

## 3CaO · 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaSO<sub>4</sub> - CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O - Ca(OH)<sub>2</sub> - 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 수화 특성

배승훈 · 송종택<sup>†</sup>

단국대학교 신소재공학과

(2003년 5월 14일 접수; 2003년 8월 1일 승인)

## Hydration Properties of 3CaO · 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaSO<sub>4</sub> - CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O - Ca(OH)<sub>2</sub> - 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System

Seung Hun Bae and Jong Taek Song<sup>†</sup>

Department of New Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

(Received May 14, 2003; Accepted August 1, 2003)

### 초 록

칼슘설포알루미네이트계 팽창시멘트는 수화하여 ettringite, monosulfate 등의 수화물을 생성하여 경화체의 수축을 보상함으로써, 균열의 발생을 방지한다. 본 실험에서는 칼슘설포알루미네이트계 팽창시멘트의 수화특성을 규명하기 위하여 화학합성법으로 3CaO · 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaSO<sub>4</sub>(C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S)을 제조하였으며, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S-Ca(OH)<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O-C<sub>3</sub>A계의 수화특성을 알아보았다. 화학합성법에 의해 1300°C에서 잘 발달한 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S를 제조할 수 있었고, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S-Ca(OH)<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O계의 주요수화 생성물은 ettringite이었으며, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S-Ca(OH)<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O-C<sub>3</sub>A는 수화초기에 ettringite를 생성하였다가 석고가 소비되면서 monosulfate로 전이하였다.

### ABSTRACT

When calcium sulfoaluminate-based expansive cement was hydrated, ettringite and monosulfate were mainly formed. The crack of hardened cement was prevented by compensating drying shrinkage due to formation of the above hydrates. In order to study the hydration properties of calcium sulfoaluminate-based expanding cement, 3CaO · 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaSO<sub>4</sub>(C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S) was prepared by chemical synthesis, and then the hydration of C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S-Ca(OH)<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O-C<sub>3</sub>A system was characterized. Good C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S phase was prepared at 1300°C by chemical synthesis, and the main hydration product of C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S-Ca(OH)<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O system was ettringite. In the case of hydration C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S-Ca(OH)<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O-C<sub>3</sub>A system, ettringite was formed in the early period and it was transformed into monosulfate while consumed gypsum.

**Key words :** Calcium sulfoaluminate, Chemical synthesis, Hydration, Ettringite, Monosulfate

### 1. 서 론

ASTM에 의한 팽창재의 분류기준에 의하면, K-type 팽창재는 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S, CaSO<sub>4</sub> 및 CaO의 세성분의 조합에 그 기준을 둔다. K-type 팽창재는 수화생성물로서 ettringite를 생성하여 시멘트 · 콘크리트 경화체의 팽창특성을 증대시킨다. 또한, 그 조성에 따라 수화시에 속경성, 팽창성 및 고강도성 등의 특성을 가짐으로써 시멘트 · 콘크리트에 기능성을 부여한다.<sup>1-4)</sup>

일반적으로, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S는 CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O의 고상반응법(solid-state reaction)을 이용하여 제조하여 왔으며, 그 비표면적은 매우 낮은 값을 갖는다. 그리고 최근에는 PVA(Polyvinyl Alcohol) 수용액을 이용한 화학적

합성방법으로 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S를 제조하는 연구가 새로이 진행되고 있다. 여기에서 PVA는 PVA의 중합네트워크 구조 안에 금속이온의 균일한 분배를 확실하게 하고, 용액으로부터 그들의 분리(편석)와 조기침전을 억제한다. 이 방법에 의해 준비된 분말은 nano 또는 초미세 결정크기를 갖는 고순도 성분, 높은 비표면적, 그리고 비교적 낮은 소성온도에서 높은 반응성을 가지게 된다.<sup>5)</sup>

또한, OPC를 이루는 주요 네가지의 클링커중 C<sub>3</sub>A는 석고와 반응하여 ettringite를 형성함으로써 시멘트 경화체의 팽창 및 수축을 일으킨다. 따라서, 칼슘설포알루미네이트계 팽창시멘트에 있어서 ettringite 형성에 의한 팽창특성을 나타내는 이들 사이의 반응관계에 대해서 조사하는 것은 매우 의미있는 것이라 할 수 있다.

본 연구에서는 PVA process에 의해 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 클링커를 제조하였으며, 고상반응법을 이용하여 C<sub>3</sub>A를 합성하였고 시약급의 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O 및 Ca(OH)<sub>2</sub>와 혼합해 이들 사이의 반응을 조사하였다. 실험은 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S-CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O-

<sup>†</sup>Corresponding author : Jong Taek Song  
E-mail : song8253@dankook.ac.kr  
Tel : +82-41-550-3533 Fax : +82-41-550-3530

Ca(OH)<sub>2</sub>계와 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄-CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O-Ca(OH)<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>A계로 진행하였다. 또한, 고상반응법으로 제조한 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄와도 비교 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 클링커의 제조

#### 2.1.1. C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄의 제조

PVA process에 의해 화학적으로 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄를 합성하기 위해 pyrex bowl에 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O와 5% Polyvinyl Alcohol(PVA)를 넣고, hot plate에서 90°C로 수분을 증발시키면서 반응시켰다. 수분이 모두 증발하면, 건조기에서 200°C로 건조하였다. 건조한 시료는 전기로에서 승온속도 5°C/min로 1100°C와 1300°C에서 각각 1시간동안 소성하였다.<sup>6)</sup>

고상반응법으로 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄를 제조하기 위해 시약급의 CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O를 사용하였다. 원료는 CaO : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SO<sub>3</sub> 몰비가 4 : 3 : 1이 되도록 혼합하여 불 밀에서 에탄올과 함께 24시간동안 습식 혼합하였고, vacuum dry oven에서 건조하였다. 혼합된 시료는 지름 1 cm의 성구로 제작하여 1일 공기중에서 건조시켰고, 소성은 SiC 전기로에서 승온속도 5°C/min로 900°C에서 2시간 탈탄산 후, 1350°C에서 1시간동안 holding시켜 소성하였다.

