

CSA계 팽창재료의 수화특성

정성철^{1)*} · 송명신²⁾ · 이경희²⁾ · 한천구¹⁾

¹⁾ 청주대학교 건축공학과 ²⁾ 명지대학교 세라믹공학과

(2001년 5월 8일 원고접수, 2002년 9월 30일 심사완료)

Hydration of Expansive Materials with CSA-System

Sung-Cheol Joeng^{1)*}, Myong-Shin Song²⁾, Kyung-Hee Lee²⁾, and Cheon-Goo Han¹⁾

¹⁾ Dept. of Architectural Engineering, Chongju University, Chongju, 360-764, Korea

²⁾ Dept. of Ceramic Engineering, Myoungji University, Yongin, 449-728, Korea

(Received May 8, 2001, Accepted September 30, 2002)

ABSTRACT

This paper deals with hydration properties of the OPC with CSA-system expansive materials. In OPC using CSA, that was formed monosulfate for the main part, but In OPCs using CSA and gypsum, using CSA and gypsum and lime, that were formed ettringite for the main part. On the shrinkage ratio, the former is larger than the latter. And CSA-system with gypsum and lime is smallest of all systems. According to dimension of shrinkage ratios are as follows;

OPC using CSA only > OPC only > OPC using CSA and gypsum > OPC using CSA, gypsum and lime.

And "R"s are 0.32, 0.37, 0.8, 0.8, 0.8 each others.

In OPC with CSA-system expansive materials, we know that expansive properties were depend upon the value of "R". "R" means supplying quantities about demanding quantities for ettringite.

In the case of expansive materials with CSA-system and lime, it is to be rich $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in the solution. so, it is formed small ettringite as the needle shapes. they are contribute to expansive.

Keywords : CSA, gypsum, lime, ettringite, monosulfate, "R", curing in water, shrinkage compensate

1. 서 론

1.1 연구의 배경과 목적

철근 콘크리트구조물의 균열 저감은 콘크리트 구조물의 안정성, 내구성과 미관 등의 관점에서 매우 중요하기 때문에 이를 개선하고자 하는 노력이 꾸준히 지속되어 왔다. 콘크리트의 균열은 건조수축에 의한 길이변화를 주원인으로 생각해 왔으나 최근에는 시멘트 수화에 따른 자기수축에 의한 길이변화가 또 하나의 원인이 된다고 알려져 있다^{1,2)}. 일반적으로 균열의 저감을 위하여서는 건조수축 보상과 화학응력을 주는 것을 목적으로 한 팽창재가 광범위하게 이용되고 있다³⁾. 팽창재는 시멘트계 팽창재, 마그네시아계 팽창재, 알루미나계 팽창재 그리고 철분계 팽창재 등이 알려져 있으나 시멘트, 콘크리트에 팽창성을 부여하는 혼화재의 주류는 시멘트계 팽창재이며 시멘트계 팽창재는 다시 석회-석고계와 아우인을 주성분으로 하는 C4A3S 계 팽창재가 대표적으로 사용되고 있다⁶⁾. 시멘트계 팽창

재를 일반콘크리트에 광범위하게 이용하기 위해서는 현재 보다 사용량을 적게 해서 경제적 부담을 가볍게 하는 것과 고성능화와 새로운 설계체계로의 이행 등에 대응하는 것 등이 매우 중요하다. 팽창특성이 우수한 시멘트계 팽창재를 개발하기 위해서는 종래 이용되어 왔던 시멘트계 팽창재의 수화반응에 따른 정량적인 관점에서의 검토와 수화반응 매카니즘을 바탕으로 한 최적상태의 팽창특성 도출을 위한 재료설계가 요구되어지고 있다.

보통 포틀랜드 시멘트에 첨가되어 건조수축을 보상해주는 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 계 팽창재를 구성하는 재료로는 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$, 석고, 생석회 등이 대표적으로 사용되고 있으며, 특히 석고는 다시 이수석고, 반수석고, 무수석고로 구분된다.

본 연구에서는 이들 각각의 재료들에 대한 수화특성 및 물성을 검토하여, 팽창성 혼화재 구성재료로서 개별적으로, 또는 혼합 사용되어 어떻게 팽창특성을 부여하는지를 중점 검토하였다.

