

산업부산물을 이용하여 제조한 CSA의 특성

노재성 · 문정호 · 이범재*

〈충남대 정밀공업화학과〉

1. 서 론

근년 건축물의 대형화·고층화 등과 콘크리트 구조물의 열화에 의한 유지·보수공사의 증대, 사회상황의 변화에 의한 시공의省力化·고도기계화·무인화 등의 합리화시공, 공기단축에 따라 시멘트 콘크리트에 대해서도 많은 성능이 요구되어지고 있다. 이들의 요구에 부응하기 위해 각종의 기능을 갖는 특수시멘트와 각종혼화재, 화학혼화재가 개발되어 실용화되고 있다.¹⁾

건설분야를 중심으로 대량으로 사용되고 있는 수화물은 결정의 형태를 제어하여 이용하고 있는 것은 없고, 오히려 요구되는 기능을 추구한 결과로서 선택한 각종의 칼슘알루미늄네이트 화합물과 물과의 반응에 의해 각종의 형태가 다른 칼슘알루미늄네이트가 생성한 것으로 이해하는 것이 적절하다. 일반의 포틀랜드시멘트의 경우와 비교하면 耐熱性, 고강도성, 초속경성, 초조강성, 급결성, 팽창성 등 각종의 기능을 부여받기 때문에 각종의 형태가 다른 칼슘알루미늄네이트계 수화물이 이용되고 있다.²⁾

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

팽창재를 콘크리트에 이용하는 발상은 이러한 콘크리트의 재료적인 성질에 기인하는 균열을 저감하는 것으로부터 발생된 것으로서 콘크리트가 건조되어 수축하는 것이 시멘트 수화물의 본질적인 구조로서 피할 수 없는 것이라면 반대로 팽창이라는 요소를 콘크리트에 도입한다는 착상으로부터

터 발생되어진 것이다.

그래서 현재에는 그 목적을 콘크리트의 경화과정에서 팽창하여 콘크리트의 수축을 보상하는 데에만 그치지 않고, 팽창특성을 더 적극적으로 활용하여 콘크리트의 팽창을 강제 등으로 구속하는 것에 의해 콘크리트에 미리 압축응력(케미칼 프리스트레스, chemical prestress)을 도입하여 콘크리트 인장강도의 부족을 개선하는 데까지 확장되고 있다.³⁾

CSA 팽창재는 시멘트 및 물과 혼합하는 경우 수화반응에 의해 주로 에트링자이트 또는 수산화칼슘 등을 생성하여 콘크리트를 팽창시키는 작용을 하는 혼화재로서 정의할 수 있다.

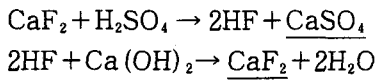
그러한 사용예중의 하나가 팽창성 시멘트로서 특별한 유형의 것이며 동등하거나 좀더 많은 양이 팽창에 의해 경화과정동안 일어나는 수축을 보상한다. 70%의 포틀랜드시멘트와 20%의 용광로 슬래그와 10%의 칼슘설포알루미늄네이트 수화물을 혼합해 분쇄함으로써 만들어 진다. 칼슘설포알루미늄네이트 수화물은 50%의 석고와 25%의 보크사이트, 그리고 25%의 chalk를 미세하게 가루로 만든 혼합물을 1,700K의 온도에서 가열함으로써 준비가 된다. 그 칼슘설포알루미늄네이트 수화물의 주요한 구성성분은 $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_3$ 와 CaO , $CaSO_4$ 이다.

본 연구에서는 불산무수석고, $Al(OH)_3$, CaF_2 등 산업부산물을 이용하여 칼슘설포알루미늄네이트계 수화물을 20°C, 300°C, 500°C, 800°C, 1150°C에서 각각 합성하여 시멘트 페이스트 및 몰탈에 적용시켜 여러 물성을 파악하여 팽창재로서의 이용을 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 사용재료 및 CSA 혼화재의 제조

CSA 혼화재를 제조하기 위해서 산업부산물로 불산부생 II형 무수석고와 $Al(OH)_3$, CaF_2 , CaO 를 사용하여 <표 2>와 같은 비율로 혼합하여 온도 별로 소성한 다음 분쇄하여 CSA 혼화재를 제조하였다. U사에서 불산제조공정시 부산물로 발생되는 무수석고의 화학조성은 <표 1>과 같으며, XRD 분석결과 <그림 1>에 나타낸 것처럼 2θ 값이 25.4에서 주피크를 갖는 II형 무수석고임을 알 수 있었고, 햄머밀로 분쇄한 분말의 성상을 알아보기 위하여 SEM 분석을 한 결과를 <그림 2>에 나타내었다. 이 무수석고의 평균 입도는 $1.7\mu m$ 였다. II형 무수석고와 CaF_2 의 부산물로서의 생성과정은 다음과 같다.



