

# CSA의 수화 특성에 미치는 Langbenite의 영향

유영환\* · 박수경 · 송명신 · 이경희

<명지대 무기재료공학과>

## 1. 서 론

Calcium Sulfoaluminate( $C_4A_3S$ ) (이하 CSA로 표기)는 급경성, 조강성, 팽창성 등의 특성이 있어 초속경 시멘트, 팽창 시멘트 등 필요한 목적에 따라 다양한 용도로 사용될 수 있다. 일반적으로 CSA 클링커는 bauxite, 석회, 무수석고 혼합물을 약  $1300^{\circ}\text{C}$  이상에서 소성하여 제조한다. 그러나 국내에는 bauxite의 매장량이 전혀 없어 CSA 클링커를 수입에 의존하여 사용하고 있다. 따라서 국내에 충분한 양이 매장되어 있으나 활용되지 않는 명반석( $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ )을 사용하여 전량 수입에 의존하고 있는 팽창성 클링커 화합물을 제조하였다<sup>1)</sup>. 명반석을 원료로 하여 제조한 CSA의 특성은 일반적인 bauxite를 원료로 한 CSA와 다른 수화 특성을 나타낸다. 이는 명반석 중에 함유되어 있는  $K_2SO_4$ 의 존재에 의한 것으로서 명반석 중에 함유 되어 있는  $K_2SO_4$ 는 소성과정에서  $CaSO_4$ 와 반응하여 langbenite를 형성하게 된다. langbenite는 일반 OPC의 수화물 중에서도  $K_2O$ 의 함량이 높은 경우 생성 될 수 있는 수화물이나 OPC에서는  $K_2O$ 의 함량이 극히 적기 때문에 그 영향에 대해서는 검토된바 없다.

본 연구에서는 명반석에 의해 제조된 CSA와 현재 국내에 수입되어 사용하고 있는 bauxite계 CSA와 수화 특성을 비교하기 위하여 langbenite를 합성하고 합성한 langbenite가 CSA의 수화에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 명반석계 CSA의 제조

$C_4A_3S$ 를 제조하기 위해서 출발 원료로 국내 가사도 명반석( $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$ )과 O사의  $CaCO_3$ 를 사용하였다. 명반석 :  $CaCO_3 = 1 : 7$ 의 몰비로 조정하였고, 조합된 원료는 불밀에서 24시간 혼합하였고, 혼합된 시료는 지름 1cm정도의 성구로 제작하여 24시간 건조기에서 건조하였다. 소성은 전기로에서 승온속도  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로  $1200^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 유지시켜 소성하였다.

### 2.2 Langbenite의 제조

명반석계의 특징인 langbenite의 상평형도를 Fig.1에 나타내었다. langbenite는 화학식으로는  $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4$ 로서 시멘트 수화에 미치는 영향은 검토된바 없는 새로운 광물이다. 본 연구에서는 이 langbenite의 특성 및 수화에 미치는 영향을 검토하기 위하여 상평형도에 기초하여 langbenite를 합성하였다.  $CaSO_4 : K_2SO_4 = 2:1$ 의 몰비로 조정하였고, 조합된 원료는 불밀에서 24시간 혼합하였고, 혼합된 시료는 건조기에서 24시간 건조하였다. 소성은 전기로에서 승온속도  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로  $940^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 유지시켜 소성하였다.

