

# 비소성 시멘트 경화체의 공극구조

## Pore Structure of Non-Sintered Cement Matrix

문 경 주\*      박원춘\*\*      소 양 섭\*\*\*  
Mun Kyoung-Ju   Park Won-Chun   Soh Yang-Seob

### ABSTRACT

This study aims to manufacture non-sintering cement(NSC) by adding phosphogypsum(PG) and waste lime(WL) to granulated blast furnace slag(GBFS) as sulfate and alkali activators. This study also investigates the pore structure of NSC Matrix. The result of experiment of pore structure properties, showed no considerable difference for total pore volume by cement mixing ratio but shows a large distinction in distribution of pore diameter. On the whole, pore-diameter of paste of NSC show that occupation ratio of pore diameter below 10nm is larger and is smaller than OPC and BFSC at pore diameter of over 10nm. Such a reason is that the hydrate like CSH gel and ettringite formed dense pore structure of NSC matrix.

### 1. 서론

고로슬래그의 수화반응 속도는 자극제의 종류에 따라 차이를 나타낼 뿐만 아니라 생성되는 수화물의 종류·구조·세공분포도 다르기 때문에 고로슬래그를 다량 이용한 시멘트의 강도의 발현 및 기타 물성에 미치는 영향도 다르게 나타난다. 본 연구에서는 환경에 유해한 불순물을 함유하고 있어 잠재적으로 각종 오염 발생원을 많이 내포하고 있고 있는 폐석고 및 폐석회 등을 고로슬래그의 자극제로 이용하여 고온의 소성과정 없이 상온에서 제조가 가능한 비소성 시멘트를 제조한 후 수은압입법을 이용한 시멘트 페이스트의 세공분석을 실시하여 세공구조의 형성과 세공용적의 분포가 강도에 미치는 영향을 고찰함으로써 내부 세공구조와 비소성 시멘트 수화물의 성장과의 관계를 종합적으로 평가하고자 하였다.

### 2. 실험계획 및 방법

#### 2.1. 사용재료

비소성 시멘트(NSC)의 제조를 위해 고로슬래그 미분말(GBFS)과 수화반응 유도를 위한 황산염 자극제로는 N사의 인산제조시 폐기물로 배출되는 폐인산석고(PG)를, 알칼리 자극제로는 공업용 소석회(SL)와 그리고 D사에서 소다회( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 제조 공정중에 폐기물로 배출되는 폐석회(WL)를 사용하였다. PG는 0.5% 석회 수용액에 20℃에서 5분 동안 세척되었으며 이때 석회 수용액중 PG의 비율은 중량비로 14% 였다. 세척, 중화처리된 PG를 450℃에서 하소한 II형 무수석고(APG) 상태와 80℃에서 건조한 이수석고(DPG) 상태로 전이시켜 미분쇄하여 사용하였다. WL은 배출상태의 것을 90℃에서 1일 건조한 후 미분쇄하여 사용하였다. 사용재료의 물리·화학적 성질은 Table 1에 나타낸 것과 같다.

#### 2.2 실험방법

- \* 정회원, 전북대학교 공업기술연구소 연구원, 공학박사
- \*\* 정회원, 지오콘머테리얼(주) 상무이사
- \*\*\* 정회원, 전북대학교 건축·도시공학부 교수, 공학박사

Table 1 Chemical composition and physical properties of raw materials.