부산물을 이용하여 제조한 CSA 혼화재와 비교 실험을 하기 위해서 日産 CSA계 혼화재(이하 D로 표기)를 사용하였다. 또한 페이스트와 몰탈에 적용시키기 위해서 S사의 보통포틀랜드시멘트와 고로수쇄슬래그, 주문진 표준사를 사용하였다. 사용한 슬래그의 화학조성을 <표 1>에 나타내었다.

불산부생 II형 무수석고와 고로수쇄 슬래그의 화학조성

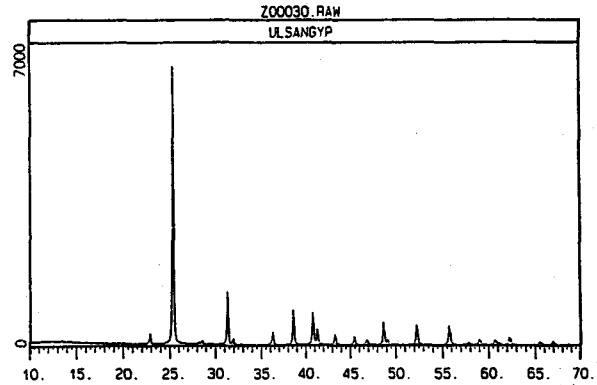
<표 1>

Chemical Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Ig-loss
II -CaSO ₄	0.26	0.08	0.10	41.78	0.67	56.35	-	-	0.24
Slag	33.4	15.6	0.80	42.9	6.3	-	0.45	0.22	-

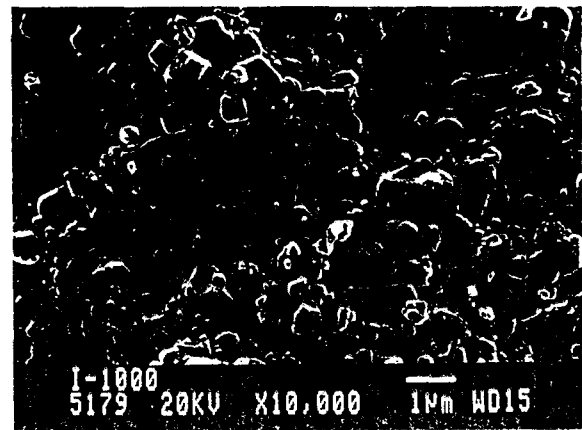
CSA 혼화재의 합성비율 및 소성온도

<표 2>

Sample Name	II -CaSO ₄	Al(OH) ₃	CaF ₂	CaO	Heat Treatment (°C)
S-20	50	25	12.5	12.5	20
S-300					300
S-500					500
S-800					800
S-1150					1150



<그림 1> 불산부생 II형 무수석고의 X-ray 분석결과



<그림 2> 햄머밀로 분쇄한 불산부생 II형 무수석고의 SEM 분석결과

2.2 X-선 회절분석 및 전자현미경 관찰

열처리온도에 따른 생성물의 CSA 합성 여부를 X-선 회절분석을 통하여 분석하였고, 2θ값은 5~60으로 하였다. 그리고 생성된 결정의 변화를 SEM을 통하여 관찰하였다.

2.3 강열감량 측정

열처리 한 시료를 분쇄하여 각각 약 1g씩을 도가니에 담아 900°C에서 항량이 될 때까지 1시간 동안 강열시킨 후 데시게이터 안에서 서냉시킨 다음 감량을 측정하였다.

2.4 Mini-slump 측정 및 점성분석

W/C=0.5에서 각 원료물질을 <표 3>의 비로 혼합한 후 가정식 교반기를 이용하여 교반속도 250rpm에서 일정시간 균일하게 혼합하였다. 혼합시료를 maniaure cone에 투입하여 1분 후 cone을 들어올려 퍼진 시멘트 페이스트의 면적 (cm²)을 mini-slump로 하여 시멘트 페이스트의 초기 유동성을 상호 비교하였다.

