



XRD-Rietveld 법을 활용한 C₃S의 초기 수화반응속도 연구

박수현* · 김근수 · 이승현

<군산대학교 신소재공학과>

1. 서 론

XRD-Rietveld 법은 pattern fitting법으로 측정하고자 하는 시료의 구조모델을 가정하고 X선 profile 강도를 계산하여 실제 pattern 전체와 비교하여 결정의 양을 구하는 방법이다. 즉, Rietveld법을 활용한 광물정량은 측정된 X선 회절강도가 대상 광물의 체적에 비례한다는 원리를 이용한 것으로 XRD-Rietveld법을 적용한 경우, 결정구조를 가진 광물이 수화과정에서 광물 량이 감소하는 것을 관측할 수 있기 때문에 각각의 시멘트 광물의 수화 비율을 측정 할 수 있다. 그 동안 XRD 내부 표준법에서의 정량분석은 회절 profile의 중복이 없는 단독의 피크를 사용해야 했으며 일반적인 시멘트 또는 시멘트 수화시료는 각 광물의 피크 중복으로 해석이 어려웠다. 그러나 XRD-Rietveld법을 이용하면 피크의 중복이 있어도 구조해석이 가능하며 시멘트와 같이 여러 광물이 존재하는 경우의 정량이 가능하다.¹⁾ 이러한 점을 이용하여

본 논문에서는 클링커의 성분 중에서 약 50-60%라는 매우 높은 비율을 차지하고 있으며 강도부분에서 가장 큰 영향을 미치는 C₃S를 수화적인 측면, 그 중에서도 초기 재령에 주목하여 C₃S의 수화반응을 XRD-Rietveld법을 이용하여 연구하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료

시멘트 구성광물 중에서 가장 많은 조성을 가지고 강도에 가장 큰 영향을 미치는 광물인 C₃S에 대한 초기 수화반응에 대해 알아보기 위해 Kakali의 합성법³⁾을 참고하여 실험실에서 C₃S를 합성하였다. 합성에는 CaO, Al₂O₃, SiO₂, MgO 4가지의 원료를 혼합하여 합성한다. C₃S 합성 시 Al₂O₃와 MgO를 첨가하는 이유는 C₃S의 고온상인 R형과 M3형의 결정구조가 원활히 형성되기 위해서이다. 이 때의 원료들은 시약 급으로 순도 99%이상

Table 1 C₃S의 화학 조성

시료 명	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
화학 조성(%)	71.9	0.6	25.7	1.8

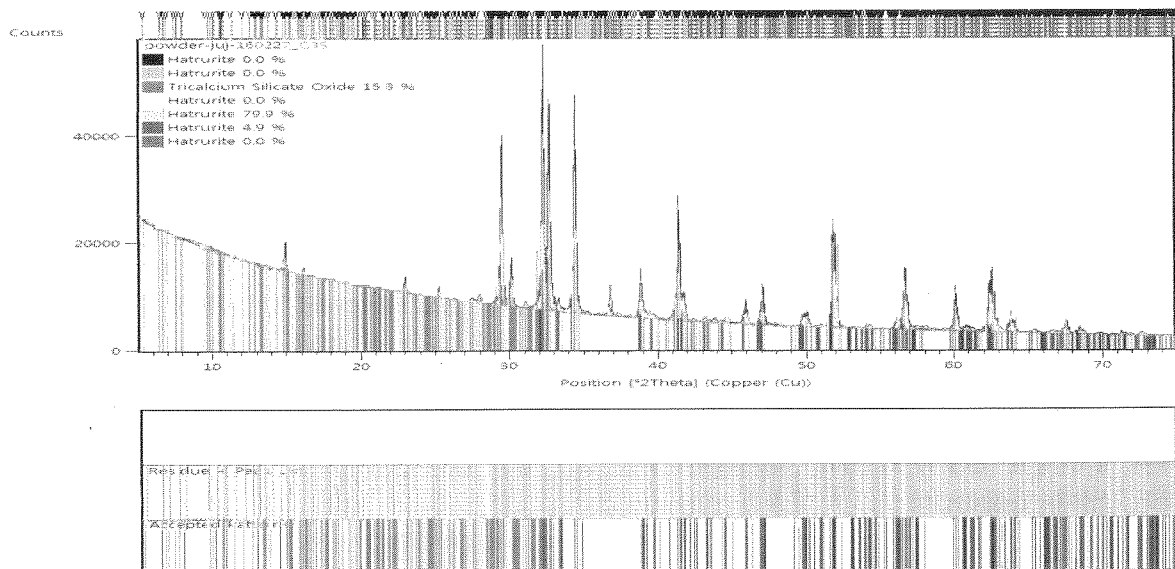


Fig. 1 순수한 C₃S의 XRD-Rietveld 분석(Rwp = 5.42)

