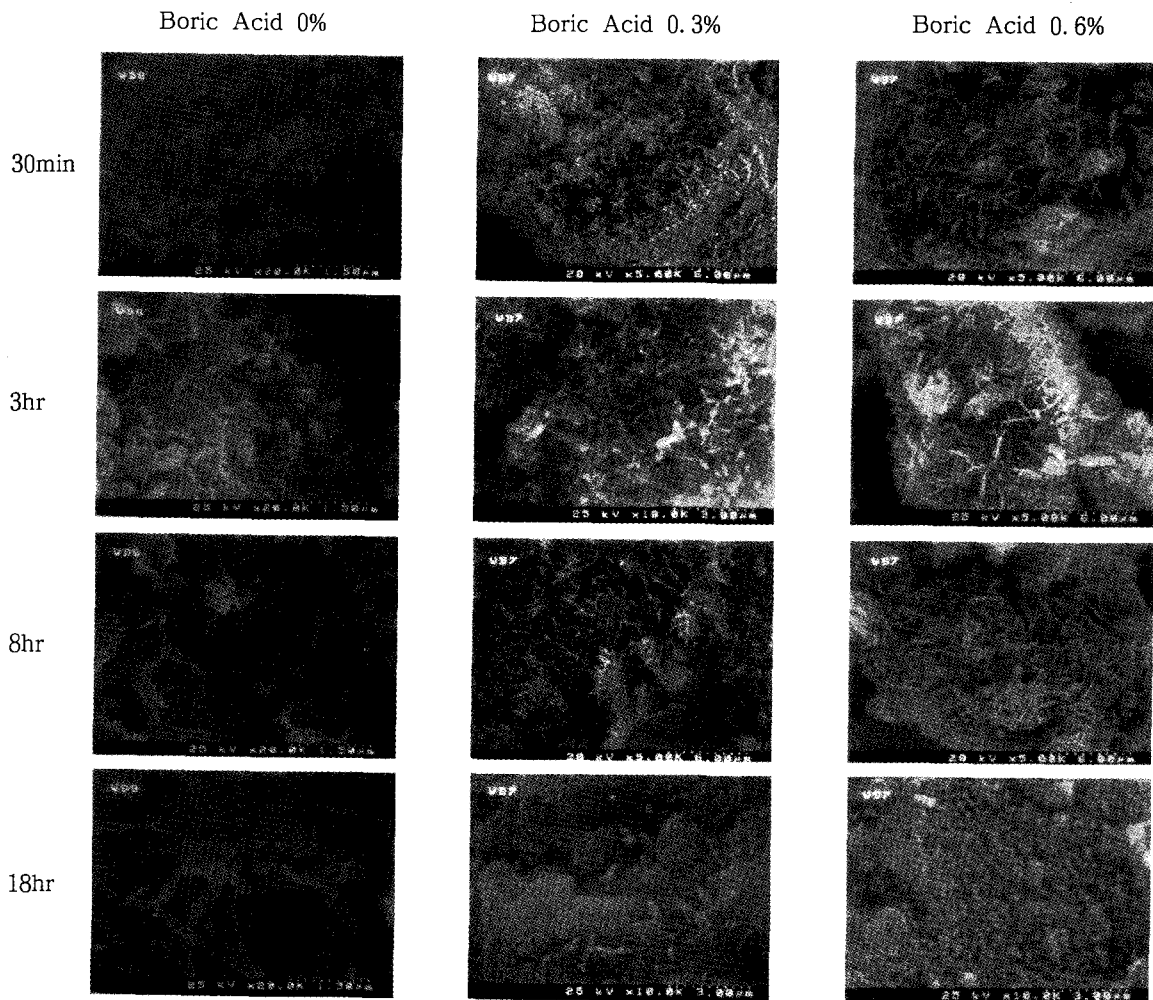
② SEM 분석

〈Fig. 9〉에 볼 수 있듯이 무첨가시에는 초기부터 Ettringite가 활발하게 생성됨을 볼 수 있고 붕산을 0.3% 첨가시에는 초기에 CAH 수화물이 생성되고 3시간부터 Ettringite로 전환되는 모습을 볼 수 있었다. 그리고 0.6% 첨가시에는 8시간까지 CAH 수화물이 유지되는 모습을 볼 수 있고 18시간에서야 Ettringite가 생성되는 모습을 볼 수 있다.

