

석고 형태 및 첨가량이 시멘트 경화체의 품질에 미치는 영향성 검토

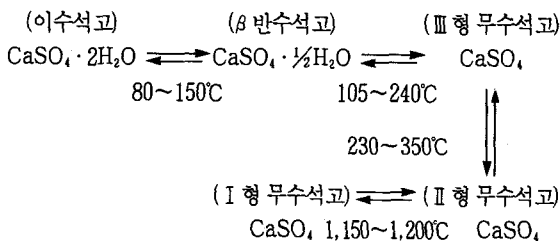
이의학·전준영·김진욱*·유창진
 <현대시멘트(주)>

1. 서론

시멘트에 첨가되는 석고의 주역할은 C₃A의 급결을 방지하여 시멘트의 응결을 조절하며, 그 외에도 초기에 C₃S의 수화를 촉진시켜 단기강도의 향상, 또한 C₃A와 반응하여 생성된 에트링자이트 결정의 성장압으로 인한 건조수축의 저감 및 내화학적 향상 등의 목적으로 사용되고 있다.

상온에서 이수석고(CaSO₄ · 2H₂O)로 존재하는 석고는 시멘트 제조 중 여러 요인 즉 시멘트 분쇄시 투입되는 clinker 온도, Mill 회전에 의한 열에너지의 축적 또는 저장 운반중의 온도상승 등에 의해서 탈수되어 80~150°C 사이에서 반수석고(β-CaSO₄ · ½H₂O)가 되며, 105~240°C 사이에서 2차 탈수를 일으켜서 무수석고(Ⅲ형 CaSO₄)가 된다. 이러한 석고의 탈수는 물과의 접촉시 각형의 용해도 차이에 의하여 시멘트의 초기 수화와 응결에 많은 영향을 미치게 된다.

본 연구에서는 석고의 탈수로 인한 석고의 형태 및 함량이 시멘트의 응결, 수화 생성물 그리고 압축강도에 미치는 영향성을 다각적으로 파악하고, 최적의 품질을 나타낼 수 있는 석고의 최적 혼합비를 검증하고자 하였다.



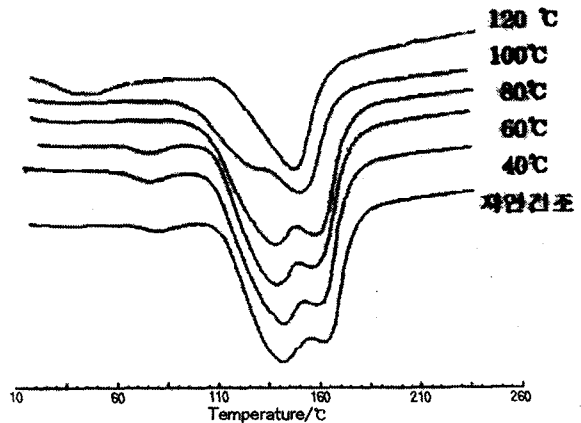
<Fig. 1> 탈수온도에 따른 석고 각형의 변화

2. 사용재료 및 실험방법

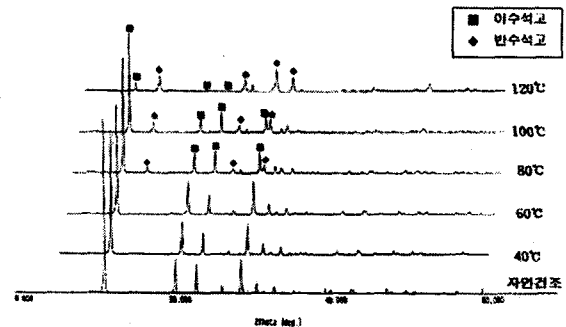
2.1 사용 재료

① 석고

본 실험에서 사용된 석고는 당 공장에서 채취한 인산 부산석고(국내 K사)로 시료를 3일간 자연 건조시켰으며, 석고의 탈수온도별 특성을 파악하기 위하여 Dry Oven에서 40°C, 60°C, 80°C,



