

C₂S의 수화활성을 증진시킨 Modified Belite Cement의 소성과 수화특성

최연묵* · 이성호 · 최상훈 · 박동철 · 이양수 · 김남호

〈한양대학교 무기재료공학과〉

〈동양중앙연구소〉

1. 서 론

최근 고층 건물과 댐 건설 등 시멘트와 콘크리트의 대량 소비가 발생하고 있어 고유동, 저발열, 고강도를 갖는 시멘트의 필요성이 절실하다. Belite계의 시멘트는 고기능성에 대한 접근을 가능하게 할 뿐 아니라, 환경오염과 에너지 다소비 등 현재 시멘트 업계를 비롯한 여러 분야에서 간과할 수 없는 문제에 대해 실마리를 제공할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 Belite계 시멘트의 한 종류로서, 고기능성의 Modified Belite Cement의 개발을 목표로 고유동, 저발열을 위한 한 방법으로서 C₂S를 많이 함유하는 클링커를 얻고자 하였다. 또한 이때 수반되는 C₂S의 수화초기강도의 부진을 막고 수화활성을 증진시키기 위해 첨가제를 사용하여 C₂S의 동질이상체 중 고온형의 α'-C₂S를 상온까지 안정화시켜 수화생성물이 초기강도에 기여하도록 하였다.

2. 고온형 C₂S의 생성

2.1. 실험방법

2.1.1. 사용원료

석회석 및 규석 원료는 jaw crusher에서 1차

분쇄 후 실험용 분말에서 2차분쇄한 것을 사용했으며 화학 분석치를 〈Table 1〉에 나타내었다.

2.1.2. 실험절차

석회석과 규석을 CaO : SiO₂ = 2 : 1 몰비에 맞추어 조합하고, 원료 혼합시 미량성분을 시약으로 첨가하였으며, 1000°C에서 1시간 하소한 후, 1350°C에서 1시간 동안 소성하였다. 제조된 클링커의 특성 분석에는 XRD, FT-IR, SEM을 사용하였으며, SEM으로 분석할 때에는 C₂S 클링커의 표면을 polishing한 후, 묽은 질산용액에 etching하여 관찰하였다.

2.1.3. 합성한 클링커

예비실험을 통해 안정화효과가 있다고 판단된 첨가제들을 그 종류와 양을 달리하여 혼합·첨가함으로써 서로 다른 6종의 C₂S 클링커 시료를 준비하였다(〈Table 2〉).

2.2. 결과 및 고찰

2.2.1. X선 회절분석

〈Fig. 1〉은 각 시료의 XRD 분석결과를 바탕으로 2θ 30°~40° 구간을 크게 두가지 종류의 pattern으로 분류한 것이다.

Control 시료와 KA 시료는 β와 α'-C₂S가 생성된 것이 관찰되며, α'-C₂S가 조금 더 높은 각

〈Table 1〉 Chemical composition of raw materials (wt%)

Raw Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Ig. loss
Limestone	10.66	3.27	1.51	79.04	3.92	0.04	0.84	0	0.17	0.14	0.11	39.86
Quartz	96.23	0.66	1.85	0.18	0.03	0	0.11	0.02	0.05	0.01	0.04	0.33

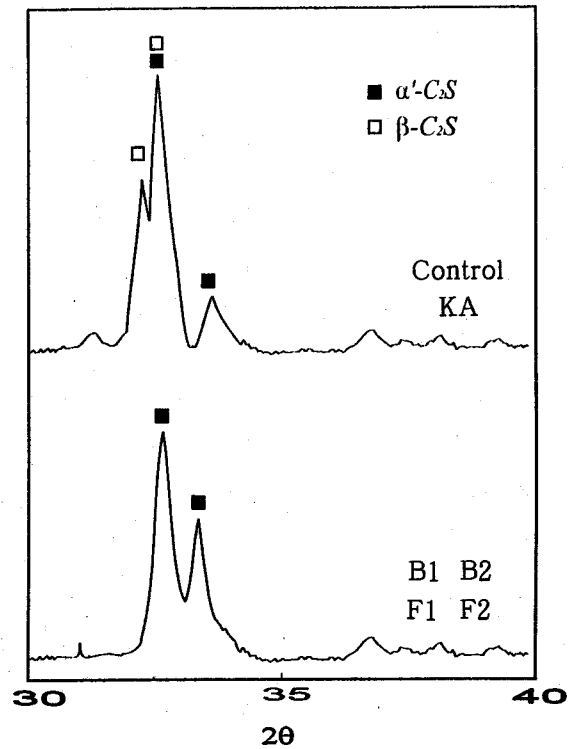
<Table 2> Description of each sample with the kind and content of the additive