Table 2 순수한 C₃S의 Rietveld 정량분석

C ₃ S 상 분류	XRD-ICSD Reference code	JCPDS card	결정구조	광물 명	순수한 C ₃ S	Reference
R	98-002-2501	73-0599	Hexagonal	Hatrrurite	4.9 %	Il'inets and Malinovskii, 1985
	98-002-4452	73-1929	Hexagonal	Hatrrurite	-	-
	98-002-4625	73-2077	Hexagonal	Hatrrurite	-	Jeffery, 1952
	98-020-1469	84-0594	Hexagonal	Hatrrurite	-	-
M3	98-006-4759	85-1378	Monoclinic	Hatrrurite	79.9 %	Nishi et al., 1985
	98-008-1100	86-0402	Monoclinic	Hatrrurite	-	Mumme, 1995
T1	98-000-4331	70-1846	Triclinic	-	15.3 %	Golovastikov et al., 1975

이렇게 4종류의 화합물을 각 조성에 맞게 계량 후 날렌 용기에 계량한 분체와 에탄올, 알루미늄 불을 넣고 약 24시간동안 습식혼합교반 시켜준다. 혼합이 완료된 시료는 40°C 건조기에서 2-3일 건조하여 에탄올을 모두 날려 보냈다. 이후 건조된 시료를 약 10 g씩 계량하여 펠렛 몰드에 넣고 1000 kg-f/cm²의 압력을 주어 펠렛 성형을 한다. 성형한 펠렛을 백금도가니에 놓고 전기로에서 분당 10°C의 승온속도로 900°C에서 1시간 유지 후 1600°C에서 16시간 유지하는 스케줄로 소성 후 급냉했으며 C₃S의 소성정도를 보기 위해 f-CaO를 측정된 결과 f-CaO는 0.20%이었다. 그리고 소성된 C₃S 펠렛을 일반적인 시멘트 분말도와 비슷한 조건을 주기 위하여 Blaine 3360 g/cm²에 맞춰 분쇄하였으며 건식 입도분석을 시행한 결과, 평균입경은 5.8 μm이었다. 또한 합성된 C₃S의 XRD-Rietveld 정량분석 결과를 아래에 Fig. 1 그리고 Table 2로 나타내었다. 그 결과 합성한 C₃S는 대부분 M3형으로 존재하였다.

2.2 실험 방법

소성한 순수 C₃S를 실험 조건인 W/B 50%로 하여 계량한 후 페이스트를 제조하였다. 페이스트를 제작한 후 밀폐용기에 넣어 온도가 20°C로 설정된 항온습기에서 재령에 따라 샘플을 수화시켰다. 그리고 소정의 재령에 도달한 샘플은 수화정지하였다. 이 때 수화정지는 소정의 재령에 도달하면 5 mm 이하의 크기로 분쇄하여 아세톤에 24시간 수화정지 시킨 후 아스필레이터와 종이필터를 이용하여 아세톤과 수분을 제거한 다음 40°C 건조기에서 24시간동안 건조시켰다. 또한 건조시킨 시료는 데시케이터에 보관하였다. 또한 XRD-Rietveld 법에 의한 반응률을 구하기 위해 필요한 강열감량의 측정은 일반적으로 KS규격에 있는 KS L 5120 포틀랜드 시멘트의 화학 분석방법에 따라 975±25°C에서 15분씩 강열과 냉각을 반복하여 항량(강열 전후의 질량차가 0.5 mg이하)이 되었을 때의 감량을 측정하였다.

2.3 XRD-Rietveld 분석

X선회절분석(XRD) 측정에는 High Resolution X-ray

Table 3 XRD 측정 조건

Target	Cu- α
관 전압	40 kV
관 전류	30 mA
측정각도	5-75°
Step size	0.026°
총 측정 시간	1 hr
내부표준물질	α -Al ₂ O ₃
내부표준물질 첨가량	20%

Diffractionmeter(HR-XRD); EMPYREAN PANalytical Co. 기종을 이용하였으며 측정 조건은 아래의 Table 3에 나타내었다.

