Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 22, No. 2, 1985
Printed in Republic of Korea

$C_4A_3\bar{S}$ 계 클린커 및 하소돌로마이트를 자극제로 한 고황산염 슬라그 시멘트의 수화반응

박 춘 근*·최 상 흘
한양대학교 무기재료공학과
(1984년 11월 14일 접수)

Hydration of Supersulphated Slag Cement with $C_4A_3\bar{S}$ type Clinker and Calcined Dolomite as Activator

Choon-Keun Park and Sang-Heul Choi
Dept. of Inorganic Materials Eng., Han Yang Univ.
(Received 14 Nov., 1984)

ABSTRACT

The hydration of supersulphated slag cement which is the mixture of granulated blast furnace, slag anhydrite, $C_4A_3\bar{S}$ type clinker and calcined dolomite, was studied by X-ray diffraction, differential thermal analysis, scanning electron microscope observation and measurement of the rate of heat liberation.

The main hydrates were ettrigite and C-S-H. This supersulphated slag cement enhanced rapid-hardening and increased in strength at early stage due to the much of ettrigite. Furthermore, the hardened cement became stronger due to the C-S-H that was produced from the hydration of the β-C_2S in $C_4A_3\bar{S}$ type clinker and the hydration of the dissolved components from slag at later period.

Ⅰ. 서 론

최근 시멘트산업에서는 부산자원인 슬라그, 석고의 활용이 여러모로 시도되고 있으며[1~4] 고로수쇄슬라그 및 석고를 주원료로 한 고황산염슬라그시멘트도 자원 및 에너지 절약은 물론 그 특성면에서도 흥미있는 시멘트로 주목을 받고 연구되고 있다[5~8].

고황산염슬라그시멘트의 수화는 자극제로서 알칼리성 화합물의 첨가가 유효하다고 일반적으로 알려져 있다. Regourd[9]는 자극제로써 알칼리, 황산염 및 이들을 함께 사용하여 수화반응을 검토하였으며, Kondo 등[10]은 수산화칼슘 0.3%가 자극제로써 적당하다고 하였다. 内田[6] 등은 häuyne 계클린커를 기탕하여 자극제로 5~10% 사용하여 초기강도발현이 좋은 결과를 얻었으며, 金등[7]은 수산화칼슘에 황산알미늄을 병용할 경우, 이들의 반응으로 생성하는 ettringite는 pH 완충작용이 있어 슬라그의 수화에 적당한 pH12 정도를 유지하여 수화반응을 촉진하는 효과가 있다고 하고, 또한 자극제 첨가량도 실용적으로 된다고 하며 häuyne계클린커도 같은 효과가 있는 것으로 보았다.

본연구에서는 국내에서 부산되고 있는 고로수쇄슬라그의 인산석고를 이용하여 고황산염슬라그시멘트를 제조하기 위한 기초자료를 얻고자 자극제로써 häuyne계 클린커와 하소돌로마이트를 사용하여 그 수화반응을 검토하였다.

Ⅱ. 실 험

Ⅱ-1 시료

시료로는 국내에서 산출되는 고로수쇄슬라그, 인산석고를 사용하였다. 그 화학성분은 Table 1과 같다.

* 생응중앙연구소

Table 1. Chemical Compositions of Starting Materials

Material \ Composition	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Ig. loss	SO_3	Soluble P_2O_5
Slag	30.7	20.1	0.6	41.8	6.8	0.26	0.47			
Gypsum	5.8	0.9	0.1	31.9		0.08	0.03	20.1	40.7	0.08
Dolomite	1.2	1.1	0.2	30.3	21.6			45.6		
$C_4A_3\bar{S}$ Clinker (I)		50.1		36.6					13.3	
$C_4A_3\bar{S}$ Clinker (II)	12.8	20.7	1.6	53.3	0.7				9.2	

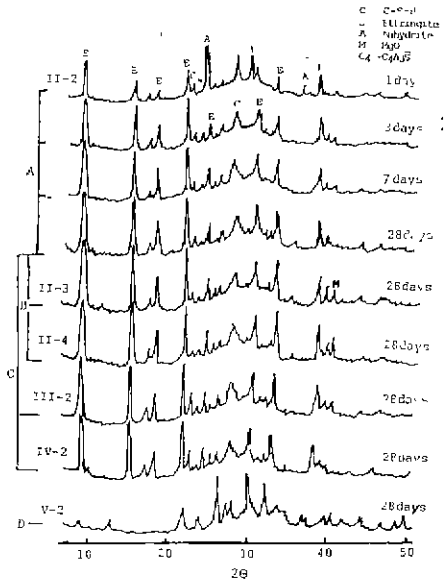

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of starting materals

슬라그는 Blaine 값 3800cm²/g으로 분쇄하여 사용하였으며, 인산석고는 900°C에서 2시간 소성처리하여 사용하였다.

