

CSA계 크링카를 이용한 초속경 시멘트의 수화특성에 관한 고찰

이 의 학 · 정 찬 일*

〈현대시멘트(주) 단양공장〉

1. 서 론

포틀랜드시멘트(CaO - SiO₂ - Al₂O₃ - Fe₂O₃계)는 오랜 연구와 역사에 의해 이전부터 완성된 재료의 형태를 나타내고 있으나, 거기에는 시멘트의 성질인 이른바 건조수축과 균열, 느린 경화속도, 약한 인장강도 등의 문제점이 필연적이기 때문에 이에 대한 대처방안으로서 비포틀랜드계 시멘트 성분인 CaO-Al₂O₃-SO₃계(이하 CSA로 표기)를 이용한 modified belite cement 연구⁽¹⁻⁶⁾가 활발하게 전개되어 왔다.

잘 알려진 바와 같이 CSA계에서 CaO 성분이 많으면 팽창성이 강하게 되고, Al₂O₃ 성분이 많으면 팽창성에 조강성을 나타내고, 응결제어와 초기강도발현을 위해 SO₃ 성분 등이 필요하게 된다. 이러한 성분으로 구성된 CSA 시멘트의 수화특성은 ettringite(C₃A · 3CaSO₄ · 32H₂O)의 생성에 기인한 급경성과 팽창성에 있다. 이러한 ettringite는 1890년 Candlot에 의해서 발견되어 Candlot's Salt로 명명된 이래 1892년 Michaelis는 시멘트 경화체의 팽창파괴를 일으키는 원인이라고 발표했다. 그 후 ettringite의 유용성에

대한 연구는 1920년 Lafarge Cement에서 시작되어 1925년 Lossier에 의해서 팽창시멘트가 개발됨으로써 이후 많은 연구자에 의하여 그 특성 및 적용성에 대한 연구가 활발하여졌다.

그러나 이러한 ettringite는 시멘트 응결과정의 어느 시기에 생성되는가에 따라 급결성, 고강도성, 팽창성 및 팽창파괴 등의 특성⁽⁷⁻¹³⁾을 나타낸다. 따라서 본 연구에서는 속경성에 초점을 맞추어 CSA계 크링카의 제조 및 첨가제 투입에 따른 수화 mechanism을 경화특성과 연계하여 규명함으로써 CSA계 초속경 시멘트의 제조를 위한 토대를 마련하고자 하였다.

2. 실험방법

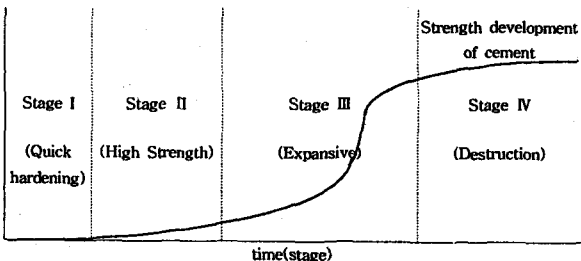
1) CSA 크링커의 제조

〈표 1〉과 같은 석회질, 알루미나질, 석고질 및 기타 조정원료를 각각 분리, 분쇄하여 88μm체에 전통시킨 후 CaO/Al₂O₃비를 일정하게 유지하면서 Al₂O₃/SO₃비는 0.90에서 3.42로 그 비를 달리하여 배합하였다. 이렇게 배합한 혼합원료를

사용 주 · 부원료 화학성분

〈표 1〉

구 분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	I/L
석 회 석	3.55	0.55	0.27	52.69	0.72	-	42.10
철 광 석	7.55	9.29	57.21	17.93	3.64	0.41	5.18
규 석	91.85	1.75	1.75	1.59	1.71	0.27	0.85
보크사이트	11.25	86.31	2.99	2.34	1.12	0.14	0.17
불산무수석고	0.26	1.08	0.12	41.78	0.67	53.35	0.25



〈그림 1〉 Ettringite 생성시기에 따른 수화특성⁽¹⁴⁾

지름 약 1cm의 성구로 제작하여 110°C dry oven에서 건조한 후 900°C 전기로에서 30분간 탈탄산하고 1350°C에서 소성하여 크링커를 제조하였다. 이렇게 제조한 크링커는 X선 회절분석을 통하여 결정 구조를 관찰하였고 광학 현미경에 의하여 표면 특성을 관찰하였다.

또한 Al₂O₃/SO₃비에 따른 CSA 크링커 자체의 수화특성을 관찰하기 위하여 1시간 수화시킨 후 아세톤으로 수화정지시켜 XRD를 통하여 수화물의 특성을 관찰하였고 TG-DTA에 의하여 열특성 변화를 관찰하였다.

2) CSA 시멘트의 제조

크링커와 석고와의 반응특성을 관찰하기 위하여 제조된 크링커에 불산무수석고를 0~30% 첨가하여 불밀로 혼합, 분쇄하였다. 분쇄한 시료를 1시간 수화시킨 후 수화정지하여 X선 회절분석 및 TG-DTA에 의하여 수화물의 결정구조 및 열특성 변화를 관찰하였다.

