

## 슬래그를 혼합한 고온형 벨라이트 시멘트의 특성

안태호 · 박동철\* · 심광보 · 최상출  
한양대학교 세라믹공정연구센터, \*동양중앙연구소  
(1999년 1월 11일 접수)

### Properties of the Active Belite Cement with Slag

Tae Ho Ahn, Dong Cheol Park\*, Kwang Bo Shim and Sang Heul Choi  
Ceramic Processing Research Center, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea  
\*Tong Yang Central Laboratories  
(Received January 11, 1999)

#### 초 록

고기능성을 가지는 belite계 시멘트를 개발하기 위하여 active belite cement를 제조하였다. 클링커의 특성분석은 XRD, FT-IR, OM, SEM으로 분석하였으며, 슬래그의 함량에 따른 시멘트 수화특성은 압축강도, 수화열, SEM으로 분석하였다. 그 결과 고온형 C<sub>2</sub>S의 안정화를 위한 미량성분으로는 붕사를 3 wt%첨가한 경우가 효과적이었으며, 수화시 석고 5 wt%에 슬래그를 40 wt% 혼합시킨 경우가 효과적이었다.

#### ABSTRACT

In an effort to improve the mechanical properties of the belite cement, active belite cement clinker was synthesized. Properties of the clinker were characterized by a XRD, FT-IR, optical microscopy and SEM. The additive effects of slag on the hydration properties were investigated by the measurement of compressive strength, heat evolution and SEM. The experimental results exhibited that the 3 wt% borax was effective in stabilizing  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S and the addition of 5 wt% anhydrite and 40 wt% slag were effective in the hydration.

**Key words :** Active belite cement,  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S, Borax, Anhydrite, Slag

#### 1. 서 론

오늘날 시멘트·콘크리트 구조물의 고층화 및 대형화가 진행되어지면서 시멘트 산업에서도 특수한 용도에 요구되는 고강도, 저발열, 고유동성등을 갖춘 고기능성 시멘트의 개발이 요구되게 되었다.<sup>1)</sup> 또한 다자원, 다에너지 소비산업으로서의 시멘트 산업은 대기오염의 원인이 되는 CO<sub>2</sub>기체의 발생이 수반하므로, 시멘트 생산시 CO<sub>2</sub> 발생과 직접적인 관계가 있는 석회석 사용량을 줄이고 이로 인한 연료소비를 줄이므로서 발생하는 CO<sub>2</sub>의 양을 줄일 수 있는 시멘트 개발 및 제조 공정 개발에도 노력을 기울이지 않을 수 없게되었다.

이러한 문제의 해결방안으로 제시되어지고 있는 belite계 시멘트는 C<sub>2</sub>S가 주가 되는 시멘트로서 많은 연구가 활발히 진행되어지고 있으나, 초기 단계에서 수화속도가 늦어 초기강도가 낮은 문제점을 가지고 있다. C<sub>2</sub>S의 수화활성을 증진시키는 방법으로는 C<sub>2</sub>S와 적절량의 C<sub>3</sub>S를 공존시키므로서 수화활성을 크게 하는 방법 또는 적절한

안정화제를 선택하여 첨가하고 급냉기술등을 이용하여  $\alpha/\alpha'$  등의 활성이 큰 C<sub>2</sub>S를 얻는 방법 등이 논의되어지고 있다.<sup>2,3)</sup>

이에 본 연구에서는 환경친화력을 가지며 초기 강도를 증진시킨 고 기능성 시멘트재료를 개발하기 위하여, 석회석 사용량이 적은 belite(2CaO · SiO<sub>2</sub>)계 시멘트를 제조하고, 산업부산물인 고로 수쇄 슬래그를 사용하여 부산물 공해를 막으며 동시에 이를 자원화 함으로써 자원을 유용하게 활용할 수 있는 방안을 모색하고자 하였다. 먼저 첨가제를 사용하여  $\alpha$  및  $\alpha'$ 형의 수화활성이 큰 C<sub>2</sub>S를 주 광물로 하는 active belite cement(ABC)를 제조하여, 여기에 잠재수경성 재료인 슬래그를 혼합하여 물성변화를 검토하였다. 또한 제조된 시멘트의 수화시 생성되는 ettringite 및 C-S-H의 강도기여를 관찰하였다.

