

석고와 슬래그를 첨가한 Active-Belite Cement의 수화 특성

이성호 · 박동철* · 김남호* · 최상훈

한양대학교 세라믹 공정 연구센터

*동양중앙연구소

(1998년 1월 16일 접수)

Hydration of Active-Belite Cement with Gypsum and Slag

Sung-Ho Lee, Dong-Cheol Park*, Nam-Ho Kim* and Sang-Heul Choi

ChoiCeramic Processing Research Center, Hanyang University

*Tong Yang Central Laboratories

(Received January 16, 1998)

요 약

미량성분 첨가에 의한 클링커내 고온형의 C_2S 상의 합성과 혼합재에 의한 수화 활성도의 증진을 시도하였다. 미량성분으로 첨가한 borax와 $Ca_3(PO_4)_2$ 의 경우 모두 고온형을 합성하였으나, borax의 경우가 더 효과적이었다. 즉 borax의 경우 1.5~3 wt%의 첨가로 고온형의 α' - C_2S 의 합성을 용이하게 하였다. borax를 첨가하여 합성한 클링커를 분쇄하고, 무수 석고(5 wt%)와 슬래그(30 wt%, 40 wt%, 50 wt%)를 첨가하여 수화시켰다. 무수 석고와 50%슬래그 첨가시 수화활성도 증진은 수화 1일에는 별 효과를 보이지 않았으나, 7일 이후 강도 발현이 좋았으며, 압축강도는 슬래그를 첨가하지 않은 경우보다 28일강도에서 약 2배의 증진을 나타내었다.

ABSTRACT

Active belite cement clinkers were synthesized by using natural raw materials with borax and calcium phosphate ($Ca_3(PO_4)_2$). In both cases, α' - C_2S were formed but borax was more efficient. The cement, synthesized with the addition of borax, was hydrated with the addition of anhydrite(5 wt%) and slag(30 wt%, 40 wt%, 50 wt%). The addition of 50 wt% slag with anhydrite was good for strength development in 7days, and the compressive strength was developed to twice than no addition of slag at 28 days strength.

Key words : Hydration activity, α' - C_2S , Borax, $Ca_3(PO_4)_2$, Anhydrite, Slag

1. 서 론

최근 C_2S 를 주성분으로 한 벨라이트 시멘트 관련 연구가 활발하게 진행되고 있다. 벨라이트 시멘트는 저발열, 고유동, 고강도라는 우수한 기능성을 가지나, 초기 강도가 낮다. 따라서 초기 강도의 증진을 위하여 많은 연구가 이루어지고 있으며, 그 중 고온형의 C_2S 를 상온에서 유지시킴으로써 수화활성도의 증진도 시도되고 있다. 즉, 결정 격자 뒤틀림, 결정 격자의 결함, 결정 크기 변화, 결정화학적 환경변화, 결합에너지의 변화, 첨가된 알칼리 산화물의 비휘발성과 클링커내 결합등을 야기시킴으로써 β 형보다 더 고온형의 결정질을 생성함으로써 수화활성도를 증진시킨다.¹⁻⁶⁾ 또 클링커를 수화할 때 혼합재로서 슬래그를 첨가하여 초기강도 증진과 바

다물, 지하수 등에 대한 내식성, 내약품성 개선, 그리고 알칼리 골재반응의 억제 등 물성 개량도 시도하고 있다. 본 연구에서는 고온형의 클링커를 합성하여 분쇄한 후 슬래그 첨가에 따른 수화 거동 및 물성 변화를 살펴 보았다.

2. 실험방법

2.1. 원료 조합

클링커 제조를 위하여 천연 석회석과 규석을 사용하였으며, 그 화학 조성은 Table 1과 같다. CaO 와 SiO_2 를 몰비 2:1로 혼합한 후 미량성분($Al_2O_3 + Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$, $Al_2O_3 + Ca_3(PO_4)_2$)을 첨가한다(Table 2). 조합 원료를 1000°C에서 1시간 하소시킨 후 직경 50 mm의

Table 1. XRF Analysis Data for Limestone and Quartz

Components	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₄	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. Composition for Clinker Samples

Sample no.	Composition
S0	C ₂ S
S1	C ₂ S+3.5 wt%Al ₂ O ₃ +1.5 wt%Na ₂ O 2B ₂ O ₃ ·10H ₂ O
S2	C ₂ S+3.5 wt%Al ₂ O ₃ +3 wt%Na ₂ O·2B ₂ O ₃ 10H ₂ O
S3	C ₂ S+3.5 wt%Al ₂ O ₃ +1.5 wt%Ca ₃ (PO ₄) ₂
S4	C ₂ S+3.5 wt%Al ₂ O ₃ +3 wt%Ca ₃ (PO ₄) ₂