#### 2.1.2. C<sub>3</sub>A의 제조

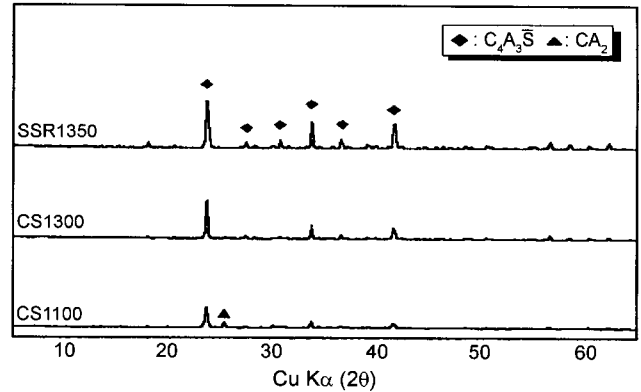
시약급의 CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 몰비가 3 : 1이 되도록 조절하여 습식 혼합 후, 120°C에서 12시간 동안 건조하였다. 혼합, 건조된 시료는 분쇄 후 지름 1 cm 정도의 성구로 제작하여 1일 공기중에서 건조하였다. 건조한 성구를 SiC 전기로에서 승온속도 5°C/min로 1000°C에서 2시간 유지하여 탈탄산 후, 1380°C에서 3시간 소성하였다. 소성은 XRD 상에 free-CaO의 peak가 확인되지 않을 때까지 반복소성하였다.

### 2.2. 수화실험

수화실험은 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄-CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O-Ca(OH)<sub>2</sub>계와 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄-CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O-Ca(OH)<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>A계로 진행하였다. 제조한 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄와 C<sub>3</sub>A에 CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, Ca(OH)<sub>2</sub>를 각각 첨가하여 W/S=1.0의 비율로 수화실험을 하였다. 물과 혼련한 페이스트는 플라스틱 용기에 넣어 항온항습기(Temp.=23°C, R.H=90%)에서 양생하였으며, 1, 2, 4, 6, 12 h, 1, 3, 7 days에 각각 아세톤을 이용하여 수화정지하였다. 수화정지한 시료는 건조기(45°C)안에서 1일간 건조시켜 분석에 사용할 때까지 데시케이터에 보관하였다. 또한, 수화시간에 따른 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄-CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O-Ca(OH)<sub>2</sub>계의 수화진행율을 알아보기 위해 강열감량률을 조사하였다. Table 1은 본 실험에서 사용한 팽창재의 배합비이다.

**Table 1.** Batch Ratio of Expanding Admixtures (wt%)

	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	CSH <sub>2</sub>	CH	C <sub>3</sub> A
C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄-CSH <sub>2</sub> -CH	25.09	56.63	18.28	-
C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄-CSH <sub>2</sub> -CH-C <sub>3</sub> A	12.55	28.31	9.14	50.00



**Fig. 1.** XRD pattern of C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ clinkers prepared by Chemical Synthesis (CS) and Solid-State Reaction (SSR).

### 2.3. 기기 분석

제조한 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 및 C<sub>3</sub>A의 분석은 XRD(SHIMAZU DX-D1, 4°C/min)를 이용하여 실시하였다. 각 재령별로 수화정지한 시편에 대한 분석은 XRD, DSC(SHIMAZU DSC-50, 10°C/min) 및 SEM(JEOL JSM-5200, 25 kV)을 이용하여 수화생성물을 확인 및 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 클링커의 특성

#### 3.1.1. C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 클링커

PVA process에 의한 화학합성법 및 고상반응법에 의해 제조한 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 클링커의 XRD 회절피크를 Fig. 1에 나타내었다.

화학합성법을 이용하여 1100°C에서 소성한 클링커(이하 CS1100)는 중간화합물 형태의 CA<sub>2</sub> 피크를 확인할 수 있었으며, CA<sub>2</sub> 피크 이외에는 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄가 확인되었다. 1300°C에서 소성한 클링커(이하 CS1300)에서는 CA<sub>2</sub> 피크를 거의 확인할 수 없었으며 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄만이 확인되었다. CS1100에서 나타났던 CA<sub>2</sub>는 소성온도가 올라감에 따라 비정질 matrix내 존재하는 Ca, Al 및 SO<sub>3</sub> 이온과의 계속적인 반응으로 인해 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄를 생성하며 소멸한다.<sup>6)</sup>

고상반응법을 이용하여 1350°C에서 소성한 클링커(이하 SSR1350)에서는 거의 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄가 확인되었으며, 미량의 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>가 존재하였다.

질소분위기에서 측정된 비표면적 측정결과에서 CS1100은 2.5 m<sup>2</sup>/g, CS1300은 1.0 m<sup>2</sup>/g 그리고, SSR1350은 0.54 m<sup>2</sup>/g를 각각 얻었다.

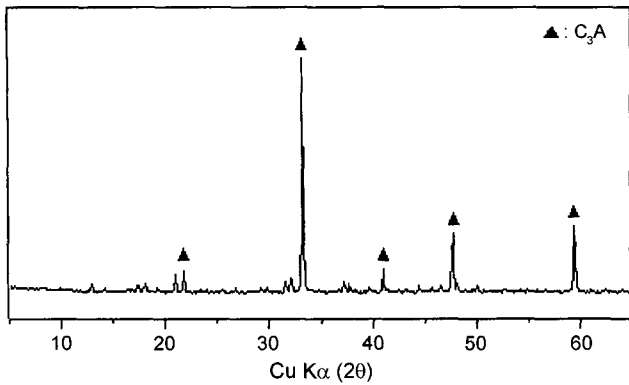


Fig. 2. XRD pattern of C<sub>3</sub>A powder prepared by solid-state reaction.

