

Hydraulic Reaction Analysis of C₃A in Ordinary Portland Cement with Mineral Additions by Rietveld Method

Young-Jin Lim*, Seung-Heun Lee*[†], and Jae-Woo Cho**

*Department of Minerals Science and Engineering, Kunsan University, Kunsan 573-701, Republic of Korea

**Advanced Construction Materials Center, Korea Conformity Laboratories, Seoul 137-707, Republic of Korea
(Received February 10, 2014; Revised March 5, 2014; Accepted March 5, 2014)

리트벨트법에 의한 혼합재 첨가 보통 포틀랜드 시멘트 중 C₃A 수화반응 해석

임영진* · 이승현*[†] · 조재우**

*군산대학교 재료공학과

**한국건설생활환경시험연구원 첨단건설재료센터

(2014년 2월 10일 접수 ; 2014년 3월 5일 수정 ; 2014년 3월 5일 채택)

ABSTRACT

Due to the revised Korean standard KS L 5201 for Ordinary Portland Cement (OPC), the use of mixed cement has grown from 5% to 10%. This study investigates the hydration behavior of C₃A, as it is a cement mixture that is more commonly used than granulated blast furnace slag or limestone alone. Paste samples were prepared with either granulated blast furnace slag or limestone alone. Each sample was compared with the widely used Rietveld method with a cement mixture containing blast furnace slag or limestone. The hydration behavior of C₃A in each OPC sample was assessed and results were analyzed. Granulated blast furnace slag promotes a high initial level of ettringite, but as the days passed, it promotes an increase in monosulfate, leading to cracks and expansion due to the penetration of sulfates in the solution. However, when limestone is added to the mixture, a transformation of ettringite to monosulfate occurs in the presence of the CaCO₃ in the limestone. It is considered that this produces hemi-carbonate and mono-carbonate and thus maintains the ettringite level.

Key words : Rietveld method, Hydration reaction, Mineral additions, C₃A, Cement

1. 서 론

시멘트 산업은 산업구조의 고도화에 따른 건설 산업의 혁신적인 발전과 더불어 생산량이 크게 증가하여 왔으며, 그 이용기술도 획기적으로 발전해 왔다. 또, 향후 사회기반시설 확충에 따른 초고층빌딩, 지하심도 구조물, 장대교량, 수중도시 등의 건설 프로젝트가 증가하는 등 시멘트는 건설 산업의 발전에 중요한 역할을 하고 있다. 이와 같이 시멘트는 건설 산업에 중요한 역할을 수행하였음에도 불구하고 자연과 환경오염에 대해 부정적으로 인식되는 경향이 높아지고 있다. 이러한 환경문제와 결부하여 플라이애시, 고로수쇄슬래그, 실리카흙 등 시멘트 대체 재료의 효능성에 대한 관심이 높아지고 있으며, 그에 대한 연구도 많이 수행되고 있는 실정이다. 그러나 석회석미분

말에 대한 국내 연구는 선진외국에 비하여 연구 실적이 매우 드문 실정이다.

과거 연구결과에 의하면 석회석미분말은 혼합재로 사용될 경우 화학반응이 거의 발생하지 않는 불활성 충전 재료로 알려져 왔다. 그러나 최근 연구결과에 따르면 석회석미분말은 수화 시 시멘트 중의 C₃A(3CaO·Al₂O₃)와 반응하여 calcium carboaluminate를 생성하고 monosulfate의 생성을 억제하며, ettringite를 유지시킨다. 또한 석회석미분말의 CaCO₃는 시멘트 클링커 중 C₃S(3CaO·Al₂O₃)와도 반응하게 되며, 시멘트 수화물인 실리케이트 수화물의 생성을 촉진하게 되어 생성된 C-S-H의 Ca/Si의 비를 변화시킨다고 보고되고 있다.¹⁾ 실제로 석회석미분말을 혼합재로 사용할 경우, 플라이애시, 실리카흙 등 광물질 혼화 재료와는 다르게 포졸란반응 (pozzolanic reaction)을 일으키지 않으며 주로 충전효과 (filler effect), 희석효과 (dilution effect) 등 물리적 효과에 기인하여 공극구조 및 투수성이 변화된다고 보고되고 있다.²⁾

