Ettringite의 생성에 미치는 pH의 영향

이의학* · 정찬일 송명신 · 이경희
<현대시멘트 단양공장> <명지대 무기재료공학과>

1. 서 론

보통 포틀랜드 시멘트는 Alite, Belite, Aluminate, Aluminoferrite상 및 석고로 구성되어 있다. Alite와 Belite와 같은 calcium silicate상은 수화하여 C-S-H와 $Ca(OH)_2$ 를 생성한다. C-S-H는 저결정성의 칼슘실리케이트 수화물을 총칭하는데 그 화학조성 및 결정도등은 생성조건에 따라 달라진다. 즉 수화반응 직후 H_2O의 침입과 Ca 이온의 용출에 따라 급격히 pH가 상승하면서 표면에 Semi-solid low C/S layer층이 생겨나고 시간이 경과함에 따라 Ca 이온이 증가하고 수화물층이 두꺼워 지면서 유도기를 거친 후 재수화반응이 일어나 결정성장이 이루워진다.[1)]

Aluminate및 Aluminoferrite상은 물과 반응하면 급격한 수화발열과 함께 준안정상인 C_4AH_{19}와 C_2AH_8 수화물로 전화한후 시간의 경과와 함께 안정한 C_3AH_6로 수화한다. 그러나 이러한 수화반응은 매우 급격하게 일어나기 때문에 작업성, 유동성등을 확보하기 어려우므로 석고를 첨가하여 Ettringite 수화물을 생성하여 C3A 수화물을 피복함으로써 수화를 지연시킨다.[2),3)] 그러나 시멘트는 calcium silicate의 수화에 의하여 생성된 $Ca(OH)_2$등에 의하여 높은 pH 분위기를 유지하나 이러한 시멘트의 초기수화반응에 결정적인 역할을 수행하는 Ettringite 생성에 대한 pH의 영향성에 대한 연구는 미비하였다. 따라서 본 실험은 Ettringite 생성반응에 미치는 pH의 영향을 알아보기 위하여 순수한 Ettringite 생성반응에서 Boric acid, Hydrochloric acid, Nitric acid 및 Potassium hydroxide를 첨가하여 pH변화가 Ettringite 생성에 미치는 영향을 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

2-1 시료

순수한 Ettringite를 생성시키기 위하여 $Ca(OH)_2$ 와 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$는 시약급을 사용하였다. 그리고 붕산($H_3BO_3$, 石津제약, 순도 99.5%), 염산(HCl,동양제철화학,순도 35%), 질산(HNO_3,동양화학,순도 60%) 및 수산화칼륨(KOH, 藥理화학, 순도 95%)도 시약급을 사용하였다.

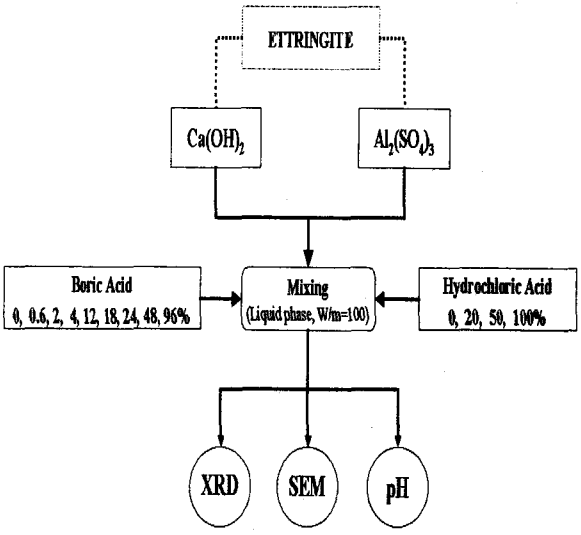

Fig.1 Experimental procedures

Table. 1 Experimental methods & instruments

Type of test	Instrument	Condition	W/C	Time
(1) XRD	ShimadzuXD-D1, 25kV,20mA, 5~35°	Liquid phase	100	3d
(2) SEM	×5,000 ~ 20,000			3d
(3) pH	pH meter			1h, 3d

3. 실험결과 및 고찰

3-1 pH

Fig.2는 붕산 첨가량에 따른 생성 Ettringite의 pH 결과이다. 먼저 물에 붕산 첨가시에는 붕산 첨가량에 따라 pH가 5~7 사이를 나타내는데 붕산이 약산이기 때문에 첨가량에 따른 pH의 변화는 크지 않은 것을 알수 있다. 여기에 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$와 $Ca(OH)_2$ 를 첨가하면 Ettringite 결정이 생성되면서 pH가 급격히 증가한다. 붕산 0.6, 2, 4% 첨가시까지는 pH가 11~12로 상승하고 붕산 12, 18, 24% 첨가시에는 pH가 10 ~ 11을 유지하였다. 그러나 붕산 48% 이상 첨가시 에는 pH가 10이하로 크게 하락하고 있다.