#### 2. 실험방법

천연원료인 석회석과 규석을 사용하여 C<sub>2</sub>S를 제조하

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials (wt%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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
Anhydrite	1.34	0.72	0.14	37.95	0.08	59.03	-	-	0.04	0.01	0.02	2.95

Table 2. Composition of Cement Samples

Sample No.	Composition	
C0	Clinker (100 wt%)	Anhydrite (5 wt%)
C3	Clinker (70 wt%) + Slag (30 wt%)	
C4	Clinker (60 wt%) + Slag (40 wt%)	
C5	Clinker (50 wt%) + Slag (50 wt%)	

였다. 원료의 화학조성은 Table 1에 나타내었으며, CaO와 SiO<sub>2</sub>의 몰비가 2:1이 되도록 하여 C<sub>2</sub>S를 합성하였다.

고온상의 α'-C<sub>2</sub>S를 상온에서 유지하기 위하여 예비실험결과 가장 효과적이었던 borax(Na<sub>2</sub>O · 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 10H<sub>2</sub>O)를 3 wt% 첨가하였다.<sup>4)</sup> 이렇게 조합된 원료는 ball mill에서 충분히 습식 혼합하였으며, 1000°C에서 1시간동안 하소처리를 하였다. 하소한 시료는 직경 50 mm의 disc 형태로 만들어 2000 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 가압성형하여, 1350°C에서 1시간동안 소성한 후 급냉시켜 클링커를 제조하였다. 클링커는 disk mill에서 blaine이 3500 cm<sup>2</sup>/g이 되도록 분쇄하였다. 클링커 특성분석은 XRD, OM(광학현미경), SEM(주사전자현미경)으로 분석하였으며, wave number range가 400~2000 cm<sup>-1</sup>인 범위에서 FT-IR 분석을 실시하였다. 소성도 평가는 KS L 5120의 화학분석법에 따라 free CaO를 측정하였다.

시멘트는 분쇄한 클링커에 천연무수석고 5 wt%와 고로슬래그(blaine 6000 cm<sup>2</sup>/g)를 각각 30, 40, 50 wt%씩 혼합하여 제조하였으며, conduction calorimeter로 23°C,

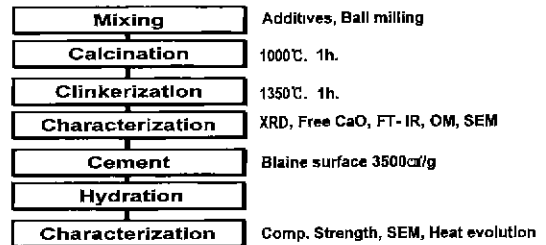


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

W/C 0.5의 조건으로 48 hrs 동안 수화열을 측정하였다. 한편 KS L 5105에 따라 물탈을 제조하여 압축강도를 측정하였으며, SEM으로 수화생성물의 과단면을 관찰하였다. 이 때 W/C는 0.3으로 하였으며, 25°C 상대습도 100%에서 양생하였다(Table 2). ABC 실험공정을 Fig. 1에 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 클링커 특성분석

C<sub>2</sub>S 클링커를 제조하는데 있어서, C<sub>2</sub>S가 수화활성이 좋은 α'-C<sub>2</sub>S의 형태로 상온에서 유지될 수 있도록 클링커를 합성하였다. 고온상인 α'-C<sub>2</sub>S의 안정화에는 예비실험에서 효과적이었던 borax를 3 wt%첨가하였으며, α'-C<sub>2</sub>S의 생성은 Fig. 2, 3의 XRD, FT-IR, OM, SEM 분석결과 확인되었다. 클링커의 FT-IR분석은 Fig. 2(b)에 나타내었는데, 분석결과 Trivino가 보고한<sup>5)</sup> α'-C<sub>2</sub>S와 유