2. 실험

2.1 사용재료

* Corresponding author

Tel : 02-2288-3442 Fax : 02-2288-3797

E-mail : tech@mail.dwconst.co.kr

시멘트는 국내의 D사에서 생산하는 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였으며 시멘트의 화학조성 및 물성은 Table 1, Table 2와 같다. CSA는 중국에서 생산된 bauxite계 CSA를 사용하였고 화학조성 및 clinker 조성은 Table 3과 같으며 Fig. 1은 XRD 분석결과이다. 석고 및 생석회는 국내에서 일반적으로 사용되고 있는 재료들을 사용하였으며 각 화학조성은 Table 4, 5와 같고 Fig. 2~5는 XRD회절분석 결과이다.

2.2 혼합

각 재료의 혼합은 OPC를 기준하여 CSA를 1 %wt, 3 %wt 첨가하였으며, R값이 0.8이 되도록 석고를 첨가하였다. 이때 석고는 무수석고, 반수석고, 이수석고의 3종류를 사용하여 석고의 종류에 따른 팽창성의 변화여부를 검토하였으며, CSA와 석고의 배합에 생석회를 1 %wt, 3 %wt 를 첨가하여 생석회의 팽창 기여도를 검토하였다.

물 시멘트비는 45 %wt로 시멘트 페이스트로 하였으며 양생조건은 기건양생, 수중양생 7일 후 기건양생, 수중양생의 3가지 조건으로 실험하여 양생에 의한 팽창특성의 차이를 검토하였다. R 값은 Menashi D Cohen이 제시한 Modified microchemical model⁴⁾에서 “모든 성분이 Ettringite를 형성하기 위한 화학 양론적인 석고의 소요량에 대해 실제로 투입된 석고성분의 양”을 나타낸다.

Table 1 Chemical compositions of cement

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	LOI
4.85	22.28	1.62	45.39	0.21	0.56	0.75	23.15	1.18

Table 2 Physical properties of cement

Specific surface (cm ² /g)	Setting time (hr : min)		Stability (%)	Compressive strength(kg/cm ²)		
	Initial	Final		3 day	7 day	28 day
3.127	3:24	5:48	0.33	162	238	329

Table 3 Chemical composition and clinker composition of C4A3S compound

CaO	Al ₂ O ₃	SO ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	C ₄ A ₃ S	C ₂ S	C ₄ AF	LOI
40.48	37.17	9.25	5.39	3.00	1.92	71.70	15.47	5.86	0.37

Table 4 Chemical composition of gypsums

	CaO	SO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
Anhydride	39.8	57.6	1.7	0.65	0.5
Hemihydrate	33.45	47.20	3.4	0	3.6
Two hydrate	32.65	41.31	4.9	0.68	10.2

Table 5 Chemical composition of lime.

SiO ₂	CaO	MgO	R ₂ O ₃	LOI
2.78	88.15	0.80	0.79	9.1

2.3 실험방법 및 분석

길이변화실험은 KS L 5107에 의한 다이얼 게이지 방법으로 측정하였으며, 수화물의 생성은 분말 X-선 회절분석(XRD) 및 주사형 전자현미경(SEM)으로 상 변화를 확인하였다.