| Item<br>Type | Oxide composition(%) |                                |       |                                |      |                   |                  |                               |                  |                 |       | Blaine<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Specific<br>gravity |
|--------------|----------------------|--------------------------------|-------|--------------------------------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-----------------|-------|--------------------------------|---------------------|
|              | SiO <sub>2</sub>     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | TiO <sub>2</sub> | SO <sub>3</sub> | LOI   |                                |                     |
| GBFS         | 34.76                | 14.50                          | 41.71 | 0.48                           | 6.87 | 0.14              | 0.44             | 0.03                          | 0.62             | 0.13            | 0.23  | 4,600                          | 2.91                |
| APG          | 1.34                 | 0.12                           | 40.97 | 0.04                           | -    | 0.06              | -                | 0.64                          | 0.05             | 54.93           | 0.81  | 4,300                          | 2.88                |
| DPG          | 1.08                 | 0.07                           | 32.28 | 0.21                           | 0.05 | -                 | -                | 0.58                          | 0.04             | 43.29           | 22.37 | 4,100                          | 2.36                |
| SL           |                      | 0.19                           | 65.88 | 0.12                           | 1.03 | -                 | -                | -                             | 0.03             | 1.13            | 31.51 | 5,400                          | 2.27                |
| WL           | 4.88                 | 1.62                           | 42.12 | 1.35                           | 6.89 | 0.11              | 1.89             | 0.02                          | 0.02             | 3.12            | 33.17 | 4,100                          | 2.22                |
| OPC          | 20.88                | 5.39                           | 64.73 | 2.38                           | 1.51 | 0.27              | 0.22             | -                             | 1.33             | 1.65            | 2.04  | 3,300                          | 3.15                |

Table 2 Mix proportions of non-sintered cement.

| Type  | Mix proportions of NSC(%) |     |     |    |    |
|-------|---------------------------|-----|-----|----|----|
|       | GBFS                      | APG | DPG | SL | WL |
| NSC1  | 87                        | 12  | -   | 1  | -  |
| NSC2  | 82                        | -   | 17  | 1  | -  |
| NSC3  | 81                        | 11  | -   | -  | 8  |
| NSC4* | 87                        | 12  | -   | 1  | -  |

Note, \* Blaine of GBFS : 9,600cm<sup>3</sup>/g

Table 2는 NSC의 배합을 나타낸 것이다. 세공 측정 을 위해 자극제를 달리하고 분말도 9,600cm<sup>3</sup>/g의 GBFS 를 이용하여 제조한 시멘트 총 4배합을 선정하였으며 물시멘트비는 40%로 하였다. NSC와 물성을 비교하기 위한 BSC는 OPC와 GBFS를 50:50으로 혼합하여 제조 하였다. 원재료들이 충분히 혼합되도록 건비빔한 후, 물을 가해 모르타르 믹서로 1분 30초 동안 비빔하여 페이스트를 제조하였으며, 이를 5×5×5cm인 몰드에 타설하여 표준 양생실(20℃, 50%RH)에서 1일간 양 생한 다음 20±2℃인 수중에서 양생하여 시험체를 제작하였다. 세공용적 측정은 재령에 따른 페이스트 에서 입경 2mm 정도의 시료를 채취하여 아세톤에 침적한 후 건조 처리된 시료를 약 2g 정도 채취하여 측정시료로 하였다. 수은압입식 포로시미터(Micromeritics사, AutoporeIII)를 사용하였고, 3~10,000nm의 범위의 세공경 분포를 측정하여 총세공용적과 세공경에 따른 용적분포를 산출하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 세공용적 및 분포

