

시멘트의 응결 및 초기수화에 미치는 석고의 영향

원구연* · 윤현보

〈한일시멘트 단양공장 품질관리과〉

1. 서 론

일반적으로 시멘트에 첨가되는 석고는 응결을 지연시켜주고, 단기강도를 높여주며, 건조수축의 방지 및 화학적 저항성을 향상시켜주는 등의 효과가 있는 것으로 알려져 있다.

특히 시멘트의 응결 및 초기수화에 많은 영향을 주게 된다. 이와같이 시멘트의 수화에 중요한 역할을 하고 있는 석고는 현재 공업용 인산정제석고(가시멘트의 응결 및 초기수화에 미치는 영향에 대해서는 많은 연구가 되어 있으나 천연석고(반수석고)를 사용한 경우에 대해서는 연구 및 검토가 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 공업용 인산정제석고(이수석고)와 천연석고(반수석고)를 첨가한 시멘트에 대해 각각의 초기수화 및 응결특성에 대해 검토하였으며 이들 석고를 혼합 사용한 경우에 대해서도 각각 검토하여 수화기구 등을 구명하였다.

2. 실험방법

2-1 시료의 조제

먼저 Table 1과 같이 free-CaO=0.7%, Ig-loss=0.20%인 화학성분을 갖는 clinker를 kiln에서 채취한 후 pilot ball mill에서 Blaine 값이 3200cm²/g이 되도록 분쇄하였다.

석고는 공업용 인산정제석고와 천연석고를 10 : 0, 7 : 3, 5 : 5, 3 : 7, 0 : 10의 비율로 혼합하고 disk mill에서 분쇄한 후 이미 분쇄된 clinker와

SO₃ 함량이 2.3%가 되도록 혼합하여 시멘트 시료를 제조하였다.

시험에 사용된 공업용 인산정제석고(CaSO₄ · 2H₂O) 및 천연반수석고(CaSO₄ · 1/2H₂O)에 대한 화학성분 및 TG-DTA 분석, XRD 분석결과를 Table 1, Fig 1 및 Fig 2에 나타내었다.

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials

a) Clinker

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	f-CaO	Ig-loss	S M	I M	LSF
22.45	5.25	3.64	63.94	2.38	0.72	0.20	2.53	1.44	89.5

b) Gypsum (CaSO₄ · 2H₂O)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Ig-loss	Sum
3.53	0.47	0.16	32.77	42.23	20.24	99.40

c) Natural Hemihydrate (CaSO₄ · 1/2H₂O)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Ig-loss	Sum
2.77	0.18	0.32	37.57	53.08	5.60	99.52

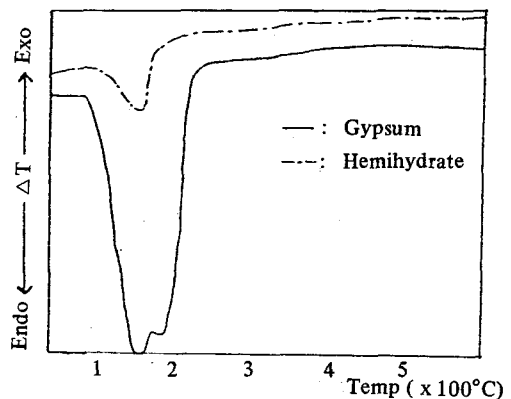


Fig. 1. DTA curves of gypsum and hemihydrate.

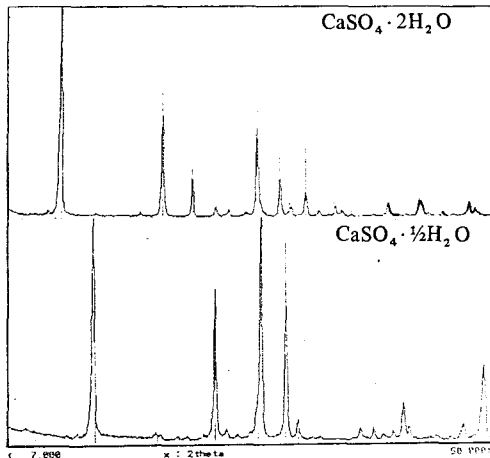


Fig. 2. XRD patterns of starting materials.

