

膨脹 시멘트 製造 研究

崔 相 紇

<漢陽大學校 教授>

I. 序 論

시멘트는 우수한 建設材料의 하나이나 硬化過程에서의 收縮現象은 硬化體가 壓縮強度에 비하여 引張強度가 적다는 것과 함께 큰 결점이라 할 수 있다. 이 결점을 補償하기 위하여 많은 연구가 행하여지고 있다. 容積變化를 아주 없게는 할 수 없으나 시멘트 자체에 약간의 膨脹性을 주어 收縮을 相殺하고 나아가 Chemical prestressing 효과를 줄 수 있음이 알려지자 여러 나라에서 많은 연구가 행하여지고 있으며 第3, 4, 5回 國際 시멘트 化學 심포지움, ACI 膨脹 시멘트 콘크리트 심포지움 등에서도 발표되었고 筆者도 이에 관해 報告한 바 있다^{1)~3)}.

膨脹 시멘트에는 Ettringite*¹를 生成하는 시멘트(K型, M型 및 S型)⁴⁾와 MgO, CaO의 水和膨脹을 이용한 膨脹 시멘트 등으로 나눌 수 있다.

本報에서는 Ettringite를 生成하는 膨脹 시멘트를 國內原料로서 開發할 것을 목적으로 膨脹 素材인 Calcium sulfoaluminate clinker*²를 合成하여 그 水和反應 및 膨脹性을 考察하고 膨脹 시멘트로서 사용 가능성을 검토하였다.

II. Calcium Sulfoaluminate Clinker의 合成

Calcium sulfoaluminate clinker의 合成은 우선 試藥을 사용하여 $CaO : Al_2O_3 : CaSO_4 = 4 : 1 : 3$ 의 비율로 調合 濕式 混合하고 Cake狀으로 乾燥한 다음 $1,200^{\circ}C$ 에서 2시간 燒成하였다⁵⁾.

한편 國內原料를 사용한 工業的 개발을 시도하기 위하여 石灰石, 石膏 및 알루미나 源으

*1. Ettringite, calcium aluminate trisulfate hydrate, TSH로 略記($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O, C_3A \cdot 3CS \cdot H_{32}$ 로 略記)

*2. Calcium sulfoaluminate, CSA로 略記($4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3, C_4A\bar{S}$ 로 略記)

로 高嶺土, 明礬石 및 改質明礬石을 煨燒하여 대부분의 亞黃酸을 방출시키고 濕式 粉碎 및 水洗로 알카리를 溶出시켜 얻은 高알루미나質 改質原料¹⁰⁾를 사용하였다. 이들 원료는 化學分析 <Table-1>, X線回折 및 熱分析 등으로 검토한 결과 高嶺土는 Halloysite가 主礦物이고 明礬石과 改質明礬石은 石英을 함유하고 있으며 改質한 경우 原礬이 함유하고 있는 K分은 대부분 제거되었다.

<Table-1>

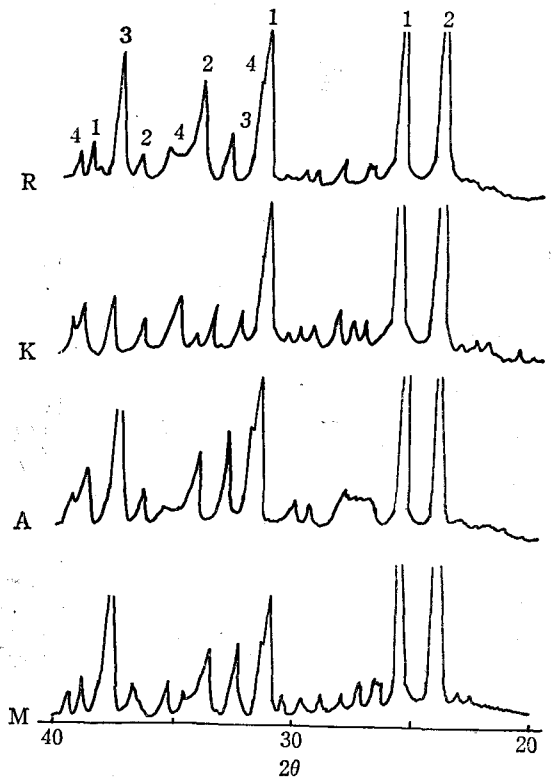
Chemical composition of starting materials

	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
Kaolin	13.22	45.66	39.31	0.74	tr	0.91			
Alunite	31.89	20.60	30.09	0.13	tr	tr	2.35	6.36	26.5
Modified alunite	2.03	48.02	45.19	0.13			3.12	0.75	0.65

알루미나 源으로는 흔히 Bauxite가 사용되고 있으나 Al₂O₃가 비교적 많은 粘土의 사용도 검토되었으며 SiO₂가 다량 포함된 原料를 사용할 경우의 SiO₂의 舉動과 그의 영향에 대하여 보고^{11,12)}된 것도 있고 최근에는 明礬石의 이용도 검토되고 있다^{9),13)}.

