

## 칼슘설포알루미네이트계 팽창재의 제조 및 기초 물성

전준영\* · 송종택

\*현대시멘트 연구개발과  
단국대학교 재료공학과  
(2000년 3월 11일 접수)

### Synthesis and Properties of Calcium Sulfoaluminate Type Expansive

Jun Young Jeun\* and Jong Taek Song

\*Research & Development Center, Hyundai Cement Co, Ltd., Tanyang-gun 395-900, Korea  
Department of Materials Science & Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea  
(Received March 11, 2000)

#### 초 록

$3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ (Calcium sulfoaluminate, 이하  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ )의 합성은 천연원료인 석회석, 카올린, 이수석고를 화학당량에 맞게  $1350^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소성한 후 공기중에서 급냉하여  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 클링커를 제조하였다. 제조된  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  클링커에  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaO}$ 를 혼합하여 시멘트에 대하여 10 wt% 첨가하였으며, 양생조건에 따른 길이변화율, 강도(압축, 인장, 휨)변화 등을 측정하였다. 주요 수화 생성물은 에트링자이트, 모노설포레이트, 수산화칼슘이었다. 수화시 에트링자이트의 팽창 및 치밀화로 인하여 경화체의 건조수축 저하 및 강도(압축, 인장, 휨)가 향상 되었다.

#### ABSTRACT

The  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  clinker was prepared by the solid-state reaction. The mixture of raw materials; calcite, kaoline and gypsum, was fired at  $1350^\circ\text{C}$  for 1hr and cooled rapidly in air.  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  type expansive was made with  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  clinker,  $\text{CaO}$  and  $\text{CaSO}_4$ . The cement replaced by 10 wt.%  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  type expansive was investigated by the measurement of the strength(compressive, tensile, flexural) and length change at various curing conditions. Hydration products were mainly ettringite, monosulfate and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . The densification and the expansion due to the formation of ettringite during the hydration increased strength and reduced the drying shrinkage of hardened cement.

**Key words :**  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ , Ettringite, Monosulfate,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , Expansion

#### 1. 서 론

보통 포틀랜드 시멘트는 수화반응이 진행됨에 따라 응결 경화 하는데 수화발열 피크가 최고에 도달하는 재령 수습시간을 경계로 소성체로부터 탄소성체로 변화하여 다시 탄성체로 되는 것<sup>1)</sup>으로 알려져 있다. 보통포틀랜드 시멘트에 CSA계 팽창재를 첨가하여 수화시키면 팽창하는데, 이것은 경화체가 탄소성체로부터 탄성체로 이행하고 나서 CSA계 팽창재의 수화반응이 활발히 진행되고, 수화물이 형성될 때에 경화체 조직을 넓혀 미세한 균열을 생성시켜 경화체 조직을 팽창시킨다.

일반적으로 콘크리트 구조물은 시공방법, 재료의 열악, 양생방법 등에 의해서 내구성의 문제를 초래시킨다. 특히 콘크리트의 열화를 촉진시키는 균열은 콘크리트를 타설 후 초기의 수축작용에 견디지 못하고 표면에서부터 발생하는 소성 수축균열, 골재의 요인, 배합요인, 양생조건에 의해 발생하는 건조 수축균열, 매스 콘크리트 타설시 높은 수화열에

의한 온도 응력균열 등 각종 수축균열이 문제<sup>2)</sup>시 되고있다. 또한 시멘트 모르타르 및 콘크리트는 경화과정에서 시멘트의 조성, 온도, 습도 등의 주위환경의 영향을 받아 수축이 발생되며 이러한 수축은 구조물에 균열을 발생시키고 내구성 저하의 주요한 요인으로 작용되고 있다. 콘크리트의 건조수축을 저감시키려는 노력은 오래 전부터 행하여져 왔지만 시멘트의 조성비, 분말도 변화에 따른 시멘트 페이스트 자체의 수축성을 개선하지 않고서는 근본적으로 건조수축의 유발을 억제할 수 없다.

시멘트 페이스트의 수축을 개선하기 위해 경화시에 적당량의 팽창량을 부여하여 건조수축을 보상해 주는 방법이 이용되고 있으며, 이러한 수축을 저감시키는 물질로서는 칼슘설포알루미네이트(Calcium sulfoaluminate, 이하 CSA)계 팽창재가 이용되고 있다. 팽창시멘트는 주로 모르타르, 콘크리트로 사용되지만 철근, 형틀, 교량 등의 구속부재가 존재하면 콘크리트는 이의 팽창력에 해당하는 압축응력을 받아 press concrete와 같은 원리에 의하여 콘크리트가 치밀화 되

므로 강도성상이 개선<sup>3,4)</sup>된다.

한편, 이러한 CSA계 팽창재의 수화물은 생성반응의 형태나 속도를 적절히 조절함으로써 매우 다른 양상의 특성이 나타나게 되며 급경성, 고강도성, 팽창성 등의 다양한 성능을 부여해 줄 수 있어 현재 시멘트 및 콘크리트 2차제품의 여러분야에 활용되고 있다.