또한 점성분석은 <표 3>과 같이 혼합한 시료를 혼합직후에서 2시간까지 3분간격으로 Brookfield 회전형 점도계를 이용하여 시간경과에 따른 시멘트 페이스트의 겔보기 점도를 측정하였다. 측정 동안 페이스트의 온도는 20°C로 유지시켰다.

2.5 응결시간 측정

<표 3>에 나타나 있는 배합비로 혼합하여 페이스트를 만들어 KS L 5102(수경성시멘트의 표준

주도 시험방법)에 따라 평균 주도를 측정한 다음 w/c를 0.35로 동일하게 하여 KS L 5103(길모어 침에 의한 시멘트의 응결시간 측정방법)에 따라 응결시간을 측정하였다.

2.6 압축강도 및 길이변화를 측정

KS L 5105(수경성시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법)에 따라 표준사를 시멘트 및 혼화재에 대하여 2.45 : 1의 비율로 배합하였으며, w/c는 0.485로 고정시켜 몰탈을 만들었다. 먼저 플로우값을 측정하고 성형하였는데 성형 후 24시간동안 수분이 증발하지 않도록 경화시켰다. 24시간 후 탈형하여 80°C에서 4시간 동안 증기양생을 시킨 다음 서냉시켜 측정시일까지 기건양생을 하였고, 재령 3일과 7일에 압축강도와 길이변화율을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 각 열처리 시료의 X-선 회절분석 및 전자현미경 관찰

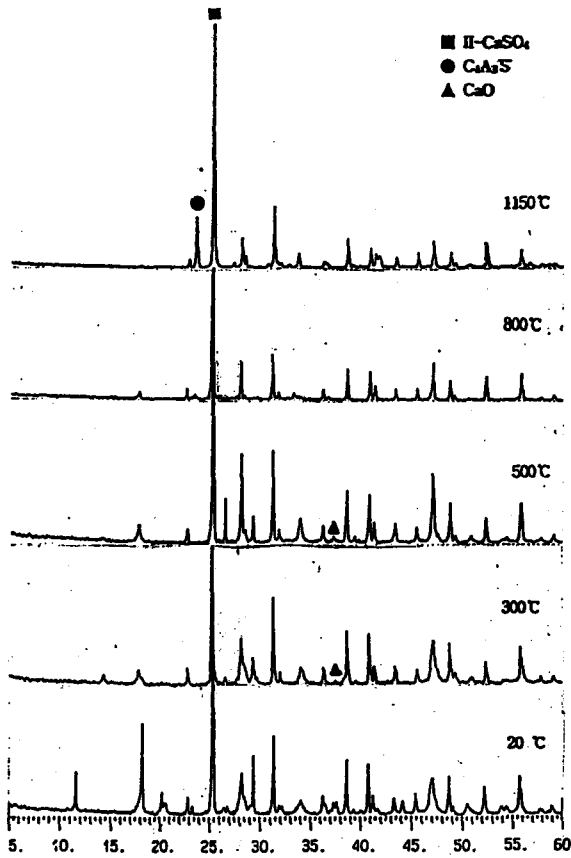
열처리한 시료를 분쇄하여 X-선 회절분석 및 전자현미경 분석을 한 결과를 <그림 3>과 <그림 4>에 각각 나타내었다. <그림 3>에 나타난 바와 같이 500°C까지는 C₄A₃S의 피크가 생성되지 않았으며, 미반응 CaO 성분이 온도가 높아질수록 감소하는 것을 볼 수 있다. 800°C에서 C₄A₃S의 피크가 생성되었고, 1150°C에서는 II형 무수석고의 피크가 감소하면서 C₄A₃S의 피크가 커졌다. 이는 C₄A₃S의 결정성장에 II형 무수석고가 소비된 것으로 판단된다.

각 물성측정에 따른 배합비

<표 3>

Item	CSA	Slag	Cement	Sand	W/C	Admixture (C×%)
Mini-Slump	0.1	0.2	0.7	-	0.5	1.0
Viscosity	0.1	0.2	0.7	-	0.5	1.0
Setting Time	0.1	0.2	0.7	-	0.35	1.0
Compressive Strength	0.1	0.2	0.7	2.45	0.485	1.0
Expansion	0.1	0.2	0.7	2.45	0.485	1.0

* D는 시멘트와 1 : 12로 혼합했고 모래, w/c, 첨가제는 각각의 물성 측정시와 동일한 비로 함.



