

플라이애쉬를 혼합한 개량형 벨라이트 시멘트의 특성 및 수화

안태호 · 심광보 · 김유택* · 최상흠

한양대학교 세라믹공정연구센터, *경기대학교 첨단산업공학부
(2000년 4월 6일 접수)

Characteristics and Hydration of the Modified Belite Cement Blended Fly Ash

Tae Ho Ahn, Kwang Bo Shim, Yoo Taek Kim* and Sang Heul Choi

Ceramic Processing Research Center, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea
Division of Advanced Industrial Engineering, Kyonggy University, Suwon, 442-760, Korea*
(Received April 6, 2000)

초 록

천연원료를 사용하여 α' -C₂S-C₄A₃S̄계 시멘트를 제조하였다. 클링커의 특성분석은 XRD, FT-IR, SEM으로 행하였고 플라이애쉬 첨가에 따른 강도변화와 유동성 및 수화발열속도를 검토하였다. 그 결과 플라이애쉬 첨가시 유동성 증가 및 ettringite와 strätling계 수화물의 생성으로 초기 압축강도가 증진되었다. 플라이애쉬 5 wt% 혼합시 7일 모르타르 압축강도가 224 kgf/cm², 90일 강도는 440 kgf/cm²이었다.

ABSTRACT

α' -C₂S-C₄A₃S̄ system cement was synthesized from the mixture of raw materials. The clinker was characterized using XRD, FT-IR and SEM. The effects of fly ash on the hydration characteristics of blended cements were also investigated by the rate of heat evolution, fluidity and the compressive strength. The addition of fly ash to the belite cement improved the fluidity and early compressive strength, which is attributed to the formation of ettringite and strätling. The compressive strengths of the mortars with 5 wt% fly ash after 7 and 90 days hydration were 224 and 440 kgf/cm², respectively.

Key words : Modified belite cement, α' -C₂S, C₄A₃S̄, Fly ash, Ettringite

1. 서 론

최근 고유동성 및 저발열 특성을 가지는 belite계 시멘트가 개발, 상용화되고 있는 추세인데, 2CaO · SiO₂ (이하 C₂S로 표기함)를 주성분으로 하는 belite계 시멘트는 CaO량이 alite(C₃S)에 비하여 상대적으로 적고 생성온도도 낮으며 수화시 수화발열량도 적은 장점이 있다. 이러한 belite계 시멘트는 또한 CaO 소비량이 적고 제조공정에서 CO₂ 발생량을 감소시킬 수 있기 때문에 환경 친화적 특성을 가지고 있다. 그러나 belite는 초기 수화속도가 느려 낮은 초기 강도를 발현하는 문제점이 있다. 이러한 belite의 초기 수화속도를 증진시키는 방법으로는 클링커 자체의 belite상을 고온상(α, α' -C₂S)으로 존재하게 만들어 초기 수화활성(초기강도)을 갖도록 하는 방법과¹⁻³⁾ CSA 등을 클링커 화합물에 같이 포함하도록 하여 초기강도를 개선한 modified belite cement를 제조하는 것이다.⁴⁾

Viswanathan등은⁵⁾ 1250~1300°C 정도의 온도에서 소성하여 35~50% C₂S, 20~40% 4CaO · 3Al₂O₃ · SO₃ (이하 C₄A₃S̄로 표기함), 10~25% 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃ (이하

C₄AF로 표기함), 1-10% C₂S 조성의 시멘트를 제조하였는데 이 시멘트는 일반 포틀랜드 시멘트와 유사한 압축강도를 갖는다고 보고한 바 있다. 또한 Metha⁶⁾는 35% C₄AF, 35% C₂S, 20% C₄A₃S̄, 15% C₂S의 조성으로 되어 있는 클링커를 1200°C에서 합성하여 시멘트를 제조한 결과, 그 압축강도가 보통 포틀랜드 시멘트와 비슷한 값을 발현했다고 보고한 바 있다. 한편, Ikeda등⁷⁾은 알루미늄이 약 26%의 상수오너를 원료로 C₄A₃S̄-C₂S계 시멘트를 1200°C로 소성하고 다량의 (50%)의 석고를 첨가하여 초기강도 30 MPa 이상의 시멘트를 제조하였다.