국외 여러 나라에서는 석회석미분말을 다량으로 함유

[†]Corresponding author : Seung-Heun Lee
E-mail : shlee@kunsan.ac.kr
Tel : +82-63-469-4731 Fax : +82-63-462-6982

한 복합 포틀랜드시멘트를 사용하고 있고, 석회석미분말에 대한 규격을 제정하려는 연구가 활발히 진행되고 있으며 실제로, 유럽 여러 국가에서는 석회석미분말을 시멘트 중량에 대하여 약 5~35%까지 사용할 수 있게 규정하고 있으며, 미국, 캐나다 등도 시멘트 질량의 약 5% 정도까지는 사용을 허용하고 있다. 그러나 우리나라의 경우, 석회석미분말에 대한 연구 부족으로 인하여 아직까지 관련 시방서 및 시공지침을 제정하지 못하고 있는 실정이다. 따라서, 본 연구는 혼합재로 석회석미분말의 효능성을 실험적으로 검토하기 위한 일환으로 수행되었다. 특히 현재 국내에서 보통 포틀랜드 시멘트에 사용되는 혼합재로는 5% 범위 내에서 고로슬래그 및 석회석이 주로 단독으로 사용되고 있다. 그러나 앞으로 KS 규격 개정으로 인해 혼합재의 사용량이 10%까지 증가하게 되면 고로슬래그, 석회석, 플라이애시가 복합적으로 사용될 것으로 예상된다. 특히 고로수쇄슬래그와 석회석이 복합하여 사용될 것으로 예상되어 고로수쇄슬래그와 석회석의 동시 사용에 따른 복합효과를 규명하면 포틀랜드 시멘트의 품질 향상에 기여할 수 있을 것으로 기대 된다.

본 연구에서는 혼합재로 고로수쇄슬래그와 석회석의 복

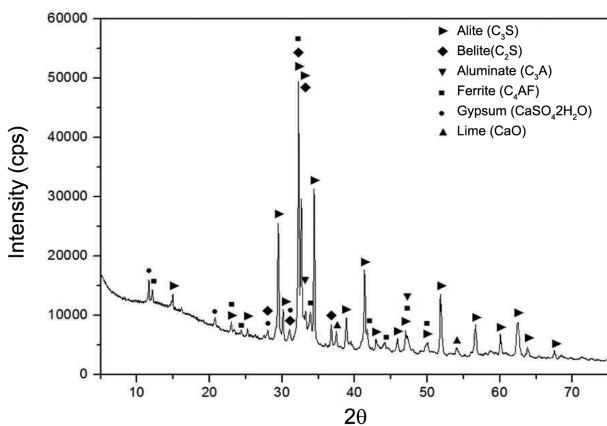


Fig. 1. Qualitative analysis(XRD) of N-OPC.

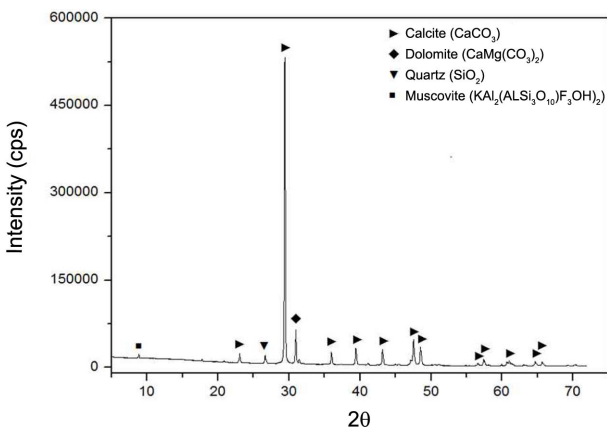


Fig. 2. Qualitative analysis(XRD) of limestone(L).

합사용에 따른 C₃A의 수화반응 특성에 대해 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 재료

(1) N-OPC : 본 실험에서 사용된 시멘트는 소량 혼합재가 첨가되지 않은 순수한 보통 포틀랜드 시멘트를 실험실에서 제조하여 사용하였다. 클링커와 이수석고를 볼밀로 분쇄하여 Blaine 분말도를 3200 cm²/g으로 하였다. 순수한 시멘트의 XRD 측정 및 Rietveld 정량분석 결과를 Fig. 1과 Table 1에 나타냈다.