Al₂O₃ 源으로 SiO₂를 함유하는 原料를 사용할 경우 SiO₂는 CaO 및 CaSO₄와 1,000°C 부근에서부터 反應하여 5CaO·2SiO₂·SO₃ 復鹽을 生成하게 되는데¹¹⁾ 이때 Na₂O의 添加는 이 復鹽生成反應을 촉진시키고 또한 그 復鹽의 2CaO·SiO₂와 CaSO₄로의 分解溫度도 저하시키며, Clinker 燒結反應을 촉진시키고 한편 4CaO·3Al₂O₃·SO₃에 SiO₂ 및 Na₂O가 일부 置換 固溶된다고 생각되고 있다¹⁴⁾. 따라서 改質明礬石中에 함유되어 있는 약간 量의 Na₂O는 Calcium sulfoaluminate clinker의 燒成反應을 도울 것으로 생각된다.

石灰石, 石膏 및 알루미나 源으로서의 高嶺土, 明礬石 및 改質明礬石의 調合은 Calcium sulfoaluminate의 組成과 Ettringite 生成에 필요한 過剩의 石膏와 石灰를 함유하게 되는 범위를 취하여 燒成溫度와 시간을 바꾸어 가면서 Clinker를 合成하였다⁹⁾. <Fig-1>은 이들 調合物質을 1,200°C에



1 : CaSO₄ 2 : C₄A₃S
 3 : CaO 4 : 2C₂S·CaSO₄

<Fig-1> X-ray diffraction patterns of clinkers

R : CaO : Al₂O₃ : CaSO₄ = 4 : 1 : 3
 K : Limestone : Kaolin : Gypsum = 10 : 18 : 21
 A : Limestone : Alunite : Gypsum = 1 : 13 : 5
 M : Limestone : Modified alunite : Gypsum = 6 : 20 : 13

서 2시간 燒成한 Clinker의 X線回折圖의 一例이다.

試藥으로 合成한 것이나 高嶺土, 明礬石 및 改質明礬石을 사용한 것이나 모두 $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$ 외에 CaO , CaSO_4 가 존재하고 있으며 SiO_2 의 일부는 $5\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{SO}_3$ 復鹽으로 존재하고 있다.

$4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$ 를 主成分으로 하는 Clinker를 Rotary kiln에서 제조할 경우 $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$ 組成으로서는 燒結이 불충분하며 또 高溫燒成時 분해에 따른 SO_3 의 揮散으로 인하여 과잉의 石膏를 첨가하게 되는데 이 때문에 Kiln 燒成帶에서 熔融되기 쉬워 燒成工程에서 많은 주의를 요하게 된다. 이것을 방지하기 위하여 경우에 따라서는 어느 정도까지 石膏量을 줄여 燒成하고 Clinker 粉碎時 適當量의 二水石膏를 첨가하여 補償시킬 수도 있으나 그들간의 膨脹性에는 약간의 차이가 있다.

III. Calcium Sulfoaluminate Clinker의 水和反應

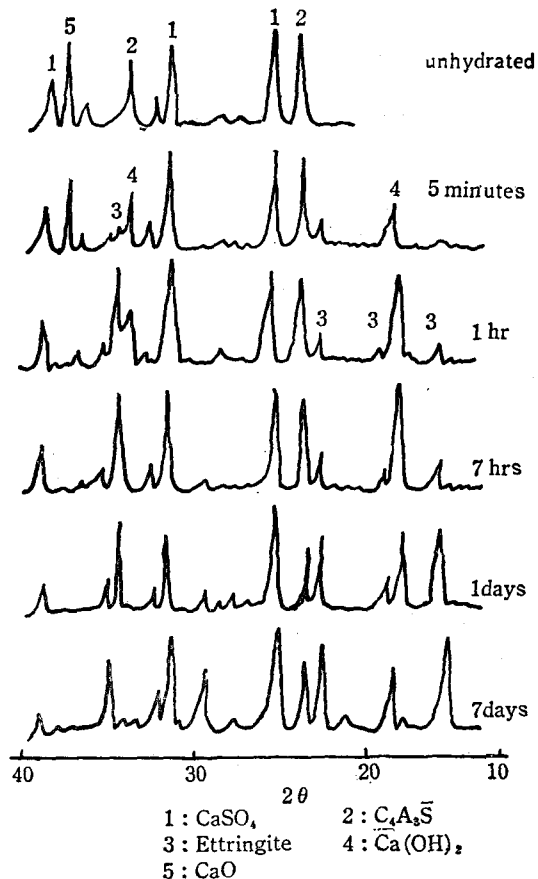
III-1 水和生成物

合成한 Clinker를 微粉碎하여 $w/c=0.5$, $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 에서 水和하여 水和 직후, 1시간, 7시간, 1일 및 7일 경과 후 Aceton을 사용하여 水和를 정지시켜 水和物을 X線回折分析, 熱分析, IR 分析 및 電子顯微鏡으로 관찰하였다.