본 연구에서는 이러한 belite계 시멘트의 초기수화반응을 크게 하기 위하여 active belite와 C₄A₃S̄가 주 광물인 α' -C₂S-C₄A₃S̄계 시멘트를 제조하고 화력발전소에서 발생하는 플라이애쉬 등의 산업부산물을 이용하여 플라이애쉬를 혼합한 modified belite cement를 제조하여 물성 변화 등을 검토하였다.

2. 실험 방법

천연원료인 석회석, 규석, 보크사이트 및 석고를 사용하여

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	-	-	0.04	0.01	0.02	2.95

α' -C₂S-C₄A₃S̄계 시멘트를 제조하였다. 원료의 화학조성은 Table 1과 같다. 배합된 원료는 볼 밀을 사용하여 24시간 동안 습식 혼합하였다. 혼합한 시료는 건조 후 1000°C에서 하소처리 하였으며, 성형 후 소성 하였다. 각 온도구간에서의 클링커의 생성 상태를 확인하기 위하여 1100°C~1300°C까지의 범위에서 1시간동안 소성하고 급냉하여 클링커를 제조하였다. 클링커의 목적조성은 선행연구⁸⁾에서와 마찬가지로 C₂S와 C₄A₃S̄의 비를 60 : 40으로 고정하였으며, C₂S의 안정화제로는 붕사(Na₂O · 2B₂O₃ · 10H₂O)를 5 wt%를 첨가하였다.

제조된 클링커는 볼 밀에서 블레인 3670 cm²/g으로 분쇄한 후 플라이애쉬 (블레인 값 4080 cm²/g)를 각각 5, 10 wt%씩 첨가하였다. 또한 플라이애쉬와 고로 슬래그(블레인 값 4958 cm²/g) 혼합계의 특성도 비교하기 위하여 플라이애쉬와 슬래그를 5 : 15의 비로 첨가하고, 여기에 석고를 5 wt%첨가하여 시험용 시멘트도 제조하였다. 시멘트의 배합비는 Table 2에 나타내었다.

클링커의 성분은 XRD 및 FT-IR로 분석하였으며, FT-IR 분석은 파동수가 400~2000 cm⁻¹인 범위에서 행하였다. 결정상의 미세구조는 광학현미경(OM)과 주사전자현미경(SEM)으로 분석하였다.

시멘트는 conduction calorimeter로 23°C에서 W/C 0.5의 조건으로 72시간 동안 수화열을 측정하였다. 또한 W/C를 0.5로 하고 25°C, 상대습도 100%에서 양생한 수화생성물의 확인 및 관찰은 XRD 및 SEM으로 하였다. 한편 KS L 5105에 따라 모르타르를 만들어 1, 3, 7, 28, 90일에 대한 압축강도를 측정하였다. 실험공정은 Fig. 1에 나타내었다.

Table 2. Batch Ratio of Prepared Cements

Sample No.	Batch ratio (wt%)	Gypsum (5 wt%)
F0	Clinker (100 wt%)	
F5	Clinker (95 wt%) + Fly ash (5 wt%)	
F10	Clinker (90 wt%) + Fly ash (10 wt%)	
SF20	Clinker (80 wt%) + [Slag(15 wt%) + Fly ash(5 wt%)]	