(2) 석회석 : 석회석은 국내 내륙지방에서 생산되는 CaCO₃ 품위 89.4%급을 사용하였으며, 볼밀로 분쇄하여 Blaine 분말도 4,200 cm²/g으로 만들었다. 사용된 석회석에 대한 XRD 측정 및 Rietveld 정량분석 결과를 Fig. 2와 Table 2에 나타냈다.

(3) 고로수쇄슬래그 : 슬래그는 POSCO (포항공장)에서 나오는 고로수쇄슬래그를 사용하였으며, 실험실에서 볼밀을 이용하여 Blaine 분말도 4,000 cm²/g으로 분쇄하였다. 무수석고는 첨가하지 않았다. 사용된 고로수쇄슬래그에 대한 XRD 측정 및 Rietveld 정량분석 결과를 Fig. 3과 Table 3에 나타냈다.

실험에서 사용된 재료의 화학조성은 Table 4와 같다. 순수한 보통 포틀랜드 시멘트, 고로수쇄슬래그 및 석회석의 혼합은 각각 분리 분쇄한 원 재료를 믹서에서 혼합하여 시험용 시멘트를 제조하였다. 실험 배합은 Table 5에 나타냈다.

2.2. 페이스트의 제조 및 양생

시료의 수화는 혼합재가 첨가되지 않은 순수한 보통 포틀랜드 시멘트와 혼합재로 석회석과 고로수쇄슬래그를 단

Table 1. Rietveld Analysis of N-OPC

Phases	N-OPC (mass%)
Alite (3CaO·SiO ₂)	62.6
Belite (2CaO·SiO ₂)	15.2
Aluminate (3CaO·Al ₂ O ₃)	8.5
Ferrite (4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃)	9.3
Gypsum (CaSO ₄ ·2H ₂ O)	3.0
Lime (CaO)	1.4

Table 2. Rietveld Analysis of Limestone(L)

Phases	Limestone (mass%)
Calcite (CaCO ₃)	79.3
Dolomite (CaMg(CO ₃) ₂)	18.7
Quartz (SiO ₂)	1.3
Muscovite (KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)F ₂ (OH) ₂)	0.7

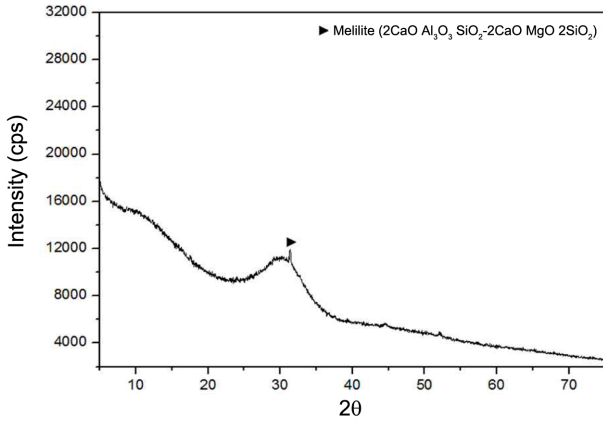


Fig. 3. Qualitative analysis(XRD) of blast furnace slag (BFS).

Table 3. Rietveld Analysis of Blast Furnace Slag(BFS)

Phases	Blast Furnace Slag (mass%)
Melilite (2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ - 2CaO·MgO·2SiO ₂ mixed)	0.5
Glass	99.5

독 혹은 복합으로 정해진 중량비 (Table 5)로 혼합한 후 페이스트를 제조 하였다. 분말/용액 비 0.5 기준의 페이스트를 만든 후 직경 3 cm, 높이 6 cm의 밀폐용기에 주입하고 온도가 20°C로 설정된 항온항습기에서 재령 1일, 3일, 7일, 28일까지 샘플을 수화시켰다. 소정의 재령이 지난 것

을 망치를 사용하여 5 이하의 크기로 분쇄하여 다량의 아세톤에 침적하여 12시간 동안 수화정지한 후 aspirator로 30분간 건조 후, 아세톤과 수분을 제거한 다음에 40°C 건조기에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 시료는 데시케이터에 보관하였다.

2.3. XRD-Rietveld 분석

원재료에서 광물의 정량분석과 소정의 재령에서의 수화물 정량은 XRD-Rietveld법을 사용하여 구했다.