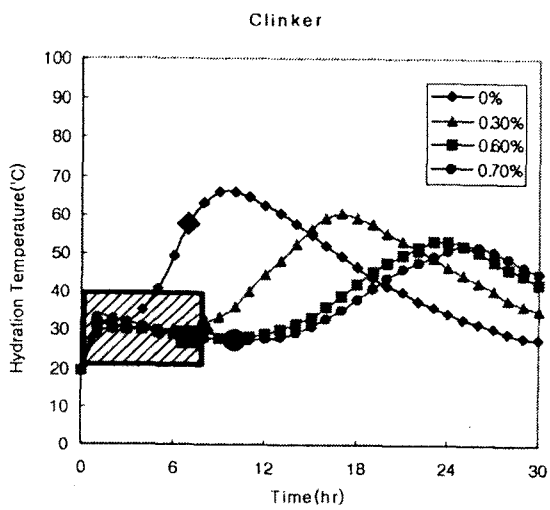
지금까지의 OPC에 붕산 첨가시 나타난 수화특성을 정리해 보면 붕산 첨가량이 증가할수록 수화반응은 지연된다. 그리고 초기 수화반응에서 붕산 첨가량이 증가할수록 높은 수화열을 발생하고 급결현상이 나타나며 침하저하로 인한 수축저감을 나타내고 있다. 이는 초기 수화생성물로서 Ettringite 대신에 생성된 CAH 수화물의 급격한 생성으로 인한 발열에 의한 것이라 생각된다. CAH 수화물의 생성은 XRD와 SEM 분석에서 직접 확인할 수 있었다.

3.3 Clinker의 물성측정

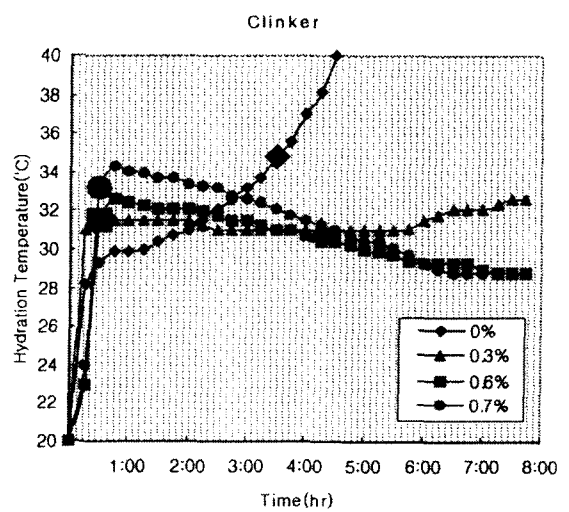
앞의 OPC에 붕산을 첨가할 경우 석고용해를 지연시켜 CAH 수화물의 급격한 생성으로 Et-



