

개량형 Belite 시멘트 개발연구

안태호, 박동철*, 심광보, 최상홀

<한양대학교 세라믹공정연구센터, *동양중앙연구소>

1. 서론

오늘날 시멘트·콘크리트 구조물의 고층화 및 대형화가 진행되어지면서 시멘트 산업에서도 특수한 용도에 요구되는 고강도, 저발열, 고유동성등을 갖춘 고기능성 시멘트의 개발이 요구되게 되었다.¹⁾ 또한 다자원, 다에너지 소비산업으로서의 시멘트 산업은 대기오염의 원인이 되는 CO₂기체의 발생이 수반하므로, 시멘트 생산시 CO₂발생과 직접적인 관계가 있는 석회석 사용량을 줄이고 이로 인한 연료소비를 줄이므로써 발생하는 CO₂의 양을 줄일 수 있는 시멘트 개발 및 제조 공정 개발에도 노력을 기울이지 않을 수 없게 되었다.

이러한 문제의 해결방안으로 제시되어지고 있는 belite계 시멘트는 C₂S가 주가 되는 시멘트로서 많은 연구가 활발히 진행되어지고 있으나, 초기강도가 낮은 문제점을 가지고 있다. C₂S의 수화활성을 증진시키는 방법으로는 C₂S와 적절량의 C₃S를 공존시키므로

수화활성을 크게 하는 방법 또는 적절한 안정화제를 선택하여 첨가하고 급냉기술등을 이용하여 α/α' 등의 활성이 큰 C₂S를 얻는 방법 등이 논의되어지고 있다.^{2,3)}

이에 본 연구에서는 환경친화력을 가지며 초기 강도를 증진시킨 고 기능성의 belite(2CaO·SiO₂)계 시멘트를 개발코저, 국산원료를 사용하여 C₂S와 C₄A₃S가 주 광물인 클링커를 합성하고 여기에 슬래그를 첨가하여 시멘트를 만들고 그 특성을 검토하였다.

2. 실험 방법

천연원료인 석회석, 규석, bauxite등을 사용하여 C₂S와 C₄A₃S가 주 광물인 belite cement clinker를 제조하였다. 원료의 화학조성은 Table 1에 나타내었으며, C₂S와 C₄A₃S의 함량비가 60 : 40이 되도록 고정하였다.⁴⁾

고온상의 α'-C₂S를 상온에서 유지하기

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

	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
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	-	-	00.04	0.01	0.02	2.95

Table 2. Chemical Composition of Sample.

Sample No.	Composition	
A0	(Clinker+Gypsum)(100wt%)	PO (2wt%)
A2	(Clinker+Gypsum)(80wt%)+Slag(20wt%)	
A3	(Clinker+Gypsum)(70wt%)+Slag(30wt%)	
A4	(Clinker+Gypsum)(60wt%)+Slag(40wt%)	

위하여 예비실험결과 가장 효과적이었던 borax($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)를 $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 의 함량을 고려하여 5wt%를 첨가하여⁵⁾ 기본 클링커를 제조하였다. 원료는 충분히 습식 혼합하였으며, 1000°C에서 1시간동안 하소처리를 하고, 하소한 시료는 직경 50mm의 disc 형태로 만들어 2000 kgf/cm²의 압력으로 가압 성형하여, 1300°C에서 1시간동안 소성한 후 급냉시켜 클링커를 제조하였다. 클링커는 ball mill에서 blaine 3670cm²/g으로 분쇄한 후 고로 슬래그 (브레인 4800cm²/g)를 각각 20, 30, 40 wt%씩 혼합하고, $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비가 약 1.3이 되도록 석고를 10wt%씩 첨가하여 시멘트를 제조하였다. 이렇게 만든 시멘트에 potassium oxalate(PO)를 클링커에 대해 2wt%씩 첨가하여 수화 실험을 하였다. 시멘트의 배합비는 Table 2에 나타내었다.

