

Calcium Sulphoaluminate계 수화물의 생성반응에 미치는 양생온도의 영향

신영훈 · 김병권 · 노갑수 · 김창범
 <쌍용중앙연구소>

1. 서 론

Calcium sulphoaluminate계 수화물은 시멘트의 응결과 경화과정에 중요한 역할을 하며 보통 포틀랜드시멘트에서는 주로 C₃A와 석고의 수화반응에 의해 ettringite 및 monosulphate로 불리는 calcium sulphoaluminate계 수화물이 생성된다. 시멘트의 수화반응 초기에 C₃A 입자 표면에 생성되는 ettringite의 피막은 C₃A의 급격한 수화반응을 억제하고 따라서 시멘트의 작업시간 및 응결 시간을 조절할 수 있게 된다.

한편 이러한 calcium sulphoaluminate계 수화물의 생성반응의 형태나 속도를 적절히 조절해 줌에 따라 매우 다른 양상의 특성이 나타나게 되며 팽창성, 급결성 혹은 속결성, 조강성 및 고강도성 등 다양한 성능을 부여해 줄 수 있어 실제 시멘트 콘크리트의 여러분야에 활용되고 있다.

본 연구에서는 속결성을 발현하는 calcium sulphoaluminate계 수화물의 생성반응에 있어서 주요 시멘트 광물로서 대표적인 속결성 광물인 CA, C₃A 및 CSA(calcium sulphoaluminate

광물, C₄A₃S)가 주체가 되었을 때의 각각의 수화반응 특성을 검토하였으며, 특히 양생 조건중 대기 온도의 영향에 따른 수화반응속도 및 수화생성물의 성상을 관찰하였다.

2. 실험방법

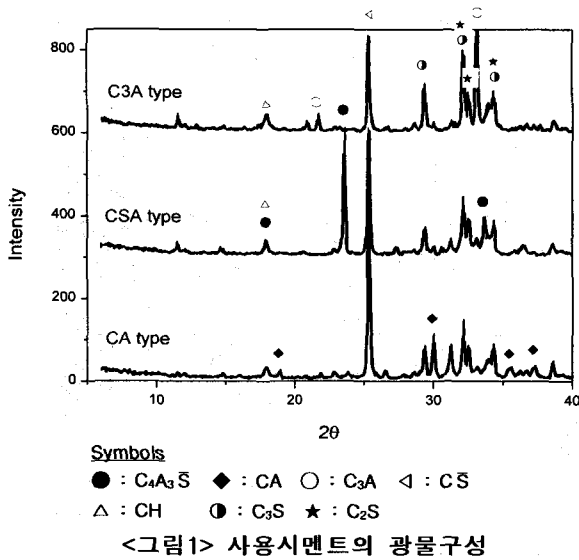
2.1 사용재료

본 연구에서 사용한 속결성시멘트는 각각의 속결성 광물과 보통 포틀랜드 시멘트 및 무수 석고를 혼합하여 제조하였다. 이때 속결성 광물의 종류에 따라 CA type, C₃A type 및 CSA type 의 세가지 속결성시멘트를 제조하여 수화특성을 알아보았고 이때 사용한 속결성 광물은 실험실적으로 합성 제조하여 Blaine 비표면적 5,000±100cm²/g의 동일 조건으로 분쇄하여 사용하였다. 다음의 표1과 그림 1은 실험에 사용한 세가지 속결성시멘트의 화학조성 및 XRD pattern을 나타낸 것이다. XRD 분석결과 시멘트 종류별 주요 속결성 광물(CA, C₃A 및 CSA)과 무수석고(C₂S), OPC의 주요광물(C₃S, C₂S) 등이 관찰되고 있다.