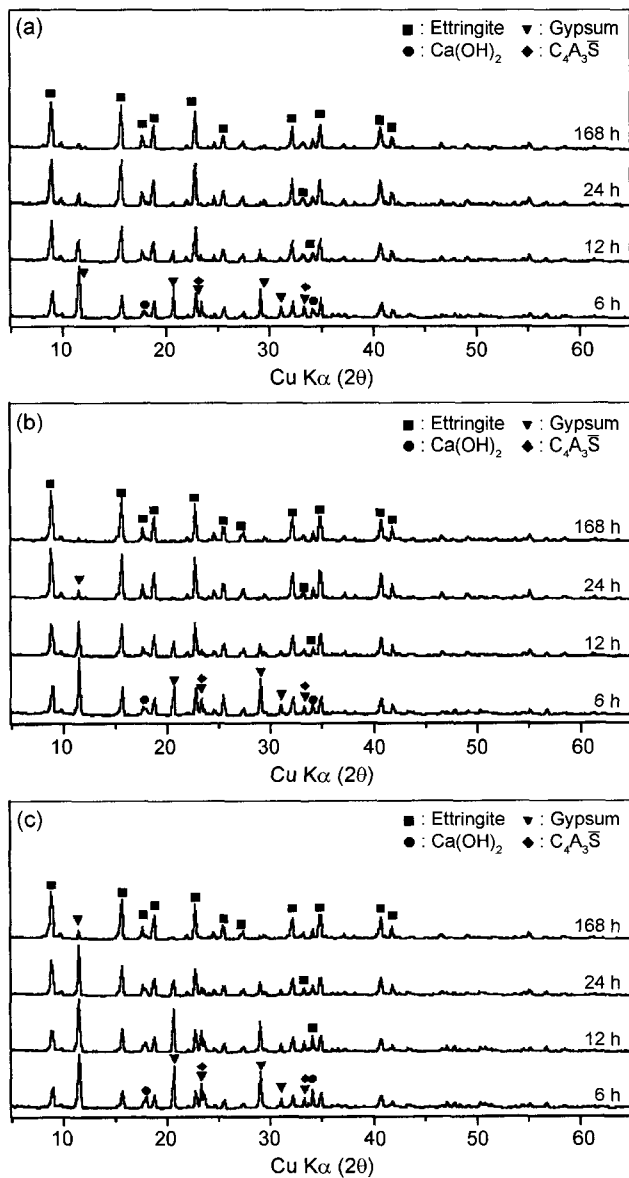


Fig. 3. XRD patterns of C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S-CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O-Ca(OH)<sub>2</sub> system with hydration time; (a) CS1100, (b) CS1300, and (c) SSR1350.

### 3.1.2. C<sub>3</sub>A 클링커

C<sub>3</sub>A는 1차 소성시 다소 많은 양의 미반응 CaO가 확인 되었으며, Fig. 2는 3차 소성하여 얻은 클링커의 XRD 분석결과이다. 미반응 CaO는 거의 확인되지 않았으며, 잘 발달한 C<sub>3</sub>A 클링커를 합성할 수 있었다.

## 3.2. 수화특성

### 3.2.1. C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S-CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O-Ca(OH)<sub>2</sub>계

수화시간에 따른 각 시편의 XRD 결과를 Fig. 3에 나타 내었다. 주 수화 생성물은 ettringite이며, 미량의 mono-sulfate가 생성되었다. 주수 후 반응은 빠르게 진행되었으 며, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S, Ca(OH)<sub>2</sub>, 석고와 같은 출발물질의 피크가 감 소하면서 ettringite가 생성되었고, 시간이 경과함에 따라 peak강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. CS1100과 CS1300은 수화 6시간과 12시간, SSR1350은 수화 1일과 3일 사이에 석고피크(11.5° 부근)가 급격하게 감소하는 것 을 알 수 있었다.

각 시편의 수화시간에 따른 열분석 결과를 Fig. 4에 나 타내었다. 주수 후 120~145°C 부근의 ettringite에 의한 흡 열피크와 150°C, 180°C 부근의 석고 및 435°C 부근의 수 산화칼슘에 의한 흡열피크를 확인할 수 있었다. 석고 및 수산화칼슘의 흡열피크는 시간이 지남에 따라 ettringite를 생성하며 소실되어 갔다. CS1100과 CS1300은 수화 12시 간에서 24시간 사이에 석고 및 수산화칼슘에 의한 열적 피크는 거의 확인할 수 없었으며, ettringite에 의한 피크 만이 확인되었다. 특히, CS1300은 수화 12시간에도 출발 물질에 의한 피크가 미비하였다. 반면, SSR1350은 수화 24시간에 있어서도 강한 석고 및 수산화칼슘의 피크가 확 인되었다.

DSC 결과에서 확인된 ettringite의 흡열피크(120~145°C) 및 석고의 흡열피크의 면적을 계산하여 얻은 크기를 Fig. 5에 도시하였다. 흡열피크의 면적계산은 각 피크의 변곡 점과 변곡점사이의 면적을 SHIMAZU사의 TA-1 프로그 램을 이용하여 적분하여 얻은 값이다. CS1100과 CS1300 은 비교적 수화초기인 24시간 이전에 매우 빠르게 석고 가 소비되면서 ettringite가 생성되었고, 24시간 이후에는 석고의 소비로 인해 ettringite량의 변화가 미비하였다. SSR 1350은 수화 72시간까지 비교적 완만하게 석고가 소비되 면서 ettringite도 서서히 생성되었고, 72시간 이후에도 석 고가 소비되면서 ettringite의 양이 지속적으로 증가하고 있음을 알 수 있다.

