

산업부산물을 이용한 CSA계 팽창시멘트의 제조 및 특성

송종택 · 조진상 · 전준영*

단국대학교 재료공학과

*현대시멘트 연구개발과

(2000년 12월 27일 접수)

Preparation and Properties of CSA Type Expansive Cement Using Industrial By-products

Jong Taek Song, Jin Sang Cho and Jun Young Jeun*

Department of Materials Science & Engineering, Dankook University, Cheonan, 330-714, Korea

*Research & Development Center, Hyundai Cement Co. Ltd., Tanyang-gun, 395-900, Korea

(Received December 27, 2000)

초 록

산업부산물을 이용하여 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4(\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}})$ 클링커를 합성하였다. 이때, 원료 물질은 산업부산물로 플라이 애쉬, 고로 수쇄 및 괴재슬래그를 Al_2O_3 원으로 그리고 부산석고를 SO_3 원으로 이용하였으며, CaO 원으로 천연석회석을 사용하였다. 제조된 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 클링커에 CaSO_4 , CaO를 배합하여 CSA계 팽창재를 제조하였으며, 일반 포틀랜드 시멘트(OPC)에 10 wt.% 첨가하여 수화 및 물성 특성을 조사하였다. 주요 수화생성상은 에트링자이트 및 수산화칼슘이었다. 수화시 에트링자이트의 생성으로 인해 팽창 및 경화체가 치밀화되어 건조수축이 감소되었고, 강도(압축, 인장, 휨)가 향상되었다.

ABSTRACT

$3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4(\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}})$ clinker was synthesized by using industrial by-product. The raw materials were used fly ash and blast furnace slag(water and air cooling) for Al_2O_3 material, by-product gypsum for SO_3 material and natural calcite for CaO material, respectively. The CSA type expansive was made by mixing $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ clinker, CaO and CaSO_4 . The hydration and physical properties of ordinary portland cement substituted with 10 wt% CSA additive were investigated. The main hydration products were ettringite and $\text{Ca}(\text{OH})_2$. The densification and the expansion due to the formation of ettringite during hydration increased strength of compressive, tensile and flexural. But they reduced the drying shrinkage of hardened cement.

Key words : $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$, Ettringite, Blast furnace slag, Fly ash, Expansive

1. 서 론

포틀랜드 시멘트는 1824년 영국의 Joseph Aspdin에 의해서 석회석과 점토를 혼합 소성하여 만들어 졌다.^{1,3)} 이와 같은 포틀랜드 시멘트는 현재까지도 다방면에서 쓰여지는 가장 보편적인 건축재료로 쓰여지고 있다. 그러나, 포틀랜드 시멘트는 에너지 다소비, 환경 및 공해문제 등의 제조 기술적인 면과 느린 경화 속도, 인장강도와 탄성율이 작기 때문에 경화시 건조수축, 수화열에 의한 온도응력 등의 품질면에서 쉽게 균열이 발생하는 결점을 가지고 있다.⁴⁾ 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법의 일환으로서 시멘트화학을 이용한 칼슘 설포알루미네이트($3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$, $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$)클링커가 적극적으로 검토되었으며, 또한 사용되고 있다.⁵⁻⁷⁾

일반적으로 사용되고 있는 포틀랜드 시멘트 클링커는 1450°C 정도의 고온에서 소성이 되나, $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 클링커의 경우는 소성온도가 $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ 내외로서 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)에 비하여 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 낮은 에너지 절약형 시멘트⁸⁾일뿐만 아니라 속경성, 고강도성, 고유동성 및 팽창성 등의 특성을 가진 여러 특수시멘트 분야 및 전통적인 시멘트의 결점을 보완하는데 사용될 수 있다. Haayne 광물인 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 클링커는 기본적인 화학조성이 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3$ 계로서 사용되는 원료에 따라 그 생성물이 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$, C_4AF 와 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 를 같이 함유하는 클링커로 소성될 수 있다. $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 를 주성분으로 하는 시멘트는 CaSO_4 및 CaO의 혼합물의 조성에 따라 Al_2O_3 성분이 많으면 조강성, SO_3 성분이 많으면 고강도성, CaO 성분이 많으면 팽창성의 특성을 가지게 된다.⁹⁻¹¹⁾

시멘트화학의 관례에 따라 다음과 같이 약호로 표시한다. C : CaO, A : Al_2O_3 , S : SiO_2 , $\bar{\text{S}}$: SO_3 , F : Fe_2O_3

이러한 특성을 가지는 CSA계 팽창 시멘트는 주수 후 블과의 수화반응에 의하여 침상 및 주상의 에트링자이트(C₃A·3CaSO₄·32H₂O) 및 Ca(OH)₂ 등의 수화물의 생성으로 팽창 효과를 가지고 으로서 OPC의 단점인 건조수축에 의한 경화체의 균열을 방지하고, 낮은 인장강도 등을 개선시킬 수 있다.^{12,13)}

본 실험에서는 C₄A₃S̄ 클링커의 제조시 국내에서 산업 부산물로서 나오고 있는 고로수쇄 및 괴재슬래그와 플라이 애쉬(Fly ash) 그리고 부산석고를 이용하였다. 합성된 C₄A₃S̄ 클링커를 이용하여 CSA계 팽창재를 제조하였으며, 제조된 팽창재를 OPC에 10 wt % 첨가하여 수화 및 물성특성을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. C₄A₃S̄ 클링커 합성 및 CSA계 팽창재의 제조

C₄A₃S̄ 클링커의 합성시에 Al₂O₃ 원료로 외국에서 수입하고 있는 보크사이트나 국내에서 산출되는 천연원료를 사용하고 있으나, 본 실험에서는 환경개선뿐만 아니라 경제성을 더욱 높이기 위하여 산업부산물인 플라이 애쉬, 고로 수쇄 및 괴재슬래그를 이용하였다. 그리고 SO₃ 원료로 인산부산석고를 이용하였으며, CaO 원료로는 국내에서 산출되는 천연 석회석을 사용하였다. Table 1은 원료의 화학성분을, Table 2는 원료물질의 조성 배합비를 나타내었다.

각각의 원료를 배합 혼합하여 지름을 1 cm 이하인 성구로 제작 후 1일동안 건조시킨 다음 소성은 전기로에서 승온속도 5°C/min로 900°C에서 2시간 탈탄산 후 여러 가지 소성온도로 1시간 동안 유지시켜 클링커를 만들었다.

합성된 클링커는 각 온도별로 생성상들과 결정상태를 확인하기 위하여 XRD(SHIMADZU DX-D1, Japan), SEM(JEOL JSM-5200, Japan)을 이용하여 검토 하였다.

팽창재 제조에 사용된 클링커는 Blaine 3300 cm²/g으로 분쇄된 No.1, No.9, No.14 클링커를 사용하였고, 여기에 40 wt % CaSO₄ 및 10 wt% CaO를 각각 첨가하여 Type K형의 CSA계 팽창재를 제조하였다.

