

이산화탄소 저감형 CSA합성을 통한 수축저감형 시멘트의 특성 평가

조용광 · 남성영 · 김춘식 · 조성현 · 이형우 · 안지환*[†]

한일시멘트 환경소재팀, *한국지질자원연구원 탄소광물화사업단

(2019년 1월 30일 접수, 2019년 3월 4일 수정, 2019년 3월 11일 채택)

Characterization of Shrinkage Reducing Type Cement Carbon Dioxide-reducible CSA Synthesis

Yong-Kwang Cho · Seong-Young Nam · Chun-Sik Kim

Sung-Hyun Cho · Hyung-Woo Lee · Ji-Whan Ahn*[†]

Environment Materials Team, Hanil Cement CO.Ltd., Chungbuk, Korea

Center for Carbon Mineralization, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources

(Received 30 January 2019, Revised 4 March 2019, Accepted 11 March 2019)

요 약

OPC의 건조수축을 개선시키기 위해 Calcium sulfaluminate(CSA)를 합성하여 수축저감형시멘트를 제조하였다. 본 연구에서는 합성된 CSA를 OPC에 10%, 13% 16%대체하여 응결시간, 압축강도, 길이변화율을 확인하였다. CSA를 함유한 수축저감형시멘트의 경우 Ca-Al-H₂계 수화물의 생성 활성화를 통해 응결시간이 크게 단축되는 것을 확인하였다. 압축강도의 경우 7일 강도 이후에는 기존OPC와 동등 수준이나 초기강도는 향상되는 결과를 확인하였다. 길이변화율은 28일 기준으로 -0.075%에서 -0.047%의 길이변화가 발생하였으며, 이로 인해 건조수축 안정성이 향상된 것을 확인하였다.

주요어 : 시멘트, 건조수축, 칼슘설포알루미네이트

Abstract - Calcium sulfaluminate (CSA) was synthesized to improve the shrinkage of OPC. In this study, the setting time, the compressive strength and the length change ratio were confirmed by replacing the synthesized CSA with OPC by 10% and 13% by 16%. In the case of shrinkage-reducing type cement, formation of Ca-Al-H₂-based hydrate was activated. Therefore, the setting time was shortened. The compressive strength of the shrinkage - reducing type cement is comparable to that of OPC after 7 days' strength. However, shrinkage reducing type cement showed improved initial strength compared to OPC. The length change ratio was found to be improved by drying shrinkage from -0.075% to -0.047% on the 28th day.

Key words : Cement, drying shrinkage, calcium sulfaluminate

1. 서론

현대사업의 급속한 발전과 함께 산업부산물 발생량이 급격히 증가되고 있는 추세이다. 따라서 환경 및 자원문제의 해결을 위해서는 산업부산물을 선택

적으로 사용한 고부가가치 제품의 개발이 요구되고 있다.(1) 환경 및 자원 재활용 등의 문제 해결을 위해서 산업 폐기물들은 선택적으로 사용한 고부가가치 제품의 개발이 요구되고 있는 실정이다. 특히 시멘트 산업은 성분이나 제조공정 측면에서 이러한 요구의 부응하는데 매우 적합한 산업으로 관련분야에서도 활발한 연구가 진행되고 있다. 시멘트 중에서도 포틀랜드시멘트(Ordinary portland cement, 이하

[†]To whom corresponding should be addressed.