3. 결과

3.1 CSA 첨가

OPC에 CSA만 1 %wt, 3 %wt 첨가하고 양생조건을 기건양생, 수중양생 7일 후 기건양생, 수중양생으로 하여 길

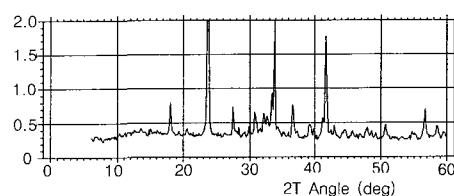


Fig. 1 XRD pattern of CSA

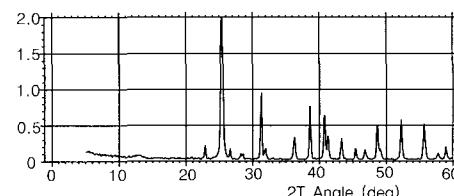


Fig. 2 XRD pattern of CaSO₄

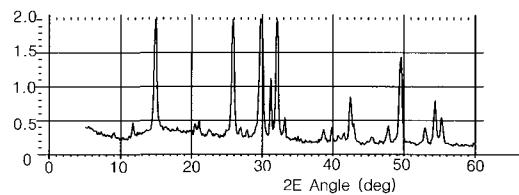


Fig. 3 XRD pattern of CaSO₄·1/2H₂O

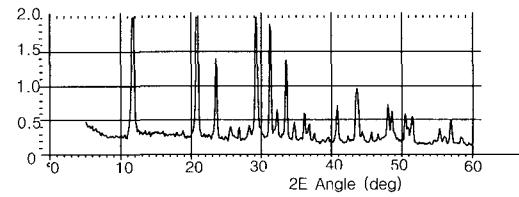


Fig. 4 XRD pattern of CaSO₄·2H₂O

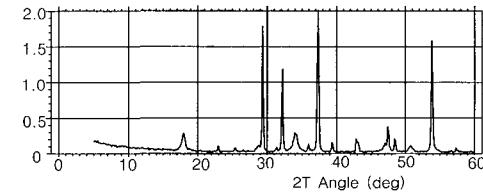


Fig. 5 XRD pattern of CaO

이변화율을 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. OPC에 CSA만 첨가하였을 경우 그림에서 보는바와 같이 OPC보다 수축하는 경향이 나타났다. 또한 CSA의 첨가량이 많을수록 수축량은 더욱 크게 나타났는데, 이는 OPC에 CSA만 첨가한 경우, 석고의 소요량 대비 공급량의 부족으로 인하여, 팽창에 기여하는 ettringite보다는 monosulfate가 생성되어 팽창에 기여하지 못한 것으로 판단된다. CSA만 첨가한 경우의 R 값은 0.32, 0.26으로서, 이는 OPC에 함유된 석고의 량으로 계산한 R 값 보다 적은 값이다. 즉 ettringite 생성에 필요한 전체 석고 소요량 대비 공급

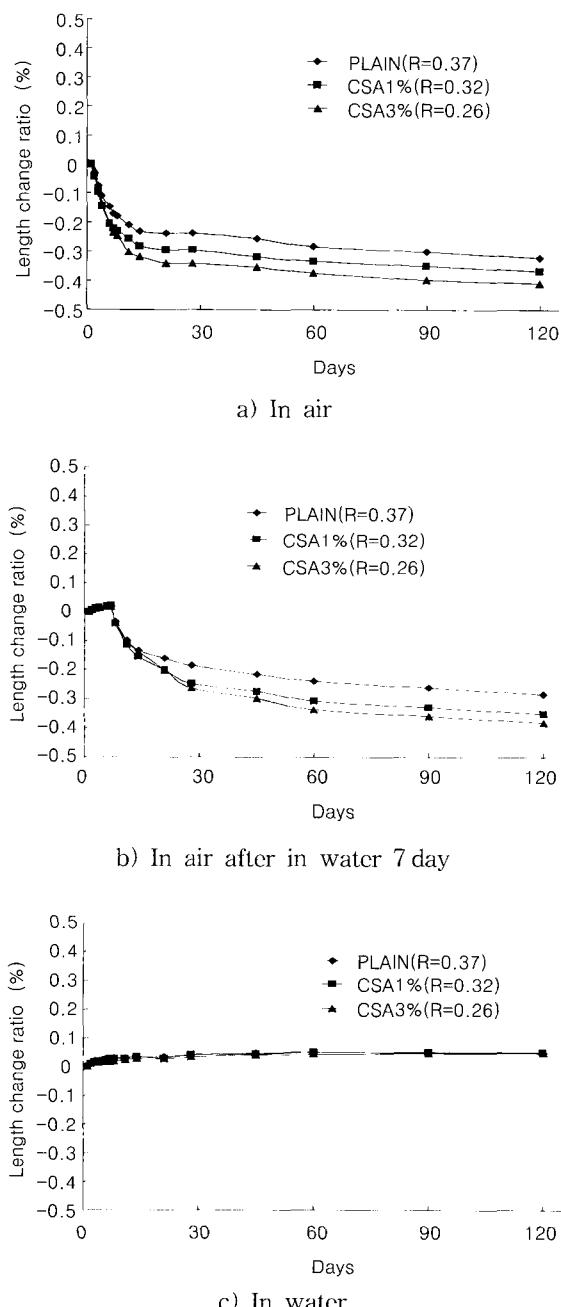


Fig. 6 Length change ratios of cement with CSA (1 %wt, 3 %wt)

량이 적은 경우에는 팽창에 기여하지 못하고 오히려 수축이 일어난다. Fig. 7은 수중양생 조건에서의 OPC와 CSA 1 wt% 첨가한 경우의 XRD 분석결과이다. OPC의 경우 재령 7일에서도 ettringite의 생성이 확인되었으며, 이는 길이변화율 그래프와 비교하여 볼 때 수중양생 조건에서 초기에 팽창이 나타나는 것과 잘 일치한다. CSA만 첨가한 경우 X-선 회절 분석결과에서 monosulfate에 대한 peak가 발견되어야하나, monosulfate의 경우 intensity가 미약하고 OPC 중의 ettringite peak가 강해 발견되지는 않았다. 그러나 monosulfate의 결정은 주사형 전자현미경에서 확인되었다.