얻어진 클링커는 XRD, FT-IR, free CaO를 분석하였고, XRD를 이용하여 내부표준법에 의한 클링커 광물상의 정량분석을 시행하였으며,^{6,7)} 클링커의 결정상 분석은 OM(광학현미경), SEM(주사전자현미경 : EDAX), TEM(투과전자현미경)으로 검토하였다. 시멘트의 수화는 conduction calorimeter로 23°C에서 W/C 0.5의 조건으로 48 hrs 동안 수화열을 측정하였고, XRD, SEM으로 수화생성

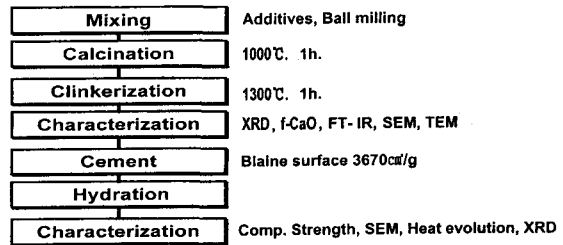


Fig.1 Schematic diagram of experimental procedure. 물의 파단면을 관찰하였다. 이때 W/C는 0.5로 하였으며, 25°C, 상대습도 100%에서 양생하였다. 압축강도는 KS L 5105에 따라 몰탈을 제조하여 시행하였다. 실험공정을 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 클링커 특성분석

1300°C에서 1시간동안 소성하여 얻어진 clinker는 Fig.2 (a)와 Table 3에 보이는 바

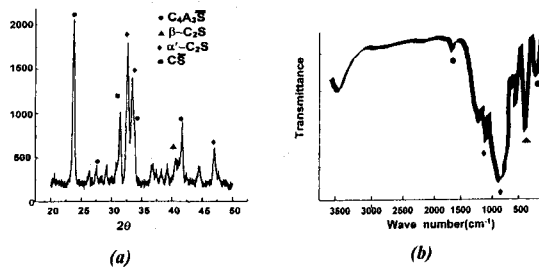


Fig.2 XRD and FT-IR of clinker.
(a) XRD analysis (b) FT-IR analysis

Table 3. Quantitative Analysis of C_2S and $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ in Clinker.

Clinker Phase	C_2S	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$	$\text{C}\bar{\text{S}}$ and unreacted material
wt%	57	34	9

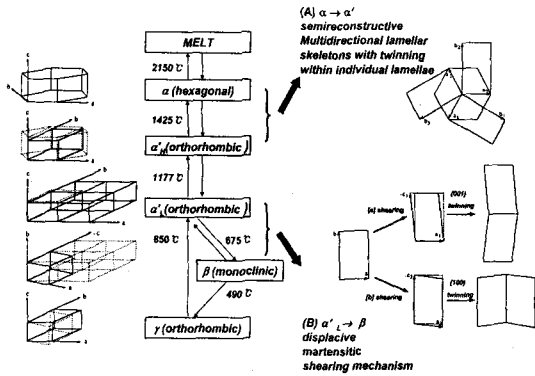


Fig.3 Transformation mechanism of $C_2S^{11)}$

와 같이 C_2S 는 57%, $C_4A_3\bar{S}$ 가 34%로 목적 조성에 근접하였으며, free CaO양은 0.06% 이었다.

클링커의 FT-IR 분석^{8,9)}결과는 Fig. 2(b)와 같다. 895, 980 cm^{-1} 에서 α' - C_2S 의 peak가, 421, 647, 695 cm^{-1} 에서 $C_4A_3\bar{S}$ 의 peak가 확인되었고, 520 cm^{-1} 에서 약간의 β - C_2S 의 peak가 확인되었다. 이러한 결과는 XRD 분석과 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다.

C_2S 는 크게 5개의 polymorphism을 가지고 있으며,^{10,11)} (Fig.3) 각 상들의 수화 활성도는 $\gamma < \beta < \alpha' < \alpha$ 순이다. α 와 α' 상 사이에서 일어나는 transformation은 semireconstructive이며, 이러한 현상에서 나타나는 특징은 belite 내부에 $\alpha \rightarrow \alpha'$ 로 전이시 multidirectional lamella 조직의 줄무늬가 나타나는 것인데 clinker의 OM 및 SEM 관찰결과 belite 내부에 multidirectional lamella가 생성되어진 것을 확인 할 수 있었다(Fig.4). 이러한 현상은 α' 상이 α 상에 비하여 불순물성분의 고용량이 적기 때문에 포화에 달한 불순물이 α 상과 α' 상의 경계에 석출되어진 것으로 고려되어지며 이렇게 석출되어진 줄무늬는 냉각과정에 의하여 불순물 층이 그대로 남아 있게 된 것으로 보여

진다. 이러한 불순물 석출은 C_2S 의 구조를 변형 시키므로서 수화활성을 증진시켜줄 것으로 생각된다.