〈그림 3〉 각 열처리 시료의 XRD 분석결과

또한 〈그림 4〉의 SEM 사진을 통해서 300°C까지는 분말상태로 존재하다가 500°C부터 결정이 성장하는 모습을 볼 수 있다.

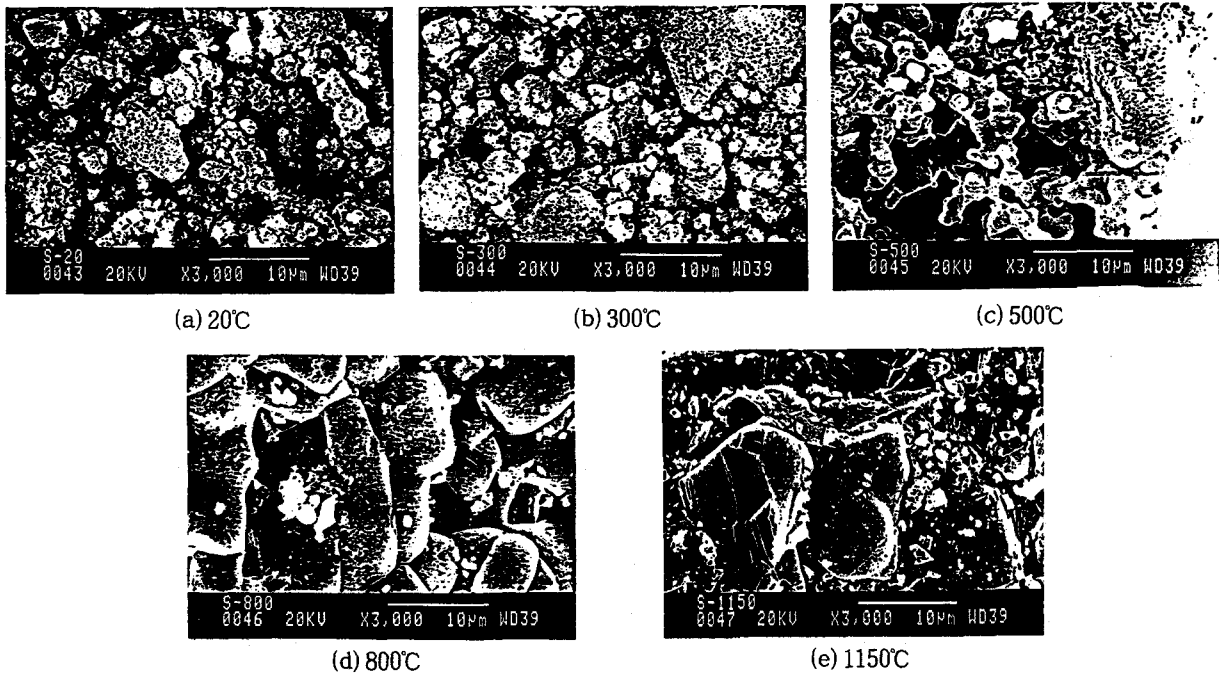
3.2 열처리 시료의 강열감량 분석

부산물을 이용하여 제조한 CSA 혼화재와 日産 CSA계 혼화재 D의 강열감량 결과를 〈그림 5〉에 나타내었다.

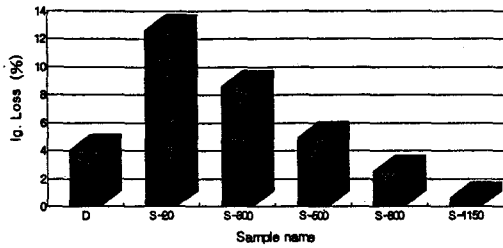
〈그림 5〉에서 보여주고 있는 바와 같이 D는 약 4%의 감량을 나타내었다. 반면 부산물을 이용하여 제조한 CSA는 S-20의 경우는 약 12.6%로 높게 나타났으며, S-500의 경우는 4.9% 정도로 D와 거의 비슷하게 나타났다. 그리고 그 이상의 온도에서 열처리한 시료의 감량은 그보다 낮게 나타났다. 즉 열처리온도가 높아질수록 감량은 감소하는 경향을 보이고 있다.