Table 1. Chemical Compositions of Starting Materials

	Chemical Composition(%)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig.Loss
Limestone	7.95	1.04	0.85	48.82	0.78	-	39.85
Gypsum	3.34	0.87	0.35	33.93	0.45	42.23	16.40
Fly ash	52.00	24.64	5.91	6.79	1.72	0.86	7.64
Slag(W) ¹⁾	31.55	15.47	2.28	41.70	8.13	0.93	0.09
Slag(A) ²⁾	31.15	16.90	0.85	43.59	8.05	0.67	0.03

¹⁾ Blast Furnace Slag (Water Cooling)

²⁾ Blast Furnace Slag (Air Cooling)

Table 2. Mixing Ratio of Raw Materials (wt %)

Raw Mix No.	Raw materials			Mole Ratio	
	Limestone	Fly ash	Gypsum	C/S	A/S
No.1	60	20	20	6.16	0.52
No.2	50	30	20	5.45	0.73
No.3	70	10	25	6.97	0.31
No.4	65	10	25	5.46	0.25
	Limestone	Slag (W)	Gypsum		
No.5	60	20	20	7.39	0.38
No.6	50	30	20	7.39	0.53
No.7	70	10	20	7.44	0.23
No.8	65	10	25	5.96	0.19
No.9	40	40	20	7.13	0.66
	Limestone	Slag (A)	Gypsum		
No.10	60	20	20	7.33	0.19
No.11	50	30	20	7.36	0.49
No.12	70	10	20	7.41	0.22
No.13	65	10	25	6.05	0.16
No.14	40	40	20	6.86	0.59

* C/S=CaO/SO₃, A/S=Al₂O₃/SO₃

Table 3. Chemical Compositions of Portland Cement Including CSA Additives

	Chemical Composition(wt%)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig.Loss
OPC	22.21	5.97	3.54	61.96	2.08	2.41	0.94
No.1	21.00	5.71	3.29	60.81	2.04	5.33	0.86
No.9	20.91	5.75	3.23	60.85	2.17	5.27	0.88
No.14	20.92	5.73	3.26	60.83	2.17	5.28	0.87

2.2. CSA계 팽창시멘트의 수화

제조된 팽창재는 OPC에 10 wt% 첨가하여 수화실험을 하였으며, Table 3에 OPC와 팽창재가 첨가된 시멘트의 화학조성을 나타내었다. 수화실험은 W/C=0.5로 하여 반죽 한 후 플라스틱 용기를 이용하여 항온항습기(23.5°C, RH90%)에 보관하였다. 수화 2, 12 hrs, 3, 28 days 경과 뒤 아세톤으로 수화 정지시켜 건조기(45°C)에서 하루동안 건조시킨 후 데시케이터에 보관하였다. 재령별로 수화정지 시킨 시편을 XRD, SEM, DSC(SHIMADZU DSC-50, Japan)를 사용하여 생성물의 확인 및 관찰을 하였다.

또한, 초기수화를 알아보기 위해 XRF(FISONS INSTRUMENTS ARL 9400, Swiss) 용액분석을 실시하였다. XRF분석은 W/C=0.5로 하여 수화시간은 초기, 30 min, 1, 2, 6 hr으로 하였다. 원심분리기를 이용(1800 rpm)해서 여액을 추출한 후 1차 증류수를 이용하여 처리한 이온교환수로 5배 희

석하였다. 희석된 용액을 이용하여 Ca^{2+} , Si^{4+} , Al^{3+} 및 SO_4^{2-} 의 이온농도를 상대 강도값으로 역상분석을 행하였다.

2.3. CSA계 팽창시멘트 모르타르의 물성측정

모르타르 물성시험은 KSL 5105에 준하여 시멘트 : 표준사 : 물=1 : 2.45 : 0.458로 배합하였고, $5 \times 5 \times 5 \text{ cm}^2$ cube mold에 성형하여 습기함에서 1일 양생한 후 탈형하여 기건에서

1, 3, 7, 28일 동안 양생시켜서 재령에 따른 압축강도를 측정하였다. 인장강도는 KSL 5104, 휨강도는 KSL 2477에 준하여 실시하였다. 또한, 길이 변화율은 KSL 5107에 준하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. $C_4A_3\bar{S}$ 클링커의 합성

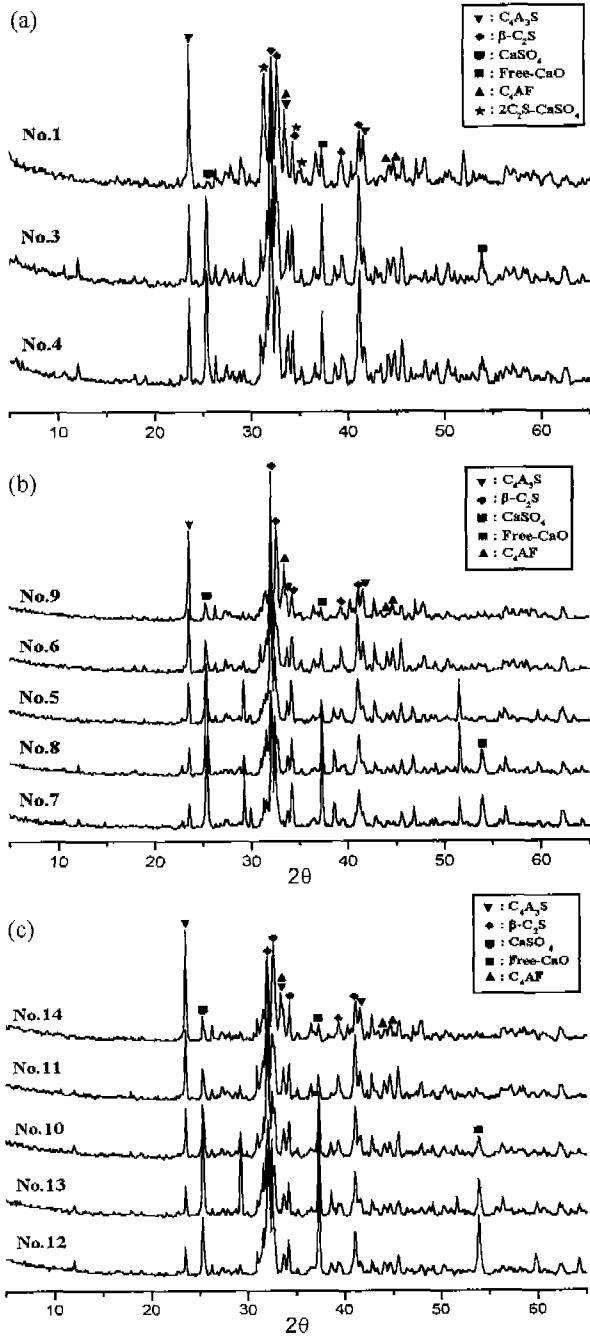


Fig. 1. XRD patterns of $C_4A_3\bar{S}$ clinker synthesized at 1250°C for (a) using fly ash, (b) using slag (W) and (c) using slag (A).