Fig. 1은 시멘트 종류에 따라 재령 3~90일에 측정된 페이스트의 세공경 분포를 나타낸 것이다. 3일 재 령의 세공경 분포 및 누적 세공용적을 살펴보면 NSC의 경우 OPC 및 BSC에 비하여 분말도가 높음에도 불구하고 공극의 생성정도가 큰 차이가 없는 것으로 미루어 보아 초기의 수화물 생성량은 OPC 및 BSC 보다 적은 것으로 판단된다. 그러나 7일 재령 이후부터는 NSC의 경우 OPC 및 BSC에 비해 강도에 악영 향을 미치는 100nm이상의 공극은 현저히 감소하고 10nm이하의 세공용적이 현저히 증가함을 알 수 있는 데 이를 통해 NSC의 경우 7일 재령이후부터 OPC 및 BSC에 비하여 수화물 생성량이 많아진다는 것을 알 수 있다. Fig. 2는 시멘트 종류를 달리한 페이스트의 세공크기에 따른 누적세공용적을 재령별로 구분하여 나타낸 것이다. 7일 재령을 살펴보면 NSC는 자극제에 상관없이 모두 OPC 및 BFS에 비하여 100nm 이하의 세공용적이 대폭 증가함을 알 수 있다. NSC1의 경우 10~100nm의 세공용적은 3일 재령에 비하여 큰 변화가 없지만 1,000nm이하의 세공용적은 매우 큰 폭으로 감소하고 10nm이하의 세공용적은 현저히 증 가한 것을 알 수 있다. 세공경 10nm 이하의 미세 공극이 OPC 및 BFS에 비하여 약 1.5~1.8배 정도 증가 하였다. 또한 NSC2 및 NSC3의 경우에서도 7일 재령에서 100nm이상의 세공 감소 및 100nm 이하의 증가 가 현저하게 나타나고 있으며 NSC1과 거의 동일한 분포를 보이고 있다. 이는 DPG 및 WL의 경우 초기 에 자극작용은 매우 느리지만 재령이 경과함에 따라 자극작용은 APG와 큰 차이가 없기 때문에 결국 수화물 생성이 활발하게 되기 때문이다. 28일 재령의 NSC의 세공구조는 10nm이하의 미세공극량이 더욱 증가하여 OPC에 비하여 약 2배 정도의 총세공용적을 차지하고 있으며 100nm이상의 세공용적은 대폭 감소하여 OPC에 비하여 약 1/3~1/10의 범위에 존재한다. 90일 재령의 NSC의 세공구조는 강도 에 악영향을 미치는 100nm이상의 공극은 거의 존재하지 않으며 거의 50nm이하의 세공경 형태로 거

의 존재하고 있음을 알 수 있다. 한편 NSC4의 경우 재령 28일과 90일의 누적공극을 변화가 큰 차이가 나타나는데 이는 사용된 GBFS의 분말도가 크기 때문에 수분과의 접촉면적이 커서 초기에 수화반응이 급속히 이루어지나 재령의 증가에 따라 수화반응 속도는 서서히 저감하기 때문이다.