또한 속경성 시멘트의 반응특성을 관찰하기 위하여 크링커와 불산무수석고의 혼합물에 보통포틀

랜드시멘트를 10~60% 첨가하여 혼합함으로써 CSA계 시멘트를 제조하였다. 이렇게 제조한 CSA계 시멘트의 응결시간을 측정하고 3시간, 24시간 및 3일, 7일 압축강도를 측정하였으며, 24시간 수화시킨 수화물을 수화정지시켜 X선 회절분석을 행하였다. <그림 2>에 시험공정 Flow를 나타냈다.

3) 물리화학적, 광물학적 특성 분석

- ① 화학분석 : KSL 5120 포틀랜드시멘트의 화학 분석방법을 이용하여 분석하였다.
- ② X선회절분석 : RIGAKU(일본)사의 D-MAX 2200을 사용하여 Cu, K α , 40kV/40mA, scanning speed 2.0°/min, 2 θ : 8~50°로 분석하였다.
- ③ 편광현미경 관찰 : LEITZ사의 DM RXP를 사용하여 $\times 200$ 배율로 표면을 관찰하였다.
- ④ TG-DTA 관찰 : NETZSCH(독일)사의 STA 409를 사용하여 승온속도 5°C/min으로 200°C까지 열특성변화를 관찰하였다.
- ⑤ 응결시간 측정 : KSL 5103 길모아침에 의한 시멘트의 응결시간 시험방법에 의하여 시험하였다.
- ⑥ 압축강도 시험 : KSL 5105 수경성시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법에 의하여 시험하였다.

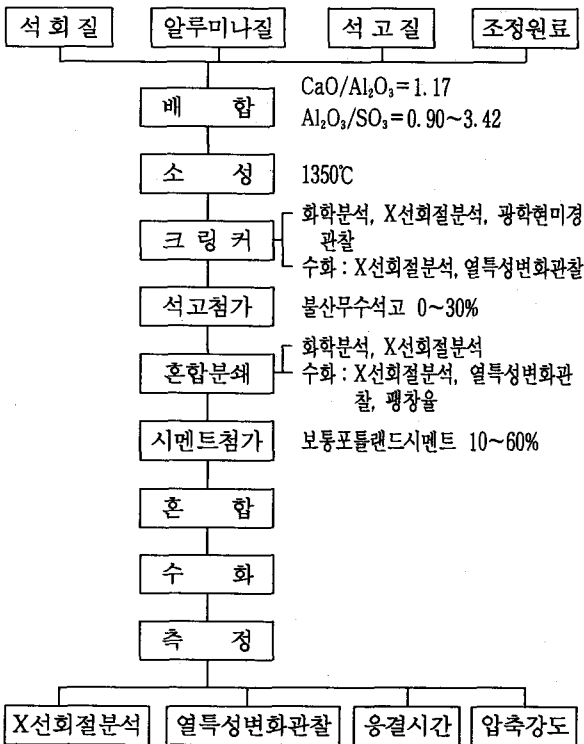
3. 결과 및 고찰

1) 크링커 특성분석 결과

배합비를 달리하여 제조한 CSA 크링커의 화학 성분 및 X선 회절분석 결과를 <표 2>와 <그림 3>에 나타내었고, CSA 함량은 Mehta의 식⁽¹⁵⁾을 이용하여 구하였다.

화학분석 결과 f/CaO 함량은 큰 차이를 나타내지 않고 있고, Mehta식을 이용하여 계산한 C, A, S 함량은 Al₂O₃/SO₃비가 커질수록 증가하고 있다.

X선 회절분석 결과 화학분석 결과와 마찬가지로 Al₂O₃/SO₃비가 커질수록 CSA peak가 증가하고 있으며, 그 비가 2.36까지는 과잉의 CaSO₄