열분석 및 강열감량 결과를 토대로 하여 계산한 수화 시간에 따른 수화진행율을 Fig. 6에 나타내었다. 수화율 의 계산<sup>7)</sup>은

$$aC_4A_3S + bCSH_2 + cCH + nH_2O \rightarrow dC_4ASH_x + eC_6AS_3H_{32} + fAH_3 + gC_3A \cdot 1/2CaSO_4 \cdot 1/2CH \cdot H_{15}$$

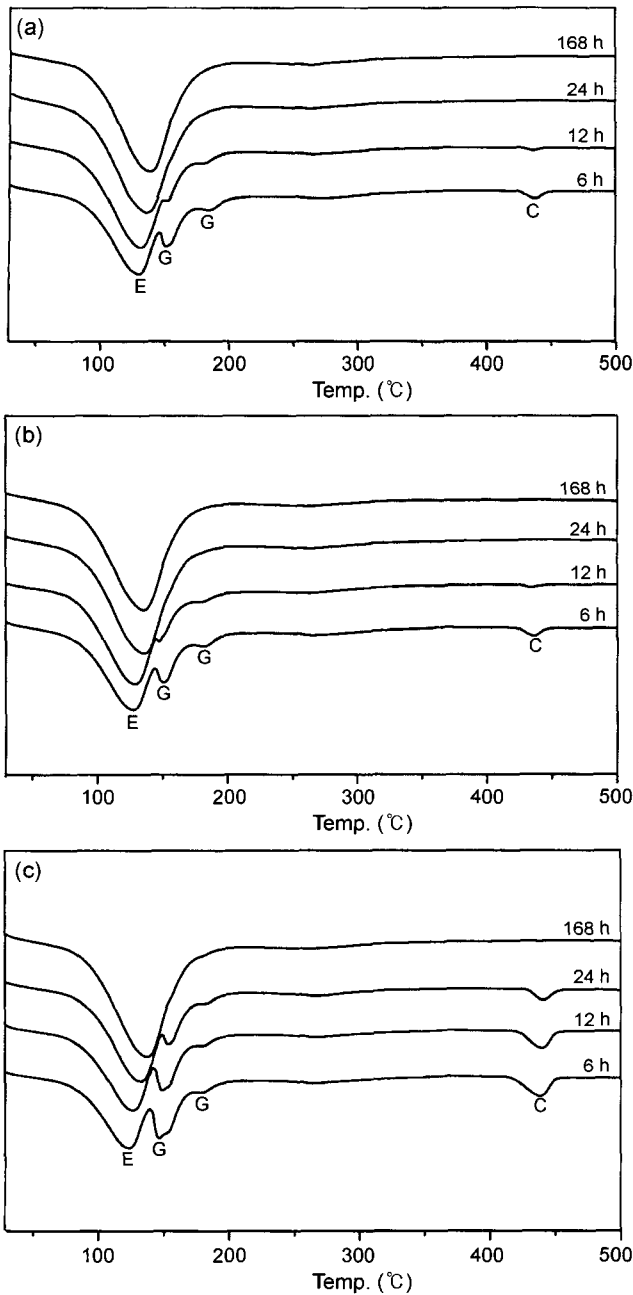


Fig. 4. DSC Curves of  $C_4A_3\bar{S}$ - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - $Ca(OH)_2$  system with hydration time; (a) CS1100, (b) CS1300, and (c) SSR1350 (E : Ettringite G : Gypsum C : Calcium hydroxide).

$$\alpha = f(t) = \frac{[A\Delta m_{H_2O}/m - D]}{[(A-B)\Delta m_{H_2O}/m + C - D]}$$

$$\begin{aligned} \{A &= aC_4A_3\bar{S} + bC\bar{S}H_2 + cCH \\ B &= dC_4ASH_x + eC_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32} + fAH_3 + gC_3A \cdot 1/2CaSO_4 \cdot 1/2CH \cdot H_{15} \\ C &= (dx + 32e + 3f + 31g/2)H_2O, D = (2b+c)H_2O \} \end{aligned}$$

을 이용하여 실시하였다.  
본 계에서 수화반응은

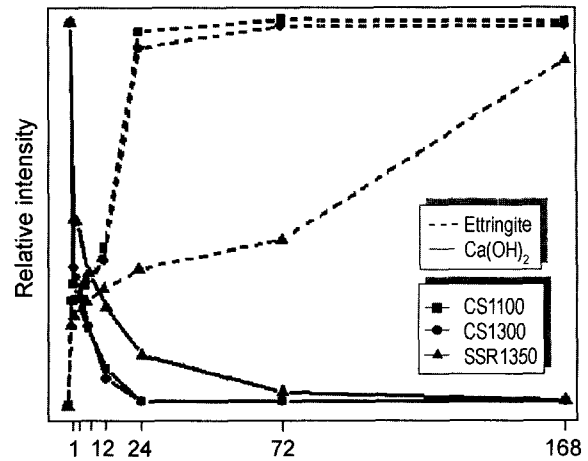


Fig. 5. Relative intensities of ettringite and gypsum measured by DSC in  $C_4A_3\bar{S}$ - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - $Ca(OH)_2$ - $H_2O$  system.

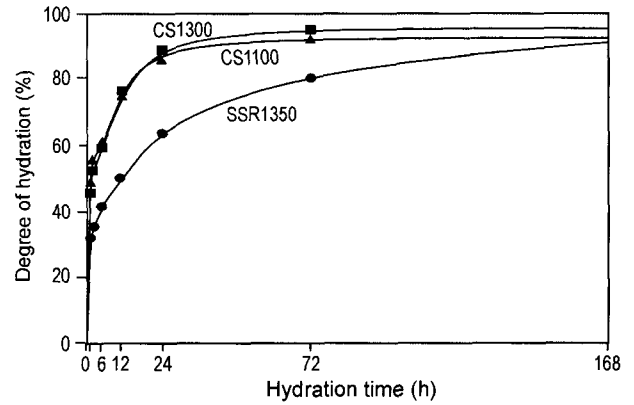


Fig. 6. Degree of hydration calculated by ignition loss in  $C_4A_3\bar{S}$ - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - $Ca(OH)_2$ - $H_2O$  system.

$C_4A_3\bar{S} + 8CaSO_4 \cdot 2H_2O + 6Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow 3C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$   
로 진행되는 것을 앞선 XRD 및 DSC 결과를 통해서 확인할 수 있었다.