본 연구에서는  $C_4A_3\bar{S}$  클링커를 건축·토목 구조물에 다각적으로 활용화 하고자 국내에 다량으로 존재하는 원료(석회석, 카올린, 이수석고)를 이용하여  $C_4A_3\bar{S}$  클링커를 실험실적으로 제조하였다. 제조된  $C_4A_3\bar{S}$  클링커에 천연무수석고, 생석회를 일정 몰비로 조합하여 CSA계 팽창재를 제조하였으며, CSA계 팽창재의 물성을 비교 검토하기 위하여 제조된 시료와 일본, 중국에서 CSA계 팽창재로서 시판되고 있는 팽창재를 구입하여 보통포틀랜드 시멘트에 대하여 10 wt% 첨가하여 양생방법에 따른 팽창·수축특성 및 강도(압축, 인장, 휨)변화 등의 기초물성을 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. $C_4A_3\bar{S}$ 계 클링커의 제조

$C_4A_3\bar{S}$ 계 클링커 제조시 알루미늄이나 원으로 보오크사이트를 전량 외국에서 수입하여 사용하고 있는데, 본 연구에서는 국내 원료를 사용한 공업적 개발을 시도하기 위해서 알루미늄으로 경남 하동에서 산출되는 카올린 광물을 이용하여 석회석, 이수석고, 카올린을 혼합한 후 지름 1 cm 정도의 성구를 만들어 1일간 공기중에서 건조하였다. 건조한 성구는 승온속도 5°C/min로 900°C에서 2시간 탈탄산 하여 전기로에서 승온속도 5°C/min로 1300, 1350°C에서 1시간 소성한 후 공기 중에서 급냉하여  $C_4A_3\bar{S}$  클링커를 제조하였다.

Table 1에 원료의 화학성분을, Table 2에  $C_4A_3\bar{S}$ 의 조성 배합비를 나타내었다.

### 2.2. CSA계 팽창재의 제조

CSA계 팽창재는  $C_4A_3\bar{S}$ 클링커 및 생석회, 천연무수석고의 C/S, A/S 몰 조성비를 달리하여 CSA계 팽창재를 제조하였으며, Table 3에 자체 제조된 시료 및 일본, 중국에서 CSA계 팽창재로 시판되고 있는 팽창재의 화학조성을 나타내었다.

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	l/l	Remark
Calcite	1.85	0.31	0.34	53.89	0.93		41.97	-
Kaoline	43.90	33.71	3.24	3.57	0.86	0.33	13.32	-
CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	1.72	0.34	0.96	53.24	0.58	46.33	4.32	-
CaSO <sub>4</sub>	1.06	0.06	0.06	40.55	2.21	53.53	0.29	B*
CaO	5.8	1.6	0.7	89.4	1.3	-	0.77	B**

B\* : Blaine(4000 cm<sup>2</sup>/g), B\*\* : 88 μm Residue(15%)

### 2.3. 모르타르 강도측정

보통포틀랜드 시멘트에 CSA계 팽창재를 10 wt% 첨가하여 물성에 미치는 영향성을 알아보기 위하여 KSL 5105에 준하여 시멘트 : 표준사 : 물=1 : 2.45 : 0.485로 배합하여 5×5×5 cm<sup>3</sup> cube mold에 성형하여 습기함에서 1일 양생한 후 탈형하여 수중 및 대기에서 시료준비 후 3, 7, 28, 60, 90, 180일 동안 양생하여 재령에 따른 압축강도를 측정하였으며, 또한 인장강도는 KSL 5104, 휨강도는 KSF 2477에 준하여 측정하였다.

### 2.4. 팽창율 측정

CSA계 팽창재를 첨가시 초기의 팽창율을 알아보기 위하여 ASTM C1090에 의해 수화 72시간까지의 초기 팽창율을 측정하였으며, 또한 장기 재령에서의 길이변화율은 KSL 5107에 준하여 24시간 습윤양생(23°C, RH95%)하고 탈형 후 수중양생, 24시간 습윤양생하여 탈형 후 7일간 수중양생한 다음 기건양생(23°C, RH50%), 24시간 습윤양생 후 기건양생(23°C, RH50%) 하여 재령에 따른 길이변화율을 측정하였다.

### 2.5. 기기 및 특성분석

1300, 1350°C에서 소성된  $C_4A_3\bar{S}$ 계 클링커의 결정상태를 알아보기 위하여 X선회절분석(SHIMAZU DX-DI)을 하였으며, 사용원료 및 조합원료에 대한 열분석(DSC NETZACH STA-409)은 승온속도 5°C/min로 1400°C까지 측정하였다. 또한 보통 포틀랜드 시멘트에 대하여 제조된 CSA계 팽창재를 각각 10 wt%씩 첨가하여 물/시멘트비 0.5%로 시멘트 페이스트를 제조하여 수중 및 기건에서 양생하였으며, 재령의 경과에 따른 수화물의 특성분석은 X선회절분석을 이용하여 검토하였다.