Fig.3은 Ettringite 생성시 염산 첨가량에 따른 수용액의 pH 변화를 나타낸 결과이다. 물에 염산 첨가시에는 염산 첨가량에 따라 pH가 2~5사이를 나타내는데 염산이 강산이기 때문에 첨가량에 따른 pH의 변화가 매우 큼을 알수 있다. 여기에 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$와 $Ca(OH)_2$를 첨가하면 pH가 급격히 증가하는데 염산 0.2% 첨가시에는 pH가 11까지 상승하였으며 염산 20%, 50% 첨가시에는 pH가 10 정도까지 상승하여 유지되었다. 그러나 염산 100% 첨가시에는 pH가 약 4정도로 크게 하락하고 있다.

3-2 SEM

Fig.4는 붕산 첨가량에 따른 반응 3일후의 Ettringite 결정에 대한 SEM사진 결과이다. 붕산 첨가에 따른 Ettringite의 결정 생성에 미치는 영향을 살펴보면 붕산 첨가량이 증가할수록 ett-

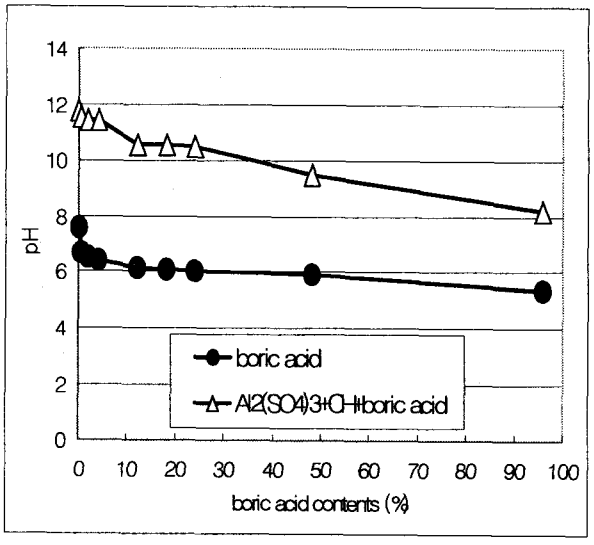

Fig.2 pH of synthesic ettringite with H_3BO_3

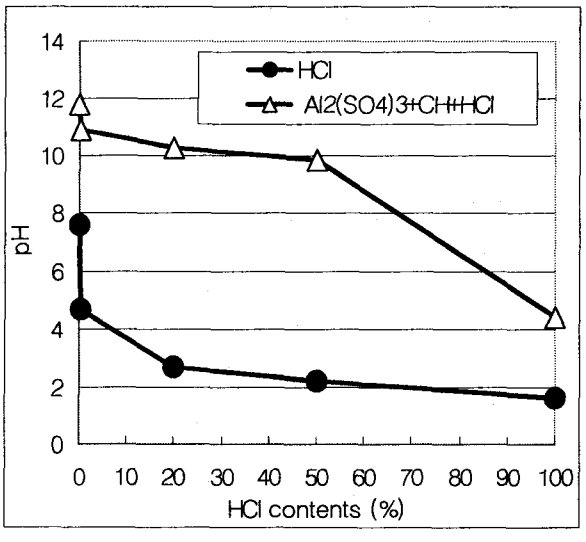

Fig. 3 pH of synthesic ettringite with HCl

ettringite 결정생성이 저하되는 것을 볼 수 있다. 즉 사진에서와 같이 pH가 12정도인 붕산 무첨가시에는 직경이 약 0.2㎛, 길이가 약 10㎛정도의 가늘며 긴 전형적인 침상형의 Ettringite결정을 볼수 있고 이때의 수용액의 pH는 12정도를 나타내었다. pH가 11 ~ 12를 보인 붕산 0.6% 첨가시에는 직경이 약 0.6㎛, 길이가 15㎛정도의 붕산 무첨가시에 비하여 굵어진 Ettringite결정을 볼 수 있다. 그러나 pH가 11정도를 유지하는 붕산 2, 4% 첨가시와 pH가 10 ~ 11을 유지하는 붕산 12% 첨가시에는 C-S-H 결정과 같은 수화물이 관찰되면서 Ettringite 결정은 크게 감소하며 pH가 10 이상을 유지하는 붕산 18, 24% 첨가시에는 Ettringite 결정이 극히 소량 보이고 pH가 10 이하인 붕산 48% 이상 첨가시에는 Ettringite 결정은 보이지 않고 미상의 수화물이 관찰되었다.

