

# pH가 제어된 수용액에서의 칼슘알루미늄네이트의 수화반응

유광석\* · 이경희

<명지대 무기재료공학과>

## 1. 서 론

일반 시멘트 콘크리트의 경우, 대기 중에서 경화에 따른 건조 수축이 크게 일어나며, 이러한 건조 수축은 건물의 균열과 같은 피해를 일으킨다. 이와 함께 단시간 공사를 요구하는 보수 공사와 같이 시멘트의 급결성을 요구하는 경우, 수 시간에 걸쳐 수화응결 및 경화가 일어나는 일반 시멘트는 그 사용에 제한이 따른다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 칼슘알루미늄네이트를 다량 함유한 혼합 시멘트가 개발되었으며, 그 사용은 매년 증가되고 있다. 이들 칼슘알루미늄네이트는 실제 단독으로 사용되기도 하지만 일반 보통 시멘트와 일정한 비로 혼합하여 사용되어지며 이와 같은 혼합 시멘트의 경화체는 팽창성과 속경성을 보인다<sup>1)</sup>. 다시 말해 칼슘알루미늄네이트를 함유한 혼합 시멘트는 수화반응 시 내부응력으로 인한 경화체의 팽창 및 강도를 증진시켜 주는 요인이 되기도 하며 그 함량에 따라 초속경성도 부여하기도 한다. 칼슘알루미늄네이트의 조성은  $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$ ,  $CA$ ,  $CA_2$ , 등 다양하며,  $CaO/Al_2O_3$ 의 조성에 따라 수화 반응성은 크게 변화한다. 칼슘알루미늄네이트 계로서 이외에도  $C_4A_3\bar{S}$ ,  $C_4AF$ ,  $C_{11}A \cdot CaF_2$  등도 많이 사용되고 있다<sup>2)</sup>. 혼합 시멘트 중에서 특히 초속경성을 가지며, 그 후에도 안정한 강도 증진을 보이는 시멘트를 초속경 시멘트라고 한다. 그러나 이러한 혼합시멘트의 수화 특성, 즉 속경성 및 팽창성은 칼슘알루미늄네이트의 수화 거동에 의해 크게 좌우되며, 따라서 혼합시멘트를 사용하는데 있어 칼슘알루미늄네이트의 수화 속도를 조절하는 것은 매우 중

요하다. 실제 칼슘알루미늄네이트를 다량 함유하고 있는 혼합 시멘트를 사용하는데 있어, 작업시간 확보, 작업성 확보, 강도 발현시기 조절 등은 해결하기 어려운 문제로 남아있다. 이러한 단점들을 개선하기 위하여 각종 첨가제에 관한 연구가 진행 중에 있으며, 이러한 연구의 결실로 사용상의 단점들이 많이 개선되어지고 있다. 과거의 연구에서 첨가물 중에서  $H_3BO_3$ 가 칼슘알루미늄네이트의 수화반응에 많은 영향을 미치는 것이 보고되었으며, 특히 칼슘알루미늄네이트의 수화과정에서 응결 지연 현상을 보인다고 보고되었다<sup>3)</sup>.

본 연구에서는  $H_3BO_3$ 에 의한 칼슘 알루미늄네이트의 수화반응의 지연기구를 논하고, 칼슘알루미늄네이트의 수화반응 및 속도에 영향을 주는 인자를 고찰한다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 사용시료

본 연구에서는 칼슘알루미늄네이트계 중에서 Tricalcium aluminat( $C_3A$ )와 Tetracalcium aluminosulfate( $C_4A_3\bar{S}$ )을 실험실에서 합성하여 사용하였다. 이들 시료를 합성하기 위해 시약급인  $CaCO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 를 화학량론적으로 혼합하여,  $C_3A$ 의 경우  $1350^\circ C$  13시간,  $C_4A_3\bar{S}$ 의 경우  $1320^\circ C$  2시간씩 각각 가열하여 합성하였다. 합성된 칼슘알루미늄네이트는 XRD를 이용하여  $C_3A$ 와  $C_4A_3\bar{S}$ 가 순수하게 합성되었는지 확인하였다. 본 실험에 사용되어진 XRD는 graphite-monochromated  $CuK\alpha$ 가 내장되어 있는 Rigaku Co., Ltd의 Geiger flex

