

유리석회 함유량이 많은 팽창재와 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ -이수 석고계의 초기수화반응과 고성능AE감수제와의 성상문제에 대해

강진규* · 최현국

<성신양회 기술연구소>

1. 서 론

최근, 시멘트계팽창재는 시멘트/콘크리트의 건조수축과 자기수축에 의한 균열저감과 케미칼프레스트레스의 부여를 위해 혼화재로서 많이 사용되고 있다. 그리고, 콘크리트구조물의 내구성에 미치는 콘크리트균열의 영향등에 대한 정량적인 평가가 진행됨에 따라 팽창재의 유용성은 더욱더 증가하고 있다. 한편, 시멘트/콘크리트구조물의 내구성향상에 초점을 맞추어 보면, 고성능AE감수제를 사용함으로써 유용성을 확보하고 물비를 감소시켜 경화후의 콘크리트를 치밀하게 함으로서 시멘트/콘크리트구조물의 내구성확보와 고강도화가 가능해진다. 그와 더불어 현재 골재상황의 악화와 더불어 단위수량규제가 이루어짐에 따라 고성능AE감수제의 사용이 일반화되어 가고 있다. 따라서, 내구성이 뛰어난 콘크리트구조물을 실현시키기 위해서는 팽창재와 고성능 AE감수제가 병용되어 사용되고 있다. 그러나, 고성능AE감수제를 사용하는 경우, 시멘트/콘크리트의 유용성은 시멘트의 종류나 로트에 따라 크게 영향을 받는 것이 보고되고 있기 때문에 사용시 주의가 요구된다. 그러므로, 이와 관련된 콘크리트의 유용성제어기술의 확립이 절실히 요구되고 있다. 본연구에서는 유용성제어기술의 기초적테타축적을 위해 이번에는 팽창재에 주목하여 팽창재가 혼화된 시멘트와 고성능AE감수제의 성상에 대해 연구하였다.

종래의 팽창재의 주류는 칼슘숯포알루미네트계라 불리우는 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3$ 계의 팽창재 및 생석회계라 불리우는 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{SO}_3$ 계의 팽창재

로 대별된다. 그러나, 최근 콘크리트기술의 다양화에 동반하여 시멘트계팽창재를 범용콘크리트에 광범위하게 이용하려는 목적으로 팽창특성이 뛰어난 새로운 형태의 팽창재가 제안되고 있다. 모리오까씨등은 칼슘숯포알루미네트계에 있어서 f-CaO함유량이 높은 팽창재를 제안하고 있다. 이 팽창재는 종래의 팽창재에 비해, 혼화량이 적고 팽창특성이 뛰어난 팽창재료, 그 수화기구에 대해서는 이미 명백히 하고 있다¹⁾. 또, 저자는 포틀랜드시멘트의 초기수화에 중요한 역할을 하는 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (이하, C_3A 라 칭함)에 주목해서 C_3A -석고계의 수화반응에 미치는 석고의 종류의 영향 및 고성능AE감수제의 영향에 대해서 정량적인 검토를 실시하였다. 그 결과, C_3A 의 수화억제메카니즘은 수화초기에 C_3A 의 주변에 생성하는 젤상수화물중의 SO_4^{2-} 량이 중요하다고 결론지었다²⁾. 또한, 폴리칼본산계고성능AE감수제를 사용하면 C_3A 표면에 생성하는 젤상수화물로의 SO_4^{2-} 의 공급이 저해되기 때문에 주수직후의 C_3A 의 수화가 촉진되어, 시멘트페이스트의 유용성이 저하할 가능성이 있다고 보고했다³⁾. 또, 무수석고를 폴리칼본산계고성능AE감수제와 병용하였을 경우에 C_3A 의 초기수화가 현저하게 촉진된다고 보고하였다.

이와 같이 저자들은 C_3A -석고계의 수화반응 메카니즘과 이 수화반응에 미치는 분산제의 영향에 관해서는 종합적인 연구를 수행하고 있다. 또, 종래의 팽창재와 새로이 제안된 팽창재의 수화기구에 관해서도 명백히 하고 있다. 그러나, f-CaO과 무수석고를 다량으로 포함하는 팽창재가 내구성향상을 위해 사용될 경우의 수화반응

에 미치는 분산제의 영향에 관해서는 전혀 검토되어 있지 않다. 본 연구에서는 팽창재가 포틀랜드시멘트에 혼화되는 경우를 고려하여 먼저 C_3A -이수석고체의 수화반응에 미치는 f-CaO의 함유량의 영향에 대해 검토한 후, f-CaO를 다량으로 함유한 팽창재- C_3A -이수석고체의 초기수화반응과 고성능 AE감수제의 성상에 관해서 분말X선회절내부표준법에 의해 정량적인 검토를 행하였다. 본 연구는 내구성대책의 관점에서 뿐만 아니라, 콘크리트의 유동성제어와 관련하여 시멘트와 고성능AE감수제와의 성상문제에 있어서도 중요한 토대가 될 것이다.