<Fig. 2> 탈수온도에 따른 석고의 DSC 곡선



<Fig. 3> 탈수온도에 따른 석고의 X선 회절 pattern

<Table. 1> 석고의 화학성분

(wt. %)

유리수분	화학수분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅
10.20	17.75	4.90	0.61	0.13	32.65	0.22	41.31	0.68

<Table. 2> Clinker의 화학성분

(wt. %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	F/CaO	Ig-loss	K ₂ O	Na ₂ O	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Blaine
22.34	5.34	3.48	64.70	2.35	0.46	1.08	0.33	0.82	0.08	51.37	25.59	8.27	10.58	3,450

100°C, 120°C로 2시간 건조시켰다. 석고의 탈수온도에 따른 열분석(D-MAX 2200, RIGAKU사)은 <Fig. 2>에, X선 회절분석(STA 409, NETZSCH사)은 <Fig. 3>에 나타내었다.

② Clinker

당 공장에서 생산된 Clinker로서 화학성분은 <Table. 2>와 같다.

③ 시멘트 제조

석고의 형태 및 함량이 시멘트의 물성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 시멘트의 SO₃ 함량을 2.1%, 2.3%, 2.5%, 2.7%로 혼합하여 시멘트를 제조하였다.

28일 동안 양생하여 재령에 따른 압축강도를 측정하였다.

④ 길이 변화율 측정

각 시멘트를 KS L 5105에 의해 만들어진 모르터를 KS L 5107에 따른 25.4×285.8mm 시편을 제작하여 1일 양생후 탈형하여 수중 양생하에 재령에 따른 길이 변화율을 측정하였다.

⑤ 기기분석

재령경과에 따른 수화특성을 파악하기 위하여 재령 1일, 7일 X선 회절분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

2.2 석고의 용해도 시험

탈수된 석고 1g을 물 50ml에 각 1분, 10분, 30분, 60분간 용해시키고, 이를 여과지(No. 5B, D : 110mm)를 사용하여 걸러진 여액을 KS L 9003에 준하여 석고의 용해도를 측정하였다.

2.3 물리성능 시험

① 응결시간 측정

석고의 형태와 함량에 따른 시멘트의 응결시간 측정은 KS L 5109에 준하여, KS L 5103의 Gillmore 침에 의해서 측정하였다.

② 유동성 측정

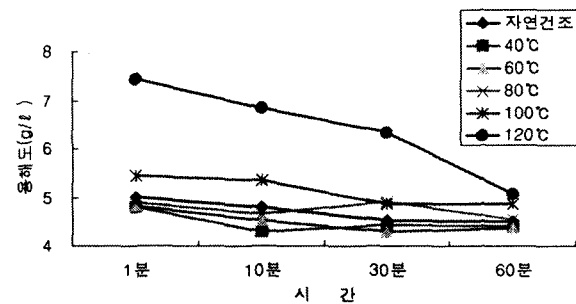
시멘트의 유동성은 KS L 5105에 의해서 시멘트 : 표준사 : 물 = 1 : 2.45 : 0.485로 배합하여 모르터를 혼합하고 이를 KS L 5111 “시멘트 시험용 플로 테이블”을 이용하여 측정하였다.

③ 압축강도 측정

KS L 5105에 준하여 5×5×5cm³ cube mold에 성형하여 1일 양생후 탈형하여 수중에서 1, 3, 7,

3.1 석고의 용해도

석고는 존재 형태에 따라 물에서의 용해속도가 다르다. 이런 상이한 용해속도는 수화에서 Ca²⁺, OH⁻, SO₄²⁻의 농도에 영향을 미치게 된다. 저온에서 탈수된 석고의 경우 용해도 특성이 자연건조 상태의 이수석고와 유사하였지만, 120°C에서 탈수된 경우 이수석고에 비하여 초기에 약 1.5배의 높은 용해도를 나타내지만, 시간이 경과됨에 따라 용해도가 저하되게 된다. 이는 석고 중 상

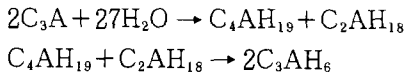


<Fig. 4> 탈수온도에 따른 석고의 용해도

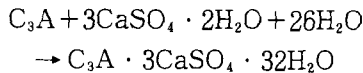
당량을 차지하는 반수석고가 물에 과포된 후 용해도가 낮은 이수석고로 반복 석출하면서 용해되기 때문이며, 이수석고의 경우 주수 직후부터 서서히 일정한 용출량을 나타낸다.

