

석고 투입량 변동에 따른 석회석 혼합시멘트 물성변화 검토

박 용 오

〈한일시멘트(주) 중앙연구소〉

1. 서 론

현재 국내에서 생산되고 있는 시멘트는 용도 및 품질특성에 따라 1, 2, 3, 4, 5종 시멘트를 비롯하여 혼합시멘트로서 고로슬래그시멘트, fly ash 시멘트, 포틀랜드 포졸란 시멘트 등이 있다. 이 중에서 국내 시멘트 생산의 대부분을 차지하고 있는 1종 보통포틀랜드시멘트(이하 OPC)는 L. S. F, S. M, I. M 등 정해진 기준의 modulus를 만족시키는 raw mix를 제조하여 kiln에서 고온소성으로 clinker 제조 공정을 거친 후 적정량의 석고와 혼합하여 시멘트 mill로 분쇄하는 방법으로 제조된다.

시멘트공업은 전형적인 장치산업으로서 생산과정 특성상 화석연료의 소비가 많으며 환경에 부정적인 영향이 큰 것이 사실이다. 환경문제를 발생시키는 소지는 시멘트 산업이 화석연료를 대량 소모하는 특성 외에 clinker 소성공정에서 석회석 탈탄산반응에 의해 다량의 CO₂를 발생시키기 때문이다. 따라서 시멘트 제조시 OPC의 품질특성을 저하시키지 않는 범위내에서 첨가 가능한 물질을 clinker 분쇄시 혼합분쇄할 경우 생산성 향상 및 환경보호에 기여할 수 있는 잇점이 있다.

현재 KS규격에 따르면 OPC 제조시 clinker, 석고외에 부가적으로 첨가할 수 있는 물질로서 고로슬래그, fly ash, 포졸란 물질, 석회석 등을 5% 이하로 첨가할 수 있도록 규정하고 있는데 이것은 OPC의 고유 물성을 저하시키지 않는 범위내에서 OPC에 첨가할 수 있는 물질의 종류 및 양을 규정한 것이다. 그러나 날로 심각해지는 환경오염 문제에 대처하고 산업폐기물을 적극 재활

용하는 측면에서 보다 다양한 물질에 대해 첨가 가능 여부를 지속적으로 검토할 필요가 있다.

본 실험에서는 OPC에 3가지 품위(CaCO₃ 기준 : 85%, 75%, 65%)의 석회석을 10% 이하로 소량 첨가 후 석고 첨가량을 total SO₃ 기준으로 1.9, 2.3, 2.7%로 변환시켰을 때 나타나는 시멘트의 물성변화에 대해 검토하였다. 석고의 역할은 시멘트 수화반응시 응결지연효과를 나타내는 물질로서 시멘트의 물성에 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있지만 OPC에 석회석을 첨가할 경우에 있어서 석고의 역할에 대해서는 명확하게 규정되어 있지 않다. 실험을 통하여 석고와 석회석 분말이 시멘트에 동시에 존재할 때 시멘트 물성에 미치는 영향에 대해 검토해 보았으며 아울러 혼합하는 석회석의 품위변동과 석고첨가량변동에 따른 시멘트의 물성변화에 대해서도 파악해 보았다.

시멘트에 석회석 분말을 혼합하였을 때 나타나는 시멘트의 물성변화에 대해선 그간 국내외에서 다양한 측면에서 실험이 진행되었고 각 실험결과에 대해서 논란의 여지가 없는 것은 아니지만 실험 결과에 대해 개략적으로 살펴보면 다음과 같다.

시멘트에 존재하는 석회석 분말은 단순히 non-hydraulic filler로써 존재하지 않고 석회석의 일부가 C₃A와 반응하여 calcium carbo aluminate를 생성하는 것으로 알려져 있는데 이것은 석고가 C₃A와 반응하여 trisulfate를 형성하는 mechanism과 매우 유사한 반응으로 볼 수 있다.

또한 석회석 분말은 clinker 광물에 존재하는 C₂S의 수화활성을 촉진하는 것으로 알려져 있으며 이것은 석회석 분말이 시멘트에 존재할 때 C₃

S 광물과 물과의 접촉면을 크게 하는데 원인이 있으리라 판단된다.

이와같은 사실들로 미루어 볼 때 석회석을 적정량 시멘트에 혼합할 경우 시멘트의 초기수화활성을 촉진시켜 초기강도 향상에 도움이 될 것이며 석회석 분말이 시멘트의 초기수화반응에 관여함을 시사해 주고 있다.

본 실험에서는 품위가 다른 3가지 석회석을 OPC에 소량 첨가 후 석고의 첨가량을 변동시켰을 때 나타나는 시멘트의 물성변화에 중점을 두

어 살펴보았으며 각종 기기 분석을 통하여 시멘트의 수화특성 및 기본물성을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시료조제

실험을 위해 출발원료로 사용한 재료(clinker, 석회석, 석고)의 화학성분은 <표 1>과 같다. 실험용 시료조제를 위한 clinker는 당사에서 생산된

시료 출발물질의 화학성분

<표 1>

시료 \ 성분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig-loss	Free-CaO	CaCO ₃	SUM	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Clinker	21.7	5.1	3.3	65.2	2.0	0.55	0.3	1.0		99.2	61.8	15.7	8.1	9.9
석 고	2.5	1.3	0.3	34.5		44.9	16.5			100.0				
석회석 A (CaCO ₃ ;85%)	8.8	0.1	0.8	48.5	1.1		39.3		86.6	98.6				
석회석 B (CaCO ₃ ;75%)	18.2	1.4	1.5	42.2	1.0		34.3		75.3	98.6				
석회석 C (CaCO ₃ ;65%)	24.8	2.6	1.7	36.5	1.8		31.2		65.2	98.6				