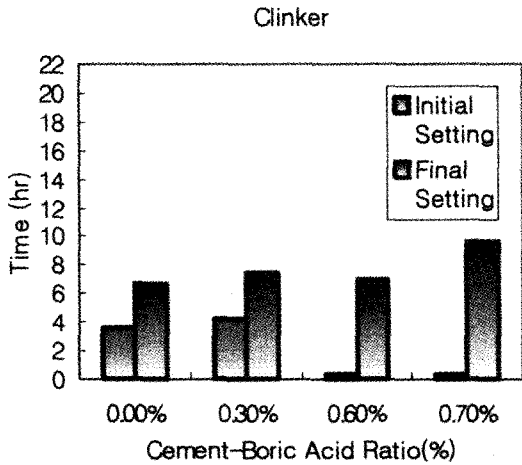
<Fig. 9> 붕산 첨가량에 따른 OPC의 SEM 분석결과



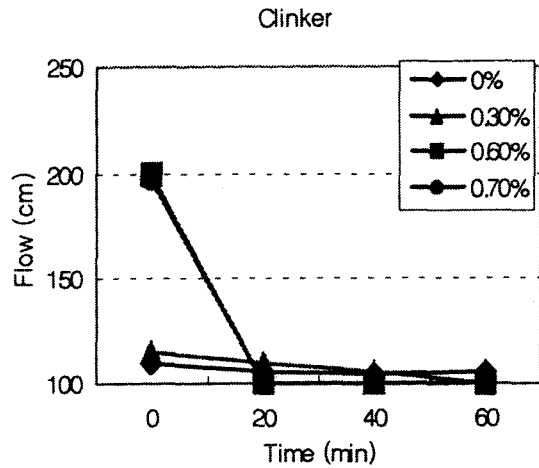
<Fig. 10> 붕산 첨가량에 따른 Clinker의 수화온도 곡선



<Fig. 11> 붕산 첨가량에 따른 Clinker의 초기 수화 온도 곡선



〈Fig. 12〉 봉산 첨가량에 따른 Clinker의 응결시간 측정 결과



〈Fig. 13〉 봉산 첨가량에 따른 Clinker의 유동성 측정 결과

tingite 생성이 늦어져서 그에 따라 지연현상이 나타나는데 이러한 석고용해 지연에 의한 CAH 수화물 생성을 확인하기 위하여 Clinker로서 석고 무첨가시 나타나는 물성을 비교 연구하고자 하였다.

① 수화온도

〈Fig. 10〉에서 볼 수 있듯이 역시 Clinker에서도 OPC와 마찬가지로 봉산의 첨가량이 증가함에 따라 수화가 지연됨을 볼 수 있다. 이는 CAH 수화생성물의 코팅효과에 의한 이온교환 방해로 인한 것으로 생각된다.

그리고 〈Fig. 11〉과 같이 초기 수화온도는 OPC보다 전체적으로 수화발열량이 높고 봉산 첨가량이 증가할수록 약간 시간이 지연되며 발열량은 높아지는 것을 알 수 있다. 이는 OPC에서는 일부 석고의 영향을 받지만 Clinker의 경우 전혀 영향없이 CAH수화물을 생성하므로 훨씬 급격하게 반응하는 것으로 생각된다.

② 응결시간 및 유동성

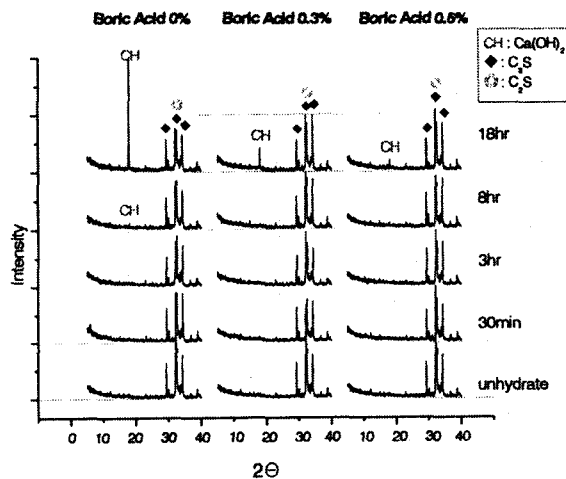
〈Fig. 12〉와 같이 Clinker는 석고가 없으므로 지속적인 CAH 수화물 생성으로 인한 급결현상이 나타나 응결시간은 OPC보다 단축되나 전체적인 경향은 크게 다르지 않다. 유동성 결과 또한 〈Fig. 13〉에 나타났듯이 급결에 의해 유동성이 매우 떨어지며 0.6% 이상 첨가시에는 최초의 수화지연으로 인해 초기 유동성은 오히려 좋아진다.

① XRD 분석

〈Fig. 14〉에서 보듯이 역시 석고 및 Ettringite의 peak는 나타나질 않았고 OPC와 마찬가지로 봉산의 첨가량이 증가할수록 Ca(OH)₂가 약하게 나타남을 볼 수 있고 C₃S 및 C₂S의 peak가 강하게 남아있는 것을 보면 수화가 지연됨을 확인할 수 있다.

