

CSA계 팽창재의 특성에 미치는 제조조건의 영향

김 병 권* · 한 영 준 · 조 동 원

<쌍용중앙연구소>

1. 서 론

시멘트 몰탈 및 콘크리트는 경화과정에서 필연적으로 건조수축을 동반하며 이러한 건조수축은 구조물에 균열을 발생시키고 따라서 내구성 저하의 주요한 요인으로 작용한다.¹⁾

콘크리트의 건조 수축을 저감하고자 하는 노력은 오래전부터 행해져 왔지만 시멘트 페이스트 자체의 수축성을 개선하지 않고는 근본적으로 건조수축의 유발을 억제할 수 없다. 시멘트 페이스트의 수축을 개선하기 위해 경화시에 적당한 팽창성을 발현하여 수축량을 보상해 주는 방법이 이용되고 있으며 이러한 팽창반응을 일으키는 물질로는 CaO-CaSO₄ 계, C₄A₃S-CaSO₄-CaO 계 (이하 CSA계) 등이 주로 사용되어 왔다.^{2,3)}

팽창재의 적절한 활용은 건조수축 저감에 따른 균열방지 및 경화체 구조의 치밀화 효과를 얻을 수 있어 건축이나 토목 구조물의 내구성 증진에 도움을 주지만 팽창재의 성분중에는 CaSO₄, CaO 등이 상당량 포함되어 있어 과도한 사용은 오히려 구조물의 안정성을 저해하는 원인이 될 수 있으므로 주의를 기해야 한다.

팽창재로서 유효한 특성을 발현하기 위해서는 시멘트의 경화과정중 적절한 시기에 팽창반응을 일으켜야 함은 물론 몰탈이나 콘크리트의 응결, 작업성, 강도발현 및 장기적인 내구성 등에 악영

향을 미치지 않아야 한다.

본 연구에서는 CSA 계 재료의 수화반응과 경화체의 특성 관찰을 통해 팽창성의 발현 기구를 고찰하고, 화학조성, 분말도 등 제조조건을 달리 하여 팽창 특성에 미치는 영향을 검토 하였다.

2. 실험 방법

2.1 사용 재료 및 혼화재의 제조

CSA계 혼화재의 제조를 위해 CSA 클링커, 생석회 및 무수석고를 사용 하였으며 그 화학조성은 표 1에 나타내었다.

이상의 원료를 사용하여 표 2와 같이 화학조성을 달리하는 CSA 계 혼화재를 제조 하였으며 D 계열에 대하여는 CSA 클링커의 분말도를 2,000, 3,000 및 4,000 cm²/g의 3수준 (D₁, D₂, D₃) 으로, 생석회의 분말도를 88 μ m 잔분 10, 20 및 30% (D₄, D₅, D₆) 로 변화하여 팽창성에 미치는 영향을 검토코자 하였다.

2.2 수화액상 분석

제조된 CSA계 혼화재를 물/시멘트비 2.0의 slurry로 제조하여 5분~3일까지의 수화액상중

CSA계 혼화재의 화학조성

< 표 2 >

Type	화 학 성 분 (%)								비 고	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	C/S	A/S	
A	7.6	36.7	0.8	42.5	1.2	0.34	10.7	3.97	3.43	
B	6.1	16.2	0.4	41.7	0.5	0.28	34.2	1.22	0.47	
C	7.0	25.8	0.7	57.1	1.2	0.47	7.4	7.72	3.49	
D*	6.0	13.7	0.4	49.4	0.6	0.36	28.9	1.71	0.47	

*D₁, D₂, D₃ : CSA C/K 분말도 2000, 3000, 4000 cm²/g

D₄, D₅, D₆ : 생석회 88 μ m 잔사 10, 20, 30%

사용원료의 화학조성

< 표 1 >

사용 원료	화 학 성 분 (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	ig.loss
CSA c/k	7.6	36.7	0.8	42.5	1.2	0.34	10.7	0.35
생석회	5.6	1.5	0.6	89.5	1.2	0.75	-	0.76
무수석고	5.0	1.3	0.1	41.2	-	0.24	51.3	0.70

의 Ca^{2+} , Al^{3+} 및 SO_4^{2-} 이온의 농도를 측정하였다.