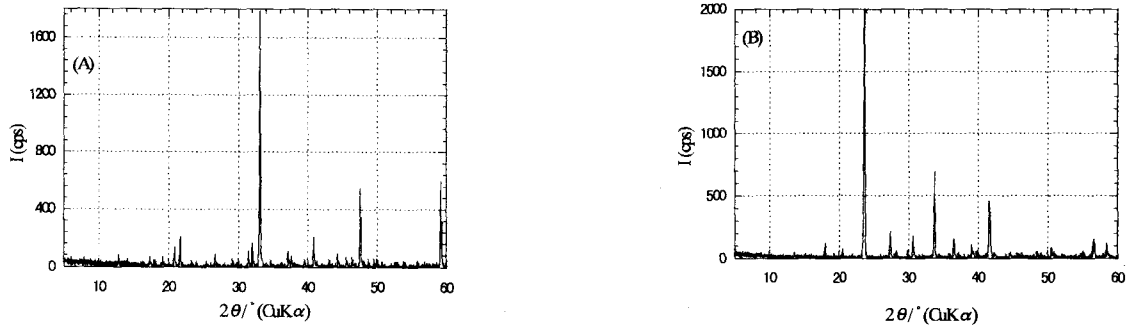


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for synthesized (A)C<sub>3</sub>A and (B)C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S

모델을 사용하였다. 또한 첨가제인 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>의 경우도 시약급을 사용하였다. Fig. 1은 합성된 C<sub>3</sub>A와 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S의 회절 peak를 나타내고 있다. 측정 결과로부터 순수한 C<sub>3</sub>A와 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S가 합성된 것을 알 수 있다.

## 2-2. 실험 방법

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 수용액에서 C<sub>3</sub>A와 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S의 수화 거동을 관찰하기 위해 Tokyo Piko Co., Ltd에서 제조된 모델 TCC-2의 Conduction Calorimeter를 사용하여 수화반응 속도를 관찰하였다. 이때 W/C는 1이 되게 하였으며, 반응기 내부의 온도는 20°C로 하였다. 주수후 4일간 수화반응의 거동을 관찰하였다. Conduction Calorimeter측정에 사용된 시료들은 측정이 끝난 후 아세톤으로 수화반응을 정지시키고 상온의 진공오븐(vacuum oven)에서 24시간 건조시켜 수화된 상태를 관찰하였다. 본 연구에서는 XRD와 SEM을 이용하여 생성된 수화물 및 미세형상을 관찰하였다. 특히 입자표면에 생성된 초기 수화물층을 관찰하기 위하여 FE-SEM을 사용하였으며, 수 nm단위까지 관찰하였다. 이와 함께 C<sub>3</sub>A와 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S가 증류수와 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 수용액에서 수화반응할 때 이온농도의 경시적 변화도 관찰하였다. 본 실험에서는 Ca이온과 Al이온의 농도를 AAS(Atomic Absorption Spectrophotometry, Hitachi Co Ltd., model Z-5310)를 사용하여 측정하였다. 액상실험에 사용된 paste는 W/C를 10으로 하여 제작하고, 일정시간 반응시킨 후 원심분리기로 고상과 분리하여 측정하였다.

본 실험에서는 고상을 분리한 칼슘알루미늄하이드록사이드의 수용액(400ml)과 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 수용액(100ml)을 혼합한 수용액에서 침전물이 생성되어지는 것을 확인하였다. 석출된 침전물을 액상과 분리한 후 증류수를 이용한 세척공정을 통해 침전물의 조성을 조사하였다. 특히 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 수용액에서 수화반응한 칼슘알루미늄하이드록사이드 입자의 표면에 생성된 초기 수화물과 이 침전물이 동일 생성물임을 증명하기 위해 본 실험에서는 TG-DTA(Thermogravimetric Analysis)를 사용하여 온도에 따른 중량의 변화를 비교 분석하였다. 이와 함께 이 침전물의 생성기구 및 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S의 수화반응에 어떠한 영향을 미치는지에 관하여 논하였다. 본 연구에서 수용액의 pH 변화에 따라 침전물의 용해도가 크게 변하는 것이 관찰되었으며, 이를 바탕으로 칼슘알루미늄하이드록사이드가 증류수와 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 수용액에서 각각 수화할 때(W/C=10) pH가 어떠한 경시적 변화를 보이는지도 검토하였다. 이들 실험의 결과를 바탕으로 C<sub>3</sub>A와 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S의 수화반응에 미치는 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>의 영향에 대하여 논하기로 한다.