자극재로는 합성한 $C_4A_3\bar{S}$계 클린커와 하소돌로마이트를 사용하였다. $C_4A_3\bar{S}$계 클린커는 Table 1과 같은 조성으로 조합하여 직경 1~2cm로 성구하여 1250~1300°C에서 4시간 소성한 후 대기중에서 급냉하여 Blaine 값 3800cm²/g으로 분쇄하여 사용하였다. 얻어진 $C_4A_3\bar{S}$계 클린커에서 클린커 (I)은 $C_4A_3\bar{S}$가 주광물로 약간의 $C_{12}A_7$이 함께 존재하고 있으며, 클린커 (II)는 이 이외에 β-C_2S가 존재하고 있다. 하소돌로마이트는 돌로마이트를 1000°C에서 2시간 소성하여 사용하였다.

Ⅱ-2 실험방법

고황산염슬라그시멘트를 제조하기 위하여 고로수쇄슬라그 80% 내외, 인산석고를 가열처리하여 얻은 무수석고 10%, 자극제 5~15%의 범위내에서 Table 2와 같이 조합하여 5가지 종류의 시멘트시료를 만들었다.

Table 2. Mixting Ratios of Cements.

(Wt. %)

Sample No. \ Material	Slag	Anhydrite	Calcined Dolomite	$C_4A_3\bar{S}$ Clinker (I)	$C_4A_3\bar{S}$ Clinker (II)
Ⅰ-1	84	10	1	5	
Ⅰ-2	82	10	3	5	
Ⅰ-3	80	10	5	5	
Ⅰ-4	78	10	7	5	
Ⅱ-1	84	10	1		5
Ⅱ-2	82	10	3		5
Ⅱ-3	80	10	5		5
Ⅱ-4	78	10	7		5
Ⅲ-1	81.5	10	1	7.5	
Ⅲ-2	79.5	10	3	7.5	
Ⅲ-3	77.5	10	5	7.5	
Ⅲ-4	75.5	10	7	7.5	
Ⅳ-1	81.5	10	1		7.5
Ⅳ-2	79.5	10	3		7.5
Ⅳ-3	77.5	10	5		7.5
Ⅳ-4	75.5	10	7		7.5
Ⅴ-1	80	10		10	
Ⅴ-2	80	10			10

각 시멘트시료를 w/c=0.5로 20±1°C의 항습실에서 1, 3, 7, 28일간 수화시킨다음 아세톤을 사용하여 수화를 정지시키고, X-선회절분석, 시차열분석, 주사형 전자현미경관찰등으로 수화생성물을 검토하였다. 또 twin 헝 conduction calorimeter를 사용하여 w/c=0.5로 20°C에서 초기수화열을 측정하였다.

Ⅲ 실험결과 및 고찰

Ⅲ-1 수화생성물

$C_4A_3\bar{S}$ 계클린커와 하소돌로마이트를 첨가하여 만든 고황산염슬라그시멘트시료를 수화하였을 때 수화생성물은 그 생성량에는 차이가 있으나 모두 ettringite, calciumsilicate 수화물 및 calcium aluminate 수화물 등이 생성하고 있다. 수화초기에는 $C_4A_3\bar{S}$ 클린커(II)보다 $C_4A_3\bar{S}$ 클린커(I)를 첨가한 시료가 더 많은 량의 ettringite