Sample ID	Additives
B1	Al ₂ O ₃ (3.5) * + Na ₂ O · 2B ₂ O ₃ · 10H ₂ O (1.5)
B2	Al ₂ O ₃ (3.5) + Na ₂ O · 2B ₂ O ₃ · 10H ₂ O (3)
Control	—
F1	K ₂ O (3) + Fe ₂ O ₃ (2)
F2	K ₂ O (3) + Fe ₂ O ₃ (3)
KA	K ₂ O (3) + Al ₂ O ₃ (3.5)

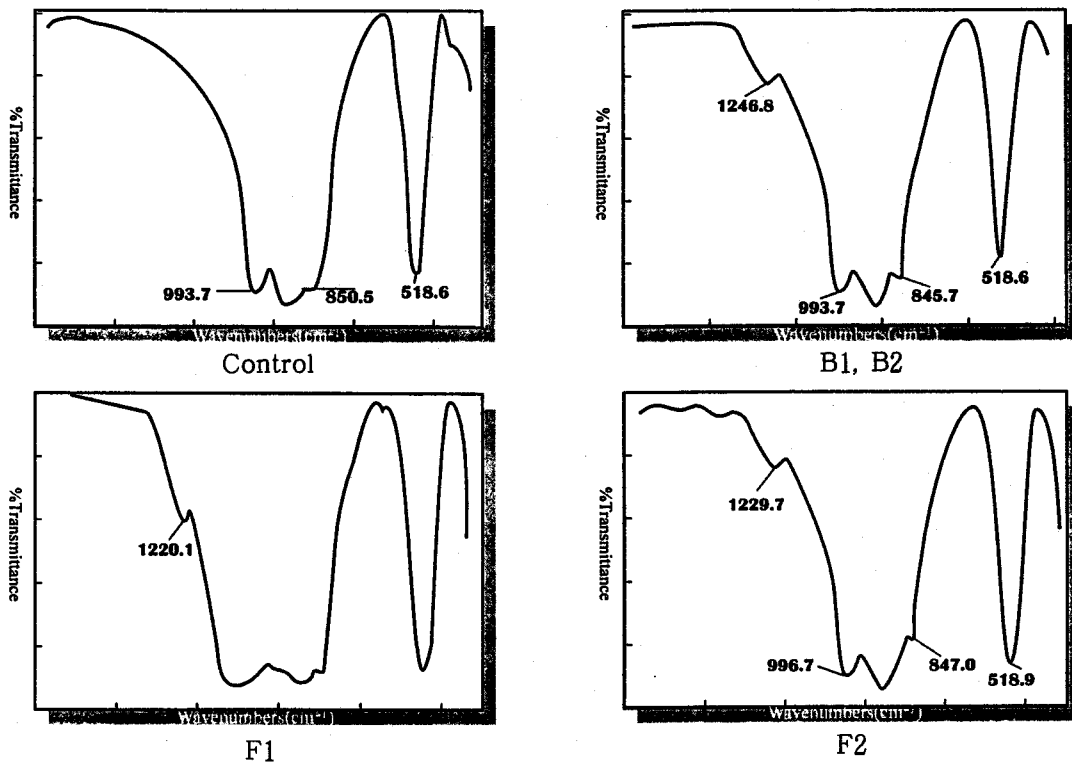
* () : the sum wt% of the additives added and the residue within raw materials.

도에서 측정됨을 알 수 있다. 두 상이 모두 이 각도 구간에서 두 개의 주 피크를 가지고 있었고 그 중 하나는 서로의 피크에 의해 겹쳐진 것으로 보였다. 이때 혼재되어 있는 α'-C₂S의 양은 많지 않을 것으로 예상된다. 한편 B1, B2, F1, F2 시료는 주로 α'상이 생성되었고 β-C₂S는 관찰되지 않았다. 그러나 피크의 겹침으로 적은 양의 β상이 보이지 않을 가능성도 배제할 수 없다. 결국 α'-C₂S가 효과적으로 안정화된 시료는 B1,

B2, F1, F2임을 알 수 있었다.