## 3. 실험결과

### 3-1. 수화반응 속도 및 고상분석, 액상 분석

Fig. 2는 C<sub>3</sub>A와 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S가 증류수와 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 수용액에서 각각 수화반응을 했을 때, 수화반응 속도를 나타낸 결과이다. C<sub>3</sub>A와 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 모두 순수

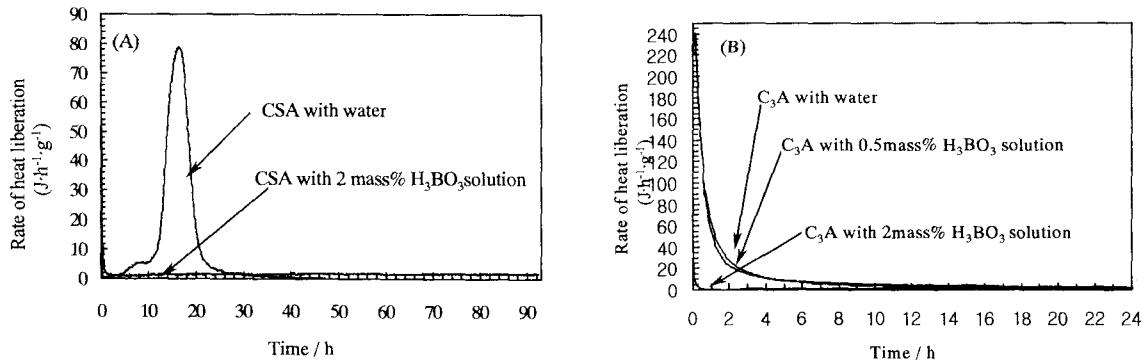


Fig. 2. Heat liberation curve of (A)  $C_4A_3\bar{S}$  paste and (B)  $C_3A$  paste.

한 증류수에서는 주수 후 급격한 수화반응을 보였으며, 특히  $C_3A$ 의 경우, 주수 후 수분만에  $230(J \cdot g^{-1} \cdot h^{-1})$ 를 초과하였다.  $C_4A_3\bar{S}$ 의 경우도  $C_3A$ 의 수화반응 속도보다는 느리지만, 수화반응 수시간만에  $80(J \cdot g^{-1} \cdot h^{-1})$ 에 도달했다. 그러나  $C_3A$ 와  $C_4A_3\bar{S}$  모두  $H_3BO_3$ 의 2 mass% 수용액에서 수화반응한 경우, 수일 후에도 수화반응에 따른 peak가 관찰되지 않았다.

Fig. 3은 4일간 수화반응을 시킨  $C_4A_3\bar{S}$ 의 고상을 XRD로 측정된 결과이다. XRD를 통하여

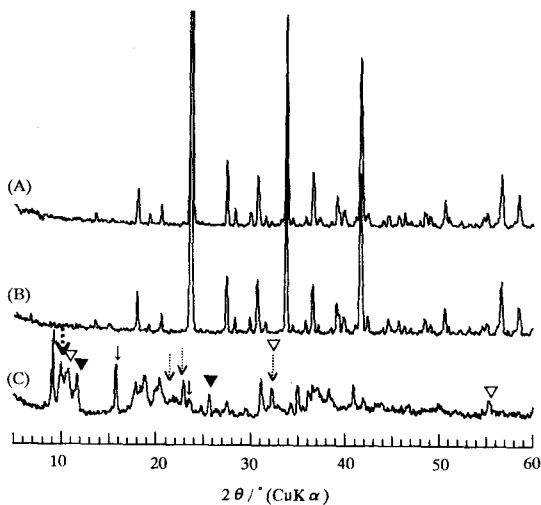


Fig. 3. X-ray diffraction pattern for (A) unhydrated  $C_4A_3\bar{S}$ , (B)  $C_4A_3\bar{S}$  hydrated in 2 mass%  $H_3BO_3$  solution for 4d and (C)  $C_4A_3\bar{S}$  hydrated in distilled water for 4d.

생성된 수화물을 관찰한 결과, Ettringite, Monosulfate, Calcium aluminate hydroxide 등의 수화물이 생성되었음을 알 수 있다. 그러나 2 mass%  $H_3BO_3$  수용액에서 반응한  $C_4A_3\bar{S}$ 의 고상의 경우, 수화물의 생성에 따른 회절 피크는 관찰되지 않았다.  $C_3A$ 의 고상분석에서도  $C_4A_3\bar{S}$ 와 같은 결과를 얻었다.

Fig. 4는 4일간 수화반응시킨  $C_4A_3\bar{S}$  paste 경화체의 미세구조를 관찰한 SEM 사진이다.  $H_3BO_3$ 가 무첨가된 증류수에서 수화한  $C_4A_3\bar{S}$  paste의 경우, 시멘트 입자표면에서 육각판상의 형상을 하고 있는 수화물이 다량으로 관찰되었다. 이들 수화물은 XRD 측정 결과로 부터 Monosulfate와 Calcium aluminate hydroxide의 준안정상으로 사료되어진다. 그러나 2 mass%  $H_3BO_3$  수용액에서 수화된  $C_4A_3\bar{S}$ 의 입자 표면에서는 앞에서와 같은 수화물의 형상은 관찰되지 않았다. 본 실험에서는 보다 정밀한 표면 수화층을 관찰하기 위해 FE-SEM을 이용하여 입자 파단면을 관찰하였다.