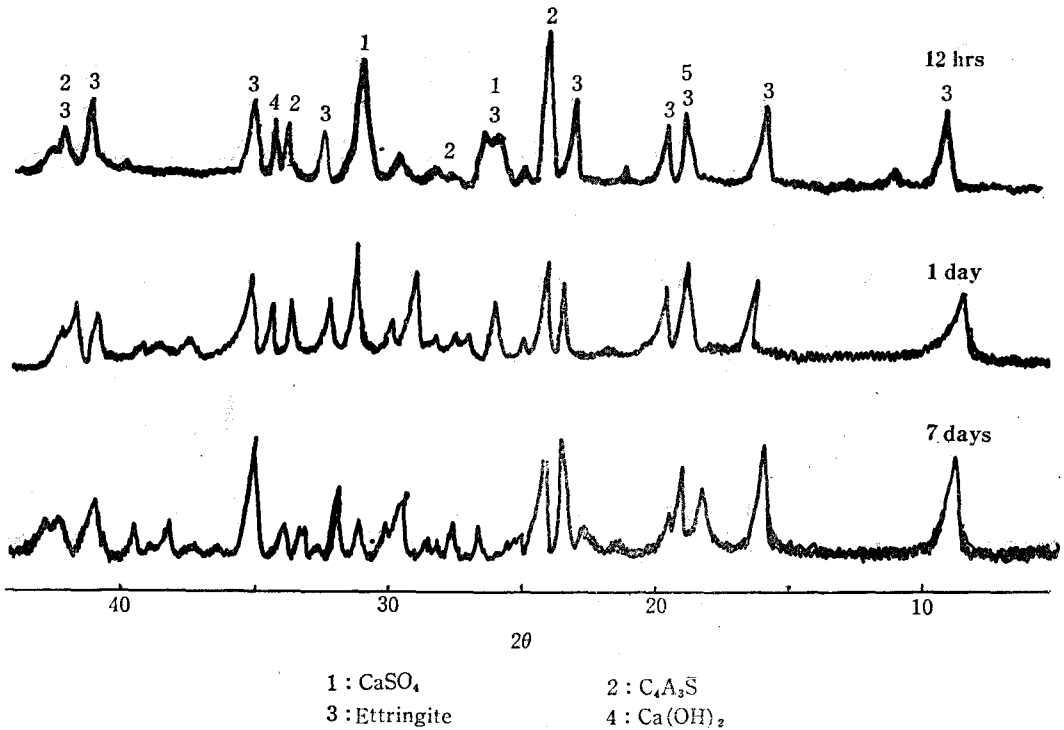
水和初期에는 CaO 가 水和하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 生成하고 시간이 경과함에 따라 $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$ 와 CaSO_4 가 減少하면서 Ettringite가 生成하면서 水和 1日 전후에는 Ettringite의 生成과 CaO 의 水和가 함께 진행하다가 그 후 Ettringite가 主體가 되면서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 감소하고 있다.

<Fig-2>, <Fig-3>은 X線 回折圖의 예로서 試藥으로 合成한 것이나 工業原料를 사용한 것이나 유사한 경향을 보이고 있다.

水和物의 熱分析 결과 <Fig-4>에서는 Ettringite(180°C 및 920°C 부근) 및 石灰(530°C 부근)에 의한 吸熱 Peak를 보이고 있으며 7시간 水和 및 7일 水和의 각 Peak의 크기도 X線回折에서 보인 그 生成物量과도 일치하고 있다. Ettringite의 低溫에서의 分解減量



<Fig-2> X-ray diffraction patterns of hydrates of calcium sulfoaluminate clinker R



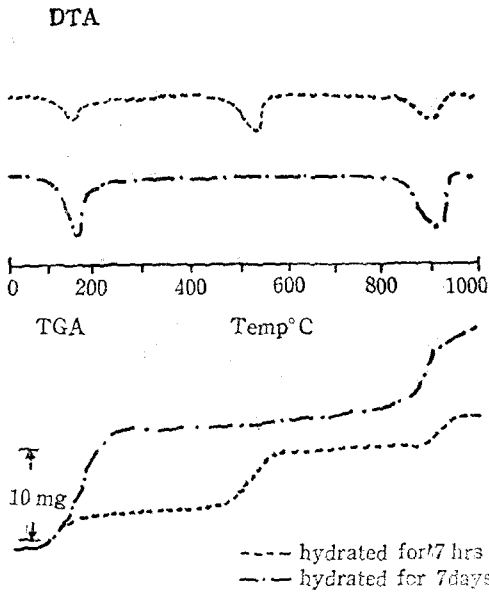
<Fig-3> X-ray diffraction patterns of hydrates of calcium sulfoaluminate clinker M

은 20~21 Mole의 H₂O에 상당하는 비교적 遊離狀態의 水分이며 나머지 水分은 結晶性 水分으로 비교적 高溫에서 脫水하며¹⁵⁾ 800°C 이상의 加熱에서는 완전히 분해해 버리는 것으로 보인다.

水和物의 IR 分析(<Fig-5>)에서 OH基의 흡수는 둘로 나뉘어져 있다. 3,400cm⁻¹ 및 1,650cm⁻¹에 보이는 Stretching 및 Bending vibration의 吸收는 Polymeric한 OH基에 의한 것으로 비교적 低溫(200°C 以下)에서 脫水하는 Inter layer polymeric water에 基因한 것이고 3,640cm⁻¹ 및 1,620cm⁻¹의 吸收는 Monomeric한 OH基에 의한 비교적 高溫에서 脫水되는 Monomeric structural water에 基因한 것이다⁵⁾.