3.2 응결시간

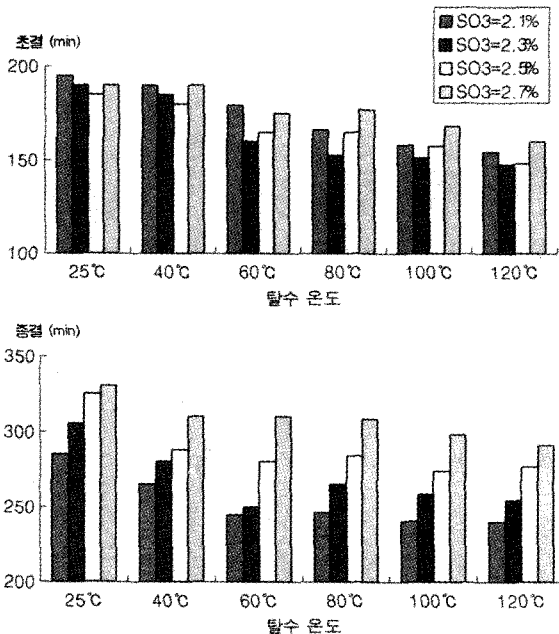
포틀랜드 시멘트는 주수 직후 수분 사이에 C₃S, C₃A, F/CaO의 가수분해가 일어나고, 알루미늄 산칼슘계 수화물의 생성이 진행된다. 석고가 첨가되지 않을 경우 C₃A는 급격한 발열과 함께 수화를 개시하고 다량의 C-A-H 화합물을 석출하며 급결하게 된다.



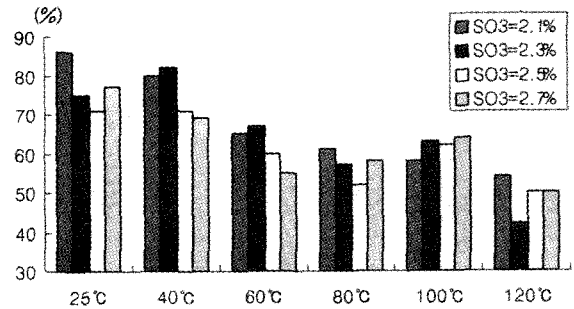
그러나 석고의 존재시 C₃A 입자표면에 에트링자이트(C₃A · 3CaSO₄ · 32H₂O)를 생성하여 응결을 지연시키며, 이것은 존재하는 매트릭스내 SO₄²⁻ 이온량에 의존하게 된다.



본 실험에서 석고의 탈수온도 및 함량에 따른 응결시간의 차이를 <Fig.5>에 나타내었다. 석고



<Fig.5> 석고의 탈수온도와 함량에 따른 응결시간



<Fig.6> 석고의 탈수온도와 함량에 따른 유동성

의 함량이 증가함에 따라 초결에서의 영향성이 적었으나 종결에서는 응결시간이 지연되었다. 이것은 잔존석고가 계속적으로 반응하기 때문이다.