2.3 부피변화율

CSA계 혼화재를 물/시멘트비 0.5의 페이스트로 제조하여 수분증발을 방지하고 자유로운 변형이 일어날 수 있도록 수지로 밀봉한 후 재령경과에 따른 부피 팽창 및 수축량을 측정하였다.

2.4 수화반응 특성 분석

부피변화 측정시편의 경화체 미세구조를 SEM 관찰을 통해 살펴보았다.

또한 OPC에 대하여 제조된 CSA계 혼화재를 각각 20wt %씩 첨가하여 물/시멘트비 0.5의 페이스트를 제조하여 20°C, RH 95%에서 양생하였으며 재령 경과에 따른 XRD, DT-TG, SEM 관찰을 통하여 수화반응 특성 및 경화체의 미세구조를 검토하였다.

2.5 몰탈 물리성능

D 계열의 혼화재를 OPC에 10% 첨가하여 몰탈의 응결특성 및 길이변화 특성을 측정하였으며 시험방법은 KSF 2562 C (콘크리트용 팽창재 시험방법)에 따랐다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 CSA계 재료의 수화반응

CSA 클링커 중의 C4A3S 광물은 물과 반응하여

칼슘설편 알루미늄 수화물, 칼슘 알루미늄 수화물 및 알루미늄 수화물 등이 생성되며 이때 Ca, Al 및 SO_3 등의 함량과 수화액상 중에서의 이들 이온의 농도, 용해속도 등에 따라 수화물의 생성과 morphology, 특성이 달라지게 된다.

그림 1에 표 2에 따라 제조된 혼화재의 수화액상 중의 이온농도 변화를 나타내었다. Ca^{2+} 이온의 농도는 혼화재 중의 CaO 및 SO_3 함량에 따라 달라지며 CaO 및 SO_3 함량이 높은 D type의 경우 수화 초기부터 상대적으로 높은 농도를 보이고 있다. SO_4^{2-} 이온의 농도는 혼화재 중의 SO_3 함량이 높은 B, D type의 경우가 상대적으로 높았으며 Al^{3+} 이온의 농도는 수화 초기에는 화학조성과 관계없이 낮으나 1시간 이후부터 Al_2O_3 함량이 높은 type A의 경우 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다.

이때 수화물의 생성상태 및 경화체의 미세구조를 SEM을 통해 관찰한 결과 그림 2와 같이 화학조성에 따라 큰 차이를 보이고 있다.

CSA 클링커만을 사용한 type A의 경우 주로 gel상의 수화물로 비교적 치밀한 수화조직을 보이며, SO_3 가 낮고 CaO 함량이 높은 type C는 flake 상의 칼슘 알루미늄 수화물 및 mono-sulfate 등이 미수화 입자를 둘러싸고 있다. 한편 Al_2O_3 함량이 상대적으로 낮고 SO_3 함량이 높은 type B, D의 경우 ettringite의 생성이 확인되나 그 양상이 크게 다르다. 즉 CaO의 함량이 낮은 type B의 경화체에서는 입자간에 장주상의 ettringite가 생성되었으나 CaO의 함량이 높은 type D에서는 입자표면에 매우 작은 크기의 단주상 ettringite가 층을 이루어 생성되었음을 볼 수 있다. 이것은 수화액상 분석 결과 혼화재의 화학조성에 따라 용출된 이온들의 농도가 달라지