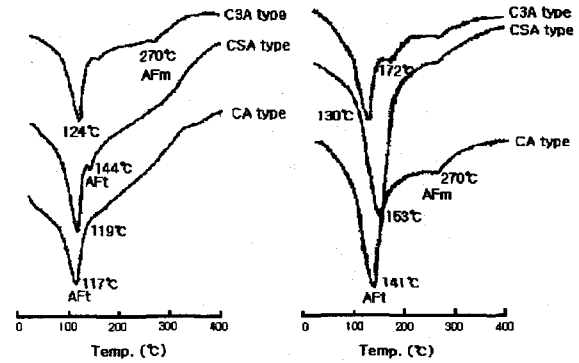
사용시멘트의 화학조성

<표 1>

구분	화 학 성 분 (%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	LOI	sum
C ₃ A type	9.63	14.04	1.57	61.70	1.65	0.32	0.11	6.08	4.90	100.00
CSA type	11.31	15.36	1.93	52.48	1.55	0.60	0.17	13.20	3.40	100.00
CA type	10.50	20.56	1.66	50.05	1.11	0.58	0.41	10.93	4.20	100.00

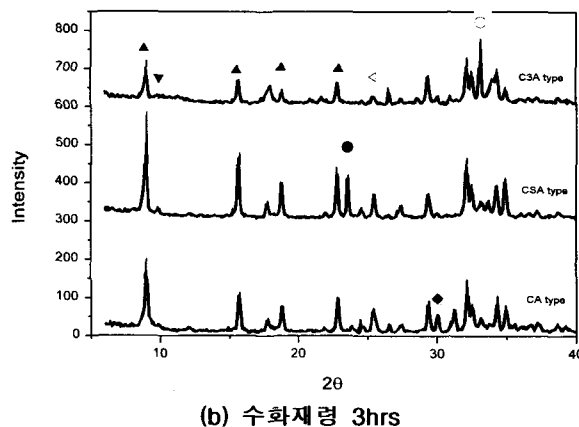
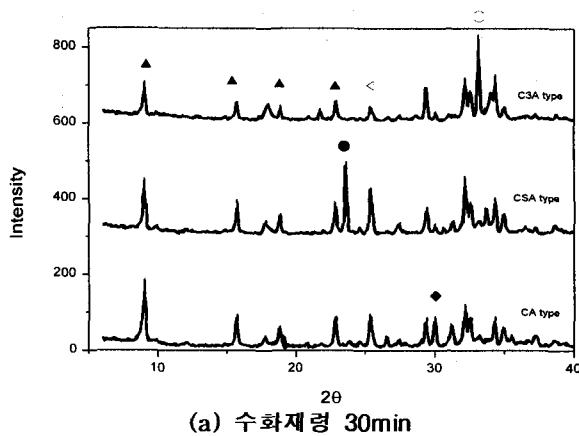