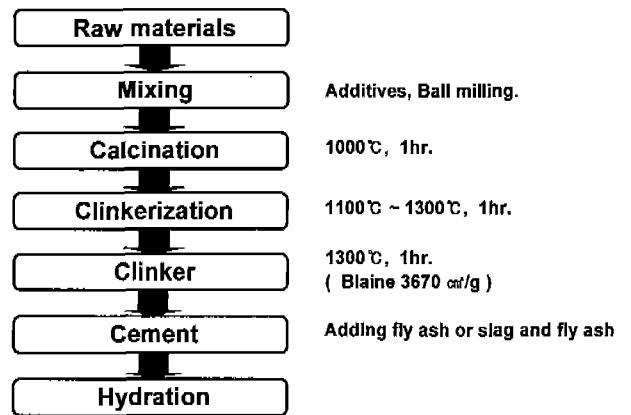


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

3. 결과 및 고찰

3.1. 클링커의 특성

α' -C₂S와 C₄A₃S̄를 함유하는 modified belite cement 클링커를 제조하기 위해 먼저 온도별로 클링커를 소결하여 XRD와 FT-IR분석을 하였다.

Fig. 2(a)는 합성한 클링커의 XRD 분석결과인데, 주성분은 C₂S와 C₄A₃S̄이며, 그 외에 약간의 calcium oxide sulfide silicate[Ca₁₁(SiO₄)₄O₂S]가 존재하고 있는 것을 알 수 있었다. C₄A₃S̄는 1100°C에서부터 안정하게 존재하는 것을 확인할 수 있었으며, 1300°C까지 안정하게 계속적으로 증가하는 것을 볼 수 있었다. 1100°C에서 생성되어진 calcium aluminum oxide(Ca₁₂Al₁₄O₃₃ : C₁₂A₇)는 SO₃ 성분과 반응하여 1200°C부터 소비되기 시작하여 1300°C에서는 C₁₂A₇가 사라지고 C₄A₃S̄의 peak가 더 커지고 있다. C₂S는 1200°C 이상부터 안정하게 존재하여 1250°C에서는 β-C₂S를, 1300°C에서는 α'-C₂S로 변한 것을 확인할 수 있었다. 따라서 α'-C₂S와 C₄A₃S̄를 생성시키기 위한 최적의 합성 온도는 1300°C임을 알 수 있었고, free CaO 측정결과 0.07%로서 비교적 잘 소성 되어진 것을 확인할 수 있었다.

온도에 따른 클링커의 FT-IR 분석은 Ghosh와 Trivino의 결과^{9,10)}를 참조하여 분석하였는데 Fig. 2(b)에 보이는 바와 같이 850~990 cm⁻¹ 부근에서의 강한 α'-C₂S와 420 cm⁻¹의 C₄A₃S̄의 peak가 나타나 목적조성인 α'-C₂S와 C₄A₃S̄가 잘 생성되어진 것을 확인할 수 있었다.¹¹⁾