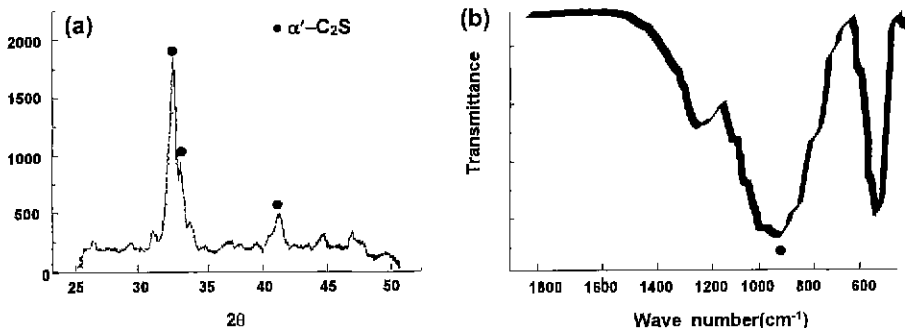


Fig. 2. XRD and FT-IR of clinker (a) XRD analysis and (b) FT-IR analysis.

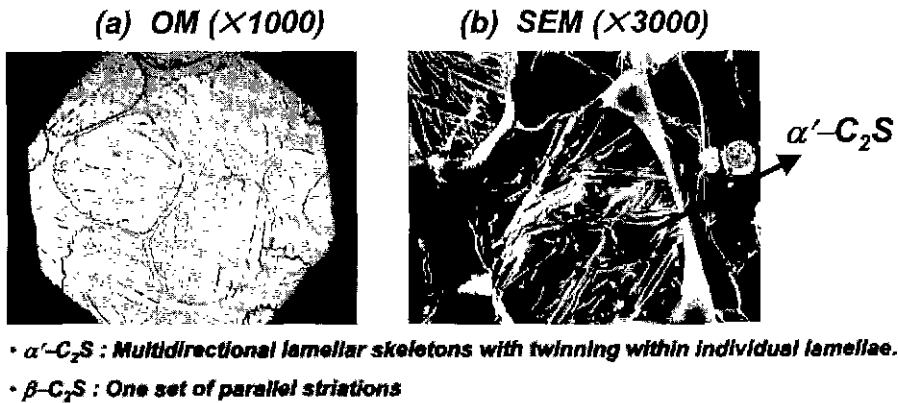


Fig. 3. Optical microscopy and SEM micrographs of clinker.

사한 형태를 가지며  $850\text{ cm}^{-1}\sim 990\text{ cm}^{-1}$ 의 wavenumber 범위에서 피크가 나타난 것으로 보아  $\alpha'$ 상이 존재하는 것을 확인할 수 있었으며, 이것은 Fig. 2(a)의 XRD분석 결과와 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다.

$C_2S$ 는 크게 5개의 polymorphism을 가지고 있으며, 이 중  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\alpha_1$ ,  $\beta$ 형은 glaserite( $\beta$ - $K_2SO_4$ ) 형의 구조를,  $\gamma$ 형은 Olivine( $Mg_2SiO_4$ )형 구조를 가진다고 보고되고 있다.<sup>6)</sup> 각 상들의 수화 활성도는  $\gamma < \beta < \alpha' < \alpha$  순이다.

Clinker의 OM 관찰결과는 Fig 3(a)에 SEM사진은 Fig. 3(b)에 나타내었는데,  $\alpha \rightarrow \alpha'$ 로 전이시 발생하는 multidirectional lamella 조직의 줄무늬가 나타났다. 이러한 현상은  $\alpha'$ 상이  $\alpha$ 상에 비하여 불순물성분의 고용량이 적기 때문에 포화에 달한 불순물이  $\alpha$ 상과  $\alpha'$ 상의 경계에 석출되어진 것으로 고려되어지며 이렇게 석출되어진 줄무늬는 냉각과정에 의하여 불순물 층이 그대로 남아 있게 된 것으로 보여진다. 이러한 불순물 석출은  $C_2S$ 의 구조를 변형시키므로서 수화활성을 증진시켜줄 것으로 생각된다. 또한 클링커의 free CaO 측정결과 0.33%으로 소성이 비교적 잘 되어진 것을 확인할 수 있었다.