2. 실험방법

2.1 시료

C_3A 는 특급시약인 탄산칼슘과 산화알루미늄을 사용하여 이론조성으로 원료를 혼합/분쇄하여 1400도에서 30분간 소성하는 공정을 4번 반복하여 합성하였다. 얻어진 C_3A 중의 CaO량은 JCS I-01-1997에 의한 유리산화칼슘의 정량방법(에칠렌글리콜법)에 준해서 정량하였다. 그 결과, C_3A 중의 CaO량은 1.77%였다. 분말도는 Blaine 법으로 $400\text{m}^2/\text{kg}$ 인 것을 이용하였다. 이수석고는 특급시약을 사용해서 유성식분말에 브레인비 표면적이 $500\text{m}^2/\text{kg}$ 이 되도록 분쇄하여 사용하였다. 그리고 본실험에서 사용한 팽창재의 구성화합물의 조성을 표1에 나타냈다. 종래의 칼슘숯포알루미늄에트팽창재의 중요구성화합물인 f-CaO, 아우인 및 무수석고의 함량은 각각 19%, 31.3%, 39.8%이다. 따라서, 이번 실험에 사용한 팽창재는 종래의 팽창재에 비해 f-CaO의 함유량이 대단히 많고, 아우인과 무수석고의 함유량은 적다는 것을 알 수 있다. 팽창재의 브레인비표면적은 $297\text{m}^2/\text{kg}$ 인 것을 사용하였다.

2.2 고성능AE감수제의 종류 및 첨가량

고성능AE감수제는 나프탈렌계분산제(이하, NS라 칭함)와 폴리칼본산계분산제(이하, PC라 칭함)의 두종류를 사용하였다. PC에 관해서는 그래프트쇄인 폴리에틸렌옥사이드(PEO)의 중합도가 34인 것을 이용하였다(이하, PC-34라 칭함). 고성능AE감수제의 첨가방법은 동시첨가료, NS는 고품분으로 0.4mass%첨가(이하, NS-0.4라 칭함)하고, PC-34는 고품분으로 0.2mass%가 되도록 사용하였다.

2.3 시료의 조정 및 수화 실험

C_3A -이수석고체의 수화반응에 미치는 CaO의 영향에 관한 실험에서는 소성하여 얻은 C_3A 중의 CaO량이 1.77%(이하, CaO-1.77%로 칭함)로, 이에 대해 C_3A 에 대하여 CaO를 1% 더 첨가한 시료(이하, CaO-2.77%로 칭함)와 5% 더 첨가한 시료(이하, CaO-6.77%로 칭함)를 제작하였다. CaO는 특급시약인 탄산칼슘을 사용해서 전기로로 1000°C에서 30분간 소성한 것을 사용하였다. 이수석고는 C_3A 1몰에 대해 2/3몰 첨가하였다. W/C는 60mass%로하고 반응시간은 30분, 1시간, 3시간, 6시간, 12시간, 1일, 3일, 7일로하였다.

팽창재- C_3A -이수석고체의 실험에서는 팽창재가 보통포틀랜드시멘트에 6mass%혼화된 시멘트를 가정하였다. 또한, 포틀랜드시멘트중에 C_3A 함유량을 10mass%로 하고, 이수석고는 C_3A 1몰에 대해 2/3몰로 첨가한 경우를 생각했다. 따라서, 팽창재를 29.63mass%, C_3A 를 49.39mass%, 이수석고를 20.98mass%가 되도록 조절/혼합하였다. W/C는 60mass%로 하고, 소정의 농도로 한 분산제수용액과 20도에서 혼련하여, 스티클병에 밀봉하여 양생하였다. 반응시간은 30분, 1시간, 3시간, 6시간으로 정하였다.

Table 1. Composition of expansive additive

| Expansive additive | Insol. (mass %) | Composition (mass %) | | | | | |
|--------------------|-----------------|----------------------|--------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|
| | | f-CaO | Hauyne | CaSO ₄ | C ₃ S | C ₂ S | C ₄ AF |
| EX | 0.7 | 48.6 | 16.1 | 26.5 | - | 4.0 | 1.5 |

소정시간동안 반응시킨 모든시료는 다량의 아세톤을 사용하여 수화를 정지시킨 후, 아스피레터로 3시간 감압건조시켰다.

2.4 반응률과 수화물 생성량의 측정

X선 내부표준법에 의한 정량분석에 필요한 각 성분의 X선측정범위는 다음과 같다. C_3A (측정범위: 2 θ : 32.8~33.8.), 이수석고(측정범위: 2 θ : 20.2~21.2.), f-CaO(측정범위: 2 θ : 36.8~37.8.), 무수석고(측정범위: 2 θ : 25~26.), 아우인(측정범위: 2 θ : 23~24.)이다. XRD(타겟:Cu-ka)로 이들의 미반응량을 정량하고 그 반응율을 구하였다. 또, 수화생성물인 Ettringite와 Monosulfate(측정범위: 2 θ : 8.0~11.0.)의 정량은 합성한 표준시료를 사용하여 검량선을 작성하고 소정시간 수화시킨 시료중의 Ettringite와 Monosulfate의 생성량을 측정하였다. 회절피크의 면적은 최소이승법으로 XRD에 의해 얻어진 피크화일을 피팅한 함수를 수치적분함으로서 구했다. 내부표준시료는 특급시약의 산화마그네슘(측정범위: 2 θ : 42.5~43.5.)을 사용하였고, 10mass%를 첨가하였다. XRD의 측정조건은 스텝폭 0.02. , 적산시간20초, 주사속도0.12deg/min으로 하였다. 그리고, 수화생성물인 $Ca(OH)_2$ 는 TG-

DTA를 사용하여 405 $^{\circ}C$ ~515 $^{\circ}C$ 의 감량으로 정량하였다.