한편 1,160~1,110cm⁻¹ 및 680cm⁻¹는 SO₄²⁻, 820~830cm⁻¹는 AlO₄⁻의 흡수이며 1,430cm⁻¹의 CO₃⁻에 의한 흡수는 KBr로 試片을 調製할 때 생긴 것으로 보인다¹⁶⁾.

水和 1日 後의 水和物은 針狀~棒狀의 Ettringite이다(<Fig-6>). Ca(OH)₂와 CaSO₄ 共存時 Ca²⁺가 상대적으로 결핍할 때 生成한 것은 光學顯微鏡으로도 관찰할 수 있는 비교적 큰 것으로서 그 形狀은 圓筒 針狀이며, Ca²⁺에 관하여 過飽和일 때 形成되는 것은 細粒狀으로 結晶化



<Fig-4> Thermal analysis of hydrates of calcium sulfoaluminate clinker R

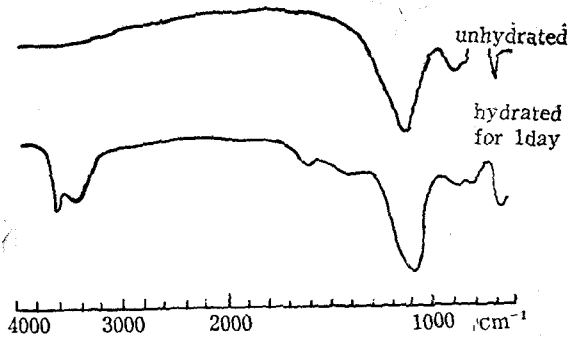
水和物を 膨脹收縮이 자유로운 얇은 풍선膜으로 密封하여 Volumenometer (<Fig-7>) 内の 水中에 넣어 20°C±3°C에서 水柱의 變化를 測定함으로써 水和時間에 따른 體積의 變化를 측정하였다.

水和時間에 따르는 體積變化를 <Fig-8>에 보인다. 즉 CaO 및 CaSO₄가 공존할 때 Calcium sulfoaluminate는 水和 直後 약간의 收縮이 있는 뒤 급격히 膨脹하여 초기에 거의 모든 膨脹을 한다. 모든 試料가 같은 경향을 보이며 高嶺土 Alunite를 알루미늄나 源으로 사용할 경우 試藥이나 改質 Alunite에 비하여 膨脹率이 약간 낮으나 原料調合時 適正值를 취함으로써 좀더 調整할 것으로 본다.

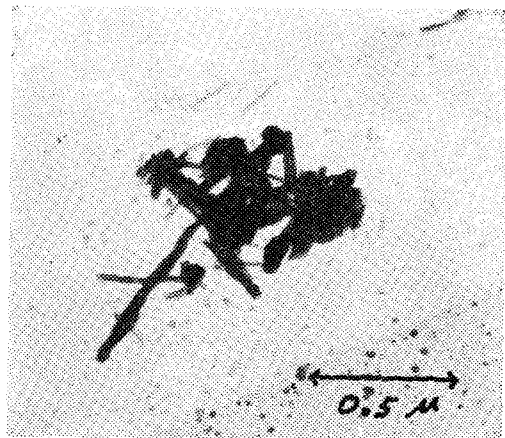
膨脹 시멘트의 水和膨脹機構에 대하여는 不

하여 Calcium sulfoaluminate 粒子를 Coating 하면서 水和의 진행과 함께 발달하나 그 結晶은 적어서 光學 顯微鏡으로는 관찰하기 힘들다. Mehta¹⁷⁾는 Ca²⁺에 대하여 過飽和溶液에서 析出한 TSH 및 MSH*³의 走査電子顯微鏡 관찰에서 短柱狀의 TSH 및 層狀構造의 板狀 MSH를 확인하였다.

III-2 水和膨脹



<Fig-5> I.R. Spectra of clinker and hydrate of calcium sulfoaluminate clinker R



<Fig-6> Electron microscopic observation of hydrate of calcium sulfoaluminate clinker R

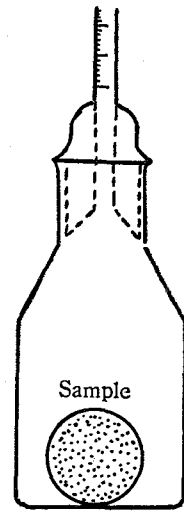
*3. Calcium aluminate monosulfate hydrate, MSH로 略記 (3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·12H₂O, C₃A·CS·H₁₂로 略記)

명한 점이 많고 아직 완전한 설명을 할 수는 없으나 水和하여 Ettringite를 生成하는 膨脹 시멘트의 경우 다음과 같은 說들이 있다.

