석고형태별 시멘트특성에 미치는 영향

임 영 수* · 정 현 일
〈아세아시멘트(주) 기술연구소〉

Ⅰ. 서 론

시멘트의 응결을 조절하기 위해 필요한 석고량은 SO_3로 1% 정도이며, 클링커에 첨가된 석고는 클링커의 응결조절 뿐만 아니라 강도, 건조수축, 수중팽창, 안정성, 화학저항성, 내구성, 클링커의 분쇄성 등에 많은 영향을 주기 때문에 석고량은 응결을 조절하는데 필요한 양 이상으로 넣어주는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다.[1~12] 시멘트의 제반 특성에 영향을 주는 석고는 그 형태에 따라 다른 특성을 나타내는데, 이에 대한 자료는 충분하지 못한 상태이나, 실제 시멘트 분쇄공정에서는 클링커 온도, 분쇄에너지의 영향으로 석고의 형태가 부분적으로 변화되고 있는 실정이다.

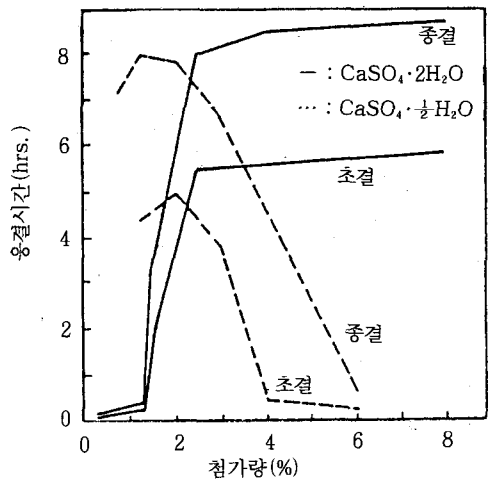
따라서 본 연구에서는 기초적인 실험으로 각 형태의 석고(이수, β-반수, Ⅲ형, Ⅱ형 무수)가 시멘트의 수화와 강도특성에 미치는 영향을 검토하고, 이러한 특성은 어떠한 mechanism을 통해 나타나는지를 파악하여 시멘트 분쇄공정에 있어서 발생하는 석고의 형태와 시멘트 품질과를 연결하고자 하였다.

Ⅱ. 이론적 배경

1. 석고의 첨가가 응결에 미치는 영향

일반적으로 시멘트의 응결을 지연시키기 위해서는 C_3A 함량을 모두 ettringite로 변화시킬 필요는 없다. 수화 2~5시간후에 시작되는 ettringite 등의 본격적인 수화개시까지 유지하면 된다. 20℃에서 최대강도를 얻기 위한 석고의 첨가량은 C_3A가 모두 ettringite로 변화하는데 필요한 양의 1/4이고, monosulphate로 변화하는데 필요한 양의 3/4이다. 따라서 보통포틀랜드시멘트 중의 C_3A는 8~9%이기 때문에 석고첨가량은 SO_3로서 1.8~2.0%, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$로서 3.8~4.3%이면 충분하다. 그러나 시멘트에 가하는 석고는 응결을 완화하는 것 뿐만 아니라 장기강도를 높이고, 건조수축을 감소시키며, 화학저항성을 향상시키는 등의 효과가 알려져 석고는 응결을 지연시키는데 필요한 양 이상으로 가해야 한다는 것이 많은 연구자들에 의해 거론되고 있다.

시멘트에 대한 석고의 응결지연효과를 〈그림-1〉에 나타내고 있다. 이수석고의 경우는 2.5% 이상의 첨가에서는 응결시간은 거의 일정하게 된다. 반수석고의 경우는, 용해도가 크고, 2% 정도까지 첨가에서는 이수석고와 동일한 지연작용을 나타내지만,



〈그림-1〉 포틀랜드시멘트의 응결에 미치는 석고의 영향

5% 이상 첨가하면 과포화용액으로 부터 즉시 이수석고가 석출하여 응결된다.

포틀랜드시멘트의 경화 paste는 시멘트 gel의 물흡수에 의해 유도기 끝까지 약간 팽창을 나타내지만 (수화 6.5시간에서 0.22%) 그후는 시멘트 gel의 건조에 기인하여 수축으로 넘어간다.

이 수축은 모르타르나 콘크리트의 균열을 초래하는 최대의 결점이고, 골재의 결합에 의해 수축·완화를 가져오고 있다. 즉 포틀랜드시멘트의 비중을 3.17로 하고 완전한 수화에 필요한 W/C비를 0.28로 하여, 비중 2.2의 수화물로 변화하였다고 하면, 수화반응에 의해 약 2.6%의 체적감소를 일으킨다고 하는 계산결과가 얻어진다.

일반적으로, 시멘트 수화반응에 있어서 생성되는 시멘트 gel의 체적은, 원래 시멘트의 약 2배로 팽창하지만 시멘트 gel은 시멘트 입자와 자유수의 감소에 의해 생기는 공극중에 석출하기 때문에 그 정도 큰 체적변화는 없는 것이다.

실제, 경화 paste의 재령과 수축율과의 관계를 구해보면 다음 〈표-1〉과 같고, 석고의 첨가에 의해 수축을 줄일 수가 있다. 이는 앞에서 기술한 aluminate상의 C_3A와 석고가 반응하여 생긴 ettringite 침상결정의 성장압에 의해 시멘트 입자간이나 수화물간을 넓힐 수 있기 때문이라고 설명하고 있다. 석고 첨가 최적량은 최고온도와 최저수축율을 나타내는 것에 있고, 특히 C_3A와 알칼리량에 의해 결정된다.

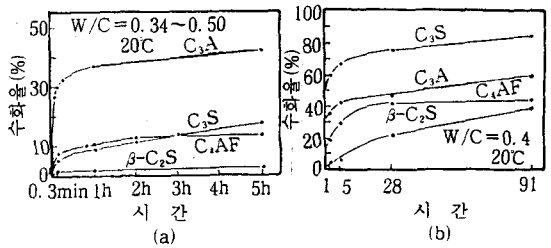
경화 paste의 수축율(%)

〈표-1〉

시 멘 트		재 령 (days)			
		1	7	28	100
보통포틀랜드시멘트	1	2.8	4.8	6.0	6.9
	2	1.7	4.4	-	6.3
석고를 첨가하지 않은 보통포틀랜드시멘트	3	2.7	8.0	8.6	8.7
	4	2.6	6.3	7.5	7.6

2. C_3A 수화와 석고의 영향

시멘트 화합물의 수화속도를 비교하면 〈그림-2〉 와 같이 (a) 수시간 후의 수화열은 C_3A의 수화가 가장 빠르고, (b) 장기재령의 측면에서 보면 C_3S 가 빠르다.