<Fig. 1> XRD Pattern of each sample



<Fig. 2> FT-IR Spectrum of each sample

2.2.2. FT-IR 스펙트럼 분석

각 시료에 대해 FT-IR spectrum을 조사해 본 결과, <Fig. 2>에서 보는 바와 같이 Control 시료는 wavenumber 993.7, 850.5, 518.6 등에서 특징성이 있어 전형적인 β -C₂S의 pattern을 보였다.¹⁾ 반면, B1과 B2 시료는 β 상에서는 보이지 않는 wavenumber 1246.8에서 α' 상의 뚜렷한 특징을 보이고 있다. F1과 F2도 α' -C₂S의 특징을 보였다.

Control, KA 시료를 제외하고는 XRD 결과와 마찬가지로 모두 α' -C₂S가 잘 생성되었음을 확인할 수 있었다.

2.2.3. 주사전자현미경 분석

각 시료의 클링커 표면을 SEM으로 관찰한 모습이 <Fig. 3>에 나와 있다.

C₂S의 동질이상체를 입자표면의 형상으로 구별

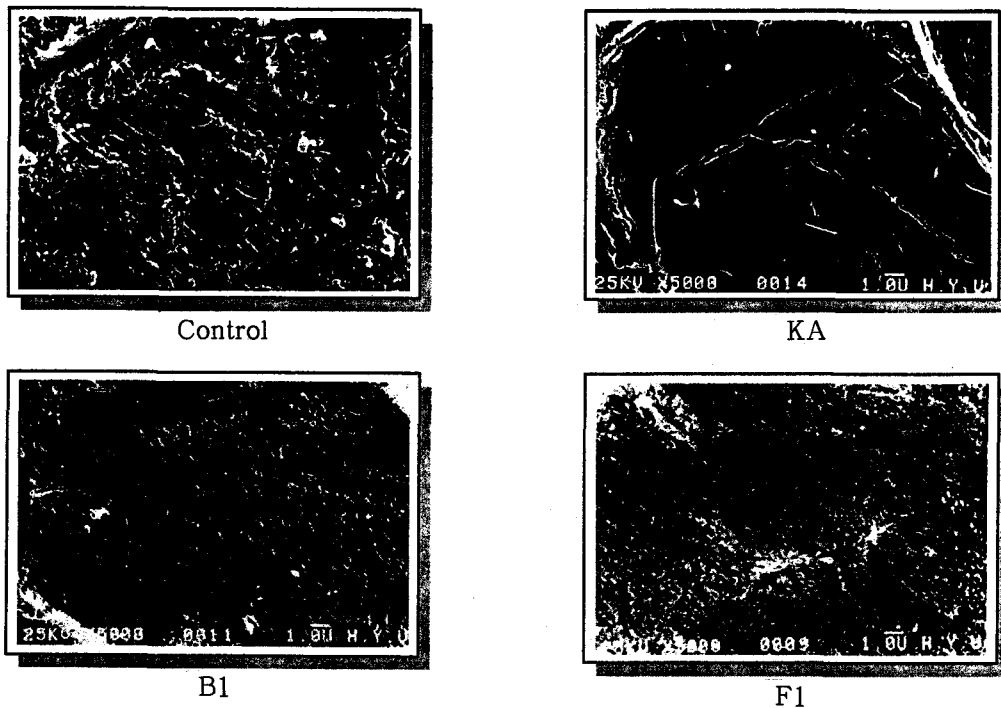
하는 선례에 준하여^{2, 3)} 각 시편 표면에 나타난 형상을 분석한 결과, Control 시편은 별반 특징을 보이지 않고 KA는 C₂S의 lamella 구조가 striated하여 type II의 β -C₂S임을 알 수 있고, 반면 B1과 F1은 multidirectional lamella 구조를 나타내고 있어 type I의 α' -C₂S임을 확인할 수 있었다.

3. Modified Belite Cement의 제조

3.1. 실험방법

3.1.1. 사용원료

실험에 사용된 원료는 석회석, 규석, Bauxite, 천연무수석고이다. 석회석과 규석은 <Table 1>에 나타난 화학조성과 같고 Bauxite와 천연무수석고의 성분을 <Table 3>에 나타내었다.