XRD-Rietveld 해석에는 분석 프로그램인 High score plus를 이용하였다. C-S-H는 비정질이므로 α -Al₂O₃를 내부표준물질로서 20% 첨가하여 다음의 식 (1), (2)를 이용하여 보정하여 구하였다⁷⁾. XRD-Rietveld 정량은 결정상만 정량할 수 있으므로 α -Al₂O₃ 정량했을 때의 값은 실제의 혼합 량과 비교했을 때 많이 정량된다. 그 정량 값은 다음의 식 (1)에 나타난 것과 같이 비정질량과 일정한 관계를 갖게 된다. 본 실험에서는 이러한 원리를 이용하여 C₃S 수화재령에 따른 비정질량을 구하였으며 여기서 비정질량은 C-S-H 양으로 간주하였다.

$$A = \frac{100}{(100-Q)} \times \left(1 - \frac{Q}{R}\right) \times 100 \quad (1)$$

여기서 A는 비정질 생성량(%), Q는 α -Al₂O₃ 혼합 량, R은 XRD-Rietveld를 통해 구한 α -Al₂O₃ 정량 값을 나타낸다. XRD-Rietveld 법을 통해 얻어진 광물 및 수화물 양은 다음 식 (2)를 이용하여 무수기준으로 변환시켰다.

$$Q = Q_0 \times \frac{100-A}{100-L} \quad (2)$$

여기서 Q는 무수기준 광물의 양 혹은 수화물 생성량, Q₀는 XRD-Rietveld 법으로 구한 광물의 양 혹은 수화물 생성량, A는 수화물 생성량(%), L은 강열감량(%)이다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 C₃S의 수화발열속도에 의한 평가

C₃S의 Conduction calorimeter의 측정 결과를 아래의 Fig. 2에 나타내었다. Conduction calorimeter는 전도 열량계라고도 불리며 열전도 방식에 의해 열량 값을 측정하는 장치로 여기서는 아주 작은 C₃S의 수화열을 측정하였다. 측정 결과 처음에는 용해열에 의한 피크가 존재한 후 약 4시간까지 유도기를 거치고 약 4-12시간 사이 가속기, 이후로는 감속기를 보이고 있었다. 이 때 가속기에서 감속기로 넘어가는 약 12시간까지를 용해반응, 12시간 이후를 확산반응에 율속한다고 판단하였다.

3.2 XRD-Rietveld 법을 이용한 반응률 측정 및 예측

XRD 및 강열감량에 의해 페이스트의 반응률을 측정하였다. 아래의 Fig. 3은 XRD Rietveld 법에 의해 구한 C₃S의 반응률과 아래의 식 (3)을 이용하여 반응률을 예측하였다¹⁾. 예측반응식에서 α는 반응률, t는 재령시간, a와 b는 상수이다. 예측 반응률은 시간에 따른 반응률 변화를 나타내고 있으며 XRD-Rietveld를 이용하여 구한 반응률과 비교하였을 때 유사한 곡선을 보이고 있으며 이