3.2 석고 첨가

OPC에 석고만 R 값 0.8의 기준으로 첨가하고, 석고의 종류별로 첨가하여 팽창특성을 검토하였다. 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보아 알 수 있듯이 석고의 종류별 팽창율 차이는 미미하였다. 즉, 팽창성은 석고의 종류와는 무관하다고 할 수 있다. Fig. 9는 석고 종류별로 첨가한 경우에 대한 X-선 회절분석 결과이다. 각각의 결과는 OPC나 CSA 단독 첨가한 경우와 비교하여 ettringite peak가 잘 발달되어 있으며, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 peak도 앞의 경우와 비교하여 매우 활발하게 생성되어 있다. 이것으로 보

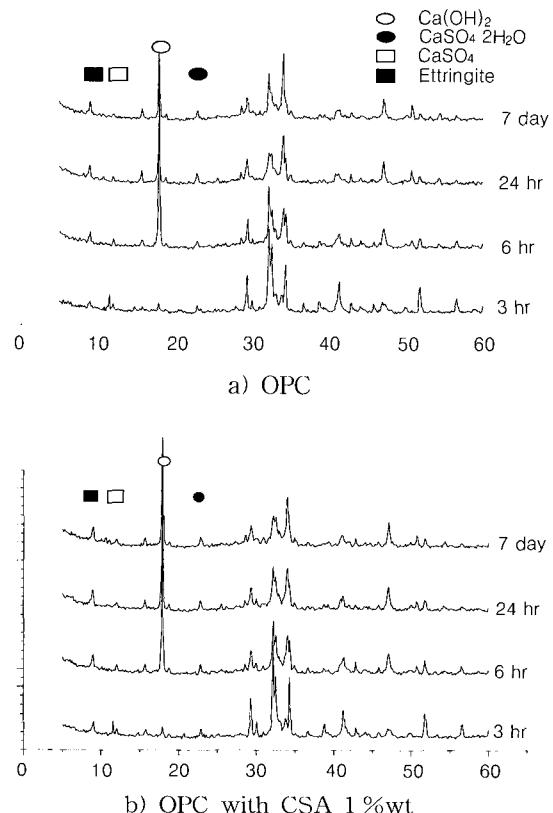


Fig. 7 XRD patterns of hydrates

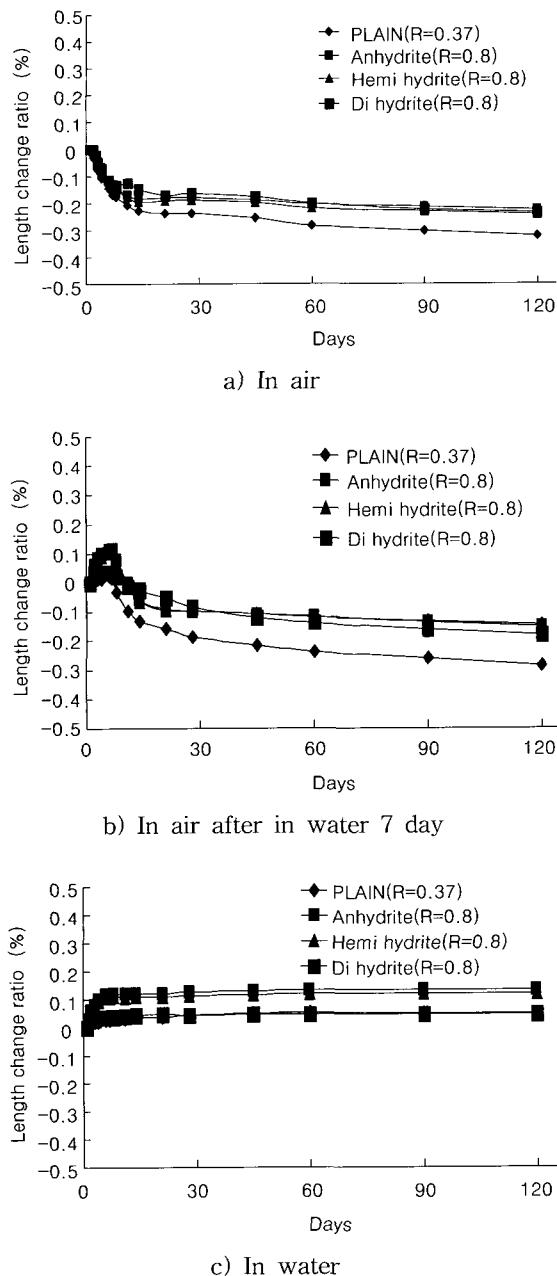


Fig. 8 Length change ratios of cement with CaSO_4 ($R=0.8$)