각 시료의 종류 및 배합비

<표 2>

Sample I. D.	배합비 (wt%)		Total SO ₃	Sample I. D.	배합비 (wt%)		Total SO ₃	Sample I. D.	배합비 (wt%)		Total SO ₃
	Clinker + 석고	석회석			Clinker + 석고	석회석			Clinker + 석고	석회석	
P-0-G1.9	100	0	1.9%	P-0-G2.3	100	0	2.3%	P-0-G2.7	100	0	2.7%
A-3-G1.9	97	3		A-3-G2.3	97	3		A-3-G2.7	97	3	
A-6-G1.9	94	6		A-6-G2.3	94	6		A-6-G2.7	94	6	
A-9-G1.9	91	9		A-9-G2.3	91	9		A-9-G2.7	91	9	
B-3-G1.9	97	3		B-3-G2.3	97	3		B-3-G2.7	97	3	
B-6-G1.9	94	6		B-6-G2.3	94	6		B-6-G2.7	94	6	
B-9-G1.9	91	9		B-9-G2.3	91	9		B-9-G2.7	91	9	
C-3-G1.9	97	3		C-3-G2.3	97	3		C-3-G2.7	97	3	
C-6-G1.9	94	6		C-6-G2.3	94	6		C-6-G2.7	94	6	
C-9-G1.9	91	9	C-9-G2.3	91	9	C-9-G2.7	91	9			

☞ 부호설명

P : 석회석 무첨가, A : 혼합석회석 CaCO₃ 85%, B : 혼합석회석 CaCO₃ 75%

C : 혼합석회석 CaCO₃ 65%

G1.9 : Total SO₃ 1.9%, G2.3 : Total SO₃ 2.3%, G2.7 : Total SO₃ 2.7%

☞ Sample I.D 설명예

A-9-G1.9 : CaCO₃ 85%인 석회석을 9% 혼합한 후 Total SO₃ 1.9%로 조제한 시료

clinker를 실험용 ball mill로 blaine 3300±200cm²/g으로 분쇄하였으며 3가지 품위의 석회석은 역시 당사 석회석 광산에서 채취한 석회석을 disk mill로 blaine 7500±500cm²/g으로 분쇄후 사용하였다. 석고는 이수석고를 clinker와 같은 분말도로 disk mill로 분쇄하여 사용하였다. <표2>는 각 시료별 배합비 및 시료의 종류를 나타낸 것이며 각각의 시료는 clinker, 석회석, 석고를 정해진 배합비로 평량후 충분히 mixing하여 시료를 조제하였다.

2.2 측정 및 분석

2.2.1 물리시험

각 시료의 물리적인 특성을 파악하기 위하여 mortar 압축강도, 응결시간을 측정하였으며 실험 방법은 KS규격에 준하여 실시하였다.

2.2.2 수화생성물 관찰

각 시료의 수화메카니즘 및 수화반응경향을 파악하기 위하여 각각의 시료를 W/C=0.7로 하여 외기와외의 접촉 방지를 위해 밀폐한 상태에서 수화시킨 후, 재령별(1일, 3일, 7일, 28일)로 제작한 수화 cement 경화체를 아세톤으로 수화정지시킨 다음 TG-DTA, XRD, SEM 분석을 하였으며 미소수화열량분석을 통하여 초기수화열량을

살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 물리시험 결과

3.1.1 Mortar 압축강도

<표3>과 <그림 1~3>에 각 시료 및 재령별 mortar 압축강도 발현율을 나타내었다. 3일 강도 발현율은 석회석을 첨가하지 않을 경우에는 SO₃ (2.7%) 함량이 많을수록 초기강도부터 강도발현이 높게 나타나고 있는데 원인을 추정해 보면 초기수화시 SO₃ 함량이 많을수록 ettringite (trisulfate) 형성량이 증가하고 C₃S 광물의 수화를 촉진하는 것으로 판단된다.

석회석을 첨가한 시료의 경우 첨가석회석 품위와 상관없이 plain보다 초기강도가 높게 나타났으며 동일한 양의 석회석이 첨가되었을 경우, total SO₃ 함량이 많을수록 초기강도가 증진되는 것으로 나타났다. 그러나 석회석 첨가량이 많아짐에 따라 전반적으로 상승폭은 줄어들고 있다. 석회석 첨가시 초기강도가 첨가하지 않을 때보다 높은 원인은 시멘트에 존재하는 석회석이 C₃S의 수화를 촉진시킨 결과이다. 그리고 석회석 첨가량이 많아짐에 따라 강도 상승폭이 작아지는 것은 석회석의 과량 투입으로 인해 상대적으로 수화할

