

석고첨가 여부에 따른 $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_{2x}\text{Al}_2\text{O}_6$ 고용체의 현탁액반응

신 규 연

<쌍용중앙연구소>

1. 서 론

시멘트 pore fluids의 화학조성 분석데이터를 주목하여보면 수화반응이 진행됨에 따라 수용액상중에 알카리(Na, K)가 농축되는 것을 알 수 있다.

이는 수화과정에서 클린커상들로부터 계속해서 알카리가 방출될 뿐 아니라 시간에 따라 잔존하는 수용액상의 채적이 감소되기 때문이다.

또한, $\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ system 연구에서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해도는 알카리함량이 증가함에 따라 급속히 감소된다는 보고^{1,2)}가 있는데, 이는 common-ion effect로 추측되어지며, 이러한 현상은 화학적으로 복합적인 계통인 portland cement-water system에 있어서도 수용액상의 조성을 지배하는 것으로 나타난다는 실험적보고^{3,4)}가 있다.

그러나, cement-water system의 변화는 너무 복잡성을 갖고 있으므로 시간에 따른 용액조성의 변화를 직접적인 방법으로 관측한 데이터만으로는 해석상의 어려움이 있으므로 이것을 해석하기 위해서는 이들 화학조성 변화와 미구조적인 변화 등과 같은 여러가지 다른 징후들간의 상관관계가 필요하다.

그러므로 여러 개의 solid phase와 수용액간의 상호작용의 본질성 및 그 반응범위를 추정하기전에 먼저 개별적인 solid phase의 거동을 조사하여보는 것이 복합적계통의 변화를 해석하는데 유리하다.

시멘트의 초기 수화과정은 C_3A 함량에 의하여 지배된다고 lerch⁵⁾에 의하여 이미 보고되었으며, 클린커중 알카리의 많은 함량이 C_3A 에 고용되어 있다는 것은 오늘날 널리 인식되어져 있다.

또한, 최근 han⁶⁾은 C_3A 화학조성 변화에 대하여 재검토를 하여본 결과 C_3A 의 고용량 등에 관한 새로운 데이터를 보고 하였다.

이러한 기보고들에 의하여 시멘트 수화에 있어서 적어도 3~7일까지의 수용액상중 화학조성을 지배하는 반응은 주로 C_3A 와 석고 또는 다른 수용성 황산염(잠재수용성 황산염포함)간의 반응의 결과로서 일어난다는 사실이 일반적으로 인식되어져 있다.

이러한 수용액상의 화학조성변화 특징은 수화과정에서 일어나는 여러 중요한 결과에 영향을 미치는데 그중의 한 예로서 다소 늦게 수화과정을 거쳐서 나타나는 alite와 belite 상들의 강도발현은 수용액상의 조성이 순수한 물 또는 포화상태의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 용액과 동등한 Ca^{2+} 농도의 수용액상과의 반응에 의하여 일어나는 것이 아니고, 주로 initial set period 동안 C_3A 의 반응에 의하여 이미 본질적으로 변형된 조성을 갖고있는 수용액상과의 반응에 의하여 일어난다는 점이다. 이러한 수화과정의 특징 즉 C_3A 고용체의 수화거동에서 나타나는 흥미로운 현상은 선임연구자들에 의하여 광범위하게 연구보고⁷⁻¹⁴⁾ 되어 왔으므로 필자의 견해로도 타당성이 있다고 생각되어 진다.

그러나, 비록 많은 관련성있는 연구들이 문헌상으로 보고되고 있지만 이들 실험결과들과 실제로 시멘트 사용시 일어나는 결과와는 직접적으로 비교할 수 없는데, 이는 일부분 실험상의 어려움에 의하여 실험조건이 바뀌어지기 때문에 상대비교할 수 있는 계통이 결핍되었기 때문이다. 즉 대부분의 연구자들이 전형적으로 W/S 비가 높은 현탁액을 대상으로 연구하였기 때문에(간혹 실제 건설상에서 사용되는 전형적인 W/S 비와 동등한 굳은 시멘트로부터 pore fluids의 추출이 가능한 압축기를 사용하여 얻어진 데이터¹⁵⁾도 있다) 대부분의 문헌들은 약간의 석고를 첨가한 현탁액에 대한 데이터를 보고^{16,17)}하고 있으므로 실험상의 결과와 실제적으로 시멘트 사용상의 결과간의 타당한 비교를 명확하게 할 수 없다.