<Fig. 3> SEM photographs of each sample

<Table 3> Chemical composition of raw materials (wt%)

Raw Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Ig. loss
Bauxite	4.7	88.8	1.8	0.4	0	0	0.6	1.2	1.77	-	-	0.5
Anhydrite	1.34	0.72	0.14	37.95	0.08	59.03	-	-	0.04	0.01	0.02	2.95

3. 1. 2. 실험절차

C₂S와 C₄A₃S̄의 목적 함량은 각각 20, 80%로 이에 맞추어 원료를 조합하고, 혼합시 미량성분을 시약으로 첨가하였으며, 1000°C에서 1시간 하소한 후, 1300°C에서 1시간 동안 소성하였다. 2. 1. 2. 에서 1350°C로 소성한 반면, 이 실험에서의 소성은 도를 1300°C로 한 이유는 C₄A₃S̄의 분해가 일어나지 않는 온도 범위에서 C₂S의 고온형 생성을 의도하였기 때문이다.

생성된 클링커는 blaine 2850cm²/g까지 disk mill로 분쇄하고 무수석고를 클링커에 대해 10% 첨가하여 시멘트로 제조하였다. 제조된 시멘트의 수화특성을 알아보기 위해 W/C=0.4로 1, 3, 7, 14일간 습공양생(23±1°C, 95% R. H.)하여 XRD로 반응생성물을 확인하고 SEM으로 파단면의 미세구조를 관찰하였다.

한편, 제조된 시멘트를 표준사 2.45, 물비 0.485(C : S : W=1 : 2.45 : 0.485)로 KSL 5105 규격의 몰탈을 만들고 1일 습공양생(23±1°C, 95% R. H.) 후 탈형하여 3, 7, 14일간 습공양생한 후, 경화체의 압축강도를 측정하였다.

3. 1. 3. 합성한 클링커

<Table 4>와 같이 합성한 클링커는 모두 3가지로 C₂S와 C₄A₃S̄의 목적 함량이 각각 80, 20%인 것은 동일하지만, A시료는 첨가제를 사용하지 않았고, B시료는 Borax를 전체에 대해 1% 첨가, C시료는 Borax 1%와 Barite 7%를 혼합·첨가한 것이다.

Borax는 C₂S의 안정화 효과가 있는 것으로 보고된^{4, 5, 7)} Na₂O와 B₂O₃를 동시에 함유하는 물질로서 앞선 실험의 결과에서도 매우 좋은 특성을 보여 이를 첨가제로 한 Modified Belite Ce-

<Table 4> Established mineral composition and additives (wt%)

Mineral Sample ID	C ₂ S	C ₄ A ₃ S̄	Additives
A	80	20	-
B	80	20	NB1
C	80	20	NB1+BS7*

* NB : Borax (Na₂O · 2B₂O₃ · 10H₂O), BS : Barite (BaSO₄)

ment를 제조하고자 하였으며, C₄A₃S̄의 함량에 따른 시멘트의 특성 비교를 위해 C₂S와 C₄A₃S̄의 2성분만을 생성시키려 하였다. 이 실험에서 C₄A₃S̄의 함량은 20%로 목적하였다.

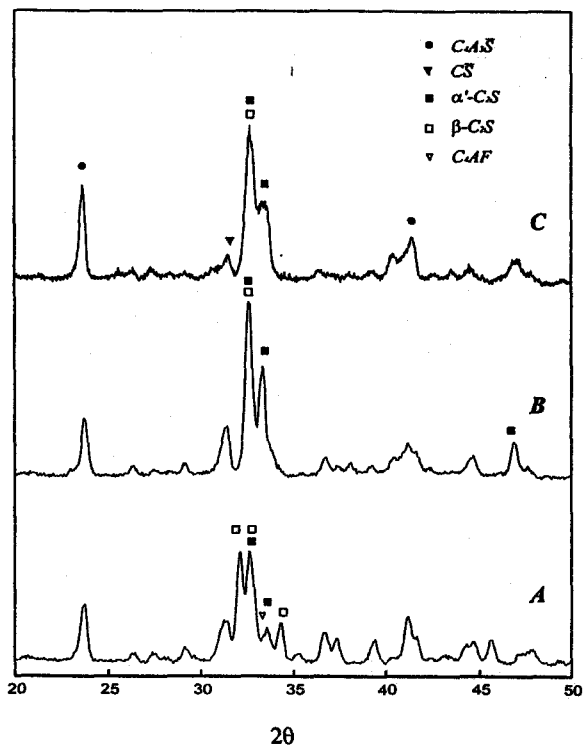
예비실험에서 1300°C에서도 C₄A₃S̄의 분해가 일어났고 더우기 첨가제(Borax)를 넣었을 때 C₄A₃S̄의 생성량이 더 저하되는 것을 볼 수 있었다. 이것은 Borax가 용제 역할을 함으로써 C₄A₃S̄의 생성반응 즉, '3CA+CS̄→C₄A₃S̄'의 반응에서 중간상 CA의 생성을 돕고 C₄A₃S̄의 생성을 지연시켜 그 생성량이 저하되는 것으로 생각된다.⁷⁾