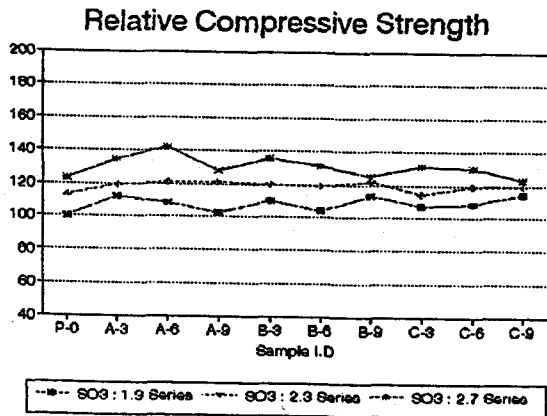
각 시료별 Mortar 압축강도 발현율

<표 3>

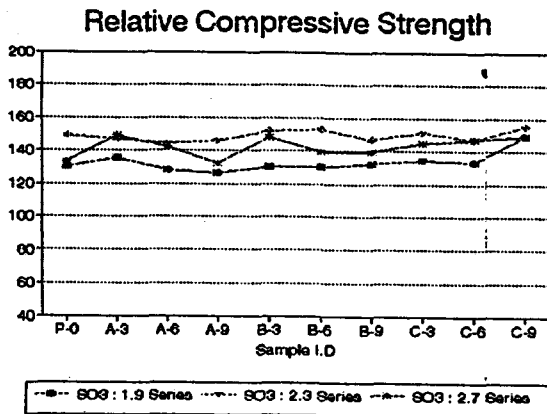
Sample I. D.	압축강도 발현율			Sample I. D.	압축강도 발현율			Sample I. D.	압축강도 발현율		
	3일	7일	28일		3일	7일	28일		3일	7일	28일
P-0-G1.9	100	130	156	P-0-G2.3	113	149	178	P-0-G2.7	123	133	162
A-3-G1.9	112	135	156	A-3-G2.3	119	147	169	A-3-G2.7	134	149	167
A-6-G1.9	108	128	150	A-6-G2.3	121	144	172	A-6-G2.7	131	142	168
A-9-G1.9	102	126	150	A-9-G2.3	121	146	159	A-9-G2.7	128	132	164
B-3-G1.9	110	130	153	B-3-G2.3	120	152	167	B-3-G2.7	135	148	159
B-6-G1.9	104	130	151	B-6-G2.3	119	153	167	B-6-G2.7	131	139	174
B-9-G1.9	113	132	158	B-9-G2.3	122	147	172	B-9-G2.7	125	139	166
C-3-G1.9	107	134	163	C-3-G2.3	114	151	172	C-3-G2.7	131	145	173
C-6-G1.9	108	133	156	C-6-G2.3	119	147	171	C-6-G2.7	130	147	172
C-9-G1.9	114	149	159	C-9-G2.3	119	155	173	C-9-G2.7	123	149	174

※참고

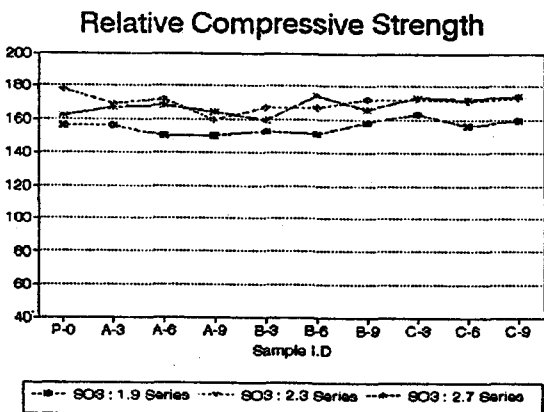
각 시료의 강도 발현율은 P-0-G1.9 시료의 3일 강도를 100으로 했을 때의 강도 발현율을 나타낸 것임.



<그림 1> 각 시료의 3일강도 발현율



<그림 2> 각 시료의 7일강도 발현율



<그림 3> 각 시료의 28일강도 발현율

성을 일으키는 시멘트 광물이 감소하는데 원인이 있다.

7일 강도발현을 또한 석회석을 첨가하지 않을 경우 SO₃ 함량이 많을수록 강도발현이 높게 나타나고 있지만 수화가 진행됨에 따라 석고함량이 적은 시료에서도 시멘트의 수화가 활발해지면서

3일 강도에 비해 석고 첨가량의 변화에 따른 강도 차이가 줄어들고 있다.

석회석을 첨가한 경우에도 첨가하지 않은 경우와 매우 유사한 강도발현 경향을 보이고 있으며 석회석을 많이 첨가한 시료는 3일 강도와 마찬가지로 수화를 일으키는 시멘트 함량이 적어지기 때문에 첨가 석회석 품위에 관계없이 압축강도가 떨어지는 경향을 보이고 있다.

28일 강도에서는 석회석을 첨가하지 않았을 때 SO₃ 함량(1.9~2.7%)에 따른 강도차이가 더욱 줄어들었으며 SO₃ 2.3% 시료의 강도가 가장 높게 나타났다. 이같은 결과는 수화가 진행됨에 따라 석고를 적정량 이상 첨가할 경우 후기강도를 하락시킬 수 있으며 석고함량은 시멘트의 초기강도와 밀접한 관계가 있음을 보여주고 있다.

석회석을 첨가한 경우에도 첨가 석회석 품위와 큰 상관없이 SO₃ 2.3% 시료의 압축강도가 전반적으로 높게 나타나고 있으나 석회석 첨가량이 많을 경우 무첨가 시료에 비해 강도가 떨어지는 결과를 보이고 있는데 이는 전술한 바와 같이 석회석 첨가에 따른 시멘트 광물의 상대적인 감소에 원인이 있다.