2-2 수화물성 및 응결특성 측정

시멘트 내의 SO_3 함량이 2.3%가 되도록 각각의 석고가 혼합된 시료에 대한 초기수화 특성은 미소수화열량계(Micro conduction calorimeter)를 사용하여 검토하였으며, 또한 각각의 시멘트를 $W/C = 0.3$ 이 되도록 물을 첨가하여 2시간, 4시간, 8시간, 1일, 3일, 7일간 수화시킨 후 아세톤과 진공 데시케이터를 사용하여 수화 정지시켜 수화시료를 제조하였다.

제조된 수화시료는 TG-DTA 분석, XRD 분석 및 주사전자현미경(SEM) 관찰을 통하여 초기수화 특성을 검토하였다. 각 기기에 대한 측정조건은 다음과 같다.

1) 미소수화열량의 측정

Tokyo Riko제 Twin type conduction calorimeter, model TCC-2를 사용하였고 시료 0.2g, 수화온도 20°C , 시료에 대한 수화용 물의 비(W/C)는 0.5로 하였다.

2) 시차열분석 및 열중량분석

Rigaku 제 Thermoflex 8100을 사용하였고 승온속도는 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 1000°C 까지 측정하였다.

3) X선 회절분석

Siemens D-500을 사용하였다. 측정조건은 $\text{Cu K}\alpha$ (Ni filter) 40KV , 40mA , Scanning speed $0.05^\circ/\text{sec}$, $2\theta : 7^\circ \sim 50^\circ$ 로 하였다.

4) 주사전자현미경 관찰

JEOL JSM-5409를 사용하여 가속전압 20KV , 측정배율 $\times 3500$ 으로 하였다.

2-2-1 응결시간 측정

응결시간은 KSL 5103의 길모아침에 의한 시멘트의 응결시간 시험방법에 따라 측정하였다.

2-2-2 압축강도 측정

각 종류별로 석고가 첨가된 시멘트에 대해 KSL 5103의 수정성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법에 의해 1, 3, 7일 압축강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 초기수화 특성

인산정제석고와 반수석고를 SO_3 가 2.3%가 되도록 첨가한 시멘트에 대한 미소수화열량 측정결과를 Fig. 3에 나타내었다.

그림에서 알 수 있듯이 ettringite의 생성 및 alite의 표면용해에 의한 1차발열 peak는 천연반수석고를 첨가한 경우가 높게 나타났으며 alite의 수화에 의한 2차발열 peak는 천연반수석고를 첨가할 경우 약 8시간만에 peak 정점에 도달했으나 인산정제석고를 첨가한 경우는 약 11시간 30분만에 정점에 도달해 천연반수석고를 첨가했을 때 clinker내의 C_3A 및 C_3S 의 수화를 촉진시킴을 알 수 있었다.

일반적으로 시멘트의 수화반응은 첨가된 물과 접촉한 석고 및 clinker 광물이 물에 용해하고, 파괴화상태로 되어 수화물의 재석출되는 용해석출과정에 의해 진행되는 것으로 알려져 있으며, 이러한 용해석출과정은 각 광물의 용해도가 크게 좌우된다.

따라서 각각의 용해도가 다른 두 종류의 석고를

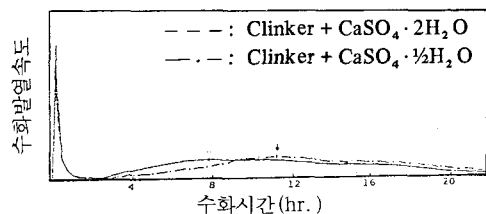


Fig. 3. The curves of heat liberation in the system clinker-sulphates according to the hydration time.

첨가한 경우, 반수석고는 이수석고에 비해 물에 대한 용해도가 크기 때문에 (Table 2²⁾, Fig. 4), Clinker 광물중 C₃A와 쉽게 반응하여 ettringite의 생성을 촉진하고, 또한 Ca²⁺ion의 농도 역시 증가하게 되어 alite의 수화에 의한 C-S-H 및 Ca(OH)₂의 생성도 촉진하여 Fig. 3과 같이 천연반수석고를 첨가한 경우 1차발열의 증가 및 2차발열의 촉진과 같은 결과를 가져온 것으로 생각된다.