이때, Barite (BaSO₄)를 이용하면 Borax에 의한 C₄A₃S̄의 생성저하를 방지하여 분해되어 생기는 CS̄의 양을 낮출 수 있을 뿐 아니라, C₂S의 안정화에도 기여할 수 있음을 확인하였다.

3. 2. 결과 및 고찰

3. 2. 1. 클링커 특성 분석

<Fig. 4>에서 보이는 바와 같이 각 클링커를 XRD로 분석해 보면, A, B, C시료 모두 C₂S와 C₄A₃S̄가 주생성물로 나타났고, 첨가제를 넣지 않는 A시료도 β와 α'상의 C₂S가 동시 생성되었



<Fig. 4> XRD pattern of each clinker burned at 1300°C

으나 α' -C₂S의 양은 적을 것으로 예상된다. 이 때는 C₄AF 등의 간극상도 존재하는 것으로 보인다.

Borax를 첨가제로 한 B시료는 C₂S의 생성량이 매우 많고 α' -C₂S가 주상인 것으로 분석된다. 낮은 용점의 Borax는 용제 역할을 하여 액상을 형성하고, Na₂O 성분 등의 영향으로 액상의 점도가 높아지면⁸⁾, 간극상 내의 점도가 높은 액상이 $\beta \rightarrow \gamma$ 전이시 발생하는 결정형의 변화를 방해하여 β 상을 안정화시키는 것으로 보고되어 있다.⁹⁾ 이러한 특성의 Borax 중 Na⁺와 B³⁺이 함께 Si⁴⁺과 치환되어 α' -C₂S는 상온까지 준안정상으로 유지될 수 있는 것으로 보인다.

A시료에서 관찰된 CS의 peak가 B시료에서도 보이며 모두 C₄A₃S의 분해로 인한 생성물로 생각되었다. B시료에서는 C₄A₃S의 양이 조금 더 적고 CS의 양이 약간 더 많은 것으로 분석되었는데 Borax의 첨가로 이러한 차이가 발생한다고 판단되며, 예비실험에서 Borax의 첨가량이 증가할수록 분해정도가 커서 C₄A₃S의 생성량이 점차 적어지는 것을 관찰할 수 있었다. B시료에서는 Borax 첨가의 영향으로 간극상은 관찰되지 않았다. Borax를 첨가하면 1300°C에서 용액이 생성되었을 때, 망목형성 화합물(network former)로서 작용하여 각극상의 유리화를 일으키고 결정상의 C₃A나 C₄AF는 생성되기 어렵다. 즉, Bo-