본 실험은 이러한 문제점과 아래에 서술한 항목들에 의하여 동기를 얻어 실험을 행하였는데, 본보에서는 일차적으로 순수한 C_3A 및 Na가 고용된 C_3A 를 대상으로 현탁액상에서의 수화과정동안 일어나는 용액상의 변화를 보고하고자 한다.

(1) 용액상의 화학조성들의 변화는 수화작용을 하는동안 나타나는 transport process와 mass balance를 명확하게 이해할 수 있는 중요한 parameter이므로 충분한 연구대상의 가치가 있다.

오늘날 C_3A 의 수화는 반응생성표면물의 형성에 의하여 영향을 받으며 수용액상의 조성은 C_3A 수화후에 계속 이어지는 수화 즉, less-reactive phase들과 더 나아가서는 cement-aggregate 계의 반응에 이르기까지 영향을 미칠 수 있는 조건들을 반영한다고 알려져 있다.

(2) 클린커 등과 같은 complex mixture에서 일어나는 화학적 상호작용을 추정하기 위하여서는 먼저 개별적인 클린커 성분의 거동을 파악하는 것이 수화과정에서 일어나는 변화를 정량적으로 이해하는 것이 필수적이다.

(3) cement-water mixture와 같은 복잡한 계에서 수화작용동안 일어날 수 있는 평형상태의 결핍과 역행할 수 없는 수화본성을 알기 위해서는 특성이 잘 파악된 물질을 대상으로 재현성 실험을 행하는 것이 현재의 실험기술 여건에서 생성반응물의 특성을

적절하게 파악할 수 있다.

2. 실험 방법

2-1 시료조제

lee¹⁸⁾의 보고에서 서술한 바와같은 방법으로 CaO, $C_{12}A_7$, sodium aluminates 등이 전혀 존재하지 않는 순수한 C_3A 및 Na가 고용된 C_3A 고용체상을 갖는 시료를 조제하였다.

<표-1>에 본 실험에 사용된 각 시료들의 화학조성과 특성을 나타내었다.

<표-1> Characterization Data for C_3A Solid Solutions

Solid Solution Formula †	Symmetry	Specific Surface cm^2/g	Composition by Analysis, wt %			
			CaO	Al_2O_3	Na_2O	Σ
$N_{0.01}C_{3.03}A$	C	1692	62.31	37.33	0.13	99.77
$N_{0.01}C_{3.05}A$	C	2120	62.50	37.23	0.32	100.05
$N_{0.07}C_{2.97}A$	C+O	1562	61.04	37.41	1.53	99.98
$N_{0.10}C_{2.94}A$	C+O	2274	60.57	37.40	2.23	100.20
$N_{0.17}C_{2.82}A$	O	2179	59.04	38.05	4.04	101.13
$N_{0.25}C_{2.72}A$	M	2059	57.30	37.88	5.65	100.83
$N_{0.26}C_{2.73}A$	M	1988	57.01	37.91	5.97	100.89

Abbreviations : C = cubic, O = orthorhombic, M = monoclinic

† Approximate formula, calculated from raw analytical data.

2-2 수화실험 및 시료분석

수화실험은 대상시료 1g 이 미리 측정된량의 CO_2 가 배제된 증류수가 담겨져 있는 마개가 있는 plastic flask 내에 들어감으로써 시작된다.

시료가 flask 내에 들어간 즉시 flask 내에 N_2 gas를 흘려보냄으로써 flask내의 CO_2 를 배제시키는 동시에 magnetic stirrer로 분석용 용액을 추출하기 위한 일정시간까지 시료를 교반시킨다.

이때 magnetic stirrer는 열을 발생시켜 flask내의 수용액의 온도를 높일 수 있으므로 교반하는 동안 수용액의 온도는 $30 \pm 2^\circ C$ 로 유지가 가능하도록 장치상의 조치를

취하였다.

추출된 용액은 원심분리기로 분리한후 hypodermic syringe를 사용하여 표면위로 떠오르는 맑은 용액만을 채취한 후 여기에 standard acid를 첨가시킨 후 분석용 시료로 사용하였으며, 분석용기로서는 Ca와 Al은 perkin elmer 305 atomic absorption instrument, Na는 flame photometer로 기기분석하였고, sulphate는 중량측정 및 탁도측정방법으로 분석하였다. 한편 수용액상의 ph electrode를 electronic ph meter에 연결시켜 측정하였다.

