

II형 무수석고 혼입에 의한 칼슘알루미네이트 (C₃A) 및 칼슘실리케이트(C₃S)의 수화특성

노재성·김도수*
 <충남대 정밀공업화학과>

홍성수 임현성 염근창
 <호서대> <한국화학연구소> <쌍용중앙연구소>

1. 서론

시멘트 수화의 응결조절제로 가장 많이 이용되는 2수석고와는 달리 II형 무수석고(II-Anhydrite, II-CaSO₄)는 시멘트계에 있어서 특수용도로서 사용이 증가하고 있으며 고강도 시멘트, 속경성 시멘트, 팽창 시멘트, 무수축재 등 그 이용범위가 점차로 확대되고 있으며 수요도 급증하고 있는 추세이다. 그 중에서도 최근 건축물의 다양화와 콘크리트에 대한 다기능적 요구에 따라 가장 기본적인 고강도 콘크리트의 필요성도 증가하고 있다. 따라서 콘크리트의 고강도화를 위하여 첨가하는 II형 무수석고의 혼입에 따른 특성을 파악하기 위해서는 이의 제반특성을 고찰해야 할 필요가 있다.

일반적으로 II형 무수석고가 시멘트에 혼입될 경우 증기양생하에서 시멘트 구성광물의 수화반응을 촉진시켜 강도증진 효과를 발휘하는 것으로 알려져 있다.

이러한 특성은 무수석고가 칼슘알루미네이트(C₃A)와의 초기 수화반응에 의해 급속하게 침상형(needle-like)의 에트링자이트를 생성시키는 동시에 장기적으로는 칼슘실리케이트의(C₃S)의 수화반응을 촉진시키기 때문이다. 그러나 시멘트는 다양한 화학조성을 지닌 고탄성의 복잡한 화합물이므로 무수석고의 혼입으로 시멘트의 수화특성 변화에 따른 고강도발현 메커니즘을 명확하게 구명하기가 매우 어려운 점이 있다. 또한 이러한 수화반응은 무수석고의 입도 및 분쇄상태에 따라 반응성에 큰 차이를 보이는 것으로 보고되고 있다.

최근까지 국내 U사에서는 HF제조시 다량의 부

산물(CaF₂+H₂SO₄→2HF+CaSO₄)로 발생되고 있는 불산 무수석고에 대하여 다양한 용도개발 및 고부가가치 제품으로의 활용도가 미진한 실정이었다. 그러나 이러한 불산 무수석고를 시멘트·콘크리트에 혼입하면 콘크리트의 강도증진 및 내구성 향상 등을 가져온다는 것이 확인되었다. 따라서 불산 무수석고의 혼입에 의한 시멘트에 대한 강도, 내구성 등의 물성개선 및 특성을 체계적이며 이론적으로 접근하기 위해서는 시멘트 각 구성광물에 대한 불산 무수석고의 작용특성을 파악하는 것이 우선적으로 필요하다.

따라서 본 연구에서는 우선적으로 시멘트 구성광물중 불산 무수석고(II-Anhydrite, 이하 II-A로 약함)와의 활발한 수화반응성이 기대되는 C₃A 및 C₃S에 II-A 혼입시의 수화특성 및 무수석고의 분말도(평균입도)에 따른 효과를 파악하고자 하였다. 구체적 실험절차로 C₃A 및 C₃S에 II-A를 10wt%씩 첨가하여 제조한 후 일정 재령별로 기건양생하에서 수화반응을 진행시킨 각 수화시편의 수화특성은 XRD, SEM을 통하여 수화시료의 수화상태의 관찰 및 수화생성물을 확인하고, calorimeter, 열분석 등을 통해 수화속도 및 수화발열량을 비교함으로써 II-A의 혼입에 따른 C₃A와 C₃S 수화반응에 미치는 특성을 파악하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험 재료의 특성

본 연구에 사용한 II-A는 국내 U사에서 불산

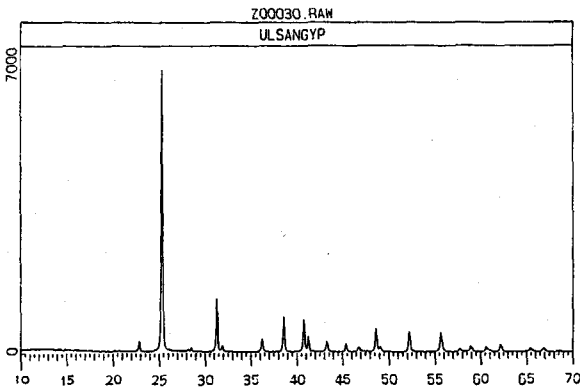
<Table 1> 불산 무수석고(II-A)의 화학조성

Chemical component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Ig. - loss
Values	0.26	0.08	0.10	41.78	0.67	56.35	-	-	0.24