borax는 안정화에 효과적인  $Na_2O$ 와  $B_2O_3$ 를 동시에 가지고 있으며, 간극에서 용액성분을 증가시켜  $C_2S$ 입자가 압력을 받아  $\beta$ 또는  $\gamma$ 형으로 전이시 발생하는 부피팽창을 억제하여 상온에서  $\alpha'$ - $C_2S$ 가 생성되어진 것으로 고려되어진다.<sup>7,8)</sup>

알칼리 성분인 Na는 이온반경이 크고 전하가 작기 때문에 용액의 점도를 증가시키고  $C_2S$ 에 들어가  $\alpha$ - $C_2S$ 를 상온까지 준안정상으로 유지하게 하며,  $B_2O_3$ 성분은  $SiO_2$ 와 같이 network former로 작용하여 간극상의 유리화를 촉진시킨 것으로 고려되어진다.<sup>9)</sup> 또한 borax의 불완전한 치환고용에 의한 효과에 의하여 vacancy, dislocation 등의 구조의 외곽이 생겨 상전이에 요구되어지는 에너지가 증가하게 된다. 즉 borax의 이온들 Na,

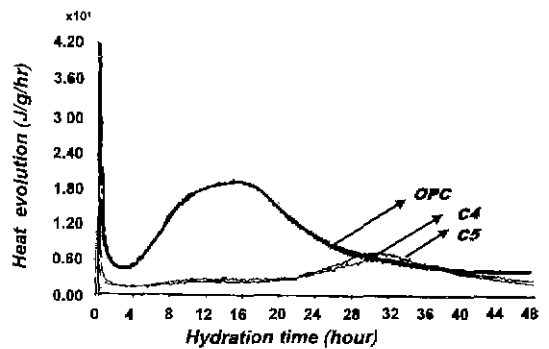


Fig. 4. Heat evolution of each sample for 48 h.

$B^{3+}$ 가  $Si^{4+}$ 와 함께 치환되어 지며 이러한 상태에서 급냉시켜 고온형이 상온까지 유지되어 진 것으로 보여진다.<sup>10)</sup>

### 3.2. 시멘트의 수화

$\alpha'$ - $C_2S$ 를 가지는 클링커에 슬래그의 첨가량을 달리한 시멘트의 수화열측정결과를 Fig 4에 나타내었다. 분석결과 일반적인 포트랜드 시멘트의 수화곡선 보다는 수화발열이 적고 induction period와 acceleration period가 긴 것으로 보여지며, 곡선보다는 수화발열이 적고 induction period와 acceleration period가 긴 것으로 보여지며, 이러한 특징은  $C_2S$ 의 수화초기의 저수화발열 특징을 보여주고 있다 그림에서 수화열 곡선은 크게 두 부분으로 구분할 수 있는데 초기 물과 접촉하자마자 반응하는 제 1 발열과 24시간 후의 제 2 발열이다. 제 1 발열은  $C_2S$  표면에 대한  $H_2O$ 의 흡착열과 입자표면에서 일어나는 초기 수화열로서 처음 2시간동안 initial reaction 단계에서 물과 반응하자마자  $Ca^{2+}$  및  $OH^-$  이온이  $C_2S$ 로부터 용출되어 액상을 풀 알칼리성 수용액으로 만들 것으로 추정되어 진다. 그러나 가수분해 속도가 induction period에서

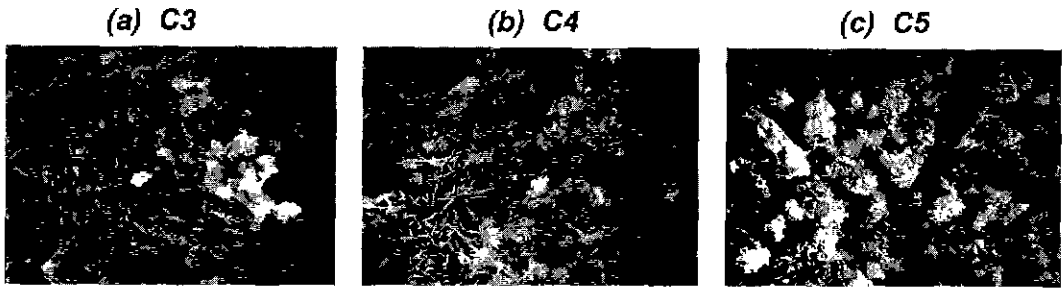


Fig. 5. SEM photographs of each hydrated sample (90days).