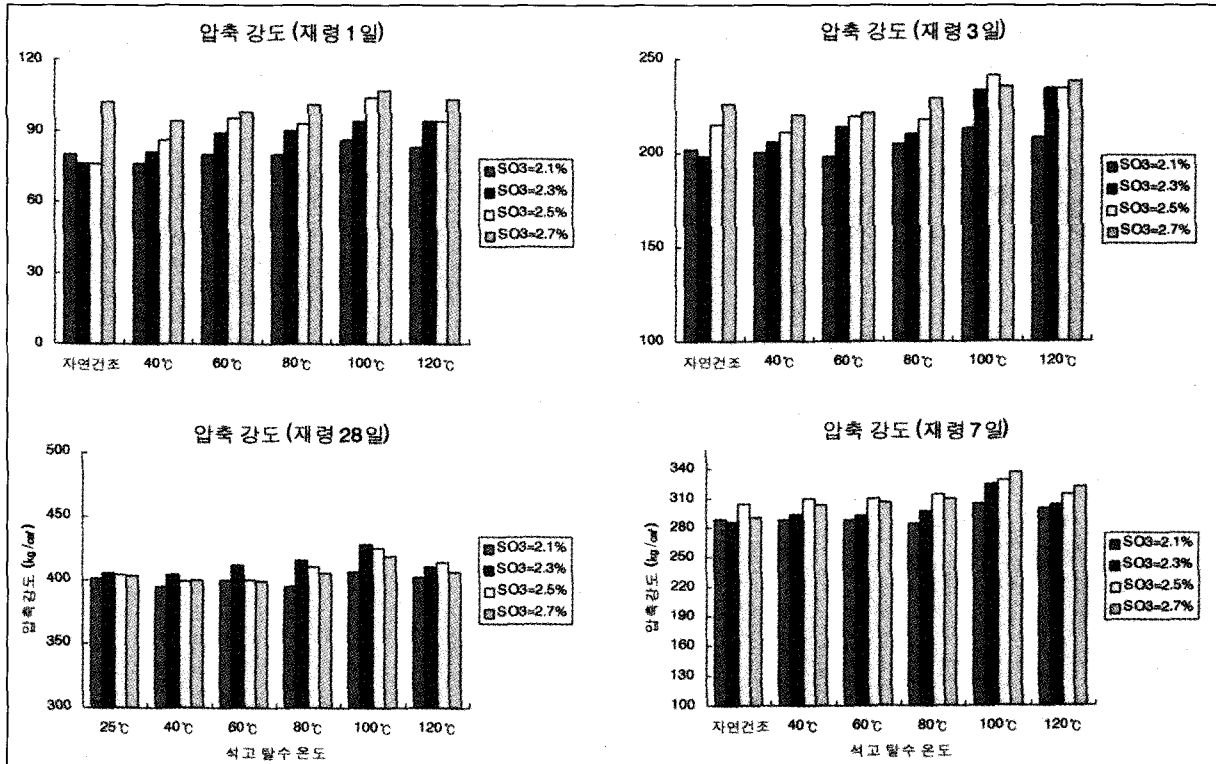
탈수온도에 따른 변화는 자연건조와 비교하여 탈수온도가 올라갈수록 짧아지는 경향을 나타내었다. 이는 석고의 함량이 증가됨에 따라 액상중 이용 가능한 SO₄²⁻ 양의 증가와 탈수온도가 상승할수록 반수석고의 양이 증가하기 때문으로 판단되며 석고의 X선 회절분석 및 DSC 분석 결과와도 잘 일치된다.