3.3 Mini-slump 시험결과

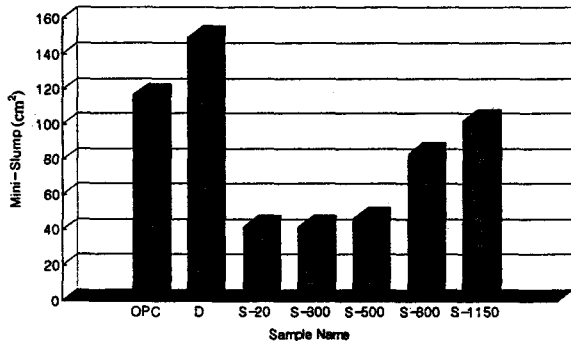
각 시료의 초기 유동성을 알아보기 위해 측정 한 mini-slump 시험결과를 〈그림 6〉에 나타내었다. D가 약 149로 OPC보다 높게 나타나는 것을



〈그림 4〉 각 열처리 시료의 SEM 분석결과



〈그림 5〉 열처리온도에 따른 시료별 강열감량



〈그림 6〉 열처리온도에 따른 시멘트 페이스트의 유동성

볼 수 있다. S-20과 S-300의 mini-slump가 거의 유사하게 나타났고, 대체적으로 OPC보다는 작고 열처리온도가 높아질수록 mini-slump값이 증가하는 경향을 보이고 있다. 이것은 처리온도가 높아질수록 결정의 성장으로 단위질량당 체적의 감소로 비표면적이 작아져서 표면에 흡착되는 수분의 양이 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 점성거동은 OPC와는 달리 부산물을 이용하여 제조한 CSA 혼화재를 첨가한 것과 D의 경우 응결 시간의 축진으로 시간이 지날수록 점도가 높아짐을 〈그림 7〉에서 보여주고 있다.

3.4 각 시료별 응결시간 측정결과

모든 페이스트의 w/c를 0.35로 동일하게 적용시켜 응결시간을 측정한 결과를 〈그림 8〉에 나타내었다. OPC의 경우 초결이 약 4시간 30분, 종결이 약 6시간으로 측정되었다. 그에 비해서 D의 경우에는 초결이 약 2시간 35분, 종결이 약 4시간 40분으로 종결시간이 OPC의 초결시간과 거의 일치하였다. 부산물을 이용하여 제조한 CSA 혼화재를 첨가한 페이스트의 경우에는 초결이 40분에서 1시간정도로 D의 경우보다도 단축되었으며,

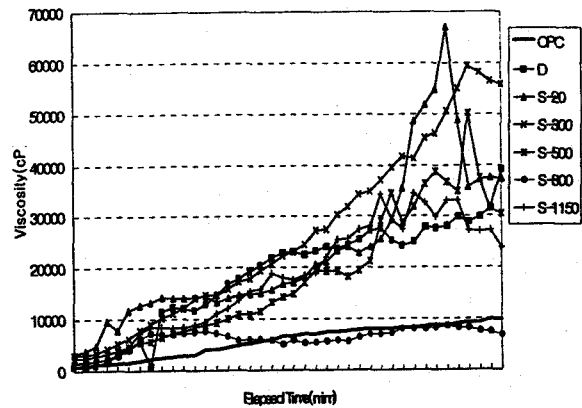
종결시간은 S-20의 경우에는 약 4시간 20분 정도로 D의 경우와 거의 비슷하게 나타났고, 그 이상의 온도에서는 온도가 높아질수록 종결시간이 빨라지는 경향을 보였다.

대체적으로 초결과 종결이 OPC와 D보다 빠르다는 것을 알 수 있었다.

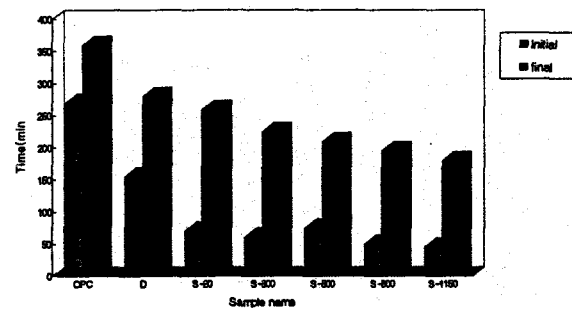
3.5 압축강도 측정결과

압축강도 측정용 시편을 만들기 전에 플로우 값을 측정한 결과를 〈그림 9〉에 나타내었다. 〈그림 9〉에서 보면 OPC와 D의 플로우 값은 거의 비슷하게 나타났으나 부산물을 이용하여 제조한 CSA 혼화재를 첨가한 몰탈의 경우에는 그보다 아주 작게 나타났다.

