

# 석회석 분말을 첨가한 시멘트의 수화반응

변승호\* · 송중택

(단국대 재료공학과)

서 시멘트-석회석계 수화반응을 검토했다.

## 1. 머릿말

1974년에 시작한 oil shock를 계기로 하여 시멘트 산업은 에너지 절약을 위해 여러가지의 노력을 해왔다. 그 하나로서 보통시멘트에 소량의 광물질 분말을 혼합하는 것이 검토되어 1983년 KS 개정에 의해 고로슬래그, 포졸란 및 플라이애쉬 5% 이하 혼합하는 것이 허용되었으나, 1989년에는 기타 물질 첨가까지 그 폭이 넓어져 급일에 이르고 있다. 실제로는 강도 등 시멘트의 품질에 미치는 영향으로부터 슬래그가 많이 사용되고 있다.

포틀랜드 시멘트에 혼합되는 광물질 재료중, 슬래그, 플라이애쉬 및 포졸란 혼합재는 반응성이며, 소위 포졸란 반응에 의해 콘크리트 조직을 치밀하게 하는 등 적극적인 의미가 있지만, 석회석 등은 시멘트와의 반응성이 거의 없으며, 일반적으로는 non-hydraulic filler에 속한다.

그러나 non-hydraulic filler인 미분말의 rutile<sup>1)</sup>, zirconia<sup>2)</sup> 등이 시멘트의 수화반응 속도를 촉진시키는 것으로 알려져 있으며, Kosuge 등<sup>3)</sup>도 미분쇄한 탄산칼슘의 첨가로 시멘트의 수화반응이 촉진되고 있다고 발표하고 있다. 그것은 즉, 혼합재의 미분말을 첨가하는 것에 의해 수화반응이 촉진되는 미분말 효과인 것이다.

여기에서는 에너지 절약 및 탄산가스를 감소시키기 위하여, 시멘트의 원료에 사용되고 있는 고품위의 석회석을 보통의 시멘트와 같은 분말도로 분쇄하여서, 시멘트-석회석계 경화체에 관하여, 수화 발열속도, 비중발 수분량, Ca(OH)<sub>2</sub>량 등을 측정해

## 2. 실험

### 2.1 시료조제

실험에서 사용한 시멘트와 석회석의 화학조성은 표 1과 같으며, 시멘트와 석회석은 공히 blaine 값이 3000cm<sup>2</sup>/g인 시료를 이용했다. 시멘트는 혼화재가 들어가 있지 않은 보통 포틀랜드 시멘트를 사용했고, 석회석은 Calcite형인 것을 X선 회절로 확인했다.

Chemmical composition of cement and limestone

표 1 (단위 : wt%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Ig Loss
P/C	20.7	6.3	3.1	63.7	3.1	0.2	0.86	1.2	0.7
H/L	2.5	0.8	0.4	52.3	2.1	0.03	0.17	-	41.0

시멘트와 석회석을 중량비로 100 : 0, 95 : 5, 90 : 10, 80 : 20로 하고, 물/고체 중량비를 0.4로 하여 충분히 혼련한 후에 폴리스틸렌 병에 약 10g 씩 넣었다. 마개를 닫고 비닐 테이프로 봉한 다음 실온에서 수화시켰다.

수화기간은 1, 3, 7, 14, 28일로 하고, 소정기간 수화한 경화체를 분쇄한 후, 아세톤으로 수화를 정지하고 60°C에서 24시간 건조하여 각종의 측정시료 하였다.

### 2.2 측정 및 분석

Conduction calorimeter에 의해 수화 발열 속

도, TG에 의해 비증발 수분량,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  생성량 및  $\text{CaCO}_3$  잔존량을 측정했다. 비증발 수분량은 60°C와 약 1000°C 사이의 중량감소를 나타낸 것이나,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  생성량은 제외시켰다.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  생성량은 Marsh 등<sup>4)</sup>에 의한 방법에 따랐다. 단, 석회석을 첨가한 계에서는 미리  $\text{CaCO}_3$ 량을 제외시켜 시멘트량으로 환산했다.