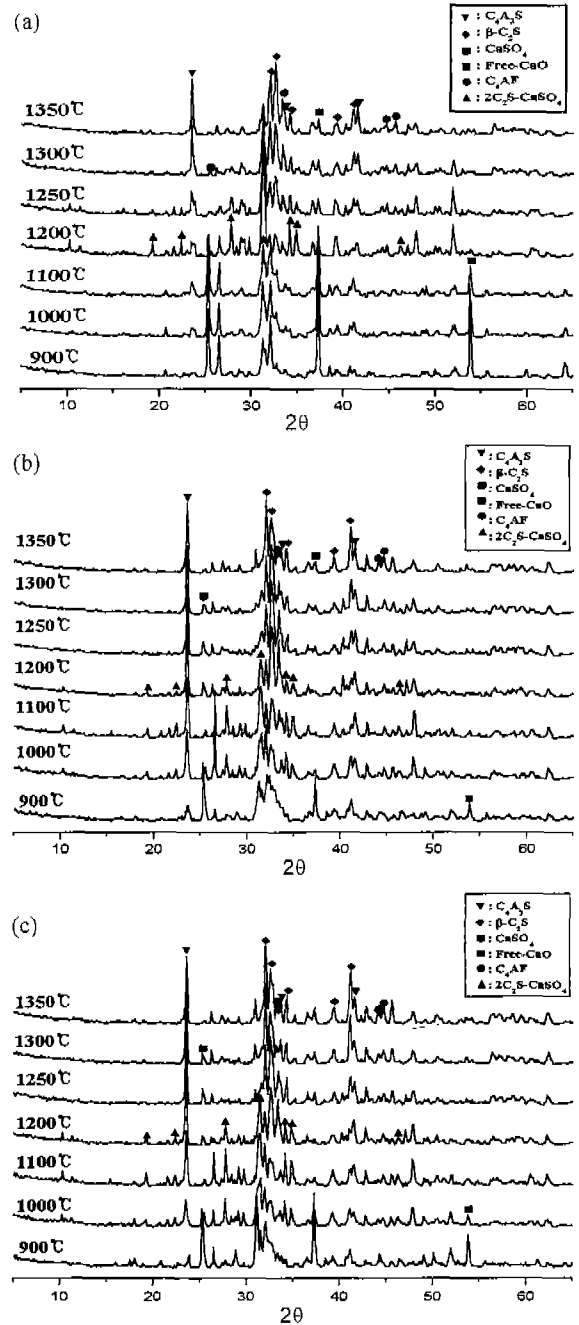


Fig. 2. XRD patterns of $C_4A_3\bar{S}$ clinker synthesized at various firing temperatures for (a) No.1, (b) No.9 and (c) No.14.

배합비 별로 1250°C에서 소성된 $C_4A_3\bar{S}$ 클링커의 XRD 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. 소성된 클링커는 고로 수쇄 슬래그의 경우 : $C/S : A/S = 7.13 : 0.52$, 피재 슬래그의 경우 : $C/S : A/S = 6.86 : 0.59$, Fly Ash에서는 $C/S : A/S = 6.16 : 0.52$ 일 때 가장 잘 발달된 $C_4A_3\bar{S}$ 상이 확인되었다. 제조된 클링커의 주 생성상은 $C_4A_3\bar{S}$, $\beta-C_2S$, free $CaSO_4$, free CaO , C_4AF 상이었다.^{14,15)} 이 결과로서 본 실험에서는 $C_4A_3\bar{S}$ 상이 가장 잘 확인된 No.1, No.9, No.14의 클링커를 사용하였다.

Fig. 2는 본 실험에 사용된 클링커의 온도별 XRD 분석 결과이다. 제조된 클링커는 세 가지 모두 거의 유사한 경향을 보였다. 소성온도 900°C에서 아직 분해되지 않은 $CaSO_4$ 와 $CaCO_3$ 의 탈탄산에 의한 CaO 피크를 확인할 수 있으며, 칼슘실리코설페이트($2C_2S \cdot CaSO_4$)상의 피크로 볼 수 있다. 소성온도가 증가함에 따라 CaO 와 $CaSO_4$ 가 소성 반응에 소비되어 줄어들기 시작하고, 주생성상인 $C_4A_3\bar{S}$, $\beta-$

C_2S 상이 증가하기 시작하였다. 또한, 중간생성물인 $2C_2S \cdot CaSO_4$ 의 생성이 두드러지게 나타났다. 1200°C 이상에서는 중간생성물인 $2C_2S \cdot CaSO_4$ 의 분해가 활발히 일어나면서 $C_4A_3\bar{S}$, $\beta-C_2S$ 상의 생성에 의한 피크가 크게 증가 하고 있음을 보이고 있다. 최종 소성온도인 1350°C에서는 모든 클링커의 경우 가장 결정성이 우수한 $C_4A_3\bar{S}$, $\beta-C_2S$ 계 광물이 생성되었음을 확인할 수 있었다. 본 실험에서는 에너지 절감차원으로 1350°C에서의 $C_4A_3\bar{S}$ 상에 의한 피크와 거의 같은 크기를 가지며 수화지연에 영향을 미치는 $2C_2S \cdot CaSO_4$ 상이 거의 분해되는 1250°C에서 소성된 클링커를 사용하였다.

실험에 사용된 세 가지 클링커에 있어 900°C와 1250°C에서의 SEM 관찰결과를 Fig. 3에 나타내었다. 소성온도 900°C의 경우 모든 클링커에서 확실하게 결정성을 가지는 주생성상을 관찰할 수 없었다. 온도가 올라가면서 1250°C에서는 XRD 분석에서와 같이 생성물 중에 $C_4A_3\bar{S}$ 와 $\beta-C_2S$ 가 주를 이루는 것으로 보이는 결정화된 상을 관찰할 수 있