Tel : +82-42-868-3573 E-mail : ahnjw@kigam.re.kr

OPC)는 1824년 영국의 Joseph Aspdin에 의해서 석회석과 점토를 혼합하여 만들어졌다. OPC는 건축재료로서 건축산업에 많은 영향을 주었으며, 보편적인 건축재료로 활용되고 있다. OPC를 사용한 제품의 경우 탄성율이 작아서 경화 중 수화열에 의한 온도 응력과 건조수축에 기인하여 쉽게 균열이 발생하는 단점을 가지고 있다.(2) 시멘트의 건조수축을 개선하는 방안으로는 경화 후 팽창성과 chemical prestress를 부여하여 수축량을 보상해주는 방법이 있는데 이러한 팽창반응을 일으키는 물질로는 칼슘설포알루미네이트(Calcium sulfoaluminate, $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaCO}_4$ 이하 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 또는 CSA)를 활용하는 방안이 검토되고 있지만 현재 많은 연구가 이루어지지 못하고 있는 실정이다.(3) CSA는 OPC와 물과 함께 혼합되면 수화반응에 의해 침상결정 형태를 가지는 에트링가이트(ettringite, $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$)를 생성시키고 이후 석고가 소비되면서 모노설포이트(monosulfate, $\text{C}_3\text{A}\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 생성시킨다. 이를 통해 OPC를 팽창시키고 미세공극 충진을 통해 수축보상을 가능하게 한다. 또한 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 클링커(clinker)의 결정이 활성화 되는 온도는 $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ 로서 OPC의 결정 활성화온도인 1450°C 보다 150°C 이상 낮아 에너지 절감 효과를 가져 오는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 클링커를 합성할 경우 주요 성분인 Al_2O_3 원을 확보하기 위해 보크사이트 등을 활용하지만 외국에서 전량 수입하여 활용하기 때문에 경제성이 떨어지는 것으로 알려져 있다.(4) 따라서 fly ash, slag 등 산업부산물 활용하여, 환경개선 및 경제성을 확보하고 있다. $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 클링커는 기본적인 화학조성이 $\text{CaO}\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{SO}_3$ 계로서 사용되는 원료에 따라 특성이 달라진다. $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 를 주성분으로 하는 시멘트의 경우 CaSO_4 및 CaO 의 혼합물의 조성에 따라 Al_2O_3 성분이 많으면 조강성 SO_3 성분이 많으면 고강도성 CaO 성분이 많으면 팽창성을 발현하는 것으로 보고되고 있다. 따라서 시멘트 페이스트의 수축을 개선하기 위해서는 경화시 적당한 팽창성을 발현하여 수축량을 보상해주는 방법이 필요한 실정이다. 본 연구에서는 시멘트의 수축저감을 위해 팽창반응을 일으키는 CSA(Calcium sulfo alu-

minate)를 제조한 후 일정함량을 OPC에 대체하여 응결, 압축강도, 길이변화율의 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 출발 원료

$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 클링커를 합성하기 위한 출발원료는 석회질 원료로 OPC의 원료인 석회석을 사용하였다. 알루미나질 원료로 발전소 부산물 B/A와 산업공정 부산물로 발생하는 산업폐기물을 사용하였으며, 석고 원료로 인산부산석고를 사용하였다.

2.2. $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 클링커의 합성

각각의 출발 원료는 성상과 분말도 및 피 분쇄성이 다르므로 각각의 공정으로 $100\mu\text{m}$ 이하의 건조분말이 되도록 분쇄하였다. $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 클링커의 합성은 Calcium Modulus (CM) 식에 의거하여 조합하였으며, 직경 1cm 정도로 성형한 후 60°C 건조기에서 24시간 건조하여 pellet를 제조하였다.

CM[Calcium Modulus] =

$$100 \left[\frac{\text{CaO}}{0.70\text{SO}_3 + 0.29\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.55\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.93\text{SiO}_2} \right]$$

건조된 pellet을 전기로(LINDBERG 51663)에서 승온속도 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 $1,000\sim 1300^\circ\text{C}$ 범위의 온도까지 가열한 후 1시간 동안 유지 후 급냉하여 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 클링커를 제조하였다. $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 만으로 이루어진 클링커를 분쇄하여 수화 반응성 및 물성 시험용 CSA를 제조하였다.