3.1.2 응결시간

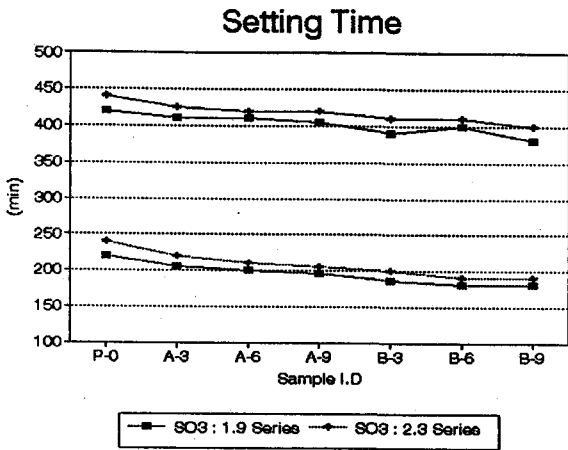
<표 4>와 <그림 4>는 각 시료별 응결시간 측정 결과를 나타낸 것이다.

SO₃ 1.9%, SO₃ 2.7% 시료간 응결시간을 살펴보면 석회석을 첨가함에 따라 첨가 석회석의 품위와 관계없이 초결, 종결 모두 조금 빨라지는 경향을 보이고 있는데 이것은 석회석을 첨가함에

각 시료별 응결시간

<표 4>

Sample I.D	응 결 시 간		Sample I.D	응 결 시 간	
	초결 (min)	종결 (min)		초결 (min)	종결 (min)
P-0-G1.9	220	420	P-0-G2.7	240	440
A-3-G1.9	205	410	A-3-G2.7	220	425
A-9-G1.9	200	410	A-9-G2.7	210	420
B-3-G1.9	195	405	B-3-G2.7	205	420
B-9-G1.9	185	390	B-9-G2.7	200	410
C-3-G1.9	180	400	C-3-G2.7	190	410
C-9-G1.9	180	380	C-9-G2.7	190	400



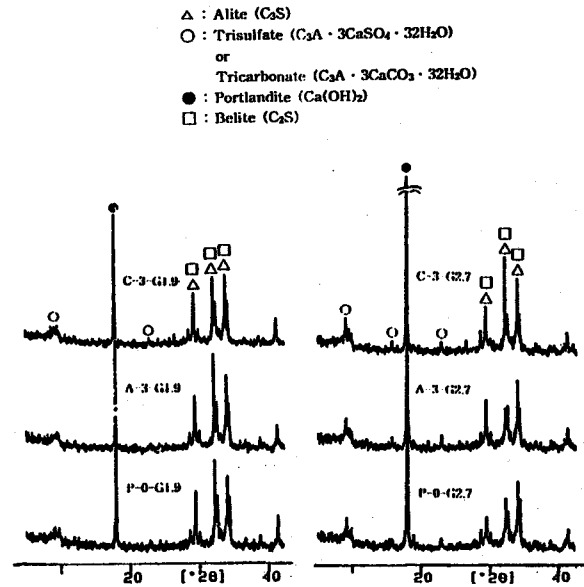
〈그림 4〉 각 시료별 응결시간

따라 초기수화가 촉진되기 때문이다. 석고 첨가량의 변화에 따른 응결시간은 석회석 첨가량, 품위와 상관없이 SO₃ 1.9% 시료가 초결, 종결 모두 약간 빠른 것으로 나타났다.

3.2 수화생성물의 관찰

3.2.1 XRD 및 TG-DTA 분석

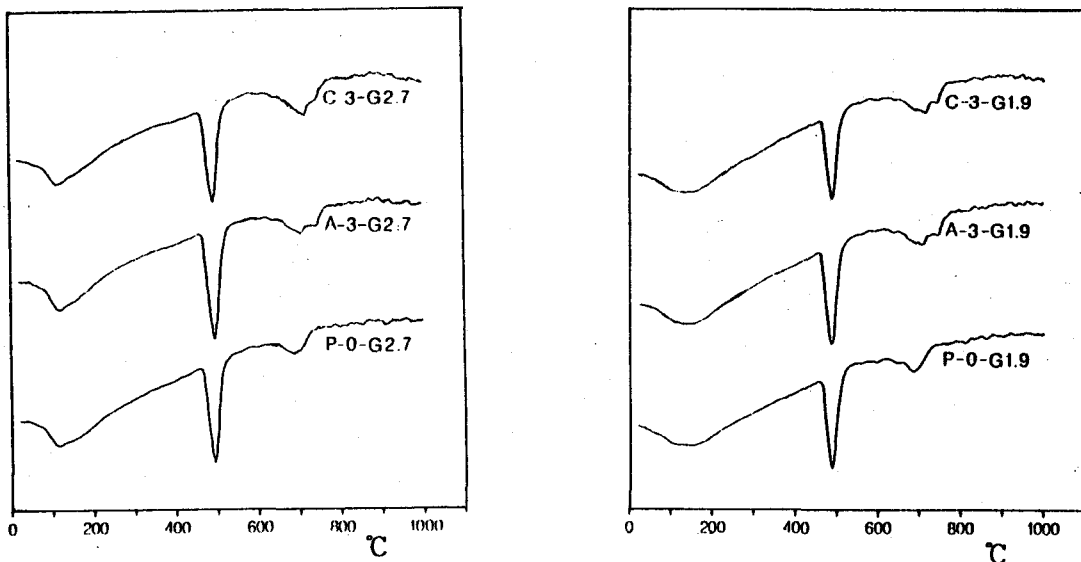
〈그림 5〉는 1일 수화시멘트의 XRD 분석결과를 〈그림 5-1〉은 DTA 분석결과를 나타낸 것이다. 1일 수화시멘트 paste의 XRD peak는 석회석을 첨가하지 않은 plain의 경우 SO₃ 함량(2.7%)이 많은 시료의 trisulfate peak가 높게 나타나고



〈그림 5〉 각 시료별 XRD Peak (1일 수화)

있으며 C₃S peak의 감소 Ca(OH)₂ peak의 증가로 볼 때 과량 첨가된 석고에 의해 C₃S 수화촉진이 확인되며, 앞서 설명한 압축강도 data에서 SO₃ 함량이 높을 경우 초기강도가 높은 현상과 잘 일치한다.