〈그림-2〉 시멘트 화합물의 수화시간별 수화열

〈그림-2〉에서처럼 C_3A 수화열은 수분후 30%가 넘는 반면 C_2S는 5%에 불과하다. 이와 같이 수화개시후 수분~5시간으로 비교하면 가장 수화가 빠른 시멘트 화합물은 C_3A이고, 이 상태의 시멘트는 급결하여 사용할 수 없게 되어, 이 C_3A의 수화를 지연시키기 위해 포틀랜드시멘트에서는 3~4%의 석고를 첨가하는 것이다.

C_3A는 물과 빠르게 반응하여 $C_3A \cdot 6H_2O$를 생성하지만 석고가 공존하면 석고로부터 물속에 녹아있는 SO_4^{-2}는 C_3A와 반응하여 ettringite ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$)가 생성되므로써 C_3A 수화가 제어된다. C_3A의 수화생성물인 ettringite는 미수화 C_3A와 반응하여 monosulphate ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 12H_2O$)로 변화하며, 그 반응식은 다음과 같다.

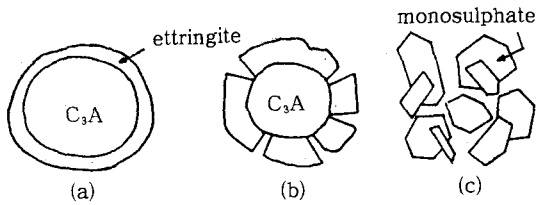
$$C_3A + 3(CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 26H_2O \rightarrow C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$$

$$2C_3A + C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O + 4H_2O \rightarrow \{C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O\}$$

이상의 C_3A의 수화를 억제시키는 기구를 모델화한 것을 〈그림-3〉에 나타내었다.

그림에서 (a)는 수화직후 C_3A 입자표면에 생성된 ettringite층, (b)는 ettringite층중의 침상 결정에 의한 층의 파열과 미수화 C_3A의 반응재개, (c)는 액상중의 SO_4^{-2}를 소비시킨 후 미수화 C_3A가 ettringite와 반응하여 monosulphate계 고용체로 변화된 상태이다.

이상과 같이 석고첨가에 의해 C_3A 입자주위에



〈그림-3〉 C_3A의 수화 억제기구

ettringite층을 만들게 함으로써 수화를 지연시키며, 정상적인 보통포틀랜드시멘트(SO_3 3% 이하)에서 $CaSO_4$는 약 24시간 이내에 소비되며, 시멘트 초기반응은 이 사이에 종료한다.

석고첨가량의 경우는 양이 과다하면 ettringite를 많이 생성시키고, 조직 자체를 팽창시키며, 강도발현을 방해하고, 적은 경우면 ettringite의 monosulphate화가 급속하게 진행되어 액상중 $Ca(OH)_2$ 농도를 저하시킨다. 이러한 액상중의 SO_4^{-2}의 부족과 $Ca(OH)_2$의 감소는 C_3S와 C_3A 수화를 활발하게 하여 준안정의 C-S-H상이나 C-A-H상을 많이 만들고 안정한 C-S-H상의 핵생성을 지연시킨다.

Ⅲ. 실험 방법

1. 출발원료 및 시료제조

1) 클링커

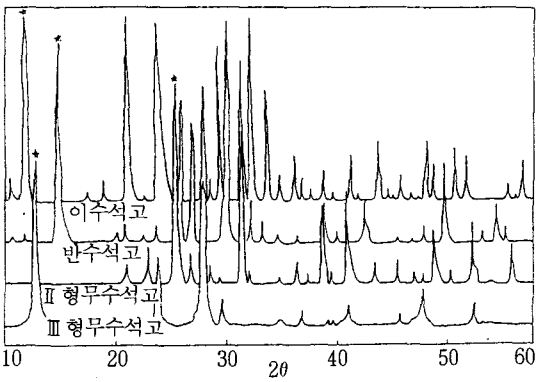
본 실험에서 사용한 클링커는, 당공장 생산 클링커로서 화학성분은 〈표-2〉와 같다.

2) 석 고

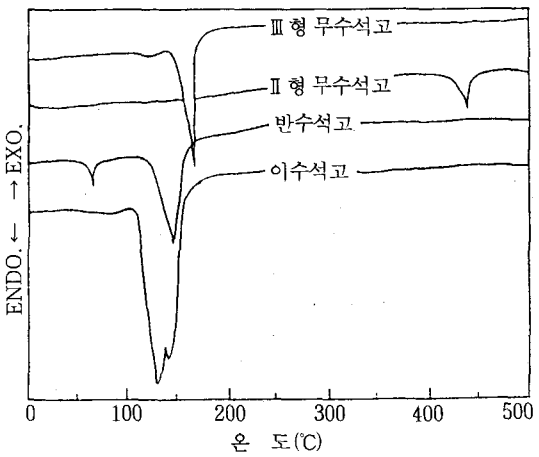
본 실험에 사용된 석고는 이수석고(태원물산)를 사용했으며, 열을 가하여 반수석고(130℃, 10시간), Ⅲ형 무수석고(250℃, 6시간), Ⅱ형 무수석고(700℃, 10시간)로 형태를 변경시켜 제조하여 TG/DTA와 XRD로 석고형태를 확인하였다. 그 결과는 〈그림-4, 5〉와 같다.

3) 시멘트 제조

석고형태별 시멘트 특성에 미치는 영향을 검토하기 위해, 시멘트중 SO_3 함량을 2.2±0.1%로 설계하여 각 형태별 석고와 클링커를 test mill에서 20분간 혼합·분쇄하여 제조한 시멘트의 화학성분은 〈표-3〉과 같다.