2.3. CSA의 물성시험

CSA의 강도시험을 실시하기 위해 KSL ISO 679 [시멘트 강도 시험방법]에 의거하여 Table.2와 같이 배합을 설계하였다. 물/시멘트비는 (W/C)=50%로 교반을 실시하여 압축강도용 시편 및 길이변화율의 시편을 제작하였다. 응결시험은 표준사를 제외한 인자별로 OPC:CSA페이스트를 제조하여 물성 시험 평가를 실시하였다.

Table 1. chemical compositions of starting Raw Materials

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₂	MgO
CaO	9.93	1.68	0.65	45.49	0.01	2.73
Al ₂ O ₃	53.04	28.18	7.09	1.23	0.24	0.58
CaSO ₄	0.96	1.24	0.16	31.92	38.21	1.21

Table 2. Mixing ratios of cements containing calcium sulfoluminate

No	Mixing ratio			
	factor	standard sand	OPC	CSA
배합.1	OPC100%	75.00	25.00	0.00
배합.2	OPC90% : CSA10%	75.00	22.50	2.50
배합.3	OPC87% : CSA13%	75.00	21.75	3.25
배합.4	OPC84% : CSA16%	75.00	21.00	4.00

2.4. 분석방법

여러 온도범위에서 합성된 클링커는 X선 회절 분석기를 사용하여 생성된 클링커의 광물상을 확인하였다. 응결은 자동응결측정기(EL38, UK)를 사용하였으며, 10분당 1회씩 측정하여 CSA시멘트의 응결특성을 확인하였다. 압축강도는 KS ISO 679에 의거하여 측정하였으며, 탈형 후 1, 3, 7, 28일 강도를 확인하였다. 길이변화율은 KSF 2424기준에 의거하여 콘택트게이지(293-252, Japan)를 통해 탈형 후 기준점을 잡고 1, 3, 7, 14, 21, 28일 기준으로 측정하여 건조수축변화를 확인하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. C₄A₃S 결정 생성분석

CSA 합성시 소성 승온온도에 따른 CSA의 조성 성분을 XRD측정을 통해 확인하였다. 소성온도가 증가함에 따라 C₄A₃S의 결정성장이 현저하게 나타난 것을 확인하였다. 또한 이수석고로부터 탈수된 무수석고 peak가 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 1200℃ 이상에서는 중간생성물인 2C₂S·CaSO₄의 분해가 활발히 일어나면서 C₄A₃S β-C₂S상의 생성에 의한 피크가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 CaO:Al₂O₃:SO₃ 반응이 1100℃ 시작되어, 1250~1300℃에서 반응이 가장 활성화 되는 단계를 의미하며, 알루미나 원료 산업 폐기물과 발전소 부산물 B/A를 사용한 시료에서는 1250℃에서 일회 소성과 급냉으로 C₄A₃S 클링커가 생성되는 것을 확인하였다. 따라서 C₄A₃S의 결정성장을 위해서는 소성온도는 최소 1100℃ 이상의 온도가 필요하며, 결정성장 활성화를 위해서는 1250~1300℃의 소성온도가 필요한 것으로 판단된다.