Table 3. Composition for Cement Samples

Sample no.	Composition
C1	C ₂ S+Anhydrite(5 wt%)
C2	C ₂ S(70 wt%)+Anhydrite(5 wt%)+ Slag(30 wt%)
C3	C ₂ S(60 wt%)+Anhydrite(5 wt%)+ Slag(40 wt%)
C4	C ₂ S(50 wt%)+Anhydrite(5 wt%)+ Slag(50 wt%)

disc형태로 만들어 전기로에서 1000°C에서 10°C/min속도로 1350°C까지 올린후 1350°C에서 1시간동안 소성하였다. 얻어진 클링커는 공기중에서 급냉한 후 디스크밀에서 블레인값 3500 cm²/g으로 분쇄한 다음 천연 무수 석고(5 wt%)와 고로 슬래그(6000 cm²/g)를 각기 0, 30, 40, 50 wt%씩 혼합·첨가하고(Table 3), KS L 5105에따라 시멘트 몰탈을 만들어 1, 3, 7, 14, 28일에 대한 압축강도를 측정하였다. 시편은 물시멘트비 W/C =0.3으로 혼합 후 25°C, 상대습도 100%조건에서 양생하였다.

2.2. 특성 평가

클링커의 소성도 평가를 위하여, KS L 5120의 화학

분석법에 따라 free-CaO의 함량을 측정 한 결과 0.05%~0.07%의 범위임을 확인하였다. 고온형의 C₂S생성을 확인하기 위해서 scanning speed 2°/min로 scanning range 25°~50°의 범위에서 XRD를 실시하였으며, KBr disc로서 wavenumber range 가 400~2000 cm⁻¹ 범위에서 FT-IR 분석을 실시하였고, 또 클링커의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM분석을 실시하였다. 수화물 분석을 위하여 conduction calorimetry로 23°C에서 W/C 0.5의 조건으로 72시간동안 수화열을 측정하였고, 수화물은 scanning speed 5°/min로 scanning range 5~60°의 범위에서 XRD와, KS L 5105에따라 압축 강도를 측정하였으며, SEM으로 수화 생성물의 과단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미량성분에 의한 클링커내 고온형 C₂S 생성

순수 C₂S상은 γ-C₂S형태가 상온에서 안정상이며, 온도에 따라 여러 가지 상변태를 갖는데(Fig. 1), 저온형 결정인 γ상은 상온에서 수화 활성이 없기 때문에 β, α', α상을 클링커내에 생성시켜야 한다. 특히 β형보다 더 고온형의 결정질을 생성시키면 수화 활성도가 증진될 것이다. 효과적인 고온형 C₂S생성을 위하여는 다가(multivalent) 이온으로 치환된 경우가 1가나, 2가의 이온으로 치환된 경우보다 α'→β의 전이온도를 낮추어 효과적이며,⁷⁾ 또 첨가물을 단독으로 첨가시키는 경우보다 혼합 첨가하는 경우가 더 효과적이다.⁸⁾ 본 연구에서는 borax와 Ca₃(PO₄)₂를 첨가하여 고온형 C₂S를 합성하였다. 첨가물이 없는 경우인 S0와 1.5 wt% Ca₃(PO₄)₂를 첨가한 S3에서는 32.14°에서 β형의 특징 피크가 확인되었고, borax와 3 wt% Ca₃(PO₄)₂를 첨가한 S1, S2, S4에서는 33.06°에서 α'상의 특징 피크가 강하게 확인되었다. 특히 borax를 첨가시킨 S1, S2는 β형의 특징피크를 찾아볼 수 없어 borax가 Ca₃(PO₄)₂경우보다 고온형 생

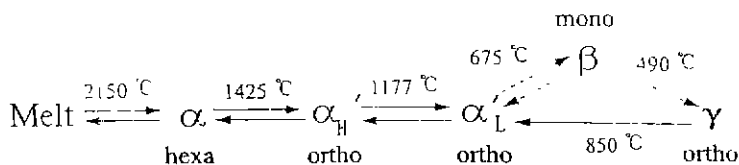


Fig. 1. C₂S polymorphism by temperature.