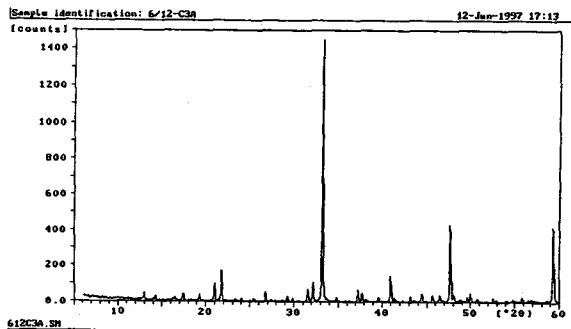
<Table 2> C₃A와 C₃S의 화학조성

Type	Basic Composition	Chemical Composition (%)			
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
C ₃ A	Jeffery's composition 54CaO·16SiO ₂ ·Al ₂ O ₃ ·MgO	73.29	23.97	2.47	0.98
C ₃ S	3CaO·SiO ₂	62.3	-	37.7	-

생성시 부생되는 II 형 무수석고를 105°C에서 2시간 건조시킨 것이며, C₃A 및 C₃S는 합성 시료를 이용하였다. <Table 1, 2>에 II-A 및 C₃A, C₃S의 화학 조성을 표기하였으며 <Fig. 1, 2>에는 II-A(특성 피크값, 2θ=25.4)와 C₃A의 XRD 분석결과를 나타냈다.



<Fig. 1> II-A의 XRD 분석결과



<Fig. 2> 칼슘알루미네이트(C₃A)의 XRD 분석결과

2.2 수화시편의 제조

본 연구에서는 시멘트의 수화에 영향을 미치는 II-A의 주요한 반응인자로서 분말도(평균입도)의 영향을 고려하여 아래와 같이 sieving(①~③) 및 jet milling(④)에 의하여 II-A의 분말도를 4종(A1~A4)으로 구분하여 적용하였다. 수화시편은 <Table 3>과 같이 C₃A(혹은 C₃S), 100wt%을 기준으로 II-A를 분말도별로 10wt%씩 혼입하여 제조하였고 이를 C₃A 수화시편의 경우 2, 5, 10, 30분, C₃S 수화시편의 경우 30분, 2, 12시간 수화를 진행시킨 후 아세톤으로 수화를 정지시켰다.

각 수화정지 시편은 40°C에서 24시간 진공 건조하였으며 이를 수화특성 파악을 위한 분석시료로 이용하였다.

- ① A1 : 50~100mesh (Particle size = 112.8μm)
- ② A2 : 100~200mesh (Particle size = 58.3μm)
- ③ A3 : 200~300mesh (Particle size = 6.9μm)
- ④ A4 : Jet milling (Particle size = 2.5μm)

<Photo. 1>은 sieving 및 milling에 의하여 입도별로 분급·분쇄하여 본 연구에 적용한 II-A의 각 입자크기 및 입자형태를 SEM을 통하여 확인한 것이다.

2.3 수화특성의 분석

II-A가 칼슘알루미네이트의 수화특성에 미치는

<Table 3> 각 재료의 배합비율에 따른 수화시편의 제조

Specimen	C ₃ A (wt%)	C ₃ S (wt%)	W/S (wt%)	II-A (wt%)			
				A1	A2	A3	A4
AA-1	100	-	1.0 (100)	10			
AA-2					10		
AA-3						10	
AA-4							10
SA-1	-	100	1.0 (100)	10			
SA-2					10		
SA-3						10	
SA-4							10

☞ AA series : C₃A + II-A(4종의 분말도), 10wt% 첨가 수화시편

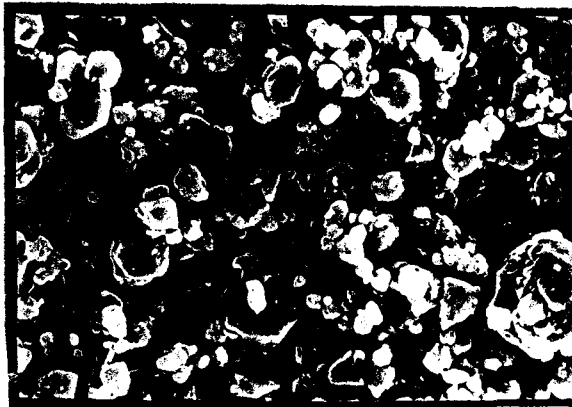
☞ SA series : C₃S + II-A(4종의 분말도), 10wt% 첨가 수화시편



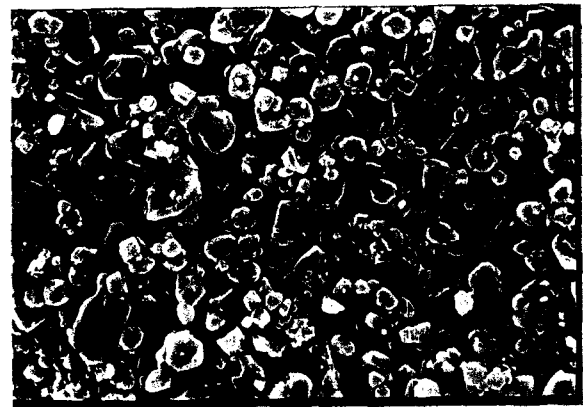
(A) A1



(B) A2



(C) A3



(D) A4

〈Photo. 1〉 Sieveing 및 milling에 의해 분급·분쇄한 II-A의 SEM 사진

영향을 관찰하기 위해 〈Table 3〉의 배합비로 제조한 수화시편을 기건양생하에서 5분, 30분, 1시간, 6시간, 24시간까지 수화반응을 진행시킨 수화시편의 특성을 분석하였다.