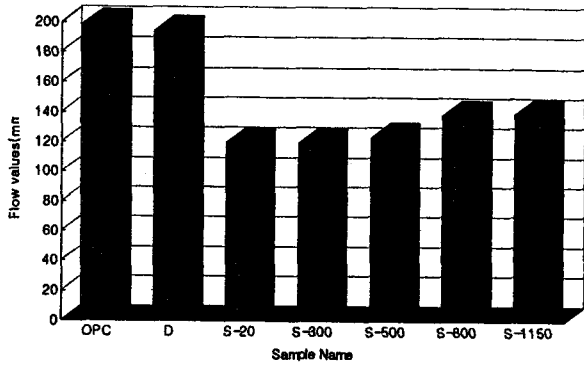
대체적으로 S-20, S-300, S-500의 경우에는 플로우 값이 약 120 정도로 거의 유사했으나 S-800과 S-1150은 약 140 정도로 그보다 높게 나타났다. 이것은 mini-slump 결과와 동일한 경향이 며, 온도가 높아짐에 따라 결정이 성장하여 비표



〈그림 7〉 열처리온도에 따른 시멘트 페이스트의 점성거동



〈그림 8〉 열처리온도에 따른 시멘트 페이스트의 응결시간



〈그림 9〉 열처리온도에 따른 시멘트 몰탈의 Flow

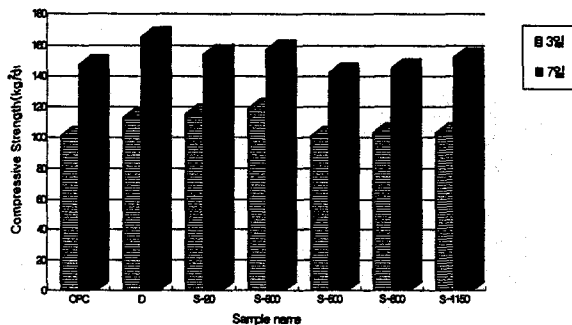
면적의 감소에 따른 흡착수량의 감소에 의한 것으로 판단된다.

각각의 시편의 압축강도를 〈그림 10〉에 나타내었다. 재령 3일의 압축강도는 D의 경우 약 113 kgf/cm²으로 OPC보다 높게 나타났으며 S-20, S-300의 경우에는 각각 115kgf/cm², 119kgf/cm²로 D와 거의 유사하거나 보다 크게 나타났다. 그리고 S-500, S-800, S-1150의 경우에는 약 101~103kgf/cm²로 D보다 낮게 나타났지만 OPC보다는 크거나 거의 유사하게 나타났다. 재령 7일의 압축강도는 재령 3일 강도의 경향과 유사하게 나타났다. D는 약 165kgf/cm²로 OPC보다 높게 나타났으며 S-20과 S-300은 각각 145 kgf/cm², 152kgf/cm²로 D보다는 약간 작았지만 OPC보다는 높게 나타났다.

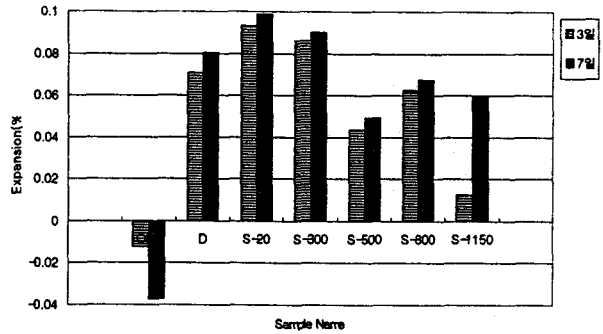
또한 마찬가지로 S-500, S-800, S-1150의 경우에도 OPC보다 높거나 거의 유사한 강도값을 보이고 있다.