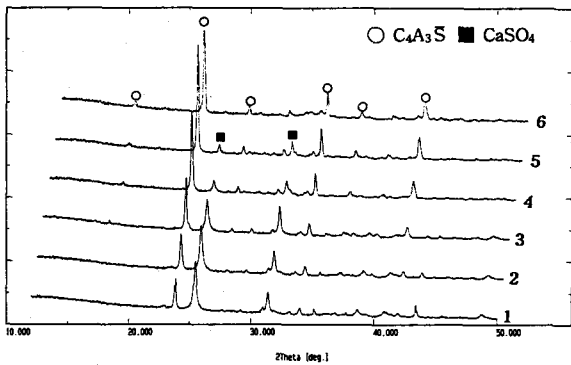


<그림 2> 시험공정 Flow

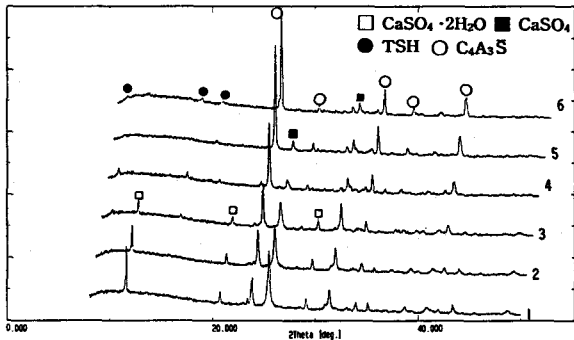
C \bar{S} A 크링커 화학분석

<표 2>

구분	크링커 화학성분(%)								CaO/ Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ / SO ₃	C ₄ A ₃ S $\bar{}$ (%)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig-loss	F/CaO			
1	5.60	27.39	1.59	32.27	0.90	30.61	1.52	0.87	1.18	0.90	52.62
2	5.78	29.41	1.58	34.07	1.11	26.43	1.51	0.92	1.16	1.11	56.66
3	6.02	30.77	1.59	35.87	1.30	22.47	1.51	0.90	1.17	1.37	59.36
4	6.25	32.46	1.59	37.67	1.49	18.44	1.50	1.01	1.16	1.76	62.73
5	6.47	34.15	1.58	39.45	1.72	14.45	1.41	0.82	1.16	2.36	66.12
6	6.66	35.84	1.58	41.92	1.90	10.48	1.50	1.12	1.17	3.42	69.12



<그림 3> C \bar{S} A 크링커의 X선 회절분석



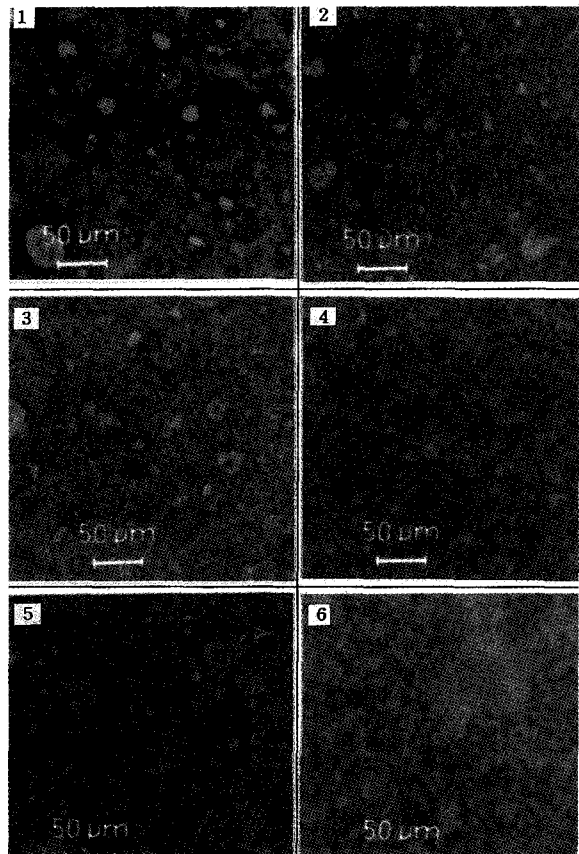
<그림 4> C \bar{S} A 크링커 수화물(1시간 수화)의 X선 회절 분석

peak가 남아 있음을 볼 수 있어 3.42 부근이 가장 양호한 C \bar{S} A 결정구조를 이루고 있음을 나타내고 있다.

<사진 1>에 편광현미경 관찰결과를 나타냈었다. Al₂O₃/SO₃비가 작을수록, 즉 SO₃가 과잉으로 존재할수록 CaSO₄로 보이는 반짝이는 모양의 간극상을 볼 수 있고 Al₂O₃/SO₃비가 클수록, 즉 C \bar{S} A가 많을수록 치밀한 조직의 결정을 볼 수 있

다.

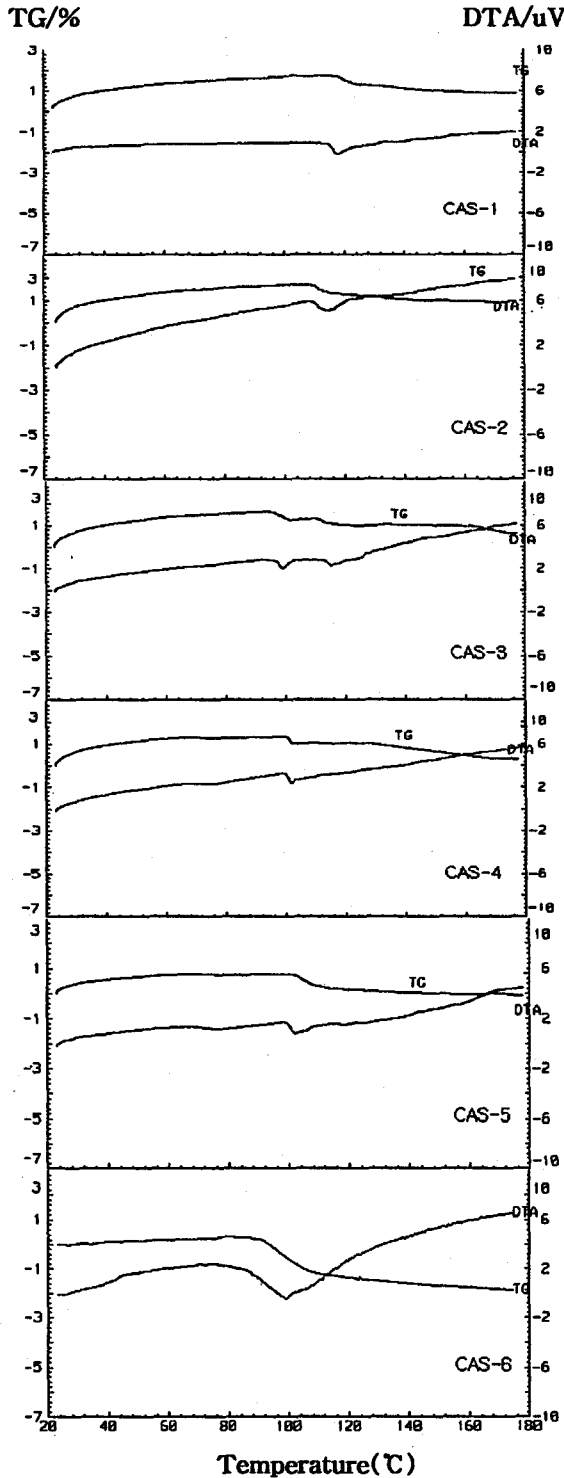
C \bar{S} A 크링커 자체를 1시간 수화시킨 수화물의 X선 회절분석 결과를 보면, Al₂O₃/SO₃비가 낮을수록, 즉 과잉의 SO₃가 존재할수록 수용액에 용해된 SO₄²⁻가 이수석고(CaSO₄·2H₂O)로 재석출되는 것을 볼 수 있다. 반면에 Al₂O₃/SO₃비가 작을수록, 즉 C \bar{S} A 결정발달이 우수할수록 에트링자이트를 생성하나 C \bar{S} A 결정이 에트링자이트