〈그림-4〉 각 형태별 제조석고에 대한 X-선 회절도



〈그림-5〉 각 형태별 제조석고에 대한 TG/DTA 곡선

〈표-2〉 클링커 화학성분

성분 / 함량	화학성분 (%)										클링커 광물조성			
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	Ig.loss	F-CaO	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
클링커	21.85	6.16	3.35	62.89	2.68	0.63	1.27	0.14	0.35	0.75	41.99	30.97	10.66	10.19

〈표-3〉 각 석고형태별 시멘트의 화학성분

성분 / 시료	화학성분 (%)										클링커 광물조성			
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	Ig.loss	F-CaO	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
이수석고	21.20	6.16	3.50	61.56	2.58	2.25	1.25	0.14	1.02	0.78	36.69	33.11	10.40	10.65
반수석고	21.27	6.08	3.50	61.69	2.58	2.29	1.23	0.14	1.03	0.74	37.11	32.99	10.19	10.65
Ⅲ형무수	21.22	6.04	3.47	61.94	2.59	2.24	1.24	0.14	1.02	0.82	38.96	31.45	10.14	10.56
Ⅱ형무수	21.21	6.09	3.44	61.98	2.58	2.29	1.25	0.15	1.01	0.76	38.76	31.57	10.32	10.47

2. 용해도 시험

1) 석고의 용해도 측정

각 형태별 석고 1g에 20℃ 물을 50ml씩 가한 다음 1, 10, 30, 60, 120분 동안 교반하여 완전히 용해시키고 5A paper를 사용하여 여과하였다. 이때 침전물은 버리고 여액에 methyl red(0.5%)를 한두 방울 가하고 염산을 붉은색이 될 때까지 가하여 10분 동안 끓인다. $BaCl_2$ 2g을 가하여 $BaSO_4$ 침전물을 형성시킨 다음 60℃에서 2시간 동안 방치 후 5C paper로 여과하고, 뜨거운 물로 5~6회 세척한 후 자재 도가니에 넣고 소각로에서 소각시킨다. 950℃ 전기로에서 30분 이상 방치 후 데시케이트에서 냉각하고 무게를 측정하여 아래 식과 같이 용해도를 계산하였다.

$$SO_3(\%) = \frac{\text{침전물}(g) \times 0.434}{\text{시 료}(g)} \times 100$$

$$SO_3(g/l) = \frac{(SO_3(\%))/100}{50/1000}$$

2) 시멘트중 석고의 용해도

각 형태별 석고를 첨가한 시멘트 1g을 취하고 20℃ $Ca(OH)_2$ 포화용액을 50ml씩 가한 후 1, 10, 30, 60, 120분 동안 덩어리가 지지 않도록 교반하여 5A paper로 여과하였다. 이후 실험과정은 석고 용해도 측정시와 동일한 방법으로 용해도를 계산하였다.

3. 물리성능 시험

1) 응결시간 측정

각 석고형태별 제조 시멘트에 대한 응결시간 측정은 시멘트 paste 및 모르타르 혼합기에 의하여 KS L 5109의 "시멘트 paste 및 모르타르의 기계적 혼합방법(이하 KS L 5109로만 표기)"으로 paste를 혼합한 후 KS L 5103 "Gillmore 침에 의한 시멘트의 응결시간 시험방법"에 의하여 초결과 종결을 측정하였다.

2) 수화열 측정

각 형태별 석고를 혼합한 시멘트에 대한 수화열 측정으로써 초기수화열 측정은 FRANCE SETARAM(model C-80)사의 conduction calorimeter에 의하여 2시간 동안의 수화열을 측정하였으며, 7, 28일간의 수화열은 미국 PARR(model 1241)사의 calorimeter에 의하여 KS L 5121 "포틀랜드 시멘트의 수화열 시험방법"으로 7, 28일간 수화한 각 시멘트의 수화열을 측정하였다.

3) 압축강도 및 곡강도 시험

각 시멘트에 대한 압축강도 및 곡강도는 KS L 5109에 의해 모르타르를 혼합한 후 KS L 5106 "수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법"에 의해 시편을 제조하고 수중양생(3, 7, 28, 60, 90일)후 압축강도 시험기(미국 SOIL TEST, model G2521-2)에 의하여 각 재령별 압축강도를 측정하였다. 또한 곡강도는 KS L 5109에 의해 혼합된 모르타를 JIS 몰드로 시편을 제조하고 수중양생(3, 7, 28일)후 곡강도 시험기로 재령별 곡강도를 측정하였다.

4. 내화학저항성 시험

각 시멘트의 산·알칼리 용액에 대한 저항성을 측정하기 위한 시험으로서 ASTM C 267 "수경성 시멘트 모르타르의 화학저항성 시험방법"에 준하였다. Na_2SO_4, $MgSO_4$ 각 10% 용액에 대한 저항성을 측정하기 위하여 1, 3, 7, 28, 60, 90일 동안 침적시킨 후 길이변화 및 무게변화, 압축강도를 측정하였다.

5. 건조수축 시험

각 시멘트를 KS L 5109에 의한 paste를 혼합한 후 25.4×285.8mm의 시편을 제조하여 습기함속에 각 재령 동안(1, 3, 7, 28, 60, 90일) 방치하여 KS L5107 "시멘트 오토클래이브 팽창도 시험방법"에 의한 다이얼게이지를 이용하여 팽창·수축을 측정하였다.

6. XRD에 의한 수화생성물 분석

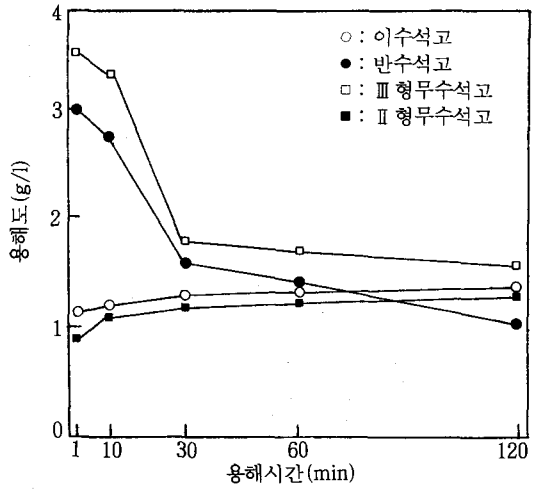
각 시멘트를 1, 3, 7, 28, 60, 90일 동안 양생한 후 수화생성물을 XRD(독일 SIEMENS사, model:D500)에 의하여 분석·확인하였으며, 그 조건은 다음과 같다.

