

팽창 시멘트

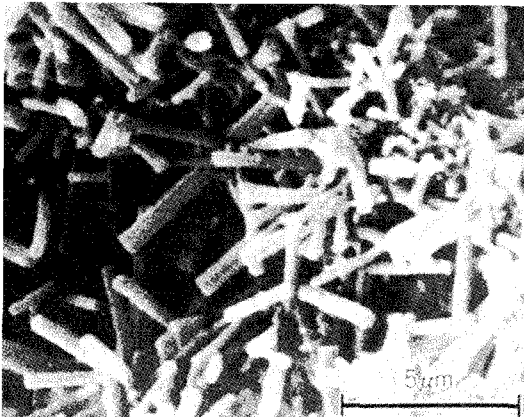
崔 相 紘

〈漢陽大學校教授·工博〉

1. 팽창성 시멘트

보통 시멘트 콘크리트는 대기중에서 경화할 때 건조·수축한다. 선수축률은 시멘트 모르타르의 경우 0.07~0.1%, 콘크리트의 경우 0.04~0.06% 정도이다. 이 수축을 보상하기 위하여 시멘트에 수화시 수화반응에 의하여 경화 과정의 초기에 팽창성을 갖는 팽창재를 도입한 것이 팽창성 시멘트이다.

팽창성 시멘트에 관한 연구는 1920년 프랑스에서 시작되어 ettringite가 생성할 때의 팽창성을 이용한 팽창 크링카의 합성이 시도되었고^{1,2)}, 그후 석회-석고-bauxite 혼합물을 1,300°C에서 소성하여 calcium sulfoaluminate계 팽창 크링카가 제조되었으며 계속 연구 개량되어 오늘에 이르렀다^{3~6)}



〈그림-1〉 Photographs of ettringite

〈그림-1〉은 ettringite의 전자 현미경 사진이다.

팽창 시멘트(expansive cement)는 그 팽창성의 정도에 따라 수축보상용의 non-shrinking 시멘트와 구속상태에서 수화할 때 내부응력으로 경화체의 강도를 증진시켜주는 self-stressing 시멘트로 대별된다.

어떤 팽창 시멘트나 팽창의 정도와 팽창 반응이 일어나는 시기가 중요하며 팽창이 과다하거나 또는 팽창시기가 적당치 않으면 콘크리트에 손상을 입힐 수 있으므로 품질관리에 주의를 요한다.

2. 팽창 시멘트의 종류

팽창 시멘트의 팽창재로서는 calcium sulfoaluminate (CSA) 계와 생석회계로 대별된다. 〈表-1〉은 팽창재의 종류와 주요 구성 화합물 및 그 수

Type of expansive cement

〈表-1〉

type	expansive materials	hydration product
K	Calcium sulfoaluminate $C_3A_3\bar{S}$	ettringite $C_3A \cdot 3\bar{C}\bar{S} \cdot H_{32}$
	Gypsum $CaSO_4$	
	Lime CaO	
S	Tricalcium aluminate C_3A	ettringite $C_3A \cdot 3\bar{C}\bar{S} \cdot H_{32}$
	Gypsum $CaSO_4$	
M	Aluminous cement CA	ettringite $C_3A \cdot 3\bar{C}\bar{S} \cdot H_{32}$
	Gypsum $CaSO_4$	
O	Lime CaO	Calciumhydroxide $Ca(OH)_2$

화생성물을 분류한 것이다.

가) Ettringite를 생성하는 팽창 시멘트

Ettringite ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)의 생성이 콘크리트의 팽창을 일으키는 원인으로 작용하는 것이 밝혀지면서 팽창에 의한 파괴의 원인이 된다 하여 한 때 이 화합물을 Cement Bacillus라 부르며 유행시키기도한 이 ettringite가 생성될 때의 팽창력을 이용하여 시멘트 자체에 팽창성을 갖게한 시멘트로, 이런 부류의 시멘트를 ACI(American Concrete Institute)에서는 그 유형에 따라 K형, M형 및 S형으로 분류하고 있다.