석회석을 3% 첨가했을 때도 첨가 석회석의 품위(CaCO₃: 85%, 65%)와는 관계없이 SO₃ 함량(2.7%)이 많은 시료에서 trisulfate peak가 높게 나타났다. 수화초기에 시멘트 광물의 C₃A 성분과



〈그림 5-1〉 각 시료별 DTA 분석결과(1일 수화)

석회석 CaCO_3 의 반응에 의해 생성되는 tricalcium carbo aluminate(tricarbonat)는 C_3A 와 석고의 반응에 의한 trisulfate와 매우 유사한 화학구조를 이루고 있어 X-ray 회절 pattern 또한 매우 유사하여 생성 여부의 확인이 곤란하나 난용성인 석회석의 CaCO_3 성분이 석고가 물에 용해되는 속도에 비해 느리기 때문에 수화기간 1일에서는 trisulfate만 관찰되고 tricarbonat는 아주 미량으로 존재하리라 판단된다.

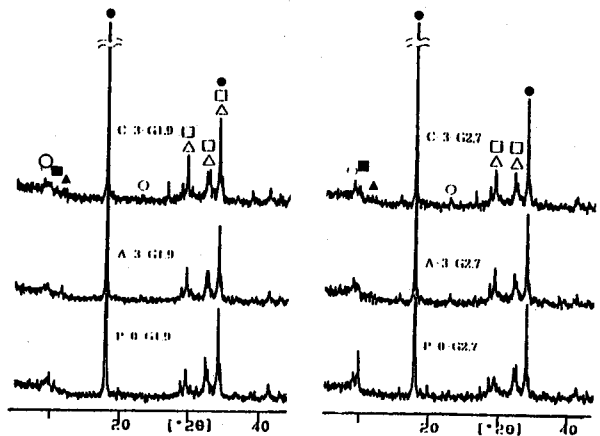
DTA 분석 또한 XRD 분석결과와 전반적으로 일치하고 있는데 trisulfate 결정수 탈수로 인한 흡열 peak가 석회석 투입유무, 첨가 석회석 품위와 관계없이 SO_3 (2.7%) 함량이 많은 시료에서 크게 나타나고 있다. SO_3 함량이 많은 시료의 trisulfate 흡열 peak가 크게 나타나는 원인은 SO_3 함량이 많을 경우 시멘트 C_3A 성분과 반응하여 생성되는 trisulfate가 많아지기 때문이다.

〈그림 6〉은 3일 수화시멘트의 XRD 분석결과를 〈그림 6-1〉은 DTA 분석결과를 나타낸 것이다. 3일 수화시멘트 paste의 XRD peak는 석회석을 첨가하지 않을 경우 수화가 진행됨에 따라 trisulfate에서 monosulfate로 전이된 peak를 관찰할 수 있으며 peak의 크기는 SO_3 함량이 많은 시료에서 크게 나타나고 있다.

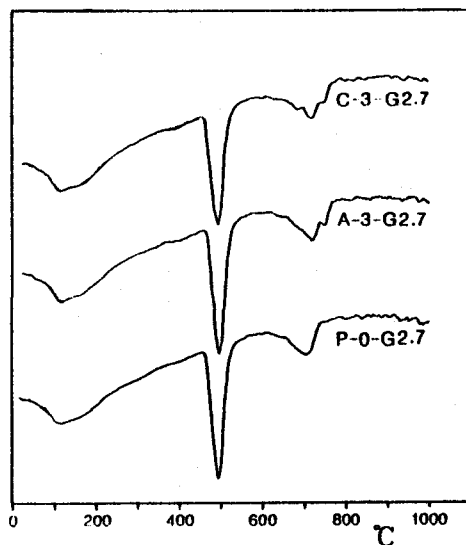
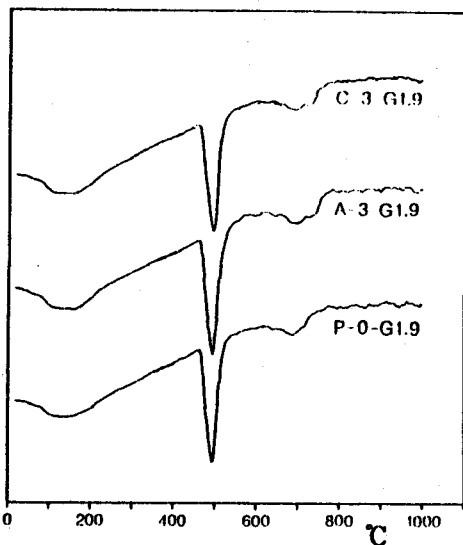
그러나 석회석을 첨가할 경우에는 trisulfate에서 monosulfate로 전이된 peak는 거의 존재하지 않고 trisulfate peak가 일부 존재하면서

monocalcium carbo aluminate(monocarbonat) peak가 나타나고 있다. 석회석을 첨가한 시료의 3일 수화 시멘트 paste에서 monosulfate가 존재하지 않고 monocarbonat peak가 생성되는 원인은 초기에 C_3A 와 CaCO_3 의 수화반응에 의해 생성되리라 예상되는 tricarbonat가 계속적으로 monocarbonat로 전이되었거나 또는 수화가 진행됨에 따라 물에 용해된 CaCO_3 가 trisulfate와 C_3A 가 반응하기전에 C_3A 와 먼저 반