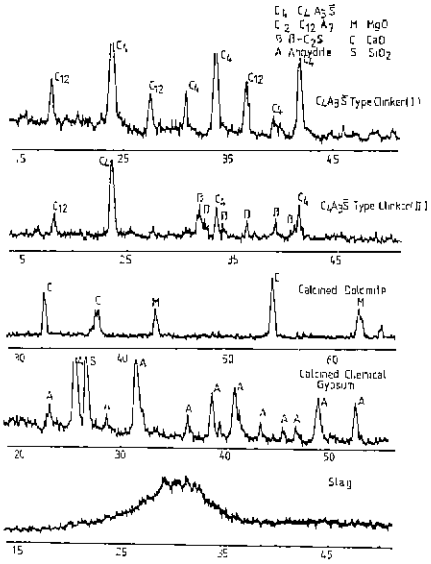

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of hydrated cements

를 생성하고 있으나 7.28일로 수화시간이 길어짐에 따라 비슷해지고 있다. 또 $C_4A_3\bar{S}$ 계클린커를 많은량 첨가한 시료가 많은량의 ettringite를 생성하고 있다.

하소돌로마이트 첨가량에 따른 생성물의 변화는 보이지 않고 있으나 첨가량이 많으면(본실험에서는 5% 이상) 과잉의 MgO가 잔존하고 있다. 하소돌로마이트를 첨가하지 않은 경우는 수화생성물에 dihydrate도 보인다.

Fig. 2는 이들 수화물의 X-선회절분석의 예이다. (A)는 시료 Ⅱ-2의 경우의 수화일수에 따른 변화를, (B)는 시료 Ⅱ의 경우의 28일 수화물로써 하소돌로마이트 첨가량에 따른 변화를, (C)는 시료별로 하소돌로마이트 3% 첨가시의 28일 수화물을, (D)는 하소돌로마이트를 첨가하지 않은 시료의 28일 수화물을 나타내었다.

Fig. 3은 수화생성물의 주사형 전자현미경관찰의 예로써, 시료 Ⅱ-3의 수화물 파단면을 관찰한 것으로 1일 수화에서 침상의 ettringite가 많이 생성하였음을 보이며, 수화가 진행함에 따라 ettringite와 함께 calciumsilicate 수화물 등이 생성하면서 수화물은 조직이 치밀해짐을 보이고 있다.

Ⅲ-2 수화열

Fig. 4는 시멘트시료의 초기수화열곡선이다. $C_4A_3\bar{S}$ 계클린커와 하소돌로마이트를 첨가했을 경우, 수화초기에 급격한 발열이 일어나나 그 후에는 발열을 보이

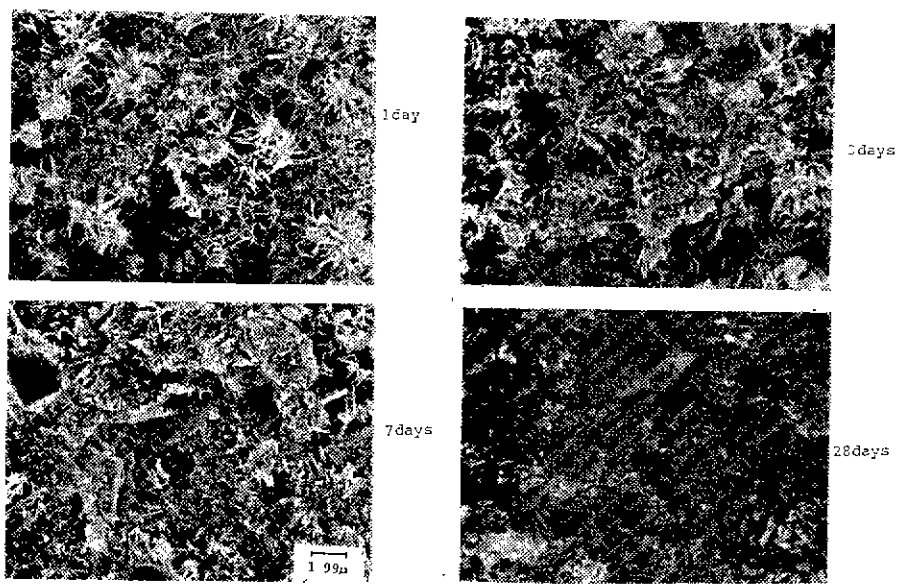

Fig. 3. Scanning electro micrographs of hydrated cement (Ⅱ-3)