수화실험은 Na와 Ca가 steady-state의 농도를 유지할 때 끝맺음을 하게 되는데, 이때까지의 추출액은 전체용액함량의 약 5%의 감소를 가져오게 되므로 최종적으로 남아있는 용액조성 변화에는 큰 영향이 없다고 간주했다.

한편, 수화시험이 끝맺음되는 시점에서 현탁액속에 잔류하고 있는 solid는 CO₂-free 조건에서 여과후 건조시킨 다음 powder diffraction, DT-TGA 기기 등으로 분석되었으며 여과액은 최종적으로 Na와 Ca의 함량을 비롯한 Al의 분석시료로 사용하였다.

3. 실험 결과

3-1 수용액상의 Na와 Ca 및 PH 변화

서로다른 함량의 Na를 고용하고 있는 C₃A의 수화과정시(initial W/S ratio = 100) 수용액의 화학조성 변화를 시간의 함수로 도시하면 <그림-1>과 <그림-2>와 같다.

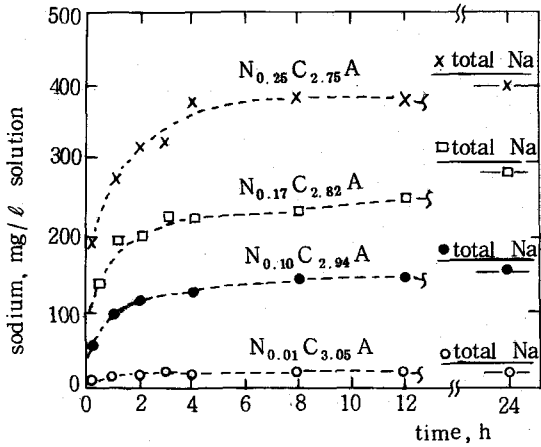
<그림-1>은 Na의 농도변화를, <그림-2>는 Ca의 농도변화를 나타내었다.

최초의 가장 짧은시간(10분 이내)에 채취한 각 시료들에 대한 용액내의 Ca 함량은 매우 비슷하게 나타나나(약 400 mg/l) 수화시간이 경과함에 따라 점차적으로 분기하는데 Na 고용함량이 낮은 시료들은 그들의 Ca 함량내에서 명백한 최대량이 Na 함량의 증가점에서 크게 억제되는 현상이 나타난다. 그러나 수화 24시간에 이르러서는 수용액내의 Na 함량이 증가함에 따라 Ca 함량이 급격한 감소를 나타내는 특성화에 의하여 모든 조합물이 steady-state에 도달한다.

동일실험에서 얻어진 PH변화를 <그림-3>에 나타내었는데, 각 수용액에서 최종적인 PH범위는 11.5에서 11.7까지이다. 이와 같은 차이점은 PH measurement의 오차범위가 ± 0.05 이하 보다도 적기 때문에 의미를 갖고 있다.

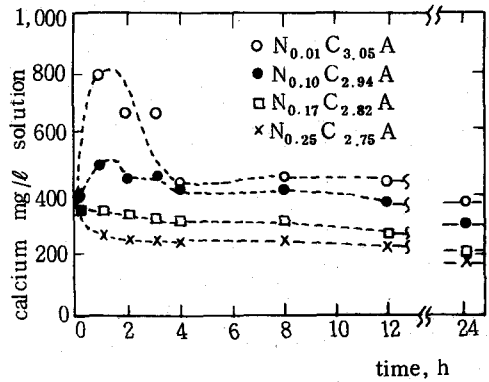
수용액이 steady-state에 도달하였을 때, PH는 처음에는 수용액상의 Na 함량이 증가하는 것에 의하여 내려가나 최소점(PH ≃ 11.5)을 지나고 나서는 PH는 다시 Na 함량이 증가함에 따라 올라간다. 물론 PH값은 수용성의 Al에 의하여 OH⁻의 복잡한 변화범위를 포함하여 부분적으로 CaOH⁺와 수용액상의 중성 Ca(OH)₂로 존재할 수

있는 Na 와 Ca 농도의 complex function 이다.



<그림-1>

Sodium concentration in solution, w/s ratio = 100. Horizontal line shows the calculated Na concentration assuming total release to the solution.