borax는 안정화에 효과적인 Na_2O 와 B_2O_3 를 동시에 가지고 있으며, 간극에서 용액성분을 증가시켜 C_2S 입자가 압력을 받아 β 또는 γ 형으로 전이시 발생하는 부피팽창을 억제하여 상온에서 α' - C_2S 가 생성되어진 것으로 고려되어진다.^{12,13)}

알카리 성분인 Na^+ 는 이온반경이 크고 전하가 작기 때문에 용액의 점도를 증가시키고 C_2S 에 들어가 α' - C_2S 를 상온까지 준안정상으로 유지하게 하며, B_2O_3 성분은 SiO_2 와 같이 network former로 작용하여 간극상의 유리화를 촉진시킨 것으로 고려되어진다.¹⁵⁾ 또한 borax의 불완전한 치환고용에 의한 효과에 의하여 vacancy, dislocation등의 구조의 외곡이 생겨 상전이에 요구되어지는 에너지가 증가하게 된다. 즉 borax의 이온들 Na^+ , B^{3+} 가 Si^{4+} 와 함께 치환되어지며 이러한 상태에서 급냉시켜 고온형이 상온까지 유지되어진 것으로 보여진다.¹⁴⁾

Fig.5는 SEM 및 EDAX분석으로도 C_2S 와 $C_4A_3\bar{S}$ 가 목적조성인 60:40에 근접한 클링커가 제조되어진 것을 확인 할 수 있었으며, 이것은 XRD를 이용한 정량분석결과와 일치하고 있다.

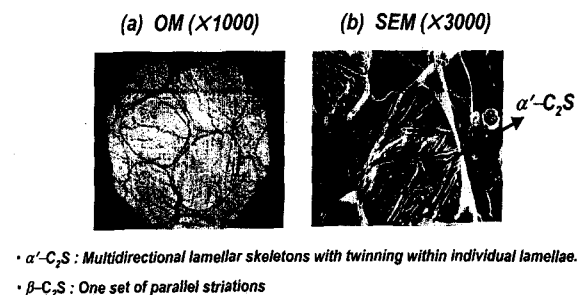


Fig.4 Optical Microscopy and SEM micrographs of clinker.

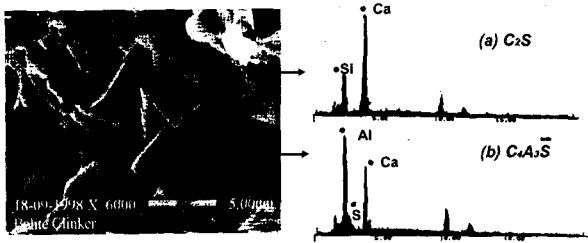


Fig.5 SEM micrograph and EDAX of clinker
(a) C_2S (b) C_4A_3S

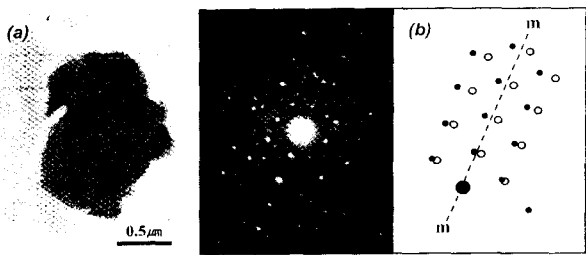


Fig.6 TEM micrograph of clinker with the twin plane.

Fig.6은 clinker의 TEM 사진분석결과를 보여주고 있으며, (b)의 회절 pattern 분석 결과(film indexing) α' 상에서 β 상으로 displacive transformation이 되는 과정에서 나타나는 twin pattern이 나타났다. α' L은 급냉시 $\beta-C_2S$ 의 monoclinic으로 변태가 일어나게 되는데 이 때 orthorhombic의 c축은 monoclinic의 b축으로 바뀌지 않고 변태가 되며 이 c축은 전자빔에 평행하게 된다. 이러한 축에 직교하는 평면에서 orthorhombic의 변태는 단순한 전단에 의해 orthorhombic의 거울면(Fig.6 (b)에서 m-m)을 기준으로 평행하게 이루어지는 것을 알 수 있다. 따라서 (b)의 twinning 결과는 간단한 martensitic 변태를 나타내는 것으로 추정되어 지며^{11,16)}, 이것은 XRD, FT-IR 및 여러 분석결과에서 α' 상과 약간의 β 상이 존재하는 것과 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 시멘트의 수화