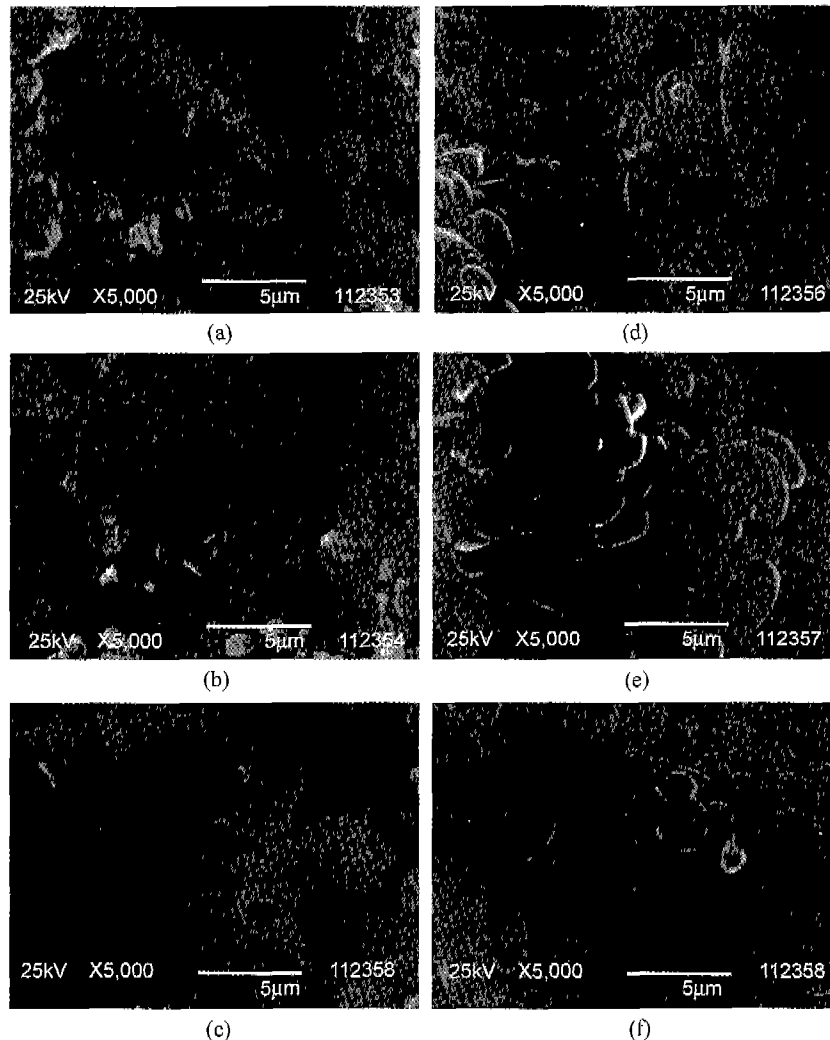


Fig. 3. SEM photographs of $C_4A_3\bar{S}$ clinker synthesized at 900°C (a, b, c) and 1250°C (d, e, f).

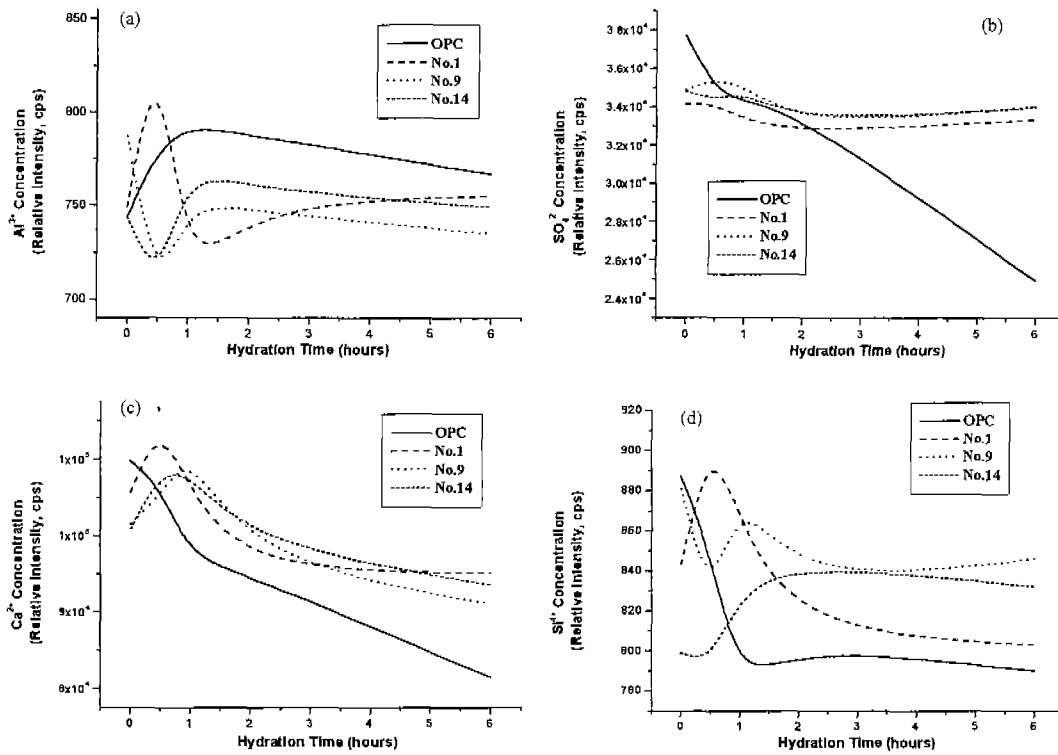


Fig. 4. Change of ions concentration as a function of hydration time in the cement paste. (a) Al^{3+} , (b) SO_4^{2-} , (c) Ca^{2+} and (d) Si^{4+} .

었고, 그 입자의 크기도 저온의 경우보다 많이 성장했음을 알 수 있었다.

3.2. CSA계 팽창시멘트의 수화 및 물성특성

3.2.1. 초기수화에서의 액상분석

Fig. 4(a~d)에 초기수화시간의 시멘트 페이스트내에 Al^{3+} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Si^{4+} 이온농도를 나타내었다. Al^{3+} 이온농도의 경우, 그림(Fig. 4(a))에서와 같이 No.9와 No.14의 경우 초기에 빠르게 결정이 발달되지 않은 미세한 에트링자이트 수화물의 형성에 의해 소비되었다가 그 생성물이 시멘트입자 주위를 둘러싸면서 수화지연이 일어나 약 1시간까지 이온 용출은 증가하게 된다.¹⁶⁾ 1시간 이후 지속적인 에트링자이트 형성으로 인해 Al^{3+} 이온농도가 서서히 감소하는 경향을 보이고 있다. 반면에 No.1의 경우는 초기에 에트링자이트 형성이 지연되면서 Al^{3+} 의 이온농도가 소비되는 시점이 No.9와 No.14 보다 다소 지연되는 경향을 나타내고 있다. 이러한 차이점은 CSA계 팽창제 속에 함유되어있는 칼슘실리코설페이트($2C_2S \cdot CaSO_4$)상의 낮은 용해도로 인한 것으로 생각된다. 또한 No.1의 경우 2시간이후 Al^{3+} 의 이온농도가 다시 늘어나고 있는 것으로 보아 $2C_2S \cdot CaSO_4$ 에서의 SO_4^{2-} 이온 용출이 느리다는 것을 추측할 수 있다. OPC의 경우는 초기 1시간까지 농도가 증가하다가 지속적으로 감소하고 있음을 나타내고 있다.