Fig. 5는 2 mass%  $H_3BO_3$  수용액에서 수화된  $C_4A_3\bar{S}$ 의 입자 파단 면을 관찰한 FE-SEM 사진이다. 수십 nm의 비정질의 수화물 층이 관찰되었다.

Fig. 6은  $C_4A_3\bar{S}$ 가 수화반응 할 때 이온농도, 다시 말해 Ca과 Al이온의 농도변화를 경시적으로 나타내고 있다.  $C_4A_3\bar{S}$ 가 증류수에서 수화반응하는 경우, 수화반응 2-3시간대에서 최고 농도를 보였고, 3시간 이후에서부터는 농도가 감소하기 시작했다.

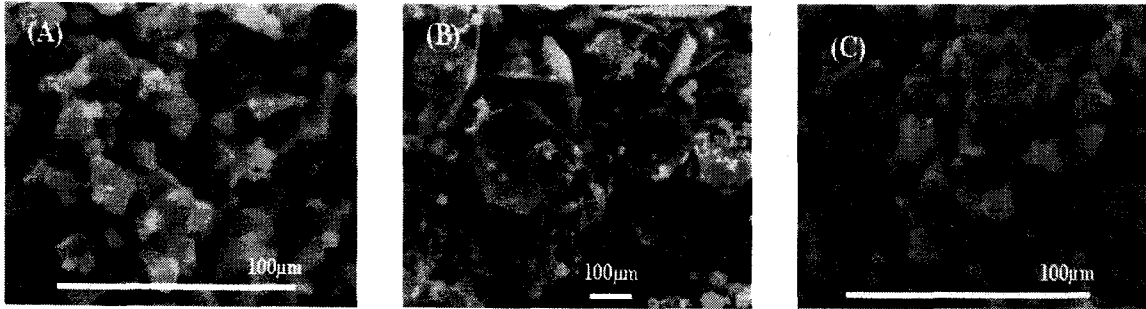


Fig. 4. SEM picture of (A) unhydrated  $C_4A_3\bar{S}$ , (B)  $C_4A_3\bar{S}$  hydrated in distilled water for 4d and (C)  $C_4A_3\bar{S}$  hydrated in 2 mass%  $H_3BO_3$  solution for 4d.

이와같은 경시적 변화는 수화물의 석출반응에 의한 이온농도의 변화라고 사료되며, 수화반응 5시간 이후부터는 비교적 일정한 농도를 보이고 있다. 한편  $C_4A_3\bar{S}$ 가 2 mass%  $H_3BO_3$  수용액에서 반응할 때, 이온농도의 변화는 무첨가된 paste와 비교하여 대조적으로 이온 농도값이 매우 낮게 나타났으며, 특히 Al이온 농도의 값은 zero에 가까운 것으로 나타났다.  $C_3A$  paste의 경우도  $C_4A_3\bar{S}$  paste와 동일한 결과를 얻었다.

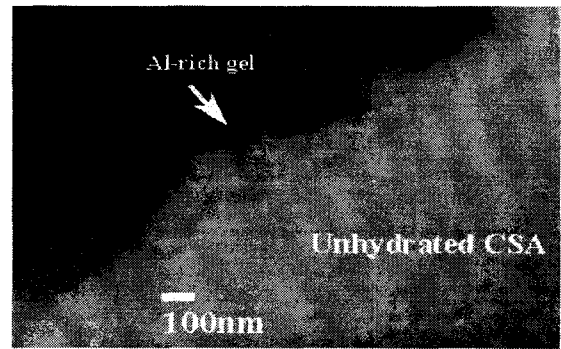


Fig. 5. FE-SEM picture of the cross-sectional view of  $C_4A_3\bar{S}$  particle hydrated in 2 mass%  $H_3BO_3$  solution for 4d.

### 3-2. 침전물 분석

고상을 여과분리한 칼슘알루미네이트 수용액을 2 mass%  $H_3BO_3$  수용액에 천천히 첨가시키면, 혼합 수용액에서 침전물의 석출반응이 일어났다. 침전물을 혼합수용액과 분리한 후 순수한