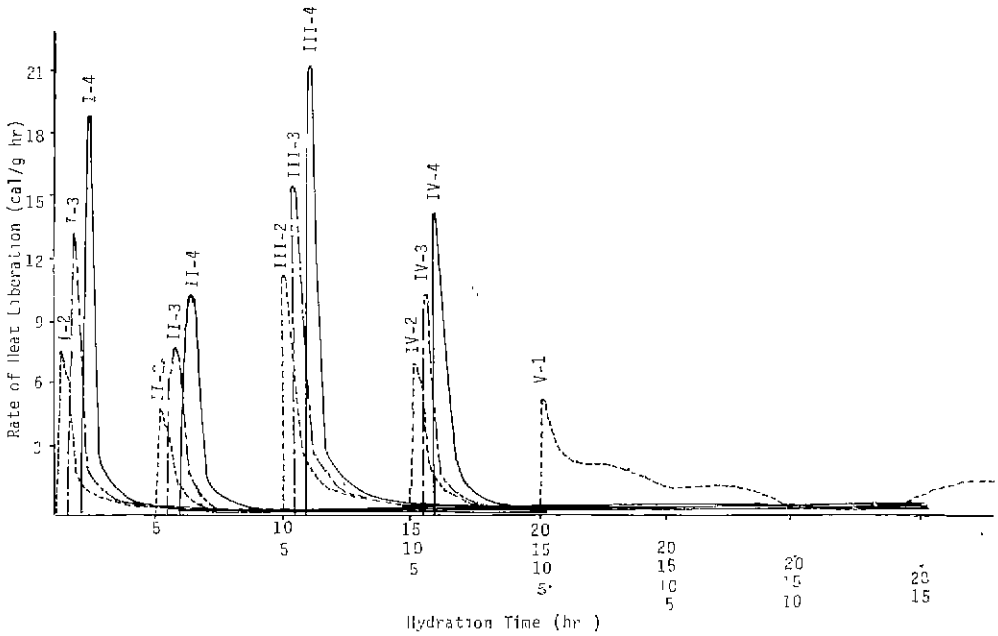

Fig. 4 Heat liberation curves of cements

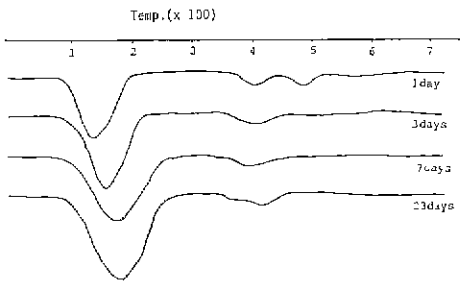

Fig. 5. D. T. A curves of cement (Ⅱ-3)

지 않고 있다가 10여시간 뒤부터 서서히 발열을 보이기 시작한다. 그러나 20시간 이내에서는 제 2 차 peak는 보이지 않았다. 하소돌로마이트 첨가량이 많을수록 초기수화열이 컸으며, $C_4A_3\bar{S}$계클린커의 양이 많을 경우 초기수화열이 컸다. 또한 $C_4A_3\bar{S}$ 클린커(I)를 첨가했을 경우가 $C_4A_3\bar{S}$ 클린커(II)를 첨가한 것에 비하여 초기수화열이 컸다.

Ⅲ-3 시차열분석

시멘트시료의 수화생성물은 생성량의 차이는 있으나 모두 비슷한 생성물을 보이고 있다. Fig. 5는 이들 수화물중 시료 Ⅰ-3의 수화물의 시차열분석곡선(승온속도 10°C/min)이다. 100~240°C에서 제 1 차 흡열 peak를, 400°C 부근에서 제 2 차 흡열 peak를, 480°C 부근에서 제 3 차 흡열 peak를 보인다. 제 1 차 흡열 peak는 gel 상의 수화물과 capillary 수분(130°C 부근), ettringite (170~210°C) 및 CSH의 interlayer water (170~210°C) 등에 의한 것이며, 제 2 차 흡열 peak는 Mg$(OH)_2$에 의한 것이고, 제 3 차 흡열 peak는 Ca$(OH)_2$에 의한 것이다. 수화일수가 길어짐에 따라 제 1 차 흡열 peak가 점차 고온측으로 이동하며 커지는 것은 수화진행에 따라 ettringite나 calciumsilicate 수화물등이 많이 생성됐기 때문이며 또 제 2 차 흡열 peak는 수화진행에 따라 broad해지고 있는데 이는 과잉의 MgO 때문으로 보이며, Ca$(OH)_2$에 의한 제 3 차 흡열 peak는 수화 3일후에는 나타나지 않는데, 이는 모두 반응에 소비된 것으로 생각된다.