- △ : Alite (C_3S)
- : Trisulfate ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)
or
Tricarbonat ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)
- : Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)
- : Belite (C_2S)
- ▲ : Monocarbonat ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
- : Monosulfate ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)



〈그림 6〉 각 시료별 XRD Peak (3일 수화)



〈그림 6-1〉 각 시료별 DTA 분석결과 (3일 수화)

응하여 monocarbonate를 생성하는 것으로 판단된다.

Monocarbonate peak는 SO₃ 함량이 적고 첨가 석회석 품위가 높은 시료에서 크게 나타나고 있는데 이것은 SO₃ 함량이 적을 경우 CaCO₃와 반응할 수 있는 C₃A의 양이 상대적으로 많아지고 첨가 석회석 품위가 높을 경우엔 CaCO₃ 성분이 많아짐에 따라 C₃A와 반응할 수 있는 여지가 그만큼 높아지기 때문에 SO₃ 함량이 적고 첨가 석회석 품위가 높을 때 monocarbonate peak가 크게 나타나는 것으로 판단된다.

3일 수화 시료의 DTA 분석결과 역시 XRD 분석결과와 일치하고 있는데 석회석을 첨가하지 않을 경우엔 SO₃ 함량이 많은 시료에서 trisulfate 및 monosulfate의 탈수로 인한 흡열 peak가 크게 나타나고 있다. 그러나 석회석을 첨가한 시료에서는 XRD 분석결과와 마찬가지로 SO₃ 함량이 적고 첨가 석회석 품위가 높은 시료에서 monocarbonate 결정수 탈수로 추정되는 흡열 peak가 크게 나타나고 있으며 탈수온도도 monosulfate와 달리 조금 낮은 온도에서 나타난다.

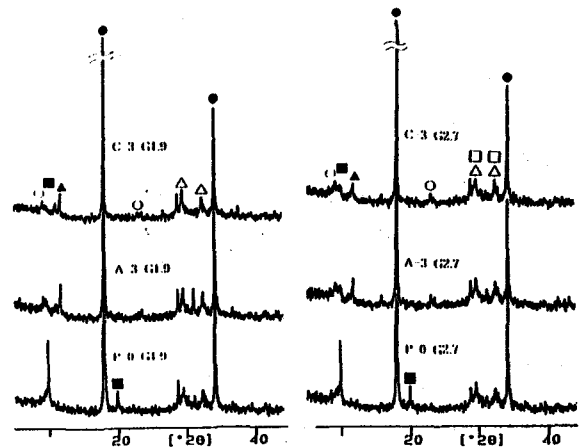
〈그림 7〉은 28일 수화시멘트의 XRD 분석결과를, 〈그림 7-1〉은 DTA 분석결과를 나타낸 것이다. 1, 3일 수화 시멘트 paste에서 나타난 수화경향은 수화기간 28일에서도 나타나고 있다.

석회석을 첨가하지 않는 시료에서는 SO₃ 함량에 관계없이 monosulfate peak가 발달해 있으

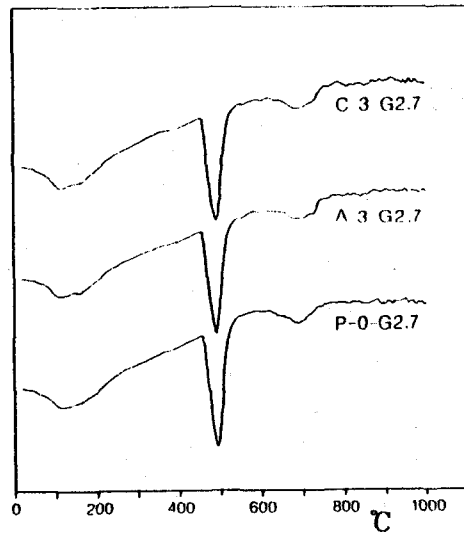
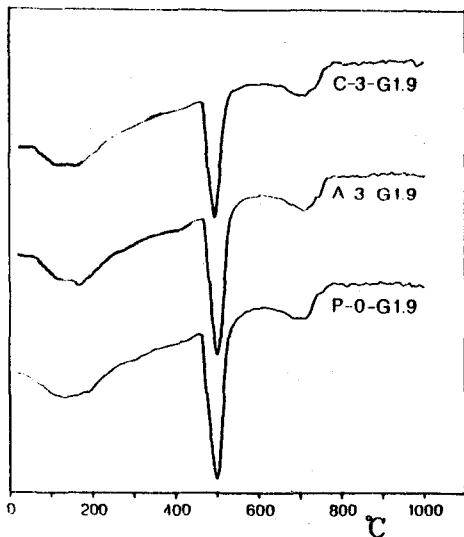
며 SO₃ 2.7% 시료에서는 monosulfate로 전이되지 못한 일부 trisulfate가 잔존하면서 trisulfate peak가 약하게 나타나고 있다.