(1) K형 팽창 시멘트

Calcium sulfoaluminate ($3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$, $C_4A_3\bar{S}$)와 $CaSO_4$ 및 CaO 를 함유하고 있는 시멘트이다. $C_4A_3\bar{S}$ 는 포틀랜드 시멘트 화합물과 함께 소성하든가 또는 따로 소성하여 혼합된다. Lossier¹⁾, Klein³⁾ 등이 개발한 시멘트가 이에 속하며 이런 유형의 많은 팽창제가 고안되었다. 보통 bauxite (20~15%), 석회석 (40~50%) 및 석고 (40~35%)를 혼합하여 1,200~1,300°C에서 소성하여 제조하는데 bauxite 대신 점토중의 aluminate 성분을 이용하기도 하며 또 다른 aluminate원의 이용도 연구되었다⁷⁾.

(2) M형 팽창시멘트

포틀랜드 시멘트에 알루미나 시멘트(또는 calciumaluminate)와 석고를 혼합한 시멘트이다. 포틀랜드 시멘트(60~70%)에 알루미나 시멘트 및 석고를 적당히 조합한 것(30~40%)을 혼합한 것으로 팽창은 온도에 따라 제어된다. 가열 양생하여 self-stressing cement로도 응용되었고⁸⁾, 가열 양생을 필요치 않은 것도 개발되었다.

(3) S형 팽창시멘트

보통 포틀랜드 시멘트에 비하여 많은 C_3A 와 석고를 함유한 시멘트이다.

나) CaO , MgO 의 수화 팽창을 이용한 팽창 시멘트

CaO 가 수화할 때의 팽창성을 이용한 것 또는

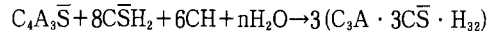
MgO 가 수화할 때의 팽창성을 이용한 것으로 하소 dolomite 사용도 시도되었다.

3. 팽창 mechanism

팽창 시멘트의 팽창 기구에 대하여는 여러 연구자들에 의해서 연구되었으나 아직 불분명한 점이 많다.

가) K형 시멘트

$C_4A_3\bar{S}$ 로부터 ettringite의 생성은 다음과 같다.



이 반응으로부터 고상 부분의 부피변화를 계산해 보면 수화후의 부피는 약 2배가 됨을 알 수 있다 (<表-2>). 물론 수화시 물이 참여하고 있고 고상 부피의 증가 자체가 팽창을 일으키는 충분한 요인은 아니다. 수화한 시멘트 경화체에는 많은 공간이 존재하므로 이 공간에서 수화 생성물이 석출될 수 있고 이 석출물이 주위의 matrix를 홀트러뜨리지 않고 그 공간내에서만 생성한다면 팽창은 일어나지 않을 것이다. 반대로 석출물이 고상 내에서 석출되면서 주위 미세구조를 밀어내면 고상은 팽창될 것이다. 즉 고상의 부피변화와 공간을 갖는 다공체의 부피변화와의 관계는 단순하게 비교, 설명할 수는

Volume Change of Solid by hydration

<表-2>

	$C_4A_3\bar{S} + 8C\bar{S}H_2 + 6CH \rightleftharpoons 3C_3A \cdot 3C\bar{S} \cdot H_{32}$			
density	2.61	2.31	2.24	1.78
M. Wt.	610.3	172.2	74.1	1255.1
M. Vol.	233.8	74.5	33.1	705.1
change of vol		341.4		705.1
		(1	:	2)
		CaO	\rightleftharpoons	Ca(OH) ₂
density		3.37		2.24
M. Wt.		56.1		74.1
M. Vol.		16.6		33.1
change of vol		16.6		33.1
		(1	:	2)

없다. 따라서 팽창기구를 이해하려면 그 수화생성물의 석출이 어떻게 그 미세구조에 영향을 미치는지를 검토하여야 한다. ettringite의 생성이 팽창을 일으키는 하나 ettringite의 형성시기, 형성방법 및 그 형태 등이 중요하다^{9~11)}.

CaO-Al₂O₃-SO₃계의 수화반응에 의하여 ettringite가 생성할 때 시멘트의 응결과정의 어떤 시기에 이 ettringite가 생성하는가에 따라서 ettringite는 팽창성, 급경성 및 고강도성 등 다른 작용을 한다. <그림-2>¹²⁾에서 팽창작용은 ettringite가 제3단계에서 생성할 때 일어나며 시멘트 페이스트가 경화후 생성하면 팽창과괴를 일으킨다.