Ⅲ-4 수화반응 및 자극작용

고로수쇄슬라그와 석고혼합물에 $C_4A_3\bar{S}$계클린커와 하소돌로마이트를 첨가하여 만든 시멘트를 수화시키면 $C_4A_3\bar{S}$, $CaSO_4$, 하소돌로마이트등의 반응에 의하여 수화초기에 ettringite를 생성하면서 수화한다.

$C_4A_3\bar{S}$는 석고의 존재하에 물과 반응하여 ettringite와 gibbsite를 생성한다.

$$C_4A_3\bar{S}+2C\bar{S}+38H=C_3A\cdot 3C\bar{S}\cdot H_{32}+AH_3$$

또 석고의 양에 따라서는 ettringite의 고용체와 gibbsite도 생성한다.

$$5C_4A_3\bar{S}+4C\bar{S}+161H=[3(C_3A\cdot 3C\bar{S}\cdot H_{32})\cdot C_6H_{32}]_{s.s}+11AH_3$$

이 이외에도 $[2(C_3A \cdot 3C\bar{S} \cdot H_{32}) \cdot 2(C_6A \cdot H_{32})]_{5.5}$ 등도 생성되며, $C_4A\bar{S} \cdot H_{18}$, $C_3A \cdot C\bar{S} \cdot H_{12}$도 생성된다.

하소돌로마이트의 첨가로 하소돌로마이트의 수화때 생성된 $Ca(OH)_2$에 의하여 다음 반응도 고려된다.

$$3C_4A_3\bar{S}+4CH+24H=C_3A \cdot C\bar{S} \cdot H_{12}+2C_2A \cdot H_8$$

또는

$$C_4A_3\bar{S}+8C\bar{S}+6CH+90H=3(C_3A \cdot 3C\bar{S} \cdot H_{32})$$

하소돌로마이트를 첨가한 시료는 수화초기에 급격한 수화열을 내면서 ettringite(또는 고용체)를 생성하며 수화한다. $C_4A_3\bar{S}$—$Ca(OH)_2$—$CaSO_4$계에서 ettringite가 생성되는 것은 $C_4A_3\bar{S}$ 주위의 SO_4^{2-}ion 농도에 따르며, SO_4^{2-}ion이 충분할때에는 ettringite가 생성되어 안정하게 남아있지만 SO_4^{2-}ion 농도가 어느 값 이하로 되면 또 다른 calcium aluminate가 된다[11]. 한편 하소돌로마이트 및 석고의 존재는 고로수쇄슬라그에서 상당량의 Al_2O_3, CaO 등의 용출이 기대된다[12]. 이 용출 Al_2O_3 성분과 석고의 반응도 ettringite를 생성케 할 것이다. 실제로 하소돌로마이트를 첨가하지 않은 시료 V의 경우 Fig. 2에서 보이는 바와 같이 수화 28일에도 석고가 상당량 남아있고 ettringite의 생성도 하소돌로마이트를 첨가한 시료에 비해 적었다.

Taneja[13]는 Mg이온은 수화물에서 고용체로 존재한다고 하였으며, Mascolo[14]는 C_4Aaq 고용체를 형성한다고 하였다.

이와같은 수화초기의 ettringite 또는 그 고용체의 생성은 고황산염슬라그시멘트의 초기수화에 이바지하며 계속하여 점차적으로 일어나는 고로수쇄슬라그성분과 첨가된 $C_4A_3\bar{S}$ 계클린커중의 β-C_2S성분등의 수화반응에 의하여 calciumaluminate 수화물, calcium silicate 수화물 등이 생성하면서 시멘트수화물 경화체의 조직이 치밀해지며 강도를 발현케 할 것이다.

한편 자극제로서의 $Ca(OH)_2$의 단독사용은 그 최적치가 적어 고황산염슬라그시멘트의 실제사용이 어렵다[15]. $C_4A_3\bar{S}$ 계클린커(7.5~10%)와 하소돌로마이트(3% 정도)의 사용은 실제사용에서도 실용성이 있을 것으로 보인다.