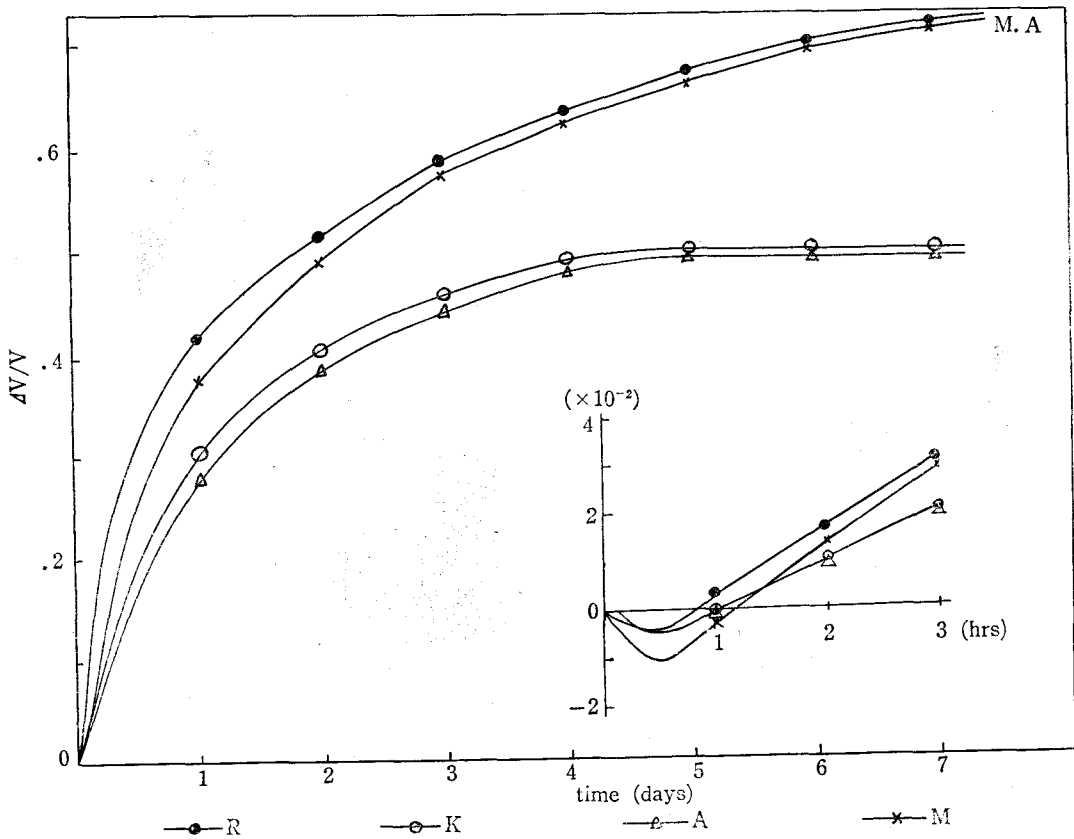
Calcium sulfoaluminate를 主成分으로 하는 膨脹 시멘트의 水和 膨脹機構에 관하여 Chatterji 및 Jeffery¹⁸⁾는 MSH 生成時 膨脹 한다는 說을, 이를 否定한 Mehta 및 Klein¹⁹⁾의 說, Mehta¹⁷⁾의 TSH 生成이 膨脹에 기여한다는 說 등을 제창하였다.

Budnikov 및 Kravchenko²⁰⁾는 CaO 1.08g/l 이상에서는 SO_4^{2-} 와 固相의 反應에 의하여 TSH를 生成하며 이 경우 膨脹을 수반하나 CaO 1.08g/l 이하에서는 液相內에서 Ion의 相互反應에 의하여 生成하며 이 경우는 膨脹하지 않는다고 하였다.

Okushima, Kondo, Muguruma 및 Ono⁵⁾는 高濃度의 CaO의 存在下에서 SO_4^{2-} 보다 Ca^{2+} 가 擴散速度가 크므로 Calcium sul

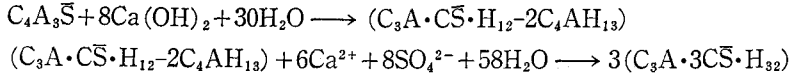


<Fig-7> Volumenometer



<Fig-8> Volume change of hydrate of calcium sulfoaluminate clinkers

foaluminate의 근처에서 MSH 또는 그 固溶體가 생성하고 이것이 서서히 나중에 擴散해 오는 SO_4^{2-} 와 작용하여 Ettringite를 生成한다고 하고 있다.



C_3A 가 많은 경우의 膨脹에 대하여 Schwiete, Ludwig 및 Jäger²¹⁾는 Ettringite의 生成을 두 계열로 생각하고 있다. 즉 固相水和反應에 의하여 C_3A 의 표면에서 직접 Ettringite를 生成하는 경우는 膨脹은 하나 強度에는 기여하지 않으며, C_3A 와 SO_4^{2-} 와의 液相反應에 의하여 Ettringite를 生成하는 경우는 空腔에 형성되므로 膨脹에는 기여하지 않으나 強度에는 기여한다.

Mehta²²⁾는 다음 세 系列로 分類 검토하였다.