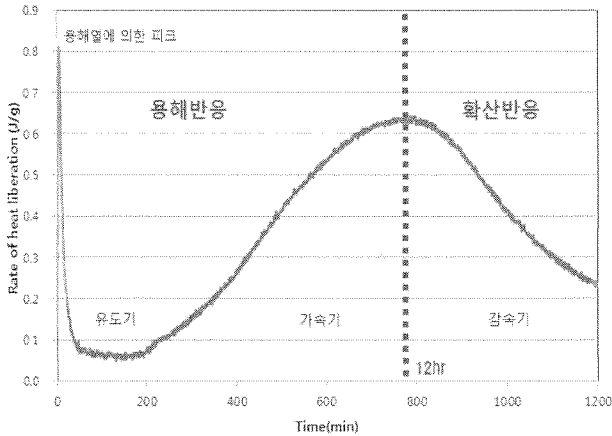


Fig. 2 C₃S의 미소수화열 측정 결과

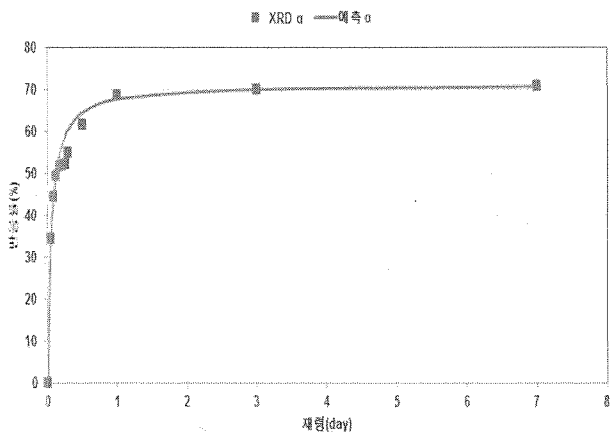


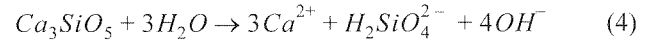
Fig. 3 시간에 따른 C₃S의 반응률

때 a=57, b=0.8이 되었다. 이렇게 그려진 반응률 그래프는 재령 7시간까지의 초기 수화반응에서는 매우 급격하게 반응이 진행되었으며 이후 반응은 완만한 곡선을 그리고 있다.

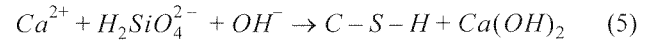
$$\alpha = \frac{at}{1+bt} \quad (3)$$

3.3 용해반응

일반적으로 C₃S가 물(H₂O)과 접촉하면 C₃S에서 Ca²⁺가 용출되고 SiO₄⁴⁻가 남는다. 그러나 SiO₄⁴⁻도 수화하기 시작하여 식 (4)에서처럼 H₂SiO₄²⁻와 같은 수소규산이온으로 변화한다.



이러한 수소규산이온의 OH기는 주위의 수화규산이온의 O와의 사이를 수소결합으로 연결하여 H₂O를 내보내는 탈수축합하여 Si₂O₇⁶⁻, Si₃O₁₀⁸⁻와 같은 큰 체인형태의 규산이온으로 변해간다. 또한 C₃S는 CaO 과잉구조이므로 반응이 급격하게 일어나는데 수화 시 페이스트 내에서는 용해된 Ca²⁺의 과포화가 되면 식 (5)와 같이 Ca(OH)₂가 석출된다.



Ca²⁺의 농도증가는 CaO/SiO₂의 비가 3이상이기 때문에, C₃S의 표면은 Ca 부족, Si 과잉이 되어 CaO/SiO₂ 비가 낮은 반고상막을 만들며 C₃S의 초기수화반응이 용해반응에 율속되는 것을 알 수 있다²⁾. 이러한 용해반응을 식으로 나타낼 수 있는데 초기 수화반응에서 C₃S의 입자를 구의 형태로 가정하고 아래의 식 (6)으로 표현할 수 있다. 이 식 (6)은 용해반응을 1차 반응으로 표현하고 있으며 여기에서, α는 반응률, t는 시간, k는 상수, A는 반응에 관계되는 표면적을 나타내고 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = kA \quad (6)$$

식 (6)을 부피반응으로 바꾸기 위해서 미 수화 광물량을 이용하여 다음 식 (7)로 나타낼 수 있다.

$$-\frac{dC_1}{dt} = k \frac{C_1}{r} = k'C_1 \quad (7)$$

이 때, C₁=1-a로 XRD에서 구한 미 수화 광물량을 나타내고 있으며, r은 용해층의 두께, k'는 k/r이다. 위의 두 식의 적분형에 있는 식 (8)을 이용하여 반응률을 예측하였다.