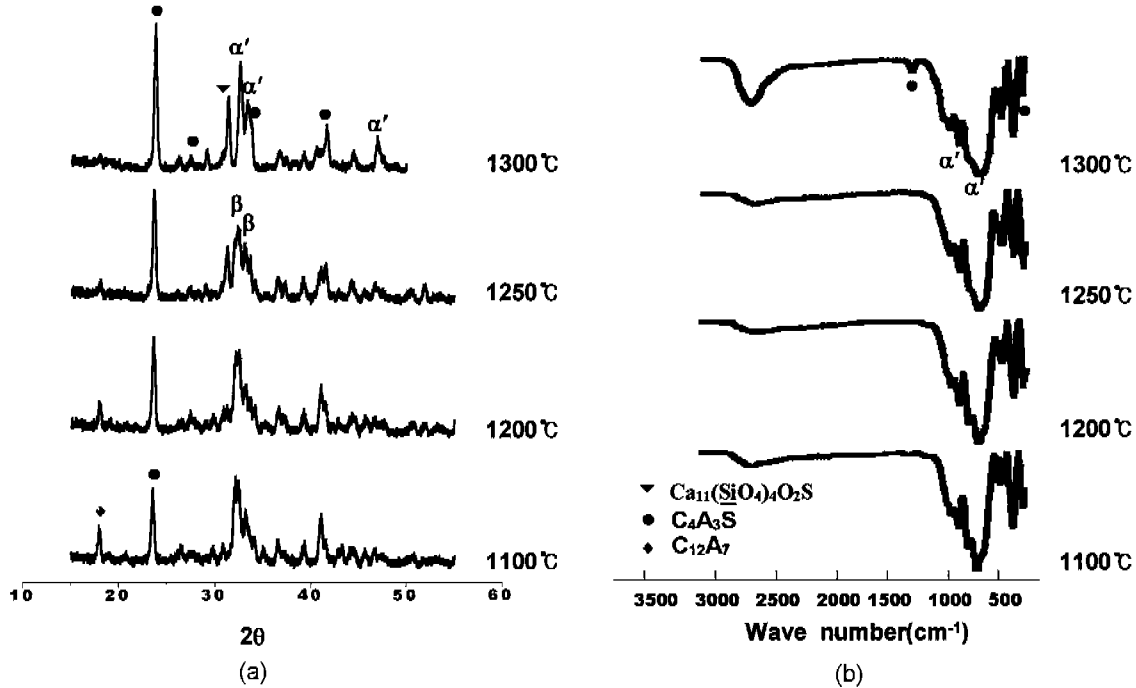


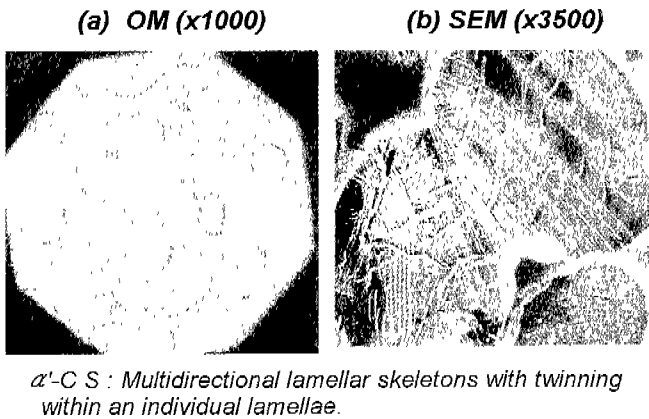
Fig. 2. Phase analysis of clinker by (a) XRD and (b) RT-IR.

Fig. 3은 1300°C에서 제조된 클링커의 OM과 SEM으로 관찰한 사진을 보여준다. 구형의 belite가 잘 생성되었으며, 고온상의 특징인 lamella구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 lamella 생성의 원인은 첨가제인 붕사와 급냉에 의한 효과로 보여진다. 붕사에 의한 클링커의 안정화 효과는¹²⁻¹⁵⁾ C₂S 입자간의 간극에서 용액성분의 증가로 인하여 C₂S 입자가 압력을 받아 β → γ형으로 전이시 발생하는 부피팽창을 억제하며, 불완전한 치환고용에 의한 belite 내부의 vacancy, dislocation 등의 구조의 변화가 생겨 상전이에 요구되어지는 에너지가 증가하게 되어 결국 이러한 상태에서 급냉시켜 결정의 재배열이 어려워지도록 하여 고온형이 상온까지 유지되어진 것으로 보여진다. 또, 알칼리 성분

인 Na⁺는 이온반경이 크고 전하가 작기 때문에 용액의 점도를 증가시켜 C₂S의 Si⁴⁺와 치환이 되어 α'-C₂S를 상온까지 준 안정상으로 유지하게 하며, B₂O₃는 SiO₂와 같이 network former로 작용되어 간극상의 유리화를 일으켜 C₃A 등의 생성을 저해하는 효과를 나타낸 것으로 보여진다.

3.2. 시멘트의 수화

제조된 클링커 중 고온형 생성에 가장 적합하였던, 1300 °C에서 소결된 클링커를 분쇄하여 만든 시멘트의 수화발열 속도를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 초기 수화반응이 실험의⁸⁾ 슬래그를 첨가하였을 경우보다 시간이 약간 빨라진 것을 볼 수 있는데 이것은 플라이 애쉬 분말도가 고토



α'-C₂S : Multidirectional lamellar skeletons with twinning within an individual lamellae.

Fig. 3. Microstructure of the clinker observed by (a) OM and (b) SEM.