Item	Condition
target	CuKα
filter	Ni
voltage	40KV
ampere	25mV
scanning speed	0.05sec

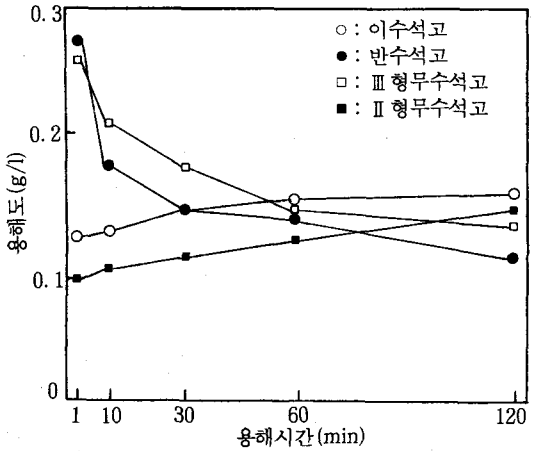
Ⅳ. 결과 및 고찰

1. 용해도 시험결과

석고 및 시멘트중의 석고 용해도 시험결과를 〈그림-6, 7〉에 나타내었다.



〈그림-6〉 각 석고형태별 용해도



〈그림-7〉 각 석고형태별 시멘트 중의 석고 용해도

그림에서 나타나듯이 석고와 시멘트중 석고의 용해도는 60분까지는 Ⅲ형 무수, 반수, 이수, Ⅱ형 무수석고 순으로 용해도가 빠르게 진행이 된 후 120분에서는 반수석고가 가장 느리게 진행이 되었다. 이는 반수석고의 경우 용해도가 낮은 이수석고로 되기 위해서 한번 물에 용해되어 과포화도로 되고 이 용액으로부터 다시 이수석고로 석출하면서 용해와 석출을 반복하게 되어 초기는 높은 용해도를 나타내지만 이수석고로 용해·석출하면서 적은 용해도를 나타내기 때문이다. 그러나 Ⅲ형 무수석고는 가용성 무수석고로 물에 쉽게 용해되어 단시간에 반수석고로 변화되기 때문이며, Ⅱ형 무수석고는 불용성으로 물에 쉽게 용해되지 않아 초기에 아주 낮은 용해도를 나타내며 용해시간이 경과됨에 따라 용해도가 서서히 증가되기 때문이다.[1]

2. 물리성능 시험결과

각 석고형태별 시멘트에 대한 물리성능 시험결과 data는 〈표-4〉, 각 재령별 압축강도는 〈그림-8〉, 그리고 초기수화열 곡선은 〈그림-9〉에 나타내었다.

〈표-4〉에 나타난 응결시험 결과, 이수석고는 응결지연효과가 가장 좋게 나타났으며, 반면 반수석고와 Ⅱ형 무수석고는 응결지연효과가 적은 것으로 나타났다.

이는 이수석고 경우 $Ca(OH)_2$ 용액의 존재하에서 C_3A가 석고와 빠르게 반응하여 생성된 ettringite에 의해 C_3A가 둘러쌓여 수화반응이 제어되고, 반수석고 경우는 용해도가 크기 때문에 이수석고를 석출하면서 응결하게 되므로 이수석고보다는 늦지만 빠른 응결을 동반하게 된다. 그리고 Ⅱ형 무수석고는 불용성 무수석고로서 시멘트광물중 C_3A가 물에 용해된 SO^{-2}가 적은 경우 물과 급격한 수

〈표-4〉 각 석고형태별 시멘트의 물리성능

항목 / 석고	W/C (%)	응결시간 (분) 초결	응결시간 (분) 종결	blaine (cm^2/g)	44μm 잔분(%)	압축강도 (kg/cm^2) 1일	3일	7일	28일	60일	90일	수화열 (cal/g) 2hr	7일	28일	곡강도 (kg/cm^2) 3일	7일	28일
이수석고	48.5	330	440	3,429	5.9	83	185	242	369	420	467	1.45	68.6	76.8	33.8	37.3	46.7
반수석고	48.5	230	310	3,309	9.6	96	198	264	358	401	406	3.16	70.1	74.0	34.9	36.2	46.4
Ⅲ형무수	48.5	300	405	3,036	15.2	94	194	250	353	380	396	2.52	69.9	75.9	26.1	31.8	37.5
Ⅱ형무수	48.5	190	280	3,560	8.3	107	227	298	363	408	434	6.57	71.5	73.9	29.9	36.0	44.5

화반응을 일으키므로 용해도가 낮은 불용성 무수석고만 존재시 급결 원인이 되기도 한다. 가용성 무수석고인 Ⅲ형 무수석고 경우는 이수석고와 유사한 응결시간을 나타내며, 가용성은 물을 첨가시 쉽게 용해되어 반수석고로 변화되고 또다시 용해·석출에 의한 이수석고를 석출하면서 응결이 일어나므로 상당한 응결지연이 있는 것으로 생각이 된다.[1, 14~17]

각 석고형태별 혼합시멘트에 대한 분쇄성 시험결과에서는 이수석고와 Ⅱ형 무수석고 경우는 양호하게 나타났으나, Ⅲ형 무수석고 경우는 blaine이 낮고 44㎛ 잔사함량이 높게 나타나 분쇄성이 불량한 것으로 나타났는데, 이는 시멘트 밀내에서 반수석고와 Ⅲ형 무수석고의 생성이 있게 된다면 분쇄성이 저하되어 생산성이 하락할 것으로 생각된다.

각 석고형태별 시멘트의 곡강도는 이수석고와 반수석고가 3, 7, 28일 재령에서 높게 나타났으나, Ⅱ형, Ⅲ형 무수석고는 낮았다.