$$[C]_t = [C]_0 e^{-k't} \quad (8)$$

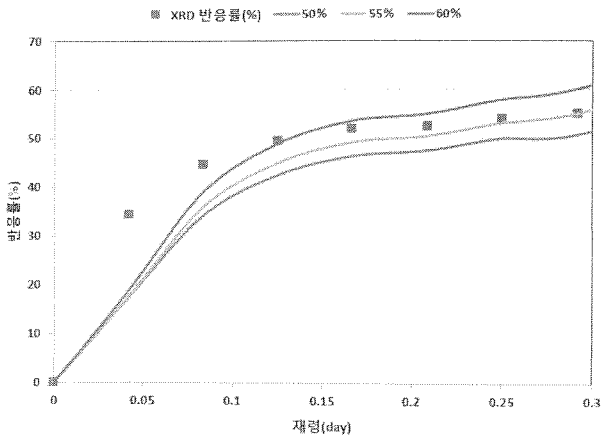


Fig. 4 C₃S의 용해반응

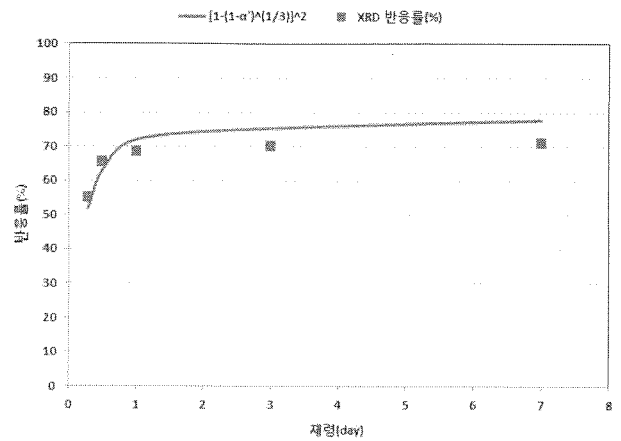


Fig. 5 C₃S의 확산반응

여기에서, C는 C₀-aC₃S, C₀는 용해 상 체적의 최대치이다. 본 연구에서는 용해반응에서의 최대 반응률인 C₀를 변화시켜 용해반응에서 유사한 반응률 최대치를 구하였다. 그 결과 본 실험에서는 C₀에 50%, 55%, 60%를 대입해 본 결과 55%에 가장 적합하다고 판단하여 C₀ = 55%를 적용하였으며, 이에 대한 그래프를 Fig. 4에 나타내었다.

3.4 확산반응

초기 수화반응에서 용해반응이 일어나 CaO/SiO₂ 비가 낮은 반고상막을 만든 후에는 C₃S 표면의 CaO/SiO₂ 막의 두께가 점차 증가하면서 내부의 C₃S에서 Ca²⁺와 외부의 H₂O가 느리지만 상호적으로 확산하여 액상속의 Ca²⁺ 농도를 증가시켜 간다. 이 때 CaO/SiO₂ 반고상막은 내부로 들어감과 동시에 내부 생성층을 형성하며 후기수화반응에서는 확산반응이 율속되고 있음을 알 수 있다. 내부의 C₃S에서 나온 Ca²⁺의 일부는 도중에 내부 생성층에 머물러, 반응하여 CaO/SiO₂ 비를 높이고, 통과한 이온은 외부 생성층을 성장시킨다. 최종적으로 CaO/SiO₂ 비가 0.8~1.5인 주름진 박편상의 CSH(I)을 거쳐 CaO/SiO₂ 비가 1.5~2.0인 섬유상의 CSH(II)로 변화해 가면서 내부의 미수화 C₃S 입자를 수화해나간다²⁾. 앞서 초기 수화에서는 반응률 55%이전에 용해반응에 율속하는 것을 나타내었다. 과거의 연구로부터 이후에는 확산반응이 율속하는 것으로 예측하며 확산속도식은 이전부터 사용되어진 Jander equation을 사용하였다. N은 2를 사용하고 α는 반응률, k는 반응속도상수, t는 시간이다.

$$\left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right]^N = \frac{2kt}{r_0^2} \quad (9)$$

$$\left[1 - (1 - \alpha')^{\frac{1}{3}}\right]^2 = k't' \quad (10)$$

여기서 $\alpha' = \alpha - \alpha_0$, $t' = t - t_0$ 로 α_0 는 반응률 α 가

55%일 때, t_0 는 α 가 55%에 도달했을 때의 재령으로 하여 예측한 결과를 다음 Fig. 5에서 나타내었다.

3.5 반응두께

이제까지의 반응속도 모델은 체적만을 고려하였다. 그러나 반응기구의 변화는 수화반응 두께의 계수로 표현되어지고 있다. 또한 반응할 수 있는 층의 두께는 보통과 달리 일정하게 된다고 알려져 있고 표면부근에 의한 용해반응은 어떠한 일정한 두께를 가지는 것으로 판단되었다. 이러한 것로부터 반응두께와 수화반응의 관계를 구하였다¹⁾. 이 때에도 C₃S의 입자는 구의 형태를 가지고 입자가 두께방향에 균일하게 반응이 진행되는 것으로 가정 한 후 시간에 따른 반응층의 두께를 x, 건식 입도분석기를 사용하여 구한 C₃S의 평균입자반경을 r을 5.8 μm, α는 반응률 이라고 하였을 때 다음과 같이 반응두께 식을 유도하여 반응 두께를 나타내는 식을 식 (11)-(17)에 나타내었다.