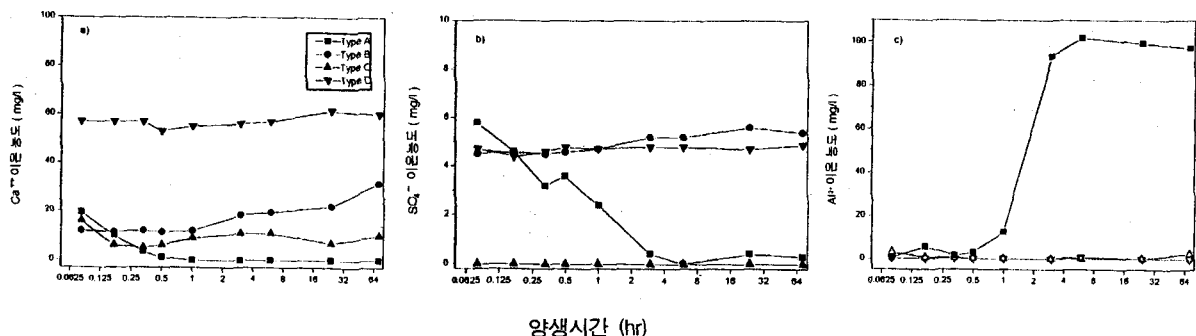


그림 1 CSA계 혼화재의 조성에 따른 수화액상중의 이온 농도 변화 a) Ca^{2+} 이온, b) SO_4^{2-} 이온 c) Al^{3+} 이온

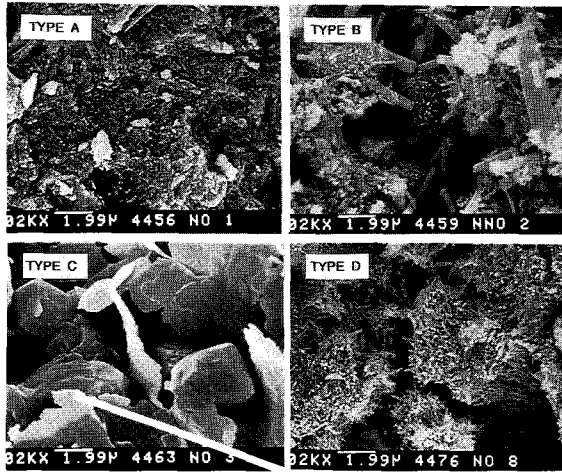


그림 2 CSA계 페이스트 경화체의 미세구조 (재령1일)

고 이에따라 수화물의 생성 및 그 성상이 달라짐을 의미한다.

상기 CSA계 혼화재를 OPC에 첨가한 페이스트 경화체에 대하여 XRD 및 SEM 관찰한 결과 SO₃ 함량이 낮은 type A, C의 경우 혼화재 자체의 페이스트 경화체에서와 마찬가지로 ettringite는 생성되지 않았으며 monosulfate, 칼슘알루미늄네이트 수화물 및 Ca(OH)₂ 등이 생성되었고 type B, D의 경우 다량의 ettringite가 생성되었음을 볼수있다. 이때 CaO 함량이 낮은 type B 혼화재를 첨가하였음에도 단주상의 ettringite가 생성되는 것은 OPC로부터 용해되는 Ca⁺⁺ 이온의 영향으로 수화액상중의 Ca⁺⁺ 이온 농도가 높아진 때문으로 여겨진다.