3.2 수축저감형시멘트의 응결시간

시멘트 제품의 경우 응결시간에 따라 후속작업 진행시점을 설정할 수 있기 때문에 응결특성은 작업

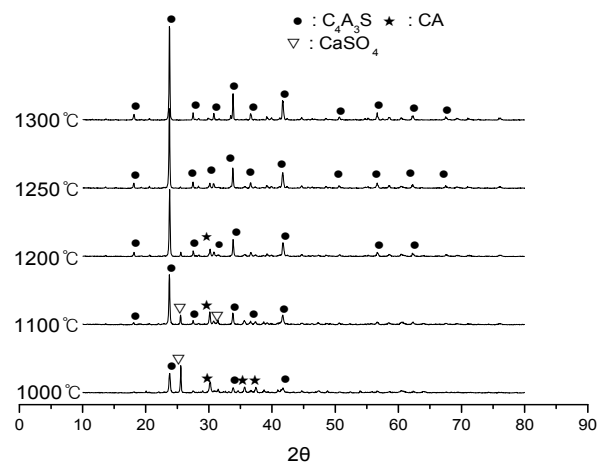


Fig. 1. XRD spectra of calcium sulfoluminate according to temperature

효율성 측면에서 중요한 요인으로 평가되고 있다. 따라서 CSA의 함량에 따른 수축저감형시멘트의 응결시간 상관관계를 확인하였으며, 확인결과는 Fig 2에 나타내었다. 응결특성은 일반적으로 구성성분, 양생온도 등의 요인에 의해 영향을 받는다고 보고되고 있다.(5) CSA 함량별 응결시간을 측정한 결과 순수OPC페이스트의 경우 초결300분 종결360분의 특성을 확인하였다. 반면 CSA를 OPC에 10% 치환할 경우에는 초결 160분 종결 200분으로 종결기준 80%까지 단축되는 결과를 확인하였다. 또한 CSA를 OPC에 16%까지 치환할 경우에는 초결 13분, 종결 160분으로 종결 기준 125%까지 크게 단축되는 결과를 확인하였다. 이러한 결과는 수화반응으로 생성된 수산화칼슘과 CSA의 성분 중 Al₂O₃와 물이 반응하여 생성된 Al(OH)₃와 반응하여 Ca-Al-H₂계 수화물을 생성시켜 응결시간이 단축되는 것으로 판단된다.(6),(7) 또한 순수 OPC대비 CSA가 첨가된 수축저감형시멘트의 경우 침상결정의 ettringite가 조기에 생성된 결과로 인해 응결시간이 단축된 것으로 판단된다.

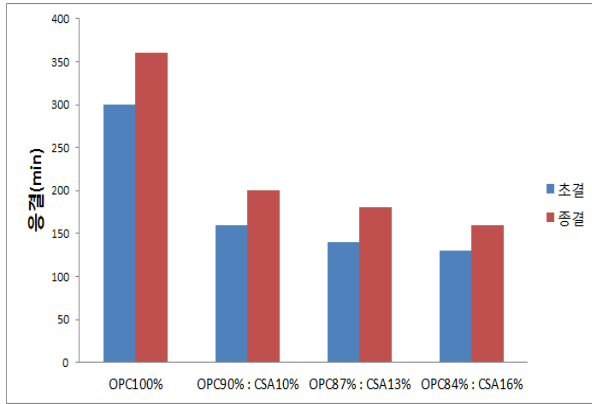


Fig. 2. Setting time evaluation of cement pastes containing calcium sulfoluminate

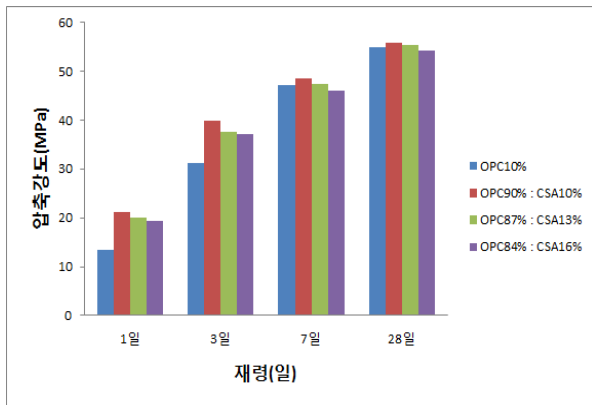


Fig. 3. Compressive strength of cement pastes containing calcium sulfoluminate

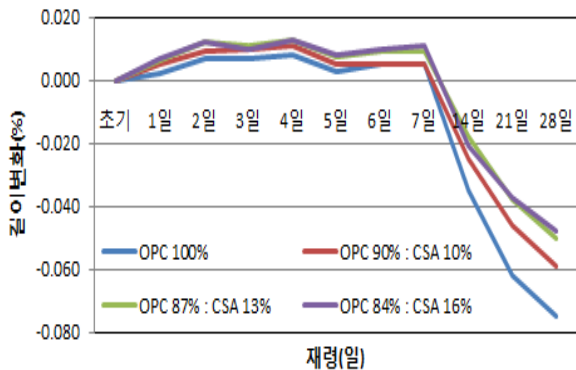


Fig. 4. Length change ratio of cement pastes containing calcium sulfoluminate

3.3 수축저감형시멘트의 압축강도

시멘트 제품의 압축강도의 경우 구성성분, 물비, 수화온도 등의 영향을 받는다고 보고되고 있다.