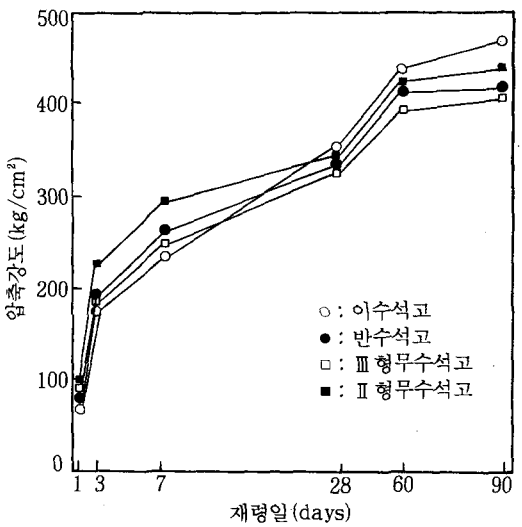
〈그림-8〉은 석고형태별 시멘트의 각 재령간 압축강도를 나타낸 것으로서 Ⅱ형 무수석고 경우 1, 3, 7일 재령에서 압축강도 발현이 높았고, 특히 이수석고는 1, 3, 7일 압축강도는 낮았지만, 28일 재령에서 강도 발현폭이 커 양호하게 나타났는데, 이는 Ⅱ형 무수석고의 경우 C_3A와 물과 소량의 석고 용해에 의한 반응으로 초기(1, 3, 7일) 강도 발현은 좋지만, 장기강도 발현에는 좋지않은 영향을 미치게 되기 때문이며, 이수석고와 반수석고의 경우는 C_3A가 석고와 빠르게 반응하여 ettringite를 생성하고 생성된 ettringite는 시멘트입자 주위에 생성되어 수화반응을 제어함으로써 초기강도는 낮게 나타나지만, ettringite 생성량이 점차 증가하면서 시멘트 구성광물의 alite와 belite 수화에 의해 C-S-H gel의 석출·응고가 일어나면서 후기강도 발현에 큰 영향을 주게 되어 28일 이후에는 높은 압축강도를 나타내는 것으로 생각된다.[1, 18~22]

〈그림-9〉의 각 석고형태별 시멘트의 초기수화열 곡선은 물과 접촉하여 수분 경과 후 Ⅱ형 무수, 반수, Ⅲ형 무수, 이수석고 순으로 수화발열 peak가 나타났다. 이는 압축강도 시험결과에서도 나타났듯이 초기강도 발현이 양호한 Ⅱ형 무수석고의 경우 아주 높은 초기수화열을 나타내었고, 반면 초기강도 발현이 적은 이수석고의 경우 아주 낮은 수화열을 나타냄으로서 각 석고 형태별 시멘트의 초기강도 발현을 잘 입증해 주고 있다.

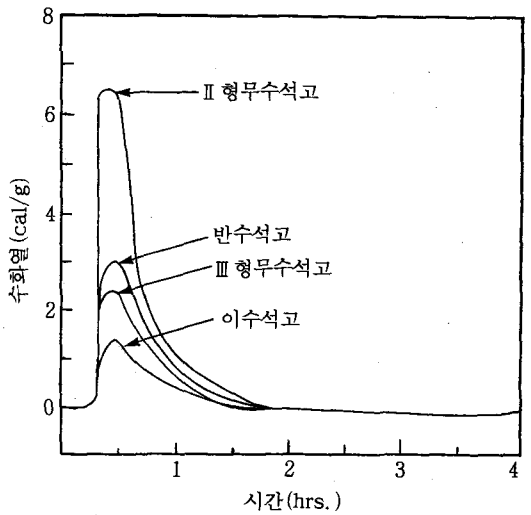
3. 내화학저항성 시험결과

각 석고형태별 시멘트에 대한 Na_2SO_4, $MgSO_4$ 각 10% 용액에 대한 내화학저항성 시험을 행한 결과를 각각 압축강도, 무게변화, 길이변화로 구분하여 〈그림-10~14〉에 나타내었다.

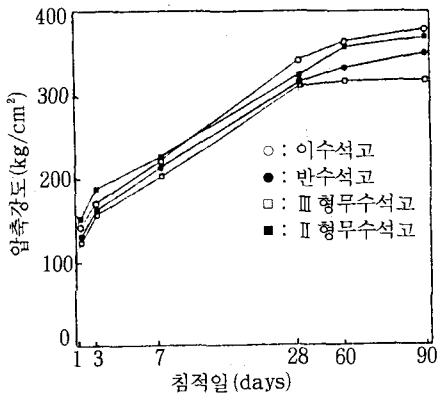
〈그림-10, 11〉은 각 용액에 대한 내화학저항성 시험 후 압축강도를 나타낸 것으로서 용액에 관계없



〈그림-8〉 각 석고형태별 시멘트의 압축강도



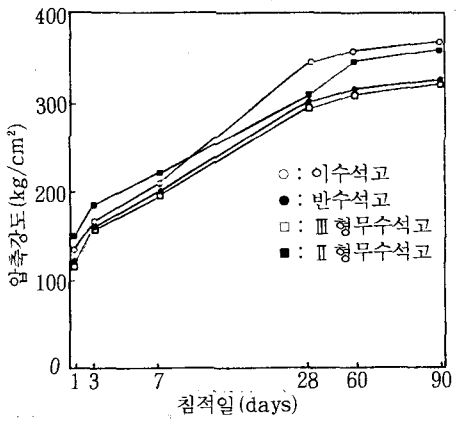
〈그림-9〉 각 석고형태별 시멘트의 초기수화열 곡선



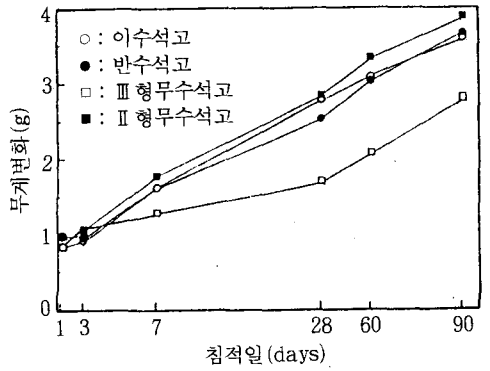
〈그림-10〉 각 석고형태별 시멘트의 Na_2SO_4 10% 용액 침적시험 후 압축강도

이 수중양생과 비교시는 1일 양생에는 높은 압축강도를 나타내지만, 3일 이후에는 오히려 유사하거나 낮은 압축강도를 나타내었으며, 특히 Ⅲ형 무수석고는 3일 이후 아주 많은 침식이 있었음을 알 수 있었다. 그리고 각 형태와 용액간의 비교는 Ⅱ형 무수석고는 두 용액간에는 큰 차이가 없었지만, 이수, 반수, Ⅲ형 무수석고의 경우는 Na_2SO_4 용액에 침적한 결과가 높은 압축강도를 나타냈으나, Ⅲ형 무수석고의 경우는 3, 7일 침식결과에서는 압축강도 변화가 없었다.