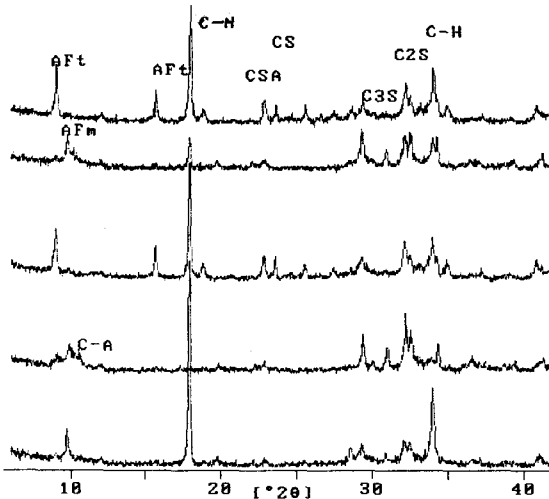


그림 3 CSA계 혼화재를 첨가한 시멘트 경화체의 X선 회절 패턴

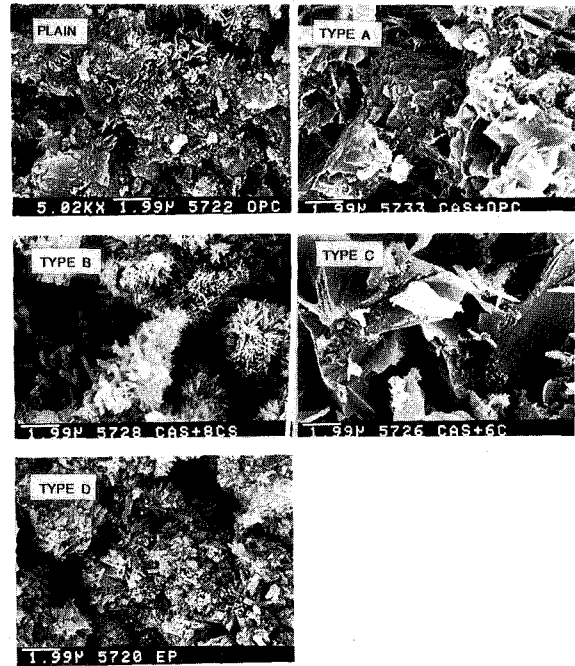


그림 4 CSA계 혼화재를 첨가한 시멘트 경화체의 미세구조

그림 3에 나타난 바와 같이 type B, D의 경우 Ca(OH)₂ 피크의 강도가 OPC의 그것에 비해 낮으며 이는 수화액상중으로 용해된 Ca²⁺ 이온이 ettringite 생성반응에 소모되었기 때문으로 여겨진다.

3.2 CSA계 혼화재의 팽창특성

그림 5에 표 2에 의해 제조된 CSA계 혼화재 페이스트의 부피변화를 나타내었다.

CSA계 혼화재의 부피변화는 앞서 단주상의 ettringite가 생성된 type D의 경우에만 약 40%의 팽창을 보였으며 CaO 혹은 SO₃ 함량이 상대적으로 낮은 경우에는 큰 변화를 보이지 않았다.

즉 혼화재의 화학조성에 따라 생성되는 수화물의 종류와 성상이 달라지고 이것이 팽창성의 발현과 밀접한 관계가 있으며, 수화액상중에 Ca²⁺ 및 SO₃²⁻ 이온의 농도가 충분히 높아 ettringite결정의 핵생성이 입자 표면에서 빠른 속도로 이루어져 미세한 단주상의 결정층이 생성될 때 팽창성을 발현하는 것으로 생각된다.

Sudoh 등⁴⁾은 C₄A₃S 광물의 팽창성과 관련하여 SO₃가 충분할 경우 수화액상중의 Ca²⁺ 이온 농도가 낮을 때는 상대적으로 큰 ettringite 결정

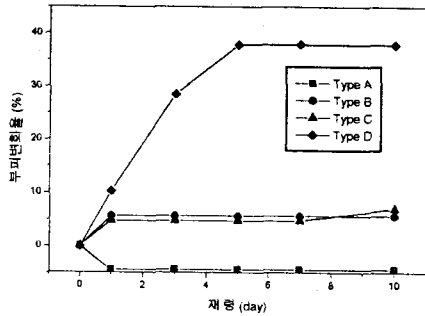


그림 5 CSA계 혼화재 페이스트의 부피변화율

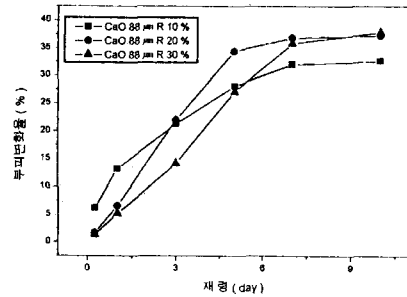


그림 7 생석회의 분말도에 따른 CSA 혼화재의 부피변화율

이 생성되며 팽창성을 나타내지 않으나 CaO 혹은 OPC로부터 충분한 양의 Ca^{2+} 이온이 공급될 때는 미세한 ettringite 층이 C4A3S 결정입자를 둘러싸 수화진행에 따라 이러한 층의 접촉 및 성장에 의해 팽창성을 발현한다고 하였으며 본 실험 결과와 잘 일치하고 있다.

한편 CSA계 혼화재의 팽창성에 미치는 분말도의 영향을 파악하고자 type D의 CSA 클링커 및 생석회의 분말도에 따른 부피변화율을 측정하여 결과를 각각 그림 6과 그림 7에 나타내었다.