시멘트의 수화열 측정결과는 Fig.7에 나타내었는데 초기수화반응이 활발해진 것을 볼 수 있으며 슬래그의 첨가량이 증가함에 따라 초기수화발열이 적어지고 있다. 수화발열속도곡선을 보면 induction period와 acceleration period가 줄어든 것을 볼 수 있는데 이것은 초기 수화가 큰 C_4A_3S 에 의한 것으로 사료된다. 이러한 수화발열속도곡선의 형태는 전형적인 OPC의 수화발열속도곡선에 가까워진 것을 알 수 있다. 수화물의 재령에 따른 XRD 분석결과 3일에서는 약간의 ettringite와 C-S-H가 생성되어지고 있는 것이 확인되었고, 7일, 28일에서 ettringite와 C-S-H가 생성이 확인되었다.(Fig.8)

Fig.9는 수화물의 재령에 따른 SEM 분석 결과이다. 슬래그가 첨가되지 않은 A0의 경우 1일에서 침상형의 ettringite가 생성되어지고 있는 것은 확인할 수 있는데 이것은 수화발열속도곡선에서 보이듯이 A0의 수화가 가장 활발하게 진행되어진 것과 일치하고 있음을 보여주고 있다. A2의 경우에서는 시멘트 입자의 표면에서 ettringite가 생성되어지는 것을 볼 수 있는데 이것은 입자의 표면에 생성된 gel에 의하여 바깥쪽에서 ettringite 및 monosulfate가 생성되어 성장한다는 이론을 잘 뒷받침하고 있다.¹⁷⁾ 3일에서는 C_4A_3S 에 의해 생성된 ettringite 및

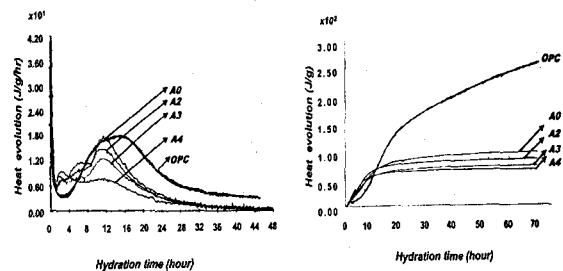


Fig.7 Heat evolution of each sample.

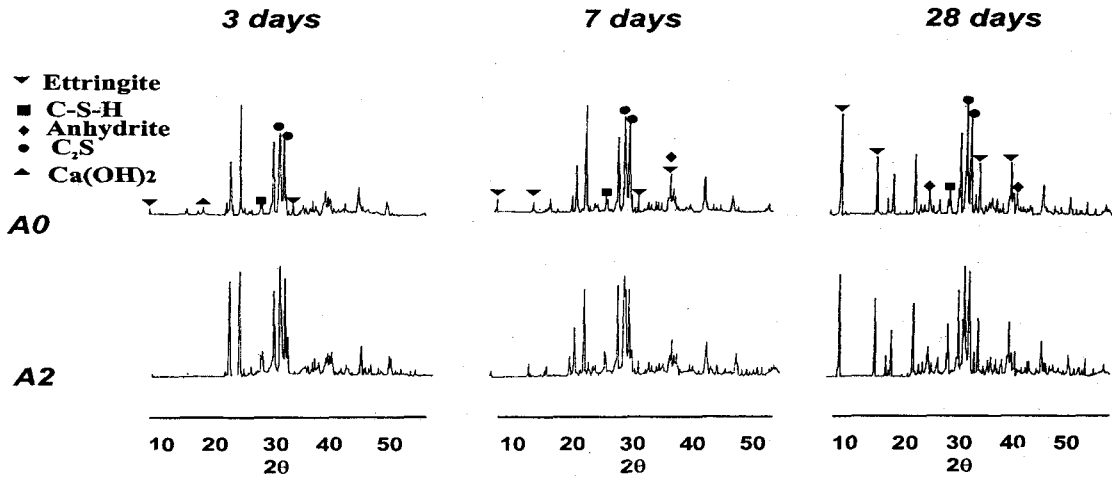


Fig.8 XRD pattern of each hydrated sample.