3.3 유동성

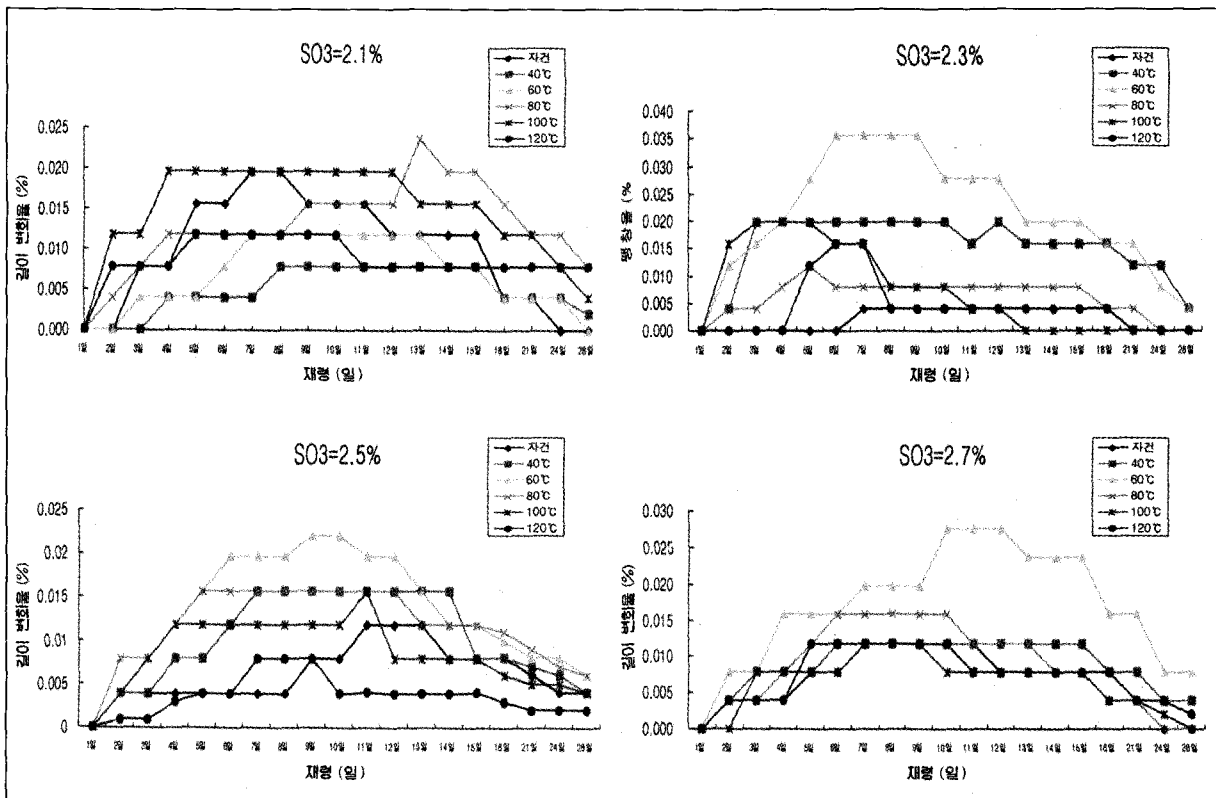
<Fig.6>과 같이 석고함량에 대한 영향은 적었지만, 석고 탈수온도에 대해서는 석고의 탈수온도가 높을수록 유동성이 저하되었다. 이는 단사정계의 이수석고가 육방정계의 반수석고로 탈수되면서 탈수된 자리에 약 3Å의 공극을 남기는데, 이러한 구조는 물을 쉽게 받아들일 있고, 반수석고가 용해되는 과정에서 시멘트 모르타의 유동성을 저하시키는 것으로 판단된다.

3.4 압축강도

<Fig.7>에 압축강도 측정 결과를 나타내었다. 재령 1일에서는 석고 형태보다는 SO₃ 함량비(2.1, 2.3, 2.5, 2.7%)에 따라서 압축강도가 증가하였으나, 수화가 진행되면서 재령 28일에서는 SO₃ 함량비(2.5, 2.7%)가 클수록 강도 발현율은 저하되었다. 이는 시멘트내 석고 함량비가 과다하면 에트링자이트를 많이 생성시키고 수화생성물의 치밀한 구조를 와해시켜 강도 발현이 저하되고, 적으면 에트링가이트의 모노설페이트화가 급속하게 진행되어 액상중 Ca(OH)₂의 농도를 저하



<Fig. 7> 석고의 탈수온도와 함량에 따른 압축강도



<Fig. 8> 석고의 탈수온도와 함량에 따른 길이 변화율

시킨다. 이러한 액상중의 SO_4^{2-} 의 부족과 $Ca(OH)_2$ 의 감소는 C_3S 와 C_2S 의 수화를 활발하게 하여 준안정상의 C-S-H상이나 C-A-H상을 많이 생성시키고 안정한 C-S-H상의 핵생성을 지연시킨다.