이는 초기강도 발현이 양호한 것은 Na_2SO_4나 $MgSO_4$ 용액이 모르타르와 접하게 되면 우선 C_3S와 C_2S의 수화에 의해 생성된 free-Ca(OH)$_2$와 반응함에 따라 새로운 석고가 생성되고, 이 석고가



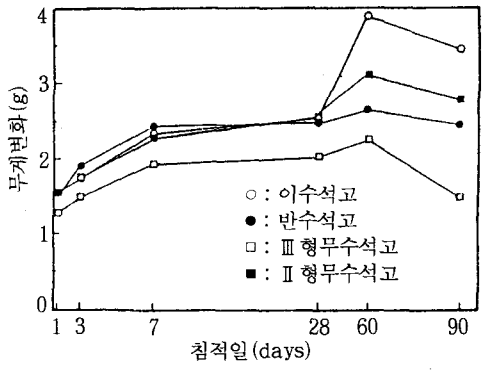
〈그림-11〉 각 석고형태별 시멘트의 $MgSO_4$ 10% 용액 침적시험 후 압축강도



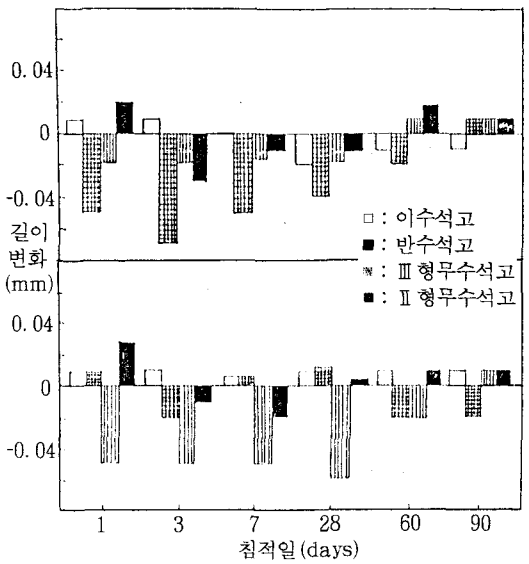
〈그림-12〉 각 석고형태별 시멘트의 Na_2SO_4 10% 용액 침적 후 무게변화

미수화 C_3A, C_3AH_6와 반응함에 따라 ettringite 생성이 증가되어 강도발현이 양호하게 되나, 계속되는 ettringite 생성으로 큰 체적팽창을 일으키면서 후기강도는 오히려 감소하는 결과를 가져오게 된다.[1, 17]

두 용액에 대한 침적결과 각 재령간 강도 증가폭이 큰 이수와 반수석고의 경우는 무게변화가 재령기간이 증가될수록 크게 증가하였으며, 초기강도 발현이 가장 양호했고 각 재령간 강도증가폭이 낮게 나타났던 Ⅱ형 무수석고의 경우는 1, 3일간에는 많은 무게증가가 있었지만 3일 이후에는 완만한 증가경향으로 나타났으며, 초기강도 발현이 낮고 장기강도 발현폭이 큰 이수석고의 경우는 1, 3일에는 낮았지만, 장기재령에서는 무게변화 증가폭이 크게 나타났다. 그리고 Ⅲ형 무수석고 경우는 전 재령에서 무게변화의 증가폭이 완만하여 가장 내화학저항



〈그림-13〉 각 석고형태별 시멘트의 $MgSO_4$ 10% 용액 침적 후 무게변화



〈그림-14〉 각 석고형태별 시멘트의 Na_2SO_4 및 $MgSO_4$ 10 % 용액 침적 후 무게변화

성에 약한 것으로 나타났다〈그림-12, 13〉.

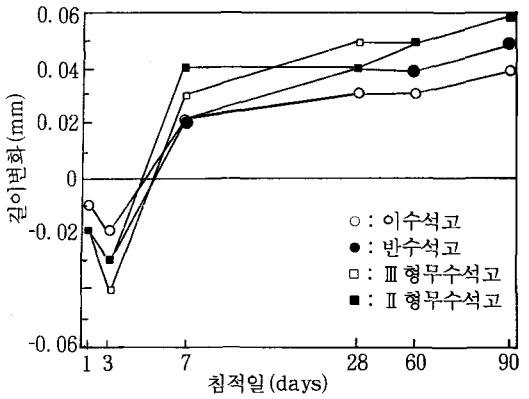
〈그림-14〉는 각 석고형태별 시멘트를 각 재령간 두 용액에 대한 침적시험 후 길이변화를 측정한 결과로서, 이수석고의 경우 용액에 관계없이 수축·팽창이 적었으나, 반수석고는 Na_2SO_4, Ⅲ형 무수석고는 $MgSO_4$ 용액에 침적한 경우 전 재령에서 많은 수축이 있었다. 또한 Ⅱ형 무수석고는 Na_2SO_4 용액에 침적한 경우 1, 3일에, $MgSO_4$ 용액에 침적한 경우는 1일에 수축·팽창이 크게 나타났으나 그 외는 낮은 수축·팽창이 있었다.

이상의 Na_2SO_4, $MgSO_4$ 10% 용액에 대한 각 재령별 침적시험 결과, 수중양생 결과와 비교시 재령 1일에서는 석고형태에 관계없이 새로운 석고생성과 이로 인한 ettringite의 생성으로 압축강도의 증가를 가져오지만, 이후에는 수축·팽창 정도가 크게 되면서 수중양생보다는 낮은 강도를 나타내게 됨을 알 수 있었다.[1)]

4. 건조수축 시험결과

건조수축 시험결과는 〈그림-15〉에 나타내었다.