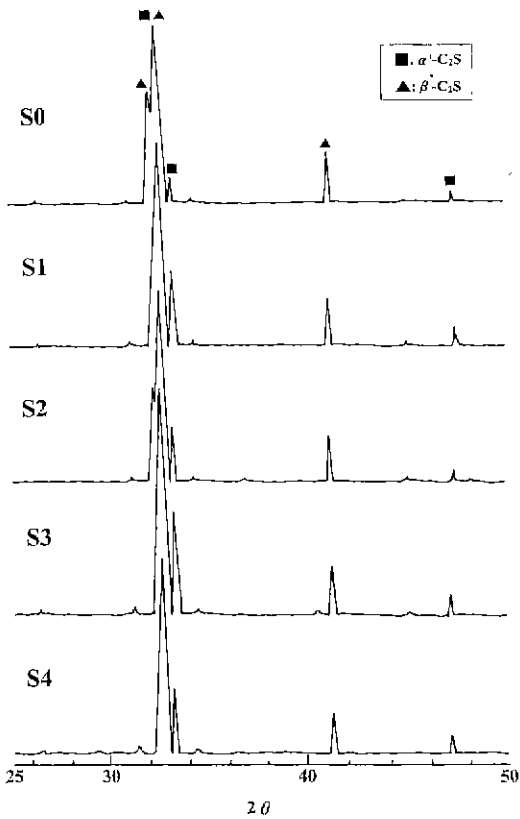


Fig. 2. C₂S polymorphism by temperature.

성에 더 효과적이었음을 XRD를 통하여 확인할 수 있었다(Fig. 2). 또 Fig 3은 합성한 클링커의 FT-IR 분석결과로 S1, S2, S4에서는 α'형의 특징인 1100~1250 cm⁻¹의 wavenumber범위에서 피크가 나타났으며, 이것은 Ghosh가 실험한 자료와 일치하였다.⁹⁾ 이러한 결과는 SEM 분석 결과와도 일치한다(Fig. 4). 즉, S1, S2, S4에서는 α→α'로 전이할 때 나타나는 줄무늬가 서로 엇갈리는 type I 구조가²⁾ 클링커 표면에서 확인되었으나 S0에서는 α'→β전이시 특징인 type II 구조가 확인되었다. 따라서 BO₃³⁻와 PO₄³⁻로 치환될 때, 이온크기가 작고 음이온 전하량이 큰 BO₃³⁻가 고온형의 C₂S를 안정화시키는데 더 효과적이라는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 석고, 슬래그 첨가가 수화에 미치는 영향

수화 실험은 미량 성분으로 borax를 첨가하여 얻은 클링커를 사용하였다. 이 클링커를 구성하는 광물상은 대부분이 C₂S성분이므로 낮은 초기 강도를 갖는다. 따라서 초기 강도 보완을 위하여 석고와 고로 수쇄슬래그를 첨가하여 수화 물성을 검토하였다. 석고를 5 wt% 가하고 슬래그를(0%, 30%, 40%, 50%) 배합하여 시멘트를

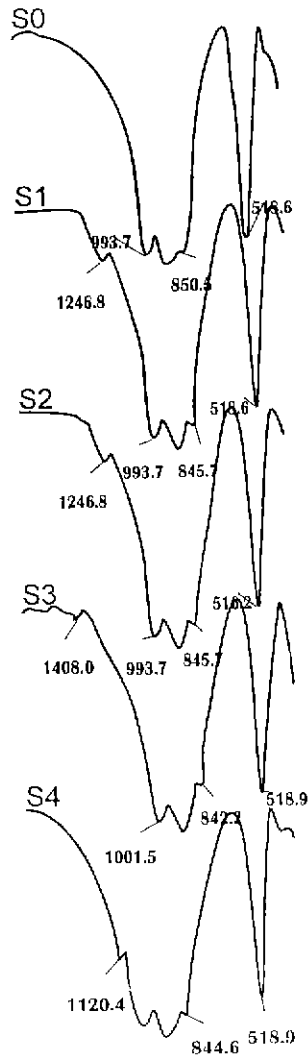


Fig. 3. FT-IR spectra of a clinker samples.

만들고 수화 실험을 실시하였다. 전체적으로 석고 단독 첨가보다는 슬래그를 혼합 첨가한 경우 초기 수화가 활발하였고, 생성된 수화생성물은 CH, Aft, C-S-H임을 XRD를 통하여 확인하였으며(Fig. 5), 생성된 C-S-H는 결정성이 낮아 XRD에서 상대적으로 약하기 때문에 석고 피크의 변화도 주의깊게 관찰하였다. 슬래그의 양에 따른 수화 양상을 살펴보면, 수화1일에는 C1, C2, C3, C4 모든 시료의 경우 에트린자이트의 생성을 보이는데 클링커내 Al성분이 gel를 형성하고 through solution기구를 통해 에트린자이트를 생성한다. 특히 슬래그를 첨가하지 않은 C1의 경우는 잔존석고의 피크가 높아 수화가 느림을 알 수 있었다. 슬래그를 40%첨가한 C3는 석고 피크가 가장 낮았으며, 50%첨가한 경우는 이보다 높