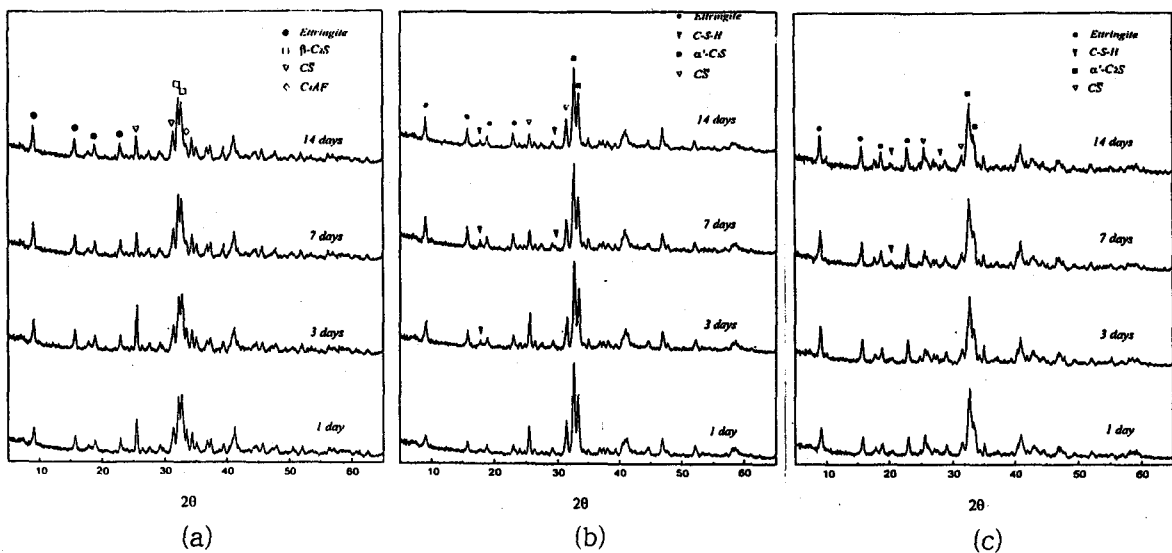
rax 첨가시 액상량은 증가하지만 C₃A나 C₄AF의 양은 감소한다.¹⁰⁾

한편, C시료는 A나 B시료에 비해 C₄A₃S의 peak가 높은 것을 볼 수 있고 CS의 피크 높이가 매우 낮은 것을 알 수 있다. 이것은 Barite 첨가시 Ba²⁺과 Ca²⁺간의 치환으로 C₄A₃S의 구조적인 변화가 일어나고 그 분해가 덜 일어나 CS의 생성도 적은 것이라 생각된다. 이때 α' 상이 형성되었으며 Borax의 Na₂O, B₂O₃와 Barite의 BaO 성분이 C₂S 구조내에 치환고용되어 α' -C₂S가 효과적으로 안정화되었다고 판단된다.

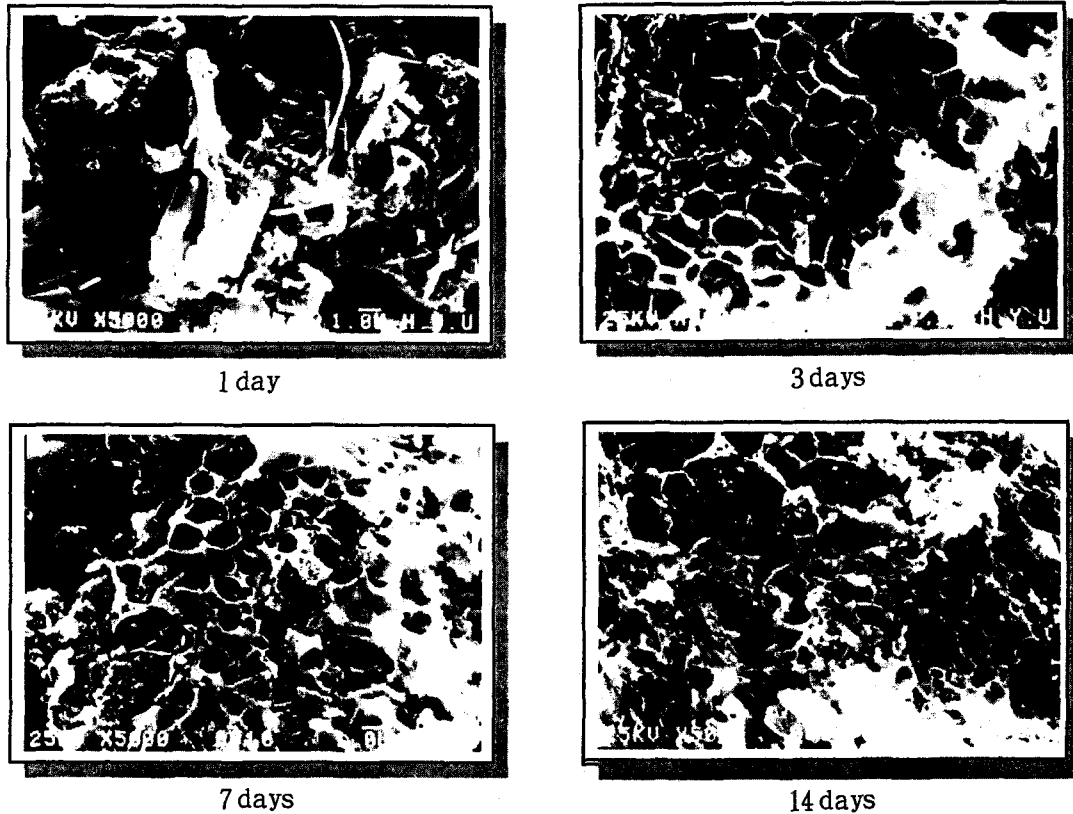
Barite의 용점은 1580°C로 1200°C 이상에서부터 분해하기 시작하며, 이 중 BaO 성분은 CaO와 치환이 잘 되고 용액의 생성촉진 효과도 매우 좋은 것으로 알려져 있다. 0.5%의 BaO로 β -C₂S가, 11.2%의 BaO로 α' -C₂S가 안정화될 수 있으며, SO₃ 성분은 액상형성 온도를 낮추는 효과가 매우 좋아 BaSO₄는 β 와 α' 상의 C₂S를 안정화시키는 것이 보고되어 있다.^{3, 11, 12)}