<그림1> 사용시멘트의 광물구성



(a) 수화재령 5min (b) 수화재령 3hrs

<그림3> 양생온도 20°C에서의 속경성시멘트 수화물의 DTA 곡선



Symbols
 ● : C₄A₃S ◆ : CA ○ : C₃A
 ◁ : CS ▲ : AFt ▼ : AFm

<그림2> 양생온도 20°C에서의 속경성시멘트 수화물의 X선 회절 pattern

2.2 실험방법

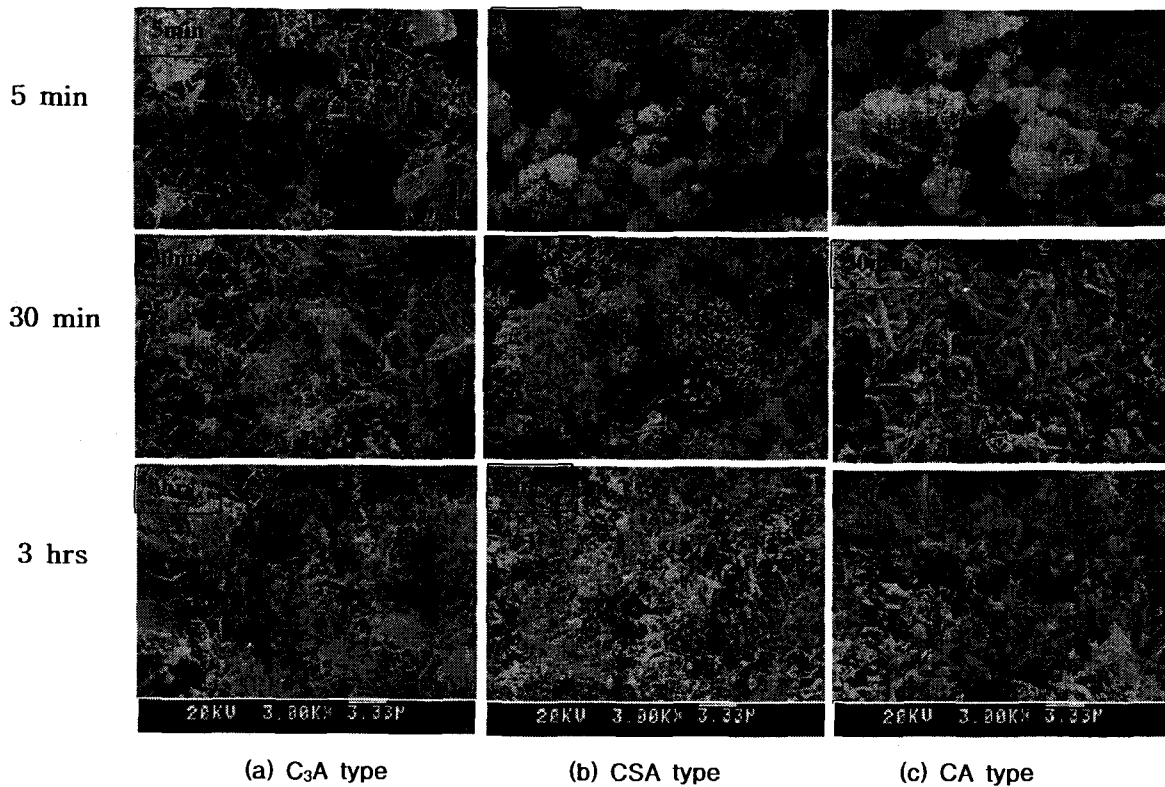
세가지 속경성시멘트의 수화특성을 알아보기 위해 W/C=50%로 하여 paste를 제조하였으며, 각각 상온(20°C) 및 저온(5°C)에서 양생하였다. 이 여러 양생 재령별 수화물을 XRD, DT-TGA, SEM/EDAX 분석을 행하여 각각의 속경성시멘트의 수화 특성을 분석하였다.

또한 수화액상 분석을 위해 W/C=200%의 slurry를 제조하여 상온(20°C) 및 저온(5°C)에서 양생하였으며 filter paper를 이용하여 고액 분리하여 액상 샘플을 채취하였다. 그리고 채취한 수화액상 내에 존재하는 용출된 SO₄²⁻ 이온의 농도는 적정법으로, Ca²⁺, Al³⁺ 이온의 농도는 원자흡광분석기를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상온에서의 수화생성물

그림2, 3, 4는 상온(20°C)에서 양생한 각각의 속경성시멘트 수화물의 XRD, DTA, SEM 분석 결과이다. 그림2 (a)의 수화재령 30분의 X선회절 pattern 경우 그림1의 시멘트만의 pattern 대비 CaSO₄와 각각의 속경성 광물의 피크는 감소하고 이들의 수화물인 AFt(ettringite)



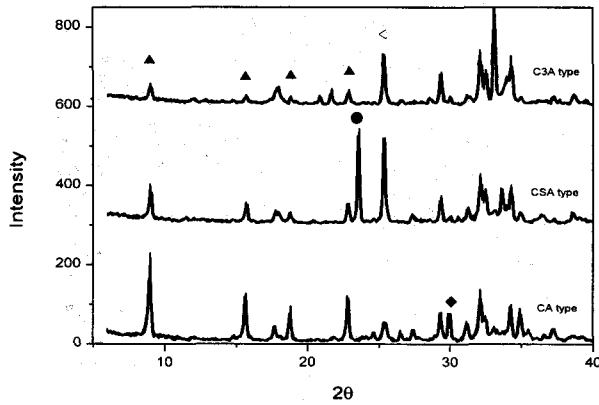
(a) C₃A type (b) CSA type (c) CA type
<그림4> 양생온도 20°C에서의 속경성시멘트 수화물의 SEM 사진