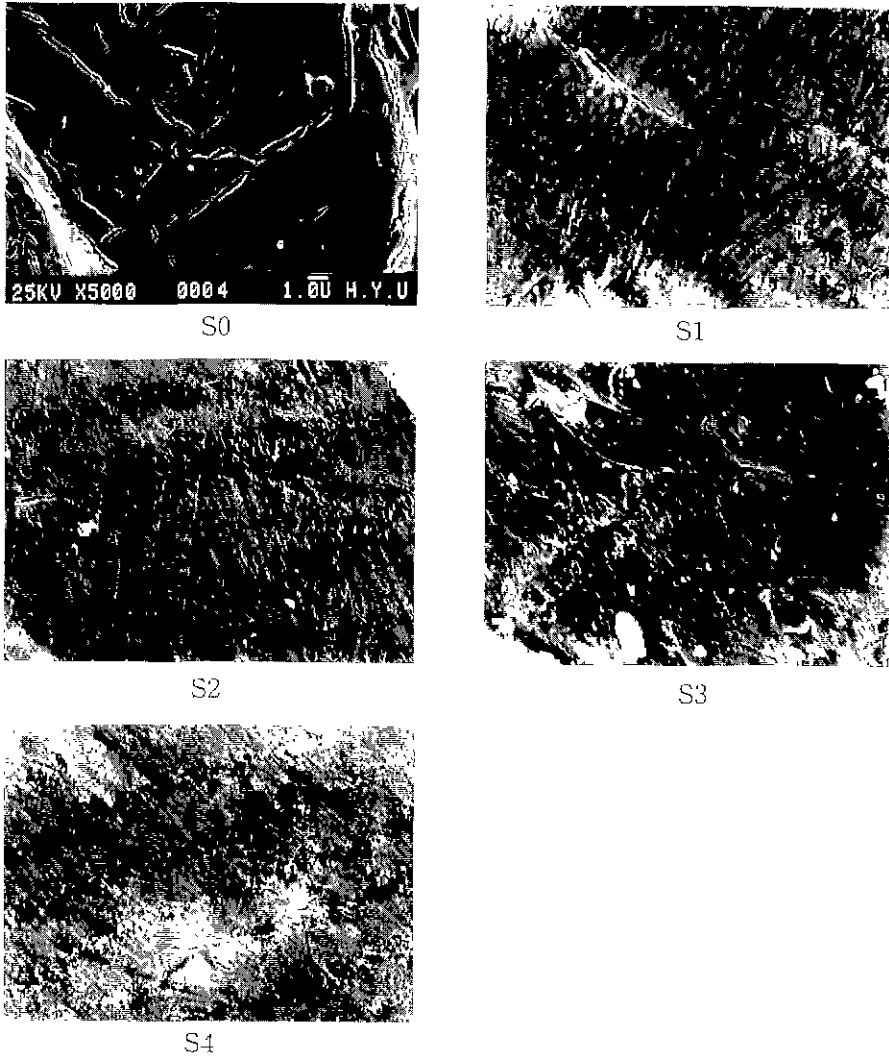


Fig. 4. SEM photograph for clinker samples.

았다. 따라서 슬래그 첨가량이 40%이상인 경우는 1일 수화에 있어서 적당하지 않음을 알 수 있었으며, 이것은 SEM을 통해서도 확인되었다(Fig. 6). 즉 50%의 슬래그를 첨가한 C4나 슬래그를 첨가하지 않은 C1의 파단면을 관찰한 결과 다른 C2, C3에 비해 클링커 표면에 생성된 수화물은 클링커 본래의 형상을 알아볼 수 있을 정도로 수화가 느림을 확인하였다. 그러나 이런 특징은 수화 3일을 기점으로 달라졌다. C1, C2, C3의 경우는 XRD에서 석고 피크 변화가 거의 없었으나, 슬래그를 50% 첨가한 경우인 C4에 있어서는 현저히 낮아짐을 확인할 수 있었다. 이런 결과는 3일 압축 강도 측정 결과 C4가 C2보다 높은 것으로 설명될 수 있다(Fig. 8). 또 SEM을 통하여 벌집 모양인 C-S-H type II 형태가 C1, C2에서