석회석을 첨가한 경우에는 XRD peak 및 DTA 분석 흡열 peak가 수화기간 28일에서도 수화기간 3일과 유사한 경향을 보이고 있는데 SO₃ 함량이 적고 첨가 석회석 품위가 높은 시료에서

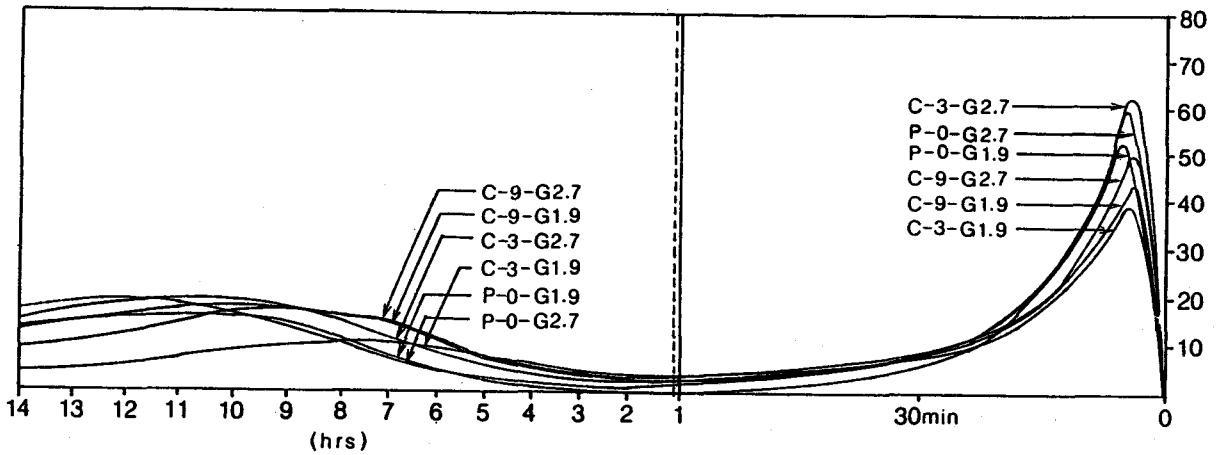
- △ : Alite (C₃S)
- : Trisulfate (C₂A · 3CaSO₄ · 32H₂O)
or
Tricarbonat (C₃A · 3CaSO₄ · 32H₂O)
- : Portlandite (Ca(OH)₂)
- : Belite (C₂S)
- ▲ : Monocarbonate (C₃A · CaCO₃ · 12H₂O)
- : Monosulfate (C₃A · CaSO₄ · 12H₂O)



〈그림 7〉 각 시료별 XRD Peak (28일 수화)



〈그림 7-1〉 각 시료별 DTA 분석결과 (28일 수화)



〈그림 8〉 각 시료별 미소수화열량 분석결과

monocarbonate peak가 크게 나타남을 알 수 있다. 그리고 SO_3 함량이 적은 시료에서 monosulfate로 전이되지 못한 trisulfate peak가 여전히 존재하며 석고 함량이 많은 시료에서도 trisulfate peak와 monosulfate peak가 약하게 나타나고 있다. 그리고 XRD 분석에서 나타난 이같은 결과는 전반적으로 열분석 결과와 일치하고 있다.

3.2.2 미소수화 열량분석

〈그림 8〉은 미소수화열량 분석결과를 나타낸 것이다.

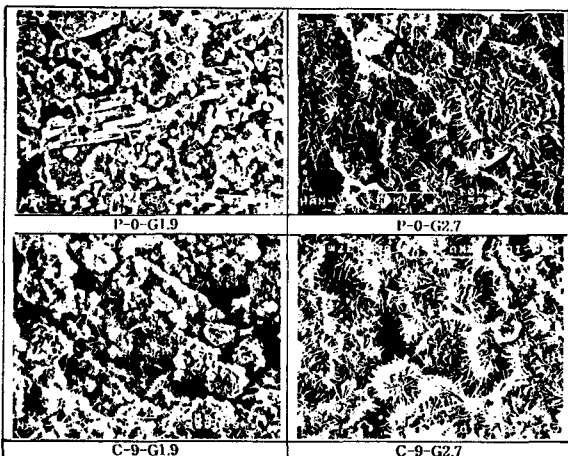
저품위 석회석($CaCO_3$: 65%) 첨가에 따른 C_3A 수화열 peak를 살펴보면 석회석 첨가량(3%, 9%)에 관계없이 전반적으로 SO_3 함량(2.7%)이

많은 시료에서 수화열 peak가 높게 나타났다. 이같은 결과는 C_3A 의 수화직후의 반응성은 석회석보다는 석고 첨가량에 많은 영향을 받음을 보여주고 있다.

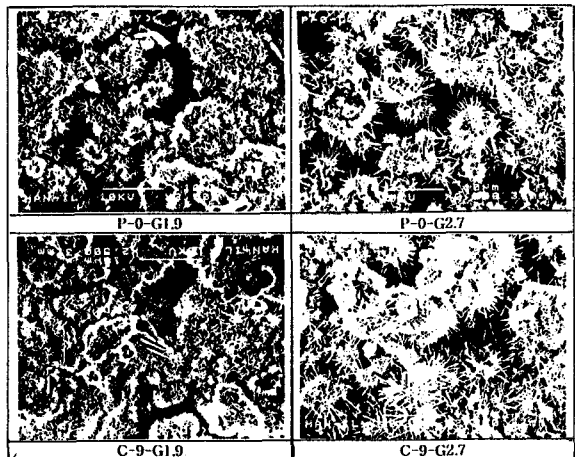
그러나 C_3S 의 수화열 peak는 석고 첨가량보다 석회석 첨가량(9%)이 많은 시료에서 먼저 나타나고 있고 석회석을 첨가하지 않은 시료에 비해 첨가했을 때 C_3S 수화열 peak가 빠르게 나타났다. 이같은 결과로 미루어 볼 때 앞서 mortar 압축강도 실험에서 plain에 비해 석회석 첨가시료에서 초기강도가 증가한 것은 석회석 첨가에 따른 C_3S 의 수화 촉진에 의한 것으로 판단된다.