시멘트 페이스트내의 SO_4^{2-} 이온농도는 그림(Fig. 4(b))에

서와 같이 초기에 OPC의 경우, 빠른 SO_4^{2-} 이온의 용해와 함께 수화 1시간까지 형성된 C-S-H겔 상으로의 흡착과 비정질의 에트링자이트 수화물의 형성에 의해 소비되어 초기부터 지속적으로 감소하고 있음을 확인 할 수 있다(Fig. 4(b)).¹⁶⁾ 반면에 CSA계 팽창시멘트의 경우, 초기에는 용해도가 OPC 보다 낮게 나타나지만, 수화가 진행되면서 SO_4^{2-} 이온이 계속적으로 용출되고 있음을 보이고 있다. No.1의 경우는 위에서 설명한 바와 같이 $2C_2S \cdot CaSO_4$ 의 낮은 용해도에 의해 가장 낮은 이온농도를 보이고 있다. OPC와 팽창시멘트의 초기 SO_4^{2-} 이온농도의 차이는 OPC내에 함께 분쇄되어진 석고가 첨가된 석고보다 이온의 확산속도가 더 빠르기 때문이며, 이는 함께 분쇄되어진 석고가 C_3A 와의 확산거리가 더 짧기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 4(c)에서와 같이 OPC의 경우, 시멘트 입자 표면의 C-S-H상의 형성으로 인한 Ca^{2+} 이온이 소비되어 초기에 빠른 감소를 보이고 있다. CSA계 팽창 시멘트에서 No.9와 No.14의 경우는 OPC보다 약 30분 정도의 차이를 두고 증가하였다가 감소하고 있는데, 이는 초기에 에트링자이트 형성으로 인한 수화 지연으로 인해 증가하였다가 다시 서서히 수화물 형성에 소비되어 감소하고 있음을 보이고 있다. 보통 고허산염 수화물이 형성되었을 때는 주위에 Ca^{2+} 이온 농도가 증가하게 된다.¹⁷⁾ 이는 초기의 빠른 에트링자이트의 형성이 다른 수화물형성에 지연을 초래하는 것으로 연관지어 생각할 수 있다.¹⁶⁾

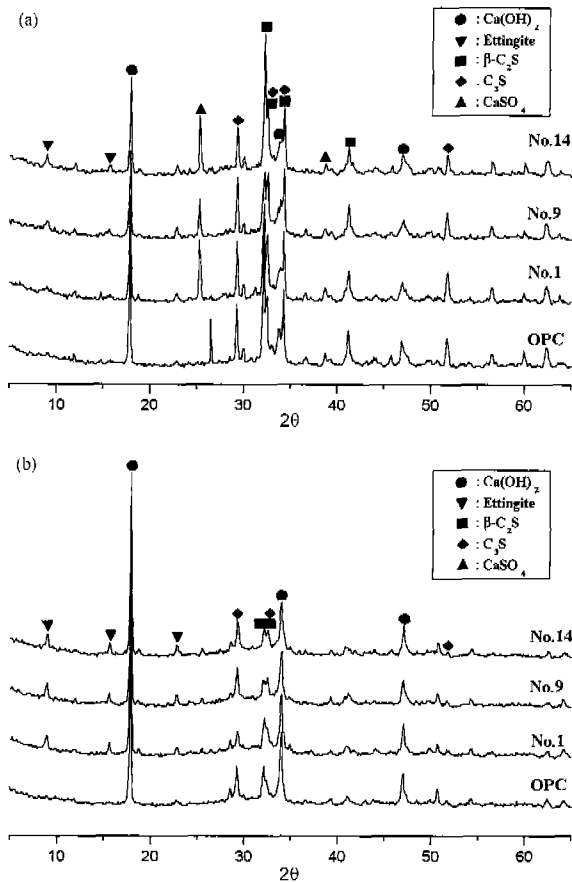


Fig. 5. XRD patterns of various specimens cured for (a) 2 h and (b) 12 h.

Si⁴⁺의 이온농도 변화의 경우, Fig. 4(d)에서와 같이 OPC에서는 초기부터 지속적인 수화물 형성으로 인한 이온의 농도가 감소하였다. 1시간이후 유도기에서 부터는 증가하였다가 서서히 감소하고 있는 경향을 보이고 있다. No.9와 No.14의 경우는 위의 Ca²⁺ 이온 농도와는 다른 경향성을 보이고 있다. 이는 시멘트의 성분중에는 CaO 성분에 비해 SiO₂ 성분이 적기 때문에 에트링자이트에 의한 수화 지연으로 Ca²⁺ 이온은 초기에 증가하나 Si⁴⁺ 이온은 Ca²⁺ 이온에 비해 상대적으로 상당히 적은 양이기 때문인 것으로 생각된다. No.1의 경우는 No.9와 No.14에 비해 다른 양상을 보이고 있는데, 위에서 설명한 다른 이온농도 결과에서와 같이 No.1 시멘트 자체의 수화물 생성이 초기에 지연되고 있음을 알 수 있다.

3.2.2 수화생성물의 확인 및 관찰

수화정지 시킨 시료의 XRD 분석결과를 Fig. 5와 6에 나타내었다. XRD 분석은 수화 2시간의 경우 OPC와 No.9, No.14의 시료에서 9°(d=9.8906 Å) 부근의 에트링자이트 피크를 볼 수 있으나, No.1의 경우는 이에 비해 작은 피크를 보이고 있다. 이는 앞에서 설명한 액상분석에서와 같이 CSA계 팽창재에 함유되어 있는 2C₂S·CaSO₄중의 SO₄²⁻이

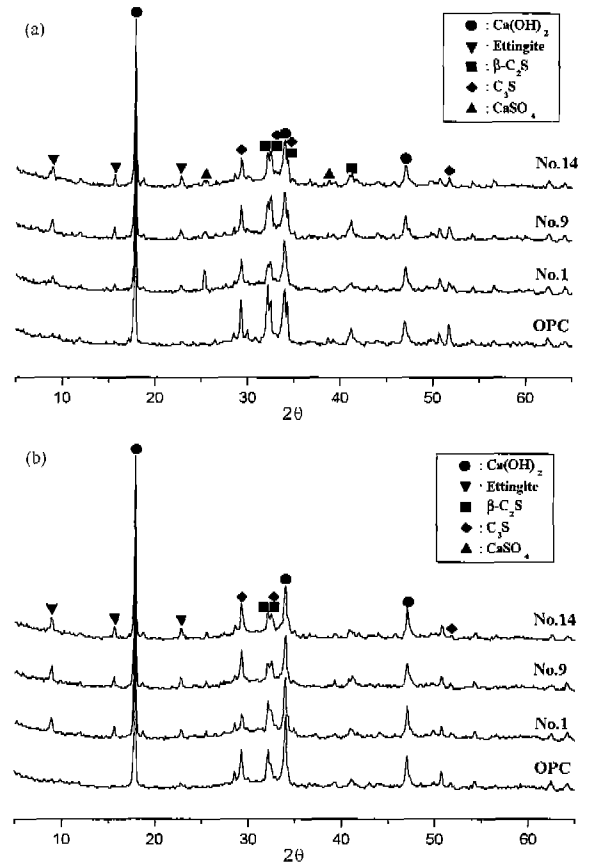


Fig. 6. XRD patterns of various specimens cured for (a) 3 days and (b) 28 days.