Rietveld법은 대상 시료의 구조모형을 가정하여 회절 profile 강도를 계산하여 실제 pattern 전체와 비교하여 결정의 양을 구하는 방법이다. 즉, Rietveld법을 활용한 광물정량은 측정된 X선회절강도가 대상 광물의 체적에 비례한다는 원리를 이용한 것으로 다성분 시료에 있어서 식 (1)에 의해 p번째 성분의 질량분율을 구할 수 있다.

$$W_p = s_p(Z_p M_p V_p) / \sum s_i(Z_i M_i V_i) \tag{1}$$

여기서 s_p , $s_i = p, i$ 성분의 스케일 팩터, Z_p , $Z_i = p, i$ 성분의 단위격자의 화학식수, M_p , $M_i = p, i$ 성분의 화학식량, V_p , $V_i = p, i$ 성분의 단위격자의 부피이다.

Rietveld 분석을 위한 XRD(PANALYTICAL Co. EMPYREAN)의 측정조건은 40 kV, 30 mA에 측정각도 5-75°이며, step size는 0.026°, step scan speed는 2°/min로 Table 6에 나타났다.

Rietveld 해석은 HighScore Plus(PANALYTICAL Co.)

Table 4. Chemical Composition of Law Materials

Low Materials	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	TiO ₂	Ig-Loss	SUM
N-OPC	62.6	21.2	5.0	3.4	2.5	-	-	2.3	-	1.3	98.3
Limestone	50.1	4.0	0.9	0.4	-	-	-	1.8	-	41.6	98.8
Blast Furnace Slag	50.0	29.6	12.7	0.9	1.8	0.2	0.5	3.2	0.6	0	99.5

Table 5. Mixing Ratio of Raw Materials

	N-OPC (%)	Limestone (%)	Blast Furnace Slag (%)	W/B (%)	Hydration Time (days)
N-OPC	100	-	-		
L5	95	5	-		
L10	90	10	-		
L20	80	20	-		
S5	95	-	5		
S10	90	-	10		
S20	80	-	20	0.5	1, 3, 7, 28
S30	70	-	30		
S5-L5	90	5	5		
S10-L5	85	5	10		
S20-L5	75	5	20		
S30-L5	65	5	30		

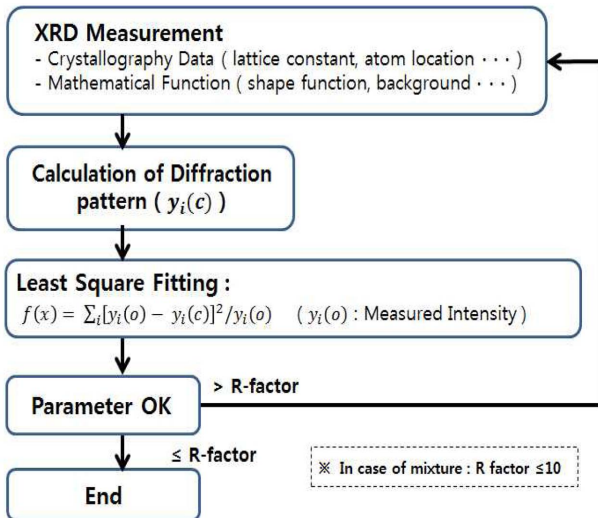


Fig. 4. Flow chart of the rietveld analysis.

Table 6. Rietveld-XRD Instrument Settings

Instrument Settings	
Diffractometer	PANalytical empyrean
Goniometer	θ-θ, radius 240mm
Source	Cu-Kα (λ=1.54), line focus
Generator	30mA, 40kV
Sample	
Surface diameter (mm)	26
Spinning rate (Hz)	1
Preparation	Auto loading
Incident optics	
Monochromator	None
Programmable divergence slit	0.5° (fixed)
Incident anti-scatter slit	1°
Receiving optics	
Programmable anti-scatter slit	1° (fixed)
Solar slit	0.04 radians
Detector	Fixcell 3D
Scan info	
Angular range (2θ)	5-75°
Step (2θ)	0.026
Length linear detector (2θ)	3.3473
Time per step (s)	310
Measurement time (min)	60

소프트웨어를 사용하여 해석하였다. Rietveld 해석 과정을 Fig. 4에 나타냈다.