CSA를 함유한 수축저감형시멘트의 압축강도 측정 결과를 Fig 3에 나타내었다. 압축강도 측정결과 초기 1일강도의 경우 순수OPC는 13.4MPa인 것을 확인하였다. 반면 CSA를 OPC에 10% 치환한 경우에는 21.1MPa로 순수OPC 대비 향상된 것을 확인하였다. 하지만 CSA13%의 압축강도는 20.0MPa인 것을 확인하였으며, CSA16%는 19.3 MPa로 순수OPC 대비 증가하였지만 CSA10% 대비해서는 소폭 감소 및 동등수준인 것을 확인하였다. 이러한 결과는 CSA를 첨가할 경우 ettringite가 초기에 생성되어 초기강도의 경우 순수OPC대비 크게 증가한 것으로 판단된다. ettringite의 구성요소는 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ 이며, ettringite를 생성하기 위해서는 다수의 수분이 필요하게 된다. 따라서 CSA10% 이상의 과량으로 혼입할 경우 ettringite를 생성시킬 수 있는 수분이 부족하여 발생된 결과로 판단된다. 후기강도인 28일 강도의 경우 모든 배합에서 55MPa 수준의 결과 값을 확인하였다. 이러한 결과는 순수 OPC역시 CSA가 첨가된 수축저감형시멘트보다는 다소 느리지만 ettringite가 동등 수준으로 생성되며, 이후 monosulfate로 전환되면서 압축강도가 동등수준까지 증가하는 것으로 판단된다.

3.4 수축저감형시멘트의 길이변화율

길이변화율은 시멘트 제품을 현장에 시공할 경우 수화반응에 의한 건조수축변화가 일어나고 이에 따라 균열이 발생할 수 있다. 따라서 시공안정성 측면에서 길이변화율은 매우 중요한 요인으로 평가되고 있다. 길이변화율은 다양한 요인에 영향을 받으며, 일반적으로 온도, 습도, 물비율, 공극률, 구성성분 등에 의해 영향을 받는다고 보고되고 있다. Fig 4는 CSA를 함유한 수축저감형시멘트의 28일 동안의 길이변화율 측정결과를 나타내었다. 길이변화율 측정결과 7일 이전에는 팽창성이 나타나는 것을 확인하였으며, 7일 이후에는 서서히 수축하다가 14일 이후 급격하게 시편의 수축이 발생하는 것을 확인하였다. 순수OPC의 28일 기준의 건조수축의 경우 -0.075%의 건조수축변화가 일어났으나 CSA를 OPC에 16% 치환한 경우 -0.047%로 건조수축안정성이 향상된 것을 확인하였다. 이러한 결과는 순수OPC 대비 CSA가 혼입된 수축저감형시멘트의 경우 수화 초기에 생성되는 ettringite 수화물의 결정 성장압에 비례하여 경화체 조직의 공극부위를 채워주며, 이로 인해 상대적으로 건조수축안정성이 향상된 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 수축저감형시멘트를 제조하기 위

해 CSA를 합성하였다. 또한 합성된 CSA의 특성을 확인하기 위해 순수OPC와 CSA를 혼입한 수축저감형시멘트의 기초특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $C_4A_3\bar{S}$ 클링커의 결정성장의 최적의 온도를 확인하기 위해 온도별로 $C_4A_3\bar{S}$ 의 결정성장을 확인하였다. 측정결과 $C_4A_3\bar{S}$ 의 결정성장을 위해서는 소성온도는 최소 1100°C 이상의 온도가 필요하며, 결정성장 활성화를 위해서는 $1250\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 의 소성온도가 필요한 것을 확인하였다.