<사진 1> C \bar{S} A 크링커의 편광현미경 관찰

로 수화하기 위한 SO₃원이 부족하여 그 peak 자체는 매우 미약한 것을 볼 수 있다.

또한 C \bar{S} A 크링커 자체를 1시간 동안 수화시킨 수화물의 열특성 변화 관찰결과를 <그림 5>에 나



<그림 5> C \bar{S} A 크링커 수화물의 열특성 변화

타내었다. 열특성 변화 관찰결과, XRD 분석결과와 마찬가지로 Al₂O₃/SO₃비가 1.37까지는 재석출된 이수석고의 탈수에 의한 118°C 부근에서 흡열피크를 나타내고 있다. 그러나 그 비가 1.96 이상에서는 103°C 부근에서 에트링자이트의 탈수에 의한 흡열피크를 나타내고 있어 XRD 분석결과와 일치하고 있다.

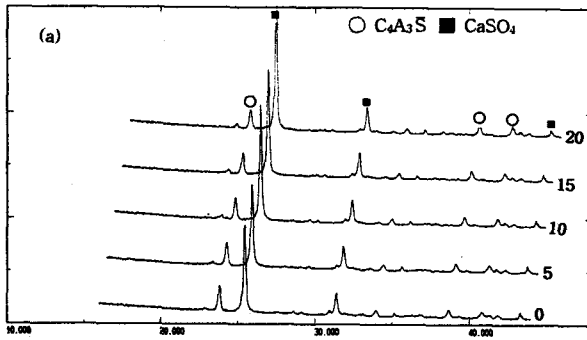
2) C \bar{S} A 크링커와 불산무수석고 혼합물의 수화특성 분석결과

Al₂O₃/SO₃비에 따른 크링커와 불산무수석고 혼합물의 특성을 관찰하기 위하여 과잉의 SO₃가 가장 많은 즉, Al₂O₃/SO₃비가 0.90인 크링커와 C \bar{S} A 결정이 가장 발달한 Al₂O₃/SO₃비가 3.42인 크링커에 각각 불산무수석고를 0, 5, 10, 15, 20%와 10, 15, 20, 25, 30%를 첨가함으로써 전체적인 SO₃ 함량이 비슷하도록 하였다.

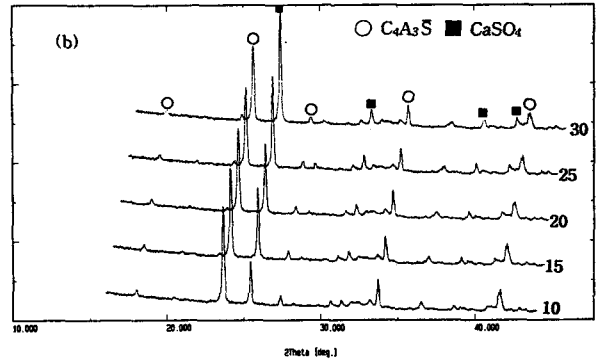
<그림 6>의 X선 회절분석 결과와 같이, Al₂O₃/SO₃비가 0.90인 크링커와 불산무수석고 혼합물의 경우 C \bar{S} A peak는 낮은 반면에 상대적으로 CaSO₄ peak는 매우 큰 것을 볼 수 있다. 그러나 Al₂O₃/SO₃비가 3.42인 크링커와 불산무수석고 혼합물의 경우 C \bar{S} A peak 뿐만 아니라 CaSO₄ peak도 매우 큰 것을 볼 수 있다.