Fig.5는 염산 첨가량에 따른 반응 3일후의 생성 Ettringite에 대한 SEM 사진 결과이다. 붕산 첨가시와 마찬가지로 염산 첨가시 Ettringite 결정 생성에 영향을 주는 것을 볼수 있다. pH가 10 이상을 나타내는 염산 0.2, 20%첨가시는 약 2㎛정도의 Ettringite결정이 활발하게 생성되며 pH가 약 10정도를 유지하는 염산 50% 첨가시에도 미세한 Ettringite 결정이 치밀하게 생성되는 것을 볼수 있다. 그러나 pH가 4정도를 나타내는 염산 100% 첨가시에는 소량의 Ettringite 결정과 함께 석고 결정으로 보이는 수화물이 관찰되었다.

따라서 Ettringite 결정 생성은 pH 변화에 의하여 영향을 받아 pH 10이상에서는 Ettringite가 안정하나 그 이하에서는 불안정한 것을 알 수 있다.

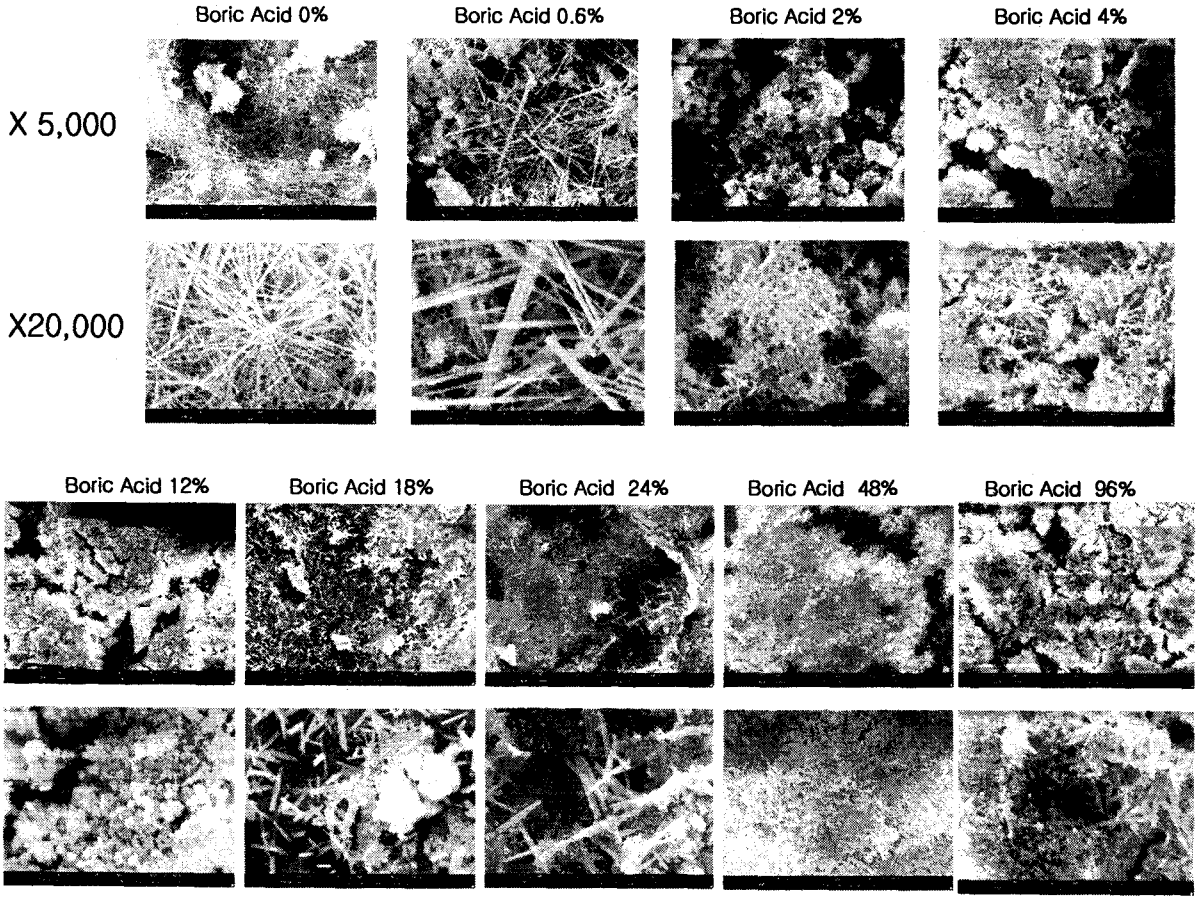

Fig. 4 SEM of synthesic ettringite with H_3BO_3

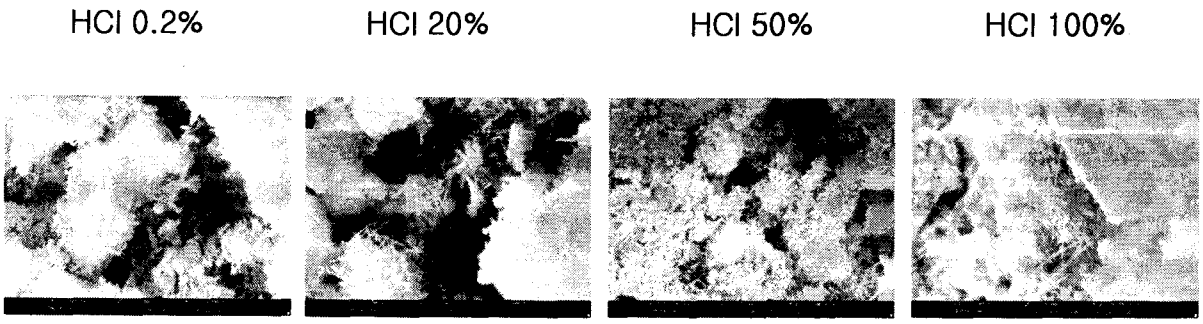

Fig. 5 SEM of synthesic ettringite with HCl

3-3 XRD

Fig.6은 붕산 첨가량에 따른 반응 3일후의 생성 Ettringite에 대한 XRD 결과이다. pH가 11이상을 나타내는 붕산 무첨가시에는 Ettringite 결정 peak가 매우 뚜렷하게 나타나며 pH가 11정도를 나타내는 붕산 0.6, 2, 4% 첨가시에도 매우 양호한 Ettringite 결정 peak를 나타내고 있다. 