주상임이 확인되었으며, C3에서는 type II와 덩어리 모양의 type III가 혼재된 상태로 생각되며, C4경우는 type III형태가 주상임이 확인되었다. 수화 7일에서는 XRD에서 전체적으로 C-S-H 피크가 수화 1, 3일에 비하여 뚜렷해졌으며 그 크기는 C4, C3, C2, C1의 순서였다. 또 이러한 것은 석고 피크의 intensity가 50% 첨가한 C4의 경우가 가장 낮은 것과 일치하였다. 이러한 XRD결과는 SEM을 통하여도 확인되었다. 즉, 덩어리 형태인 type III 형태가 C2, C3에서 많이 생성되었으며, C4에서는 덩어리가 치밀해지는 type IV 형태가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 수화 28일에는 XRD에서 석고의 피크가 전체적으로 낮아졌으며, SEM에서 C1의 경우는 C-S-H가 type III 형태, C2, C3, C4의 경우는

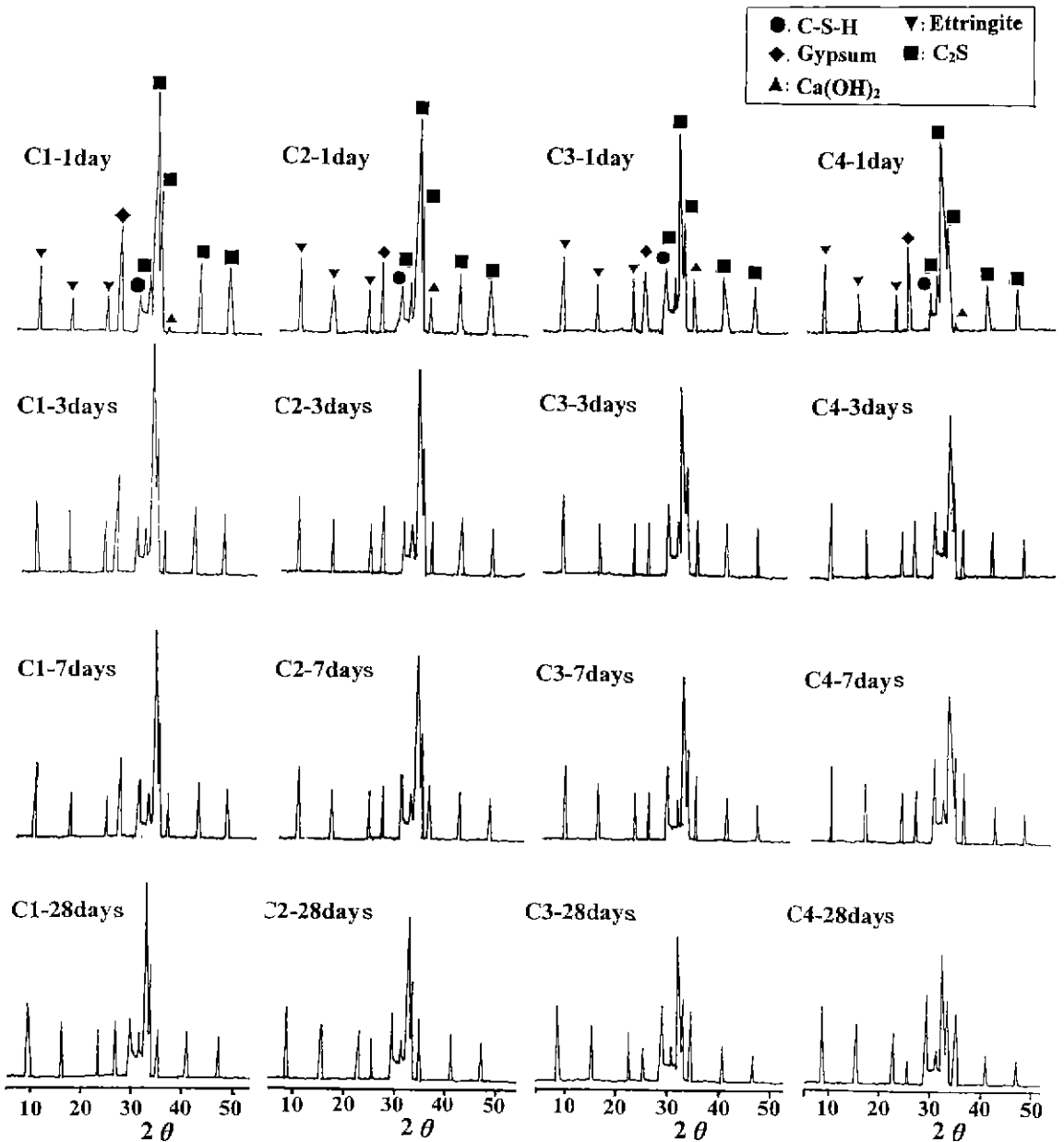
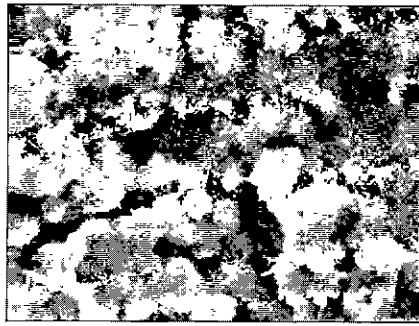