$$V = \frac{4}{3}\pi(r-x)^3 \quad (11)$$

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3(1-\alpha) \quad (12)$$

$$\frac{4}{3}\pi(r-x)^3 = \frac{4}{3}\pi r^3(1-\alpha) \quad (13)$$

$$(r-x)^3 = r^3(1-\alpha) \quad (14)$$

$$r-x = r\sqrt[3]{1-\alpha} \quad (15)$$

$$x = r - r\sqrt[3]{1-\alpha} \quad (16)$$

$$x = \left[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\right]r \quad (17)$$

최종적으로 반응 두께를 나타내는 식 (17)에 따라 구해진 C₃S의 반응두께를 아래의 Fig. 6에 나타내었다. 구해진 반응층 두께는 앞선 반응률 그래프와 비슷하게 초

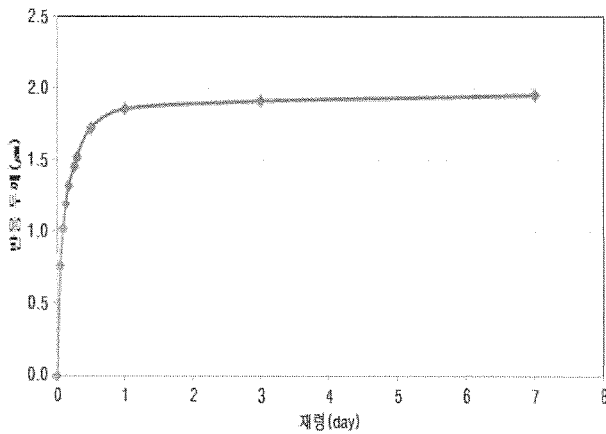


Fig. 6 시간에 따른 C₃S의 반응 두께

기 수화반응에서는 급격히 커지고 이후의 수화반응에서는 증가폭이 점차 감소하였다. 재령 7시간에서 1.36 μm를 기준으로 하여 이전 반응은 용해반응이 율속되고, 이후의 반응은 확산반응이 율속된다고 판단하였다.

4. 결 론

클링커 4대 광물 성분 중 약 50-60%라는 가장 높은 비율을 차지하고 있으며 강도적인 측면에서도 가장 큰 영향을 미치는 C₃S를 수화적인 측면에서 XRD-Rietveld법을 이용하여 초기 수화반응에 대해 고찰한 결론은 다음과 같다.

C₃S의 수화발열속도에 의한 평가 결과 기존연구에서의 설명으로 처음에는 용해열에 의한 피크가 나타나고 약 12시간에서 가속기에서 감속기로 넘어가는 피크를 볼 수 있으며 12시간 이전을 용해반응, 12시간 이후를 확산반응으로 예상하였다.

XRD-Rietveld 해석을 통해 얻은 C₃S의 수화 반응률 측정 결과 초기반응이 급격히 진행되었으며 재령 7시간에서 약 55%의 반응률을 보이며 그 이후의 재령에서는 반응률의 증가가 완만하게 진행되었다.

C₃S의 초기 수화반응은 식 (6)에 의해 재령 7시간까지가 용해반응이 율속단계이고, 이후의 수화반응은 Jander equation을 통해 확산반응이 율속단계로 판단하였다.

C₃S의 수화반응에 따른 반응층의 두께는 식 (17)에 의해 예측하였을 때 1.36 μm를 기준으로 이전을 용해반응, 이후를 확산반응이 율속한다고 판단하였다.

<참고문헌>

1. Fujisawa Junnosuke, "C₃S hydration model at early age measured by XRD-Rietveld method", JST, Cement science and concrete technology, No.61, 2007, pp. 20-25.
2. Arai, Yasuo, "시멘트 材料化學", 전남대학교 출판부(1998), pp. 91-93, 162-167.
3. G. Kakali, S. Tsivilis, E. Aggeli, M. Bati, "Hydration products of C₃A, C₃S and Portland cement in the presence of CaCO₃", Cement and Concrete Research, Vol. 30, 2000, pp. 1073-1077.
4. John L. Provis, "On the use of the Jander equation in cement hydration modelling", RILEM Technical Letter, 2016, pp. 62-66.
5. F. Dunstetter, "Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker 1. Structural data: review and unified analysis", Cement and Concrete Research, Vol. 36, 2006, pp. 39-53.
6. Angeles G. De la Torre, "Crystal structure of low magnesium-content alite: Application to Rietveld quantitative phase analysis", Cement and Concrete Research, Vol. 38, 2008, pp. 1261-1269.
7. 임영진, 이승현, 유동우, "보통 포틀랜드 시멘트 중의 C₃A의 수화반응에 미치는 혼합재의 영향", 시멘트 심포지엄, Vol. 40, 2013.