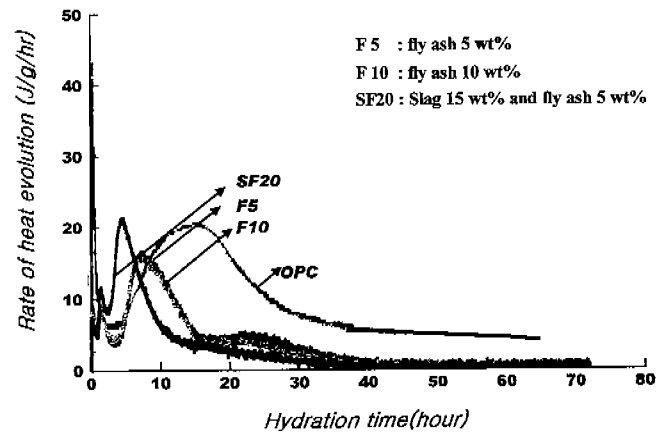


Fig. 4. Rate of heat evolution of each sample.

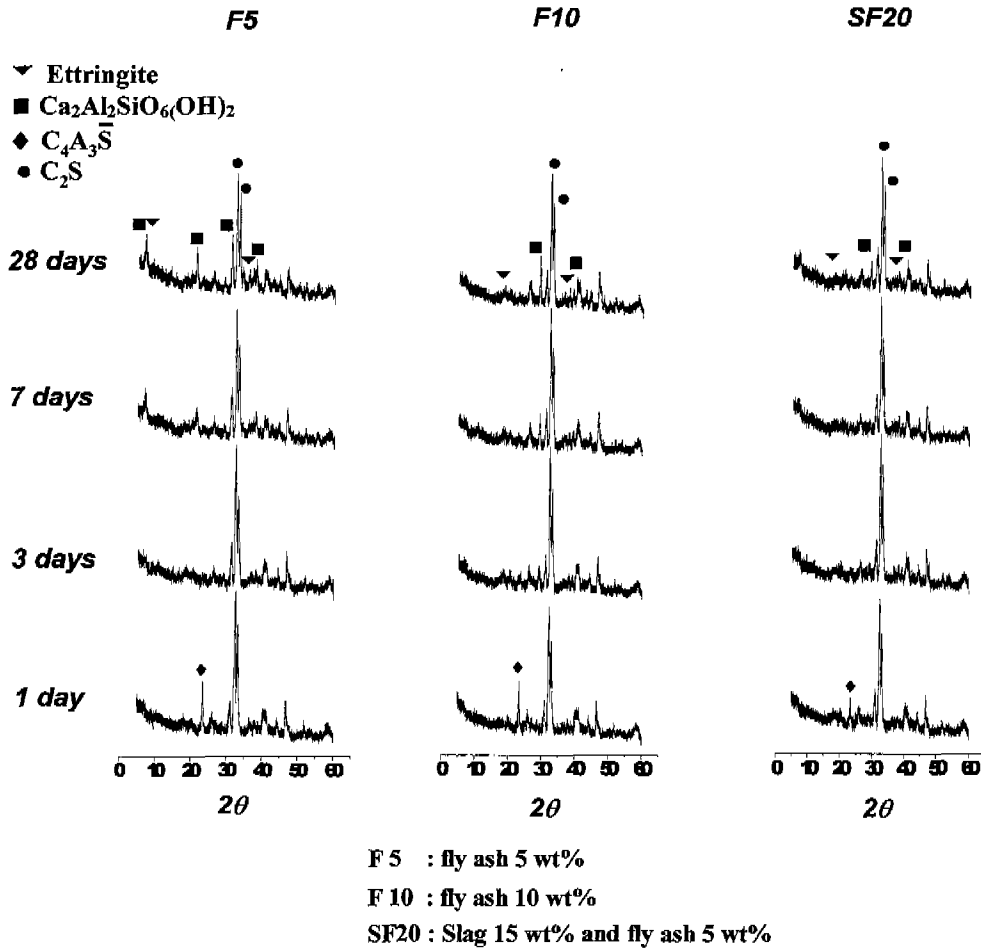


Fig. 5. XRD patterns of each hydrated sample.