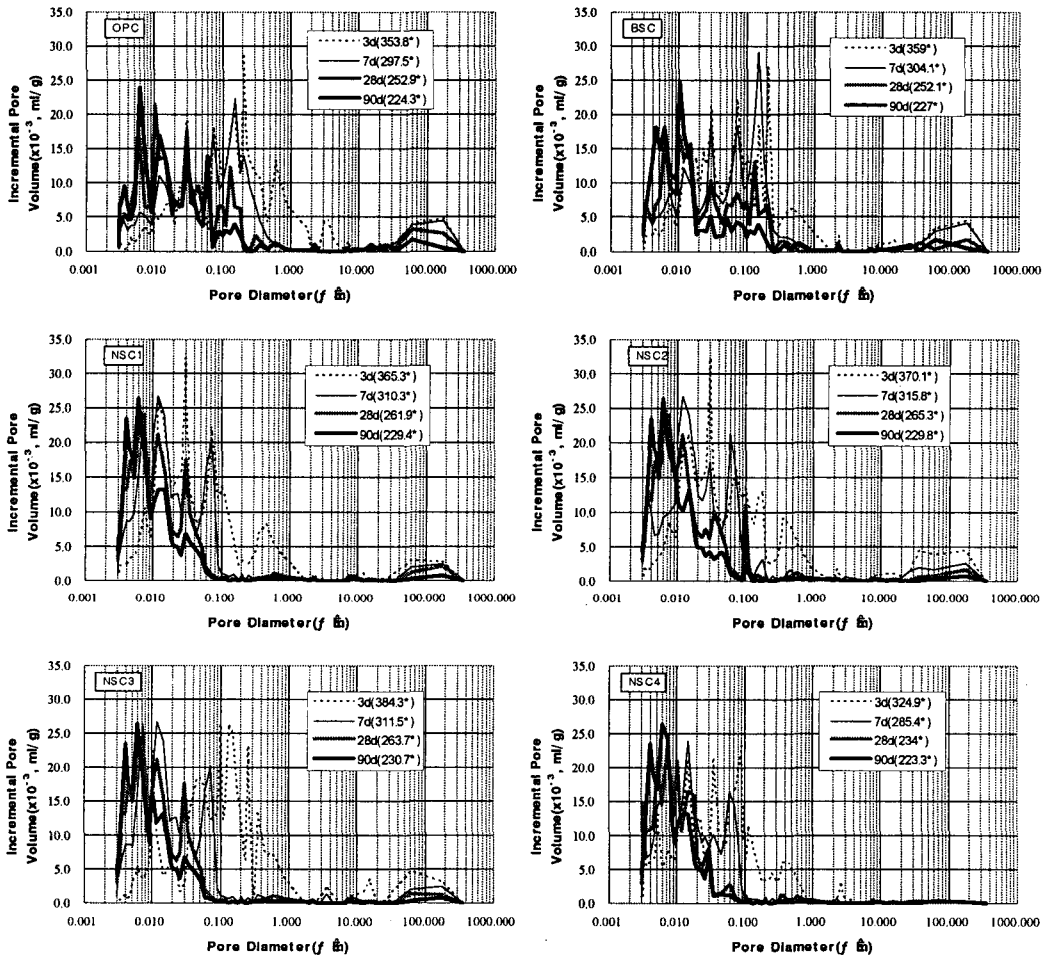


Fig. 1 Change of pore size distribution curves of cement matrix with different curing ages(3days ~90days)  
Note, \* : total pore volume -  $\times 10^{-3}$ , ml/g

### 3.2 세공구조와 압축강도와와의 상관관계

Fig. 3은 NSC 페이스트의 세공경에 따른 세공용적과 모르타르 압축강도와와의 관계를 나타낸 것이다. 수화물 생성에 의한 세공구조의 변화를 평가하기 위해 GBFS의 충전작용에 의해 많은 영향을 받는 3일 재령은 제외하고 7일 이상 재령에서의 상관관계만을 나타내었다. 재령이 경과함에 따라 3~10nm 세공경의 용적은 증가하며 이에 따라 압축강도 또한 증가하는 비례관계 경향을 나타내고 있으나 10~100nm 세공경의 용적은 재령이 경과함에 따라 감소하였고 압축강도 또한 감소하는 반비례 관계의 경향을 나타낸다. 즉, NSC의 경우 모세관 공극의 충전에 의한 단순한 공극감소에 의한 강도증진 효과보다 10nm이하의 젤공극의 생성 정도가 강도증진에 더욱 큰 효과를 나타내며 강도에 가장 큰 영향을 주는 공극은 세공경 10nm 이하의 미세한 공극임을 확인할 수 있다.