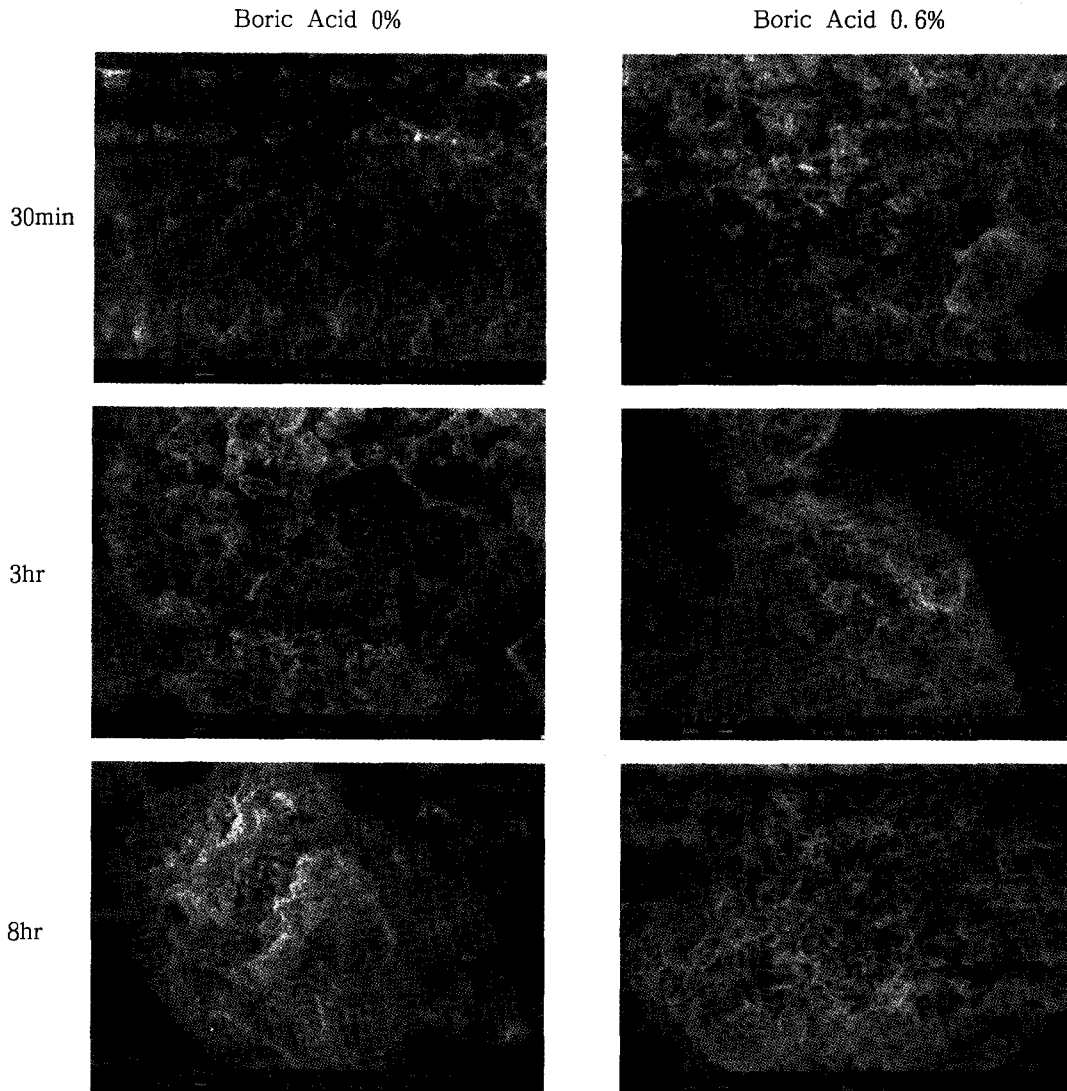
② SEM 분석

〈Fig. 15〉에 볼 수 있듯이 봉산 무첨가시 초기부터 활발하게 CAH 수화물이 생성되고 유지되는 모습을 볼 수 있고 0.6% 첨가시에는 CAH 수화물이 더욱 활발하게 생성되는 모습을 확인할 수 있었다.