모든 시편이 초기에 유도기를 거치지 않고, 매우 빠르게 반응이 진행되었으며, 수화 1시간에 CS1100은 52.5%, CS1300은 51% 그리고 SSR1350은 31.7%의 수화율을 각각 나타내었다. 화학합성법에 의한 시편은 수화 24시간에 CS1100은 90%, CS1300은 92.2%를 나타내며 빠르게 수화가 진행하였고, 24시간 이후에는 비교적 완만하게 수화가 진행하고 있는 것을 볼 수 있다. 반면에, SSR1350은 수화가 비교적 완만하게 진행하면서 24시간에 66.9%의 수화율을 보였고, 이후에도 서서히 수화가 진행되고 있다. Ettringite는 수화 1일 이내에는 빠르게 형성되고, 1일 후에도 그 농도는 지속적으로 일정하게 조금씩 증가한다. 또한, ettringite 생성량은  $C_4A_3\bar{S}$  양이 많을수록 증가한다.<sup>8)</sup>

Fig. 7은 수화 3일된 각 시편의 SEM 관찰 결과이다. 모

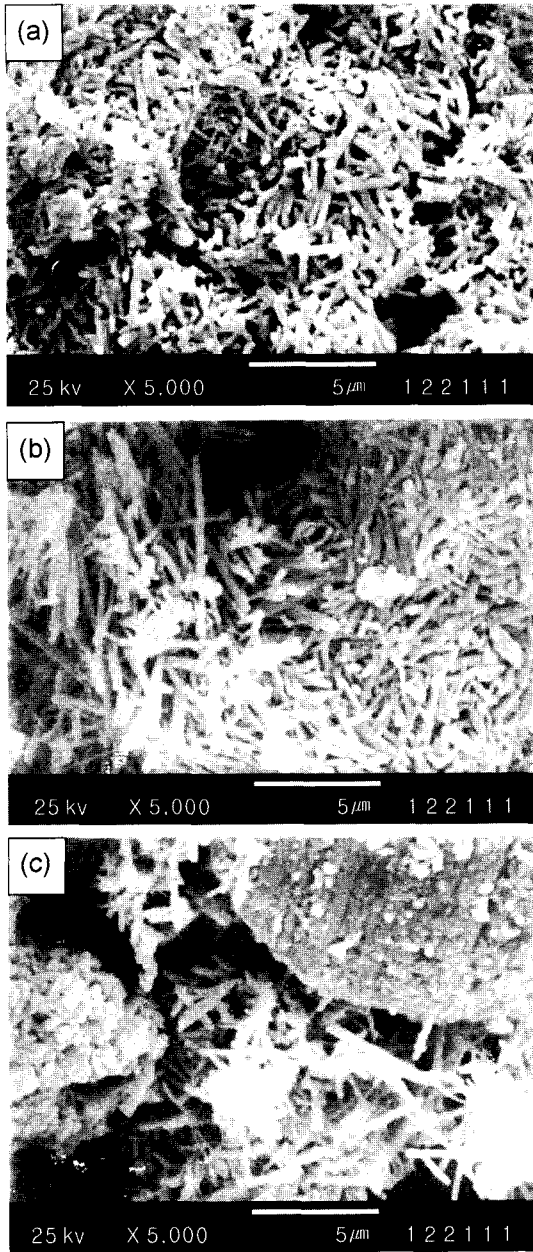


Fig. 7. SEM photographs of C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S-CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O-Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system hydrated for 3 days; (a) CS1100, (b) CS1300, and (c) SSR1350.

든 시편에서 주 수화생성상인 주상의 ettringite가 치밀하게 발달되어 있는 것을 볼 수 있다. 그리고, SSR1350(c)에서는 ettringite와 함께 수화반응의 느린 진행으로 인해 반응물인 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S상도 관찰된다.

3.2.2. C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S-CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O-Ca(OH)<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>A계

수화시간에 따른 각 시편의 XRD 분석결과를 Fig. 8에 나타내었다. 모든 시편에서 수화 1시간에 수화 생성물로서 monosulfate와 ettringite가 생성되고 있음을 확인할 수 있다. 수화가 진행함에 따라 석고가 소비되면서 ettringite

