

에트린자이트($C_4A_3\bar{S}$)의 팽창성 예측

이 경 희 (명지대학교 무기재료공학과 교수)

최근 들어 고강도 프리스트레스, 팽창, 무수축 등 각종 몰탈 및 콘크리트의 특수기능 부여방법의 하나로써 에트린자이트($C_4A_3\bar{S}$)의 활용이 주목을 받고 있다. Menashi, D. Cohen은 이론 및 실측을 통하여 K형 시멘트 크링카의 조성과 함량에 따른 팽창율을 예측할 수 있는 방법을 제시하여 고강도 프리스트레스, 팽창, 무수축용 특수시멘트의 재료설계에 관하여 1991년 ACI Materials Journals에 발표한 바 있다. 본 글은 그 논문의 해설을 통하여 팽창기구 및 재료설계의 기본개념 이해에 도움이 되기를 기대하면서 정리하였다.

팽창성 시멘트에 관한 것은 다음과 같은 역사를 가지고 있다.

- 1847 Lehman report about naturally occurring ettringite
- 1890 Candlot $C_3A + CaSO_4$ in an aqueous solution produce ettringite (Candlot's Salt)
- 1892 Michaelis suggested the ettringite was responsible for the destructive expansion of P·C concrete in the presence of sulfate
- 1920 Lafarge cement
Offsetting the drying shrinkage
- 1925 Lossier
Chemical prestressing of Concrete

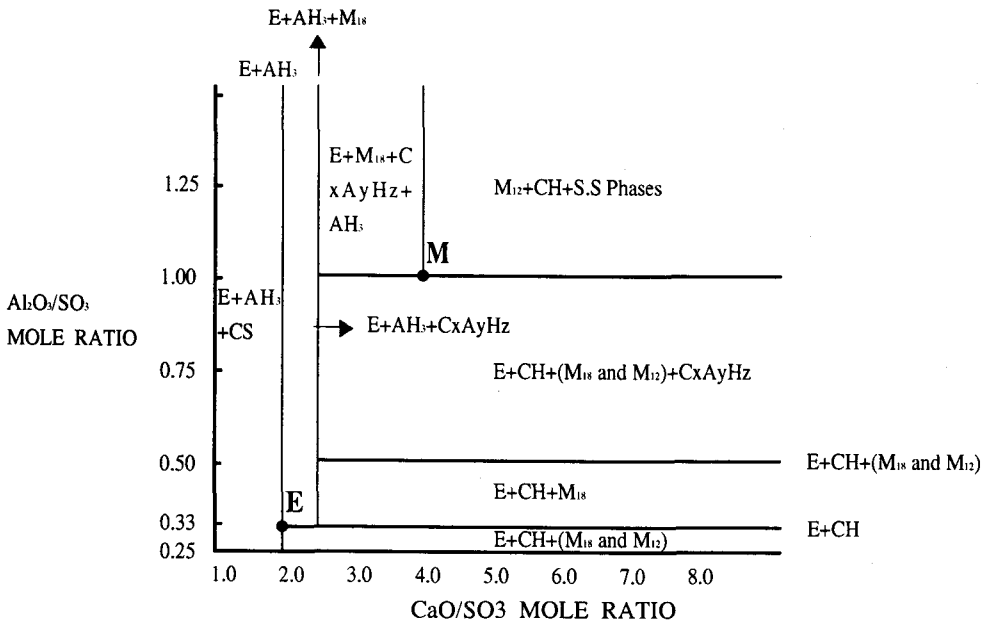
- 1958 Alexander Klein (Type K patented 1961)
Calcium sulfoaluminate bearing cement ($C_4A_3\bar{S}$)
- 1963 Klein Field trials, fulfill the promising advantage of expansive cements
- 1968 FuKuda report about $C_4A_3\bar{S}$
- 1974 C. W. Richards와 R. A. Helmuch에 의한 Micromechanical model
- 1978 A. Kedegari의 이론
- 1981 Menashi, David, Cohen의 Modified Micromechanical model

1. Klein and Metha에 의한 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 의 상평형도

K-type expansive cement의 창시자인 Klein과 $C_4A_3\bar{S}$ 상이 존재하는 Cement Clinker의 광물상 함량 계산법을 제시한 Metha에 의하여 $CaO-SO_3-Al_2O_3$ 계에 있어서 조성비에 따른 최종 생성물에 관한 XRD 측정결과를 <그림-1>로 나타낸다.