〈Fig. 14〉 봉산 첨가량에 따른 Clinker의 XRD 분석 결과

3. 4 Clinker의 XRD, SEM

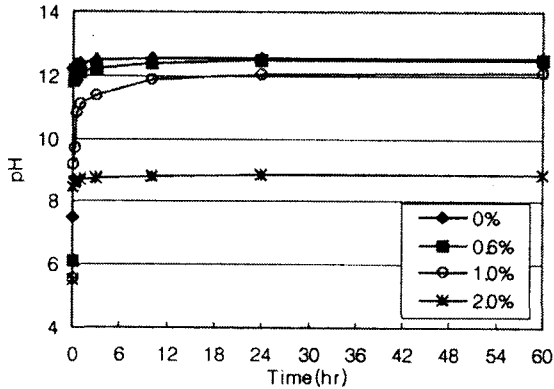


〈Fig. 15〉 붕산 첨가량에 따른 Clinker의 SEM 분석결과

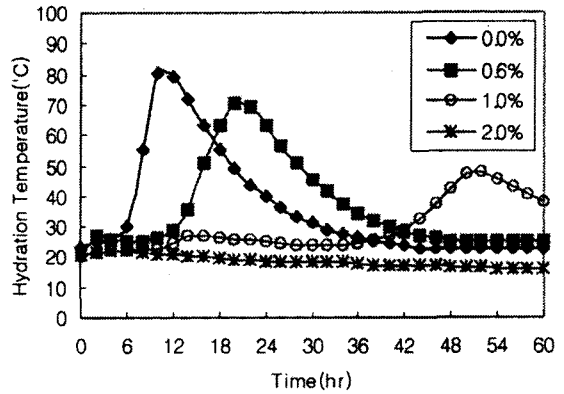
3.5 pH 변화에 의한 불활성 피막형성

기존의 연구에서 속경성 광물에 대한 붕산 첨가시 pH변화에 의한 불활성 피막설이 주장되어 왔는데 본 실험에서도 붕산 첨가시 pH변화에 따른 OPC의 수화특성에 관해 검토하여 보았다. 〈Fig. 16〉에서 볼 수 있듯이 붕산 첨가량이 증가함에 따라 pH가 낮아지는 것을 볼 수 있고 특히 1.0% 이상 첨가시에 pH가 더욱 크게 낮아지는 것을 알 수 있다. 이것을 〈Fig. 17〉의 수화온도 곡선과 비교하면 pH가 낮아짐에 따라 OPC의 수화가 지연됨을 알 수 있고 또한 2.0% 이상에서는 수화반응이 일어나지 않는 것을 알 수 있다.

이를 〈Fig. 18〉과 같이 SEM 분석으로 확인하였는데 붕산을 1.0% 이하의 소량 첨가시에는 수화 초기에 pH가 낮을 때 수화가 일시 지연된 후 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성으로 pH가 다시 높아지면 수화가 재개되는 것을 알 수 있다. SEM 결과에서도 입자주위에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 그리고 과량 첨가시에는 pH가 지속적으로 낮은 값을 가져 수화가 계속 정지되어 있는 것을 알 수 있다. 즉 불활성 피막은 pH의 변화에 의한 것이고 붕산이 과량 첨가시에는 수화 전과정에 영향을 미치나 소량 첨가시에는 수화 초기에 영향을 크게 주는 것으로 생각된다.



〈Fig. 16〉 Boric Acid 첨가량에 따른 OPC의 pH 분석결과



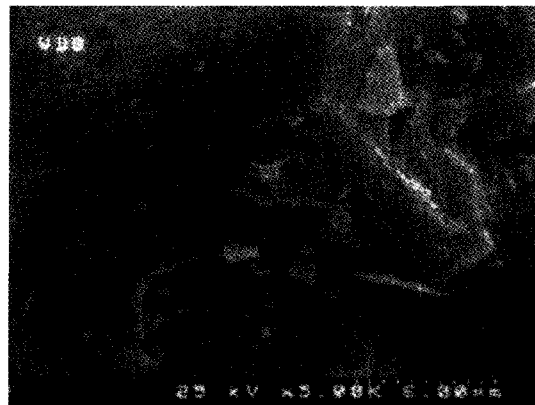
〈Fig. 17〉 Boric Acid 과량 첨가에 따른 OPC의 수화온도 곡선