Table 2. Mixing Ratio of Raw Materials

	Mixing Ratio			Mole Ratio	
	Calcite	Kaoline	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	C/S	A/S
No.1	1	0.32	0.34	6.4	0.6
No.2	1	0.44	0.27	7.8	1.0
No.3	1	0.57	0.31	7.2	1.2
No.4	1	0.73	0.34	6.5	1.4

**Table 3.** Chemical Compositions and Mixing Ratio of Portland Cement Including CSA Additives

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	I/L**	Mixing Ratio		Remark
								C/S	A/S	
A	22.21	5.97	3.54	61.96	2.08	2.41	0.94	-	-	OPC*
B	1.60	13.20	0.75	52.40	0.80	30.6	0.69	2.45	0.34	J* <sup>-1</sup>
C	3.92	12.13	1.13	58.40	1.00	23.0	0.62	3.68	0.41	C* <sup>-2</sup>
D	16.07	10.68	1.28	52.26	1.38	17.71	0.36	4.21	0.47	***
E	14.46	9.34	1.18	56.17	1.40	16.71	0.40	4.80	0.44	***
F	9.84	6.19	0.79	49.33	1.70	30.77	0.35	2.29	0.16	***
G	7.76	4.70	0.62	48.36	1.80	35.12	0.35	1.97	0.11	***

\* OPC : Ordinary Portland Cement  
 \*<sup>1</sup>: Japan(Blaine 2,830 cm<sup>2</sup>/g) \*<sup>2</sup>: China(Blaine 4,170 cm<sup>2</sup>/g)  
 \*\* I/L : Ig. Loss\*\*\* : (Blaine 3,500 cm<sup>2</sup>/g)

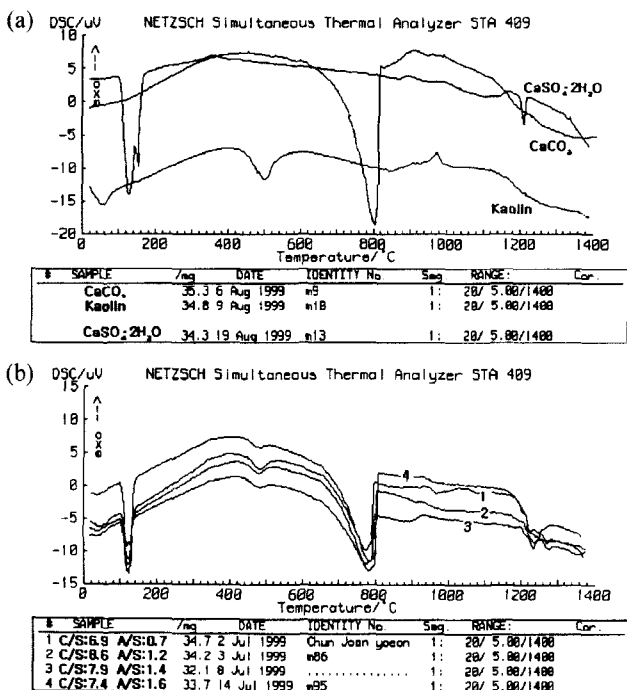
**3. 결과 및 고찰**

**3.1. C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S계 클링커의 제조**

C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S계 클링커를 제조하기 위한 기초실험으로서 석회석, 카올린, 이수석고에 대한 열분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 120°C 부근에서는 자유수의 증발과 석고의 탈수에 의한 흡열피크, 500°C 부근에서는 카올린의 탈수에 의한 흡열반응에 이어 780~800°C에서 석회석의 탈탄산에 의한 커다란 흡열피크가 보이고 있다. 순수한 석회석의 분해온도<sup>5)</sup>는 898°C 정도이나 불순물의 종류에 따라 812~918°C 범위내에서 변하고 일반적으로 불순물은 석회석의 분해온도를 낮

추며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO<sub>3</sub>도 이를 낮춘다고 보고하였다.

1240~1280°C 부근의 흡열피크는 Calcium Sulfoaluminate의 생성에 의한 흡열피크이며, A/S의 몰비가 클수록 생성온도가 저하됨을 알 수 있다. Table 4에 1350°C에서 소성된 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S계 클링커의 화학조성을 나타내었으며, 1300, 1350°C에서 소성된 XRD 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. 소성된 클링커는 1300°C에서는 C/S : A/S=8.6 : 1.2가 1350°C에서는 C/S : A/S=7.9 : 1.4에서 가장 결정성이 우수한 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S-β · C<sub>2</sub>S계 클링커 광물이 생성되었다.<sup>6,7)</sup> 따라서 본 실험에 사용된 조성은 소성된 클링커의 X선 회절분석, 열분석 등을 고려하여 1300~1350°C에서 가장 안정한 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S-β · C<sub>2</sub>S계 클링커 광물이 생성된 No.3(C/S;7.9, A/S;1.4)의 클링커 광물을 사용하였다.