시멘트 경화체를 건조시키면 주로 모세관 물의 증발과 함께 수축하는 영향이 초기에 발생하다가 점차 계속되는 ettringite 생성량의 증가와 함께 점차



〈그림-15〉 각 석고형태별 시멘트의 건조수축

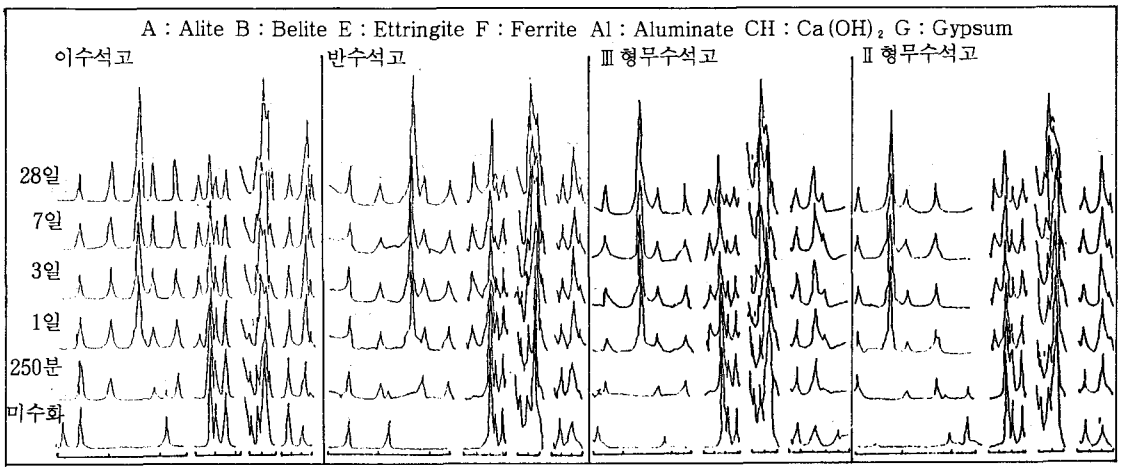
팽창하는 경향을 나타내므로 각 형태별 혼합석고에 관계없이 3일 방치 후는 길이가 감소하였으나 7일 이후에는 증가하는 것으로 나타났다.

5. XRD에 의한 수화생성물 확인

각 석고형태별 시멘트의 각 재령별 수화생성물에 대한 X-선 회절분석 결과를 〈그림-16〉과 같이 나타내었다.

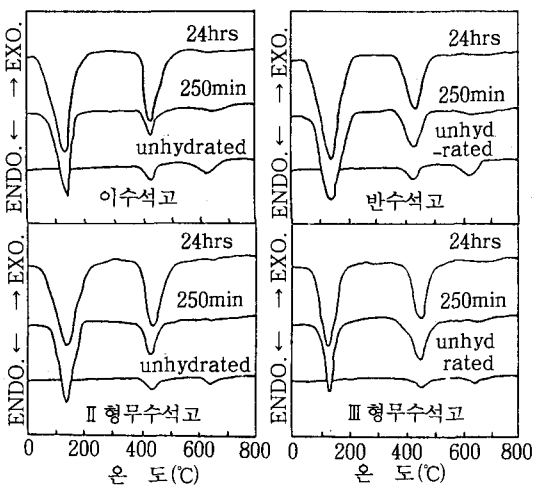
〈그림-16〉은 각 석고형태에 따른 시멘트의 각 재령간 X-선 회절분석 결과로서 물과 접촉 후 250분에서는 아직 미반응 석고의 peak가 나타나고 있었지만, 1일 이후에는 나타나지 않았으며, 또한 석고 peak의 사라짐과 함께 1일 이후에는 C_3A peak도 나타나지 않았다. 그리고 수화기간별로 살펴보면 수화 250분 이후 재령기간이 증가되면서 클링커 구성광물의 peak intensity는 감소하였고, ettringite peak가 나타나기 시작하여 역시 재령기간이 증가되면서 peak intensity는 증가하였다. 그리고 1일 이후에는 peak intensity가 큰 $Ca(OH)_2$ peak가 나타났다.

또한 각 석고형태별로 비교하면 Ⅱ형 무수석고의 경우 물과 접촉 후 1일 경과시까지 석고 peak가 나타났고, C_3A peak는 250분 수화시까지 나타났으나 1일 수화후에는 나타나지 않았는데, 이는 초기에 석고의 낮은 용해로 인한 석고 peak의 잔존과 이로 인한 C_3A의 활발한 수화반응에 의한 것으로 생각된다. 그리고 이수석고와 반수석고, Ⅲ형 무수석고의 경우, 석고 peak는 1일 수화시 나타나지 않았고, C_3A peak는 1일 수화 후에도 나타났다.



〈그림-16〉 각 석고형태별 혼합시멘트의 수중양생에 의한 각 재령간 X-선 회절도

이상의 X-선 회절분석 결과에서 알 수 있는 것은 초기강도 발현이 양호한 Ⅱ형 무수석고의 경우는 초기에 소량의 석고와 C_3A, silicate 상에 의한 반응으로 압축강도의 완만한 증가폭을 나타내게 된 것으로 생각된다. 그리고 초기강도 발현이 낮은 이수석고의 경우는 Ⅱ형 무수석고보다는 높은 용해도를 나타내어 C_3A의 반응성을 저해하여 낮은 압축강도를 나타내지만, 재령기간이 증가되면서 C_3A와 다른 클링커 광물과의 활발한 반응으로 압축강도의 증가폭이 크게 나타나게 된 것으로 생각된다. 반수석고와 Ⅲ형 무수석고의 경우는 비록 초기에 용해도는 높지만 이들은 다시 이수석고로 변화된 후의 재용해가 서서히 이루어지면서 초기강도는 이들 미량의 석고와 C_3A의 반응으로 높은 강도를 나타내지만 재령기간이 경과하면서 이수석고보다는 강도증가폭이 낮게 나타난 것으로 생각된다.



〈그림-17〉 석고형태별 시멘트의 수중양생 후 각 재령별 TG/DTA 측정결과

석고형태별 관계없이 250분, 1일 수화 시멘트는 130℃ 부근에서 흡열 peak가 나타났는데, 이는 ettringite 생성에 의한 것으로 생각되며, 미수화 시멘트의 450℃ 부근 peak는 보관중 풍화에 의해 시멘트중의 f-CaO가 반응하여 생성된 CH에 기인한 것이며, 250분과 1일 수화 시멘트에 나타난 450℃ 부근의 큰 peak는 CH에 의한 것이다. 그리고 각 재령기간이 증가되면서 활발한 ettringite의 생성과 $Ca(OH)_2$에 의하여 peak가 증가하는 것으로 나타났다[22]〈그림-17〉.