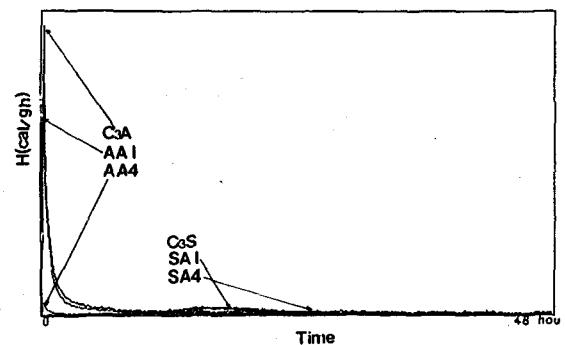
II-A의 혼입 및 분말도 차이에 의한 수화발열 속도(Heat Evolution Rate)와 수화생성물량을 확인하기 위하여 calorimeter(측정시간: 0~48시간, 측정시료량: 3.0g, 측정주기: 30sec), TG(승온속도: 10°C/min, 온도범위, 30~600°C) 등을 이용하였다.

또한 C₃A 단독과 비교하여 수화생성물의 정성적 확인 및 수화상태의 관찰을 위하여 XRD(2θ: 5~80°, Intensity: 2000), SEM(배율×3000)을 이용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 수화발열 속도

〈Fig. 3〉은 C₃A, C₃S 단독 및 II-A의 입도를 구분한 A1, A4를 각각 C₃A와 C₃S에 10wt%씩 혼입시 48시간까지 수화발열량을 살펴본 것이며 〈Table 4〉에는 각 수화시편의 수화발열 속도를 상대적으로 비교하기 위해 최대 수화발열피크가 나타나는 시간을 측정하였다.



〈Fig. 3〉 C₃A, AA-1, AA-4, SA-1, SA-4의 수화발열 속도변화

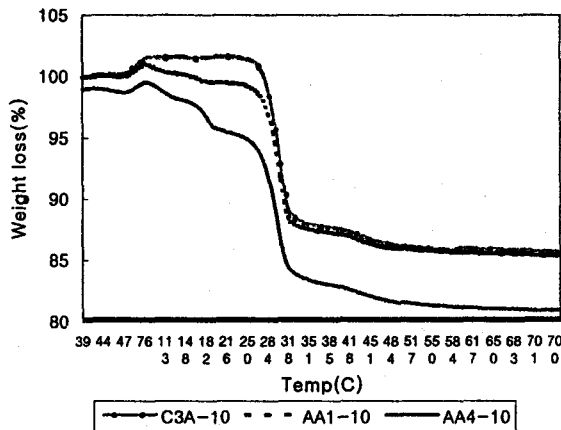
<Table 4> 각 수화시편의 최대발열량 및 최대발열속도

Specimen	t _{max} (min)	Heat Evolution Rate (cal/gh)
C ₃ A	3.0	152.8
AA-1	2.5	138.4
AA-4	4.5	8.4
C ₃ S	914.0	4.3
SA-1	928.0	4.9
SA-4	1017.5	4.2

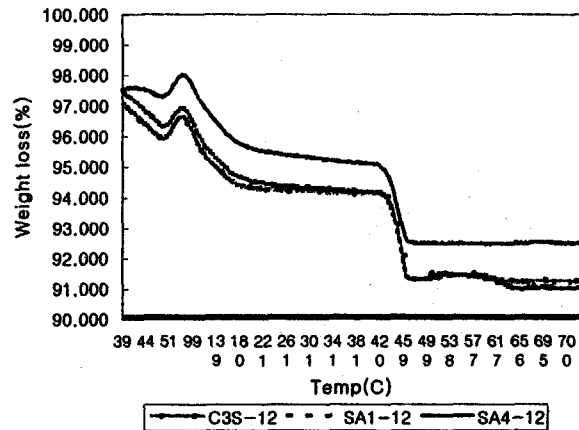
C₃A 단독의 경우 알려진 C₃A의 발열량 200 cal/gh에는 작았으나 최대 발열량이 152.8cal/gh로 크게 나타난 반면 II-A의 혼입에 의해 수화발열량이 현저히 작아졌으며 입도에 따라 A1을 혼입시 138.4cal/gh, A4 혼입시 8.4cal/gh로 나타났다. 따라서 II-A의 혼입으로 C₃A의 최대 수화발열량이 크게 감소되며 이는 II-A의 입도 감소(분말도 증진)에 따라 그 경향이 더욱 현저함을 알 수 있었다. 한편 수화발열 속도는 A1을 혼입한 AA-1에서 최대 발열량이 나타나는 시간이 2.5분으로 가장 빠르게 나타났다. 반면 C₃S의 경우 II-A의 혼입이 최대 수화발열량의 증감에 큰 영향을 미치지 않았으나 최대 발열량이 나타나는 시간을 지연시켰으며 이는 II-A의 입도 감소와 함께 더욱 두드러졌다.