**Fig. 1.** DSC curves for (a) raw materials and (b) raw mixes.

**3.2. CSA계 팽창재의 수화반응**

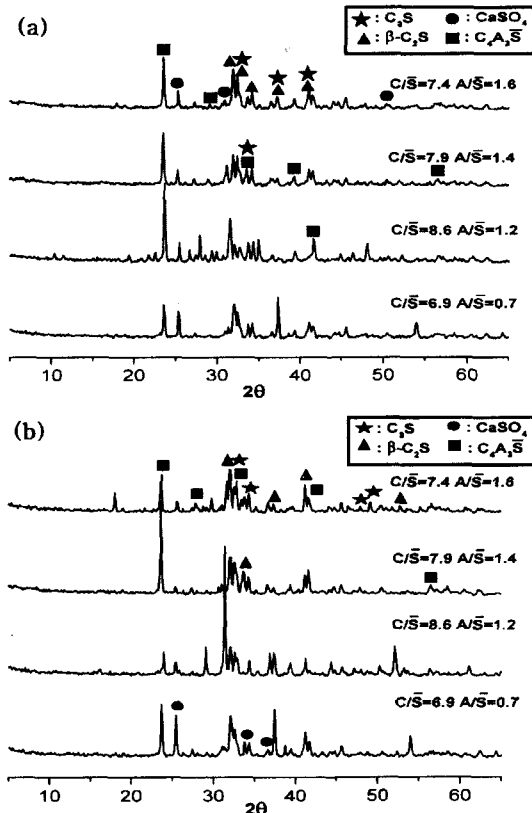
CSA계 팽창재는 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S계 클링커[(C/S : A/S=7.9 : 1.4), Blaine(4170 cm<sup>2</sup>/g)]와 CaO(88 μm, 잔사 15%), CaSO<sub>4</sub>(Blaine : 4000 cm<sup>2</sup>/g)를 사용하여 제조하였으며, 일본과 중국에서 시판되고 있는 팽창성 혼화재와 비교 검토하였다.

**3.2.1. XRD 분석**

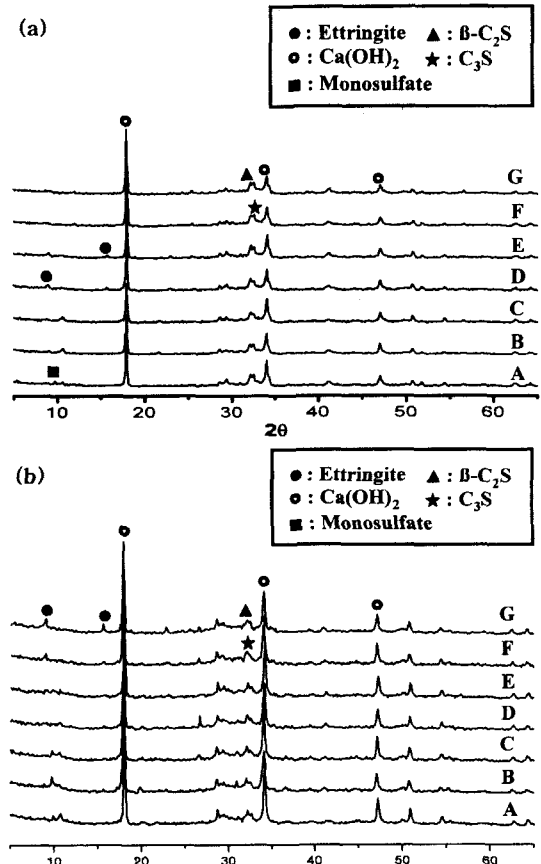
Fig. 3은 수중에서 양생한 재령 3, 28일의 XRD 분석결과를 나타내었다. 재령3일에서는 A의 보통 포틀랜드 시멘트의 경우 9.9°(2θ)부근에서 모노설페이트가 존재 하였으며, CSA계 팽창재 중의 C/S, A/S 몰 조성비가 가장 큰 D, F에서 에트링자이트 수화생성물이 생성되었다. 재령28일에서는 CSA계 팽창재의 C/S, A/S의 몰 조성비가 가장 작은 F, G에서 에트링자이트의 수화물이 가장 많이 생성되었다. 이것은 아래의 메카니즘으로서 설명할 수 있는데 Okushima<sup>8)</sup>에 의하면 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 입자는 CaO, CaSO<sub>4</sub>가 공존하여 수화 할 때는 초기의 반응에 의해 입자 표면에 에트링자이트의 침상 결정이 성장하고, 이것에 의해 현저한 팽창을 일으킨다고 하였다.

**Table 4.** Chemical Composition of  $C_4A_3\bar{S}$  Clinkers

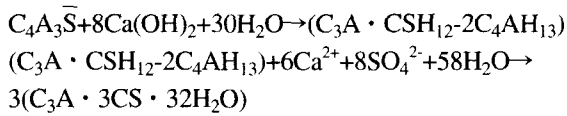
	Chemical Composition(%)							Mole Ratio	
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	I/L	C/ $\bar{S}$	A/ $\bar{S}$
No.1	15.34	11.02	0.83	58.62	1.03	12.05	0.28	6.9	0.7
No.2	19.28	14.23	0.89	54.83	1.05	9.02	0.35	8.6	1.2
No.3	21.84	16.38	1.00	50.21	1.00	9.00	0.32	7.9	1.4
No.4	24.41	17.96	1.05	45.63	0.92	8.90	0.58	7.4	1.6