Table 2. Solubilities of Gypsum and Hemihydrate²⁾

Compound	Formula	Solubility (g/l)
Gypsum	CaSO ₄ · 2H ₂ O	2.4
Hemihydrate	CaSO ₄ · 1/2H ₂ O	-6

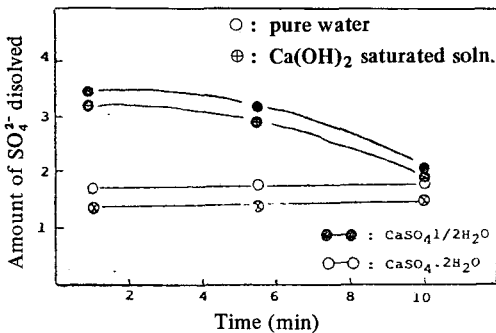


Fig. 4. The amount of SO₄²⁻-dissolved and pH of liquid phase for each calcium sulphate-water suspension.³⁾

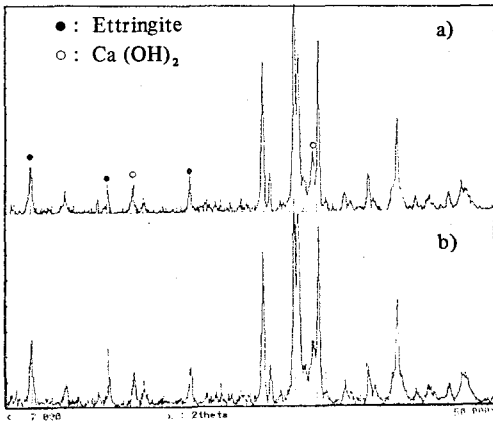


Fig. 5. XRD patterns of hydrated products cured in 4 hrs.

- (a) clinker + CaSO₄ · 2H₂O
- (b) clinker + CaSO₄ · 1/2H₂O

또한 Fig. 5의 4시간 수화된 경화체의 XRD 측정 결과에서 알 수 있듯이 천연반수석고를 첨가한 경우가 공업용 인산정제석고를 첨가한 경우보다 ettringite 및 Ca(OH)₂의 peak intensity가 높아 앞서의 미소수화열량 측정결과와 잘 부합되었으며 Fig. 6의 수화물에 대한 TG-DTA 분석결과 역시 천연반수석고를 첨가한 경우가 Ca(OH)₂의 탈수에 의한 450°C 부근의 흡열 peak 역시 크게 나타나, 천연반수석고의 첨가가 시멘트의 초기수화, 특히 C₃A 및 C₃S의 수화를 촉진시키는 것을 알 수 있었다.

한편, H. Uchikawa 등은 수화상태에서의 Ca(OH)₂ 및 CaSO₄의 Saturation ratio가 시멘트의 초기수화 및 ettringite의 morphology에도 변화를 주어 setting time 등에 영향을 미친다고 하였으나, 본 실험결과 Fig. 7의 수화물에 대한 주사전자 현미경 사진에 나타났듯이 인산정제석고 및 천연반수석고를 첨가한 경우 모두 ettringite의 크기 및 형상에는 큰 차이가 없었다.

3-2 응결시간 및 압축강도

인산정제석고와 천연반수석고를 각각 10 : 0, 7 : 3, 5 : 5, 3 : 7, 0 : 10의 비율로 혼합하여 SO₃ 함량이 2.3%가 되도록 clinker에 첨가한 각각의 시멘트 응결시간 측정결과를 Fig. 8에 나타내었다.

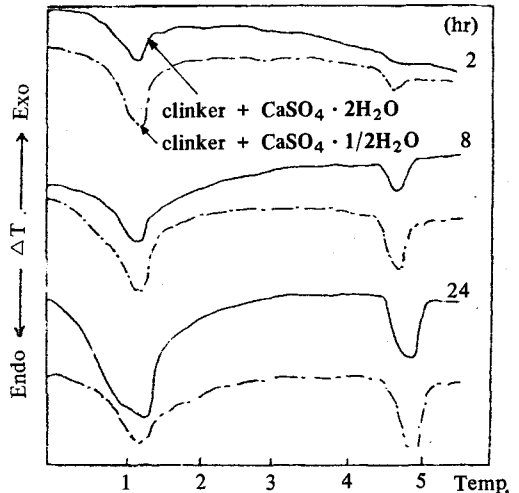
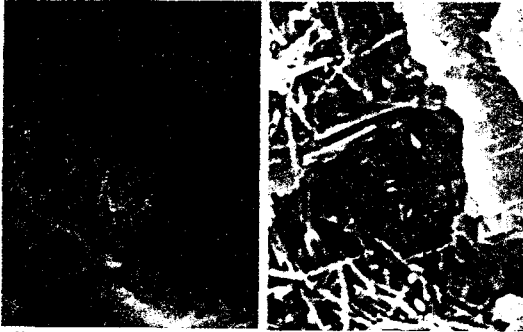