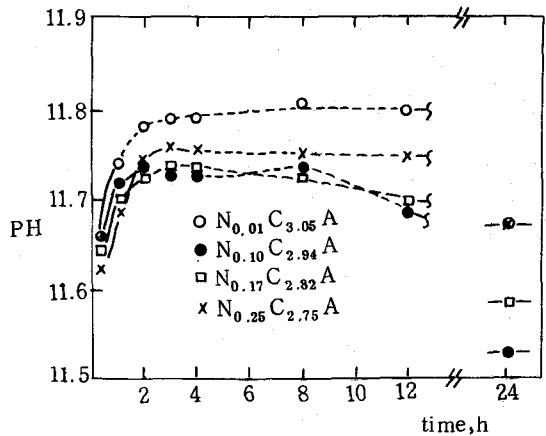


<그림-2>

Calcium concentration in solution, w/s ratio = 100.

한편, 수용액상내 Na 방출속도는 anhydrous C_3A 상의 소멸과 대략 일치하는데 이는 XRD 로 인지하였다.

따라서 C_3A 구조로부터 Na 방출은 C_3A 수화보다 먼저 일어나지 않는 것으로 보아 두 경우가 동시에 발생하는 것 같다. 또한, 수용액중의 Na 방출속도는 서로 다른 함량의 Na 를 고용하고 있는 C_3A 들간의 수화속도가 큰차이점이 없으며 pure C_3A 수화보다는 약간 늦어질 수가 있다는 것을 암시하고 있다. 이점에 대해서는 C_3A 수화속도에 Na가 약간의 지연효과를 나타낸다는 선임연구자들의 보고가 있다.



<그림-3>

Solution pH, w/s ratio = 100.

24 시간후 XRD와 DT-TGA에 의하여 수용액내 존재하는 C_3A 는 모두 수화되었음을 확인하였으며, 실제상으로도 C_3A 에 고용되어 있는 Na가 용액내로 모두 방출되었음을 제산치로 나타낸 방출량이 짧은 수평선 분절에 의하여 보여지고 있다. 따라서 필자는 수화된 고체상들에 대하여 수용액상의 Na가 결정화적인 화학상의 결합이

나 또한 화학적인 흡착현상이 나타나지 않는다고 결론지었다.

〈그림-4〉는 정상상태에 도달하는 동안 서로 다른 Na 함량을 고용하고 있는 특정한 C_3A 의 용액조성들이 어떻게 변화하는가를 알기 위하여 시간에 따른 각 시료들로부터 얻어진 연속적인데이터 점들을 light curve로 나타내었다. heavy line으로 표시한 정상상태의 곡선은 각 시료들간에 있어서 최종적인 연속 점들을 연결하였는데, 비록 그림에서는 3개의 data set 들만 나타내었지만 다수의 다른 시료들에 있어서 얻어진 data set 들도 모두 본질적으로 동일한 정상 상태곡선에 수렴하는 것으로 나타났다.

그러나 이와같이 정상상태의 결과가 일관성 있음에도 불구하고 이들이 반드시 진값의 thermodynamic equilibria를 나타내는 것은 아니다. 고상들에 대한 XRD, DT-TGA 분석 결과로서 AH_3 (gibbsite)로부터 principal-phase인 C_3AH_6 가 발달될 동안 hexagonal calcium aluminate 수화물들의 적은량이 동시에 잔존하고 있음을 알수 있다.

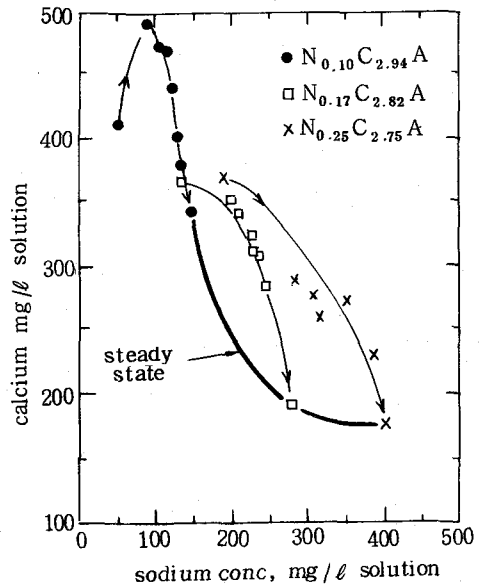
낮은 Na 함량에서 측정된 Ca 농도는 기 보고된데이터¹⁹⁻²²⁾와 비교할 때 C_3AH_6 단독일 때의 equilibrium solubility에서의 기대값보다 높다. 따라서 측정된 용해도값은 C_3AH_6 보다 높은 용해도를 갖는 다른 상들의 존재와 더불어 C_3AH_6 가 비교적 poor crystallinity로 존재하는 것을 나타낸다고 생각되어 진다.