Ⅳ. 결 론

고로수쇄슬라그와 인산석고등 부산자원을 활용하여 고황산염슬라그시멘트를 제조하기 위한 기초자료를 얻고자, 자극제로서 $C_4A_3\bar{S}$계클린커와 하소돌로마이트를 첨가하여 수화반응을 검토한 결과는 다음과 같다.

1. $C_4A_3\bar{S}$ 계클린커(7.5~10%)와 3% 정도의 하소돌로마이트의 첨가는 고황산염슬라그시멘트의 수화자극재로써 유효하다.

2. $C_4A_3\bar{S}$ 계클린커의 석고의 수화반응에 의한 ettringite(또는 고용체)의 생성, 하소돌로마이트의 석고로부터 자극받은 슬라그에서 용출된 Al_2O_3성분과 석고의 반응에 의한 ettringite의 생성등이 초기수화를 활발케 하여 초기강도를 내고 계속하여 점차적으로 일어나는 슬라그에서 용출된 Al_2O_3, CaO, $C_4A_3\bar{S}$ 클린커의 β-C_2S 성분, 첨가성분등의 수화반응에 의하여 calciumaluminate 수화물, calcium silicate 수화물을 생성하면서 수화물 경화체의 조직을 치밀하게 하여 강도를 발현케 할 것이다.

참 고 문 헌

1. 崔相紋, 池政植, "슬라그-석고계 시멘트 개발연구" 요업학회지, **17** (4) 217~221 (1980).
2. 宋宗澤, "$CaSO_4$ 자극에 의한 고로 수쇄슬라그의 수화반응" 요업학회지, **17** (4), 208~212 (1980).
3. P.K. Metha, "Investigation on Energy-Saving Cement" *World Cement Technology* 5, (1980).
4. M. Daimon, "Mechanism and kinetics of Slag Cement Hydration" *Proc. 7th Intern. Conq. Chem. Cement*, Vol. 1, Ⅲ 2/1~2/9 (1980).
5. H.G. Midgley, K. Pettifer, "The Microstructure of Hydrated Supersulphated Cement" *Cement and Concrete Research*, **1**, 101~104 (1971).
6. 内田郁夫, 能見清三郎, 岸牧一, "高硫酸塩スラグセメントの水和に對する Häuyne 系 Clinker の刺激効果" Cement 技術年報, **33**, 67~69 (1981).
7. 金昌殷, 大門正機 "Alkali 性刺激剤として水酸化 Calcium, 硫酸 Aluminium を用いた高硫酸塩 Slag Cement の水和反應" 石膏と石灰, No. 180, 224 (1982).
8. H. EL-Didamony, A.S. Taha, S.A. Abo-El-Enein, H.A. Amer, "Sulphate and Chloride Resistance of Supersulphated Cement Pastes" *Zement-Kalk-Gips*, Nr. 7(1982).
9. M. Regourd, "Structure and Behaviour of Slag Portland Cement Hydrates" *Proc. 7th. Inter. Cong. Cement*. Vol. 1, Ⅲ 2/10~2/36 (1980)
10. R. Kondo, M. Daimon, C.T. Song, S. Jinawath, " Effect of Lime in the Hydration of Supersulphated Slag Cement" *Am. Cerm. Soc. Bull*, **19**(8), 848~851 (1980).
11. T. Nakamura, G. Sudoh, S. Akaiwa, " Mineralogical Composition of Expansive Cement Clinker

Rich in SiO_2 and its Expansibility *Proc.* 5th. *Inter. Sym. Chem. Cement*, Vol. 4, 351(1968).

12. 近藤連一, "Slag Cement の製造に関する基礎研究" p. 57 (1958).
13. C. A. Tanoja, "Role of Magnesia on Hydration of High Alumina Slag" *Proc. 6th Inter. Cong. Chem. Cement*, Vol. Ⅲ, 60~63(1974).
14. G. Mascolo, "Hydration Products of Synthetc Glass Similar to Blast Furnace Slag" *Cement and Concrete Research.* **3**, 207~213 (1973).
15. 小林一輔, 魚不健人, "高爐水碎スラグ, 排煙脫硫セッコウ系セメントを用いたコンクリートの諸問題とその對策" セメント・コンクリート, No. 409, 8 (1981).