또한 이수석고와 반수석고가 조합된 80, 100, 120°C에서 탈수된 석고를 함유한 시멘트가 압축강도에서 우수한 경향성을 나타내었는데, 이는 초기수화에서 석고 각형의 용해도 차이가 시멘트의 수화반응을 적절히 제어하여 안정한 C-S-H상을 생성함에 있다.

3.5 길이 변화율 시험

C_3S 나 C_2S 의 수화에 의해 생성된 C-S-H상은 구조내에 물분자를 가지고 있고, 증발하는 것에 의해서 시멘트 경화체는 수축하게 된다. 그러나 석고의 첨가는 C_3A 와 반응하여 생성된 에트리징자이트 침상 결정의 성장압에 의해서 시멘트 입자

간이나 수화물 사이를 넓힐 수 있기 때문에 어느 정도의 건조수축 저감 효과를 얻을 수 있다.

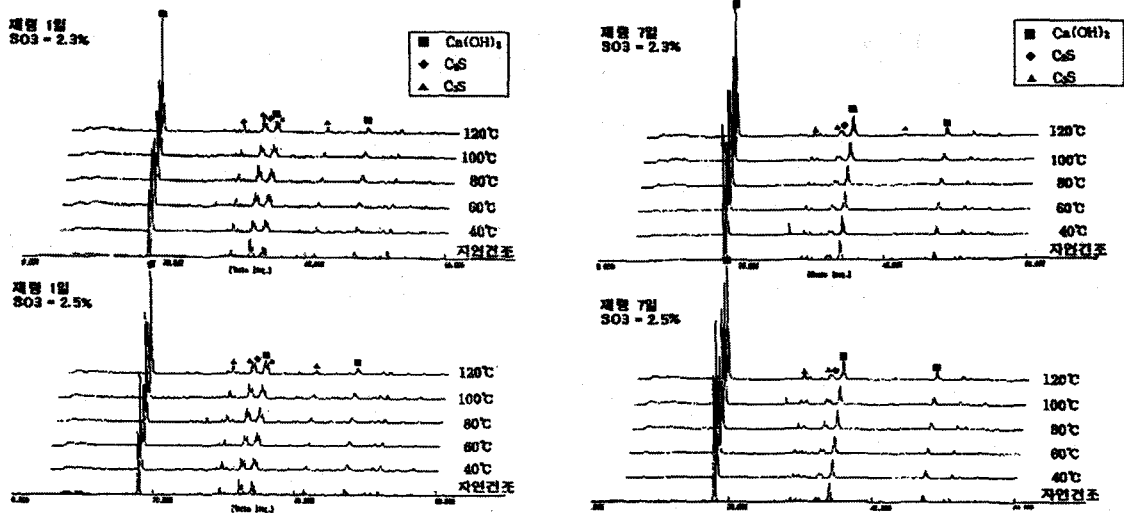
〈Fig. 8〉에 길이 변화율 측정 결과를 나타내었다. 수중양생하에서 전체적으로 양호한 길이 변화율을 보였으며, 특히 SO_3 함량이 2.3%, 2.5%에서 우수한 경향성을 보였다. 또한 탈수온도에 따른 미세한 차이는 반수석고와 이수석고의 용해도 차이로 인한 에트리징자이트의 생성 시기와 생성량에 기인한 것으로 판단된다.