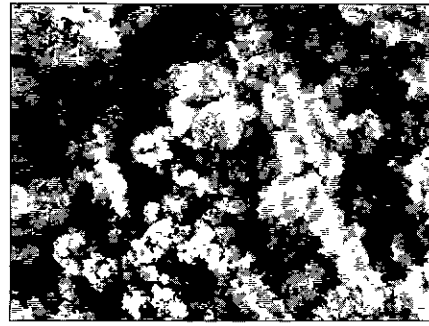
Fig. 5. XRD patterns of each hydrated sample according to curing day.

type III 에서 좀 더 치밀한 덩어리인 type IV 형태로 되었음을 확인할 수 있었고, 특히 50%첨가한 C4의 경우는 굴곡이 보이지 않을 정도로 치밀하게 연결되었음을 확인하였다. 이것은 압축강도 측정결과 C4가 C3보다 높은 것과 일치하였다. 초기 수화열(Fig. 7)은 슬래그를 첨가하지 않은 경우가 첨가한 경우보다 수화열이 적으며, 30시간 이후에 역전되었다. 또 슬래그를 첨가한 경우에 있어서는 수화초기에는 비슷하였으나 15시간 후에는

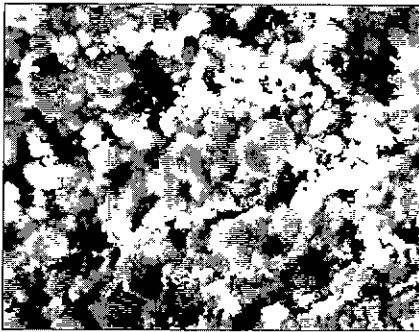
50%첨가한 경우가 수화 발열량이 많았다. 압축 강도 (Fig. 8)는 슬래그를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우보다 수화 초기부터 높았으며, 슬래그 첨가량에 따른 압축강도는 수화 1일에서는 슬래그를 40% 첨가한 C3가 높았으나, 수화 7일을 기점으로 해서는 슬래그를 50% 첨가한 C4의 경우가 높았으며, 특히 수화 28일의 C4의 압축강도는 슬래그를 첨가하지 않은 C1에 비해 거의 2배의 증가를 나타내었다.