**Fig. 2.** XRD patterns of  $C_4A_3\bar{S}$  clinker. (a) 1300°C, (b) 1350°C.



**Fig. 3.** XRD patterns of specimens cured in water. (a) 3 days, (b) 28 days.



즉,  $C_4A_3\bar{S}$  입자는 용액중의  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  농도가 높을 때에는 경계면에 피막이 생기고, 이 피막을 통하여 입자 내부에 물이 침투하여 입자의 경계면 보다 내측에 중간상으로써 저결정도의 모노설포이트 또는 모노설포이트와  $C_4AH_{13}$ 의 고용체를 생성한다. 이 수화물은 확산에 의해 액상에서  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ 와 반응하여 미세한 에트링자이트의 결정립을 입자 표면에 생성하고, 이것들이 성장하는 것에 의해 입자 외경이 크게될 때 팽창<sup>9)</sup>이 일어난다고 추론하고 있다. 따라서

$C/\bar{S}$ ,  $A/\bar{S}$  몰 조성비가 작을 때  $SO_4^{2-}$  이온의 계속적인 공급으로 인하여 재령 28일까지 에트링자이트가 생성됨을 알 수 있다. 또한 재령 3일에 비하여 28일에서 칼슘설포알루미네이트 수화물인  $Ca(OH)_2$ 의 결정이 많이 생성되는 것으로 보아 수화가 계속적으로 진전되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 기건에서 양생한 재령 3, 28일의 XRD 분석결과이다. 재령 3일에서는 모든 시편에서 에트링자이트가 생성되었으나, 재령 28일에서는 A를 제외한 모든 수화물에서 에트링자이트의 생성 피크가 존재하는 것으로 보아 수중양생에 비하여 수화의 진행이 저하되는 것으로 생각된다. 또한 기건양생이 수중양생에 비하여 34°(2θ) 부근의  $Ca(OH)_2$

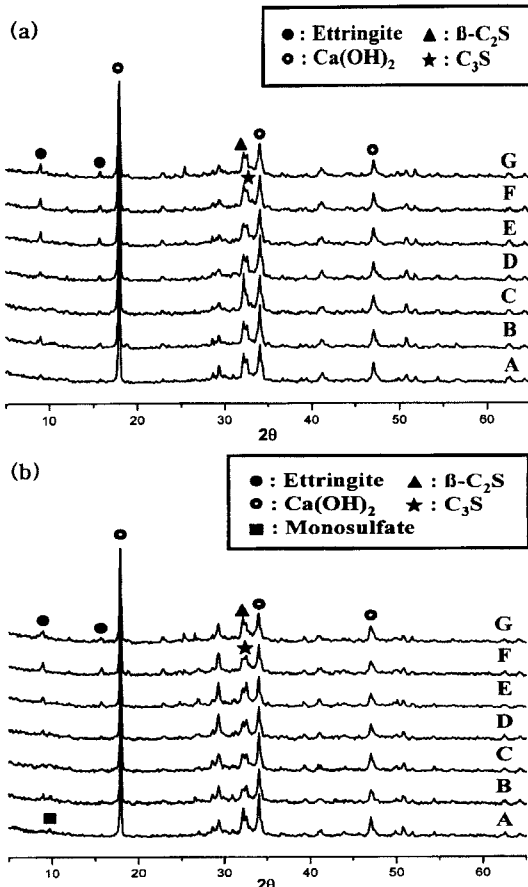


Fig. 4. XRD patterns of specimens cured in air. (a) 3 days, (b) 28 days.

의 피크가 감소하였는데 이는 외부로부터의 수분 공급의 차단으로 인하여 여분의 수화가 진행되지 않았기 때문에 재령 3일 및 28일에서 Ca(OH)<sub>2</sub>의 변화는 거의 확인 할 수 없었다.

3.2.2. 팽창율 측정

Fig. 5에 ASTM C1090에 준하여 72시간까지의 팽창율의 변화를 측정된 결과를 나타내었다. 보통포틀랜드 시멘트에 CSA계 팽창재를 10 wt% 첨가하여 초기 경화체의 팽창율에 대한 관계를 검토한 결과 A의 경우 수화 4시간부터

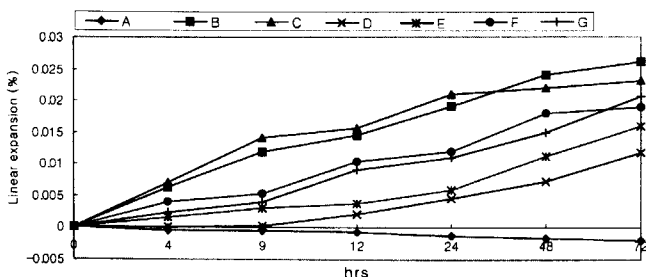


Fig. 5. Expansion rate of specimens hydrated for 72 hrs.

-0.000452%의 수축을 초래하였으나, CSA계 팽창재를 첨가한 B, C의 시제품은 초기 4시간에서 에트링자이트의 생성으로 팽창율이 가장 많았다. 그러나 72시간의 경우 C/S, A/S의 비가 작은 F, G가 팽창율의 폭이 증가하였는데, 이는 계속적인 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 공급으로 에트링자이트의 생성량이 증가되었기 때문이다.