그러나 pH가 10이상을 나타내는 붕산 12% 첨가시에는 Ettringite화하지 못한 석고 peak가 나타나기 시작하며 붕산18% 첨가시에는 Ettringite 결정 peak는 크게 감소하는 반면 석고 peak는 더욱 크게 발달하고 있고 붕산 24% 첨가시에는 Ettringite 결정 peak는 거의 보이지 않고 석고 peak가 크게 형성됨을 알수 있다. 또한 pH가 10 이하를 나타내는 붕산 48% 이상 첨가시에는 Ettringite peak와 석고 peak 모두 나타나지 않고 비정질의 상태로 남아있는 것을 볼수 있다. 이러한 비정질 물질은 Yoo[4]등의 연구에 의한 것처럼 B와 결합된 Al이온의 gelatinous한 물질을 형성함으로써 안정화하여 Ettringite 생성을 방해하는 것으로 보인다.

Fig.7은 염산 첨가량 따른 반응 3일후의 생성 Ettringite에 대한 XRD결과이다. SEM 사진에서와 마찬가지로 pH가 10 이상을 나타내는 염산 0.2, 20, 50% 첨가시에는 매우 양호한 Ettringite 결정 peak를 나타내고 있으나 pH가 약 4정도를 나타내는 염산 100% 첨가시에는Ettringite peak가 크게 저하하고 석고 peak가 크게 나타나고 있는 것을 볼수 있다.

Fig. 8는 합성된 순수 Ettringite에 질산을 첨가하여 pH를 변화 시킨 후의 XRD의 결과이다.