중류수로 세척하여 단순히 흡착되어져 있는 이온들을 제거했다. 이때 침전물의 세척에 사용된

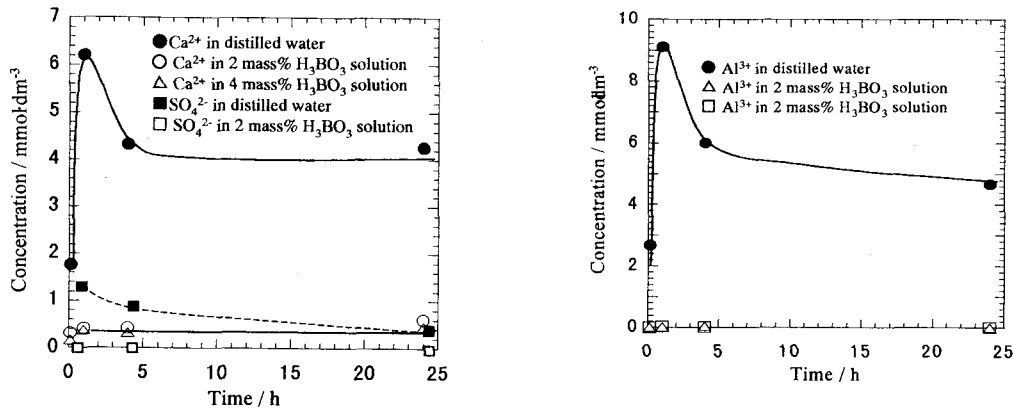


Fig. 6. Change in ionic concentration of solutions during  $C_4A_3\bar{S}$  hydrated in distilled water and in 2 mass%  $H_3BO_3$  solution at various time intervals up to 24h.

Table 1. Ion composition and water content of gelatinous materials precipitated in the solution of  $C_4A_3\bar{S}$  slurry with boric acid solution

Ion	Al	B
Mole ratio	1.00	0.31
Water content	42 - 67wt%	

수용액을 따로 분리하여 이온농도 분석을 행하였고, 단순흡착 이온이 완전히 제거 될 때까지 세척과정을 반복하였다. Table 1은 침전물의 세척과정을 통해 단순 흡착이온이 완전히 제거된 침전물의 조성을 나타내고 있다. 침전물은 Al : B가 1 : 0.3의 mole비로 구성되어져 있으며, TG 측정을 통해 water content를 측정한 결과, 전체 질량에 40에서 67wt%를 차지하고 있는 것으로 나타났다. 이 값은 침전물의 건조상태에 의해 큰 차이를 보였다.

이와 함께, 수용액의 pH를 변화시키면서  $H_3BO_3$  수용액에서 생성된 침전물이 용해과정을 관찰한 결과, 수용액의 pH가 3~10에서는 수용액 상에서 고상으로 존재하고 있었으나, pH가 11이상 또는 3이하의 경우, 급속히 용해되는 것을 관찰할 수 있었다.

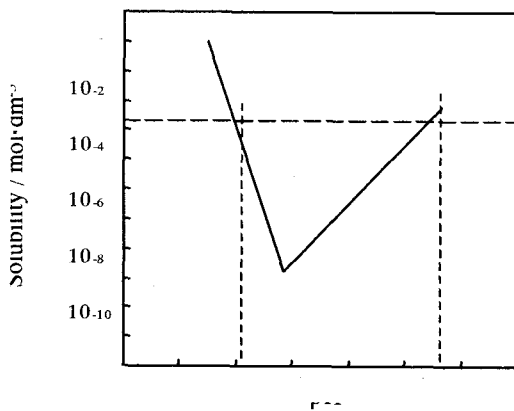


Fig. 7. Relationship between pH and solubility for aluminum hydroxide<sup>4)</sup>.

Fig. 7은 pH에 따른 Aluminum hydroxide의 용해도 곡선을 나타내고 있다. 앞의 액상실험에서 칼슘알루미네이트의 고상을 분리한 수용액에서의 Al이온의 평형농도는  $5\sim 6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 으로 나타났다. 이 Al이온 농도값을 Fig. 7에 나타내 보면, pH 4~10.5 사이에서 Aluminum hydroxide가 석출되어지는 것을 알 수 있다. 이러한 pH의 영역은  $H_3BO_3$  수용액에서 석출된 침전물의 성질과 매우 유사하다.

### 3-3. TG분석

Fig. 8은 칼슘알루미네이트 수용액과  $H_3BO_3$  수용액사이에서 생성된 침전물의 TG곡선과 순수하게 합성된 Aluminum hydroxide의 TG곡선을 비교한 것이다. 온도에 따른 침전물의 TG곡선과 Aluminum hydroxide의 TG곡선과 거의 일치하고 있는 것을 볼 수 있다. 200~400°C의 온도 영역에서 급격한 중량 감소를 보이고 있다. 이 결과를 바탕으로 침전물 중에 Aluminum hydroxide가 많은 부분을 차지하고 있음을 알 수 있다. 이런 이유로 이 논문에서는 이 침전물을 Al-rich gel이라고 부른다.