3.2.2. 초기 수화생성물 분석

<Fig. 5>는 각 시멘트의 수화물에 대한 재령별 XRD pattern을 나타낸 것이다. (a), (b), (c)는 각각 A, B, C 시멘트 수화물에 대한 것으로서 재령에 따라 첨가된 석고의 피크 높이가 낮아지면서 ettringite의 생성량이 많아지는 양상을



<Fig. 5> XRD patterns of each cement hydrates with curing time



<Fig. 6> SEM photographs of B cement hydrates with curing time

보이고 있다.

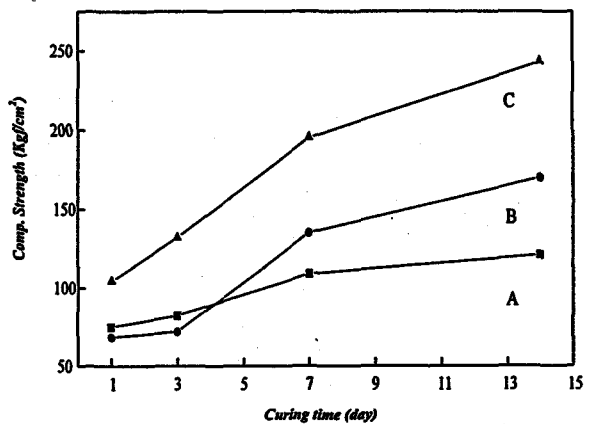
A시멘트는 C₂S의 피크 변화가 거의 보이지 않는 반면 B시멘트는 재령이 증가함에 따라 조금씩 피크가 낮아지는 것이 분석되었으며 재령 3일에서 C-S-H 수화물의 피크가 관찰되어 7일과 14일에서도 존재하는 것이 보였다. 한편 C시멘트는 클링커 내에 있던 C₄A₃S̄의 양이 많아 ettringite의 생성량도 다른 시멘트에 비해 많은 것으로 보였고 재령 7일에서 C-S-H 수화물의 피크가 관찰되었다. B와 C시멘트에서 C-S-H 수화물이 초기부터 생성되는 것은 α'-C₂S의 높은 수화활성에 기인하는 것으로 판단된다.

<Fig. 6>은 B시멘트 수화물의 주사전자현미경 사진이다. 수화 1일 후에 적은 양의 침상형 ettringite가 생성된 모습이 보이고 재령 3일에서부터 type-II 즉, 벌집형의 C-S-H 수화물이 관찰되고 있다.