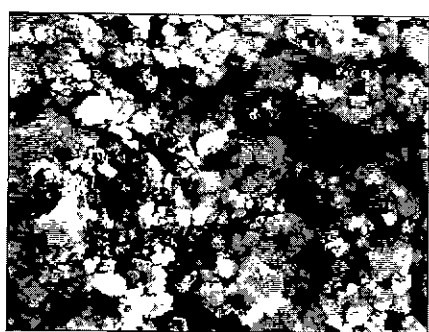
C1-1day



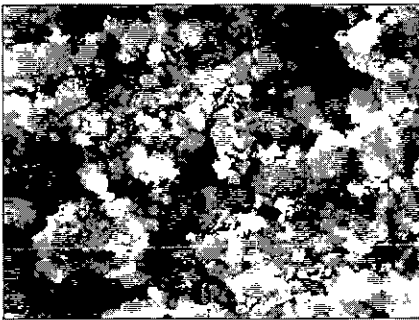
C2-1day



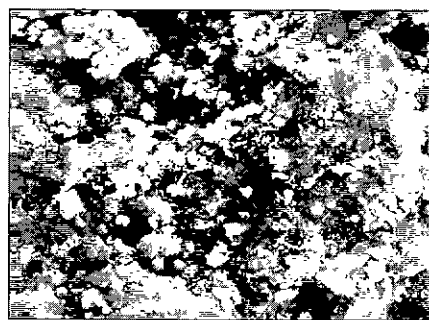
C1-3days



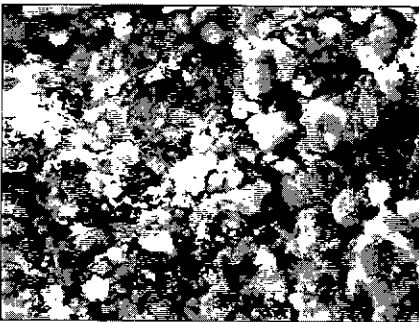
C2-3days



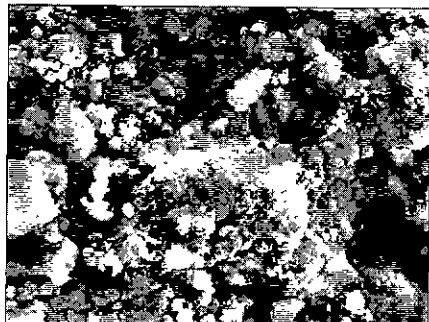
C1-7days



C2-7days

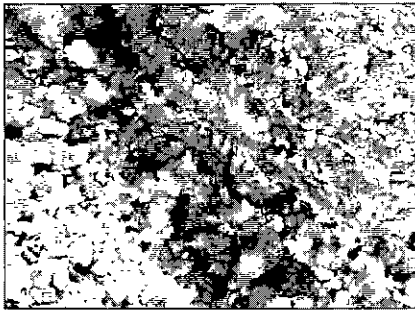


C1-28days

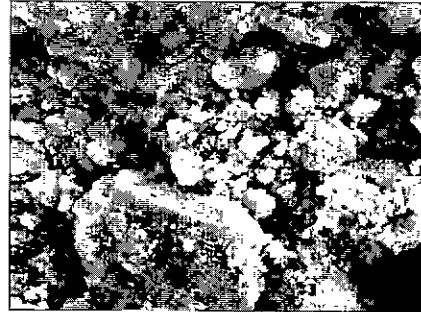


C2-28days

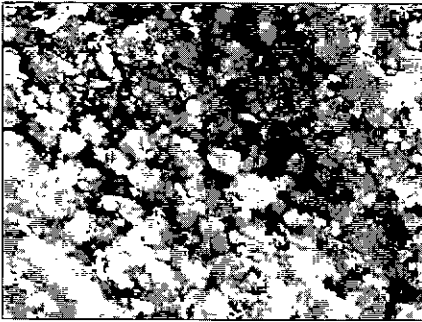
Fig. 6. Photograph of hydrated samples according to curing day.



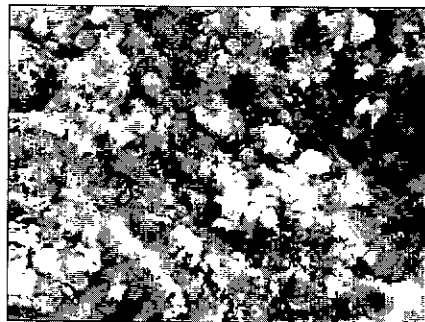
C3-1day



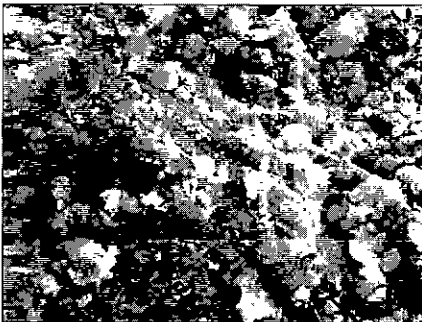
C4-1day



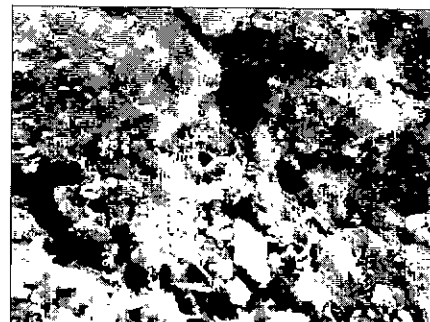
C3-3days



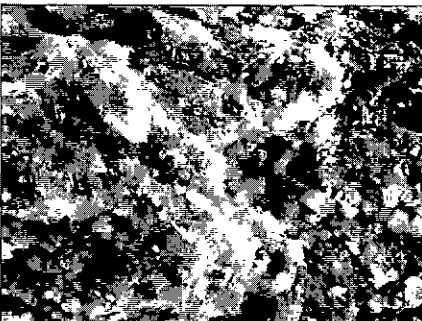
C4-3days



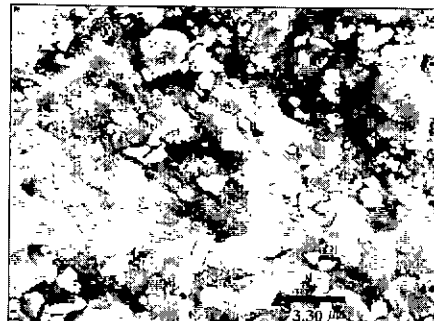
C3-7days



C4-7days



C3-28days



C4-28days

Fig. 6. Continued.