양생방법에 따른 경화체의 팽창·수축율의 관계를 알아보기 위하여 시편을 24시간 동안 습윤양생 후 탈형하여 수중양생(23°C, RH95%), 24시간 습윤양생 후 탈형하여 7일간 수중양생한 다음 기건양생(23°C, RH50%), 24시간 습윤양생 후 기건양생(23°C, RH50%)한 것의 길이변화율을 측정하였다.

Fig. 6에 수중양생한 경우 보통포틀랜드 시멘트 A는 재령 28일에서 팽창율이 0.0117%였으나 재령 180일 이후에서는 -0.0028%로 수축하였다. 그러나 CSA계 혼화재를 10% 첨가한 것은 모두 28일에서 최고의 팽창율을 보였다. 특히 초기(0~72시간)에서 팽창율이 증가되었던 C(중국의 경우 장기재령에서는 거의 B와 F, G의 절반수준의 팽창을 나타내었다. 이는 초기에 CSA계 팽창재의 급속한 반응으로 인하여 에트링자이트의 생성이 촉진되어 여분의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온의 결핍으로 인한 영향으로 생각된다.

기건양생의 경우(Fig. 7) 재령 1일에서 CSA계 팽창재를 첨가한 것은 팽창이 되었으나 A의 보통 포틀랜드 시멘트는 수축하였다. 그러나 CSA계 팽창재를 첨가한 시편도 재령 3일부터는 수축하였으나, 재령 180일에서는 CSA계 팽창재를 첨가하지 않은 것에 비하여 수축율이 거의 1/2 정도로 감소되었다. 기건양생에서는 외부로부터의 수분공급이 차단됨으로써 수화생성물이 저하되어 수중양생에 비해 수축율이 증가되는 것으로 생각된다.

기건양생의 경우 탄소성영역(100~250 kg/cm<sup>2</sup>)이 단기간에 탄성영역(250 kg/cm<sup>2</sup>)에까지 성장 발달하였기 때문에 유효 팽창양이 적어진다<sup>10</sup>)고 하였다. 그러나 수중양생의 경우 경화체의 팽창종료시기를 지연시켜 주기 때문에 수중양생에서 팽창율이 크게 되는 것으로 판단된다.

Fig. 8은 7일간 수중양생 후 기건양생한 경우의 길이변화율을 나타내었다. 시편은 7일후 기건양생한 시점부터 수축되었으며, 처음부터 기건양생한 것보다 수축율이 현저히 감

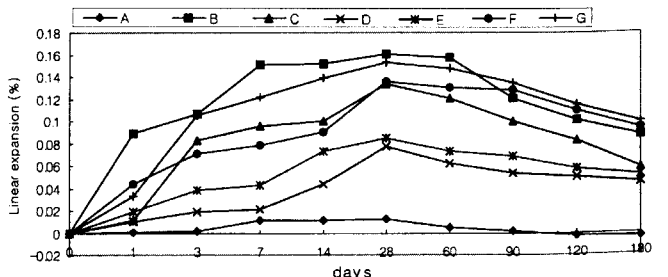


Fig. 6. Length rate of specimens cured in water.

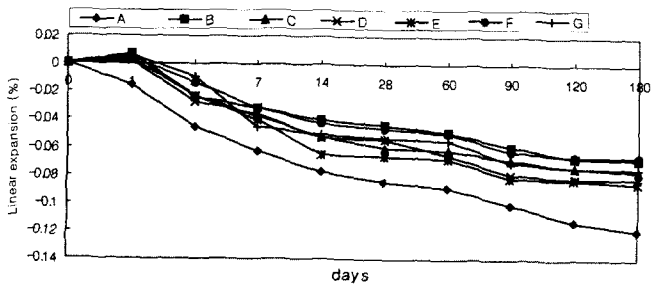


Fig. 7. Length rate of specimens cured in air.

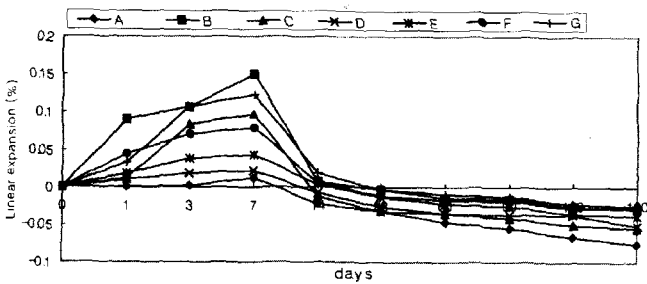


Fig. 8. Length rate of specimens cured in air after curing in water for 7 days.

소됨을 알 수 있었다. 양생방법에 따라 유효 팽창은 기건에서는 1~2일, 밀봉 양생한 경우 1~4일, 수중양생의 경우 1~5일만에 얻을 수 있고, 양생 조건에 의해 상당히 상이함을 알 수 있다. 이것은 양생조건에 따라 시멘트의 수화반응과 수화생성물이 영향을 받기 때문이다.