C-S-H는 alite와는 다르게 비정질이므로 α-Al₂O₃를 내부 표준물질로 10% 첨가하여 식 (2)로 구했다. XRD-Rietveld 법의 정량은 결정상만 정량할 수 있으므로 α-Al₂O₃ 정량 값은 실제의 혼합량과 비교하여 많아지게 된다. 그 정량 값은 식 (2)에 나타낸 것과 같이 비정질량과 일정한 관계를 갖게 된다. 본 실험에서는 이러한 원리를 이용하여 C-S-H 양을 구했다.^{3,7)}

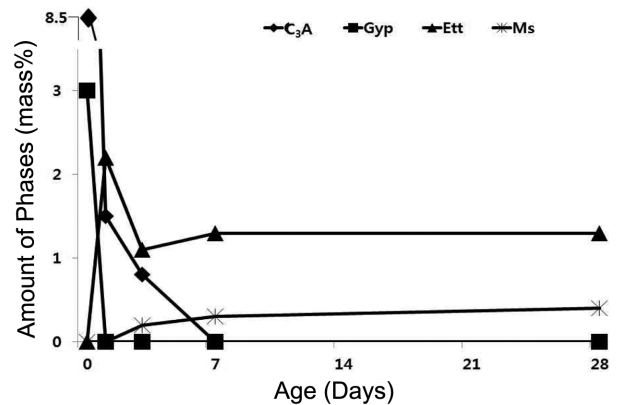


Fig. 5. Hydration reaction of C₃A in N-OPC.

$$A = \frac{100}{(100-Q)} \times \left(1 - \frac{Q}{R}\right) \times 100 \quad (2)$$

여기서 A = 비정질 생성량(%), Q = -Al₂O₃ 혼합량(10%), R = -Al₂O₃ Rietveld로 구한 정량값(%)이다. Rietveld법으로 얻어진 광물 및 수화상들의 양은 식 (3)을 이용하여 무수기준으로 변환시켰다.

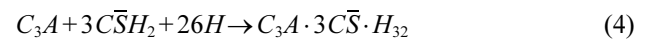
$$Q = Q_0 \times \frac{100-A}{100-L} \quad (3)$$

여기서 Q = 무수기준 광물의 양 혹은 수화물 생성량, Q₀ = Rietveld 법에 구한 광물의 양 혹은 수화물 생성량, A = 수화물 생성량(%), L = 강열감량이다.

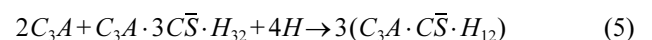
3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 순수한 OPC의 수화결과

혼합재가 혼합되지 않은 순수한 OPC의 경우(Fig. 5), C₃A의 수화반응시 석고(CaSO₄·2H₂O:C \bar{S} H₂)가 존재하면 반응은 다음과 같이 진행된다.



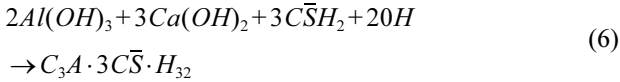
이 수화생성물 ettringite(C₃A·3C \bar{S} ·H₃₂)는 안정한 수화물로 C₃A 입자표면에서 생성하여 C₃A의 수화를 억제하나, 충분한 황산염이 존재하지 않으면 즉, SO₄²⁻ 농도가 저하하면 ettringite는 불안정하게 되어 monosulfate(3(C₃A·C \bar{S} ·H₁₂))를 생성하게 된다.



3.2. 고로수쇄슬래그가 혼합된 순수한 OPC의 수화결과

고로수쇄슬래그가 혼합된 순수한 OPC의 경우(Fig. 6),

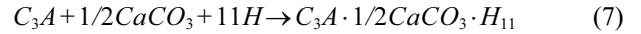
C₃A의 수화반응은 초기에 석고와 반응하여 반응식(4)와 같이 ettringite가 생성되며, 고로수쇄슬래그에서 용출된 Al, Ca 성분과 석고가 반응하여 다음과 같이 ettringite를 생성하게 된다.



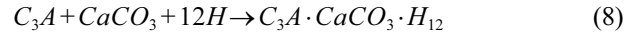
그리고 계속해서 고로수쇄슬래그에서 용출되는 Al, Ca 성분에 의해 SO₄²⁻의 농도가 저하되고 ettringite가 불안정하게 되서 monosulfate로 전환이 되기 시작한다. 슬래그의 함량이 증가할수록 monosulfate의 생성량은 증가하게 된다(Fig. 7).