슬래그 보다 높아 반응속도가 빨라진 것으로 보여진다. 또한, 전체적으로 OPC(ordinary portland cement)에 비하여 저발열을 하고 있으며, 플라이애쉬와 슬래그를 혼합한 혼합계의 경우가 초기 수화발열 속도가 빨라지고 있다.

수화물의 재령에 따른 XRD 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. 1일에서는 전체적으로 아직 미수화물을 보이고 있으나, SF20에서는 $C_4A_3\bar{S}$ 가 다른 시편에 비하여 비교적 빠르게 석고와 반응하여 소모되어진 것을 알 수 있었다. 이것은 수화발열 속도 측정시 혼합계의 SF20의 수화발열 속도가 증가한 것과 잘 일치함을 알 수 있다. 또한 3일 이후부터는 부분적으로 ettringite와 C-A-S-H계 수화물이 생성되어지기 시작하여 28일에서는 F5의 경우 ettringite와 C-A-S-H계 수화물이 주 생성물인 것을 알 수 있었다.

수화물 C-A-S-H [$Ca_2Al_2SiO_6(OH)_2$], 즉 strätling계 화합물은 C_2S 와 C-A-H가 반응하여 생성되어진 것으로 보여지며, 이렇게 생성된 C-A-S-H는 강도에 영향을 끼칠 것으로 보여진다.¹³⁾

Fig. 6은 수화물의 재령에 따른 SEM 분석 결과이다. F5의 경우 1일에서 미 수화된 플라이애쉬가 잔존하고 있었으

며, 3일째에서는 포졸란 반응에 의하여 플라이 애쉬 입자 표면에서 수화가 진행되어 duplex thin film 이 생성되어진 것을 볼 수 있다. 이러한 duplex thin film은 수화가 진행되어지면서 Strätling계 수화물을 형성하게 되며 $C_4A_3\bar{S}$ 에 의해 생성된 ettringite 및 monosulfate와 함께 공극을 치밀하게 하는 것으로 보여진다.

경화체의 압축강도 및 flow값은 Fig. 7에 나타내었다. 각 시멘트의 flow값은 평균 107로서 플라이애쉬 첨가량에 따른 큰 변화는 보이지 않고 있다. 1일에서 압축강도는 F0를 제외한 모든 경우 첨가물의 미수화에 의하여 강도가 낮게 나오는 것을 볼 수 있으며, 초기에 F0가 강도가 높게 나오는 것은 다른 시편에 비하여 초기 급결성을 가지는 $C_4A_3\bar{S}$ 와 석고가 수화하기 때문인 것으로 보여진다. 3일 이후부터는 수화가 진행하여 강도가 증진되고 있다. 즉, 시간이 지남에 따라 C_2S 의 수화에 의한 $Ca(OH)_2$ 가 생성되어 pH가 증가하게 되고, 이러한 pH의 증가는 플라이애쉬를 자극하여 Al_2O_3 , SiO_2 성분이 용해되는 반응이 진행되어 C-A-S-H계 수화물이 생성되어지게 된다. 이렇게 생성된 C-A-S-H [$Ca_2Al_2SiO_6(OH)_2$]는 ettringite 및 monosulfate와 함께 공