3.2.3. 모르타르 강도측정

Fig. 9에 수중양생 및 기건양생한 경우의 압축강도를 나타내었다. 수중양생한 A의 보통 포틀랜드 시멘트의 경우 재령 180일에서의 압축강도가 492 kg/cm<sup>2</sup>, 기건양생한 경우 225 kg/cm<sup>2</sup>이었으며, B에서는 수중양생의 경우가 452 kg/cm<sup>2</sup>, 기건양생의 경우는 275 kg/cm<sup>2</sup>, 그리고 자체 제조된 것은 수중양생의 경우 481~540 kg/cm<sup>2</sup>, 기건양생에서는 302~340 kg/cm<sup>2</sup>이었다.

특히 CSA계 팽창재를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 것에 비하여 압축강도 감소의 영향이 적은 것은 시멘트 경화체가 탄소성체로부터 탄성체로 되는 시기에 수중양생 또는 그것에 가까운 조건하에서 미세한 에트링자이트의 형성 및 Ca(OH)<sub>2</sub> 겔의 결정 성장<sup>1)</sup>에 의해 경화체를 소정량 수화 팽창시켜 모세관 공극을 증대시키고 그런 후 기건양생에 가까운 조건하에서 그 모세관 공극 중에 에트링자이트의 큰 결정을 형성시켜 경화체 조직을 치밀하게 하는 것과 동시에 경화체 중의 유리수를 결합수로 바꾸어 그후의 건조수축을 억제하는 것에 의해 압축강도의 저하가 감소되는 것으로 생각된다.

Fig. 10은 수중양생한 시편의 휨강도 및 인장강도를 나타내었다. 건조수축 균열이 발생하기 쉬운 시멘트의 결점을 개

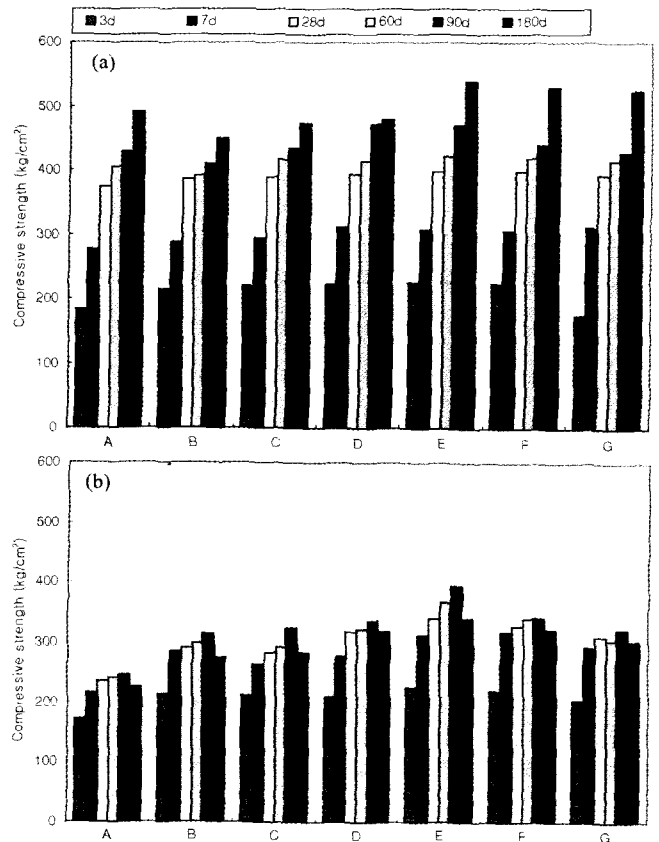


Fig. 9. Compressive strength of specimens cured. (a) in water, (b) in air.

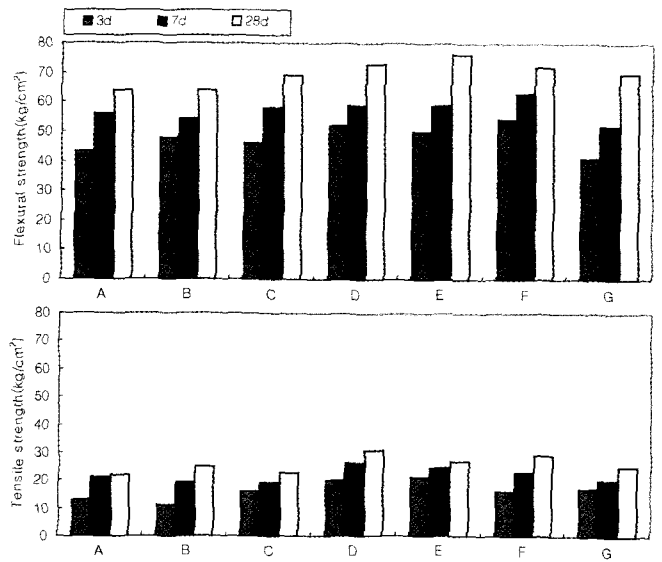


Fig. 10. Strength of specimens cured in water. (a) Flexural strength, (b) Tensile strength.

선하기 위해서 현재 가장 효과적인 방법은 CSA계 팽창재를 첨가하는 것이다.<sup>11)</sup> 즉 CSA계 팽창재를 혼입하여 재령의 초기에 경화체를 팽창시켜 팽창압을 발생시키고 그 팽창

압(압축응력)을 인장강도가 작은 초기재령의 시멘트 경화체에 생기게 하여 수축응력을 보상하는 것이다.