V. 결 론

각 석고형태별 시멘트에 대한 시멘트의 특성에 미치는 영향과 그 mechanism을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 용해도시험은 60분까지 Ⅲ형 무수, 반수, 이수, Ⅱ형 무수석고의 순으로 용해도가 빠르게 진행된 후, 120분에서는 반수석고가 가장 느리게 진행이 되었는데, Ⅲ형 무수석고와 반수석고는 불안정한 상태로 물과 쉽게 반응하여 반수석고, 이수석고로 변화하고, Ⅱ형 무수석고는 불용성으로 물에 쉽게 용해되지 않아 초기에 아주 낮은 용해도를 나타

내기 때문으로 생각된다.

2. 시멘트의 응결지연효과는 이수석고가 가장 좋고, 반수석고, Ⅱ형 무수석고가 응결이 빠른 것으로 나타났으며, 시멘트 밀에서의 분쇄성은 Ⅲ형 무수, 반수석고 순으로 좋지 않은 것으로 나타났는데, 시멘트 밀내 온도가 너무 높을 경우, 석고로 인해 생산성 하락이 예상된다.

3. 시멘트의 압축강도는 Ⅱ형 무수석고가 1, 3, 7일 재령에서 압축강도 발현이 좋았고, 특히 이수석고는 1, 3, 7일 재령에서 낮았지만, 28일 이후 재령에서 강도증가폭이 크게 나타났다.

시멘트의 곡강도는 이수석고와 반수석고가 3, 7, 28일 재령에서 높게 나타났으나, Ⅱ형, Ⅲ형 무수석고는 낮았다.

4. 수화열 측정결과, 물과 접촉 후 초기수화열(2hrs.) 측정에서는 Ⅱ형 무수, 반수, Ⅲ형 무수, 이수석고 순으로 발열속도가 빠르게 나타났으나, 28일 재령에서 수화열은 이와 반대로 나타났는데, 압축강도에서 Ⅱ형 무수석고가 초기강도(1, 3, 7일), 이수석고가 장기강도(28일) 발현이 좋은 것과 잘 일치하고 있다.

5. 내화학저항성 시험에서 침적 후 시편의 길이변화는 Na_2SO_4 용액에서 반수석고, $MgSO_4$ 용액에서 Ⅲ형 무수석고가 크게 나타났고, 압축강도에 있어서는 같은 경향으로 나타나 반수석고와 Ⅲ형 무수석고가 화학저항성이 약한 것으로 나타났다.

6. 건조수축 시험결과 Ⅲ형 무수, Ⅱ형 무수, 반수석고 순으로 크게 나타난 반면, 이수석고는 가장 적게 나타나, 이수석고가 콘크리트 타설시 hair crack의 발생이 적어 내구성에 좋은 영향을 줄 것으로 생각된다.

〈참 고 문 헌〉

1. 大原 功, 岳上廣光, 竹内昭：“セッコウの形態と分量がセメントの諸性質とコンクリートの強度によぼす影響”, セ技年報 XXXI 昭52, pp. 86～89.
2. 荒井康夫著：“セメントの材料化學”, 大日出版社.
3. Hiroshi Uchikawa, Shunichiro Uchida, Kenji Ogawa, Shunsuke Hanehara：“二水, 半水及び無水石膏が燒成度の異なるポルトランドセメントクリンカーの初期水和に 及ぼす 影響, Cement and Concrete Research, Vol. 14, pp. 645～656 (1984).
4. 山内後吉, 近藤連一, 青水 進：“セメントの形態とセメントの性能, 東京工業大學.
5. 竹本國專, 田大利明, 下田 孝：“ポルトランドセメントの高溫貯藏による品質變化”, 小野田セメント株式會社.
6. 大村敏雄, 平井正弘, 柳 正光：“ポルトランドセメントに含まれるセッコウの形態とモルタル強さ”, 三菱セメント株式會社.
7. 小林和一：“セッコウの形態がセメントの性質におよぼす影響”, 宇部興産株式會社.
8. 種村 正, 岳上廣光, 下材清一：“β-半水セッコウ系セメントの諸性質とコンクリートの強度におよぼす粉碎助劑の影響”, セ技年報 XXXI 昭 52, pp. 86 ～89.
9. 小林和一：“セッコウの品質とセメントの粉碎性ならびに性質との關係”, 宇部興産株式會社.
10. 竹本國專, 片岡幹夫：“セメント用石膏として化學石膏の利用”, 石膏と石炭, 35號, pp. 33～42.
11. 村上連一：“ポルトランドセメントへの化學セッコウの利用”, セメント·コンクリート, No. 274, pp. 2～11.
12. 望月光雄, 佐藤雅男：“セッコウの純度および添加量がセメントの品質, 粉碎狀態に與える影響”, 住友セメント株式會社.
13. 德竹久治：“クリンカーの化學組成およびセッコウ添加量がセメントの性質に及ぼす影響”, 第一セメント株式會社.
14. 韓基成 外：“副産石膏가 시멘트 特性에 미치는 影響
15. 川田尚哉, 根本明洋：“脫水セッコウによらない僞凝結の原因”, 日本セメント株式會社.
16. 皆川善次：“セメントの僞凝結について”, 日立セメント株式會社.
17. 皆川善次：“セメントの僞凝結ならび初期きれつに及ぼす成分の影響”, 日立セメント株式會社.
18. 大村敏雄, 柳 正光：“クリンカー中の SO3 含量がセメントの品質におよぼす影響”, 三菱セメント株式會社
19. 山口梧郎, 竹本國專, 内川 造：“ポルトランドセメントの水和速度に及ぼす石膏の影響”, J. Ceram. Assoc. Japan, 窯協 69〔1〕, pp. 112～125 (1961).
20. Locher, F. W., Richartz, W., Sprung, S., and Sylla, M.;Estarren von Zement, Tell Ⅲ, Ⅳ: Einflu β der Klinkerherstellung. Zement-kalk-gips 35, pp. 669～676 (1982).
21. 岩 後次：“시멘트 水和에 있어서의 石膏擧動”, 第13回セメント若手の會夏期セミナ提出資料, 山宗化學株式會社.
22. 崔相紋：“포틀랜드시멘트의 水和”, 콘크리트학회지, 4(1), pp. 23～28 (1992).