온이 초기에 액상으로 유리되기 어렵기 때문인 것으로 생각된다.¹⁸⁾ 수화 12시간에서는 팽창재를 혼합한 모든 시료에서 비슷한 에트링자이트 피크를 볼 수 있으며, OPC의 경우 SO₃원의 부족으로 인해 에트링자이트 수화물이 모노설페이트로 변환되어 그 피크가 거의 보이지 않고 있음을 확인할 수 있다. 수화 3일과 28일의 XRD 분석결과에서와 같이 팽창재를 혼합한 시멘트의 경우 지속적인 SO₄²⁻이온의 공급으로 에트링자이트 수화물이 생성됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 7과 8은 제령시간에 따른 시료의 DSC 분석결과이다. 측정온 5°C/min로 700°C까지 실시하였다. 앞에서의 XRD 결과에서와 같이 수화 2 hr에서 No.9, No.14 그리고 OPC의 경우 초기에 SO₄²⁻ 이온의 원활한 공급으로 90°C 부근의 에트링자이트 수화물에 의한 흡열 피크를 확인할 수 있으나, No.1의 경우는 SO₄²⁻ 이온의 느린 용출로 인해 그 흡열 정도가 상당히 작게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한 Ca(OH)₂ 생성으로 인한 400~450°C 사이에 흡열피크를 확인할 수 있었다. 수화 12시간부터는 No.1의 경우도 No.9, No.14과 유사한 크기의 흡열피크를 보이는 것으로 보아 에트링자이트 수화물의 생성이 잘 이루어지고 있음을 알 수 있다. 그러나, OPC의 경우는 SO₄²⁻ 이온 공급의 저하로

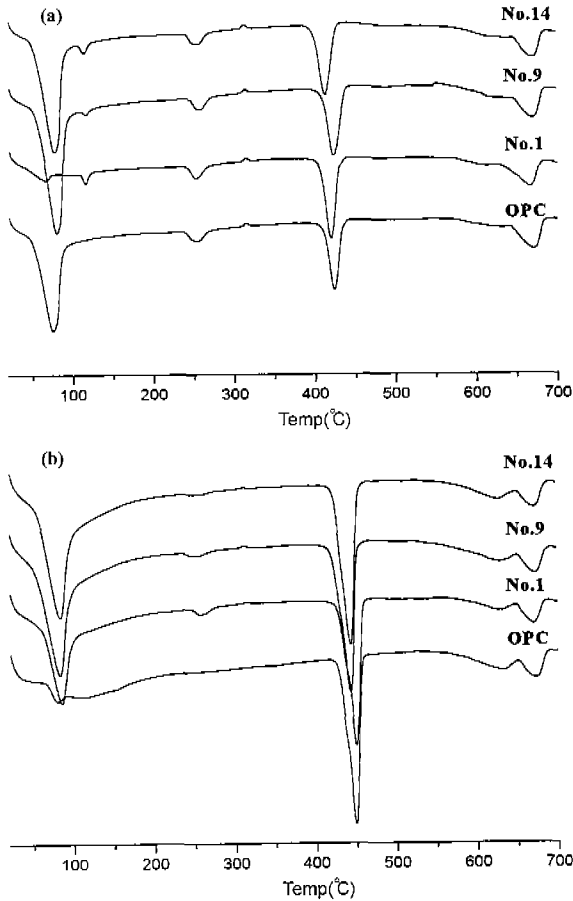


Fig. 7. DSC curves of various specimens cured for (a) 2 h and (b) 12 h.

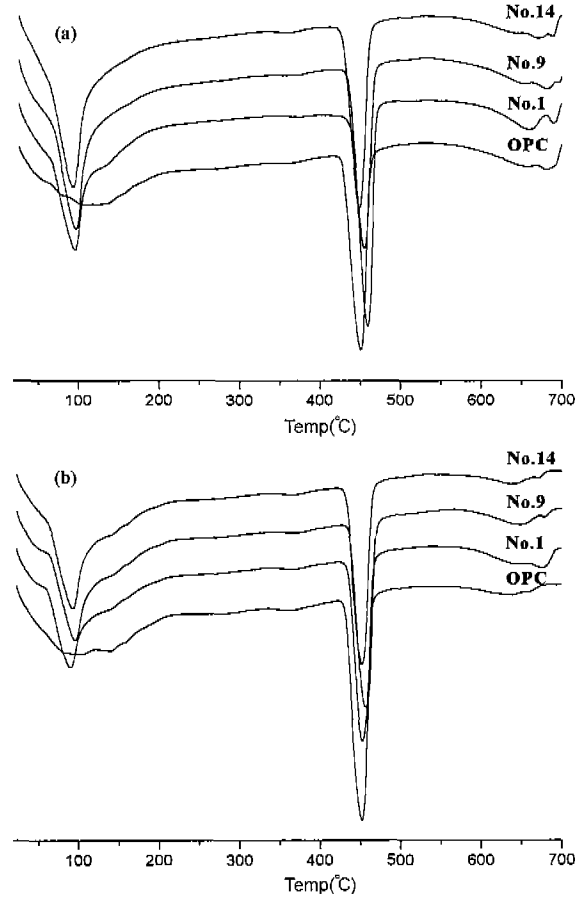


Fig. 8. DSC curves of various specimens cured for (a) 3 days and (b) 28 days.

인해 흡열피크가 상당히 줄어들었음을 보이고 있다. 수화 28일까지 CSA계 팽창재를 혼합한 시멘트의 경우 에트링자이트 수화 생성물에 의한 흡열피크를 확인 할 수 있었으며, 앞에서의 XRD 분석결과와 일치하고 있음을 알 수 있다.

수화 3일과 28일 시료의 SEM($\times 5000$) 사진을 Fig. 9에 나타내었다. XRD와 DSC의 결과에서와 마찬가지로 CSA계 팽창재를 혼합한 No.1, No.9, No.14 모두 침상의 에트링자이트 수화물이 존재하고 있음을 알 수 있었다. 이는 앞서 설명한 SO_4^{2-} 이온의 공급이 수화 28일 까지 지속되고 있음을 알 수 있다. 그러나, OPC의 경우 앞의 분석결과에서와 같이 수화 3일과 28일 모두 SEM 사진에서 침상의 에트링자이트 수화물을 확인할 수 없었다.

3.2.3. 경화체의 모르터 강도

Fig. 10은 양생된 시편의 압축, 인장, 휨강도 실험 결과이다. 압축강도의 경우, 양생 1일에서 슬래그를 이용한 No.9, No.14의 경우가 OPC보다 높은 압축강도 값을 보이고 있으나, 플라이 애쉬를 이용한 No.1의 경우는 OPC보다 낮은 강도치를 보이고 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 SO_4^{2-} 이온의 낮은 용출속도로 인한 에트링자이트 형성의 지

연으로 초기에 수화물의 치밀화에 기여를 하지 못한 것으로 생각된다. 그러나 양생 28일 에서는 No.1, No.9와 No.14의 경우, OPC의 강도값과 거의 같거나 높은 강도치를 나타내고 있다. 인장강도와 휨강도측정 결과 모두 양생 28일에서 OPC보다 높은 강도값을 나타내고 있다. 이는 지속적인 SO_3 원의 공급으로 인한 에트링자이트 수화물이 생성되어 초기양생시간에 모르터 경화체를 팽창시켜 팽창압을 발생시키고, 이 압축응력을 인장강도가 작은 초기 양생시간의 경화체에 생기게 하여 수축응력을 보상하기 때문이라고 생각된다.¹⁹⁾

3.2.4. 경화체의 길이변화율

Fig. 11은 경화체의 팽창 및 수축율을 알아보기 위한 길이변화율을 측정 결과이다. 제작된 시편을 24시간동안 수중양생 후 탈형하여 기건양생($23^\circ C$, RH50%)하여 실시하였다.