그러나 본 수화실험과정에서 측정된 용액농도는 재현성이 있는 것으로 보아 적어도 pseudo-equilibrium인 것으로 사고되어지므로 필자는 이들 용액농도를 "natural values"라고 명명하였다.

3-2 water/solid ratio 변화의 영향

〈그림-5〉는 특정시료를 대상으로 광범위한 W/S 비 변화에 따른 용액조성들을 나타내었으며, 수화 10분부터 24시간까지의 시간의 증가방향은 화살표로 표시하였다.

일반적으로 수화 24시간후 W/S 비 50부터 250까지에서 얻어진 natural 용액조성들은 Na 함량이 높은 용액에서는 〈그림-4〉에서 나타난 바와 같은 경향이다.



〈그림-4〉

Change in solution compositions during the attainment of a steady state

그러나 지극히 높은 W/S 비에서는 예외인데, 이는 W/S 비가 무한대로 감에 따라 incongruent dissolution 이 누적적으로 중요한 요인으로 작용하기 때문에 앞에서 말한 경향과는 일치하지 않는다.

그러나 일정 제한범위안에서 W/S 비는 용액의 Na 농도를 좌우하는 두 요인중의 하나(또 하나의 요인은 C_3A 에 고용되어 있는 Na 함량)이므로 단지 natural 용액농도와 관련된다. 그래서 Na 함량은 예를들면 일정한 W/S 비에서 Ca와 Al 함량이 Na 함량에 의하여 필연적으로 고정되는 것으로 검지 되어지는 한 조절되어지는 independent variable로 존재하는 것으로 보여진다.

Al 함량에 대한 데이터는 다음 section에 나타내었다.

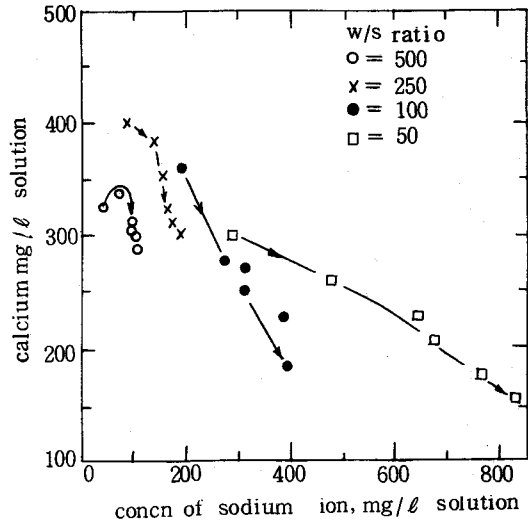
이들 데이터는 낮은 W/S 비, 더 나아가서는 paste 수화조건 하에서 일어날 수도 있는 근본적인 화학적 영향을 별도의 Na source인 NaOH 등을 첨가하는 것에 의하여 suspension 수화하는 동안 simulation 될 수 있다는 가능성을 나타낸다. 유사화한 Na 조성들의 실험결과는 Na source 영향 검토에서 언급될 것이다.

3-3 Al의 용해도

Al의 용해도는 Na와 Ca 농도가 정상상태의 값을 나타낼 때(수화 24시간후) 측정하였다.

<표-2>는 C_3A 에 NaOH를 Na source로 첨가하여 만든 simulate 용액과 이들 실험들로부터 얻은 대표적인 분석치를 나타내었다. Na를 고용하고 있는 C_3A 실험에서 natural 수화에 의하여 일관된 결과들을 얻을 수 있었는데 이들을 <그림-6>에 나타내었다.