3.2 열분석 특성

<Fig. 4>는 10분 수화시킨 C₃A 단독 및 A1,



<Fig. 4> C₃A, AA-1, AA-4의 온도상승에 따른 중량 감소율 변화(AA-1-10 : C₃A+ II-A의 10분 수화정지 시편)



<Fig. 5> C₃S, SA-1, SA-4의 온도상승에 따른 중량 감소율 변화(SA-1-12 : C₃S+ II-A의 12시간 수화정지 시편)

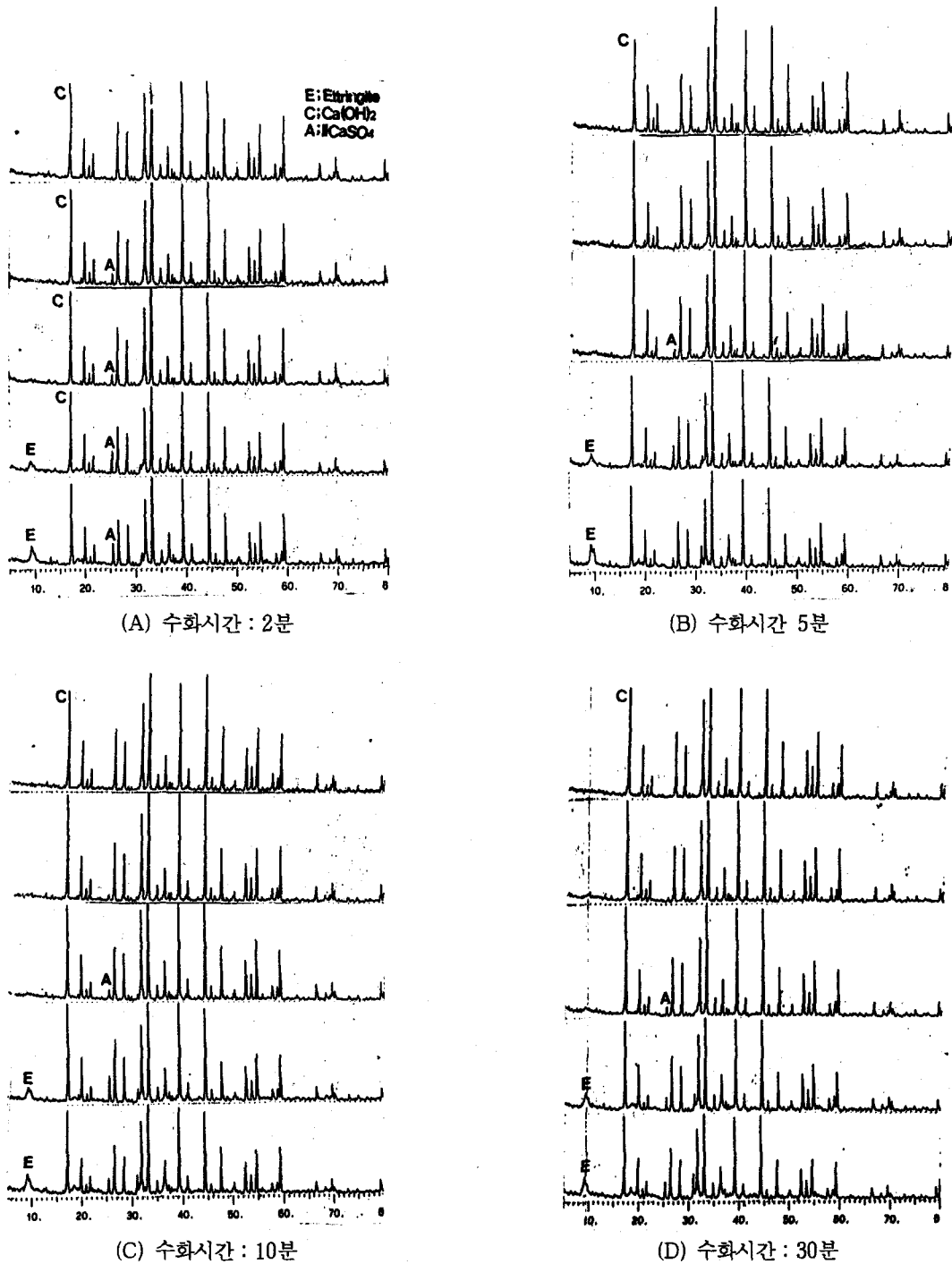
A4를 혼입한 AA-1, AA-4의 700°C까지 온도상승에 따른 수화시편의 중량 감소율을 나타낸 TG 결과이다. 270°C까지 C₃A 단독에 비해 AA-1과 AA-4의 중량 감소율이 크게 나타났으며 270~300°C 사이에서 C₃A 수화물(특히 에트링자이트)의 분해에 따른 중량 감소의 폭에서도 동일한 경향을 나타내어 중량 감소율에 있어서 C₃A가 약 10wt%인데 반해 AA-4의 경우 약 15wt% 이상을 보였다. 따라서 C₃A 수화물량이 II-A 분자내 SO₄²⁻의 작용에 의하여 증대되며 II-A의 분말도 증가에 따른 반응 비표면적의 증대가 수화물량의 증가 및 생성촉진에 더욱 영향을 미치는 것으로 사료된다.