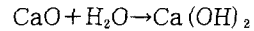
C₄A₃S̄, C₅S̄ 및 CH의 suspension 수화에서 CaO 농도가 클 때에는 ettringite는 C₄A₃S̄ 입자에 미세한 입자의 피막을 형성하며, CH가 없을 때는 길고 가는 침상으로 형성된다^{4, 9, 10)}. 또 페이스트 수화에서 CH가 있으면 팽창이 일어나나 CH가 없으면 ettringite가 형성되어도 팽창은 일어나지 않는다^{4, 9)}. C₄A₃S̄, C₅S̄ 및 CH의 혼합물을 단독 또는 C₃S와 함께 수화할 때 어느 정도의 임계반응에 도달할 때까지는(20°C에서 약 50%) 팽창은 일어나지 않으며 SEM 등 현미경으로 관찰해보면 ettringite가 C₄A₃S̄ 입자 주위에 형성되었을 때 팽창을 일으키는데, 입자들이 접촉하여 서로간에 압력을 작용할 때 팽창은 시작되었다^{11, 12, 13)}. <그림-3>에서 (a)는 팽창이 큰 경우의 ettringite로 C₄A₃S̄에서

생성한 미세한 결정을 보이며, (b)는 팽창이 적은 경우의 ettringite로 C₄A₃S̄에서 방사선상으로 성장한 ettringite를 보이고 있다.

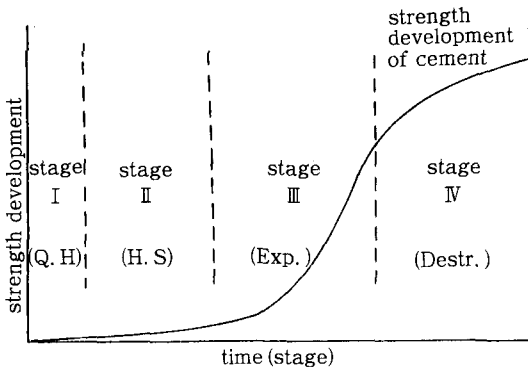
생성된 ettringite 형태의 변화가 팽창을 일으키는 중요한 단계이다. 많은 연구자들은 팽창을 ettringite 결정의 성장에 의하여 발생된 힘 때문이라고 하였으며^{11, 13~15)}, 일부 콜로이드질 ettringite의 젤라틴 층에 의한 물의 흡수 때문이라는 주장도 있다¹⁰⁾.

4) CaO의 수화에 의한 팽창

CaO의 수화반응은 다음과 같다.



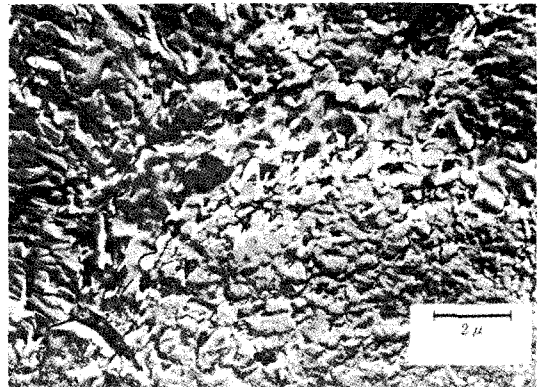
CaO에 의한 팽창은 초기에 생성하는 부정형에 가까운 콜로이드상의 CaO 수화물이 6각판상결정의 Ca(OH)₂로 결정성장할 때 일어난다¹⁶⁾.



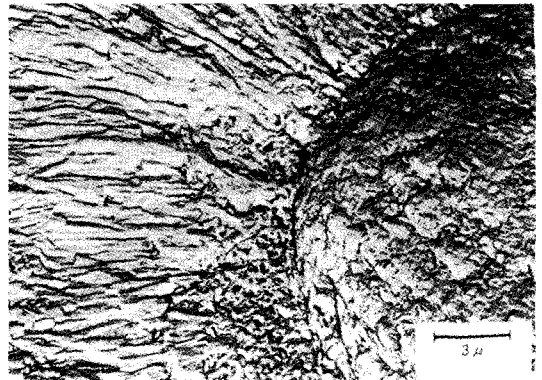
- stage I : quick hardening
- stage II : high strength
- stage III : expansive
- stage IV : destruction

<그림-2> The stage of ettringite formation and its functions

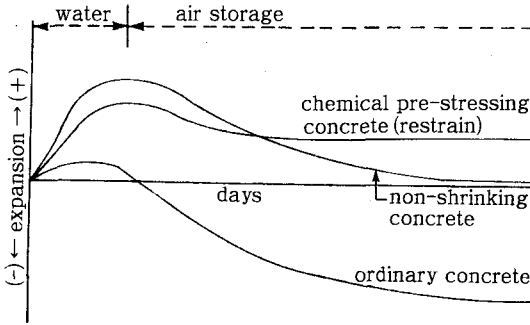
(a) in case of highly expansion



(b) in case of low expansion



<그림-3> Different forms of ettringite in concrete



〈그림-4〉 Expansion characteristics of cements

4. 팽창성에 미치는 인자¹⁷⁾

팽창 시멘트의 팽창성은 팽창제의 화학성분이나 혼입량에 따라 변화한다.