Fig. 9에서는 2 mass%  $H_3BO_3$  수용액에서 수화반응한  $C_4A_3\bar{S}$  입자를 가지고 TG분석을 한 결과를 나타내고 있다. 그 결과 온도 200~400°C

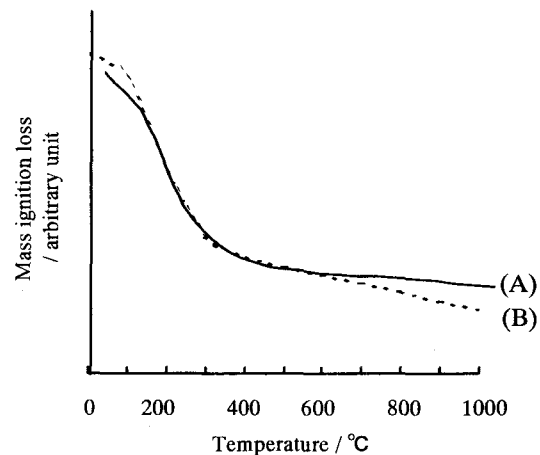


Fig. 8. Comparison of mass ignition loss of (A)Precipitates and (B)Aluminum hydroxide.

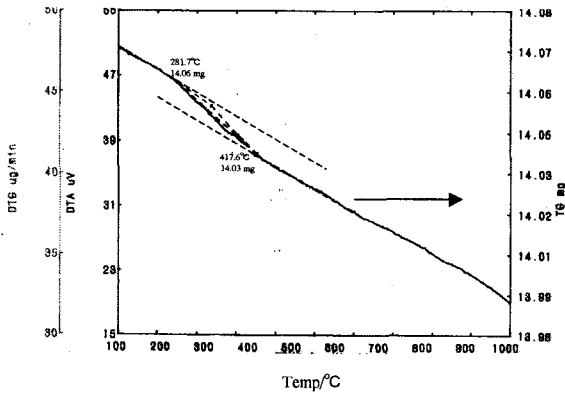


Fig. 9. TG of  $C_4A_3\bar{S}$  particles hydrated in 2 mass%  $H_3BO_3$  solution.

사이에서 중량 감소가 있는 것이 확인되었다. 이는 2 mass%  $H_3BO_3$  수용액에서 수화반응한  $C_4A_3\bar{S}$  입자의 표면에 생성된 초기 수화물(Fig. 5에서 관찰 됨)이 앞에서 고찰한 침전물(Fig. 8)과 동일한 생성물임을 추정 가능하게 한다.

### 3-4. $C_4A_3\bar{S}$ 의 수화반응에 미치는 pH의 영향

Fig. 10은  $C_4A_3\bar{S}$ 가 증류수와 2 mass%  $H_3BO_3$  수용액에서 수화반응을 할 때, pH의 경지적 변화를 나타낸 것이다.  $H_3BO_3$ 가 무첨가된 수용액에서  $C_4A_3\bar{S}$ 가 수화반응을 할 경우, 수용액의 pH가 수화 개시 수십분 후 11 이상으로 증

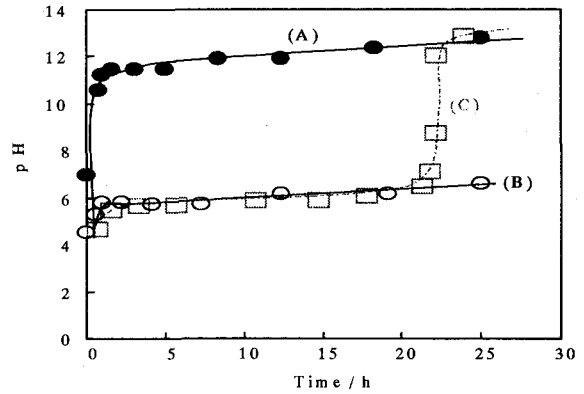


Fig. 10. pH change during  $C_4A_3\bar{S}$  hydration (A) in water, (B) in 2 mas%  $H_3BO_3$  solution (C) in 2 mas%  $H_3BO_3$  solution with KOH

가하고 있다(Fig. 10(A)). 그러나  $C_4A_3\bar{S}$ 가 2 mass%  $H_3BO_3$  수용액에서 수화반응이 일어나는 경우, 수화 개시 후 수분내에 pH6을 보였으나, 그후의 pH 변화는 보이지 않고 있다(Fig. 10(B)). 이 결과는 2 mass%  $H_3BO_3$  수용액에서 수화반응한  $C_4A_3\bar{S}$ 의 입자에서 생성된 초기수화물, 즉 Al-rich gel의 생성과정을 설명 가능하게 한다. 다시 말해,  $H_3BO_3$ 의 첨가로 pH가 4~5로 제어된 수용액에서 Al-rich gel이 낮은 용해도를 갖고 석출되며, 이로 인해  $C_4A_3\bar{S}$ 의 입자표면에 Al-rich gel이 초기수화물로서 존재하는 것으로 추정된다.