한편 <Fig. 5>와 같이 12시간 수화시킨 C₃S의 경우에는 C₃A와는 달리 II-A 혼입에 의한 수화물량의 증가는 확인할 수 없었으며 420~450°C에서 C₃S의 수화시 생성되는 Ca(OH)₂의 분해에 의한 큰 폭의 중량 감소율이 확인되었다.

3.3 수화생성물의 확인

<Fig. 6>은 C₃A 단독 및 A1, A2, A3, A4를 각각 혼입한 AA1~4를 수화시간 (A) 2분, (B) 5분, (C) 10분, (D) 30분 경과시 수화시편의 수화생성물 확인을 위하여 XRD를 측정된 결과이다.

수화시간 2분의 경우 AA-3, AA-4 시편에서 II-A 및 C₃A의 초기 수화물인 2θ=9.7 부근에서 에트링자이트의 결정피크가 확인되었으며 2θ



<Fig. 6> XRD에 의한 수화시간별 $C_3A + II-A$ 시편의 수화생성물 결정피크 확인

=17.2 부근에서 나타난 $Ca(OH)_2$ 의 결정피크는 혼입된 II-A의 분말도 증가와 함께 서서히 감소되었다. 반면 $2\theta=25.4$ 에서 확인된 II-A의 결정피크는 AA-1→AA-4에서 증가되어 나타나는데

이는 분말도 향상에 따른 반응 비표면적의 증가에 기인한 미반응 II-A의 결정피크인 것으로 판단된다. 수화시간의 진행과 함께 에트링자이트의 결정피크는 II-A의 평균입경이 $6.3\mu m$, $2.5\mu m$

인 A3, A4를 각각 혼입한 AA-3, AA-4에서만 확인되었으며 이는 상대적으로 입도가 미세한 II-A의 반응 비표면적 증대 및 Ca²⁺, SO₄²⁻로의 이온 해리속도가 증가되어 C₃A의 수화반응성이 향상된 결과로 판단된다.

〈Fig. 7〉은 C₃S 단독 및 A1, A4를 각각 10wt %씩 혼입하여 제조한 SA-1, SA-4를 30분, 2시간, 12시간 수화한 시편의 수화생성물 확인을 위하여 측정된 XRD 결과이다. 수화시간 30분에서 활발히 수화반응이 진행되지 못하여 C₃S의 수화 결과 생성된 Ca(OH)₂의 결정피크가 각 수화시편의 경우 매우 작은 것으로 나타났다. 또한 혼입된 II-A의 입도가 매우 미세한 SA-4의 경우 전술한 바와 같이 반응 비표면적의 증대로 인한 미반응 II-A의 결정피크가 크게 나타났다.

그러나 2시간 수화시 C₃S 단독에서 수화반응성의 증대로 큰 Ca(OH)₂ 결정피크가 나타났으나 SA-1, SA-4에서는 수화반응에 의한 Ca(OH)₂의 결정피크가 매우 약하게 확인되고 있다. 반면 수화시간 12시간의 경우 C₃S 단독에 비해 활발한 수화반응에 의하여 SA-1, SA-4에서 강한 Ca(OH)₂의 결정 피크가 나타났다. 즉, C₃S의 단독에 대한 II-A의 혼입은 시멘트중에서 II-A가 C₃S의 수화반응을 촉진시킨다는 보고와 달리 C₃S의 정상적인 수화반응을 지연시키는 것으로 나타났으며 이는 시멘트중의 구성광물간 상호작용에 따른 영향이 완전히 배제되었기 때문으로 판단된다.