그리고 수화 생성물의 확인 및 관찰은 분말 X선 회절, DTA-TG 및 SEM을 사용했다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 수화발열속도

Calorimeter에 의한 수화 발열속도 곡선을 Fig. 1에 나타냈다. 석회석을 첨가한 계에서도 발열 피크는 시멘트와 거의 같은 시간에 나타나고 있으며, 석회석의 첨가량이 많아질수록 반응량은 작아지고 있으나, 5wt%까지는 별로 차이가 없었다. 이것은 Kosuge 등<sup>3)</sup>이 미분말  $\text{CaCO}_3$ 의 첨가량이 많아짐에 따라 발열피크 시간이 빨라진다는 것과는 달리 석회석 첨가량(20wt%까지) 의존성을 거의 나타내지 않았다. 즉, Kosuge 등은  $D_{50}=8\mu\text{m}$ 의 Calcite형  $\text{CaCO}_3$ 를 사용하는데 비해 본 실험에서는 포틀랜드 시멘트와 같은 blaine 값의 석회석을 사용했기 때문에 미분말 효과가 없었으며 반응량에만 영향을 준 것으로 생각된다.

#### 3.2 비증발 수분량의 측정

Fig. 2에 강열감량을 기준으로 하여 구한 비증발

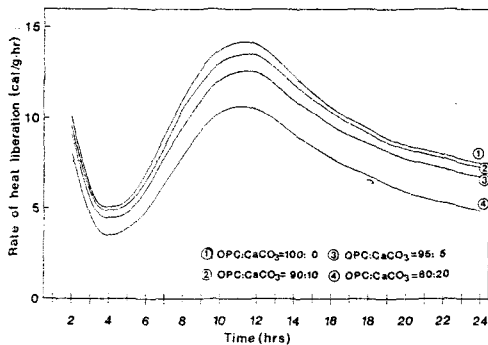


Fig. 1. Conduction calorimetric curves of cement hydrated with various amount of limestone.

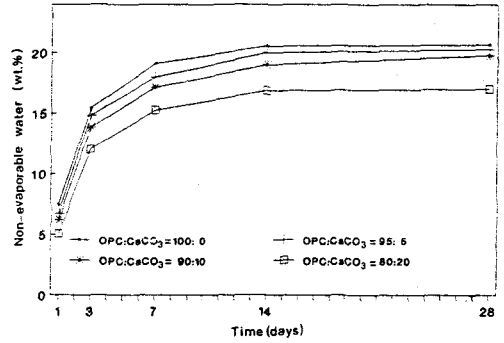


Fig. 2. Percentage of non-evaporable water as a function of time in cement hydrated with various amount of limestone.

수분량의 시간변화를 나타냈다. 비증발 수분량은 석회석 배합량이 많아짐에 따라 시멘트 경우보다 비증발 수분량이 약간 적어지고 있으며, 그 경향은 수화발열속도의 측정결과와 일치하고 있다. 수화 1일로 약 7% 값을 보이고 있으며, 그후 조금씩 증가하여 7일 이후에는 증가량은 작아진다. 이것으로부터 석회석을 첨가했을 때나 시멘트 단독의 경우, 모두 수화는 1일 이내에 상당히 진행하고 있으며, 그후 서서히 증가하며 7일 이후에는 반응이 상당히 늦어지고 있는 것을 알 수 있다.

#### 3.3 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 생성량

Fig. 3에 강열감량을 기준으로 하여 구한  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  생성량의 시간변화를 나타내었다.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  생성량은 비증발 수분량의 측정결과와 잘 일치하고

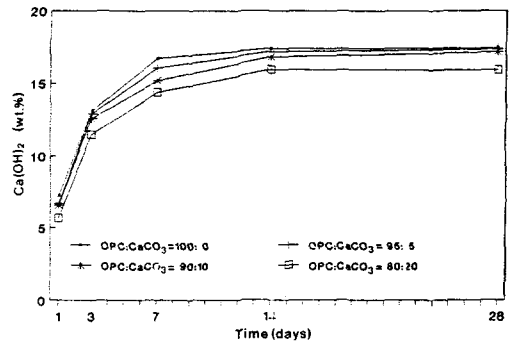


Fig. 3. Percentage of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  as a function of time in cement hydrated with various amount of limestone.

있으며, 석회석 5wt% 첨가까지는 별로 차이가 없었다.

### 3.4 CaCO<sub>3</sub> 잔존량

Fig. 4에 강열감량을 기준으로 하여 구한 CaCO<sub>3</sub> 잔존량의 시간변화를 나타내었다. 석회석 양의 변화는 28일까지 거의 인정할 수 없었다. 즉, 석회석은 non-hydraulic filler인 것을 알 수 있었다.