다음은 2 mass%  $H_3BO_3$  수용액에 알카리 용

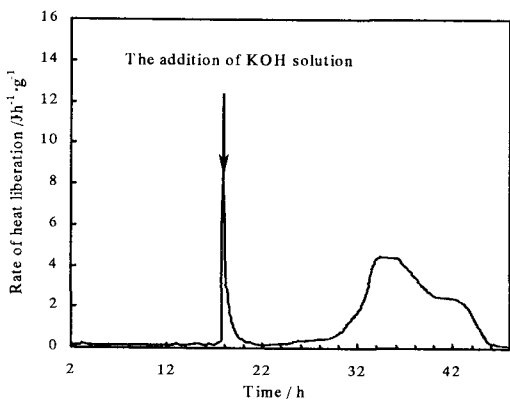


Fig. 11. Rate of heat liberation for  $C_4A_3\bar{S}$  hydrated in 2 mass%  $H_3BO_3$ +KOH solution.

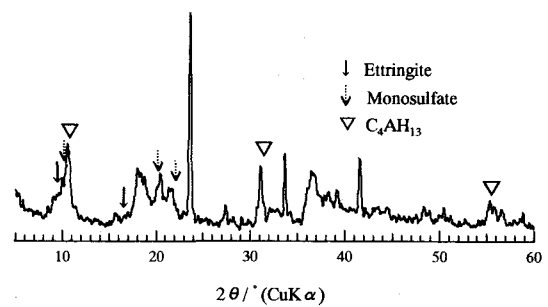


Fig. 12. X-ray diffraction pattern for  $C_4A_3\bar{S}$  hydrated in 2 mass%  $H_3BO_3$ +KOH solution.

액(KOH 수용액)을 첨가하여 pH를 임의로 변화를 주었을 경우(Fig. 10(C)),  $C_4A_3\bar{S}$ 가 2 mass%  $H_3BO_3$  수용액에서 어떠한 수화 거동을 보이는지 검토하였다. Fig. 11은 이와 같은 2 mass%  $H_3BO_3$  수용액의 pH에 변화를 주었을 때 일어나는  $C_4A_3\bar{S}$ 의 수화발열 속도를 측정한 결과이다. KOH 수용액이 첨가하기 전에는 앞의 결과와 같이  $C_4A_3\bar{S}$ 의 수화반응에 의한 peak는 관찰되지 않았다. 그러나 KOH 수용액이 첨가된 후, 다시 말해 수용액의 pH가 11이상으로 증가된 이후에는  $C_4A_3\bar{S}$ 의 수화반응에 따른 peak가 관찰되고 있다.

Fig. 12는 XRD를 이용하여 Fig. 11에서 측정된 paste에 수화물의 생성 여부를 확인한 결과이다.  $C_4A_3\bar{S}$ 의 수화반응에 따른 수화물들의 회절 peak가 관측되었다.

#### 4. 고찰

증류수에서의  $C_3A$ 와  $C_4A_3\bar{S}$ 의 수화반응은 수시간단위로 급격하게 일어나며, 수화물로서 Calcium aluminate hydroxide,  $C_4A_3\bar{S}$ 의 경우 Ettringite와 Monosulfate가 함께 관찰되었다. 그러나 2 mass%  $H_3BO_3$  수용액에서의  $C_3A$ 와  $C_4A_3\bar{S}$ 의 수화반응은 매우 느리게 나타났으며, 수화 4일 후에도 앞에서 관찰된 수화물들의 생성은 관찰되지 않았다. 그 대신에 수십 nm에 이르는 비정질의 생성물 층이 관찰되었다. 또한 액상분석 결과,  $H_3BO_3$ 의 첨가로 인해 수용액에서의 이온 농도들이 매우 낮게 나타났다. 특히 Al 이온의 농도는 zero에 가까운 값을 보였다. 이는 칼슘알루미늄네이트 수용액과  $H_3BO_3$  수용액과의 혼합 수용액에서 석출되는 침전물의 조성이  $Al \cdot B_{0.3} \cdot (OH)_{3.9}$ 에 가깝다는 실험결과와도 큰 관련이 있다. 이 침전물의 용해도는 수용액의 pH 변화에 많은 영향을 받았으며, 실제 pH 10이하의 수용액에서는 비교적 낮은 용해도를 보였고, 수용액의 pH가 11이상으로 높아지면 이 침전물은 용해되었다. 이는 Aluminum hydroxide의 pH에 따른 용해 특성과 일치하는 것으로 이 침전물의 성분에 Al이온이 많은 부분을 차지하고 있다는 것을 간접적으로 추정 가능하게 한다. 따라

서 본 논문에서는 이 침전물을 Al-rich gel이라고 명명하였다.  $H_3BO_3$  수용액에서 수화반응한  $C_4A_3\bar{S}$ 의 입자 표면을 관찰한 결과, 실제 표면에 비정질의 겔층이 관찰되었으며, 이 수화물 층의 두께는 수십 nm에 이르는 것으로 나타났다. 열분석 결과로부터 Al-rich gel과 초기 수화물이 동일한 물질임을 간접적으로 증명할 수 있었다.