1. $C_4AH_{13} + TSH \longrightarrow MSH$ 팽창하지 않는다.
 $MSH + 2CaSO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow TSH$ 팽창한다.
2. $C_3A + CaSO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow MSH$ 팽창하지 않는다.
 $C_3A + 3CaSO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow TSH$ 팽창한다.
3. 未水和物의 混合系內의 化學組成이
 MSH에 相當할 때 팽창하지 않는다.
 TSH에 相當할 때 팽창한다.

Mikhailov²³⁾는 MSH가 Ettringite로 변화할 때 팽창한다고 하고 있다.

Ettringite 生成時 膨脹力 發生에 대하여는 Ettringite의 核生成 및 結晶成長에 의한 結晶化壓, 非晶質 Ettringite의 再水和에 의한 膨脹壓 또는 Ettringite 生成時의 體積膨脹壓에 의한 膨脹 등 假說이 제출되었으며, 최근 Mehta²³⁾는 Lime 存在時 Ettringite는 Lath type로 되지 않고 Colloid狀으로 生成하며 이 Colloid狀 Ettringite는 많은 물 분자를 끌어들이기 때문에 粒子間 反撥力이 작용한다는 假說을 제창하였다.

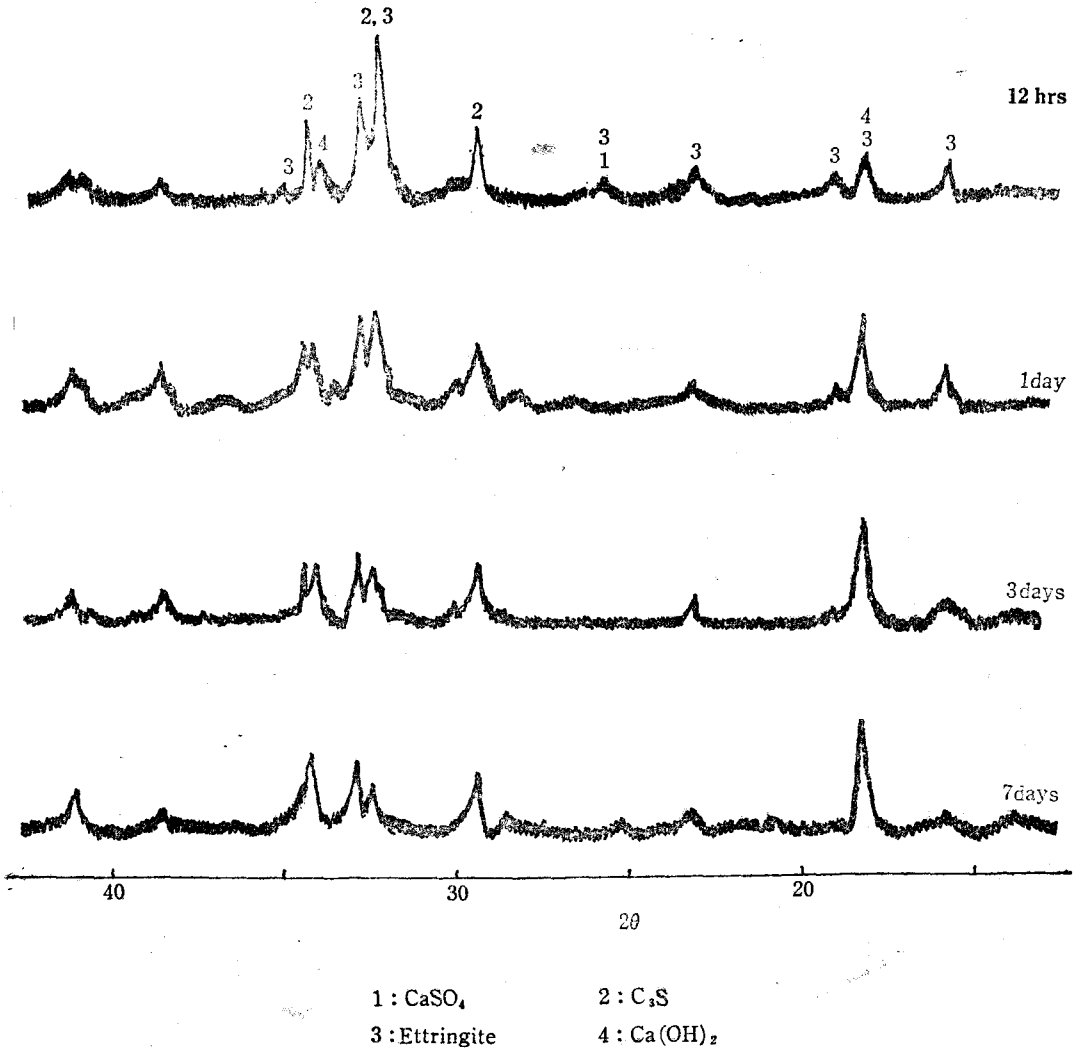
한편 Chatterji와 Jeffery²⁴⁾는 Ettringite나 MSH에 의한 膨脹說外에 CaO에 의한 膨脹說로, 微細한 Colloid狀의 $Ca(OH)_2$ 가 長大한 異方性 六角板狀 結晶으로 성장할 때 膨脹한다고 하였다.