3.6 열처리온도에 따른 팽창성

각각의 시편을 가지고 길이변화율을 측정할 결



〈그림 10〉 열처리온도에 따른 시멘트 몰탈의 압축강도



〈그림 11〉 열처리온도에 따른 시멘트 몰탈의 길이변화율

과를 〈그림 11〉에 나타내었다. OPC의 경우 재령 3일과 7일 모두 수축되었으며 재령 7일에는 3일 보다 2배 이상 수축되었다. 부산물을 이용하여 제조한 CSA 혼화재를 혼합하여 만든 시편중에서는 S-20이 재령 7일에 0.1%에 가까운 최고의 팽창율을 보이고 있으며 이것은 D의 팽창보다도 높은 값을 나타내고 있다. S-300도 D보다 높은 팽창율을 보이고 있다. 그러나 S-500, S-800, S-1150은 D보다 낮은 팽창성을 보이고 있다. 〈그림 3〉의 X-ray 분석결과와 비교해서 보면 S-800과 S-1150은 생성된 C₄A₃S₃에 의해 팽창되었고, S-20, S-300, S-500은 미반응 CaO에 의해 팽창된 것으로 판단된다.

4. 결 론

산업부산물을 이용하여 CSA계 혼화재를 제조하고 그것을 시멘트 페이스트와 몰탈에 적용시켜 여러가지 물성을 측정해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) XRD 분석결과 C₄A₃S₃는 800°C에서 생성되기 시작하였으며, SEM 사진을 통하여 500°C부터 결정이 서서히 생성되는 것을 확인할 수 있었다.
- 2) Mini-slump값은 산업부산물을 이용하여 제조한 CSA 혼화재를 첨가한 페이스트보다 OPC와 日産 CSA 혼화재를 첨가한 것이 더 크게 나타났다. 그리고 열처리온도 500°C까지는 거의 유사하지만 800°C부터는 급격히 증가하는 현상을 보였다. 또한 OPC보다 CSA 혼화재를 첨가한 것이 시간에 따른 점도의 증가율이 높다는 것을 알 수 있었다.

- 3) 산업부산물을 이용하여 제조한 CSA 혼화재를 첨가한 페이스트의 응결시간이 OPC와 日産 CSA 혼화재를 첨가한 것보다 빠르게 나타났다. 또한 초결시간은 거의 유사하지만 종결시간은 열처리온도가 높아짐에 따라 단축되었다.
- 4) 재령 3일과 7일의 압축강도를 측정한 결과 300°C에서 열처리한 CSA 혼화재를 첨가한 것이 재령 3일과 7일에서 각각 119kgf/cm²와 152kgf/cm²로 가장 높게 나타났다. 이것은 日産 CSA 혼화재를 첨가한 것과 비슷하거나 더 큰 값이며, 대체적으로 부산물을 이용하여 제조한 CSA 혼화재를 첨가한 것이 OPC의 강도보다 크거나 유사한 값을 나타냈다.
- 5) OPC를 제외한 모든 시편에서 팽창성을 보였는데, 그 중 20°C에서 열처리한 CSA 혼화재를 첨가한 것의 7일 길이변화율이 거의 0.1%에 달하는 가장 높은 팽창성을 보였다.
- 이상에서 산업부산물을 이용하여 제조한 CSA 팽창재의 현장에서의 사용 가능성을 확인할 수 있었고, 추후 원재료의 배합비, 입도, 혼입량 등에 따른 추가적인 연구가 요구된다고 생각한다.

〈참 고 문 헌〉

1. 河野廣隆, 三原敏夫, 渡邊芳春, 小菅啓一, エトリンナイト系 混和材を用いた超早強コンクリートの性質, セメント・コンクリート No. 548, pp. 50~56(1992).
2. 坂井悦郎, 大門正機, カルシウムアルミネート系水和物の形態制御, Inorganic Materials, Vol. 2, No. 258, pp. 375~382(1995).
3. 이선우, 김남호, "CSA 팽창재의 콘크리트에 사용", 콘크리트학회지 제8권 6호(1996. 12).
4. Goh MISAKA, Fumio SAITO, Mitsuo HANDA and Hiroyasu ITO, "Mechanochemical Synthesis of Calcium Sulfoaluminate Hydrates and its Hardening Characteristics", Inorganic Materials, Vol. 3, Mar. 115~120(1996).
5. 박춘근, 김병권, 홍성윤, 조동원, "칼슘설포알루미네이트 수화물의 가열에 의한 미세구조 특성변화 연구", 한국요업학회, 한국양회공업협회, 제23회 시멘트 심포지엄(1995).