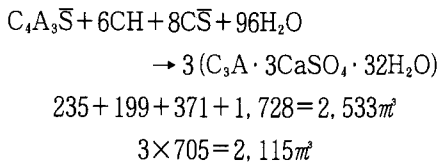
2. Modified Microchemical Model의 기본개념

기본적으로 에트린자이트의 형성에 의한 부피팽창



<그림-1> Nature of final Hydration Products obtained from hydration of mixtures C₄A₃S̄ and lime (From Klein and Metha, 1968)

은 다음과 같이 생각할 수 있어 고체 기준으로는 약 2.6배의 팽창이 따른다.



| | | | |
|----------------------------------|---------------------|-------------------|------------------|
| C ₄ A ₃ S̄ | Ca(OH) ₂ | CaSO ₄ | H ₂ O |
| ETTRINGITE | | | |

가. 조 건

- (1) 팽창계의 구성요소는 Solution, Matrix, Expanding particles로 한다.
- (2) 시멘트 입자는 구형으로 가정하며 이들 각 입자들은 그 크기에 관계없이 일정 두께의 용액으로 둘러싸여 있다.

나. 팽창계의 구성요소별 구체적 사항은 다음과 같다.

(1) Solution

- (가) 시멘트에 물이 가해지면 제일 먼저 Sulfate source의 용출이 시작된다.
- (나) Sulfate source는 석고, C₄A₃S̄, PC이다.
- (다) 실제로는 C₄A₃S̄로부터 S̄의 용출은 석고나 시멘트에 비하여 느리게 일어나지만 여기에서는 계를 단순화시키기 위하여 C₄A₃S̄, 석고, 시멘트로부터의 S̄ 용출은 초기에 동시에 일어난다고 생각한다.
- (라) 석회는 대단히 빨리 용출되어 즉시 포화된다.
- (마) 초기용액의 조성은 Sulfate, 석회 및 알칼리 로써 구성된다.

(2) Matrix

(가) 용액으로 둘러싸인 Calcium silicate 입자로 되어 있다.

(나) 표면수화물은 C-S-H이다.

(3) Expanding particles

(가) Expanding particles는 용액에 둘러싸인 $C_4A_3\bar{S}$ 이다.

(나) 에트린자이트 결정은, 에트린자이트($C_4A_3\bar{S}$) 입자 표면에서 topochemical하게 생성된다.

(다) 에트린자이트의 생성은 $C_4A_3\bar{S}$ 입자표면에서 순식간에 생성된다.

(라) 에트린자이트 결정성장은 길이만 길어질 뿐 결정의 수나 두께는 변하지 않는다.

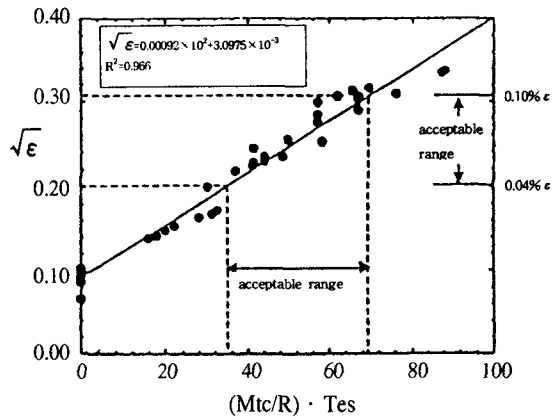
(마) 에트린자이트($C_4A_3\bar{S}$) 표면에서 생성된 에트린자이트 결정의 길이가 초기에 $C_4A_3\bar{S}$ 입자 표면을 싸고 있던 용액층의 두께를 넘어서게 되면 그때부터 주위의 Matrix에 대하여 팽창압을 가하게 된다.

(바) 에트린자이트 생성층은 투과성이며 따라서 에트린자이트 생성층의 성장은 반응물질의 양론적 농도에만 의존된다.

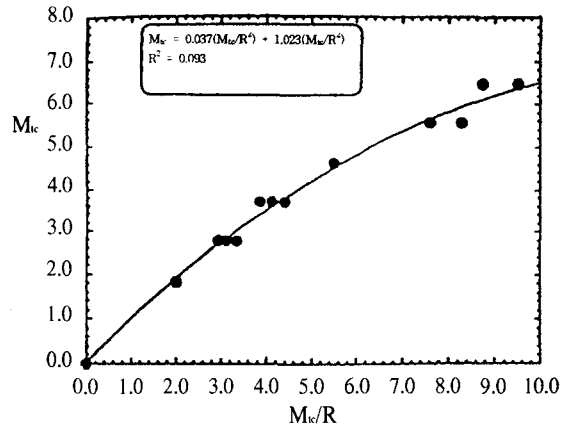
3. 계 산 법

Cohen Modified Micromechanical Model은 상기 조건들을 가정하고 실제 실험을 통한 실측치를 사용하여 이론에 기초를 둔 실험식을 제시하고 있다. 그 결과는 <그림-2> 및 <그림-3>과 같으며 필자는 필자의 실험 결과들과 비교 검토해본 결과 이 실험식이 상당히 타당성이 있다고 생각되어 길고 복잡한 이론적 배경은 삭제하고 결과식만을 이용하여 계산을 예시하기로 한다.