아 CSA 단독첨가 보다는 CSA와 석고가 같이 혼합, 첨가될 때 ettringite 생성이 매우 활발하며, 이 ettringite가 팽창에 기여함을 알 수 있다. 또한 석고의 종류별 차이점을 보면, 무수석고의 경우 수화 초기에 $2\theta = 26^\circ$ 부근의 무수석고와 12° 부근의 이수석고 peak가 같이 존재하는데 이들은 시간이 경과하면서 ettringite 생성에 소모되어 24시간 이후에는 석고의 peak를 거의 찾아볼 수 없다. 반수석고의 경우 수화 초기에 21° 부근의 peak와 12° 부근의 이수석고의 peak가 같이 존재하나 시간이 경과하면서 이들의 peak는 사라지고 ettringite peak가 강하게 나타난다. 즉 반수석고는 물과 혼련 즉시 일부가 이수석고로 전환되며,

시간이 경과하면서 무수석고와 같이 ettringite 생성에 소모된다. 이수석고는 12° 부근의 peak가 수화 초기에 존재하다가 시간이 경과하면서 peak가 소멸되는 것을 볼 수 있다. 이상의 결과로 보아 석고는 종류에 관계없이 ettringite 생성에 기여함을 알 수 있다. Fig. 10은 CSA만 첨가한 경우($R=0.32$)와 무수석고만 첨가한 경우($R=0.8$)의 SEM 사진이다. CSA만 첨가한 경우에는 monosulfate가 생성되었으며, 무수석고만 첨가한 경우에는 잘 발달된 ettringite가 생성되었다. CSA만 첨가한 경우에는 R 값이 적기 때문에 ettringite 보다는 monosulfate의 생성이 활발하고, 무수석고만 첨가한 경우에는 R 값이 상대적으로 크므로 충분하게 ettringite를 생성한 것으로 판단된다. R 값이 클수록 ettringite의 생성이 활발하고, 생성된 ettringite의 팽창성에 의해 수축보상의 효과를 나타낸다.

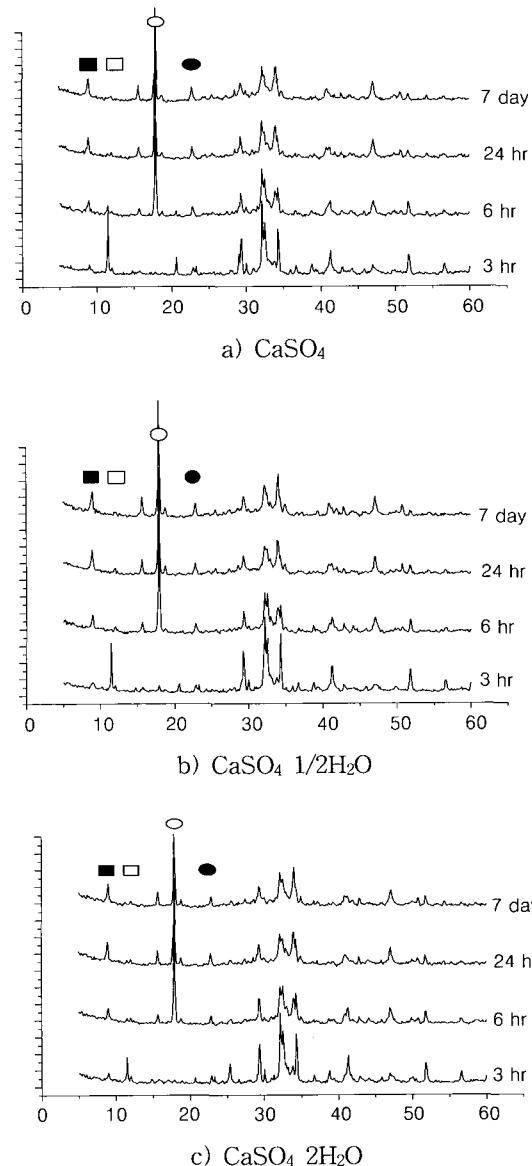
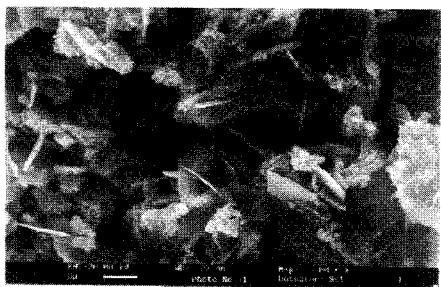
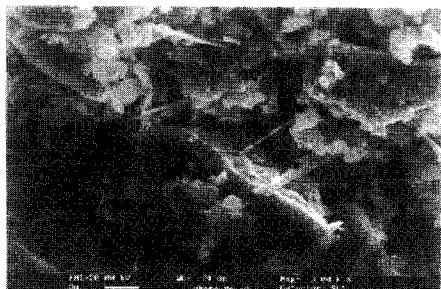