CSA 클링커의 분말도가 증가함에 따라 재령 초기부터 팽창율이 증가하고 있으며 blaine 비표면적 $4,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 에서는 재령 10일에서도 지속적인 부피팽창을 보이고 있다.

또한 생석회의 분말도가 증가할수록 초기의 부피팽창은 크나 절대 팽창량은 적어지게 된다. 팽창재로서 유효한 특성을 발휘하기 위해서는 적절한 시기에 팽창성의 발현이 이루어져야 하며 일반적으로 시멘트의 응결경화 이후부터 압축강도 발현율이 50% 정도에 달하는 3 내지 5일에 최대의 팽창을 나타내야 하는 것으로 알려져 있다.⁵⁾

즉 응결경화 이전에 팽창성의 발현이 완결하는

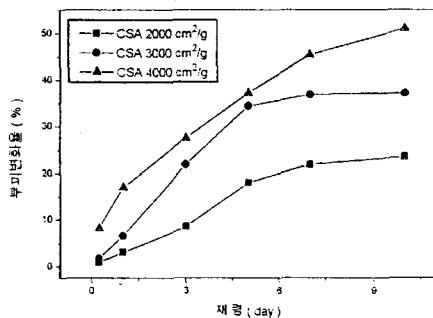


그림 6 CSA 클링커의 분말도에 따른 CSA 혼화재의 부피변화율

경우 어느정도 유동상태이므로 팽창력은 페이스트 내에 흡수되어 그 효과가 크게 상실되고 경화 이후에는 자연적인 수축을 억제할 수 없다. 한편 시멘트가 충분히 강도를 발현한 후에 팽창성이 발현된다면 오히려 팽창에 의한 균열발생 등 구조물에 악영향을 줄 수 있다.

따라서 충분한 팽창성을 발현할 수 있도록 화학조성을 조절해야 함은 물론 적절한 시기에 유효한 최대의 팽창을 일으키도록 사용원료의 선택, 분말도 등을 조절해야 할 것으로 여겨진다.

3.3 몰탈 물리성능

CSA계 혼화재의 제조조건에 따른 물리성능을 검토하기 위해 제조조건을 달리한 type D 계열의 혼화재를 OPC에 첨가하여 응결시간 및 길이 변화 특성을 측정하였다.

CSA 혼화재를 첨가한 시멘트의 응결시간은 혼화재의 분말도에 영향을 받으며 분말도의 증가에 따라 응결시간은 짧아지고 있다. 이것은 분말도가 증가할수록 초기의 수화반응 속도가 빨라지기 때문으로 판단된다.

또한 몰탈의 길이변화 측정결과 CSA 클링커의 분말도가 낮을 때는 절대 팽창량이 작아지며 분말도가 높아지면 팽창량이 증가하나 5일 이후의 팽창이 상대적으로 커지는 것으로 나타났다. 생석회 분말도의 증가는 초기 팽창의 증가를 가져오고 분말도가 낮을수록 재령 후기에서의 팽창이 커짐을 알 수 있다.

이러한 결과는 그림 6, 7의 결과와도 잘 일치하는 것으로 보아 팽창성 혼화재 자체의 특성이 몰탈 혹은 콘크리트의 특성에도 유사하게 작용하는 것으로 여겨진다.

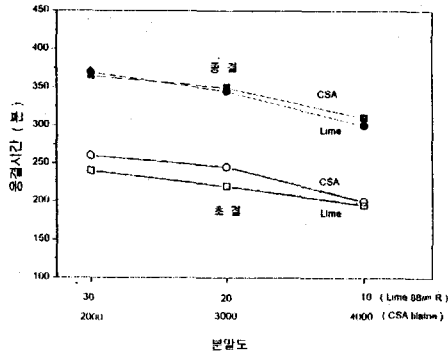


그림 8 CSA 혼화재의 분말도에 따른 응결시간

이와같이 CSA 혼화재 구성재료의 분말도의 변화에 따라 초기의 수화반응 속도가 달라져 작업성에 영향을 줄뿐 아니라 팽창반응에도 영향을 주므로 팽창재로서 유효한 특성을 얻기 위해서는 유용한 재료의 선택은 물론 화학조성, 분말도 등 제조조건에 주의를 기울여야 할 것으로 생각된다.