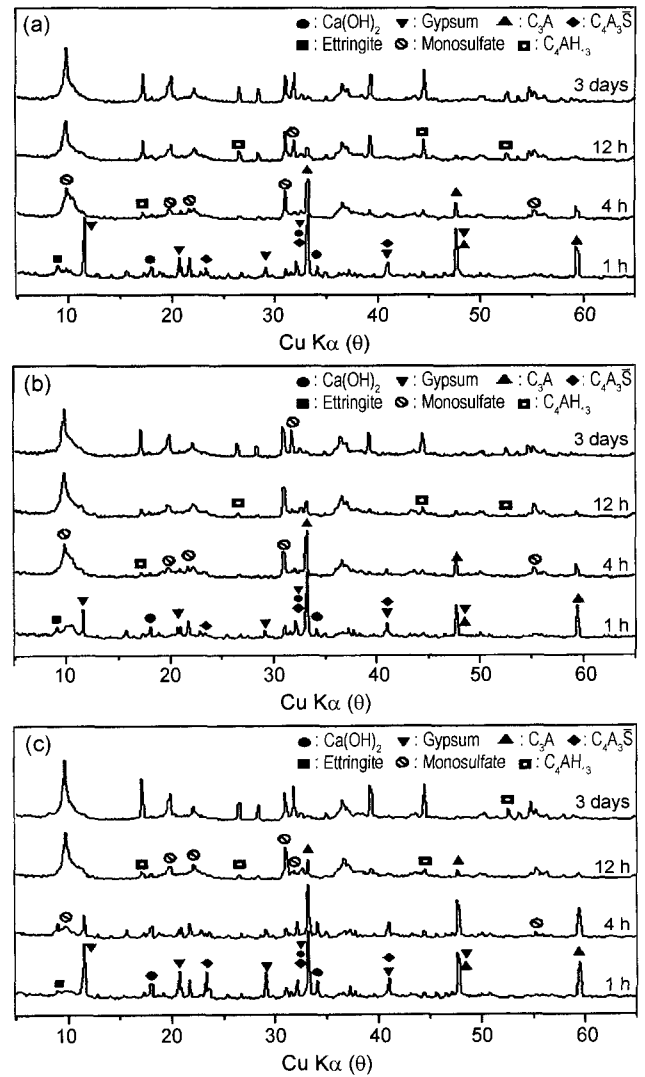
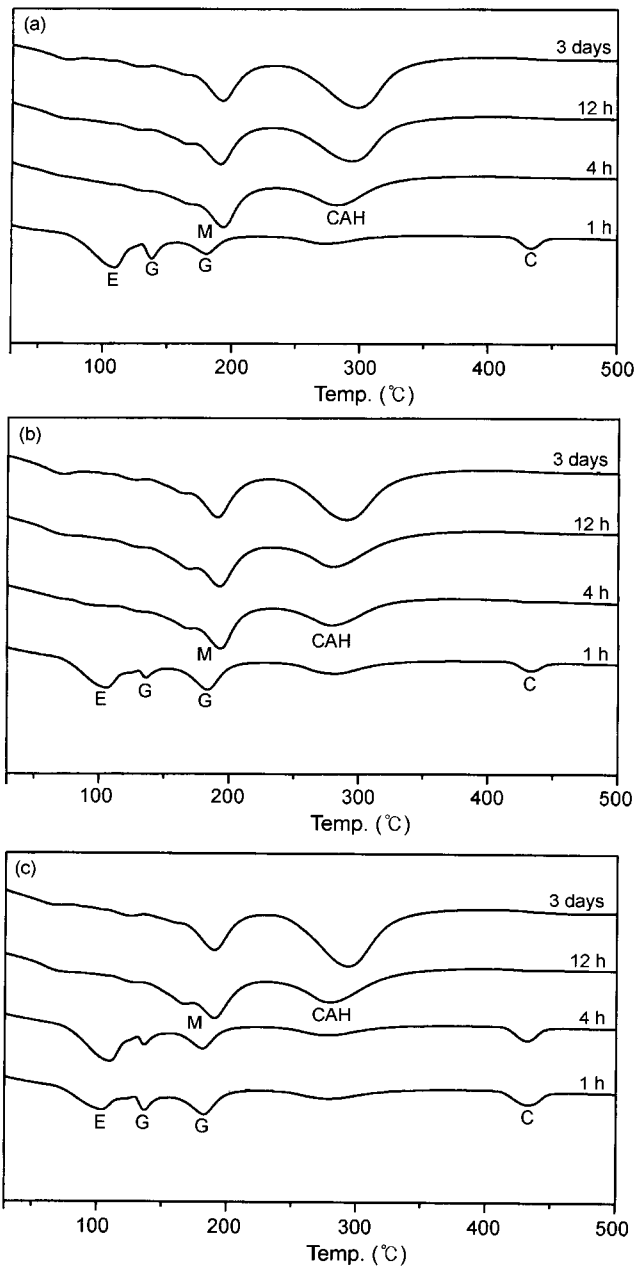


Fig. 8. XRD patterns of C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S-CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O-Ca(OH)<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>A system with hydration time; (a) CS1100, (b) CS1300, and (c) SSR1350.

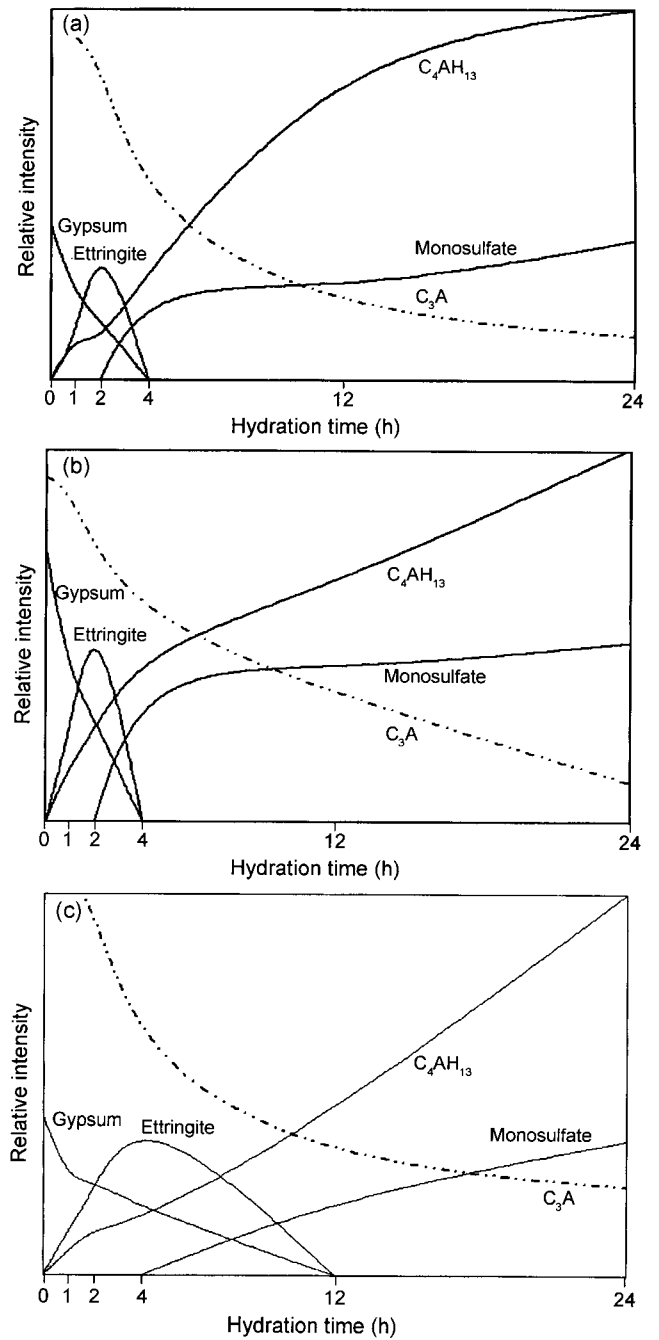
는 monosulfate로 전이하였으며, CS1100과 CS1300은 수화 4시간, SSR1350은 수화 12시간에 거의 모든 ettringite가 전이하였다. 출발물질이 거의 소비된 후, 미반응 C<sub>3</sub>A에 의해 칼슘알루미네이트계 수화생성물인 C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>이 생성되었다.<sup>8)</sup> 수화 3일에서 최종생성물인 monosulfate와 C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>이 확인되었다.