이러한 크링커와 불산무수석고 혼합물을 각각 1시간 수화시킨 수화물의 X선 회절분석 결과를 <그림 7>에 나타내었다. Al₂O₃/SO₃비가 0.90인 크링커와 불산무수석고 혼합물의 수화물의 경우 에트링자이트의 생성없이 CaSO₄의 용해에 의한 이수석고(CaSO₄·2H₂O)의 재석출만을 볼 수 있다. 그러나 Al₂O₃/SO₃비가 3.42인 크링커와 불산무수석고 혼합물의 수화물은 이수석고의 재석출없이 불산무수석고의 투입량이 증가할수록 에트링자이트의 peak가 커짐을 볼 수 있다.

<그림 8>에 C \bar{S} A 크링커와 불산무수석고 혼합물의 수화물에 대한 열특성변화 관찰결과를 나타내었다. TG-DTA 분석결과, XRD 분석결과와 마찬가지로 Al₂O₃/SO₃비가 0.90인 크링커와 불산무수석고 혼합물의 수화물의 경우, 투입 석고의 양에 관계없이 재석출된 이수석고의 탈수에 의한 118°C 부근에서 흡열 peak만을 나타내고 있다. 그러나 그 비가 3.42인 크링커와 불산무수석

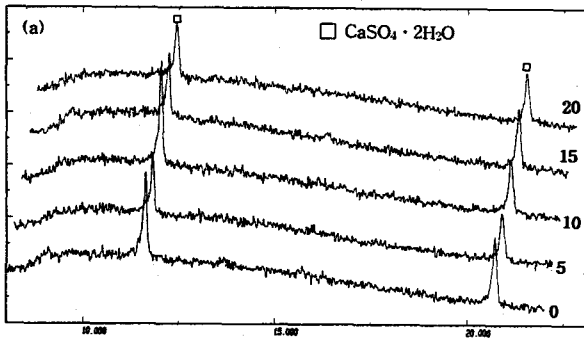


(a) Al_2O_3/SO_3 비=0.90인 크링커와 불산무수석고 혼합물

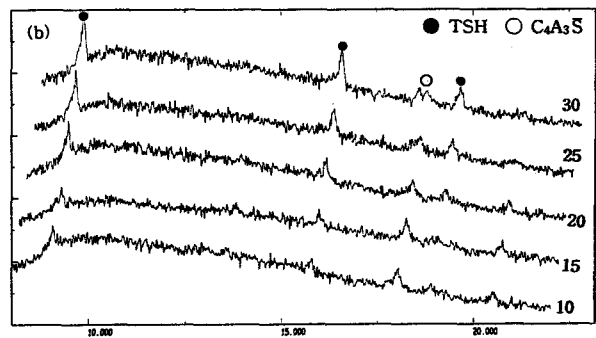


(b) Al_2O_3/SO_3 비=3.42인 크링커와 불산무수석고 혼합물

<그림 6> CSA 크링커와 불산무수석고 혼합물의 X선 회절분석



(a) Al_2O_3/SO_3 비=0.90인 크링커와 불산무수석고 혼합물의 수화물



(b) Al_2O_3/SO_3 비=3.42인 크링커와 불산무수석고 혼합물의 수화물

<그림 7> CSA 크링커와 불산무수석고 수화물(1시간 수화)의 X선 회절분석

고 혼합물의 경우, 석고 투입량이 증가함에 따라 에트링자이트의 탈수에 의한 흡열 peak가 103°C 부근에서 점차 크게 나타나고 있다.

이러한 Al_2O_3/SO_3 비가 3.42인 크링커와 불산무수석고 혼합물의 수화물에 대한 팽창특성을 검토하기 위해 물/혼합물의 비를 0.40으로 일정하게 유지하여 혼합한 수화물을 압축강도용 cubic mold에 성형하였고, 수중에 침적시켜 재령에 따른 팽창정도를 측정하였다.

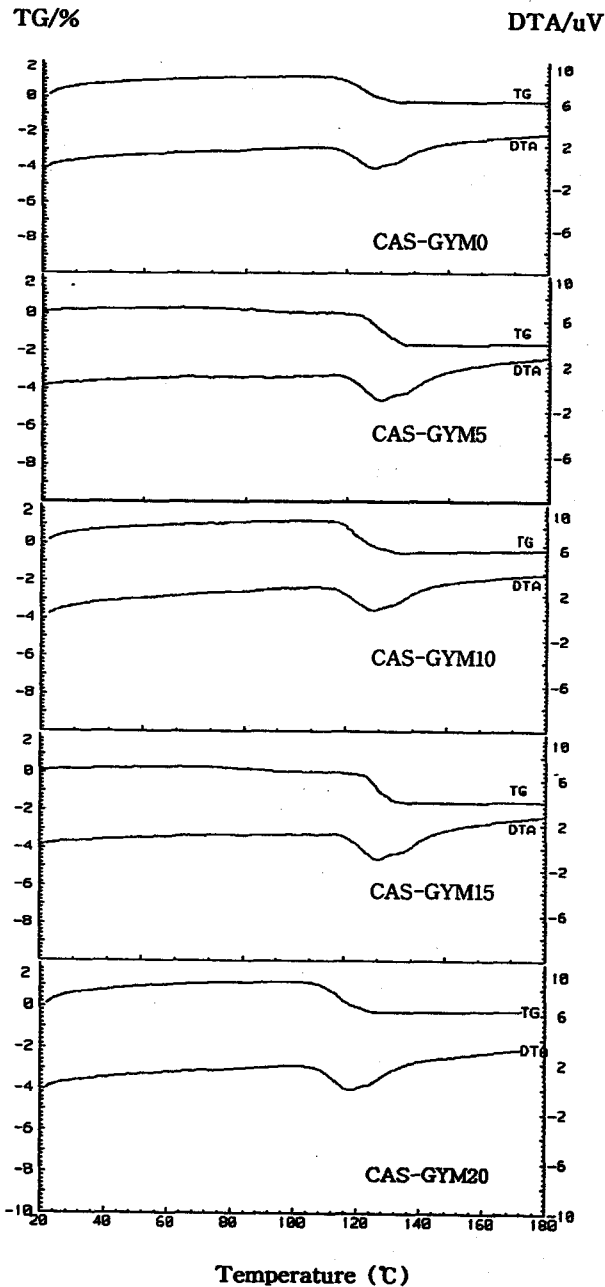
혼합물중의 SO_3 함량이 20% 이상인 경우, 즉 Al_2O_3/SO_3 비가 2.8 이하인 경우 구조체의 팽창균열이 발생하였다. 이는 구조체가 경화하여 일정한 matrix를 형성한 후에도 과잉의 SO_3 가 존재함에 따라 계속적으로 에트링자이트가 생성됨으로써 구조체의 matrix가 파괴되기 때문으로 보인