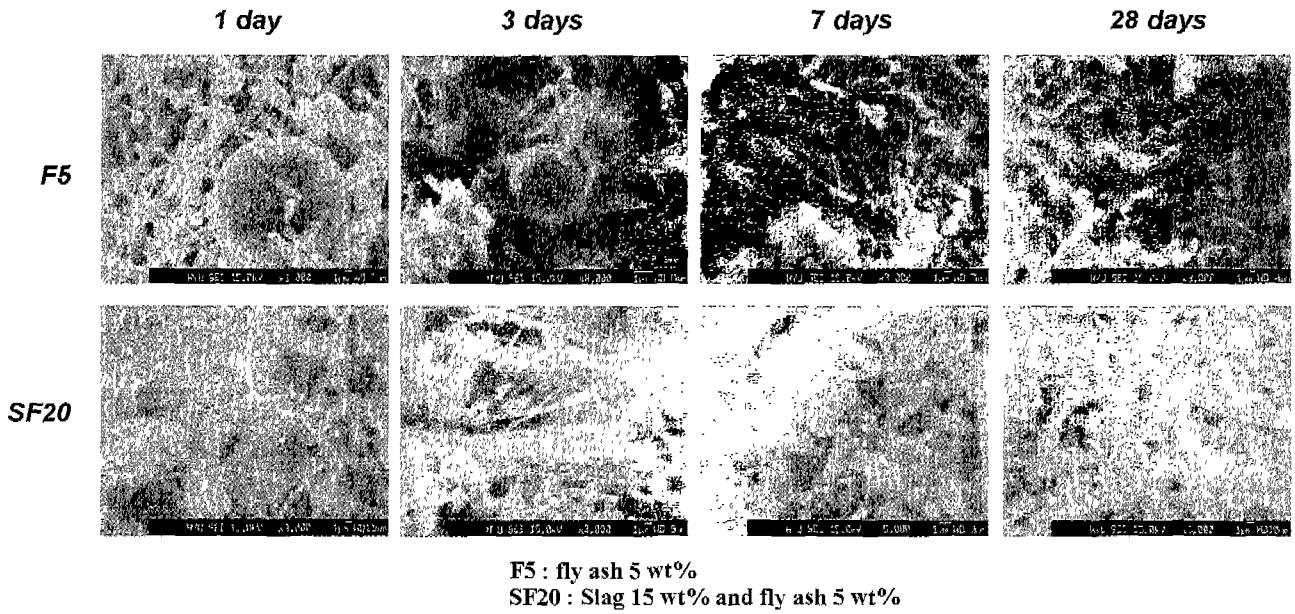


Fig. 6. SEM photographs of each hydrated sample.

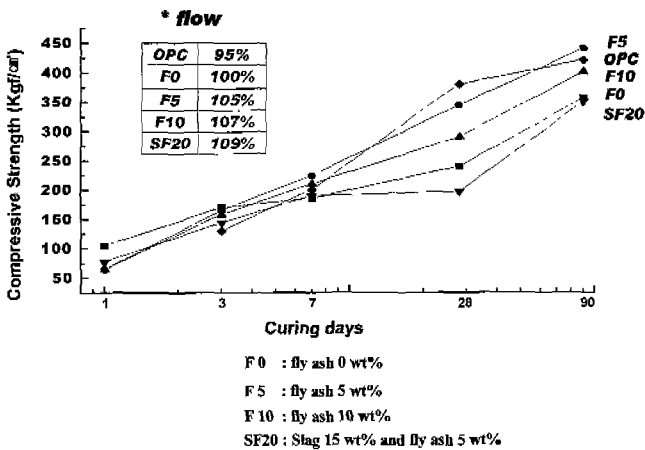


Fig. 7. Compressive strengths of cement mortar with curing time.

극을 치밀하게 하여 강도가 증진되어진 것으로 보여진다.¹⁶⁾ 이것은 XRD와 SEM 분석결과로 부터 예견되었던 것과 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다. 플라이애쉬의 첨가량이 10 wt%의 경우는 수화가 진행되어지기는 하나 F5에 비하여 다소 늦게 수화하는 경향을 보이고 있는데 이것은 플라이애쉬 첨가량이 많아서 그렇게 되는 것으로 보여진다. 또한 SF20의 경우는 첨가된 슬래그가 Ca²⁺가 결핍된 보호막층에 의하여 반응이 저하되기 때문으로 초기 강도가 저하되어진 것으로 보여지며, 이러한 보호막층은 역시 C₂S의 수화에 의하여 파괴되어 지면서 강도가 다시 증진되어지는 것으로 보여진다. 플라이애쉬 5 wt% 첨가시 7일 강도가 224를 넘었으며, 90일에는 440 kgf/cm²를 보이고 있다. 이것은 OPC와 유사한 시멘트의 제조 가능성을 보이고 있다.