각 시편의 수화시간에 따른 열분석 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 앞선, XRD 분석 결과와 마찬가지로 주수 후 수화초기에 수화생성물인 ettringite(약 80~110°C)의 흡열 피크가 나타나고 있는 것을 확인할 수 있다. CS1100과 CS1300은 수화 4시간, SSR1350은 12시간에 석고 및 수산화칼슘의 피크가 없어지면서 ettringite가 monosulfate로 전이하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 수화가 진행함에 따라 C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>의 흡열피크가 증가하고 있다.



**Fig. 9.** DSC curves of  $C_4A_3\bar{S}$ - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - $Ca(OH)_2$ - $C_3A$ - $H_2O$  system with hydration time; (a) CS1100, (b) CS1300, and (c) SSR1350 (E: Ettringite G: Gypsum C: Calcium hydroxide M: Monosulfate CAH: Calcium Aluminate Hydrates).

출발 물질과 생성물질간의 수화시간에 따른 상호관계를 알아보기 위해 각 물질의 양을 고찰하였다. 실선으로 표시된 것은 DSC를 이용하여 각 온도(ettringite: 100°C, 석고: 140°C 및 180°C, monosulfate: 190°C,  $C_4AH_{13}$ : 295°C,  $Ca(OH)_2$ : 430°C)에서 나타나는 물질의 흡열 피크 면적을 구하였으며, 점선으로 표시된 것은 XRD를 이용하여 나타낸 것으로  $C_3A$ 의 양을 추정하기 위하여



**Fig. 10.** Relative intensities of starting materials and hydrated products in  $C_4A_3\bar{S}$ - $Ca(OH)_2$ - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - $C_3A$ - $H_2O$  system; (a) CS1100, (b) CS1300, and (c) SSR1350.

약 59°(2θ)에서 나타나는 피크 변화량의 상대강도를 사용하였다.

Fig. 10(a)와 (b)는 각각 CS1100과 CS1300의 수화시간에 따른 출발물질과 생성물질간의 상호관계이다. 초기에 반응물질간의 빠른 반응이 진행되면서 ettringite가 생성되었으며, 석고가 소비되는 4시간 이후에는 ettringite가 monosulfate로 전이하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 수화 4시간

이후 미반응 C<sub>3</sub>A는 C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>을 생성하면서 감소하는 것이 확인되었다.

Fig. 10(c)는 SSR1350의 수화시간에 따른 출발물질과 생성물간의 상호관계이다. 앞선, CS1100과 CS1300에 비해 반응이 느리게 진행하면서 수화 12시간에 ettringite가 monosulfate로 전이하였으며, 미반응 C<sub>3</sub>A에 의한 C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>이 생성되었다.

Figs. 11과 12는 각각 수화 12 h, 3 days에서의 SEM 관찰결과이다. 수화 12시간에 CS1100(a)과 CS1300(b)은 석

고가 소비되면서 ettringite가 monosulfate로 전이되면서 육각판상의 monosulfate상이 관찰되어진다. 반면에, SSR1350(c)은 수화반응이 화학합성법에 비해 느리게 진행됨으로써 침상의 ettringite가 존재하고 있음을 볼 수 있다. 수화 3일에는 모든 시편에서 전이가 일어나고, 주 생성상인 monosulfate와 미반응 C<sub>3</sub>A에 의한 중간수화물인 C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>의 상도 보이고 있다. C<sub>3</sub>A의 수화시 석고가 존재하지 않으면, 저결정성의 calcium aluminate hydrate계 형태의 저결정성 생성물이 생성된다.<sup>8)</sup>

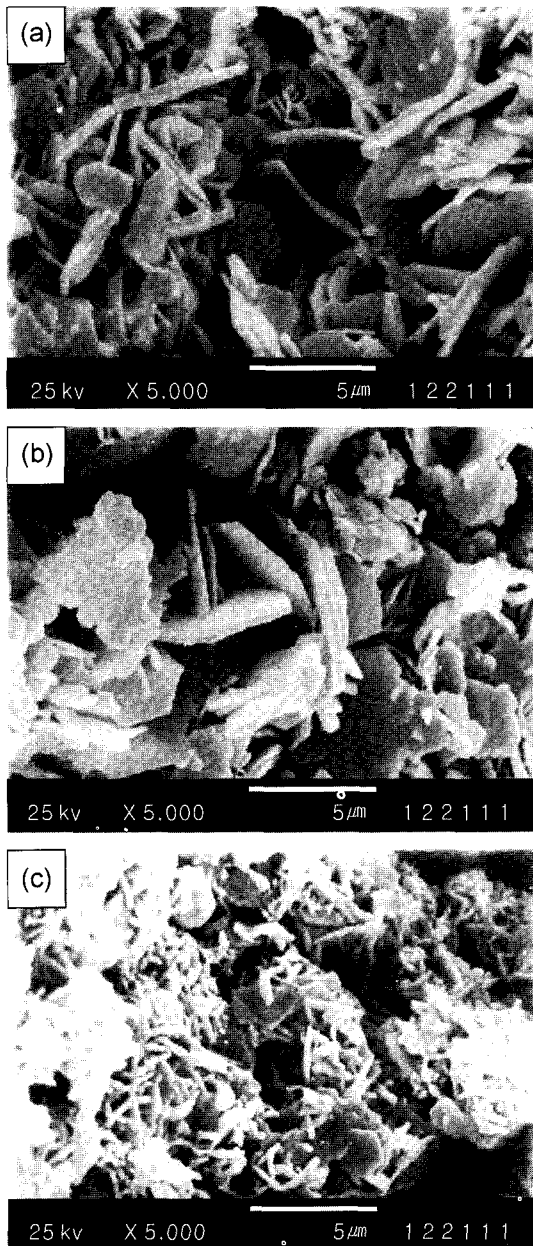


Fig. 11. SEM photographs of C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S-CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O-Ca(OH)<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>A-H<sub>2</sub>O system hydrated for 12 h; (a) CS1100, (b) CS1300, and (c) SSR1350.