다.

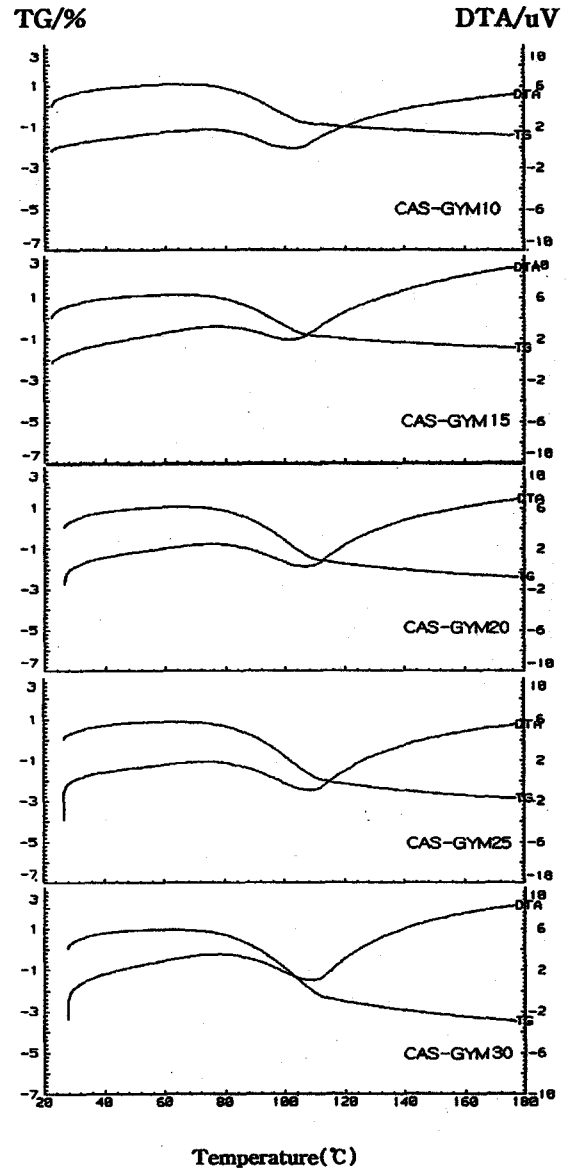
따라서 팽창과괴를 일으키지 않는 범위 내에서 결정구조를 가지는 속경성 크링커를 제조하기 위하여는 과잉의 $CaSO_4$ 가 존재하지 않도록 조절한 크링커에 석고의 첨가량을 20% 초과하지 않는 즉, Al_2O_3/SO_3 비가 2.8 이하가 되지 않도록 유지하여야 할 것으로 사료된다.

3) CSA 시멘트의 특성 분석결과

$C_4A_3\bar{S}$ 결정이 가장 발달한 Al_2O_3/SO_3 비가 3.42인 크링커에 양호한 팽창정도를 나타낸 불산무수석고 15%를 첨가하여 혼합, 분쇄한 시료에 보통포틀랜드시멘트를 10, 20, 30, 40, 50, 60% 혼합하여 CSA계 시멘트를 제조하였다. 이렇게



(a) Al_2O_3/SO_3 비=0.90인 크링커와 불산무수석고 혼합물



(b) Al_2O_3/SO_3 비=3.42인 크링커와 불산무수석고 혼합물

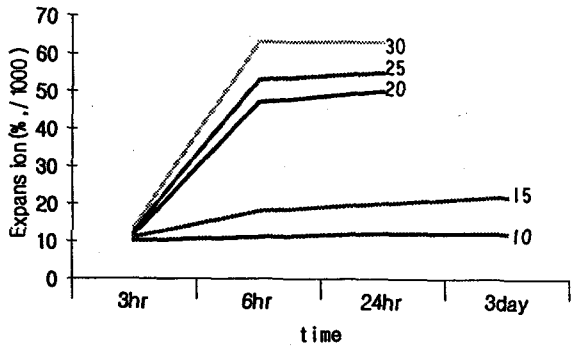
〈그림 8〉 C \bar{S} A 크링커와 불산무수석고 수화물의 열특성변화

제조한 시멘트의 응결시간은 〈그림 10〉과 같다.