### 2.3 사용재료 및 배합

langbenite에 의한 수화특성을 검토하기 위하여

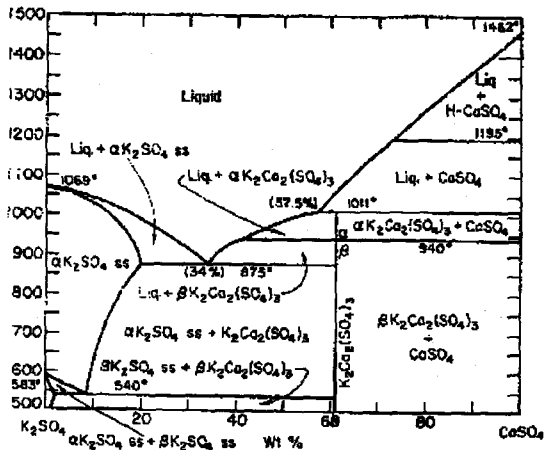


Fig. 1 Langbenite 상평형도

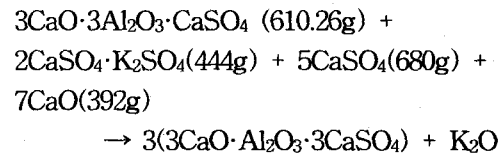
여 명반석 CSA, bauxite CSA, bauxite CSA에 대해 langbenite 20, 30, 35, 40wt%를 치환하여 수화에 대한 영향을 검토하였다. 이때 배합은 CSA가 모두 ettringite를 생성한다는 기준으로 하여 무수석고와 석회를 첨가한 조성표 OPC에 10% 치환하여 사용하는 팽창제 배합에 대하여서도 langbenite의 영향을 검토하였다. 실험에 사용된 CSA 종류의 광물조성은 Table 1과 같으며, 실험 배합비는 Table 2에 나타내었다. 명반석계 CSA에는 순수한 CSA 49.5 wt%, langbenite가 약 36 wt % 함유되어 있으므로 bauxite계 CSA에서도 이에 맞는 배합으로 실험하여 그 물성을 비교하였다. 이때 배합비 설정기준은 다음과 같다.

1) bauxite CSA 중 순수한 CSA는 64%, 석고 함량은 3.5%이다.

2) 총 필요한 석고량 114.24g 중 CSA에 포함된 석고의 량 3.5g을 뺀 값은  
 $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4 (610.26g) + 8CaSO_4 + 6CaO \rightarrow 3(3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4)$ 이고,

3) langbenite가 첨가될 경우는  $2CaSO_4 \cdot K_2SO_4 + CaO \rightarrow 3CaSO_4 + K_2O$ 이다.

그러므로 2)식과 3)식을 합치면



4) OPC에 첨가하였을 경우의 배합비

- OPC 중의 C<sub>3</sub>A 함량은 9.8 wt%, OPC 중의 석고의 함량은 4.5 wt%이고, C<sub>3</sub>A가 모두 ettringite를 생성하기 위한 석고의 량은 무게 비로 C<sub>3</sub>A : CaSO<sub>4</sub> = 1:1.5 이다

### 2.4 측정방법

실험항목과 각 실험에 사용된 측정기기와 측정방법은 다음의 Table 3과 같다.

Table 1. CSA의 광물조성

CSA종류	Ig.loss	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S	CaSO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> S	C <sub>4</sub> AF	R <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	blain
명반석계	0.2	49.8	3	11		36	2371
bauxite계		64	3.5	2.4	7		4546

Table 2. 실험 배합비

	1	2	3	4	5	6
CSA	77.3(49.5)	77.3(49.5)	77.3(49.5)	77.3(49.5)	77.3(49.5)	100(49.5)
langbenite	0	20	30	35	40	0(36.0)
CaSO <sub>4</sub>	85.7	67.1	58.1	53.2	48.7	55.1
CaO	27.3	29.7	31.0	31.6	32.3	31.8
비교	bauxite CSA					명반석계 CSA

Table 3. 각 실험측정 방법

측정 방법	측정기기	시료상태	W/C	측정시간	비고
(1) 수화온도	- 단열식 수화발열 온도 측정기	Paste	45%	- 연속	(KS L 5108)
(2) 응결시간	- 비카트 침 응결시간 시험기기			- 초결, 종결	
(3) 길이변화비	- Laser 길이변화 측정기기			- 연속	
(4) XRD					
(5) SEM					
(6) 유동성	- Flow Table	Mortar	48.5%	- 25회 타격	(KS L 5111)
(7) 압축강도	- Mortar 압축강도 시험기기			- 3, 7, 28일	(KS L 5105)