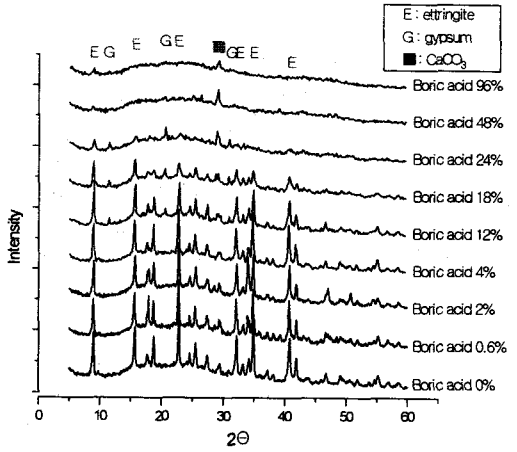

Fig.6 XRD pattern of synthesic ettringite with H_3BO_3

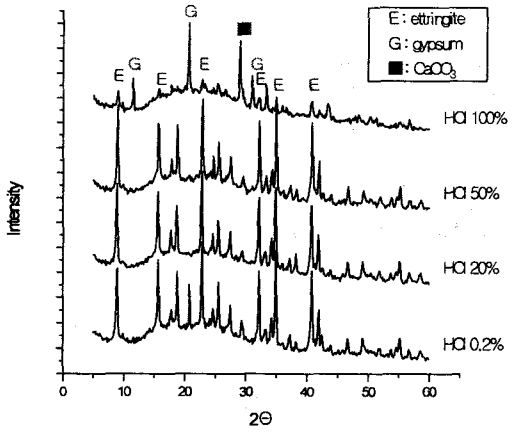

Fig.7 XRD pattern of synthesic ettringite with HCl

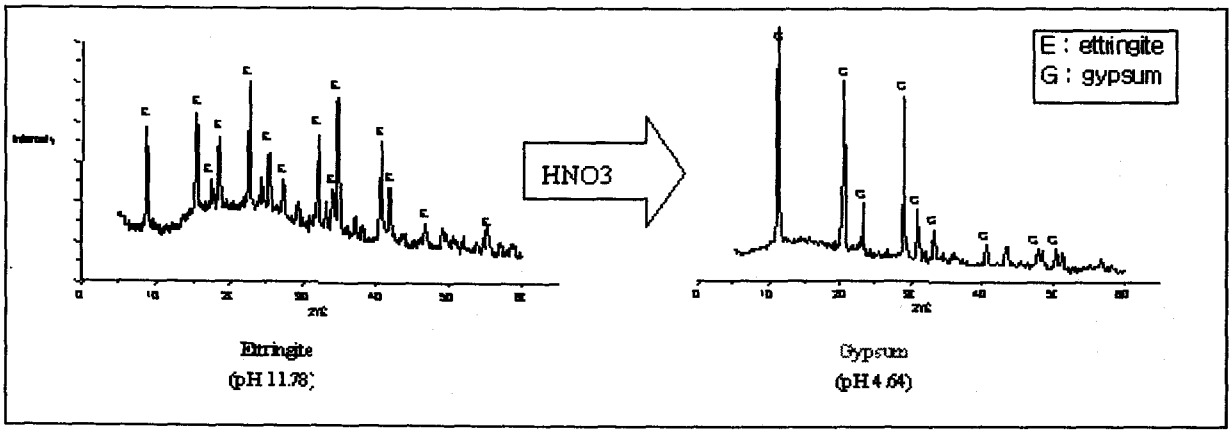

Fig.8 XRD pattern of synthesic ettringite with HNO_3

pH 11.78의 순수 Ettringite가 질산을 첨가하여 pH는 4.64로 하락하면서 석고로 전환되는 것을 볼 수 있다.