K형의 경우 ettringite 생성에 필요한 이론적 조성은 C_4A_3S 1몰에 대하여 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 가 8몰, CaO 가 6몰이다. 그러나 실제로는 CaO 가 많을수록 팽창성이 크며 팽창속도도 빠르고, CaO 를 $Ca(OH)_2$ 로 치환한 경우는 팽창성이 저하한다. M형은 석고가 많은 경우 팽창성이 크다. 또 시멘트에의 팽창제 혼입량과 팽창량은 직선적이 아니고 지수함수적이며 어떤 한도를 넘으면 팽창량이 많아져 불안정하다.

한편, 팽창제의 분말도도 영향을 미치며 초기 팽창을 증진하기 위해서는 자유수분의 존재가 필요하며 습윤양생이 중요하다. 〈그림-4〉는 전형적인 팽창시멘트 콘크리트의 팽창·수축 곡선이다.

5. 팽창 시멘트의 활용

팽창 시멘트는 그 기능으로 보아 주로 수축 보상의 무수축 콘크리트, chemical pre-stressing 효과를 이용한 고강도 콘크리트 및 무수축성 충전재료로 사용된다.

가) 수축보상

주로 콘크리트의 건조 수축에 상당하는 양만큼 팽창시켜 균열의 방지를 위해 쓰인다.

나) chemical pre-stressing

철근 콘크리트에 큰 팽창력을 주어 콘크리트에

압축응력을 잔존시켜 인장강도를 개선한 것으로 시멘트 콘크리트 2차 제품 등에 쓰인다.

다) 무수축 팽창제

팽창에 의한 충전성의 향상을 이용하여 충전모르타르·콘크리트 또는 무수축성 시멘트 그라우트제로 쓰인다.

〈참 고 문 헌〉

1. H. Lossier, A. Coguot, *Le Genie Civil(Paris)*, Vol. 121, No. 8, 61(1944), No. 9, 69(1944).
2. H. Lafuma, 3rd Inter. Symp. Chem. Cement (1952), 581(1954).
3. A. Klein, G. E. Troxell, *Proc., ASTM*, Vol. 58, 986 (1952).
4. M. Okushima, R. Kondo, H. Maguruma, Y. Ono, *Proc., 5th Inter. Symp. Chem. Cement* (1968), Vol. 4, 419(1969).
5. 최상훈, 한상목, *요업회지*, 8(2), 98(1971).
6. H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, 335, Academic Press(1990).
7. 高島, 山田, *시멘트技術年報(日)*, 25, 136(1941).
8. V. V. Mikhailov, 4th Inter. Symp. Chem. Cement, Vol. 2, 927(1962).
9. T. Nakamura, G. Sudoh, S. Akaiwa, 5th Inter. Symp. Chem. Cement, Vol. 4, 351(1969).
10. P. K. Mehta, *Cem. Conc. Res.*, 3, 1(1973).
11. A. Bentur, M. Ish-shalom, *Cem. Conc. Res.*, 4, 709 (1974), 5, 597(1975).
12. K. Nakagawa, H. Udagawa, *Advanced Cement and Chemically Bonded Ceramics Pro. MRS Inter. meeting. Advanced materials*, Vol. 13, (1988).
13. K. Ogawa, D. M. Roy, *Cem. Conc. Res.*, 9, 239 (1979), 12, 101, 247(1982).
14. M. Ish-Shalom, A. Benture, *Cem. Conc. Res.*, 4, 519(1974), 5, 139(1975).
15. M. D. Cohen, *Cem. Conc. Res.* 13, 809(1983).
16. S. Chatterji, *Mag. Conc. Res.* 18(55), 65(1966).
17. 中村, 膨脹시멘트, *뉴세라믹스의 發展, 化學工業社(日)*, 307(1972).