4. 결론

CSA계 팽창성 혼화재의 수화 반응, 팽창성의 발현 기구 및 팽창성에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 검토한 결과는 다음과 같다.

1) CSA계 재료는 CaO와 CaSO₄의 존재 및 화학 성분비에 따라 수화반응 및 생성되는 수화물의 종류와 성상이 달라지며 생성되는 수화물은 ettringite, monosulfate, 칼슘 알루미늄에이트 수화물 등이었다.

2) 팽창성의 발현은 수화 액상중의 Ca²⁺ 및 SO₄²⁻ 이온 농도가 상대적으로 높을 때 입자 표면에 생성되는 미세한 단주상의 ettringite 층이 수화 진행에 따라 접촉, 성장함에 기인하는 것으로 생각된다.

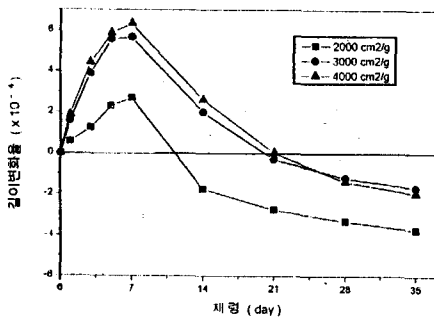


그림 9 CSA 클링커 분말도에 따른 몰탈 길이변화

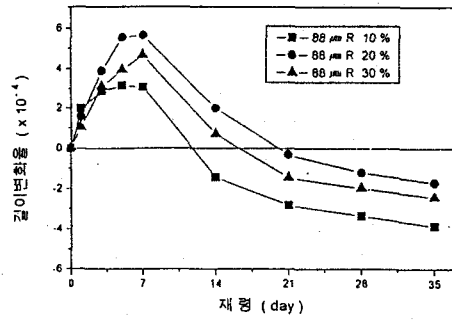


그림 10 생석회의 분말도에 따른 몰탈 길이변화

3) CSA계 혼화재의 특성은 혼화재를 첨가한 몰탈의 특성에 영향을 미치며 CSA 클링커의 분말도 증가에 따라 팽창량은 증가하나 유효 팽창시기 이후의 팽창량 증가를 야기하였으며, 생석회의 분말도가 증가할수록 초기팽창량이 증가하고 절대 팽창량은 감소 하였다. 또한 분말도의 증가에 따라 응결시간이 짧아지는 경향을 보였다.

4) 따라서 CSA계 팽창재는 유효한 시기에 적절한 팽창력을 발휘하고 시멘트의 작업성과 제반 물리성능에 손실을 가져오지 않도록 구성재료의 성분 및 입도 등을 조절해야 할 것으로 여겨진다

<참고 문헌>

1. 五味秀明, “最近のコンクリート混和材/2.4 膨張材”, 콘크리트工学, Vol.26, No.4, pp.32-36, 1988
2. 木釋久兵衛, 大岸佐吉, “무수축성세멘트모르탈의 성능에 관한 실험”, 세멘트 기술년보, Vol. 21, pp.211-216, 1967
3. 三宅信雄, 中川晃次, 磯貝 純, “カルシウムサルポアルミネイト세멘트混和材의 基礎性狀”, 세멘트 기술년보, Vol.29, pp.121-126, 1975
4. T. Nakamura, G. Sudoh and S. Akaiwa, “Mineralogical composition of expansive cement clinker rich in SiO₂ and its expansibility”, 5th ICC, Vol.4, pp.351-365, 1968
5. 山崎之曲, “膨張性 混和材에 用いた 콘크리트의 膨張機構”, 세멘트·콘크리트, No. 352, pp.10-18, 1976
6. M. Okusima, R. Kondo and Y. Ono, “Development of expansive cement with calcium sulphoaluminous cement clinker” 5th ICC, Vol.4 pp.419-438, 1968