상의 피크가 생성된 것을 볼 수 있다. AFt상의 생성은 상당히 활발히 이루어진 것으로 보이며 피크의 크기는 CA type \geq CSA type $>$ C₃A type의 순으로 보여진다. 그림2 (b)의 수화재령 3시간의 경우 그림2 (a) 대비 미반응 CaSO₄와 각각의 속경성 광물의 피크는 더욱 많이 감소하였고 AFt상 피크는 더욱 증가하였음을 볼 수 있으며 특히 CSA type의 경우가 AFt상이 가장 크게 발달하였다. 그러나 C₃A type의 경우 수화재령 30분의 경우와 비교하여 큰 차이가 없어 보이며, 따라서 AFt상 생성 반응의 진행이 초기에 급격히 일어난 후 상대적으로 느리게 진행되는 것으로 생각된다. 또한 3시간 수화재령에서는 수화생성물로서 AFt상 이외에 AFm(monosulphate)상의 피크가 약하게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다.

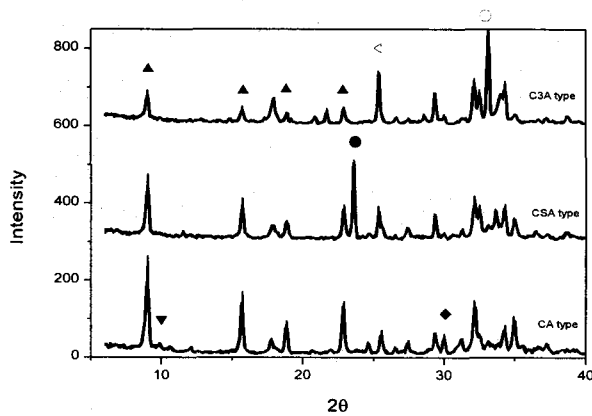
그림3의 DTA 분석 결과 수화 초기(재령 5min) 120~150°C 부근에서 AFt상에 의한 흡열 피크가 발생하였으며 C₃A type의 경우 27

0°C에서 AFm상에 의한 흡열피크가 관찰되고 있다. 그리고 수화재령 3hrs에서는 AFt상에 의한 흡열피크가 더욱 강하게 나타나며 270°C 부근의 AFm 피크가 3종류 속경성시멘트 모두에서 나타나고 있다. 또한 그림2, 3의 XRD 및 DTA 분석결과 3가지 시멘트 모두 주된 수화물은 AFt상임을 알 수 있다.

그림4의 SEM 분석결과 C₃A type은 5분 이내의 초기수화시 가늘고 긴 침상의 AFt가 급격히 생성한 반면, CSA 및 CA type은 5분까지는 입자표면에만 약간의 수화물이 생성되었다. 수화시간이 경과함에 따라 침상 결정이 발달하여 조직이 치밀화되어지는 것을 볼 수 있으며 이때 CA type은 C₃A type 보다 굵은 AFt상이 생성되었고, CSA type은 굵지만 CA 계에서 생성된 것보다는 짧아 보인다. 이와 같은 AFt상의 굵기 차이는 그림9의 수화액상 조성과의 관계가 있는 것으로 보여진다(3.4절 참조).