본 연구에서는  $H_3BO_3$ 의 첨가에 따른  $C_3A$ 와  $C_4A_3\bar{S}$ 의 수화반응 지연기구를 입자 표면에 생성된 Al-rich gel의 Amphoteric 성질을 기본으로 설명할 수 있었다. 즉 칼슘알루미늄네이트 수용액에  $H_3BO_3$ 를 첨가하면 수용액의 pH는 10 이하로 떨어지게 된다. 실제 2 mass% 수용액의 pH는 4~5 정도였고, 실제  $C_4A_3\bar{S}$ 의 수화반응이 수십시간 진행된 이후에도 6 이하의 값을 보였다. 이런 수용액의 분위기에서는  $C_4A_3\bar{S}$ 의 입자 표면에 Al-rich gel의 생성이 촉진되어지며, 일단 생성된 Al-rich gel 층은 매우 안정하게 입자 표면을 감싸고 물질이동을 제한하게 된다. 그러나 KOH의 첨가로 인한 수용액의 pH의 증가는 (pH 10이상) Al-rich gel의 stability, 즉 용해도에 영향을 주고, pH 11 이상이 될 경우,  $C_4A_3\bar{S}$ 의 입자 표면에 생성된 Al-rich gel은 완전히 용해되어 제거되어진다. 이러한 초기수화물 층이 제거가  $C_4A_3\bar{S}$ 의 정상적인 수화반응을 가능하게 했다고 사료되어진다. 본 실험에서는 KOH 수용액을 가지고 2 mass%  $H_3BO_3$  수용액의 pH 제어를 통해  $C_4A_3\bar{S}$ 의 재 수화반응을 확인할 수 있었다. 이와같은  $H_3BO_3$  수용액에서의  $C_3A$ 와  $C_4A_3\bar{S}$  수화지연기구 및 재수화반응은 위의 가설을 바탕으로 설명이 가능하다. 이와 함께 첨가된  $H_3BO_3$ 는 수용액에서 강한 buffering capacity로서의 역할이 다른 첨가제에 비하여 탁월하다고 사료되어진다.

#### 5. 결 과

$H_3BO_3$ 의 수용액에서 수화반응을 시킨  $C_3A$  및  $C_4A_3\bar{S}$ 의 입자에서 수십 nm의 두께에 이르는 수화물 층이 관찰되었고, 이 수화물 층은 Aluminum hydroxide에 가까운 Al-rich gel 수

화물로서 Al이온 외에도 B이온을 소량 함유하고 있는 것으로 나타났다. Al : B의 mole비는 1 : 0.3인 것으로 나타났다. 이 Al-rich gel의 생성 기구는  $H_3BO_3$ 의 첨가로 인한 수용액의 pH 저하가 Aluminum hydroxide의 용해도를 저하시킴으로써 생성되어진다고 사료되어졌다. 본 연구를 통해 수용액의 pH 조절에 따른  $C_3A$ 와  $C_4A_3S$ 의 수화반응 조절기구는 다음과 같이 정리되었다. 수용액의 pH 저하로 시멘트 입자표면에 생성되어진 Al-rich gel 층은 impermeable layer로서 작용하여 물질이동에 영향을 주고 이로인하여 수화반응의 지연현상이 일으키게 된다. 그러나 외부의 영향에 의해 수용액의 pH가 증가되면 (pH11 이상), 표면에 생성된 Al-rich gel은 제거되고, 이로인하여 칼슘알루미늄네이트의 재 수화반응이 일어나게 된다.

#### < 참고 문헌 >

- 1) ACI committee 223, "Expansive Cements Concrete—Present State of Knowledge." ACI Journal(8), p 583-610(1970).
- 2) M. Takehiro, Y. Tchida, and S. Uchida, "Hydration of Accelerating Agent Based on Calcium Aluminate with Different Molar Ratio of  $CaO/Al_2O_3$  and Crystallinity" Inorg. Mater., 2, p 233-241 (1995).
- 3) K. S. Yoo and K. H. Lee, "Effect of  $H_3BO_3$  on the Hydration of CSA Blended Rapid Hardening Cement." J. Kor. Cera., 35(6), p 583-593 (1998).
- 4) M. Tanaka, "Introduction of waste articles of industry", p 64(1994).