本研究에서는 膨脹時期와 X線回折 結果 Ettringite 生成時期와는 잘 일치하지 않고 있다. 즉 水和 1日에 이미 相當量의 體積增加를 보이고 있는데 生成物의 X線回折 結果는 Ettringite의 生成이 시간적으로 조금 늦게 일어나 相當時日 동안 계속하고 있다. 한편 CaO의 水和에 의한 $Ca(OH)_2$ 의 生成이, 膨脹이 일어나고 있는 시기와 잘 일치하고 있으나 後期에는 소멸하고 있다. 이와 같은 現象은 近藤, 中川 및 磯貝²⁵⁾와 浦野 및 住吉²⁶⁾ 등에 의해서도 보고되고 있다. 따라서 이는 Mehta와 Klein¹⁹⁾이 지적한 바와 같은 X線回折로서는 잘 檢知되지 않는 非晶質의 Ettringite의 生成과 Okushima, Kondo, Maguruma 및 Ono 등⁵⁾에 의한 二段階 Ettringite生成 機構를 고려할 수 있으며, 한편 Chatterji 및 Jeffery²⁴⁾의 CaO의 水和膨脹도 무시할 수 없다.

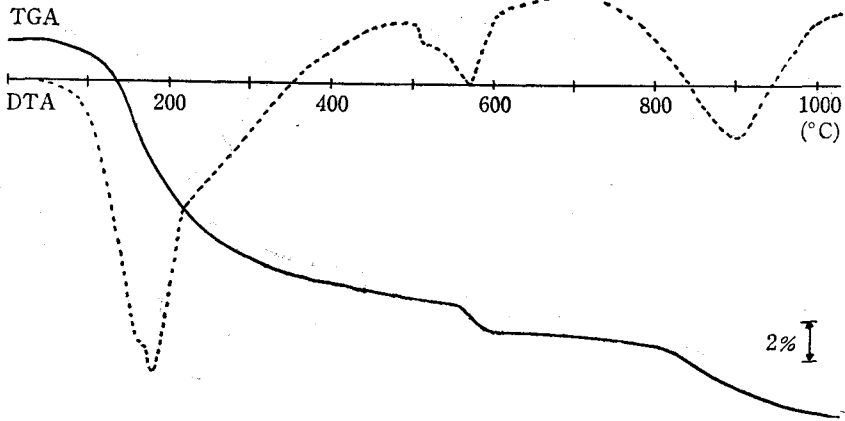
IV. 膨脹 시멘트

포틀랜드 시멘트의 收縮을 보상하고 나아가 Chemical prestressing 효과를 주기 위하여 포틀랜드 시멘트에 合成한 Calcium sulfoaluminate 膨脹素材를 適當量을 添加시켜 水和反應을 시켰다. 즉 市販 포틀랜드 시멘트에 合成한 Calcium sulfoaluminate clinker를 0, 10, 20% 添加하고 w/c=0.27로 20±3°C 恒溫 恒濕室에서 水和시켰을 경우 水和生成物을 X線回折과 熱分析으로 검토하고 그 體積變化를 측정하였다.

<Fig-9>는 10% 添加했을 경우의 X線回折圖로서 Calcium sulfoaluminate와 CaSO₄의 減



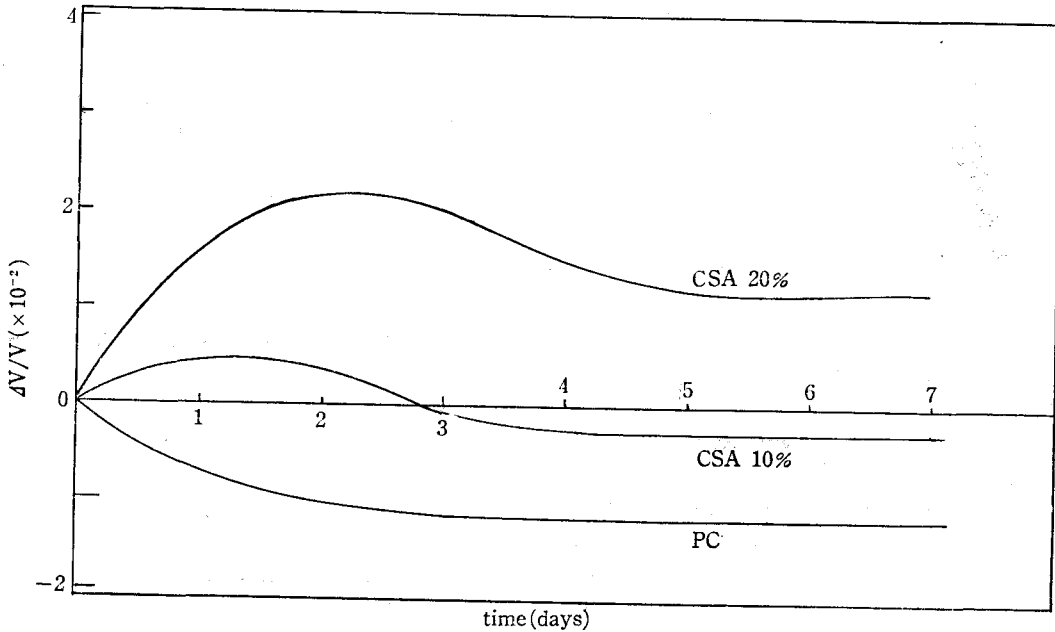
<Fig-9> X-ray diffracton patterns fo hydrates of expansive cement(CSA 10%)