Fig. 9 XRD patterns of hydrates



a) OPC+CSA



b) OPC+CSA+CaSO₄

Fig. 10 SEM of OPC with CSA and OPC with CSA+CaSO₄

3.3 CSA와 석고의 혼합 첨가

CSA 1 %wt와 석고를 혼합 첨가한 경우의 결과를 Fig.11에 나타내었다. 이때 R값은 0.8로 하여, 석고의 종류별 특성을 비교하였다.

R=0.8에서 석고만 첨가한 경우와 비교하여 보면, CSA와 석고가 혼합 첨가된 경우가 수축량이 상대적으로 적게 나타났다. 즉 석고만의 첨가에 의한 팽창기여 보다는 CSA가 같이 혼합되었을 경우에 더 크게 팽창에 기여한다. 이는 CSA 중의 Ca(OH)₂가 용해되어 존재함으로서 팽창 기여도가 높은 작은 결정의 ettringite 생성을 유도하기 때문으로 생각된다. Cohen⁴⁾ 등에 의하면 Ca(OH)₂의 용출이 많을수록 팽창에 기여하는 작은 결정의 ettringite가 생성된다고 한 것과 잘 일치된다. 또한 수중양생 조건에서 plain에 비하여 상당히 높은 팽창성을 나타내는데, 동일한 R=0.8에서 수중양생의 경우 기건 양생보다는 Ca(OH)₂의 용출이 용이하기 때문이라고 분석된다. 따라서 팽창특성에서는 수화초기의 양생조건이 매우 중요함을 확인할 수 있었다.

3.4 CSA와 석고, 생석회의 혼합 첨가

Ca(OH)₂의 용출에 의한 영향을 확인하기 위하여 (CSA+석고+생석회)를 혼합 첨가하여 길이변화율을 측정한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 생석회 첨가의 경우, 양

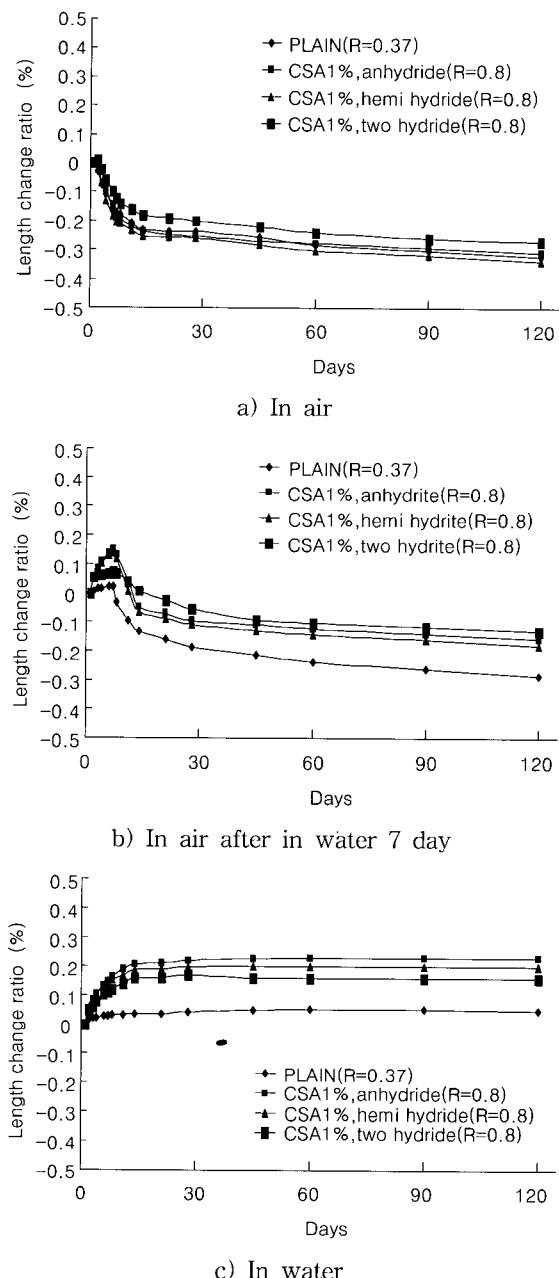
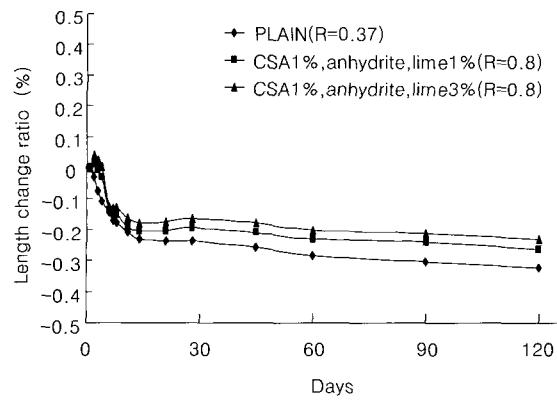