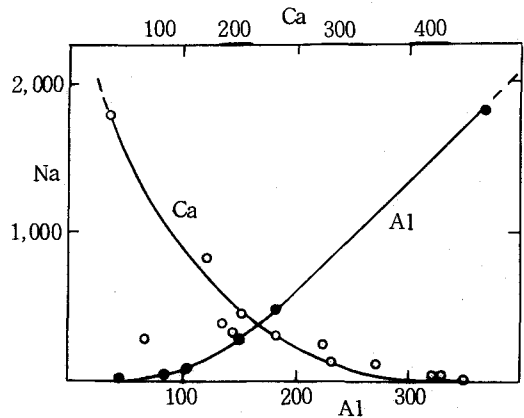
이들 결과치들은 최소의 데이터로서 unknown 용액조성을 예견할 수 있게 서로 다른 형태로 존재하는데 이러한 경우에는 수용액상의 Na 함량을 알아야한다. 예를들면 30℃에서 C_3A 가 용액과 반응하여 정상상태에 도달하였을 때 용액내의 Na 농도가 1g/l (= 1000 mg 또는 0.043 m)일때 Ca와 Al의 농도를 알려고 할 때는 도표에서 Na1000



<그림-5>

Effect of changing W/S ratio on solution compositions

mg/l 인 점에서 수평으로 교차하는 작도 선을 그어서 Ca와 Al 곡선의 교차점을 찾아서 그들의 농도값을 각각 알아낼 수 있다. 그래서 위와 같은 경우는 Ca는 120 mg/l 이고 Al은 260 mg/l 으로 나타나는데 CaO-Al₂O₃-H₂O계의 용해도와 비교하여보면 Ca 용해도는 감소되고 Al은 급격히 증가되었다. 이들 데이터는 W/S 비가 Na 농도에 영향을 미치는 경우, 예를들면 높은 W/S비(typically > 250)에서는 고상이 incongruent dissolution 하기 때문에 용해도값들이 이러한 경향을 잘 나타내지 않는다는 점을 제외하고는, W/S비에 대해서 독립적으로 나타난다고 생각된다.



< 그림 - 6 >

Nomograph for determining solution compositions arising from natural hydration of C₃A solid solutions. See text for an explanation of its use. Scale units are mg/l

3-4 Na source 의 영향

W/S비가 낮을때 나타날 수 있는 높은 Na 함량의 영향을 알아보기 위하여 (1)Na가 고용된 C₃A (2) 순수한 C₃A에 sodium hydroxide 로 동가의 Na 를 첨가한 실험에서 얻어진 결과를 비교하여 보았다. < 표-2 > 는 이들 실험의 steady-state에서 용액농도를 비교한 것이다.

< 표-2 > Dependence of Solution Composition on Sodium Source. †

Solid Composition	Aqueous Phase	Solution Ca	phase Na	conc. Al	Solution pH
N _{0.07} C _{2.97} A	H ₂ O	189	461	187	11.63
N _{0.01} C _{3.03} A	NaOH	120	482	93	11.70
N _{0.26} C _{2.73} A	H ₂ O	46	1824	366	11.83
N _{0.01} C _{3.03} A	NaOH	69	1842	38	11.92

† After 30 h hydration: w/s ratio = 25.

< 표-2 >에서 첫번째 실험 즉 N_{0.07} C_{2.97} A 시료를 대상으로 한 실험(W/S=25)에서는 수화 30 시간후에 수용액상중 Na가 461 mg/l으로 나타났으며, 다른 수화조

건은 모두 동일시하고 다만 대상시료만 순수한 C_3A 와 $NaOH$ 를 사용하여 수용액상의 Na 함량은 target로 유사화한 실험에서도 거의 비슷한 482 mg/l이 나타났다.

그러나 두 용액에서의 Ca 와 Al 함량은 현저하게 다르게 나타난다. 위와같은 유사한 실험을 Na 농도가 더 높은 경우(~ 1800 mg/l)에서도 행하였는데 Na 함량은 거의 정확하게 유사화된 상태에서도 동일경향으로 Ca 와 Al 함량은 매우 다르게 나타났다. 이와같은 차이점은 natural hydration에서는 처음에는 Na 함량이 zero 상태이나 수화가 진행됨에 따라 점차적으로 증가하지만 simulation 실험에서는 수화반응개시부터 Na 함량이 일정하게 존재하기 때문으로 생각되어진다.

따라서 필자는 이와같이 Al 함량이 서로 차이가나는 것은 simulants의 초기수화동안 C_3A 입자표면에 $Ca(OH)_2$ 가 형성됨으로써 이들 $Ca(OH)_2$ 가 주로 C_3AH_6 를 형성하기 위하여 Al 과 반응하여 수용액내의 Al 를 고갈시키기 때문으로 해석하였다.