3.3. 석회석이 혼합된 시멘트의 수화결과

석회석이 혼합된 순수한 OPC의 경우(Fig. 8), C₃A 수화반응은 초기에 석고와 반응하여 반응식(4)와 같이 ettringite가 생성되고 석고 부족으로 인한 monosulfate로 변환은 일어나지 않으며, 대신 남아있는 C₃A와 석회석 성분의 CaCO₃와 반응하여 다음과 같이 반응이 진행된다.



CaCO₃ 농도가 높아지면서,



초기에는 (hemicarbonat)가 생성되고, CaCO₃의 농도가 충분해지면 (monocarbonat)가 생성된다.

3.4. 석회석과 고로수쇄슬래그가 복합으로 사용된 시멘트의 수화결과

석회석과 고로수쇄슬래그가 혼합된 순수한 OPC의 경우, C₃A 수화반응을 보면 초기에 석고와 반응하여 반응식(4)와 같이 ettringite가 생성되고, 고로수쇄슬래그의 영향으로 반응식(6)에 의해 ettringite가 생성된다.

그리고 단독으로 고로수쇄슬래그가 혼합된 경우와는 다르게 석회석이 복합으로 존재할 경우 monosulfate는 생성되지 않고 반응식(7), (8)의 반응에 따라 hemicarbonat와 monocarbonat가 생성되며, 또 고로수쇄슬래그 단독 혼합

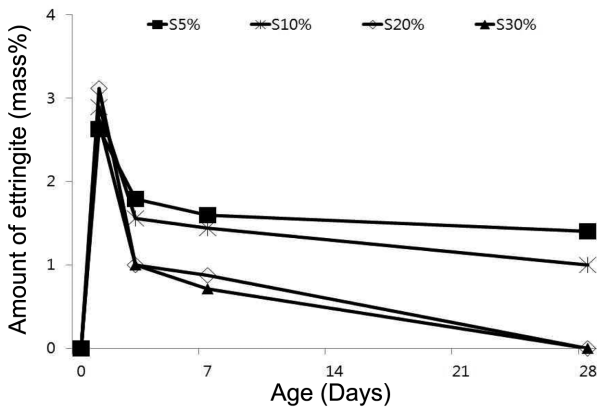


Fig. 6. Production amount of ettringite in N-OPC + BFS.

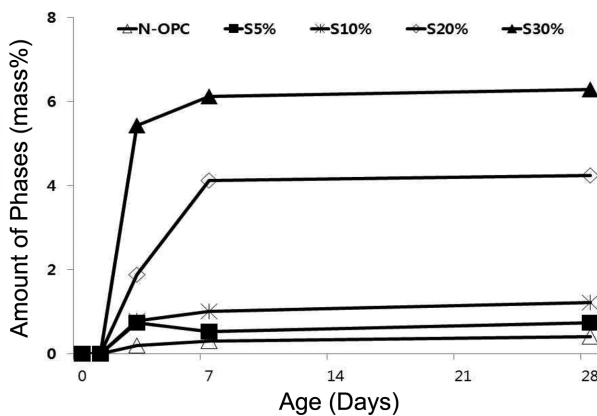


Fig. 7. Production amount of monosulfate in N-OPC + BFS.

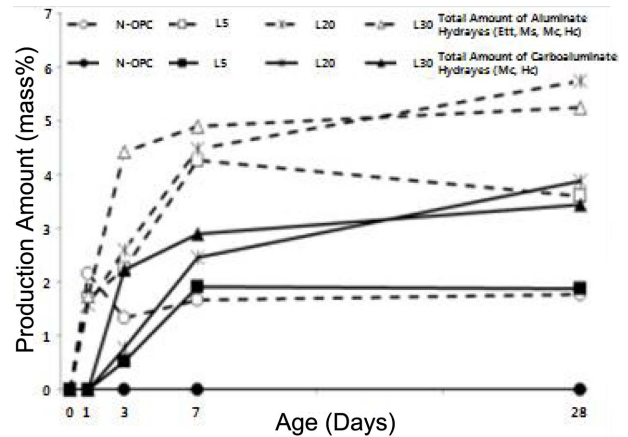


Fig. 8. C₃A hydration of amount in N-OPC + Limestone (5%, 10%, 20%).