3.4 수화상태의 관찰

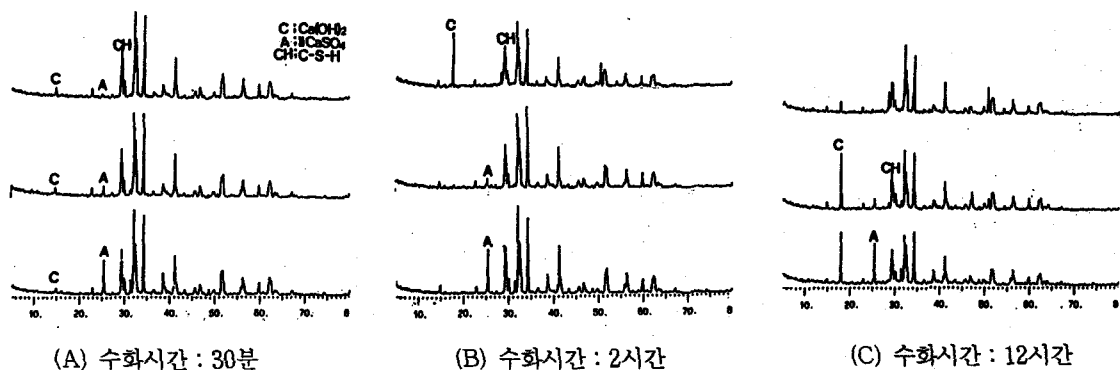
〈Photo. 2〉는 C₃A 단독 및 AA-1의 2→5→10

→30분으로 수화시간 진행시 수화상태를 SEM (×3000)을 통하여 관찰한 것이다. C₃A 단독에서 수화초기부터 C₃A 입자 표면에 Ca(OH)₂ 결정생성이 확인되었으며 수화시간의 증가와 함께 서서히 수화물량이 증가되는 것으로 나타났다.

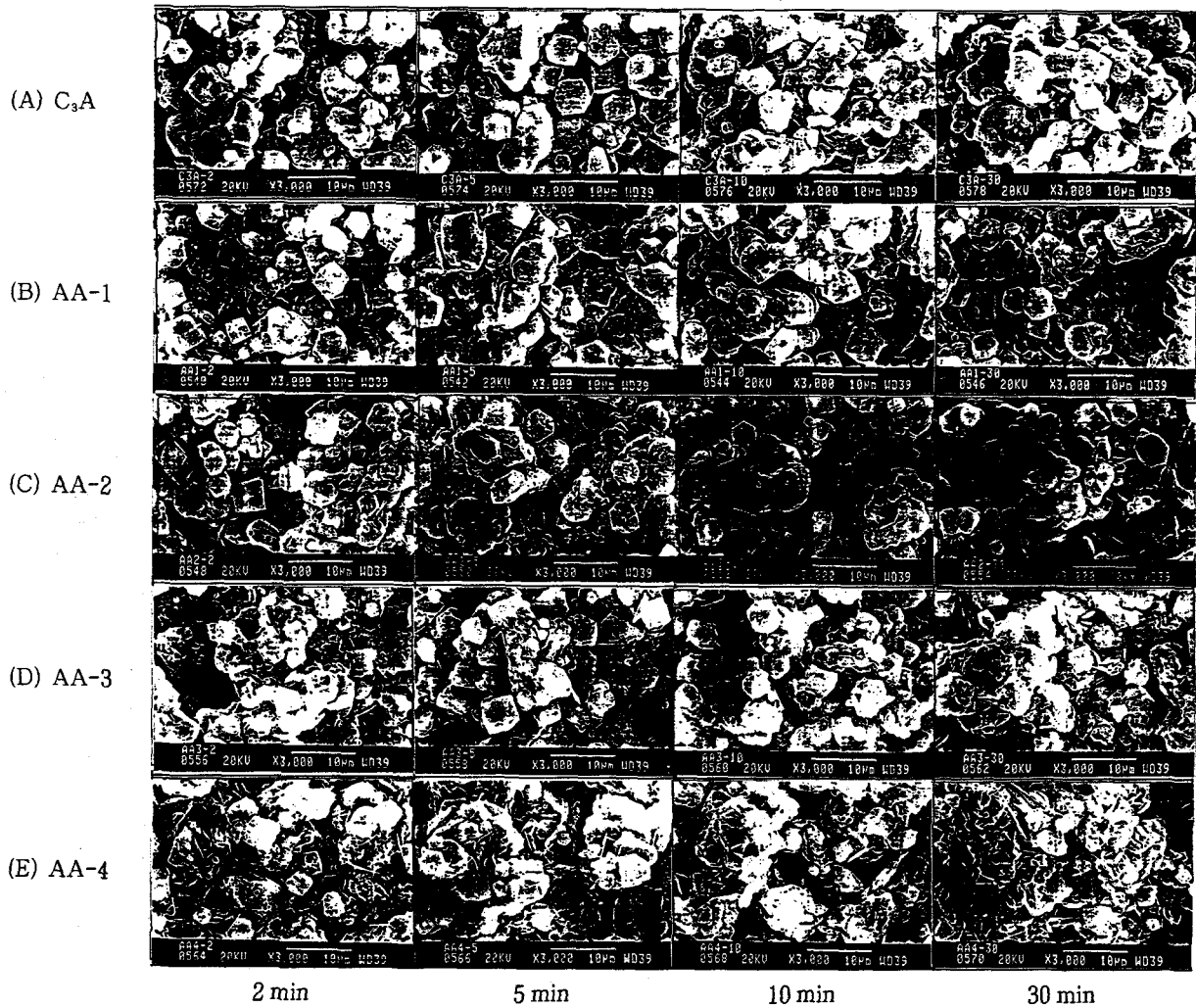
AA-1의 경우 II-A의 작용으로 인해 C₃A의 수화가 촉진되는 것이 수화생성물의 상대적인 증가로 확인되었고 역시 Ca(OH)₂의 결정이 C₃A 입자표면에 형성되었으며 거의 난용성인 II-A가 Ca(OH)₂의 용해촉진 작용에 의해 표면으로부터 용해되는 것이 관찰되었다.