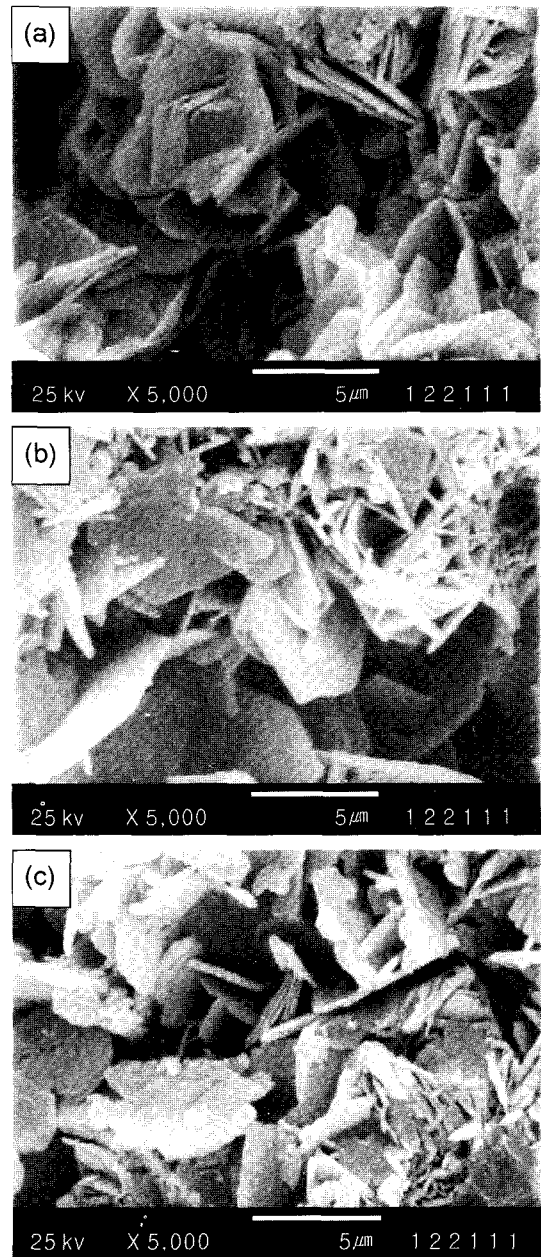


Fig. 12. SEM photographs of C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S-CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O-Ca(OH)<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>A system hydrated for 3 days; (a) CS1100, (b) CS1300, and (c) SSR1350.

## 4. 결 론

화학합성법 및 고상반응법을 이용하여 제조한  $C_4A_3\bar{S}$ 를 이용하여  $C_4A_3\bar{S}-CaSO_4 \cdot 2H_2O-Ca(OH)_2$ 계와  $C_4A_3\bar{S}-CaSO_4 \cdot 2H_2O-Ca(OH)_2-C_3A$ 계로 나누어 수화실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1.  $C_4A_3\bar{S}-CaSO_4 \cdot 2H_2O-Ca(OH)_2$ 계의 주 수화 생성물은 ettringite였고, 출발 물질간의 빠른 반응에 의해 수화 초기에 생성되었다. 화학합성법으로 제조한 CS1100(12시간 : 79%, 24시간 : 90%)과 CS1300(12시간 : 77%, 24시간 : 92%)이 고상반응법으로 제조한 SSR1350(12시간 : 50%, 24시간 : 67%)에 비해 그 수화 반응이 빠르게 진행되는 것을 확인할 수 있었다.

2.  $C_4A_3\bar{S}-CaSO_4 \cdot 2H_2O-Ca(OH)_2-C_3A$ 계의 주 수화 생성물은 monosulfate와 calcium aluminate hydrate계 수화물인  $C_4AH_{13}$ 이었다. 수화 초기에 ettringite가 생성되었다가 석고 가 소비되면서 monosulfate로 전이(CS1100 및 CS1300 : 4시간, SSR1350 : 12시간)하였고, 미반응  $C_3A$ 에 의한  $C_4AH_{13}$ 이 다량으로 생성되었다.

3. PVA process를 이용하여 화학합성법으로 1100°C와 1300°C에서 소성하여 제조한  $C_4A_3\bar{S}$ 는 고상반응법으로 1350°C에서 소성한  $C_4A_3\bar{S}$ 보다 더 높은 비표면적을 가지며, 수화시 반응성이 우수하게 나타났다. 또한, 화학합성법으로 제조한 두  $C_4A_3\bar{S}$ 는 수화경향이 거의 유사하게 나타났다.

## 감사의 글

이 연구는 2002학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. G. Y. Shin and K. S. Han, "The Early Hydration Characteristics of the System  $C_3S-C_3A-C_4AF(1)$ ," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27** [8] 1055-63 (1990).
2. A. A. Tabikn and R. J. Weht, "An X-ray Diffraction Analysis of Portland Cement," *Cem. Concr. Res.*, **1** 317-28 (1971).
3. L. J. Parrott, R. G. Palel, and D. C. Killoh, "Effect of Age on Diffusion in Hydrated Alite Cement," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [4] (1984).
4. H. Itsumi, "Recent Concrete Admixtures/2.4 Expanding Admixtures," *Cement Technology(in Jpn.)*, **26** [4] 32-6 (1988).
5. E. A. Benson, S. J. Lee, and W. M. Kriven, "Preparation of Portland Cement Components by PVA Solution Polymerization," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [8] 2049-55 (1999).
6. J. T. Song and J. F. Young, "Direct Synthesis and Hydration of Calcium Aluminosulfate( $Ca_4Al_6O_{16}S$ )," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** [3] 535-39 (2002).
7. P. K. Metha, "Investigation on Energy-saving Cement," *World Cement Technology*, May, 166-77 (1980).
8. P. K. Metha, "Energy Resources and the Environment a Review of the us Cement Endustry," *World Cement Technology*, August, 144-60 (1978).