따라서 CSA계 팽창재를 첨가된 것이 무첨가에 비하여 휨강도 및 인장강도가 증진되었다. 이것은 CSA계 팽창재를 첨가한 시편은 침상이나 주상의 에트링자이트가 형성됨과 동시에 판상의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 감소하는 경향<sup>12)</sup>이 있다. 특히 침상이나 주상의 고흡산염복염의 에트링자이트 결정은 경화체의 양생조건에 따라 서서히 모세관 공극 중에서 3차원적으로 형성되는 것에 의해 경화체 조직의 치밀화와 동시에 유리수의 결합수로의 변화에 기인하는 일산수량(逸散水量)의 감소로 인하여 건조수축을 일으키기 어려우므로 인장강도 및 휨강도가 증가된다고 생각한다.

#### 4. 결 론

천연원료로  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 계 클링커를 합성하여 CSA계 팽창재를 제조하였으며, 보통포틀랜드 시멘트에 CSA계 팽창재를 10 wt% 치환하여 수중양생 및 기건양생하에서의 수화반응 및 물성에 미치는 영향성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소성된 클링커는  $1300^\circ\text{C}$ 에서는  $\bar{C}/\bar{S} : \bar{A}/\bar{S}=8.6 : 1.2$ 가  $1350^\circ\text{C}$ 에서는  $\bar{C}/\bar{S} : \bar{A}/\bar{S}=7.9 : 1.4$ 에서 가장 결정성이 우수한  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ,  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$  광물이 생성되었으며, CSA계 팽창재의 조합비는  $\bar{C}/\bar{S}$ 는 2.29, 0.16,  $\bar{A}/\bar{S}$ 는 1.97, 0.11에서 CSA계 팽창재의 특성을 만족시켰다.

2. CSA계 팽창재를 첨가한 쪽이 모든 양생조건에서 보통포틀랜드 시멘트 보다 재령의 경과에 따라서 수축율이 거의 1/2정도로 감소되었다. 이것은 에트링자이트의 생성이나, 모노설페이트수화물의 생성, 또는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  겔의 성장이 경화체 조직을 크게 팽창 시키는 원동력으로는 되지 않지만, 이들 수화물이 모세관 공극을 매워 경화체 조직을 치밀하게 하는 효과가 겹쳐진 결과, 수축이 상쇄되어 수축율이 감소하였다.

3. CSA계 팽창재를 첨가한 것이 각 양생 조건하에서 강도(압축, 인장, 휨)가 향상 되었는데 이는 에트링자이트의 생

성 및 장기 수화물인  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 의 반응으로 경화체의 치밀화 및 팽창효과로 인한 인장응력의 저하로 건조수축율이 상쇄되어 압축, 인장, 휨강도가 증진되었다.

#### REFERENCES

1. 磯見純, "3CaO · 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaSO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub>-CaO계 팽창시멘트 경화체의 장기재령에서의 제성상," 일본시멘트 기술연보, **29**, 126-130 (1975).
2. 송종택, "에트링자이트의 팽창성," 요업재료의 과학과 기술, **8**, 63-66 (1993).
3. 三宅信雄, 磯見純, "팽창 콘크리트란," 일본시멘트 · 콘크리트, **414**(8), 38-41 (1981).
4. 長瀧重義, "팽창 시멘트," 일본시멘트 · 콘크리트, **320**(10), 112-128 (1973).
5. 박종옥, 조재효, 신현택, "<특별강연> 산업부산물을 이용한  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 를 함유한 시멘트 제조 및 특성에 관한 연구," 제 24회 시멘트 심포지엄, pp. 19-28 (1996).
6. 최상훈, " $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ -Calciumsilicate계 시멘트 개발연구," 시멘트심포지엄, **10**, 76-83 (1982).
7. 赤岩重雄, 中村孝則, 小曾根賢, "석회석 · 점토 · 석고계 소성 클링커와 그의 수화 팽창성," 일본시멘트 기술연보, **20**, 92-97 (1966).
8. M. Okushima, R. Kondo, H. Muguruma and Y. Ono, "Development of Expansive Cement with Calcium Sulfo Aluminous Cement Clinker," *Proc. 5th International Symposium on the Chemistry of Cement*, **4**, 83-86 (1968).
9. 近藤蓮一, 中川晃次, 磯見純, "시멘트 경화체의 세공구조와 수화 팽창기구에 관한 고찰," 일본요업협회지, **77**(7), 238-248 (1969).
10. 磯見純, 高橋光男, "갈습 실포 알루미늄네이트계 팽창 시멘트의 수화팽창과정에 관한 고찰," 일본시멘트 기술연보, **31**, 66~74 (1977).
11. 三宅信雄, 磯見純, "CSA계 팽창성 혼화재를 이용한 콘크리트의 역학적 특성에 관한 화학적 고찰," 일본시멘트 기술연보, **30**, 70-73 (1976).
12. 六車熙, 富永惠, "CSA 혼입율 차에 의한 콘크리트 콜드 조인트부의 휨강도, 인장강 도에 대해서," 일본시멘트 기술연보, **23**, 323~325 (1969).