〈Photo. 3〉의 AA-2, AA-3에서는 C₃A 입자 표면에서의 수화물량 생성이 더욱 증가되었으며 II-A의 표면 용해현상이 더욱 현저하게 나타났으며 특히, AA-3에서 침상형은 아니나 에트링자이트와 같은 수화물의 생성이 간극사이에서 확인되었으나 상대적으로 미반응 II-A가 존재하는 것도 확인되었다. 〈Photo. 4〉의 AA-4 수화시 2분 경과한 수화초기부터 C₃A 입자 표면 및 간극에 다량의 에트링자이트, Ca(OH)₂ 등의 수화생성물이 생성되었으며 수화시간의 진행과 함께 수화생성물량이 더욱 증가한 것으로 나타났다. 이로써 II-A의 혼입 및 분말도 증가는 수화물의 생성을 촉진하여 수화경화체의 porosity를 크게 저하시키는 데에도 기여하리라 판단된다.

C₃S 단독 및 SA-1, SA-4를 30분, 2시간, 12시간 경과시 수화시편의 수화상태를 〈Photo. 5〉에 나타내었다. 수화시간 30분부터 미량의 Ca(OH)₂의 결정이 확인되고 있으며 수화시간 2시간부터 주 수화생성물인 그물모양 형태의 C-S-H가 서서히 생성되다 12시간에는 C₃S 입자표면에



〈Fig. 7〉 XRD에 의한 수화시간별 C₃A + II-A 시편의 수화생성물 결정피크 확인



<Photo. 2> SEM에 의한 수화시간별 C₃A + II-A 시편의 수화상태 확인

다량 생성되는 것이 확인되었다. 그러나 XRD 분석결과에서 II-A의 혼입으로 C₃S의 수화가 다소 지연된다고 하였으나 SEM에 의해서는 C₃S 표면에 C-S-H의 생성시기가 오히려 빨라지는 경향을 보이므로 수화생성물에 대한 정성적 확인이외에 보다 정밀한 정량적 분석이 병행되어야 한다고 사료된다.