3-5 석고존재 하에서의 반응

sulphate 첨가의 영향은 C_3A 고용체와 석고와의 혼합물(weight ratio = 4:1)을 대상으로 조사하였다.

첨가된 석고량은 C_3A 가 전부 monosulphate로 전환하기에는 다소 부족한 편이고, ettringite로 완전히 전환하기에는 많은량이 부족한편이며 이들 실험은 $W/S = 20$ 에서 행하여졌다.

석고첨가는 수화속도를 크게 지연시키므로 용액조성이 steady-state에 도달하기까지는 약 72시간이 소요되었다.

반응과정동안 수화개시 최초의 수시간 내에 ettringite와 gibbsite를 포함하여 주로

< 표 - 3 > Reaction of C_3A (4g) With Gypsum (1g) at 30° : w/s = 20

Reaction Mixture C_3A solid solution	Time (d)	Aqueous Phase Composition††				Final pH
		Ca	Na	Na*	Al	
$N_{0.01}C_{3.03}A$	3	406	34	39	57	11.70
$N_{0.07}C_{2.97}A$	3	177	468	454	104	11.83
$N_{0.26}C_{2.73}A$	3	49	1838	1972	227	11.93
$N_{0.26}C_{2.73}A$	7	54	1815	1972	212	11.94
$C_3A + NaOH$						
$N_{0.01}C_{3.03}A$	3	60	1854	1972	203	12.01
$N_{0.01}C_{3.03}A$	3	39	4085	4000	405	12.10

* Calculated Na concentration, assuming no incorporation into or on solid phases.

†† in mg/l. The sulphate content of all the aqueous solutions was less than 10 mg/l.

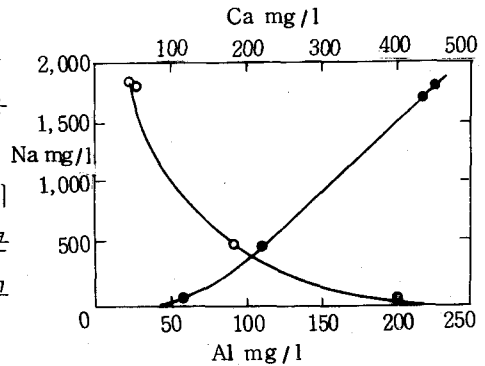
monosulphate 로 확인되었다.

용액조성은 <표-3>에 나타내었고, <그림-7>은 sulphate 존재 하에서 일어나는 수화반응이지만 <그림-6>과 유사하게 나타난다.

석고첨가 여부에 따른 수용액상의 조성을 대비하여 보면 SO_4^{2-} 존재하에서는 Ca 용해도에는 큰 차이점이 없는 것에 반하여 Al 함량은 대략 석고 무첨가시에 비하여 절반정도로 감소된다.

한편 Na source는 Ca와 Al의 용해도에는 큰 변화를 나타내지 않는다.

그래서 석고 존재하에서의 Na source는 최종적인 용액조성을 변경시키지 않을 뿐더러, Na 함량이 적어도 약 4.8 g/l까지는 고상들의 수화발현 순서에는 중요한 영향을 미치지 않는다. 이러한 현상은 석고를 첨가한 현탁액 실험으로써 훨씬 낮은 W/S比인 paste에서 일어나는 반응을 simulate할 수 있는 가능성을 제시한다.



<그림-7>

Na, Al and Ca solubilities in 4:1 gypsum - C₃A solid solutions. see text explanation of Fig. 6 for the correct use of the figure