자연되게 되는 것을 볼 수 있는데 이것은 C<sub>2</sub>S의 수화반응의 자유에너지 차가 C<sub>3</sub>S에 비하여 적기 때문에 나타나는 것으로 보여진다. 따라서 C<sub>2</sub>S의 induction period와 acceleration period의 시간을 줄일 수 있으면 C<sub>2</sub>S의 초기강도를 더욱더 증진시킬 수 있을 것으로 사료된다. 제 2 발열은 Ca(OH)<sub>2</sub>와 C-S-H상의 핵생성과 성장에 해당되는 시기로 추정되어지며 induction period 중 Ca<sup>2+</sup>농도의 증가로 인한 C-S-H막의 두께 또한 증가되어 층을 이루게 되어지는 것으로 보여진다. 또한 C4, C5는 모두 48 시간동안 OPC에 비하여 약 150 J/g의 저발열 수화반응을 하고 있는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 mortar 90일의 SEM 사진인데 C4의 경우 ettringite와 C-S-H가 network을 이룸으로써 공극이 많이 메꾸어진 것을 확인할 수 있다.

이 시멘트들은 수화초기단계에서 생성되는 CH, ettringite, C-S-H에 의해 초기강도를 발현하는 것으로 보여지는데 CH의 경우는 생성되면서 슬래그와 반응하여 슬래그 성분중 CaO와 SiO<sub>2</sub>분을 용출시켜 C-S-H계 수화물을 생성하며<sup>14)</sup> 또한 aluminat의 양이 적어 석고 공급량이 충분하게 되어 ettringite가 안정하게 되어 monosulfate로 변환되지 않을 것으로 보여진다. 강도발현은 생성된 ettringite와 C-S-H가 치밀한 구조를 이루는 효과로 보여진다.

각 시멘트의 flow 측정결과 평균 110으로 OPC에 비하여 슬래그 첨가시 유동성이 증가하는 것을 알 수 있었으며, 압축강도는 28일 이후부터 C4의 강도가 C3, C5보다 높은 것을 알 수 있었다. 슬래그가 첨가되지 않은 C0는 초기수화반응의 지연으로 인하여 초기강도가 낮은 것을 알 수 있으며 28일 이후부터는 C<sub>2</sub>S의 수화가 진행되어짐에 따라서 강도가 증가되어지고 있는 것을 알 수 있었다. 슬래그가 첨가된 C3, C4, C5의 경우 1일 압축강도가 C0와 비하여 큰 차이를 보이지 않으나 3일 이후부터는 C<sub>2</sub>S의 수화로 생성된 Ca(OH)<sub>2</sub>가 OH이온을 공급하여 잠계수경성재료인 슬래그를 활성화하여 강도가 증진되어지는 것을 볼 수 있다. 초기에 슬래그가 활성화되

요약확회지

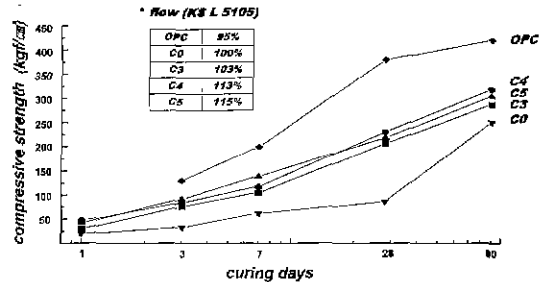


Fig. 6. Compressive strength of cement mortar as a function of curing time

않는 이유는 시멘트 수화시 소량의 슬래그는 용해되어 지게 되어지지만 대부분이 Ca<sup>2+</sup>가 결합된 보호막층에 의하여 반응이 저해되어지기 때문이다. 그러나 이러한 보호막은 C<sub>2</sub>S의 수화에 의한 PH의 증가로 인하여 반응이 진행되어지게 되고 따라서 C0에 비하여 전반적으로 슬래그를 첨가한 시료가 강도가 증진되어짐을 알 수 있다. 특히 C4, C5의 경우 90일 압축강도가 318 kgf/cm<sup>2</sup>, 304 kgf/cm<sup>2</sup>로 이 시멘트들은 OPC에 비하여 고유동성, 저발열성 특성을 가지는 시멘트에 접근하고 있음을 알 수 있었다(Fig. 6).