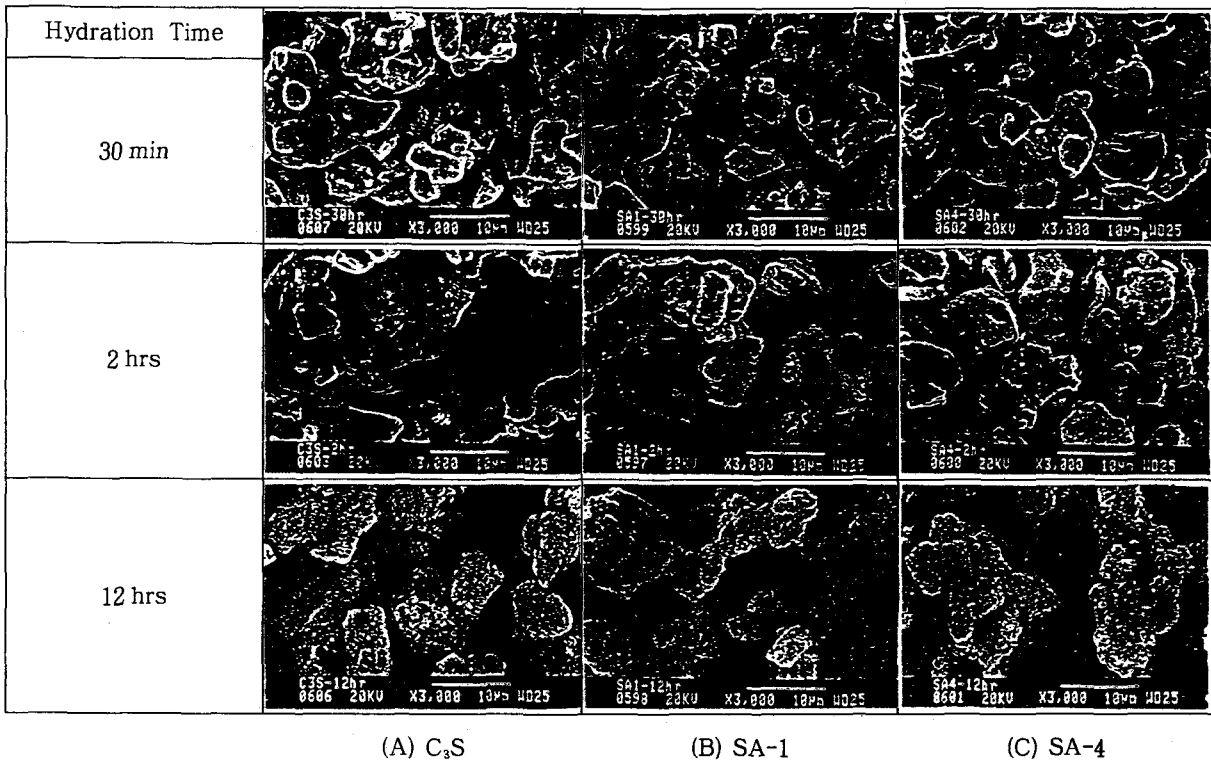
4. 결 론

1) C₃A, AA-1 및 AA-4의 최대 수화발열량은 각각 152.8, 138.4, 8.4cal/gh으로 나타난 결과 II-A의 혼입이 C₃A의 수화발열량을 감소시켰으며 이러한 경향은 II-A의 입도감소(분말도 증진)에 따라 더욱 현저하게 나타났다. 또한 수화발열 속도는 AA-1이 2.5분으로 가장 빠른 것

로 확인되었다. 한편 C₃S의 경우 II-A의 혼입이 최대 수화발열량의 증감에는 큰 영향을 미치지 않았으나 C₃S의 수화발열 속도를 지연시켰으며 이러한 경향은 혼입된 II-A의 입도가 미세할수록 더욱 두드러졌다.

2) 수화시편의 열분석 결과 수화시간 10분에서 270°C까지 C₃A 단독에 비해 AA-1과 AA-4의 중량 감소율이 크게 나타났으며 특히 270~300°C 사이에서 수화물의 분해에 따른 중량 감소율에서 AA-4가 C₃A보다 약 5wt% 이상의 큰 차이를 보였다. 12시간 수화시킨 C₃S의 경우에는 C₃A와는 달리 II-A 혼입에 의한 수화물량의 증가는 확인할 수 없었다.

3) 수화생성물의 확인을 위한 XRD 분석결과 AA-3, AA-4에서 II-A 및 C₃A의 초기 수화물



〈Photo. 3〉 SEM에 의한 수화시간별 C₃S+II-A 시편의 수화상태 확인

인 $2\theta=9.7$ 부근에서 에트링자이트의 결정피크가 확인되었으며 $2\theta=17.2$ 부근에서 나타난 Ca(OH)₂의 결정피크는 혼입된 II-A의 분말도 증가와 함께 서서히 감소되었다. C₃S 단독 및 SA-1, SA-4의 경우 수화시간 30분에서는 수화반응성의 저하로 Ca(OH)₂의 결정피크가 매우 미세하게 나타났다.

4) 수화상태를 확인한 SEM 분석결과 C₃A 단독시 수화초기부터 C₃A 입자 표면에 Ca(OH)₂ 결정이 생성되었으며 수화시간의 증가와 함께 서서히 증가되었다. AA-1, 2, 3, 4로 갈수록 II-A의 혼입 및 입도차이에 의해 C₃A의 수화가 촉진됨이 확인되었다. C₃S 및 SA-1, SA-4의 경우 수화시간 초기부터 미량의 Ca(OH)₂의 결정이 생성되었고 수화시간의 진행과 함께 그물모양 형태의 C-S-H가 다량 생성되는 것이 확인되었다.

〈참 고 문 헌〉

1. 송종택, 윤영모, "II형 무수석고의 수화", 단국대학교 논문집(1996).
2. 노재성, "규불화수소산염과 무수석고의 반응특성

및 실용화에 관한 연구-무수석고의 기초 물성 및 콘크리트 강도에 미치는 영향", (주)울산화학 최종연구보고서, 1997.

3. 전용희, 김정환, "무수석고가 시멘트경화체의 강도특성에 미치는 영향", 제23회 시멘트 심포지엄, 1995.
4. Etsuo SAKAI, Masaki DAIMON, "カルシウムアルミネート系水和物の形態制御", Inorganic Material, Vol.2, No.25, pp.375~382, 1995.
5. 三原敏夫外 3人, "エトリンナイト系混和材お使用した超早強コンクリートの性質, セメント・コンクリート, No.548, pp.50~56, 1992.
6. Deng Min and Tang Mingshu, "Formation and Expansion of Ettringite Crystal", Cement and Concrete Research, Vol. 24, pp.119~126, 1994.
7. Hong Zhang 외 2인, "Influence of the Type of Calcium Sulfate on the Strength and Hydration of Portland Cement under an Initial Steam-Curing Condition, Vol.26, pp.1505~1511, 1996.