3.2.3 SEM 사진관찰

〈그림 9~10〉은 각 시료별 SEM 사진을 나타



〈그림 9〉 1일 수화시료의 SEM 사진



〈그림 10〉 3일 수화시료의 SEM 사진

낸 것이다.

1일 수화시료의 SEM 사진을 살펴보면 석회석을 첨가하지 않을 경우 석고 첨가량이 많은 시료에서 trisulfate 생성이 많음을 볼 수 있으며 저품위 석회석을 9% 첨가한 시료에서도 석고 첨가량이 많은 시료에서 trisulfate 침상결정 생성이 많음을 볼 수 있다.

3일 수화시료의 SEM 사진에서는 석회석을 첨가하지 않은 시료에서 trisulfate 침상결정이 지속적으로 생성되면서 trisulfate의 일부가 monosulfate로 바뀐 것을 관찰할 수 있지만 석회석을 첨가한 시료에서는 trisulfate 침상결정 생성이 석회석을 첨가하지 않은 시료에 비해 적음을 관찰할 수 있다. 이와 같은 결과는 앞서 XRD 및 열분석 결과에서 설명한 바와 같이 석회석을 첨가할 경우 시멘트 paste의 수화가 진행됨에 따라 CaCO_3 성분이 C_3A 또는 tricarbonat과 반응하여 monocarbonat을 생성하게 된다. 그리고 monocarbonat 생성후에는 석회석 첨가 시료에서는 trisulfate의 지속적인 생성과 monosulfate로의 전이가 어려움을 보여주고 있다.

4. 결 론

석회석을 품위(CaCO_3 : 85%, 75%, 65%) 별로 0%, 3%, 6%, 9% 첨가후 석고 첨가량 변화(total SO_3 : 1.9%, 2.3%, 2.7%)가 시멘트의 물성변화에 미치는 결과에 대해 검토한 결과는 다음과 같다.

- 1) 시멘트 paste 수화실험에 따르면 수화기간 1일에서는 석회석 첨가 유무, 첨가량, 첨가 석회석 품위에 관계없이 SO_3 함량이 많은 시료에서 trisulfate 생성이 활발한 것으로 나타났으며 석회석의 CaCO_3 와 C_3A 의 반응에 의한 calcium carbonate의 관찰이 어려웠다.
- 2) 석회석을 첨가할 경우 monocarbonat가 수화기간 3일에서 관찰되기 시작했으며 monocarbonat의 생성량은 SO_3 함량이 낮고 석회석 첨가량이 많으며 첨가 석회석 품위가 높은 시료에서 많이 생성되었다.
- 3) Monocarbonat가 생성되면서 석회석 첨가시료에서 trisulfate에서 monosulfate로 전이된 것을 관찰하기 어려웠으며 이같은 결과는 수화

가 진행됨에 따라 C_3A 성분의 대부분이 CaCO_3 또는 tricarbonat과 반응하여 monocarbonat을 생성하는데 원인이 있으리라 판단된다.

- 4) 결론적으로 말해서 CaSO_4 와 CaCO_3 가 시멘트의 수화반응시 동시에 존재할 경우 수화직후에는 C_3A 가 CaSO_4 와 대부분 반응하여 trisulfate를 생성하지만 수화가 진행됨에 따라 C_3A 와 trisulfate 반응은 억제되어 monosulfate 생성이 어렵고 C_3A 와 CaCO_3 와 반응이 증가되어 monocarbonat을 생성한다.
- 5) 각 시료별 mortar 압축강도 시험 결과에 따르면 초기강도(3일, 7일)는 첨가 석회석 품위와 큰 상관없이 SO_3 함량이 많고 석회석을 첨가한 시료에서 높게 나타났지만 후기강도에서는 적정량 이상의 석고 또는 석회석을 투입할 경우 광물의 감소로 강도가 하락하는 것으로 나타났다.
- 6) 응결시간은 석고함량이 적고 석회석 첨가량이 많은 시료에서 초결, 종결 모두 빨라지는 경향을 보였다.

<참 고 문 헌>

1. Walter. A. Gutteridge & John A. Dalziel, Filler Cement, "The Effect of the Secondary Component on the Hydration of Portland Cement (Part I. A Fine Non-hydraulic Filler)" Cement & Concrete Research, Vol. 20, pp. 778~782 (1990).
2. Jacques Baron & Christian Douvre, "Technical and Economical Aspects use of Limestone Filler Addition in Cement", WORLD CEMENT APRIL 1987, pp. 100~104.
3. R. Yellepeddi, A. Bapst & D. Bonvin, "Determination of Limestone Addition in Cement Manufacture", WORLD CEMENT AUGUST 1993, pp. 28~29.
4. Moncef Nehdi, Sidney Midness & Pierre-Claud Aitcin, "Optimization of High Strength Limestone Filler Cement Mortars", Cement and Concrete Research, Vol. 6, 1996, pp. 883~893.