그러나 시멘트의 수화반응에 있어서 석회석은 시멘트에 대하여 완전하게 불활성인 것은 아니며, 또한 그 혼합에 의해서 콘크리트의 각종 성질을 반드시 모두 저하시키는 것이 아니라, 일부의 성질은 오히려 개선된다고 한다<sup>5)</sup>. 따라서 여러가지의 화학 조성 및 물성이 다른 석회석 혼합 실험의 검토가 필요하다.

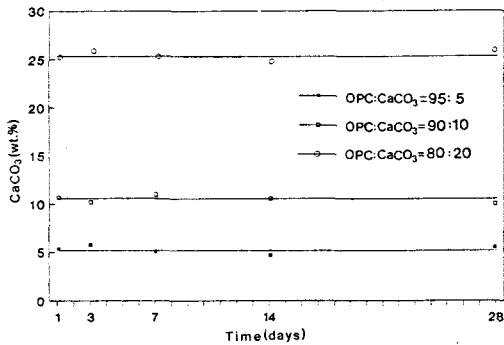


Fig. 4. Percentage of CaCO<sub>3</sub> as a function of time in cement hydrated with various amount of limestone.

### 3.5 수화 생성물의 확인 및 관찰

Fig. 5에 시멘트와 석회석 20wt% 첨가한 계의 수화시료의 X선 회절 그림을 나타내었다. 수화생성물은 주로 Ca(OH)<sub>2</sub>와 칼슘실리케이트 수화물이었으며, 시멘트와 석회석 20wt% 첨가한 경우 모두 그 피크 발현시간은 거의 차이가 없었다. DTA에서도 동일한 결과가 얻어졌다.

Fig. 6에 시멘트와 석회석 20wt% 첨가한 수화시료의 파단면의 SEM 사진을 나타내었다. 석회석을 배합한 경우에서도 시멘트와 같이 수화생성물은 비슷한 양상을 나타내고 있으며 조직의 차이는 거의

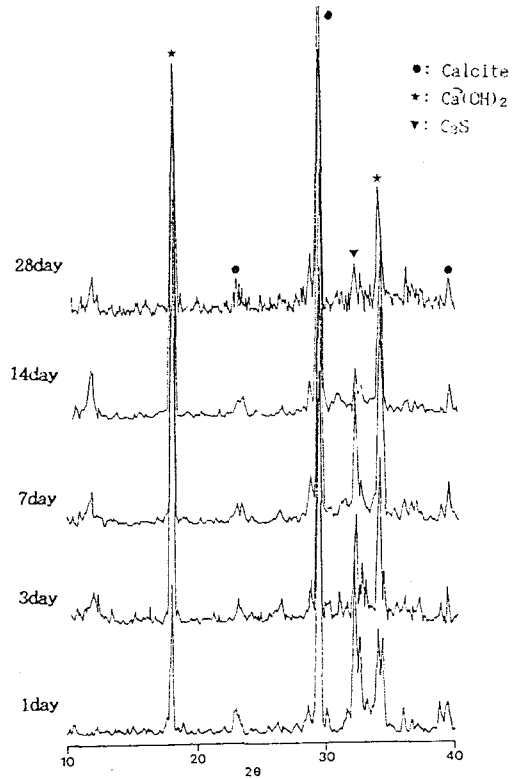


Fig. 5. XRD patterns of hydration products of cement in the presence of CaCO<sub>3</sub> (20 wt %).

없었다. 즉, 수화 1일에서는 foil상의 칼슘실리케이트 수화물이 주로 보였고, 수화가 진행함에 따라 flake상으로 나타났으며, 14일 부터는 판상의 큰 Ca(OH)<sub>2</sub> 결정과 함께 치밀화가 진행되고 있는 양상으로 나타났다.

## 4. 맺음말

시멘트-석회석계 경화체에 관하여, 수화발열속도, 비중발 수분량, Ca(OH)<sub>2</sub>량 등을 측정해서 시멘트-석회석계 수화반응을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 보통 시멘트에 석회석을 5wt%까지 혼합하더라도 시멘트 단독의 경우와 비교해서 수화의 과정은 별로 차이가 없었다.

(2) 시멘트의 수화 반응에 있어서, 석회석은 non-hydraulic filler인 것을 알 수 있었다.