4. 결 론

산업부산물인 플라이애쉬를 첨가하여 환경 친화성을 갖는 고기능성 modified belite cement를 제조하고자 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. C₂S와 C₄A₃S의 함량을 60 : 40이 되도록 배합하고 1300 °C에서 소성한 클링커에 플라이애쉬, 석고를 첨가하여 제조한 시멘트의 특성을 분석한 결과 초기 수화반응이 증진되고, 플라이애쉬 5 wt% 첨가한 경우 7일 압축강도가 224 kgf/cm², 90일 강도는 440 kgf/cm²으로, belite계 시멘트를 사용하여 OPC와 유사한 성능의 시멘트를 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한양대학교 세라믹공정연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금에 의한 것입니다.

REFERENCES

1. P. Fiere and J. Tirlocq, "Nature and Concentration Effect of Stabilizing Elements on Beta Dicalcium Silicate on its Hydration Rate," *Cem. Conc. Res.*, **13**, 267-276 (1983).
2. B. Zimmer, B. Altrichter and J. Jesenak, "Effect of SO₃ on Formation and Hydraulic Reactivity of Belite," *Cem. Conc. Res.*, **14**, 686-692 (1984).
3. Y. M. Butt and V. V. Timashev, "The Mechanism of Clinker Formation Process and Ways of Modification," *6th Inter. Cong. Chem. Cem.*, Moscow, Part 1-B, (1974).
4. G. Sudoh, "High Strength Cement in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃ System and its Application," *7th Inter. Cong. Chem.*

- Cem.*, Paris, **3**, 152-157 (1980).
5. V. N. Viswanathan, S. J. Raina and A. K. Chatterjee, "An Explanatory Investigation on Porsal Cement," *World Cement Technology*, **9**(4), 109-118 (1978).
 6. P. K. Mehta, "Investigation of Energy Saving Cement," *World Cement Technology*, **11**(4), 166-177 (1980).
 7. K. Ikeda, K. Fukuda and H. Shima, "Calcium Sulphoaluminate Cements Prepared from Low-Alumina Waterworks Slime," *Proc. 10th Inter. Cong. Chem. Cem., Gteborg*, **1**, **h025** (1997).
 8. 안태호, 박동철, 심광보, 최상훈, "슬래그를 혼합한 개량형 벨라이트 시멘트의 특성," *요업학회지*, **36**(7), 685-690 (1999).
 9. S. N. Ghosh and S. K. Handoo, "Infrared and Raman Spectral Studies," *Cem. Conc. Res.*, **10**, 771-782 (1980).
 10. F. Puertas and F. Trivino, "Examination by Infrared Spectroscopy for the Polyporphs of Dicalcium Silicate," *Cem. Conc. Res.*, **15**, 127-133 (1985).
 11. Z. Peixing, C. Yimin, S. Liping, Z. Guanyig, H. Wenmel and W. Jianguo, "The Crystal Structure of $C_4A_3\bar{S}$," *9th Inter. Cong. Chem. Cem.*, New Delhi, **3**, 201-208 (1992).
 12. Y. J. Kim, 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).
 13. 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).
 14. M. M. Ali, S. Gopal and S. K. Handoo, "Studies on the Formation Kinetics Calcium Sulphoaluminate," *Cem. Conc. Res.*, **24**(4), 715-720 (1994).
 15. S. Sahu and J. Majling, "Phase Compatibility in the System $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-SO_3$ Referred to Sulphoaluminate Belite Cement Clinker," *Cem. Conc. Res.*, **23**(6), 1331-1339 (1993).
 16. Ghosea, "Study of the Hydration Reactions and Microstructure of Cement-Fly Ash Pastes," *Mat. Res. Soci.*, **November 16-18**, 829-831 (1981).