(a) 수화재령 3hrs



(b) 수화재령 1day

Symbols
 ● : C₄A₃S ◆ : CA ○ : C₃A
 ◁ : CS ▲ : AFt ▼ : AFm

<그림5> 양생온도 5°C에서의 속경성시멘트 수화물의 X선 회절 pattern

3.2 저온에서의 수화생성물

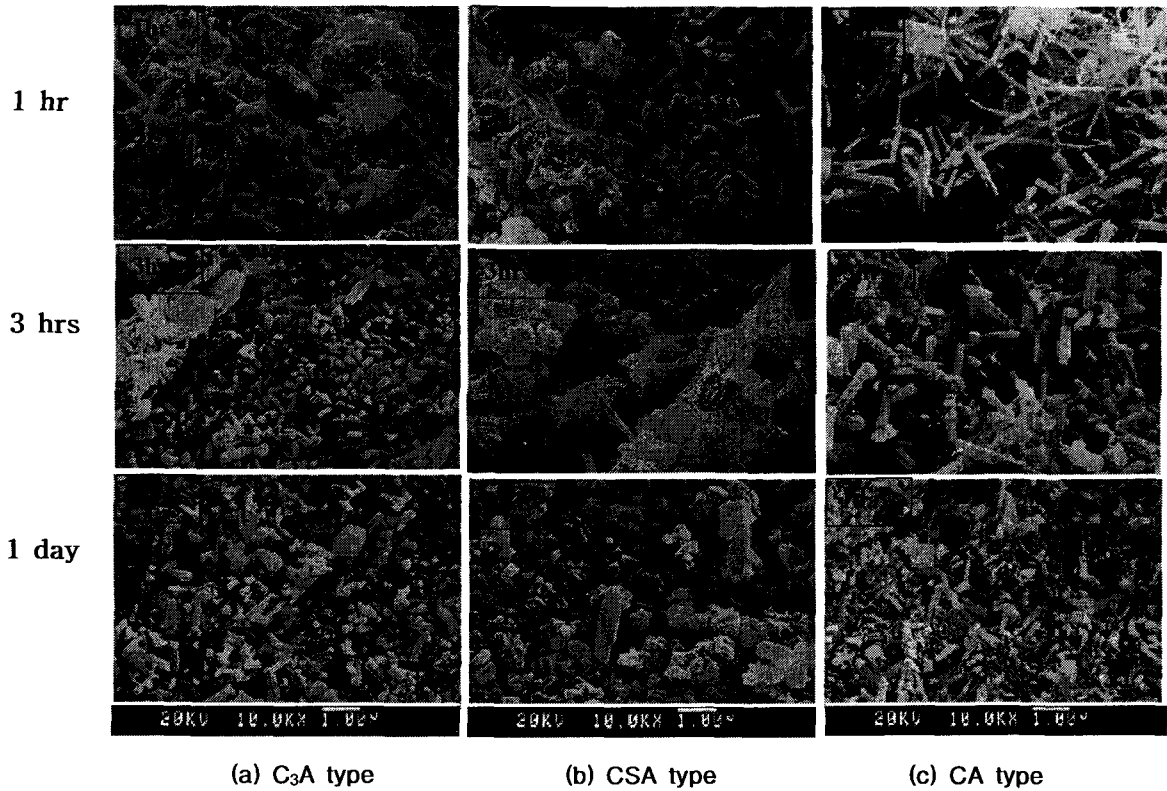
그림5, 6은 저온(5°C)에서 양생한 각각의 속경성시멘트 수화물의 XRD, 및 SEM 분석 결과이다. 그림5 (a)의 양생온도 5°C의 재령 3hrs 수화물의 XRD 분석 결과 CA type은 미반응 CaSO₄ 및 CA광물 피크가 낮아졌으며 AFt상 피크는 증가하여 수화반응이 어느 정도(20°C에서 30분 양생 수준과 유사한 정도) 진행된 것으로 보여진다. 반면에 CSA 및 C₃A type의 경우 AFt 피크가 크게 낮으며 각각

C₄A₃S, C₃A 피크 및 CaSO₄ 피크가 높게 나타나 반응이 지연되고 있음을 알 수 있다. 그림5 (b)는 저온양생 재령 1day 수화물의 XRD 분석 결과이다. 1일 경과 후 CA type은 AFt상의 피크가 잘 발달되어 있고(20°C에서 3hrs 양생 수준) CSA type은 AFt 피크가 증가하여 20°C에서 30분 양생한 수준과 유사한 것으로 보여지며, C₃A type은 3hrs 이후 수화반응 진행이 거의 안된 것으로 보여진다. 따라서 양생온도 5°C의 저온에서 AFt상의 생성 반응은 현저히 지연되며 수화반응 속도는 CA type > CSA type > C₃A type의 순서로 나타났다.