그림에서와 같이 양생 7일까지는 모든 시편에서 팽창을 보이고 있다. OPC의 경우 1.18%, No.1, 9, 14 각각 3.4, 4.40, 4.49%의 팽창율을 보이고 있어 No.14의 경우가 가장 큰 팽창율을 보이고 있으며, OPC보다 약 3배 큰 팽창율을 보이고 있다. 양생 7일부터 28일까지는 모든 시편에서 수

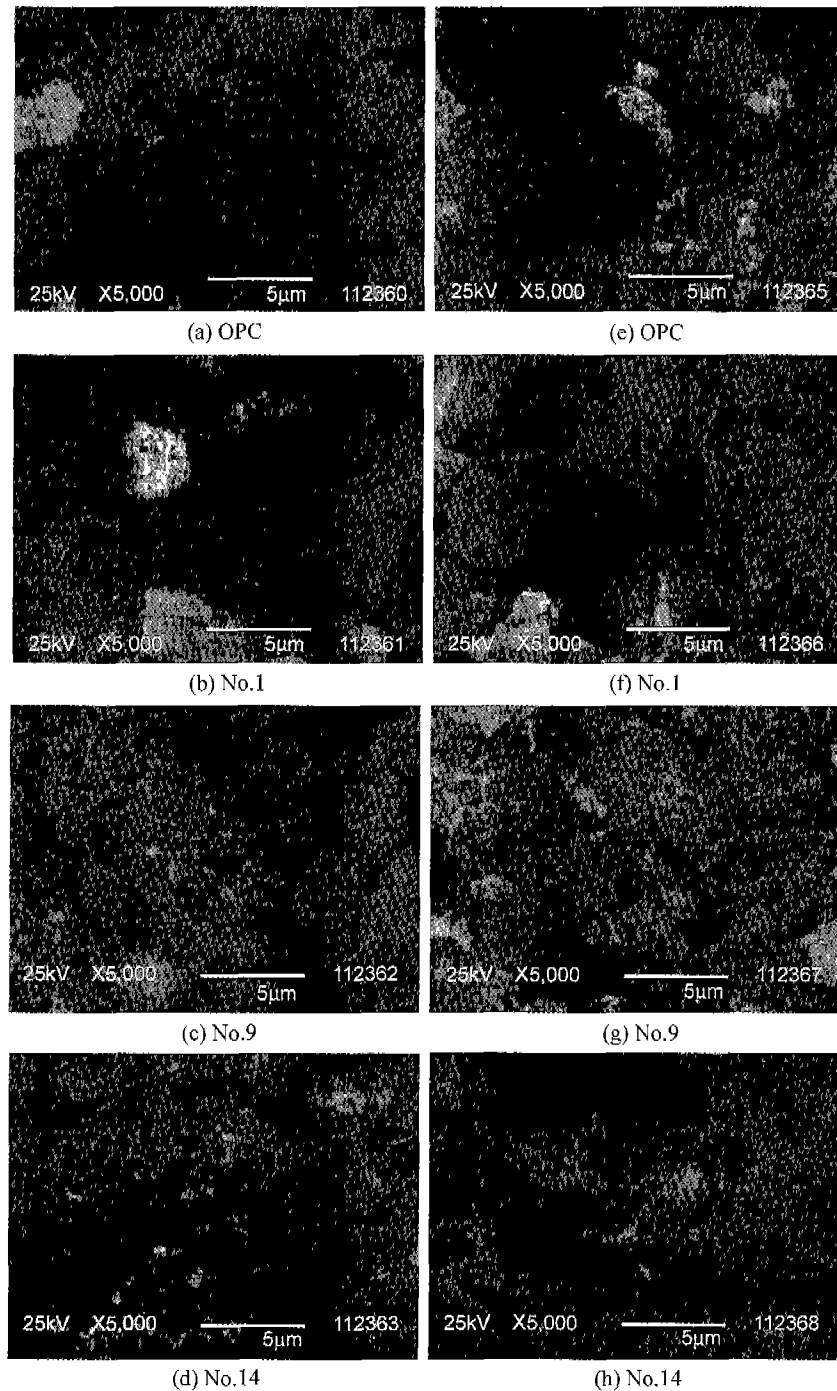


Fig. 9. SEM photographs of various specimens cured for 3 days (a,b,c,d) and 28 days (e,f,g,h).

축의 경향을 보이고 있다. OPC, No.1, No.9, No.14 각각 7.2, 3.1, 2.1, 1.8%의 수축율을 보이고 있다. 상기 결과에 서와 같이 No.14의 경우가 가장 작은 수축율을 보이고 있 으며, OPC의 경우보다 최고 6배정도 낮은 수축율을 보이고 있다. 이는 초기부터 양생 28일까지 에트링자이트 수화물 생성이 지속되어 경화체내의 수축으로 인한 응력을 팽창압 이 보상해 주기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

산업부산물을 이용하여 $C_4A_3\bar{S}$ 클링커를 합성해서 CSA계 팽창재를 제조하였으며, OPC에 CSA계 팽창재를 10 wt.% 치환하여 수화 및 물성에 미치는 영향성을 조사한 결과 다 음과 같은 결론을 얻었다.