#### 4. 결 론

Active belite clinker 제조를 위하여 C<sub>2</sub>S의 안정화제로 분사를 첨가하여 1350°C에서 소성하였으며 클링커에 석고와 슬래그를 가하여 시멘트를 만들어 수화물성을 검토하였다.

고온형 C<sub>2</sub>S생성을 위한 미량성분으로 분사를 3 wt% 첨가하고 급냉한 클링커는 고온형 α<sub>L</sub>-C<sub>2</sub>S를 생성한 것으로 확인되었으며, 이 클링커를 분쇄하여 석고와 슬래그를 첨가한 시멘트를 수화시켰을때, 석고 5 wt%에 슬래그를 40-50 wt% 혼합시킨 경우가 시멘트의 물성 발현에 효과적이었다. 슬래그를 40 wt% 첨가시킨 경우 90일 몰탈의 압축 강도는 318 kgf/cm<sup>2</sup> 이었으며, OPC에 비하여

저발열, 고유동성의 특징을 가지는 시멘트에 접근하였다.

### 감사의 글

본 연구는 한양대학교 세라믹공정연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금에 의한 것입니다.

### REFERENCES

1. Y. Fukaya, T. Nawa and K. Suzuki, "A study on the Super Workable, High Strength Concrete with Belite Rich Cement." *Proc Jap. Conc Insti.*, **15**(1), 143-148 (1993).
2. I. Nettleship and K. G. Slavick, "Phase Transformation on Dicalcium Silicate : Effect of Barium on the Stability of Fine-Grained  $\alpha'$  L and  $\alpha$  Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(10), 2628-2634 (1993).
3. K. Suzuki, "Hydration and Strength of  $\alpha$ -,  $\alpha'$ - and  $\beta$ -Dicalcium Silicates Stabilized with Na-Al, K-Al, Na-Fe and K-Fe," *Zement Kalk Gips* **43**, 43-45 (1980)
4. 이성호, 박동철, 김남호, 최상훈, "석고와 슬래그를 첨가한 Active-Belite Cement의 수화특성," *요업학회지*, **35**(4), 339-346 (1998).
5. F. Puertas and F. Trivino, "Examination by Infrared Spectroscopy for the Polymorphs of Dicalcium Silicate," *Cem. Conc. Res.*, **15**, 127-133 (1985).
6. H. F. W. Taylor, "Cement Chemistry," Academic Press Limited, pp.5-23 (1990).
7. V. V. Timashev, "The Kinetics of Clinker Formation : The Structure and Composition of Clinker and Its Phase," *7th Inter. Cong. Chem. Cem.*, **1**, 1-3 (1980).
8. R. Bucchi, "Influence of the Nature and Preparation of Raw Materials on the Reactivity of Raw Mix," *7th Inter. Cong. Chem. Cem.*, **1**, 1-1 (1980).
9. I. Jenc, A. Bezjak and M. Bujan, "Hydration of  $B_2O_3$  Stabilized  $\alpha'$  and  $\beta$  Modifications of Dicalcium Silicate," *Cem. Conc. Res.*, **8**(2), 173-180 (1978).
10. S. N. Ghosh, P. B. Rao, A. K. Paul and K. Raina, "The Chemistry of Dicalcium Silicate Minerals," *J. Mater Sci.*, **14**, 1554-1566 (1979).
11. J. Stark, A. Muller and R. Sydel, "Conditions of the Existence of Hydraulically Active Belite Cement," *8th Inter. Cong. Chem. Cem.*, **2**, 306-309 (1986).