3. 2. 3. 압축강도

<Fig. 7>은 수화 14일까지 재령별 압축강도 측정

결과이다. 재령 1일과 3일에서 B시멘트가 A시멘트에 비해 강도가 낮는데 이것은 Borax 첨가로 클링커 내의 C₄A₃S̄의 분해로 그 생성량이 더 적었고 그로 인해 수화시 ettringite의 양이 더 적었기 때문인 것으로 보인다. C시멘트가 이들에 비해 강도가 높은 것은 클링커 생성시 C₄A₃S̄의



<Fig. 7> Compressive Strengths of each cement mortar with curing time

분해를 막아주어 수화시 ettringite의 생성이 원활히 진행되었기 때문으로 판단된다. 재령이 7일로 접어들면서 B시멘트의 강도발현 정도가 매우 큰 것을 볼 수 있는데 이는 α' -C₂S의 높은 수화활성으로 C-S-H 수화물이 생성되었고 그로 인해 경화체의 구조가 치밀해져 강도에 기여한 것으로 보인다. 재령 3일과 7일 사이에서 C시멘트의 강도발현 정도가 B시멘트와 비슷한 것을 볼 수 있어 C시멘트 역시 α' -C₂S가 수화반응에 참여했다고 판단된다.

4. 결 론

고기능성의 Modified Belite Cement를 제조하는데 있어서 C₂S의 초기 수화활성을 증진시키고 그 수화생성물이 초기강도에 기여할 수 있도록 첨가제를 이용한 이상의 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) α' -C₂S의 안정화에 있어서 미량의 Al₂O₃나 K₂O와 함께 Borax 3%, Fe₂O₃ 3% 첨가가 효과적이었다.
- 2) 첨가제가 없는 경우 수화 초기에 ettringite만이 강도에 기여하는 반면, Borax를 첨가하거나 Borax와 Barite를 혼합·첨가하면 수화 초기에 ettringite와 함께 C-S-H 수화물이 생성되었는데, 이것은 첨가제로 인해 활성이 좋은 α' -C₂S가 수화반응에 참여했기 때문이다.
- 3) 클링커 내에 C₄A₃S를 공존시킬 때, α' -C₂S의 안정화는 클링커에 대해 Borax 1%로 가능하지만 C₄A₃S의 생성저하를 막기 위해서는 Barite를 혼합·첨가할 필요가 있으며, 제조된 시멘트의 수화특성이 우수함을 알 수 있었다.

<참 고 문 헌>

1. S. N. Ghosh, S. K. Handoo, "Infrared and Raman Spectral Studies in Cement and Concrete", *Cem. Conc. Res.*, 10(6), 771~782(1980).
2. G. Yamaguchi, S. Takagi, "Session I-3. Analysis of Portland Cement Clinker", 5th Inter. Symp. Chem. Cem., Vol I, 181~218(1968).
3. B. Matkovic, J. F. Young, "Influence of BaSO₄ on the Formation and Hydration Properties of Calcium Silicates: I, Doped Dicalcium Silicates", *Ceramic Bulletin*, 60(8), 825~829(1981).
4. A. Gies, D. Knofel, "Influence of Alkalies on the Composition of Belite-rich Cement Clinkers and the Technological Properties of the Resulting Cement", *Cem. Conc. Res.*, 16(3), 411~422(1986).
5. I. Jelenic, A. Bezjak, "Hydration of B₂O₃-Stabilized α' - and β -Modifications of Dicalcium Silicate", *Cem. Conc. Res.*, 8(2), 173~180(1978).
6. D. M. Roy, S. O. Oyefesobi, "Preparation of Very Reactive Ca₂SiO₄ Powder", *J. Am. Ceram. Soc.*, 60(3~4), 178~180(1977).
7. M. M. Ali, S. Gopal, "Studies on the Formation Kinetics of Calcium Sulfoaluminate", *Cem. Conc. Res.*, 24(4), 715~720(1994).
8. Y. M. Butt, V. V. Timashev, "The Mechanism of Clinker Formation Process and Ways of Modification", 6th Inter. Cong. Chem. Cem., Part 1-B, (1974).
9. R. H. Bogue, "The Chemistry of Portland Cement", Reinhold Publishing Co., p. 331 (1955).
10. H. F. W. Taylor, "Cement Chemistry", Academic Press Limited, pp. 28~32(1990).
11. I. Nettleship, K. G. Slavick, "Phase Transformations in Dicalcium Silicate: III, Effects of Barium on the Stability of Fine-Grained α' and β Phases", *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(10), 2628~34(1993).
12. B. Ziemer, B. Altrichter, "Effect of SO₃ on Formation and Hydraulic Reactivity of Belite", *Cem. Conc. Res.*, 14(5), 686~692(1984).