Fig. 11 Length change ratios of cement with CSA+Gypsums (R=0.8)

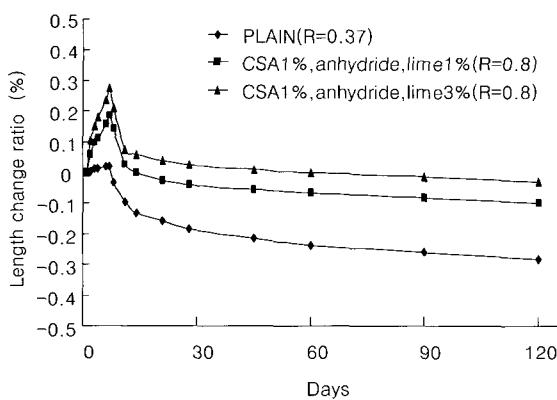
생조건별 모두 팽창에 크게 기여하였으며, 특히 수중양생의 경우 팽창 기여도가 탁월하였고, 생석회의 첨가량이 많을수록 팽창성이 더욱 증가하였다.

Fig. 13은 수중양생 조건에서 각 혼합재료별 길이변화 특성을 비교한 것으로서, (CSA+석고+생석회)가 가장 팽창성이 우수하였다. 이상의 결과로 보아 CSA+석고계 팽창재에서 생석회가 혼합된 경우 Ca(OH)₂의 용출에 의해 팽창특성이 탁월하게 뛰어남을 확인하였다.

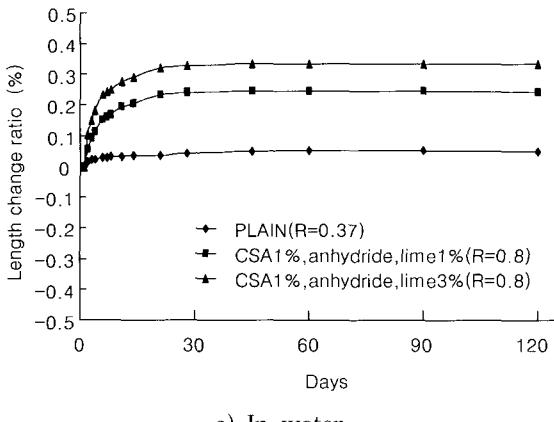
Fig. 14는 CSA+무수석고(a), CSA+무수석고+생석회(b)에 대한 SEM 결과이다.a)의 경우 입자표면에 ettringite



a) In air



b) In air after in water 7 day



c) In water

Fig. 12 Length change ratios of cement with CSA+Gypsum+Lime

결정이 생성되었으며, b)의 경우에도 역시 입자와 입자 사이에 미세한 결정의 ettringite가 생성되어 있다. b)가 a)보다 미세한 결정이 생성되었는데, 이는 Nakamura⁵⁾ 등에 의한 “Ca(OH)₂가 존재하는 경우 Ca²⁺이온이 액상에 풍부하게 되고 이런 경우 ettringite는 CSA입자 표면을 코팅하는 아주 미세한 입자로 결정화하는데 이것이 팽창을 주도한다”는 결과와 잘 일치하였다.