보통포틀랜드시멘트 첨가량에 따른 응결시간 측정결과, 보통포틀랜드시멘트 50% 첨가까지는 비슷한 특성을 나타내나, 60% 이상 첨가시 응결시간이 과도하게 지연되는 것으로 나타났다. 이는 60% 이상 첨가시 C \bar{S} A 및 CaSO $_4$ 성분이 상대적으로 적어지기 때문으로 사료된다. 이렇게

제조한 C \bar{S} A 시멘트에 주문진 표준사와 물의 비를 1 : 2.45 : 0.485로 혼합하여 압축강도를 측정한 결과를 〈그림 11〉에 나타냈다.

보통포틀랜드시멘트 첨가량에 따른 압축강도 측정결과, 첨가량이 증가함에 따라 1일 강도까지는 감소하지만 이후의 강도는 큰 차이가 없는 것으로 보인다. 이는 초기강도가 C \bar{S} A 및 CaSO $_4$

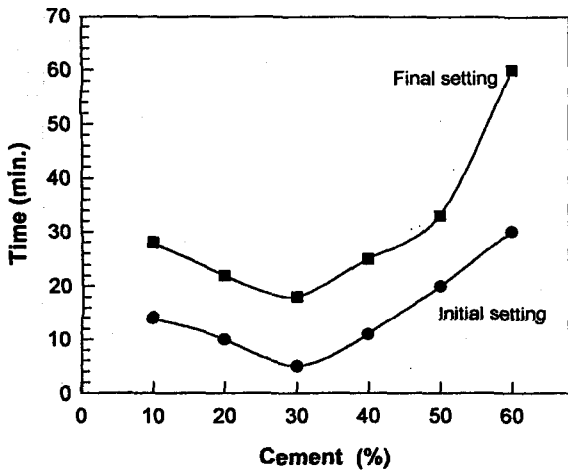


<그림 9> 3시간, 6시간, 24시간, 3일 팽창율 측정그래프

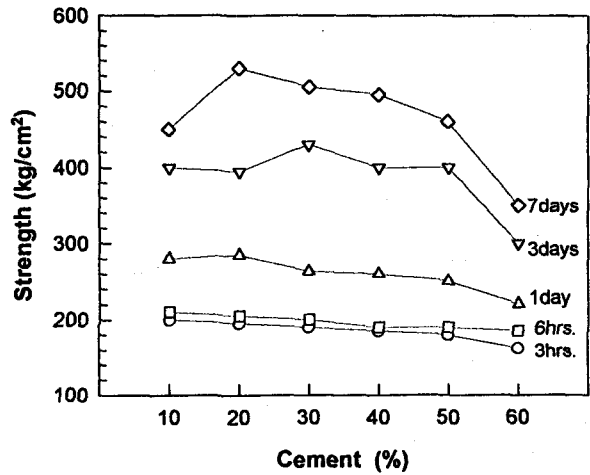
함량에 따른 급격한 에트링자이트 생성에 기인하지만 1일 재령 이후에는 $\bar{C}_3\text{S}$ 및 보통포틀랜드시멘트의 수화에 따른 것으로 보인다.

또한 보통포틀랜드시멘트를 60% 이상 첨가한 $\bar{C}_3\text{S}$ 계 시멘트는 상대적으로 보통포틀랜드시멘트의 양이 많아서 전체적으로 강도가 하락하는 것으로 보인다.

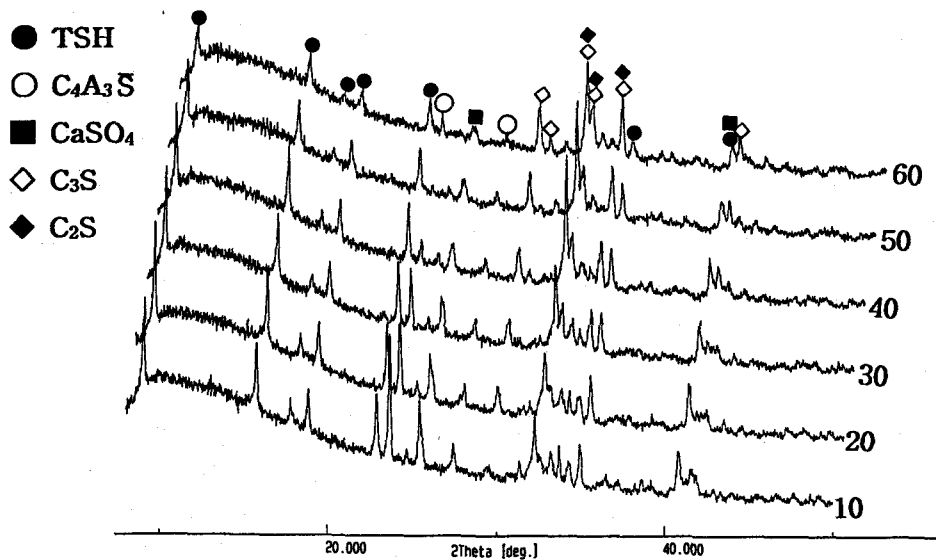
24시간 수화한 $\bar{C}_3\text{S}$ 계 시멘트 페이스트의 X선 회절분석 결과를 <그림 12>에 나타내었다. 압축강도와 마찬가지로 보통포틀랜드시멘트 50% 첨가까지는 에트링자이트의 peak가 거의 비슷하나, 60% 이상 첨가시는 급격히 하락하고 있다.