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 명반석계 $C_4A_3S$ 의 제조 및 Langbenite의 제조

Fig. 2에 중국산 수입 bauxite계 CSA, 명반석계 CSA와 langbenite의 XRD 결과를 나타내었다. 그림에서 보면 제조한 명반석계 CSA의 분석결과 CSA가 잘 생성되어 있음을 볼 수 있으며, 명반석계 CSA에서는 bauxite계 CSA와는 다르게  $2\theta$  값 28,  $32^\circ$  부근의 peak가 발견되었는데 이는 langbenite peak로서 bauxite계 CSA와는 다른 명반석계 CSA의 특징이다. 합성된 langbenite는  $2\theta$  값 19., 28., 32.의 peak 특

성을 나타내었으며, Fig. 3은 langbenite의 SEM 사진 결과로 5,000배율에서는 ettringite 같이 침상으로 보이나, 10,000배율로 확대한 결과 ettringite와는 다른 형상을 나타내고 있다.

#### 3.2 수화 발열 온도

Fig. 4과 Fig. 5는 CSA가 모두 ettringite를 생성시키기 위한 이론적인 배합조성에 대한 수화 발열 측정 결과와 K-cement의 조성으로 한 배합에서의 수화발열 측정 결과이다. bauxite CSA계는 명반석계 CSA보다 수화발열 온도가 낮게 나타남을 볼 수 있으며, 또한 bauxite계 CSA에 대한 langbenite의 치환량이 증가할수록 수화 발

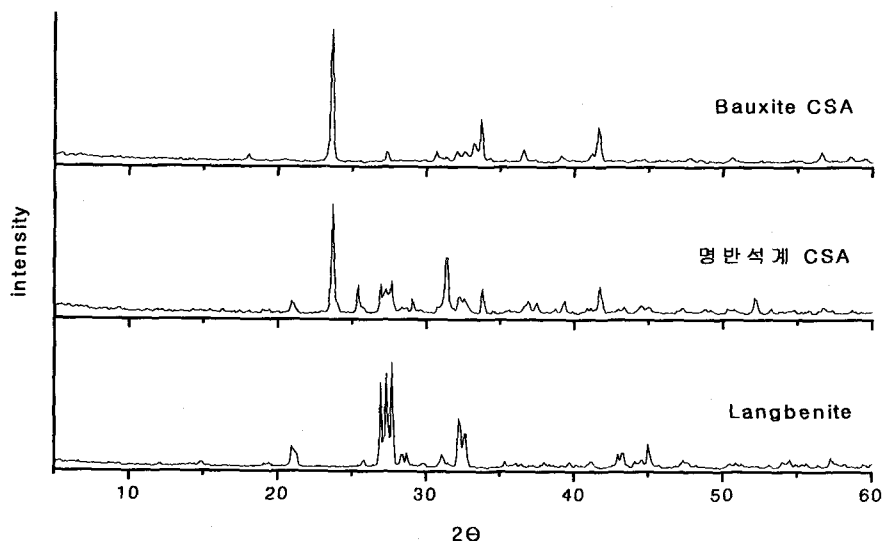


Fig.2 명반석계 CSA 와 Langbenite의 XRD 결과

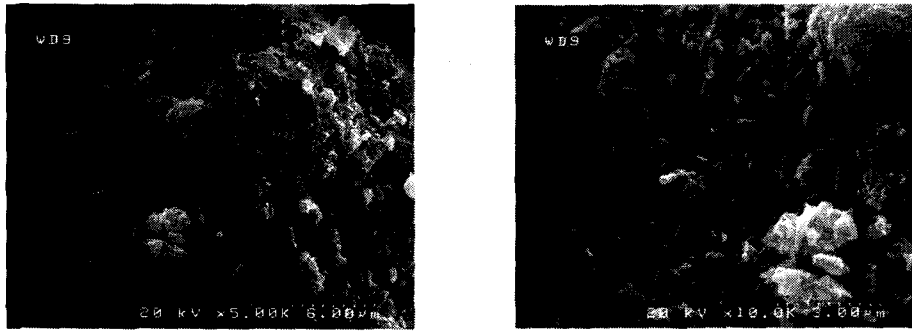


Fig.3 합성 Langbenite의 SEM

열 온도가 증가함을 볼 수 있다. K-cement 조성에서의 결과는 langbenite 치환량이 20wt%, 30 wt%의 경우에는 bauxite계 CSA 보다 낮게