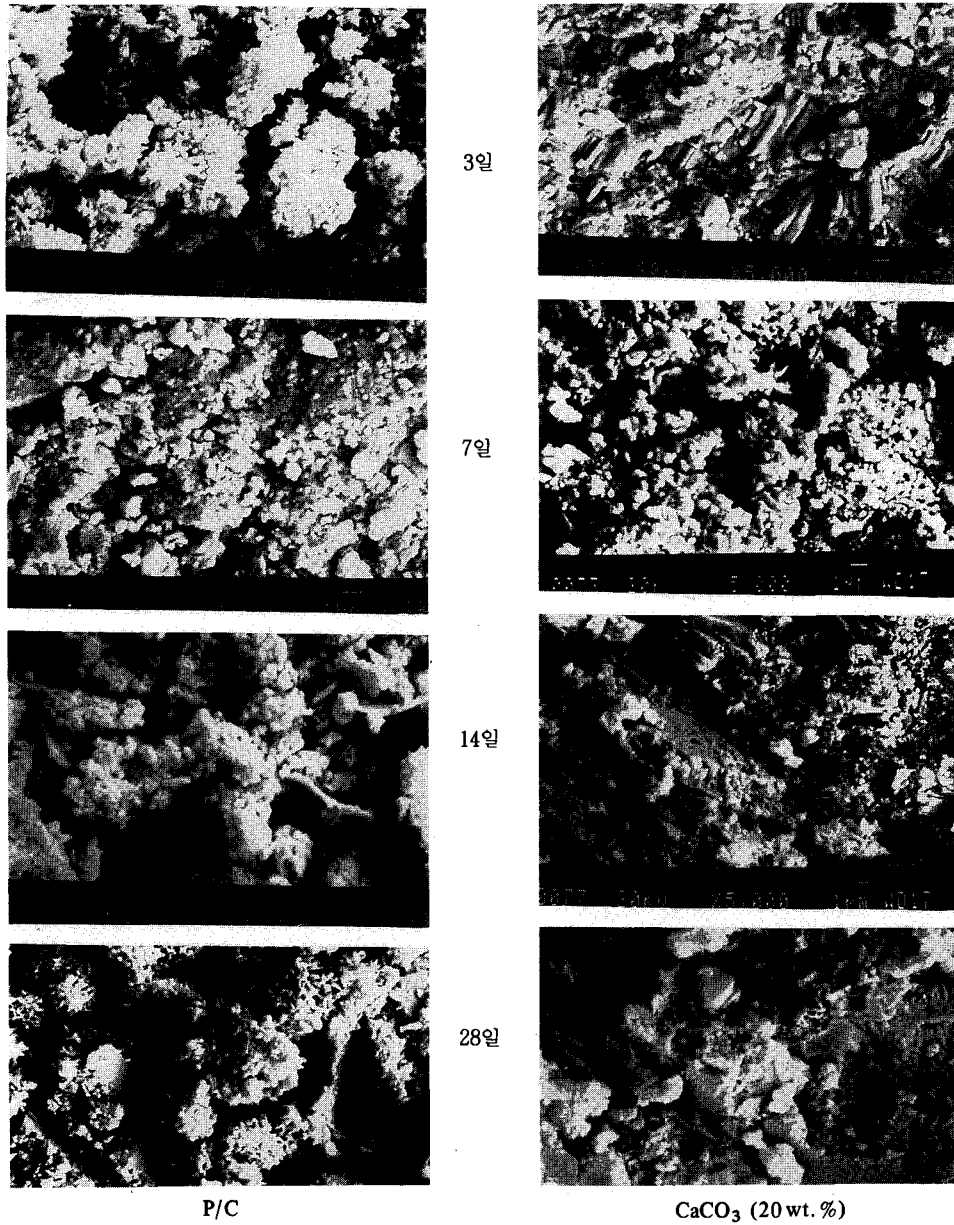


Fig. 6. SEM micrographs of hydration products of cement in the presence of CaCO<sub>3</sub> (20 wt %).

참 고 문 헌

1. Walter A. Gutteridge and John a. Dalzid, Cement and Concrete Research, 20, 778 (1990).
2. Y. Totani, Y. Saito, M. Kageyama and H. Tanaka, Proc. 7th internat. Congress on the Chemistry of Cement, Paris, III, 95 (1980).
3. K. Kosuge, S. Takagi, C. Murai and E. Sakai, Proc. Annual Meeting of the Ceramic Society of Japan 364 (1991).
4. Bryan K. Marsh and Robert L. Day, Cement and Concrete Research, 18, 301 (1988).
5. K. Takemoto, Gypsum & Lime, No. 231, 1 (1991).