Fig. 6. DTA curves of hydrated products according to the hydration time.



clinker + $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ clinker + $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
 Fig. 7. Scanning electron micrographs of hardened cement pastecured in 1 day.

그림에서 알 수 있듯이 인산정제석고에 천연반수석고의 첨가 비율이 높아질수록 응결시간도 빨라져 천연반수석고만 첨가한 경우 인산정제석고만을 첨가했을 때보다 초결은 약 40분, 종결은 1시간 30분 정도 빨라지는 결과를 나타내었다.

이것은 앞서의 초기수화 특성에서도 밝혔듯이 천연반수석고의 용해도가 인산정제석고보다 커서 C_3A 및 C_3S 의 수화를 촉진한 것에 기인하는 것으로 생각되며, H. Uchikawa³⁾ 등의 결과와 일치하였다.

한편, Table 3의 압축강도 측정결과에 나타났듯이 첨가석고의 종류 및 혼합비율에 따라 압축강도는 큰 변화가 없어, 시멘트의 수화물성에 미치는 석고의 종류에 따른 변화는 24시간 이내의 초기수화, 즉 응결(setting)에는 영향을 미치지 이후 시멘트의 경화(hardening)에는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

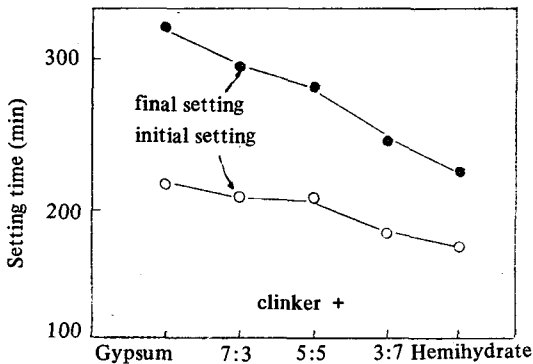


Fig. 8. Setting time of cement pastes with various sulphates.

Table 3. Compressive Strength of each Cement mortars (kgf/cm^2)

	A	B	C	D	E
1 day	158	150	152	168	156
3 day	216	198	204	220	208
7 day	268	258	266	270	250

4. 결 론

공업용 인산정제석고 및 천연반수석고를 첨가하여 시멘트 응결 및 초기수화특성을 검토한 본 실험으로 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 공업용 인산정제석고($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 첨가한 경우보다 천연반수석고($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)를 첨가한 경우 시멘트의 초기수화 특히 C_3A 및 C_3S 의 수화를 촉진시켰다.

2) 응결시간은 천연반수석고를 첨가한 경우 초결 및 종결 모두 공업용 인산정제석고를 첨가한 경우보다 빨라졌다.

3) 압축강도는 공업용 인산정제석고 및 천연반수석고를 첨가한 경우 공히 큰 차이가 없어 석고의 종류가 시멘트에 미치는 영향은 시멘트의 초기수화 즉, 응결에만 영향을 주며 경화에는 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다.

<참 고 문 헌>

- 1) 荒井康夫, "Cement 材料化學" pp 167~169, 大日本圖書(1984)
- 2) S.N.Ghosh, "Advances in cement technology" pp 485~535, Pergamon press(1983)
- 3) Hiroshi UCHIKAWA, Shunichiro UCHIDA, Kenji OGAWA and Shunsuke HANEHARA "Influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, and CaSO_4 on the initial hydration of clinker having different burning degree" Cement and Concrete Research, Vol. 14, 645~656(1984)
- 4) L.Odler and R.Wonneman, "Hydration of C_3A in portland cement in the presence of different forms of calcium sulfate" The International Congress on the Chemistry of Cement(Paris), IV, 510~513(1980)