나타났으나 30 wt% 이상 치환한 경우에는 bauxite계 CSA 보다 수화발열 온도가 증가하였다.

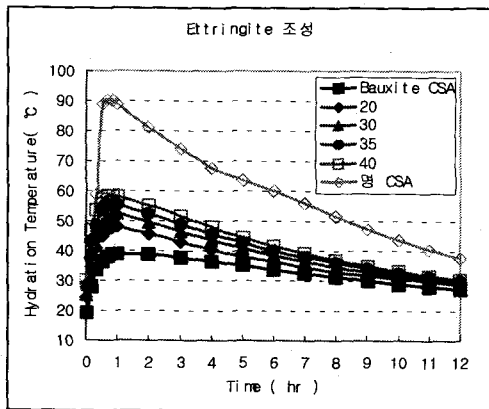


Fig.4 Langbenite치환량에 따른 ettringite 조성의 수화온도 곡선

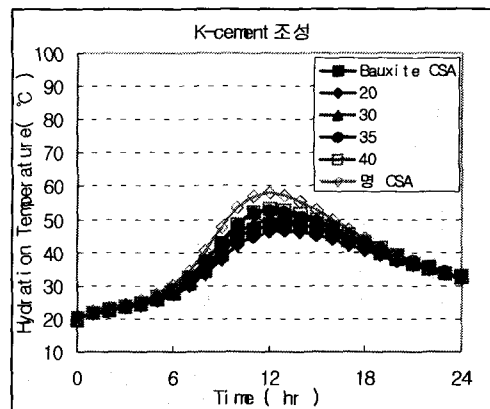


Fig.5 Langbenite치환량에 따른 K-cement 조성의 수화온도 곡선

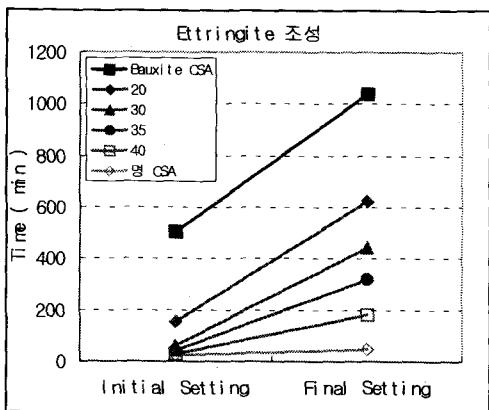


Fig.6 Langbenite 치환량에 따른 ettringite 조성의 응결시간 측정결과

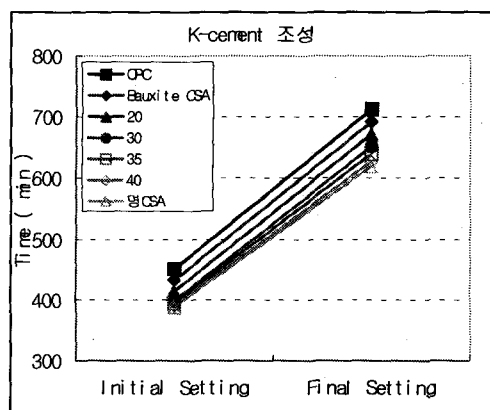


Fig.7 Langbenite치환량에 따른 K-cement 조성의 응결시간 측정결과

### 3.3 응결시간

Fig.6에서 명반석계 CSA가 bauxite CSA에 비해 초결과 종결이 매우 빨리 일어나고, 또한 langbenite의 치환량이 증가함에 따라 초결과 종결이 빨리 일어나는 것을 볼 수 있다. Fig.7의 OPC에 ettringite조성의 팽창재 첨가의 경우인 K-cement 조성에서도 Fig.6과 동일한 결과가 나타남을 볼 수 있다.