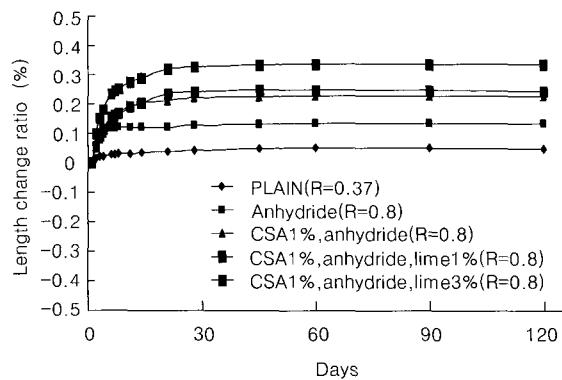


Fig. 13 Length change ratios of cement with each expansive types in water

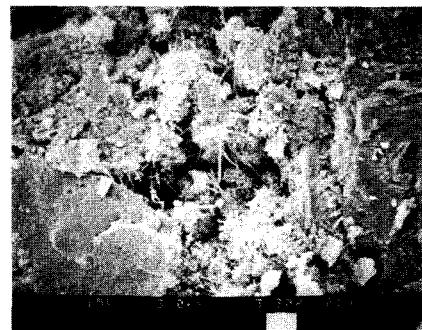
a) CSA+CaSO₄b) CSA+CaSO₄+CaO

Fig. 14 SEM of cement with each expansive types

4. 결 론

보통 포틀랜드 시멘트에 대한 CSA계 팽창재의 사용에 있어서 팽창특성에 미치는 CSA, 석고 및 생석회 등 각 구성재료의 영향과 양생조건에 의한 영향에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) OPC에 CSA만 첨가하였을 경우 R 값은 OPC보다 적어지며 Plain보다도 수축량이 커진다. 즉 R값이 적은 경우는 석고의 공급량 부족으로 인하여 ettringite의 생성보

다는 mono sulfate의 생성이 더 활발하다.

2) CSA계 팽창재의 팽창은 석고의 종류와는 무관하고 R 값의 크기에 따른다.

3) 생석회의 첨가로 칼슘이온의 용해량이 풍부해지면 작은 결정의 ettringite가 생성되며, 이것이 팽창에 크게 기여한다.

4) 팽창재의 팽창성능은 양생조건에 따라 차이가 있으며, 수축보상을 위한 팽창성을 유지하기 위해서는 초기에 충분한 습윤양생이 필요하다.

참고문헌

1. 日本コンクリート工學協會, 自己收縮研究委員會報告書, 1996
2. セメント・コンクリート研究會, "Behavior of Water in Cement and Concrete," 1993.
3. 盛岡寧, "セメント系 膨張材の水和反応と材料設計," 博士論文(東京工業大), 1999.
4. Menashi, D. Cohen, "Procedure for Mixture Proportioning of Type-K Expansive Cement Blends for Use in Shrinkage-Compensating Mortars," *ACI Materials Journal*, Sep.~Oct., pp.536~542, 1991.
5. Nakamura, T., "Mineralogical Composition of Expansive Cement Clinker Rich in SiO₂ and Its Expansibility," *Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement*, Vol. 4 1968.
6. 이경희, "팽창, 고강도 및 급경 특수시멘트," 요업재료의 과학과 기술, Vol. 2, No.3, 1987.
7. Klenin, A. and G. E. Troxell, "Studies of Calcium Sulfoaluminate Admixture for Expansive Cement," *Proceedings of the 21th Annual Meeting of the Society*, Jun., pp.22~27, 1958.
8. 한국건자재시험연구원, CSA시멘트의 특성평가에 관한 연구, 1996. 4.

요약

수축보상을 위한 CSA계 팽창재의 팽창특성에 미치는 CSA, 석고 및 생석회 등 각 구성재료의 영향과 양생조건에 의한 영향에 대해 연구한 결과는 다음과 같다.

1) OPC에 대한 CSA 및 석고의 영향에 대하여, CSA만 첨가하였을 경우 R 값은 OPC보다 적어지며, Plain보다도 수축량이 커진다. 즉 R값이 적은 경우는 석고성분의 공급량 부족으로 인하여 ettringite의 생성보다는 monosulfate의 생성이 더 활발하게 되므로 인하여 오히려 수축하게 된다. 또한 팽창은 석고의 종류와는 무관하고 R 값의 크기에 따른다.

2) 생석회의 첨가로 팽창성이 증가하는 것은 칼슘이온의 용해량이 풍부해지면서 팽창에 기여하는 작은 결정의 ettringite가 생성되기 때문이다.

3) 팽창재의 팽창성능을 충분히 발휘하기 위해서는 수화 초기에 용액중의 칼슘이온의 용해도를 증가시켜 팽창에 기여하는 미세한 결정의 ettringite가 생성되어야 한다.

핵심용어 : 칼슘설포아루미네이트, 무수석고, 생석회, 에트링자이트, 모노설페이트, R 값, 수증양생, 수축보상