또한, 본연구에서는 미수화의 반응율과 수화생성물을 산출할 때, 강열감량에 의한 정량을 행하여, 미수화물의 반응률과 수화물의 생성량을 계산할 때 강열감량(Ig-loss)에 의해 결합수분의 보정을 실시하였다. 강열감량은 TG-DTA에 의해 1000 $^{\circ}C$ 에서 30분간 처리하여 그 감량으로서 구했다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 C_3A -이수석고계의 수화반응에 미치는 CaO의 영향

3.1.1 C_3A 와 이수석고의 반응율

Fig. 1에 C_3A -이수석고-CaO계에서의 C_3A 의 반응율을 나타낸다. CaO-1.77%의 경우에는 주수적후의 C_3A 수화가 진행되어 수화30분에 약 12%를 나타냈다. 또, 수화1시간에서 3시간에 걸쳐 C_3A 의 수화가 급격히 일어나고, 그 이후의 C_3A 의 수화는 완만하게 진행되고 있다. CaO-2.77%의 경우에는 CaO-1.77%에 비해 주수적후의 C_3A 의 수화가 억제되어있고, 수화30분에서의 C_3A 반응율은 약4%를 나타낸다. 그 이후

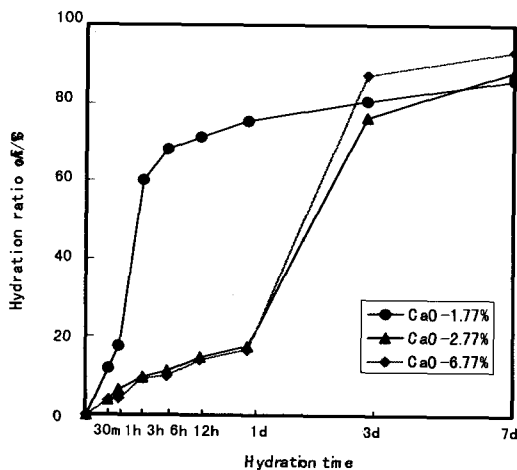


Fig.1 Hydration ratio of C_3A in C_3A -Gypsum-CaO system

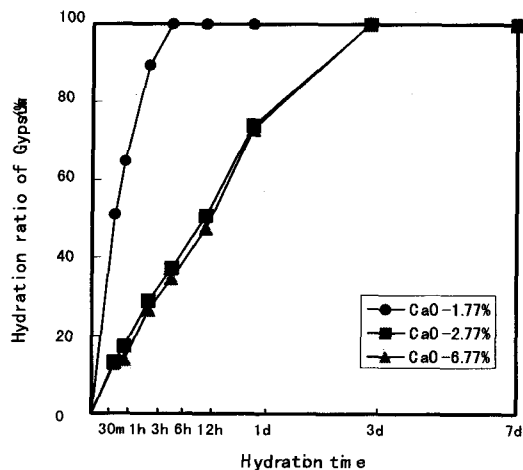


Fig.2 Hydration ratio of Gypsum in C_3A -Gypsum-CaO system

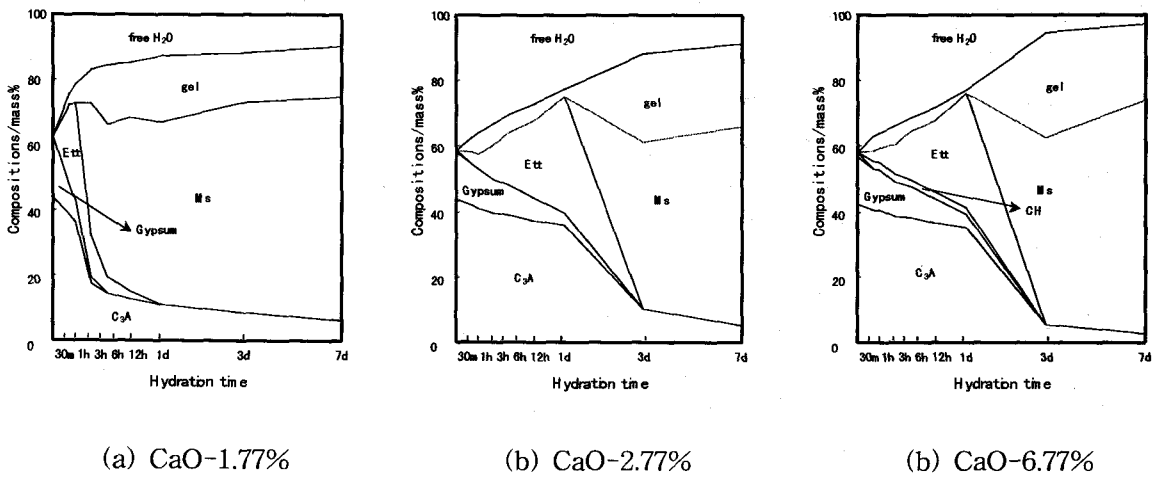


Fig.3 Influence of CaO on the phase compositions in C_3A -Gypsum-CaO system

C_3A 의 수화는 서서히 진행되고 수화1일부터 수화3일에 걸쳐 급격히 증가하고 있다. 이 시기가 CaO-1.77%에 비해 상당히 지연되고 있다. 또한 수화3일 이후는 CaO-1.77%의 경우와 동등하게 C_3A 의 수화가 완만하게 진행된다. CaO-6.77%의 경우는 CaO-2.77%와 같이 주수직후의 C_3A 의 수화가 억제되어 있으며 CaO-2.77%에 비해서도 약간더 억제되어있는 경향을 나타낸다. 그 이후에도 수화는 서서히 진행되어 수화 1일부터 수화3일에 사이에 수화가 급격히 증가하고 수화3일 이후에는 완만하게 증가한다.

Fig. 2에 C_3A -이수석고-CaO계에 있어서의 이수석고의 반응율을 나타낸다. CaO-1.77%의 경우에는 주수직후부터 이수석고의 반응이 급격히 진행되어 수화30분에서의 반응율이 약60%를 나타낸다. 그 이후도 이수석고의 반응은 꾸준히 진행되어 수화3시간부터 6시간에 걸쳐 이수석고의 반응율은 100%에 달하였다. 그러나, CaO-2.77%와 CaO-6.77%의 경우에는 주수직후의 이수석고의 반응율이 CaO-1.77%에 비해 상당히 낮고, 수화30분에서도 약13%를 나타낸다. 그 이후도 서서히 반응하여 수화1일부터 수화 3일에 걸쳐 이수석고의 반응율은 100%에 달하였다.

3.1.2 상조성변화

C_3A -이수석고-CaO계의 수화에 있어서 XRD 및 TG-DTA에 의해 미반응물 및 수화생성물을