### 3.4 유동성

Fig.8의 유동성 측정결과에서도 수화발열 온도와 응결시간 측정 결과와 마찬가지로 langbenite의 치환량이 증가함에 따라서 flow 값이 낮아지

며, 명반석계 CSA의 경우 Fig.6의 결과에서 볼 수 있듯이 초기 응결이 매우 빠름으로 인하여 flow가 가장 낮게 나타났다. 이것으로 보아 langbenite는 응결시간을 단축시키며, 초기 flow를 저하시키는 특성이 있음을 알 수 있다.

### 3.5 압축강도

Fig.9에서 볼 수 있듯이 bauxite계 CSA에 langbenite 치환량이 증가할수록 압축강도는 감소하며, 명반석계 CSA의 압축강도는 bauxite계 CSA에 langbenite 20 wt% 치환한 것과 유사하게 나타났다.

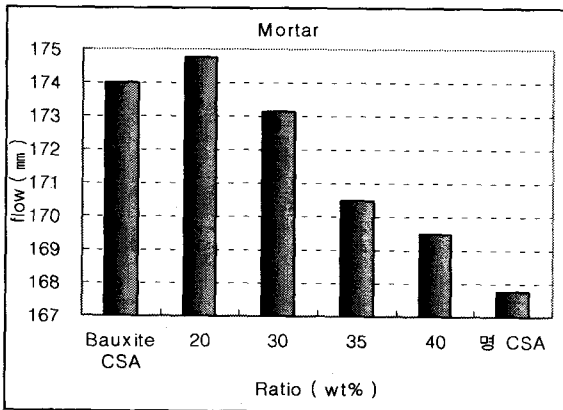


Fig. 8 flow 측정결과

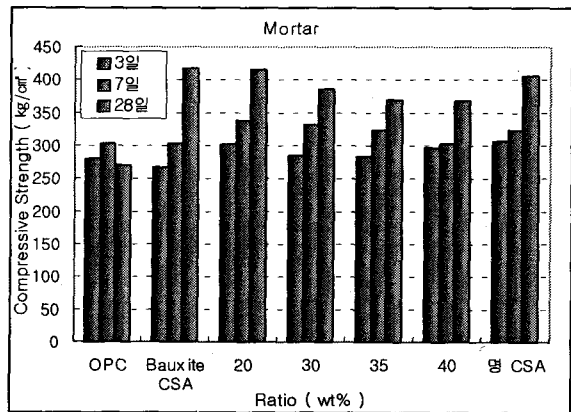


Fig. 9 압축강도 측정 결과

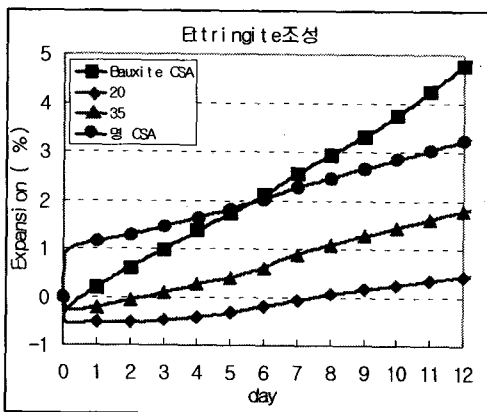


Fig. 10 Langbenite치환량에 따른 ettringite 조성의 길이변화율

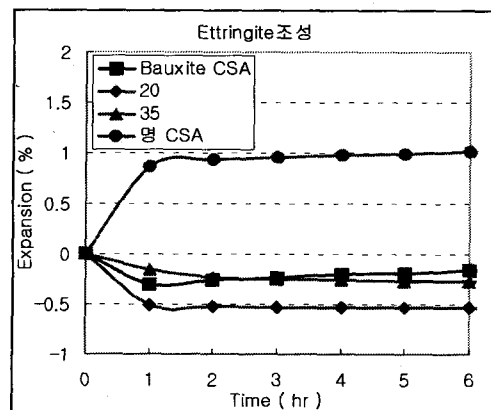


Fig. 11 Langbenite치환량에 따른 ettringite 조성의 길이변화율

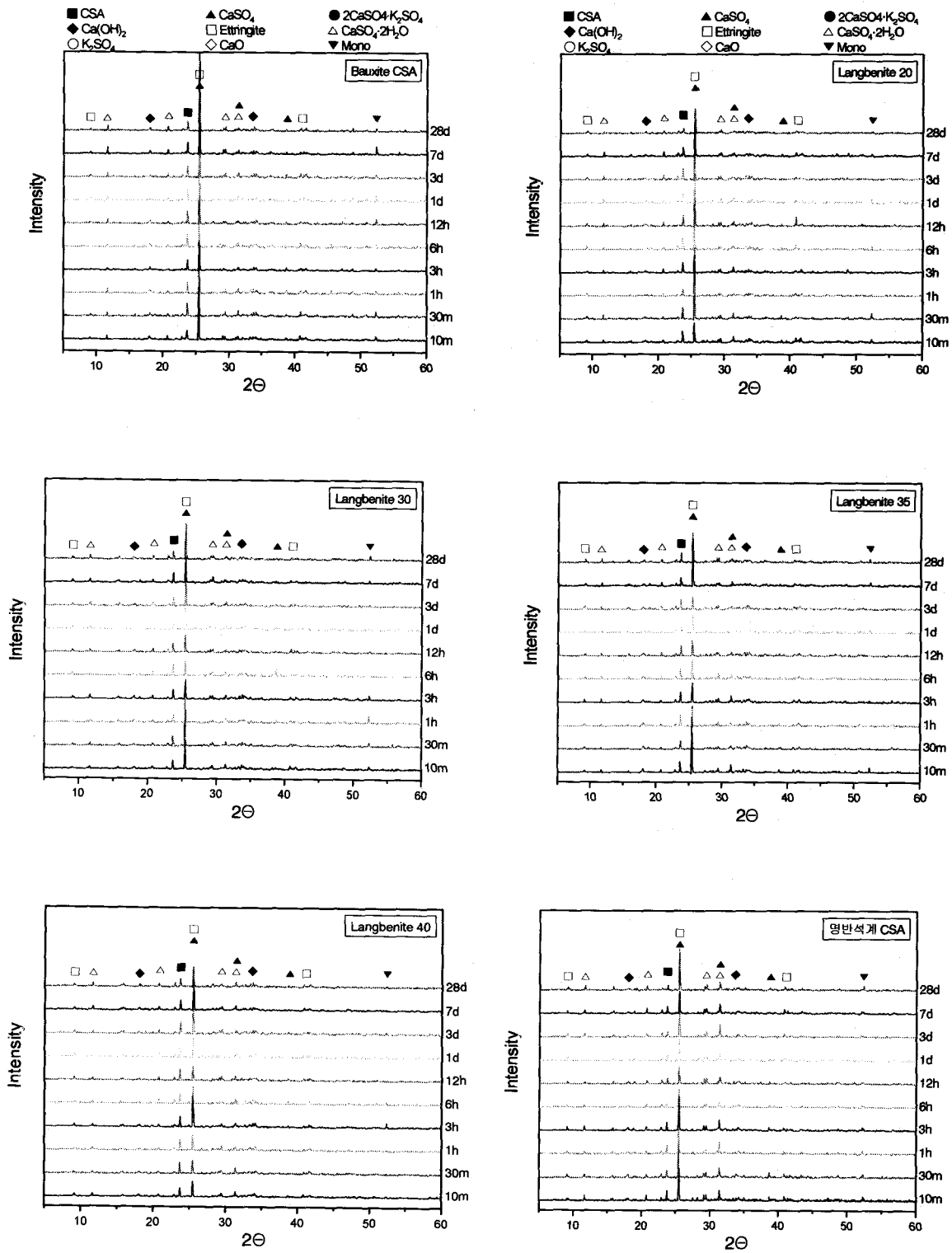


Fig.12 Langbenite치 환량에 따른 ettringite 조성의 XRD 분석결과