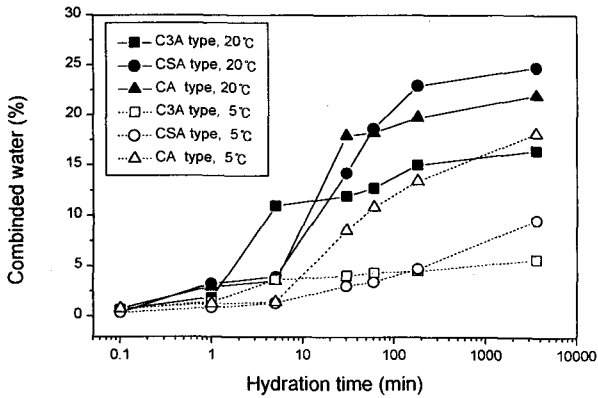
그림6의 저온 양생 수화물의 SEM 사진 분석 결과 전체적으로 수화반응이 지연되고 AFt상의 성상이 상온(20°C) 양생의 경우 장주상인 것과는 달리 저온에서는 단주상으로 생성되었으며, 특히 CSA 및 C₃A type에서 그 정도가 현저하였다. 그러나 CA type의 경우 상온 대비 약간 짧지만 장주상의 AFt를 생성하였고 1일 경과시 치밀화가 어느정도 진행된 것으로 보여진다. 반면에 CSA type은 1일 후 AFt상은 입자 표면에 완전히 코팅되듯이 형성되어 재령 증가에 따라 생성량은 증가하나 성장 발달은 저하되어 치밀화는 이루지 못하는 것으로 판단되고, C₃A type의 경우는 단주상의 AFt가 초기 재령(1hr)에서 생성된 후 생성량의 증가 및 치밀화 등의 수화반응의 진행이 거의 이루어지지 않는 것으로 나타났다.

3.3 수화물 결합수량

각각의 시멘트의 양생온도 및 수화 재령에 따른 수화물 내 결합수량의 변화를 그림7에 나타냈다. 이때 각 재령에서 수화정지 후 동결 건조하여 부착수분을 제거한 시편의 DT-TGA 곡선상의 승온에 따른 중량 감소를 AFt상의 결합수의 탈수에 의한 것으로 계산하였다. 5°C 양생의 경우 20°C 양생에 비해 현저히 결합수량의 증가가 미약하였고 CSA 및 C₃A type의 경우 특히 결합수량 증가가 미약하였다. 그러나 CA type의 경우 5°C에서도 수화 재령에 따른 결합수량 증가가 상당히 이루어지는 것으로 보아 수화반응이 20°C 경우보다