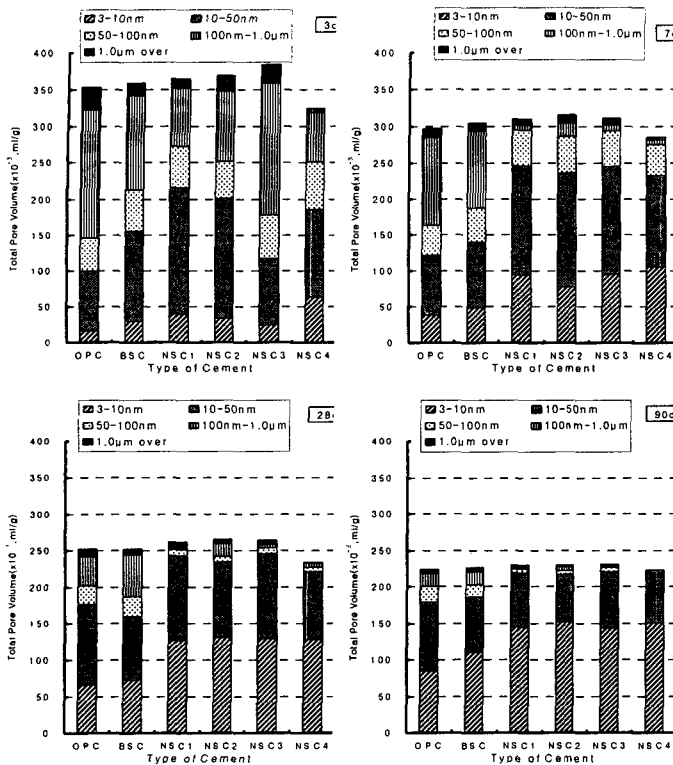


Fig. 2 Cumulative pore volume with pore size and type of cement.

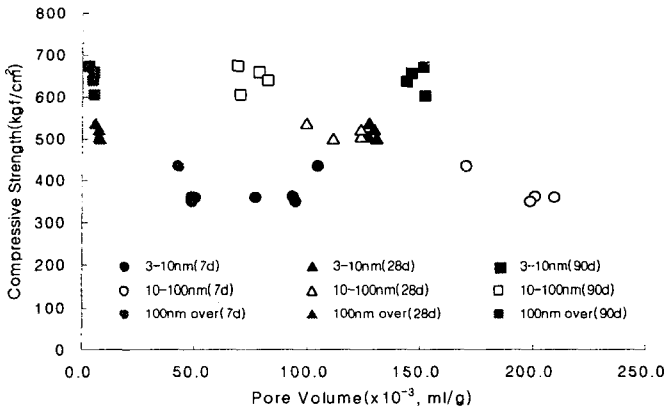


Fig. 3.4.15 The relationship between pore volume according to pore size and compressive strength of NSC paste.

#### 4. 결론

1) NSC 페이스트의 초기 재령의 세공 구조는 GBFS의 입자의 크기에 많은 영향을 받는 동시에 GBFS와 자극제에 의한 수화물의 생성량에 영향을 받는다.

2) NSC계 시멘트는 초기의 수화반응은 OPC 및 BFS에 비하여 상대적으로 느리게 나타나나 7일 재령에서는 강도에 악영향을 미치는 100nm 이상의 공극이 감소하며 10nm 이하의 세공용적이 OPC 및 BSC 페이스트에 비하여 약 1.5~1.8배 정도 증가한다. 재령 28일의 NSC계 페이스트의 세공구조는 10nm 이하의 미세공극량이 더욱 증가하여 OPC 페이스트에 비하여 약 2배 정도의 총세공용적을 차지하고 있으며 100nm 이상의 세공용적은 대폭 감소하여 OPC 페이스트에 비하여 약 1/3~1/10의 범위에 존재한다. 즉 수화가 진행됨에 따라 수화물이 공극을 채우면서 세공경이 작은 쪽으로 바뀌며 세공량도 감소하고 이런 세공구조에서는 tortuosity가 큰 세공구조로 되고 이온확산이 억제된다.

3) NSC계 시멘트는 모세관 공극의 충전에 의한 단순한 공극감소에 의한 강도증진 효과보다 10nm 이하의 겔공극의 생성정도가 강도증진에 더욱 큰 효과를 나타내며 강도에 가장 큰 영향을 주는 공극은 세공경 10nm 이하의 미세한 공극이다.

감사의 글

본 연구는 환경부 “차세대핵심환경기술개발 사업” 연구비 지원에 의해 수행된 결과이며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- 1) 문경주, “산업폐기물을 이용한 비소성 시멘트 및 콘크리트의 특성”, 전북대 박사학위논문, 2004. 2
- 2) 소양섭, 문경주, “산업부산물물을 이용한 무물렁커 시멘트의 기초적 특성”, 한국콘크리트학회, 제14권, 제2호, 2002.