2. CSA 함량별 응결시간을 확인한 결과 순수 OPC페이스트의 경우 초결300분 종결360분의 특성을 확인하였다. 반면 CSA를 OPC에 10% 치환할 경우에는 초결 160분 종결 200분으로 종결기준 80%까지 단축되는 결과를 확인하였다. CSA를 OPC에 16%까지 치환할 경우에는 초결 13분, 종결 160분으로 종결 기준 125%까지 크게 단축되는 결과를 확인하였다.

3. 수축저감형시멘트의 조강성을 확인하기 위해 압축강도 측정결과 초기 1일강도의 경우 순수OPC는 13.4MPa 인 것을 확인하였으며, CSA를 OPC에 10% 치환한 경우는 21.1MPa 로 크게 향상된 것을 확인하였다. 하지만 CSA13%는 20.0MPa 인 것을 확인하였으며, CSA16%는 19.3MPa 로 순수OPC대비 증가하였지만 CSA10% 대비해서는 소폭 감소 및 동등수준인 것을 확인하였다.

4. 수축저감형시멘트의 수축저감 특성을 확인하기 위해 길이변화율을 측정한 결과 7일 이전에는 팽창성이 나타나는 것을 확인하였다. 하지만 7일 이후에는 서서히 수축하다가 14일 이후 급격하게 시편의 수축이 발생하는 것을 확인하였다. 순수OPC의 28일 기준의 건조수축의 경우 -0.075% 의 건조수축변화가 일어났으나 CSA를 OPC에 16% 치환한 경우에는 -0.047% 로 건조수축안정성이 향상된 것을 확인하였다.

본 연구의 결과는 시멘트의 수축 저감을 통한 균열방지 연구 및 조강성, 숙경성을 부여하는 연구의 기초 연구자료로 다양하게 활용 가능할 것으로 판단된다.

Acknowledgement

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구

과제입니다.(No. 20141010101880).

References

1. Sherman N, Beretka J, Santoro L, and Valenti L., 1995, Long-Term Behaviour of Hydraulic Binders Based on Calcium Sulfoaluminate and Calcium sulfosilicate, *Cem. Conc. Res.*, Vol. 25, No. 1, pp73-79.
2. Shin, G. Y. and Han, K. S., 1990, "The Early Hydration Characteristics of the system, $C_3S-C_3A-C_4AF(1)$ ", *J. Kor. Ceram. Soc.*, Vol. 27, No. 8, pp1055-1063.
3. Mikoc, M and Matkovic B, 1992, Effect of calcium sulfoal iminate and Gypsum Addition on Strength Development of Belite Cement, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 71, No. 7, pp1131~1134.
4. Song, J. T., Cho, J. S., Jeun, J. Y., 2001, Preparation and Properties of CSA Type Expansive Cement Using Industrial By-products, *Journal of the Korean Ceramic Society.*, Vol. 38, No. 2, pp183~192.
5. Cho, Y. K., Nam, S. Y., Kim, C. S., Lee, H. W., Jo, S. H., Ahn, J. W., 2018, Evaluation of Physical Properties of Mine Polymer Liner and Cover Material Containing Re-emulsification Type EVA Resin, *Polymer(Korea)* Vol. 42, No. 4, pp637~642.
6. Palglia, C., Wombacher, F., Bohni, H., 2001, The influence of alkali-free and alkaline shoterete accelerators within cement systems-I. characterization of the setting behavior, *Cement & Concrete Research*, Vol. 31, No. 2 pp913~918.
7. Hong, K. N., Jung, J. Y., Han, S. H., 2011, Material Properties of Grout Using Alumina Cement and Anhydrite, *Journal of the KOSOS*, Vol. 26, No. 5 pp59~64.