(a) C₃A type (b) CSA type (c) CA type
 <그림6> 양생온도 5°C에서의 속경성시멘트 수화물의 SEM 사진



<그림7> 속경성시멘트의 수화시간에 따른 결합수량 변화

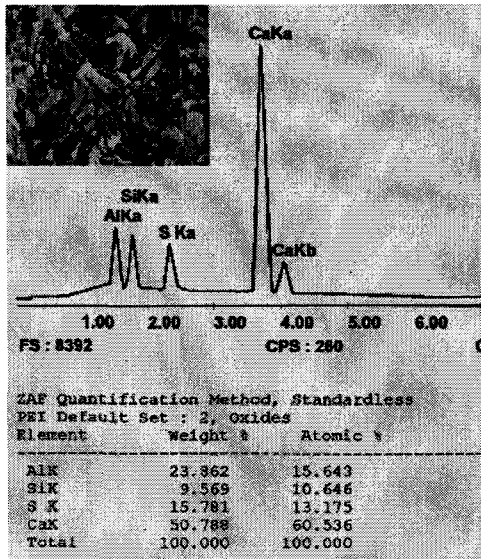
는 늦지만 비교적 양호하게 진행되는 것으로 판단된다. 이와 같은 그림7의 결과는 앞의 3.1, 3.2절의 결과와 잘 일치하는 경향을 보여주고 있다.

3.4 EDAX 분석과 수화액상분석

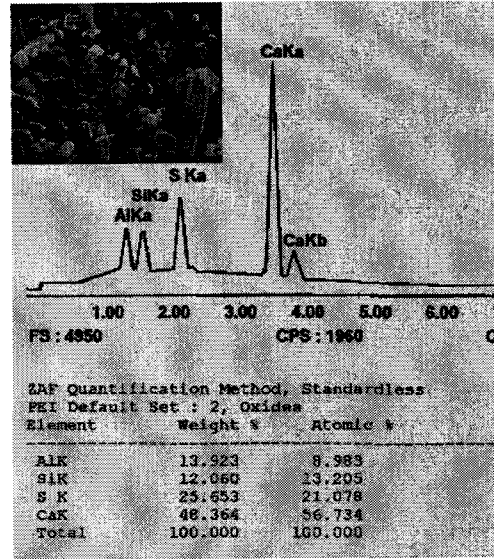
그림8은 AFt상의 성상에 따른 EDAX 화학 조성 정량 결과를 나타낸 것이다. 앞의 3.2절에서 양생온도에 따라 AFt상의 성상이 변화된다는 것을 언급하였다. 그림8의 (a) 상은 양생에서 생성한 장주상의 AFt와 (b) 저온 양생의 단주상 AFt의 화학조성 정량 결과 장주상의 결정은 Al₂O₃ 함량이 높고 SO₃ 함량이 낮은 반면 단주상의 결정은 Al₂O₃는 상대적으로 낮고 SO₃는 높은 것으로 나타났으며, 이것은 그림9의 수화액상분석 결과 상온 대비 저온에서 Al³⁺ 이온의 용출이 저하되고 석고의 용해도는 높아져 SO₄²⁻ 이온의 용출이 커진 때문으로 생각된다.