정량하고 수화시간의 경과에 따른 상조성변화를 구했다. 젤상수화물은 각미수화물의 반응량과 각 수화생성물의 생성량과의 각화화성분량의 Material Balance로부터 구했다. 또, 강열감량에 의한 전결합수량과 수화생성물의 결합수량의 차를 젤상수화물의 수량으로 하였다.

수화시간에 따른 상조성변화를 Fig. 3에 나타냈다. CaO-1.77%의 경우, 주수직후의 수화생성물은 젤상수화물 및 Ettringite만으로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성은 보이지 않았다. 수화30분에서의 Ettringite의 생성량은 약24%로 주수직후부터 Ettringite가 다량으로 생성되어 있다. 또, C_3A 의 수화가 급격히 진행되는 수화1시간에서 수화3시간 사이에 Ettringite가 Monosulfate로 전화하고 있다. CaO-2.77%의 경우도 주수직후의 수화생성물은 CaO-1.77%의 경우와 동등하게 젤상수화물과 Ettringite이며, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성은 확인되지 않았다. 수화30분에서 젤상수화물은 CaO-1.77%에 비해 약간 많이 생성되었고 Ettringite는 약 4%로 CaO-1.77%의 경우에 비해서 상당히 작은 값을 나타내고 있다. 그 이후에도 수화시간의 경과와 함께 Ettringite가 증가하고 C_3A 의 수화가 급격히 일어나는 수화1일 이후, Ettringite가 Monosulfate로 전화한다. CaO-6.77%에 있어서는 주수직후의 수화생성물은 젤상수화물과 Ettringite 그리고 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성이 확인되었다. 수화 30분에서 젤상수화물은 CaO-1.77%에 비해 약간

Table 2. m value in the gel(C₃A · mCaSO₄ · nCaO · xH₂O)--C₃A-Gypsum-CaO system

| Type | Hydration time | | | | | | | |
|-----------|----------------|------|------|------|------|------|------|----|
| | 30m | 1h | 3h | 6h | 12h | 1h | 3h | 7h |
| CaO-1.77% | 0.68 | 0.49 | 0.28 | - | - | - | - | - |
| CaO-2.77% | 1.63 | 1.27 | 0.96 | 0.64 | 0.39 | 0.24 | - | - |
| CaO-6.77% | 1.67 | 1.40 | 1.01 | 0.80 | 0.43 | 0.25 | 0.02 | - |

많고, Ettringite는 4.4%, Ca(OH)₂는 2.2% 생성하였다. 그 이후는 시간경과와 함께 Ettringite의 생성이 증가하고 C₃A의 수화가 급격히 일어나는 수화1일 이후에 Ettringite가 Monosulfate로 전화한다. 이 시기는 CaO-1.77%에 비해 상당히 지연되어있고 CaO-2.77%에 비해서는 약간느리거나 거의 동등한 경향을 나타낸다. 그리고 Ettringite가 Monosulfate로 전화하는 시기에 수화초기에 생성되었던 Ca(OH)₂가 Monosulfate의 생성에 소비되어 사라진다.