1. $C_4A_3\bar{S}$ 클링커 제조시 주요 생성상은 $C_4A_3\bar{S}$, $\beta-C_2S$,

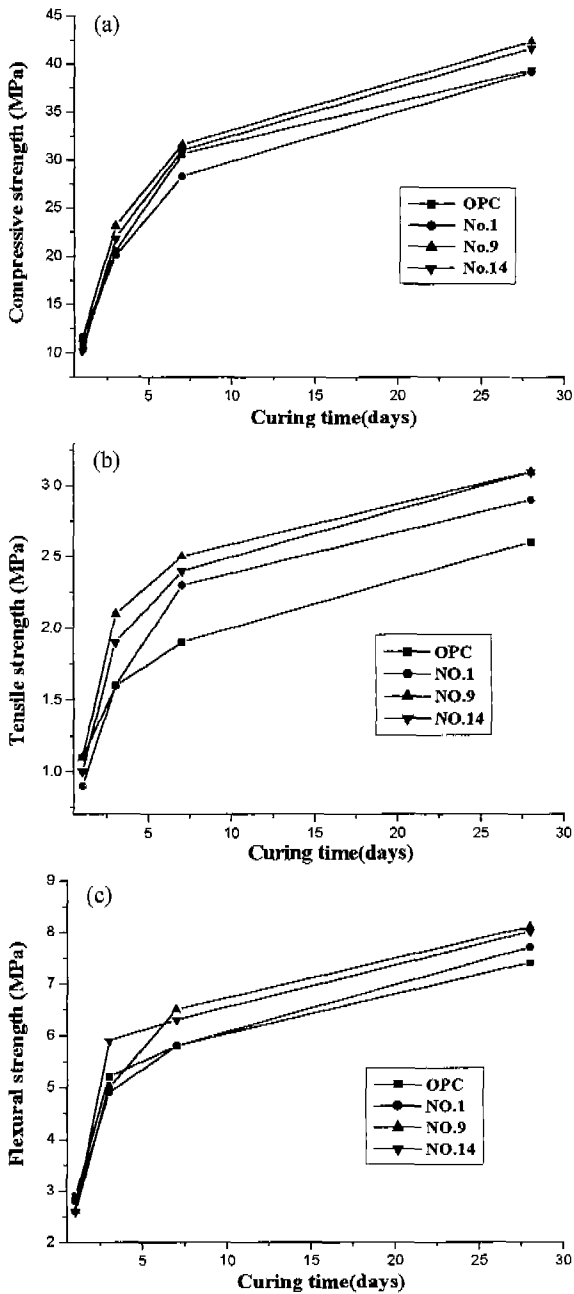


Fig. 10. (a) Compressive, (b) tensile and (c) flexural strength of various specimens.

free CaSO_4 , free CaO , C_4AF 이었으며, 중간상인 $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaSO}_4$ 의 분해가 시작되면서 그 생성상의 양이 증가하였다. 합성된 클링커는 플라이 애쉬의 경우 $\text{C}/\text{S} : \text{A}/\text{S} = 6.16 : 0.52$, 고로 수쇄 슬래그의 경우 $\text{C}/\text{S} : \text{A}/\text{S} = 7.13 : 0.66$, 피재 슬래그의 경우 $\text{C}/\text{S} : \text{A}/\text{S} = 6.86 : 0.59$ 일 때 결정성이 가장 우수한 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 상을 관찰 및 확인 할 수 있었다.

2. CSA계 팽창제를 OPC에 10 wt% 첨가시 주생성상은 에트링자이트와 수산화칼슘이었으며, 에트링자이트의 생성

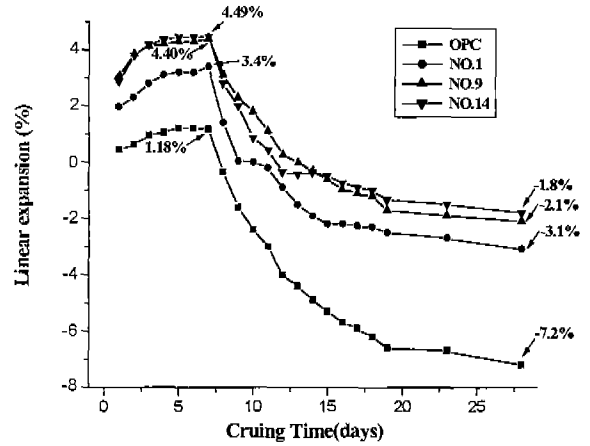


Fig. 11. Length change of various specimen.

은 수화 2시간부터 시작되어 수화 28일까지 지속되었다.

3. CSA계 팽창시멘트의 경화체에서는 생성된 에트링자이트의 지속적인 존재로 인한 경화체의 치밀화와 팽창 효과로 인하여 모르타 양생 28일 까지의 수축율이 일반 OPC에 최고 6배이상 감소하였다. 이와 같은 수축율의 저감으로 인해 압축, 인장, 휨 강도가 증진됨을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. G. Y. Shin and K. S. Han, "The Early Hydration Characteristics of the System $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{C}_4\text{AF}(1)$," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**(8), 1055-63 (1990).
2. A. A. Tabikn and R. J. Weht, "An X-ray Diffraction Analysis of Portland Cement," *Cem. Conc. Res.*, **1**, 317-28 (1971).
3. L. J. Parrott, R. G. Palel and D. C. Killoh, "Effect of Age on Diffusion in Hydrated Alite Cement," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4) (1984).
4. 五味秀明, "최근 콘크리트 혼화제-2.4 팽창제"(in *Jpn.*), *콘크리트공학*, **26**(4), 32-36 (1988).
5. M. Mikoc and B. Matkovic, "Effect of Calcium Sulfoaluminate and Gypsum Addition on the Strength Development of Belite Cement," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(7), 1131-34 (1992).
6. J. Beretka, B. de Vite, L. Santoro, N. Sherman and G. L. Bale "Hydraulic Behaviour of Calcium Sulfoaluminate-based Cements Derived from Industrial Process Wastes," *Cem. Conc. Res.*, **23**(5), 1205-14 (1993).
7. P. K. Metha, "Investigation on Energy-saving Cement," *World Cement Technology*, **May**, 166-77 (1980).
8. P. K. Metha, "Energy Resources and the Environment a Review of the us Cement Industry," *World Cement Technology*, **August**, 144-60 (1978).
9. 전준영, 김형철, 조진상, 송종택, "고상반응에 의한 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 클링커의 제조 및 수화," *한국세라믹학회지*, **37**(5), 459-65 (2000).
10. V. V. Mikhailov "Stressing Cement and the Mechanism of

- Self Stressing Concrete Regulation," *Proc. 4th Inter. Symp. chem.* (1960).
11. E. Sakai and M. Daimon, "Morphology and Formation of Calcium Aluminate Hydrates," *Inorganic Materials*, **2**(258), 375-82 (1995).
 12. 國分勝限, "팽창콘크리트와 강재와의 복합효과에 의한 연구" (*in Jpn.*), 박사학위논문 (1984).
 13. 황인동, 염희남, 정윤중, "팽창재를 포함한 시멘트 모르타의 팽창 요인," *한국세라믹학회지*, **37**(6), 576-82 (2000).
 14. J. Majling, S. Sahu, M. Vlna and D. M. Roy, "Relationship Between Raw Mixture and Mineralogical Composition of Sulphoaluminate Belite Clinkers in the System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$," *Cem. Conc. Res.*, **23**(6), 1351-56 (1993).
 15. S. Sahu and J. Majling, "Phase Compatibility in the System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ Referred to Sulphoaluminate Belite Cement Clinker," *Cem. Conc. Res.*, **23**(6), 1331-39 (1993).
 16. I. Odler, "Lea's Chemistry of Cement and Concrete"; pp. 263-271 in *Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement*, Fourth Edition, Ed. by Peter C. Hewlett, John Wiley and Sons Inc., New York · Toronto, 1997.
 17. H. F. W. Taylor, "Cement Chemistry"; pp. 221-242 in *Hydration of Portland Cement*, Academic Press, London, 1990.
 18. T. Nakamura, G. Sudoh and S. Akaiwa, "Mineralogical Composition of Expansive Cement Clinker Rich in SiO_2 and Its Expansibility," *Proc. 5th Inter. Symp. Chem. Cem.*, 351-64 (1969).
 19. 전준영, 송종택, "칼슘 설포알루미네이트계 팽창재의 제조 및 기초 불성," *한국세라믹학회지*, **37**(4), 388-94 (2000).