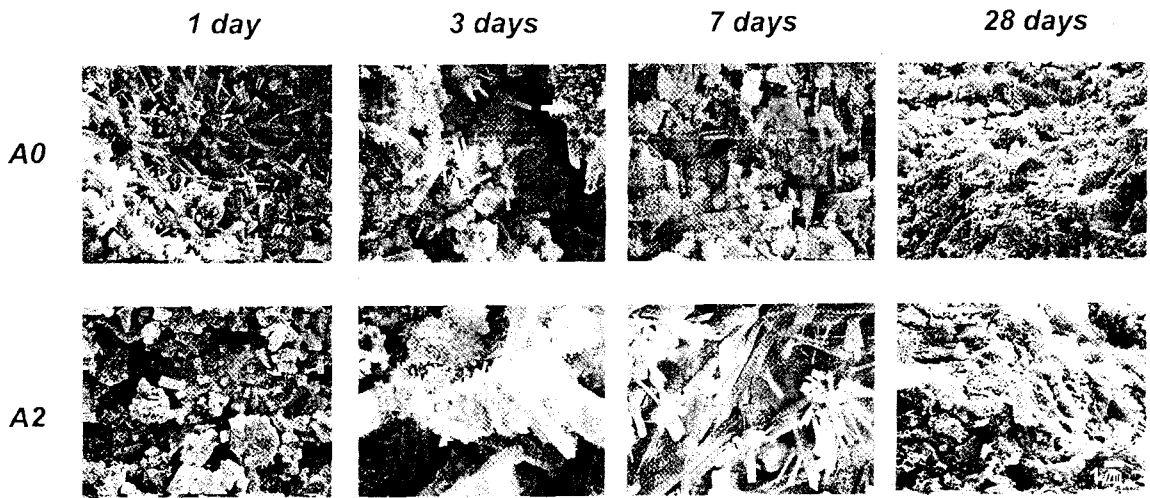


Fig.9 SEM photographs of each hydrated sample.

monosulfate를 바탕으로 C₂S와 슬래그에 의해 생성된 type I의 C-S-H가 생성되어진 것을 확인할 수 있었으며, 7일, 28일에서는 이들이 공극을 거의 메꾸어 상당히 치밀한 조직으로 되어있음을 알 수 있었다.

이상 이 시멘트의 수화반응은¹⁸⁾ 수화초기에는 C₄A₃S가 석고와 반응하여 빠르게 ettringite 및 AH₃를 생성하게되며, AH₃는 C₂S 수화에서 생성되어지는 CH 및 석고와 반응하여 곧 ettringite를 생성하고, SO₄²⁻ 농도가 저하되면서 monosulfate로 전이하게 된

다. 또한 C₂S의 수화로 C-S-H가 생성된다. 각 시멘트의 flow값은 120전후로 OPC와 비교할 때 전체적으로 유동성이 좋아진 것을 알 수 있었다.

압축강도는 수화열, XRD, SEM분석결과 예견되었던것과 같이 A0, A2가 A3, A4보다 높은 초기강도를 보였다.(Fig.10) 또한 3일 이후부터는 A2가 A0보다 강도가 높아지고 있는데 이것은 C₂S의 수화로 생성된 Ca(OH)₂가 잠재수경성재료인 슬래그의 수화를 활성화하여 강도가 증진되어진 것으로 보

인다. 또한 Al_2O_3 성분도 용출되어지면서 C-A-H계 수화물을 생성하여 석고와 반응후 ettringite, monosulfate의 수화물을 생성하면서 강도발현이 되어진 것으로 판단된다.¹⁹⁾

PO 2wt% 첨가는 초기 수화반응을 가속화시켜 강도가 증진되어진 것으로 고려되어진다. 이러한 반응은 PO내에 함유되어 있는 올살라토($C_2O_4^{2-}$)가 칼슘이온과 반응하여 착물을 형성한 것으로 보여지며²⁰⁾, 착물형성으로 인한 칼슘이온의 감소로 지속적인 수화가 가능해, 내부의 미반응된 수화물이 수화가 치밀하게 일어날 수 있도록 반응을 진행하고 있는 것으로 보여진다.

슬래그 20wt% 함유한 시편의 경우에 7일 강도가 212kgf/cm²가 넘고, 90일에서 강도가 각각 355 kgf/cm²를 보이고 있다.

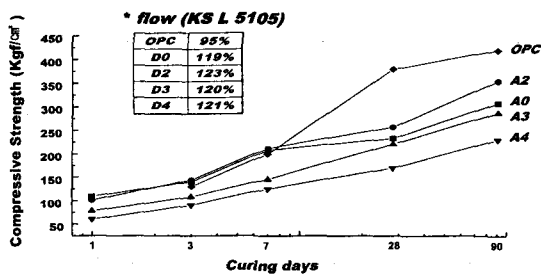


Fig.10 Compressive strength of cement mortar as a function of curing time.