### 3.6 길이변화율

Fig.10, Fig.11의 길이변화율 실험결과에서 보면, 초기 재령에서는 명반석계 CSA가 bauxite계 CSA 보다 팽창율이 크나 명반석계 CSA는 팽창 증가율이 완만하고 bauxite계 CSA는 팽창율의 급격한 증가로 인하여 장기 재령에서는 bauxite계 CSA의 팽창율이 크게 증가하였다. 또한 bauxite계 CSA에 langbenite를 치환한 경우, 팽창율이 완만하게 상승하는데, 이로부터 langbenite는 팽창율에 관여하며 langbenite의 치환량이 증가할수록 팽창율은 완만하게 상승한다는 것을 알 수 있다.

### 3.8 XRD 분석

Fig.12의 XRD 분석결과에 의하면, bauxite계 CSA의 경우 수화 초기부터 ettringite와 monosulfate가 존재하며 재령이 경과할수록 monosulfate의 peak가 강해지는 것을 알 수 있고, 명반석계 CSA에서는 초기에는 bauxite계 CSA와 동일하게 monosulfate가 존재하나, 재령이 경과하여도 monosulfate의 peak에 큰 변화가 없다. 즉 명반석계 CSA에서는 monosulfate의 전이가 지연되고 있음을 알 수 있다. bauxite계 CSA에 langbenite를 첨가한 경우 langbenite 첨가량이 증가할수록 monosulfate로의 전이가 약한 것을 볼 수 있으며, langbenite 치환량 40 wt%에서는 재령7일에서 monosulfate가 발견되지 않음을 볼 수 있다. 이것으로 보아 langbenite는 ettringite의 monosulfate로의 전이를 지연시키는 효과가 있음을 알 수 있다.