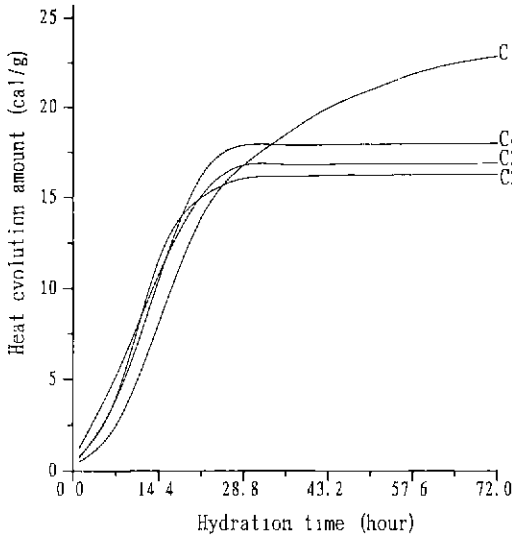


Fig. 7. Heat evolution of each sample for 72 hours.

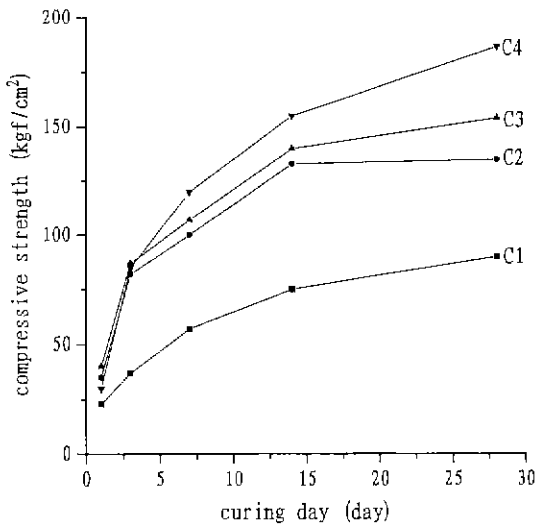


Fig. 8. Compressive strength for each sample.

4. 결 론

고기능성 시멘트의 주광물로 사용되는 C_2S 의 초기 강

도증진을 위하여 클링커내 고온형의 상을 생성시키고, 석고와 슬래그를 첨가하여 만든 시멘트의 수화 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고온형 C_2S 생성을 위한 미량성분은 borax가 효과적이었음을 XRD, FT-IR, SEM등을 통하여 알 수 있었으며, 그 첨가량은 3 wt%의 경우가 효과적이었다.

2. borax를 첨가하여 합성된 클링커를 분쇄하고 석고와 슬래그를 첨가하여 수화시켰을 때, 석고 5 wt%에 슬래그를 40~50 wt% 혼합시킨 경우가 효과적이었음을 XRD, SEM, 압축강도 등을 통하여 확인하였다.

3. 슬래그를 50 wt%첨가시킨 경우는 28일 강도가 약 200 kgf/cm^2 이 나와 슬래그를 첨가하지 않은 경우보다 2배의 증가율을 나타내었다.

REFERENCES

1. Y. Shuzhen and S. Hantang, "The Structure and Properties of Hydration of Doped Dicalcium Silicates," 9th ICCS, 4, (1992)
2. G. Yamaguchi and S. Takagi, "Analysis of Portland Cement Clinker," 5th ISCC, I, 181-218, (1968).
3. B. Matkovic, V. Carin, T. Gacesa and R. Halle, "Reactivity of Belite Stabilized by $Ca_3(PO_4)_2OH$," 7th ICCS, I-189, (1980).
4. K. Suzuki, S. Ito and T. Nishikawa, "Effect of Na, K and Fe on the Formation of α' - and β - Ca_2SiO_4 ," *Cem. Conc. Res.*, 16, 885-892, (1986).
5. Chin-Jong Chan, W.M. Kriven and J.F. Young, "Analytical Electron Microscopic Studies of Doped Dicalcium Silicates," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(9), 713-19, (1988).
6. A. Gies und D. Knofel, "Influence of Alkalis on the Composition of Belite-rich Cement Clinkers and the Technological Properties of the Resulting Cement," *Cem. Conc. Res.*, 16, 411-422, (1986).
7. Gao-Chao Lai, T. Nojiri and K. Nakano, "Studies of the Stability of β - Ca_2SiO_4 , Doped by Minor Ions," *Cem. Conc. Res.*, 22, 743-754 (1992).
8. K. Suzuki, "Hydration and Strength of α -, α' - and β -Dicalcium Silicates Stabilized with Na-Al, K-Al, Na-Fe, and K-Fe," 7th ICCS, II-47, (1980).
9. S.N. Ghosh, S.K. Handoo, "Infrared and Raman Spectral Studies," *Cem. Conc. Res.*, 10, 771-782, (1980).