4. 결 론

환경 친화성을 갖고 고 기능성 시멘트 재료 제조 공정을 개발하고자 국산 원료를 출발물질로 modified belite cement를 시제하여 그 수화물성을 검토하였다.

C_2S 와 C_4A_3S 의 함량을 60:40이 되도록 배합하고 붕사를 5wt% 첨가하여 1300℃에서 소성한 클링커는 α' - C_2S 와 C_4A_3S 가 주광물이었으며, 여기에 슬래그 및 석고를 첨가하여 제조한 시멘트의 수화특성 분석결

과 초기수화반응이 증진되었다. 슬래그를 20wt%첨가한 경우 7일 압축강도가 212kgf/cm², 90일 압축강도는 355kgf/cm²로서, 고유동성의 초기 수화열이 낮은 시멘트가 제조 가능하였다.

<참고문헌>

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 α' L and β phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76(10)**, 2628-2634 (1993).
3. K. Suzuki, "Hydration and strength of α -, α' - and β -dicalcium silicates stabilized with Na-Al, K-Al, Na-Fe and K-Fe," *Zement Kalk Gips* **43**, 43-45 (1980)
4. 최연목, 이양수, 김남호, 최상훈, "클링커 광물 함량 변화시 Modified Belite Cement의 특성," *요업학회지*, **35(5)**, 479-485, (1998).
5. G. K. Molr and F. P. Glasserm "Mineralizers, modifiers and activators in the clinker process," *Inter. Cong. Chem, Cem.*, vol.1, 125-152 (1992).
6. R. Jenkins, R. W. Gould and D. Gedcke, "Quantitative X-ray spectrometry," Marcel Dekker Inc. (1992).

7. B. D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction Quantitative Analysis", 2nd Ed Addison Welsey Press, (1988).
8. S. N. Ghosh and S. K. Handoo, "Infrared and raman spectral studies," *Cem. Conc. Res.*, **10**, 771-782 (1980).
9. F. Puertas and F. Trivino, "Examination by infrared spectroscopy for the polyporphs of dicalcium silicate," *Cem. Conc. Res.*, **15**, 127-133 (1985).
10. H. F. W. Taylor, "Cement chemistry," Academic Press Limited, pp 5-23 (1990).
11. Y. J. Kim and I. Nettleship and W. M. Kriven, "Phase transformations in dicalcium silicate : II, TEM studies of crystallography, microstructure, and mechanisms," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75(9)**, 2407-2419 (1992).
12. V. V. Timashev, "The Kinetics of Clinker Formation : The structure and composition of clinker and its phase," *7th Inter. Cong. Chem. Cem.*, vol.1, I-3 (1980).
13. R. Bucchi, "Influence of the nature and preparation of raw materials on the reactivity of raw mix," *7th Inter. Cong. Chem. Cem.*, vol.1, 1-1 (1980).
14. I. Jenic, A. Bezjak and M. Bujan, "Hydration of B₂O₃ stabilized α' and β modifications of dicalcium Silicate," *Cem. Conc. Res.*, **8(2)**, 173-180 (1978).
15. S. N. Ghosh, P. B. Rao, A. K. Paul and K. Raina, "The chemistry of dicalcium silicate minerals", *J. Material Science*, **14**, 1554-1566 (1979).
16. I. Jelenic, A. Bezjak and M. Bujan, "Hydration of B₂O₃-stabilized α' and β -modifications of dicalcium silicate," *Cem. Conc. Res.*, **8**, 173-180 (1978).
17. 이성호, 박동철, 김남호, 최상훈, "석고와 슬래그를 첨가한 Active-Belite Cement의 수화특성," *요업학회지*, **35(4)**, 339-346 (1998).
18. W. Yaumou, "An Investigation into cement CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-SO₃ system," *8th Inter. Cong. Chem. Cem.*, vol.2, 300-309 (1986).
19. R. Kondo, "Chemistry of iron and steel slags,"(in Jpn), *Gypsum and Lime*, **No.147**, 71 (1977).
20. R. Trettin and G. Olieu, "Very early hydration of dicalcium silicate polymorphs," *Cem. Conc. Res.*, **21**, 757-764 (1991).