Fig. 9는 염산을 0.2, 50, 100%첨가한 합성 Ettringite에 pH변화를 주기위하여 KOH와 HCl을 첨가한 시료의 XRD 결과이다. 그림에서와 같이 염산 100% 첨가에 의해 pH4.39인 합성 Ettringite가 KOH 첨가에따라 pH가 10.21로 상승함으로써 Ettringite의 peak는 커지는 반면 석고 peak는 작아지는 것을 볼수 있다. 또한 pH 9.84와 10.90인 합성Ettringite는 HCl을 첨가함으로써 pH가 각각 5.20과 5.01로 하락함에 따라 Ettringite peak가 급격히 작아지는 것을 볼수 있다. 즉 pH 10 이하에서는 Ettringite 결정생성이 현저하게 방해받으며 석고가 생성되는 것으로 보아 낮은 pH에서는 Yoo[4),5),6)]등의 연구에서와 같이 Al 이온이 Ettringite 생성에 관여하지 않고 Bayerite[AlO(OH)]와 Boehmite [$Al(OH)_3$]등의 난용성 Al-rich gel을 생성함으로써 안정화하기 때문으로 보인다. 또한 Paul[7)]에 의하면 알루미늄은 수용액중에서 pH가 3.2이하에서는 Al^{3+}, pH가 3.2에서 10.7까지는 $Al(OH)_3$, pH가 10.7이상에서는 AlO_2^-로 존재한다는 실험결과와도 일치하고 있다. 따라서 이러한 낮은 반응성의 aluminate gel이 석고의 반응성도 떨어뜨리게 되므로써 석고는 Ettringite를 생성하기보다는 자체 결정성장을 일으키게 되는 것으로 보인다.

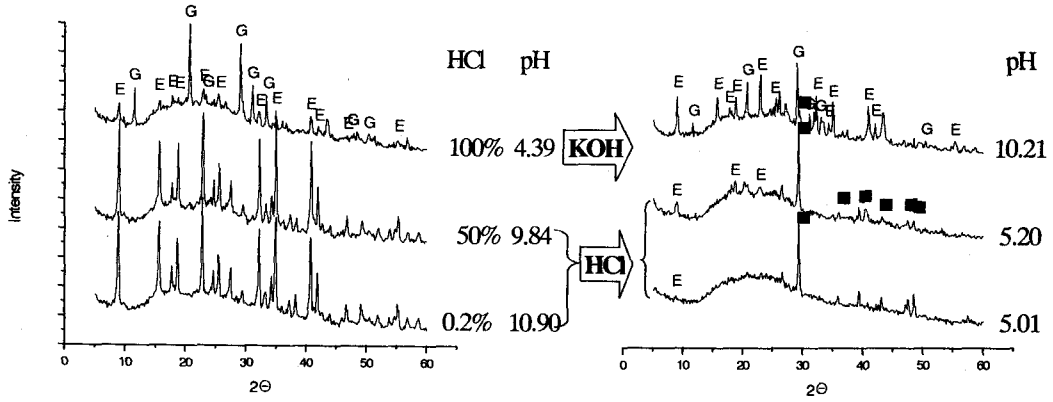

Fig.9 XRD pattern of synthesic ettringite in HCl soution with HCl and KOH

4. 결 론

이상과 같이 합성 Ettringite에 대한 pH의 영향에 대한 실험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 붕산, 염산, 질산 및 수산화칼륨은 Ettringite의 결정생성에 영향을 준다. 그러나 Ettringite의 결정생성은 붕산, 염산, 질산 및 수산화칼륨등의 이온에 의한 영향보다는 pH의 변화에 의한 영향을 크게 받는다.

2) 생성된 Ettringite결정은 높은 pH(>10)에서는 안정하며 낮은 pH(<10)에서는 매우 불안정하다는 것을 알 수 있다.

3) 낮은 pH(<10)에서 Ettringite가 불안정하게 생성되어 석고가 생성되는 것은 낮은 pH에서는 Aluminate gel이 Ettringite 결정생성에 관여하지 않고 안정화함에 기인하는 것으로 보인다.

< References >

1. H.F.W. Taylor "Review of the 42th Genernal Meeting - Technical Session in Tokoy." pp44 - 47. 1988.
2. R.H. Bogue and lerch,W, "Hydration of portland cement compounds"Ind. Eng, chem.,26, No.8, 837-847(1934)
3. W.C. Hansen and J.S. Offutt, "Gypsum and Anhydrate of Portland Cement,"Chicago : Unated State Gypsum (1969)
4. Yoo.KS, H.Fujimori, K.Ioku, S.Goto and Lee.KH "Influence of H_3BO_3 on the Hydration of Calcium sulfoaluminate and calcium aluminate" Transaction of the matierial Research society of Japan 25[2] 551-555(2000)
5. H.Uchikawa and S.Uchida, "Influence of Boric Acid on Hydration of Ultra Rapid Hardening Cement" Report of Central Research Laboratory of Onoda Cement Co., Ltd(1977)
6. Yoo. KS and Lee.KH
   Journal of the Korea Ceramic Society, 36[6],583-93(1998)
7. A. Paul, J.Mater. sci,12,2246(1977)