<그림 10> $\bar{C}_3\text{S}$ 시멘트의 응결



<그림 11> $\bar{C}_3\text{S}$ 시멘트의 압축강도



<그림 12> $\bar{C}_3\text{S}$ 시멘트 페이스트의 X선 회절분석

4. 결 론

CaO/Al₂O₃비를 일정하게 유지하고 Al₂O₃/SO₃비를 0.90에서 3.42로 변화시켜 제조한 C \bar{S} A 크링커에 불산무수석고를 0~30% 혼합하고, 보통포틀랜드시멘트를 10~60% 혼합하여 제조한 속경성시멘트의 특성을 검토한 결과는 다음과 같다.

- 1) C \bar{S} A 크링커 분석결과, Al₂O₃/SO₃비가 증가함에 따라 C \bar{S} A 결정발달이 우수하며 크링커 자체를 수화시켜 제조한 시편에서는 과잉의 SO₃ 함량이 높을수록 이수석고가 재석출되고 있으나, C \bar{S} A 결정이 우수한 크링커일수록 미약하지만 에트링자이트가 생성되고 있다.
- 2) C \bar{S} A 크링커에 불산무수석고를 첨가하여 수화시킨 시편분석결과, 과잉의 SO₃가 존재하는 시편에서는 에트링자이트의 생성없이 이수석고의 재석출만을 나타내나, C \bar{S} A 결정이 우수한 시편에서는 석고함량이 증가할수록 에트링자이트의 생성이 많아지나, 석고함량을 20% 이상 첨가하는 팽창과괴현상을 나타내었다.
- 3) C \bar{S} A 크링커에 불산무수석고와 보통포틀랜드시멘트를 첨가하여 수화시킨 시편에서는 보통포틀랜드시멘트를 60% 이상 첨가시, 물성이 크게 하락하는 것으로 나타났다.

<참 고 문 헌>

1. 高橋光明, "カルシウムサルポアルミネート系膨脹セメントの水和膨脹過程に関する考察" セメント技術年報, 31, 66~70(1977)
2. P. K. Mehta, "Investigation on energy saving cement" World Cement Technolgy, May, 166~177(1980)
3. Den Jun-An, Fe Wen-Min, Su Mu-Zhen Li Xiu-Ying, "Sulfoaluminate Cement series" 7th ICCC, Vol. 4, 381~386(1980)
4. 五味秀明, "急結セメント" セメント・コクリート No. 535, 84~91(1991)
5. Miroslav Mikoc, Boris Matkovic, "Effect of calcium sulfoaluminate and gypsum addition on the strength development of belite cement", Am. Ceram. Soc. Bull, Vol. 71, 7, 1131~1134(1992)
6. J. Beretka, B de Vito, L. Santoro, N. Sherman, G. I. Valenti, "Hydraulic behaviour of calcium sulfoaluminate-based cements derived from industrial process wastes", Cem. Conc. Res., Vol. 23, 1205~1214(1993)
7. G. Sudoh, "High strength cement in the CaO - Al₂O₃ - SiO₂ - SO₃ system and its application", 7th Inter. Con. Chem., Cement III, 152~157(1980)
8. I. Bensted, S. P. Varma, "The low Sulfate from of calcium sulfoaluminate", Cement Technology, 112(1973)
9. 이경희, "팽창, 고강도 및 급경특수시멘트", 요업재료의 과학과 기술, Vol. 2, No. 3, 226(1987)
10. M. Okusima, R. Komdo and Y. Ono, "Development of expansive cement with calcium sulfoaluminous cement clinker", 5th ICCC, Vol. 4, 419~438(1968)
11. Y. Matsunnaga, Y. Watanable, K. Nakagawa, E. Sakai, "Ettringite based additives and the control of pore structure", Gypsum & Lime, No. 240, 38(1992)
12. 柳正光外, "4CaO · 3Al₂O₃ · SO₃系膨脹材製造におけるNa₂SO₄の影響.
13. A. Klenin, Troxeff, "Study of calcium sulfoaluminate admixture for expansive cement", 21th Annual Meeting of the Society, Jun, 22~27(1958)
14. K. Nakagawa, H. Udagawa, "Advanced Cement and Chemically Bonded Ceramics" Pro. MRS Inter. meeting. Advanced materials, Vol. 13, (1988)
15. Cohen, M. D., "Micromechanics of Expansive Mechanisms in Expansive Cement Concretes", PhD dissertation, Department of Civil Engineering, Stanford University, May 1981, 201 pp.