이 계산은 주어진 팽창 크링커의 조성을 가지고



<그림-2> Scattergram of test data with fitted regression



<그림-3> Curveline relationship between M_{tc} and M_{tc}/R for the data points obtained from the experiments

수화팽창 종결시에 요구 최종 팽창률을 얻기 위한 팽창크링커의 혼합율을 계산하는 방법이다.

① 팽창크링커 조성과 팽창조건

크링커조성 $D=C_4A_3\bar{S}/100g$ expansive clinker

팽창율 $\epsilon=0.1\%$

팽창시간 $T_n=7days$

② $\sqrt{\epsilon} = 0.092 + 0.0031 (M_{tc}/R) (T_{es})$

$(0.1)^{1/2} = 0.092 + 0.0031 (M_{tc}/R) (T_{es})$

$$(M_{ic}/R) (T_{es}) = 72.3$$

$$\therefore T_{es} = 7\text{days}$$

$$(M_{ic}/R) = 10.33$$

$$\begin{aligned} \textcircled{3} M_{ic} &= -0.037 (M_{ic}/R)^2 + 1.023 (M_{ic}/R) \\ &= (-0.037 \times 103.7) + (1.023 \times 10.33) \\ &= -3.95 + 10.57 \\ &= 6.67 \end{aligned}$$

$$\therefore M_{ic} = 6.67g \text{ C}_4\text{A}_3\text{S}/100g \text{ expansive cement}$$

$$\textcircled{4} M_{ic} = D \cdot Z$$

$$Z = M_{ic}/D$$

$$Z = 6.67/20.0 = 0.33$$

$$\therefore Z = 0.33g \text{ expansive clinker}/100g \text{ expansive cement}$$

단 여기서, M_{ic}의 값은 R의 값에 의존되는 값으로써 R의 정의는 다음과 같다.

$$R = \frac{AF+BC}{1.36[(8DZ/610) + (3EF/270.2)] - CZ}$$

R=실제로 투입된 석고의 양/모든 성분이 에트린자이트를 형성하기 위한 양론적인 석고의 양

A=포틀랜드 시멘트에 함유된 석고의 양

B=석고의 순도

C=팽창 크링카속의 석고 함량

D=팽창 크링카속의 C₄A₃S 함량

E=포틀랜드 시멘트속의 C₃A 함량

F=1g의 Expansive cement속의 포틀랜드 시멘트의 질량

G=1g의 Expansive cement속의 석고의 질량

Z=1g의 Expansive cement속의 Expansive clinker의 질량

여기에서 사용된 Expansive cement의 뜻은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{Expansive cement} &= \text{포틀랜드 시멘트} \\ &+ \text{Expansive clinker} \\ &+ \text{석고} + \text{석회} \quad \triangle \end{aligned}$$

* 시사 용어 해설 *

▶ 밀레니엄칩

많은 사람들이 새해에 새로운 마음을 가지게 되는 것처럼 21세기 새천년에는 새로운 산업이 각광받고 그와 관련된 주식이 주식시장을 주도하게 될 것이라고 예상된다. 이렇게 다음 세기를 주도할 주식을 밀레니엄칩이라 한다. 컴퓨터, 반도체, 통신 및 네트워크 등 정보통신과 인터넷, 디지털주가 바로 밀레니엄칩에 해당된다. 최근 저가 PC가 일반인들에게 보급되는 현상은 과거 자동차가 대중화됐던 것과 마찬가지로 현상이다. 시간이 지나 네트워크, 통신기기 등 인터넷 인프라가 완벽하게 갖춰져 인터넷 대중화의 바탕이 마련되면 비로소 인터넷 산업은 그 빛을 발하게 될 것이다. '99년이 인터넷 인프라 구축을 위한 한해였다면 21세기인 2000년은 인터넷이 꽃을 피우기 시작하는 해가 될 것이다. 밀레니엄 산업에 대한 기대감과 일종의 확신은 하이테크업종주가 다수 편입돼 있는 미국 나스닥종합지수가 연일 상한가를 기록하는 것으로 나타나고 있다. 대형 블루칩으로 구성된 다우존스지수가 조정을 거치는 동안에 나타난 이러한 현상은 더욱 의미가 있다고 할 수 있다.