4. 결론

1) C₃A, CSA 및 CA 등 속경성 광물을 주체로 하는 시멘트는 물과 접촉시 수분이 경과한 이후 급격한 수화반응을 일으키며, 이때 생성

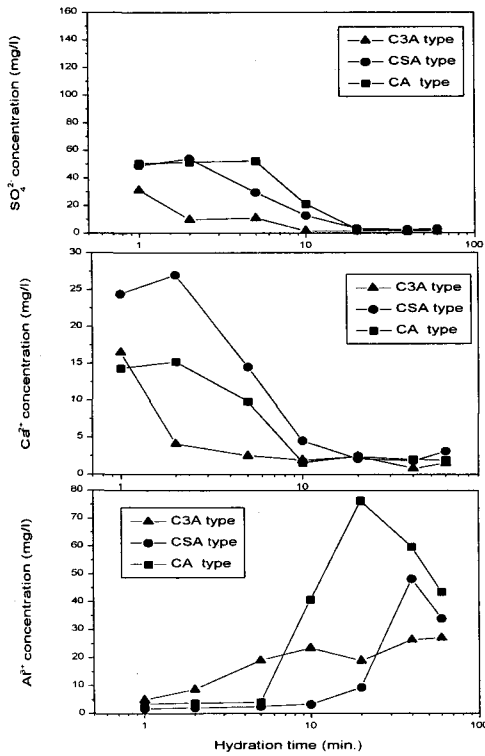


(a) CA type 20°C 양생

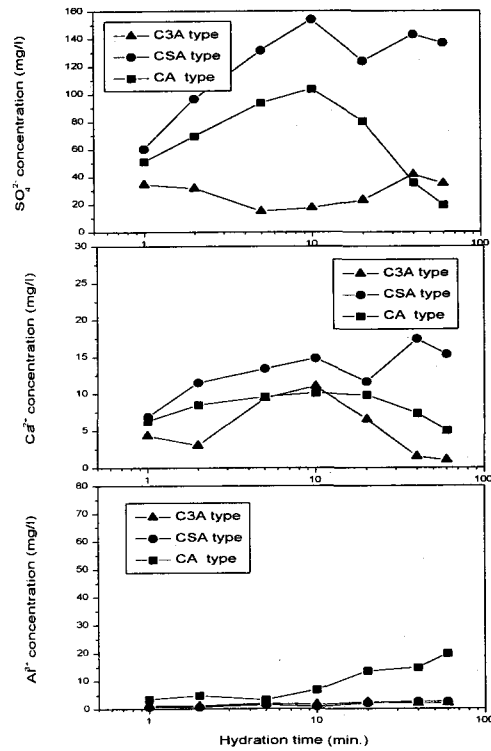


(b) CSA type 5°C 양생

<그림8> Ettringite의 성장에 따른 EDAX 화학조성 정량 결과



(a) 20°C 양생



(b) 5°C 양생

<그림9> 속경성시멘트 수화시간에 따른 수화액상 내 이온 농도 변화

되는 수화물은 고풍산염형 칼슘설포알루미늄에이트 수화물인 ettringite가 주를 이루고 있다.

2) 20℃에서는 속경성 광물의 종류와 관계없이 급격한 발열을 동반한 빠른 수화반응이 진행되며 3시간 경과시 paste의 미세구조는 장주상의 침상결정들로 치밀화되었다.

3) 5℃의 저온에서는 CA광물을 주체로 한 속경성시멘트의 수화반응은 초기에는 크게 지연되나 4~5시간 이후 비교적 활발히 진행되고 장주상의 ettringite가 생성되어 서서히 치밀화되는 과정을 거친다. 그러나 C₃A 및 CSA광물을 주체로 한 시멘트는 그 반응이 현저히 지연되었다.

4) 양생온도에 따라 생성된 ettringite의 성상은 크게 다르고 온도가 낮은 경우 장축의 길이가 짧은 경향을 나타내며 특히 CSA계 및 C₃A계의 경우 매우 짧은 크기의 결정이 입자 표면에 층을 이루고 생성되었다.

5) 이때 생성된 ettringite의 EDAX에 의한 정량결과 장주상 결정은 Al₂O₃가 높고 SO₃가 낮으나 단주상의 결정은 Al₂O₃는 상대적으로 낮고 SO₃는 높은 것으로 나타났으며, 이것은 수화액상분석결과 저온에서는 Al³⁺ 이온의 용출이 저하되고 석고의 용해도는 높아져 SO₄²⁻ 이온의 용출이 커진 때문으로 판단되었다.

< 참고문헌 >

1. 市村昌明, 銀山 功, 佐藤雅男, 田中弘文, 超速硬性結合材に關する2,3の實驗、セ技年報, No.33, pp.276-279(1979)
2. 内田青彦, 福林幸雄, 山下純成, 低溫にアーウインの水和性狀, セ技年報, No.40, pp.123-126(1986)
3. 嶋谷宏文, 四方良一, 三橋道雄, 井尺 一, 超速硬セメントの低溫時における初期物性, セ技年報, No.33, pp.271-275(1979)
4. M. Andac & F. P. Glasser, Pore solution composition of calcium sulfoaluminate cement, Advances in Cement Research, Vol.11, No.1, pp.23-26(1999)
5. Nobue Fukuda, Morio Yamada, On the

Hydrating Behaviour of Anhydrous Calcium Sulphoaluminate, セ技年報, No.17, pp.43-46 (1963)