<Fig-10> Thermal analysis of hydrate of expansive cement (CSA 10%)

少에 따라 Ettringite가 증가하였다가 그들이 거의 소비되면서 Ettringite도 감소하는 경향을 보이고 있는데 이는 Monosulfate form으로 바뀌어 가지 않나 생각되나 이것만으로는 확인할 수 없다. 또 Calcium silicate는 서서히 감소하면서 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 증가하는 것으로 보아 그의 수화가 진행하고 있다는 것을 알 수 있으나 그 수화물이 나타나지 않은 것으로 보아 無晶質狀態로 남아 있다고 생각된다.

<Fig-10>은 역시 10% 添加한 수화물 熱分析으로 100~200°C에 걸친 吸熱과 重量減少는 Calcium silicate hydrate와 Ettringite에 기인한 것이며 500~600°C의 吸熱과 重量減少는 Free



<Fig-11> Volume change of portland cement and expansive cements

lime과 Calcium silicate에서 얻어진 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 脫水反應에 의한 것이다. 또 $800\sim 900^\circ\text{C}$ 에 걸친 吸熱과 重量減少는 Ettringite에 의한 것과 大氣中の 炭酸가스와 작용하여 생긴 炭酸化合物의 CO_2 가스 放出에 의한 것으로 생각된다.

體積變化는 그때그때의 조건에 따라 정도의 차는 있겠으나 膨脹의 조절이 가능함을 알 수 있으며 本實驗(<Fig-11>)에서는 10% 內外를 가함으로써 無收縮效果를, 좀 더 많은 量을 가하여 膨脹을 좀 더 크게 함으로써 Chemical prestressing 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

또 Calcium sulfoaluminate는 다량의 結晶水를 취하여 膨脹하므로⁶⁾ 水和에 요하는 水量은 보통 시멘트보다 많을 것이며 따라서 水量, 養生條件, 養生溫度 등의 영향을 받기 쉬우므로 이들의 조절도 좀더 이상적인 膨脹效果를 얻을 수 있다.

[參 考 文 獻]

1. H. Lafuma, 3rd Int. Symp. Chem. Cement, London(1952)
2. A. Klein and G.E. Toroxell, Am. Soc. Testing Materials, proc. 58 986(1958)
3. V.V. Mikhailov, 4th Int. Symp. Chem. Cement, Washington(1960)
4. P.P. Budnikov and I.V.Kravchenko, 5th Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo(1968)
5. M. Okushima, R. Kondo, H. Muguruma, and Y. Ono, 5th Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo(1968)
6. 崔相紇, 韓相穆, 窯業會誌, 8 (2), 93(1971)
7. Symposium on Expansive Cement and Concrete, ACI Fall Convention, Nov. 1~2. (1972)
8. 崔相紇, 朴哲元, 徐一榮, 白龍赫, 窯業會誌, 10 (2), 75(1973)
9. A.C.I. Committee 223, J. Am. Concret Inst., Proc. 67 (35) (1970)
10. 崔相紇, 白龍赫, 朴哲元: 窯業會誌, 9 (3), 88(1972)
11. 赤岩, 中村, 小曾根: 日本 시멘트 技術年報, XX, 92(1966)
12. T. Nakamura, G. Sudoh and S. Akaiwa, 5th Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo(1968)
13. V.V. Vulkov, I.A. Velinov, I. D. Yanev, and V.P. Kolyovski, Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci., 26 (4), 521, (1973); Ceramic Abstracts, 32, February(1974)
14. 柳, 北村, 齊藤, 日本 시멘트 技術年報, XXV, 127(1971)
15. 坂內, 中川, 石膏와 石灰(日), No. 98, 253(1968)
16. H.E. Schwite and U. Ludwig, 5th Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo(1968)
17. P.K. Mehta, J.Am. Ceram. Soc., 52, 521(1969)
18. S. Chatterji and J.W.Jeffery, Magazine of Concrete Research, 15, (44), 83 (1963)
19. P.K. Mehta and A. Klein, Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete. Highway Research Board, 328(1966)
20. P.P. Budnikov and I.V. Kravchenko, 5th Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo(1968)
21. H.E. Schwiete, U. Ludwig and P. Jäger, Symp. on Structure of Portland Cement Paste and Concrete, Highway research Board, 328(1966)
22. P.K. Mehta, J. Am. Ceram. Soc., 50 (4), 204(1967)
23. R. K. Mehta, Cement and Concrete Research, 3 (1), 1(1973)
24. S. Chatterji and J.W. Jeffery, Magazine of Concrete Reseach, 18 (55), 65(1966)
25. 近藤, 中川, 磯貝, 窯協(日), 77, 238(1969)
26. 浦野, 住吉, 石膏와 石灰(日), No. 107, 122(1970)