위와같이, CaO량이 증가함에 따라 C₃A의 초기수화가 억제되고 2.77%이상에서는 약간 더 억제되는 수준으로 지연효과는 둔화된다. 그리고, 젤상수화물의 양이 증가하고, Ettringite생성량이 현저하게 감소하고, Ettringite가 Monosulfate로 전화하는 시기가 상당히 지연되고 있다는 것을 알 수 있다. 저자들은 C₃A의 수화는 젤상수화물 중의 SO₄²⁻량이 중요하다고 이미 보고하였다. 수화시간에 따른 젤상수화물 중의 m값을 표2에 나타냈다. CaO-1.77%의 경우는 수화30분에서의 m값이 0.68로 C₃A의 수화가 급격히 일어나는 수화1시간에서 수화3시간에 걸쳐 m값이 가장 낮은 값을 나타낸다. 이것에 비해 CaO량을 증가시킨 CaO-2.77%과 CaO-6.77%의 경우에는 수화30분에서의 m값이 1.63과 1.87로 CaO-1.77%에 비해 상당히 높은 값을 나타내고 있다. 그 이후부터 값이 서서히 감소하고 C₃A의 수화가 급격히 증가하는 수화1일에 가장 낮은 값을 나타낸다.

이상과 같이 CaO의 증가에 따라 C₃A의 주위에 생성하는 젤상수화물의 증가와 젤상수화물 중의 SO₄²⁻량이 많아짐으로서 C₃A의 초기수화가 한층더 억제되고 2.77%이상의 경우에는 거의 같은 경향을 나타낸다고 생각된다.

3.2 분산제 무첨가의 경우의 팽창제 - C₃A-이수석고계의 수화반응

3.2.1 각화합물의 반응율

팽창제(EX)-C₃A-이수석고계에 있어서의 수화 시간에 따른 각화합물의 반응율을 그림4에 나타냈다. 팽창제 중의 f-CaO은 무수석고와 아우인의 수화에 비해, 주수직후부터 급격히 진행하고, 수화30분에 약31%의 반응율을 나타냈다. 그 이후에도 수화반응은 급격히 진행하고, 수화6시간에서는 약88%의 반응율을 나타낸다. 또, 무수석고의 반응율은 주수직후의 수화30분에서 약14%를 나타내고, 수화시간과 함께 서서히 반응율은 증가하고 있다. 한편, 무수석고에 비해 용해도가 큰데도 불구하고 이수석고의 반응율은 수화30분에서 약7%이며, 팽창제 중의 무수석고에 비해, 주수직후부터 대단히 낮은 반응율을 나타내고 있다. 또한, 그 이후에도 이수석고의 반응율은 무수석고에 비해 낮은 값을 나타내고 있다. 이것은 저자들이 팽창제-C₃A-이수석고계의 장기수

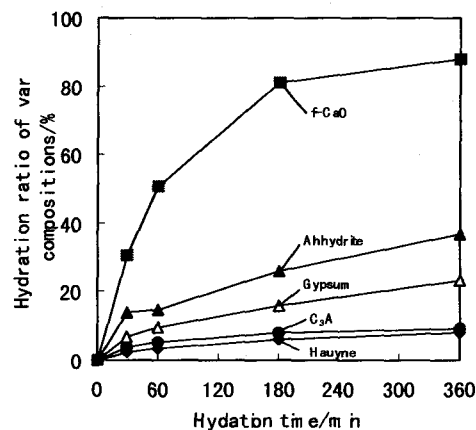


Fig.4 Hydration ratio of various compositions in EX-C₃A-Gypsum system

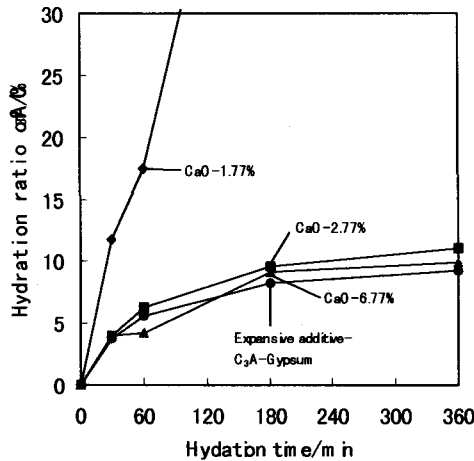


Fig5. Hydration ratio of C₃A

화반응에 있어서 밝히고 있듯이 팽창재에 있어서는 무수석고는 미세한 결정으로 존재하고 있고, 또한 수화활성이 높은 f-CaO 와 존재하고 있기 때문에 반응이 빠른 f-CaO의 반응에 영향을 받아 초기재령에 있어서도 팽창재중의 무수석고의 수화가 이수석고에 비해 빨라졌다고 생각된다. 또한, 알루미늄네트계의 화합물인 아우인 및 C₃A의 수화는 주수직후부터 거의 같은 경향을 나타내며 반응한다.