Boric Acid 0.6% (10min)



〈붕산의 소량 첨가시의 수화 초기 반응지연〉

Boric Acid 2.0% (48hr)



〈붕산의 다량 첨가에 의한 수화반응 정지〉

〈Fig. 18〉 Boric Acid 첨가시 수화 초기 및 과량 첨가에 따른 OPC의 SEM 분석결과

4. 결 론

이상과 같은 실험에 의해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

① 붕산 첨가시 먼저 수화 초기의 지연 및 과량 첨가시 불경화 현상은 pH변화에 의한 불활성 피막설로 설명될 수 있다. 그리고 용액이 $Ca(OH)_2$ 에 의해서 다시 pH가 높아져 알칼리화 되면 다시 수화가 재개되는데 이때 붕산에 의해 석고의 용해도가 낮아지고 이로 인해 Ettringite가 생성되기 전에 CAH 수화물이 생성된다. 이 CAH 수화물의 생성량에 의해 수화지연의 성능이 좌우된다. 이로써 석고용해도 저하에 의한 Ettringite의 생성지연설을 확인할 수 있었다. 그러나 석고의 용해도 저하에 의한 영향을 확인해 보기 위해 Cl-

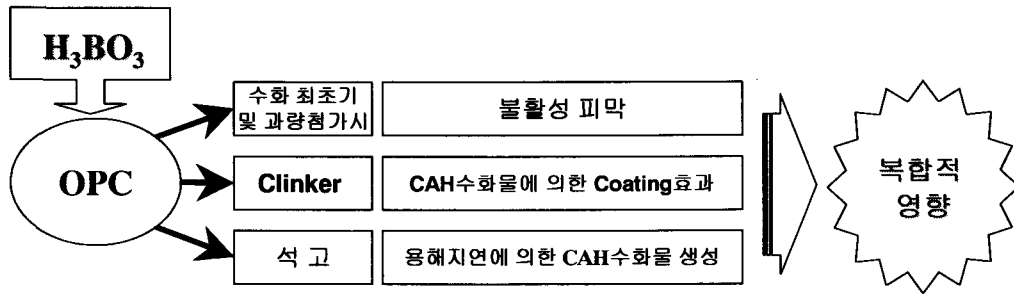
inker로 비교 실험한 결과 Ettringite의 생성과는 상관없이 CAH 수화물 생성에 의해서만 지연이 될 수 있음을 확인할 수 있었다. 즉 CAH 수화물이 Ettringite에 의한 코팅과 같은 효과를 내는 것이라 생각된다.

지금까지의 설명을 정리해 보면 붕산 첨가에 의한 OPC의 수화지연 메커니즘은 〈Fig. 19〉와 같다.

즉, 붕산에 의한 OPC의 수화지연은 한가지의 설로만 설명하기는 어렵고 이러한 설들이 모두 복합적인 영향을 나타내는 것이라 생각된다.

② OPC는 붕산의 첨가량이 증가함에 따라 수화지연 시간이 더 길어진다.

③ 붕산은 OPC의 압축강도 특성에서 초기에는 영향을 미치나 지속적으로 기본강도 회복된다.



<Fig. 19> 붕산 첨가에 의한 OPC의 수화지연 메커니즘

<참 고 문 헌>

1. 後藤誠史, “セメントの水和反応に伴う組織の形成と硬化体中におけるイオンの挙動”, 東京工業大學, pp. 24~46.
2. 内川浩, “超速硬セメントの水和におよぼすホウ酸の影響”, 小野田研究所 報告 vol. 29, No. 2, 98号 (977), pp. 43~51.
3. 森茂二郎 外 3名, “新しいセメントとコンク

- リート”, 建設綜合資料社 (1975), pp. 45~115.
4. H. F. W. Taylor, “The Chemistry of Cement”, Academic Press, Volume 1 (1972).
5. 柳光錫, “Influence of H₃BO₃ on the hydration of CSA blended rapid harding cement”, 明知大學校 (1998).
6. 友澤史紀, 田麥典房 外, “コンクリート混和劑の開発と最新技術”, ジーエムジー (1995), pp. 94~106.