## 4. 결 론

이상과 같은 실험에 의해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

- 1) 명반석계 CSA를 제조하였을 때 일반 bauxite CSA에서는 볼 수 없는 langbenite가 존재하고, 이 langbenite는 명반석계 CSA의 입자 표면에 침상의 결정으로 생성된다.
- 2) langbenite는 치환량이 증가할수록 압축강도가 감소하며, 초기응결이 빠르고, flow 값을 저하시킨다.
- 3) langbenite가 첨가된 경우 재령이 경과할수록 팽창율 증가가 완만하며, 치환량이 증가할수록 팽창율은 커진다.
- 4) langbenite는 ettringite의 monosulfate로의 전이를 지연시킨다.

### < 참고 문헌 >

1. 송태웅, “해남산 명반석을 사용한 Alumina Cement의 제조에 관한 연구”, 인하대학교대학원 공학석사학위논문(1979).
2. 최상훈, 백용혁, 박철원, “요업원료로서 명반석의 이용에 관한 연구(I)” 요업회지, 9(3), 43(1972).
3. 최상훈, 박철원, 서일영, 백용혁, “요업원료로서 명반석의 이용에 관한 연구(II)” 요업회지, 10(2), 74(1973)
4. 永田彰一郎, 原田利郎, “ 특수アルミナセメントの研究”, 일본요업협회지, 61[686] 379(1953); ibid 59[655] (1951)
5. 윤창엽, 이경희, 송명신, “ 국내산 명반석을 이용한 공동주택 바닥모르타의 균열방지용 팽창재의 제조에 관한 연구” 에너지 자원기술개발사업 최종보고서(산업자원부) (2002)