3.2.2 C₃A의 수화에 미치는 팽창재의 영향

Fig. 5에 C₃A의 반응율에 미치는 팽창재의 영향을 나타낸다. 팽창재를 혼화한지 않은 경우중 CaO-1.77%의 경우는 수화30분에서 C₃A의 반응율은 약12%을 나타내고, 수화1시간에서 수화3시간에 걸쳐 C₃A의 수화가 급격히 일어난다. 이것에 대해 팽창재를 혼화한 경우는 수화30분에서 C₃A의 반응율은 약 4%로 낮은 값을 나타내어 CaO-2.77%및 CaO-6.77%와 거의 비슷한 경향을 나타내며 그 이후의 수화6시간에서도 C₃A의 반응율은 가장 낮은 반응율을 나타낸다.

저자들은 이미 C₃A의 수화억제에는 주수직후에 C₃A의 주위에 생성하는 젤상수화물중의 SO_4^{2-} 가 중요한 역할을 하고 있다고 보고하였다. 거기서 수화시간에 따른 젤상수화물중의 C₃A에 대한 CaSO_4 의 몰비인 m값과 수화 30분에 있어서의 C₃A의 반응율을 Fig. 6에 나타냈다.

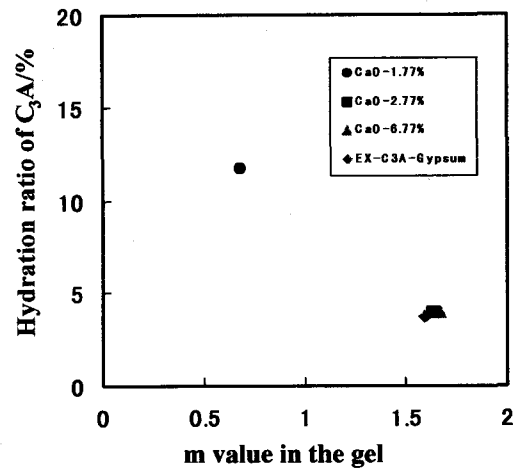


Fig6. The relationship between the hydration ratio of C₃A and m value in the gel-30m

CaO-1.77%의 경우에 비해 CaO양이 많은 경우 즉, CaO-2.77%와 CaO-6.77% 그리고 팽창재를 혼화한 경우는 젤상수화물중의 m값이 커지며 C₃A의 수화가 억제된다는 것을 알 수 있다. 3.1의 실험에서 밝혀졌듯이 젤상수화물중의 m값에는 석고로부터의 SO_4^{2-} 의 공급과 CaO량도 중요하며, 팽창재를 혼화한 경우의 C₃A의 초기수화가 억제된 것은 팽창재에 f-CaO이 다량으로 함유되어있기 때문이라고 생각된다.

따라서, 팽창재를 혼화한 경우에는 계내의 CaO양이 현저하게 증가함과 동시에 무수석고가 포함되어 계내의 SO_4^{2-} 의 공급원이 증가해서 젤상수화물중의 SO_4^{2-} 가 많아져서 C₃A의 초기수화가 억제되었다고 추측된다. 그러나, CaO량도 어느정도 이상일 경우 C₃A의 수화억제효과는 감소한다고 생각된다.

3.2.3 팽창재-C₃A-이수석고계의 수화반응에 미치는 분산제의 영향

수화시간에 따른 팽창재중의 f-CaO의 반응율을 Fig. 6에 나타냈다. NS를 첨가한 경우는 주수직후부터 f-CaO의 수화는 분산제무첨가의 경우와 거의 동등한 경향을 나타내고 주수직후부터 급격히 반응하고 있다. 이것에 비해 PC-34을 첨가한 경우에는 주수직후부터 f-CaO의 수화는

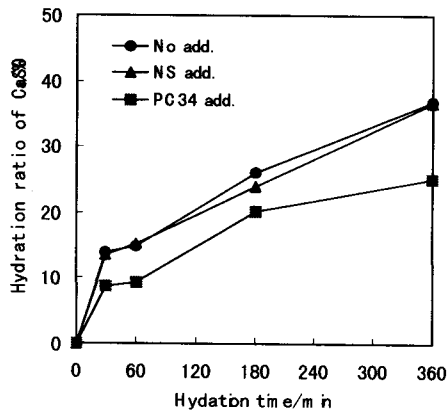


Fig.7 Hydratio ratio of Anhydrite

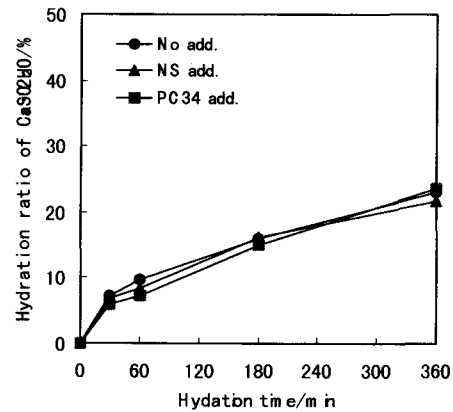


Fig.8 Hydratio ratio of Gypsum

분산제무첨가와 NS를 첨가한 경우에 비해 낮은 값을 나타낸다.

Fig. 7에 수화시간에 따른 팽창재중의 무수석고의 반응율을 나타냈다. NS를 첨가한 경우, 주수직후부터 무수석고의 수화는 분산제무첨가의 경우와 거의 동등한 경향을 나타내고 있다. 그러나, PC-34을 첨가한 경우에는, 주수직후부터 무수석고의 반응율은 분산제무첨가와 NS를 첨가한 경우에 비해 낮은 값을 나타내고 있다.