4. 결 론

- 1) 알카리를 함유하고 있는 C₃A 고용체와 물과의 반응은 complex course로 진행된다. 30℃에서 수화 24시간후 용액조성은 stead-state에 도달하지만 적어도 낮은 알카리 함량에서는 문헌상으로 보고된 평형상태의 포화값과 비교하여 볼 때 아마도 과포화된 Ca와 Al이 남아있는 것 같다. 그럼에도 불구하고 C₃A 입자의 수화과정에서 일어나는 것과 같이 Na가 용액중으로 자연적으로 방출될 때 일관성과 재현성 있는 데이터를 얻을 수 있었다.
- 2) 용액중의 Na가 증가함에 따라 Ca의 용해도는 감소하는 반면 Al의 용해도는 증가한다.
- 3) W/S 비는 처음부터 C₃A에 고용되어 있는 Na로부터 얻을 수 있는 제한된 최대의 Na 함량에 의하여 주로 용해도에 영향을 미치며, 방출된 Na가 Ca와 Al의 농도를 지배한다. 실질적으로 C₃A에 존재하고 있는 모든 Na는 용액중으로 방출되며 흡착 또는 결정학적인 화학상의 결합은 일어나지 않는다.
- 4) alkali source 변화 영향은 크게 나타나는데, 모든 실험조건을 동일시키고 Na source를 NaOH로 하였을 때는 C₃A에 알카리가 고용된 상태에서 수화과정 동안 자연적으로 방출되는 것에 비하여 Al 용해도가 크게 감소된다.

5) sulphate의 영향은 예상했던 바와 같이 영향이 크게 나타나는데, 전반적으로 ettringite 형성이 먼저 일어나나 제한된 함량의 sulphate가 존재할 때는 점차적으로 monosulphate로 전환한다. 또한 sulphate 존재로 인하여 Ca 용해도는 약간 변경되나 Al 용해도는 현저하게 감소되며 이것으로 인하여 PH가 약간 상승한다. 이상과 같이 서로 상대 비교되는 실험조건 하에서 용액이 steady-state에 도달할 때까지 제통적으로 alkali와 sulphate의 영향에 대하여 재현성 있는 데이터를 얻을 수 있었으나, 그럼에도 불구하고 system의 복잡성 때문에 많은 문제점을 풀지 못하고 있다. 차후에 hydrating C_3A 에 형성되는 surface layer의 본질성과 sulphate source의 영향, paste 수화에 대하여 검토할 생각이다.

参 考 文 献

1. W. C. Hansen and F. E. Pressler, *Ind. Eng. Chem.* 39, 1280-2 (1947).
2. N. Fratini, *Ann. chim. applicata* 39, 616-20 (1949).
3. C. D. Lawrence, Special Report 90, U. S. Highway Board, 378-391 (1966).
4. K. Murakami, H. Tanaka and Y. Nakura, *Chem. and Ind.* 1769-70, 14 Dec. 1968.
5. W. Lerch, *Proc. Amer. Soc. Testing Mater.* 46, 1252-93 (1946).
6. K. S. Han, J. A. Gard and F. P. Glasser, *Cem. Concr. Res.* 11, 79-84 (1981).
7. H. N. Stein, *J. Appl. Chem.*, 228-32, 13 May 1963.
8. H. N. Stein, Special Report 90, U. S. Highway Board, 368-377 (1966).
9. R. F. Feldman and V. S. Ramachandran, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 49, [5], 268-73 (1966).
10. E. Breval, *Cem. Concr. Res.* 6, 129-138 (1976).
11. G.A.C.M. Spierings and H. N. Stein, *Cem. Concr. Res.* 6, 487-96 (1976).
12. G.A.C.M. Spierings and H. N. Stein, *Cem. Concr. Res.* 6, 265-72 (1976).
13. J. Skalny, I. Jawed and H. F. W. Taylor, *World Cement Technol.*, 183-95 (Sept. 1978).
14. J. F. Yong "Cement Production and Use" (Proc. Nat. Eng. Foundation Conference) June 1979 (pp. 117-123).
15. S. Diamond and R. S. Barneyback, Jr. "The Effect of Alkalies on the Properties of Concrete" (Cement and Concr. Assoc) Sept. 1976 (pp. 149-162).
16. H. E. Schwiete, U. Ludwig and P. Jager, Special Report 90 U. S. Highway Board, 353-367 (1966).
17. J. Skalny and M. E. Tadros, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 60, [3-4], 174-5 (1977).
18. F. Cervantes Lee and F. P. Glasser, *J. Applied Cryst.*, 12 [4], 407-10 (1979).
19. L. S. Wells, W. F. Clarke and H. F. McMurdie, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 30, [5], 367-409 (1943); R. P. 1539.
20. R. P. Peppler and L. S. Wells, *J. Res. Nat Bur. Stand.*, 52 [2] 75-92 (1954); R.P. 2476.
21. E. P. Flint, H. F. McMurdie and L. S. Wells. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 26, [1], 13-33 (1941) R. P. 1355.
22. A. J. Majumdar and R. Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.* 39 [18], 434-442 (1956).