3.6 수화물 XRD 분석 결과

재령 1일에서 SO_3 함량이 증가함에 따라 clinker 광물인 C_3S 와 C_2S 의 intensity가 감소하면서 $Ca(OH)_2$ 의 intensity가 증가하는 경향을 나타내었다. 수화가 진행되면서 재령 7일에서는 C_3S 와 C_2S 의 intensity가 더욱 감소하고 수화생성물인 $Ca(OH)_2$ 의 intensity가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

〈Table. 3〉 석고의 탈수온도와 함량에 따른 물리시험 결과

SO ₃ 함량 (%)	탈수온도 (°C)	W/C (%)	유동성 (%)	응결 시간		압축강도 (kgf/cm ²)			
				초결	종결	1일	3일	7일	28일
2.1%	자연건조	48.5	86	195	285	80	202	289	401
	40°C	48.5	80	190	265	76	200	288	395
	60°C	48.5	65	179	245	80	198	288	400
	80°C	48.5	61	166	246	80	205	284	395
	100°C	48.5	58	158	241	86	213	304	406
	120°C	48.5	54	154	240	83	208	300	402
2.3%	자연건조	48.5	75	190	305	76	198	286	405
	40°C	48.5	82	185	280	81	206	293	404
	60°C	48.5	67	160	250	89	214	292	412
	80°C	48.5	57	152	265	90	210	297	415
	100°C	48.5	63	151	259	94	233	324	428
	120°C	48.5	42	147	255	94	234	303	414
2.5%	자연건조	48.5	71	185	325	76	215	304	404
	40°C	48.5	71	180	288	86	211	310	399
	60°C	48.5	60	165	280	95	219	310	400
	80°C	48.5	52	165	284	93	218	314	410
	100°C	48.5	62	157	274	104	241	328	425
	120°C	48.5	50	148	277	94	234	314	410
2.7%	자연건조	48.5	77	185	330	102	226	290	403
	40°C	48.5	69	190	310	94	220	303	400
	60°C	48.5	55	175	310	98	221	306	399
	80°C	48.5	58	177	308	101	229	310	405
	100°C	48.5	64	168	298	107	235	336	419
	120°C	48.5	50	160	291	103	238	322	406



<Fig. 6> 석고의 탈수온도에 따른 X선 회절 pattern

4. 결 론

이상과 같이 석고의 탈수온도와 함량비에 따른 시멘트 경화체의 품질에 미치는 영향성을 다각적으로 검토한 결과

- 1) 응결시간은 석고의 함량이 증가할수록 지연되며 석고의 탈수온도가 상승할수록 짧아졌다.
- 2) 석고의 존재형태와 첨가량에 따른 유동성은 석고의 함량에 대해서는 영향성은 적었으나, 석고의 탈수온도가 상승할수록 유동성이 저하되었다.
- 3) 석고의 함량이 높을수록 초기강도가 증가하였으나, 석고의 함량이 과다하면 장기재령에서 강도 발현율이 저하되었다. 또한 이수석고와 반수석고가 적절히 존재할 때 우수한 압축강도를 나타내었다.
- 4) 길이 변화율은 SO₃ 함량 2.3%, 2.5%에서 우수한 경향성을 나타내었다.

따라서 본 실험 결과 SO₃ 함량비가 2.3~2.5% 사이 및 이수석고와 반수석고가 적절히 존재할 때 최적의 시멘트 품질 및 내구성에 우수한 영향성은 나타낼 것으로 판단된다.

<참 고 문 헌>

1. P. Barnes, "Structure & Performance of Cements", 267~277 (1983).
2. L. Struble, P. Brown, "MRS Microstructural Development during Hydration of Cement", 245~250 (1987).
3. H. F. W. Taylor, "The Chemistry of Cements", 18~22 (1983).
4. 임영수, 정현일, "석고형태별 시멘트 특성에 미치는 영향" 시멘트 심포지엄, No. 21, 116~125 (1993).
5. 大林敏雄, 平井正弘, 柳正光, "ポルトランドセメントに含まれるセッコウの形態とモルタル強さ", 三菱セメント株式会社.
6. 小林和一, "セッコウの形態がセメントの性質におよぼす影響", 宇部興産株式會社.
7. 大原功, 岳上廣光, 竹内昭, "セッコウの形態と分量がセメントの諸性質とコンクリートの強度におよぼす影響", セメント技術年報 XXXI 昭 52, 86~89.
8. 韓基成, "C₃A의 初期水和反應이 시멘트의 凝結에 미치는 影響" 시멘트 심포지엄, No. 11, 73~82 (1983).