수화시간에 따른 이수석고의 반응율을 Fig. 8에 나타냈다. 이수석고의 수화에 있어서는 어느 분산제를 사용하든지 분산제무첨가와 거의 동등한 경향을 나타내고 있다.

Fig. 9에는 수화시간에 따른 아우인의 반응율을 나타냈다. NS를 첨가한 경우, 아우인의 수화

는 분산제무첨가의 경우와 거의 동등한 경향을 나타내고 있다. 이것에 비해, PC-34을 첨가한 경우는 주수직후의 수화30분에서 수화1시간에 걸쳐 아우인의 반응이 분산제무첨가와 NS를 첨가한 경우에 비해 급격히 진행하였다.

Fig. 10에는 수화시간에 따른 C_3A 의 반응율을 나타냈다. NS를 첨가한 경우 C_3A 의 반응율은 분산제무첨가의 경우와 거의 동등한 경향을 나타내고 있다. 그러나, PC-34을 첨가하면, 주수직후의 수화30분에서 수화1시간에 걸쳐 C_3A 의 수화는 다른 경우에 비해 촉진되어 있다.

3.2.4 수화시간에 따른 상조성변화

팽창재- C_3A -이수석고계의 미반응물 및 수화생성물을 정량하고, 수화시간의 경과에 따른 상

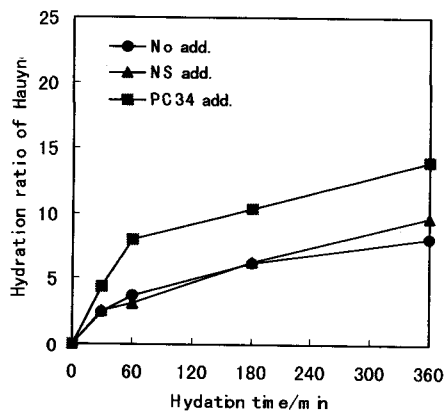
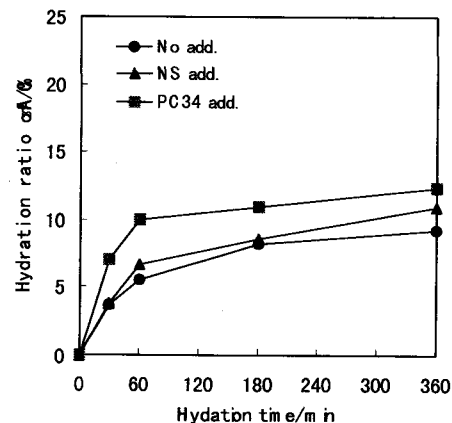


Fig.9 Hydratio ratio of Hauyne

Fig.10 Hydratio ratio of C_3A

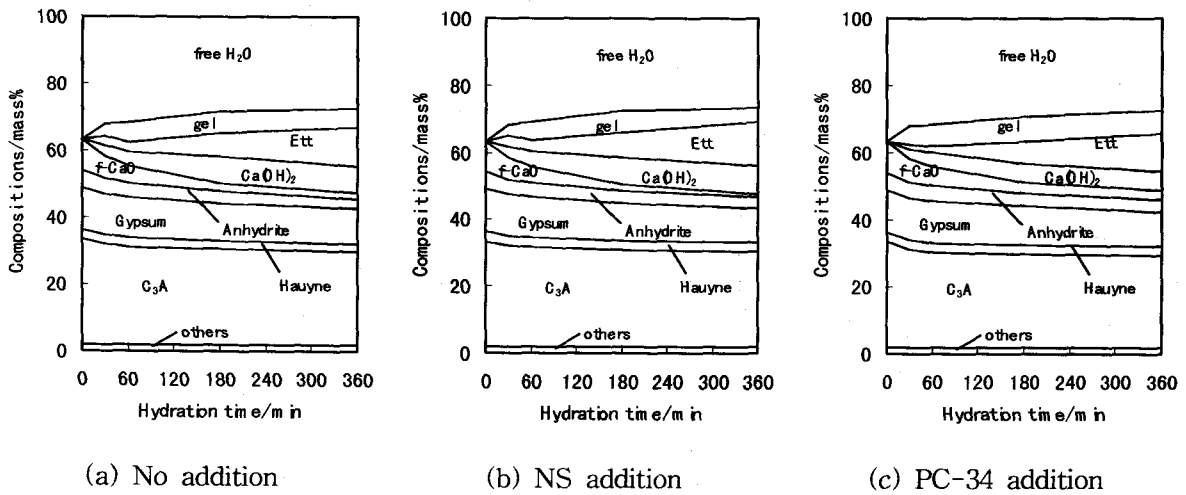


Fig.11 Influence of superplasticizers on the phase compositions in EX-C₃A-Gypsum system

조성변화를 구했다. 젤상수화물은 각미수화물의 반응량과 각수화생성물의 생성량과의 각화학성분량의 material balance의 차로 계산했다. 또, 강열감량에 의한 전결합수량과 수화생성물량의 차이를 젤상수화물의 수량으로 하였다. 팽창재-C₃A-이수석고계에서의 수화시간에 따른 상조성변화를 그림11에 나타냈다. 그림 중에 others라고 하는 것은 팽창재에 미량으로 존재하는 불용해잔분, MgO, R₂O, 벨라이트 및 C₄AF이며, 이들은 수화생성상의 형성에 관여하지 않는 것으로 가정하고 일정한 값으로 하였다.

Fig. 11(a)의 분산제무첨가의 경우는 주수직후부터 젤상수화물과 결정성수화물로서는 Ca(OH)₂ 및 에트링가이트가 생성하고 있다. 수화시간과 함께 Ca(OH)₂ 및 에트링가이트의 생성이 서서히 증가하고 있다.

Fig. 11(b)에 NS를 첨가한 경우 및 Fig. 11(c)에 PC-34를 첨가한 경우의 상조성변화를 나타냈다. 어느 경우에도 분산제를 사용한 경우에도 주수직후부터 젤상수화물과 결정성생성물로서 Ca(OH)₂ 및 에트링가이트가 생성하고 PC-34에 있어서는 다른 경우와 비교해서 젤상수화물이 많고, 아우인 및 C₃A의 수화가 촉진되어 있지만, 수화시간에 따른 상조성변화에 있어서는 분산제 무첨가의 경우와 거의 비슷한 경향을 나타낸다.

Table 3.에 팽창재-C₃A-이수석고계에서의 수

화시간에 따른 젤상수화물의 조성을 C₃A에 대한 CaSO₄의 몰비인 m값으로 나타냈다. NS를 첨가한 경우는 수화30분에서의 젤상수화물중의 m값이 1.51로 분산제무첨가의 경우와 거의 동등한 값을 나타내고, 수화시간과 함께 m값은 감소하고 있다. 이것에 비해 PC-34를 첨가한 경우는 수화30분에서의 m값이 0.75이고 분산제무첨가와 NS를 첨가한 경우에 비해 상당히 낮은 값을 나타내고, 수화시간과 함께 감소하고 있다.

따라서, 저자들이 C₃A-석고계 및 팽창재-C₃A-이수석고-CaO계의 수화반응에 미치는 분산제의 영향에 관해 이미 보고하였듯이 PC-34를 첨가하면 젤상수화물중의 SO₄²⁻가 저하하는 현상이 팽창재-C₃A-이수석고계에 있어서도 나타나고 있다. 그러므로, 폴리칼본산계를 첨가하면 젤상수화물로의 SO₄²⁻의 공급이 감소하고, 팽

Table 3. m value in the gel(C₃A · mCaSO₄ · nCaO · xH₂O)—EX-C₃A-Gypsum system

| Type | Hydration time | | | |
|-------------|----------------|------|------|------|
| | 30m | 1h | 3h | 6h |
| No add. | 1.59 | 1.17 | 0.93 | 0.79 |
| NS-0.4 add. | 1.51 | 0.92 | 0.78 | 0.68 |
| PC34 add. | 0.75 | 0.45 | 0.42 | 0.21 |

창재중의 아우인 및 C_3A 의 초기수화가 촉진되었다라고 생각된다.

4. 결 론

팽창재- C_3A -이수석고계의 수화반응에 미치는 분산제의 영향에 관해서 분말X선내부표준법에 의해 정량적인 검토를 수행하여 이하와 같은 결론을 얻었다.

- (1) C_3A -이수석고-CaO계의 수화에 있어서 CaO 함유량이 증가함에 따라 C_3A 의 주위에 생성하는 젤상수화물중의 SO_4^{2-} 량이 많아져서 C_3A 의 초기수화억제효과가 커진다.
- (2) 팽창재를 혼화하면 무혼화에 비해, C_3A 의 수화가 억제된다. 이것은 팽창재중의 무수석고와 다량을 함유되어있는 f-CaO의 영향이라고 생각된다.
- (3) NS를 첨가한 경우는 팽창재- C_3A -이수석고계의 수화반응 및 상조성변화에 거의 영향을 미치지 않는다.
- (4) PC-34을 첨가한 경우는 팽창재- C_3A -이수석고계의 아우인과 C_3A 의 초기수화가 촉진된다. 이것은 생성하는 젤상수화물중의 SO_4^{2-} 가 NS를 첨가한 경우보다 낮기 때문이라고 생각된다. 또한, PC-34의 첨가에 의해 젤상수화물의 생성량이 증가한다.
- (5) PC-34을 첨가한 경우는 NS를 첨가한 경우에 비해서 팽창재중의 f-CaO와 무수석고의 초기수화가 억제된다.

< 참 고 문 헌 >

- 1) 盛岡實ほか:遊離石灰含有量の多いカルシウムサルホアルミネート系膨張材の水和反應, 無機マテリアルVol.7, pp.99-106(2000)
- 2) 姜珍圭ほか: C_3A 水和反應に及ぼす各種セッコウの影響, 無機マテリアル, Vol.6, pp.99-104(1999)
- 3) 姜珍圭ほか: C_3A -セッコウ系水和反應に及ぼす分散劑の影響, セメントコンクリート論文集, No.53, pp.71-78(1999)