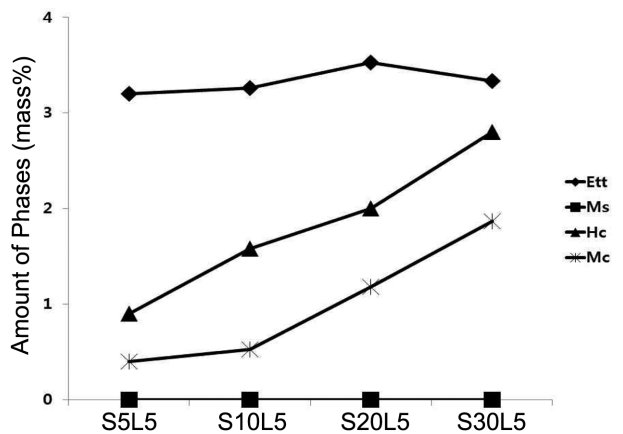


Fig. 9. Hydration reaction of C₃A in N-OPC + BFS (5, 10, 20, 30%) + Limestone (5%) at 28 days.

(S20, S30)과 다르게 ettringite는 28일까지 존재하는 것으로 나타났다(Fig. 9).

4. 결 론

본 연구는 시멘트의 혼합재로서 고로수쇄슬래그와 석회석의 복합사용에 따른 C₃A의 수화반응 특성을 검토하기 위해 혼합재를 단독 또는 복합으로 혼합하여 수화실험을 진행 하였으며, 분석으로 XRD-Rietveld법을 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 혼합재가 혼합되지 않은 순수한 OPC의 C₃A 수화반응 평가

수화 초기에 OPC 중의 C₃A는 석고와 반응하여 ettringite를 생성하며, 석고의 부족으로 인한 즉, SO₄²⁻ 농도 저하로 인해 시간이 지남에 따라 ettringite가 mono-sulfate로 변환된다.

2) 혼합재로 고로수쇄슬래그가 혼합된 OPC의 C₃A 수화반응 평가

수화 초기에는 OPC 중의 C₃A와 석고가 반응하여 ettringite를 생성하며, 석고의 부족으로 인한 SO₄²⁻ 농도 저하로 인해 ettringite가 monosulfate로 변환된다. 고로수쇄슬래그의 치환량이 증가할수록 고로수쇄슬래그에서 용출되는 Ca, Al 성분의 공급으로 인해 SO₄²⁻ 농도는 더욱 저하되며 monosulfate의 생성량이 증가하게 된다. 즉, 순수한 OPC의 수화반응과 비교하면 ettringite가 monosulfate로 변환되는 양이 증가한다.

3) 혼합재로 석회석이 혼합된 OPC의 C₃A 수화반응 평가
반응초기에는 OPC의 C₃A와 석고의 반응으로 ettringite가 생성되며, 석고부족으로 인한 SO₄²⁻ 농도 저하로 인해 ettringite가 monosulfate로 변환이 이루어지지 않는다. 대신 C₃A와 석회석의 CaCO₃ 성분이 반응하여 hemicarbonat e와 monocarbonat e를 생성한다. monosulfate의 생성이 없기 때문에 ettringite는 유지되며, 석회석의 첨가량이 증가하게 되면 hemicarbonat e와 monocarbonat e의 생성이 촉진된다.

4) 혼합재로 고로수쇄슬래그와 석회석이 복합으로 혼합된 OPC의 C₃A 수화반응 평가

반응 초기에 OPC의 C₃A는 석고와 반응하여 ettringite가 형성되며, 고로수쇄슬래그가 단독으로 혼합된 경우와는 다르게 석회석을 5% 첨가한 경우 페이스트에 SO₄²⁻ 농도가 저하되더라도 monosulfate는 생성되지 않았다.

잔여한 C₃A와 용출된 Ca, Al 성분이 석회석 성분의 CaCO₃와 반응하여 hemicarbonat e와 monocarbonat e를 생성

하였다. 고로수쇄슬래그의 혼합량이 증가할수록 Ca와 Al의 공급이 많아졌지만 석회석의 CaCO₃ 성분과 반응하여 hemicarbonat e와 monocarbonat e의 생성이 촉진되었다. ettringite는 고로수쇄슬래그를 단독으로 혼합한 경우와 다르게 28일에도 유지가 되는 것으로 나타났다.

따라서, 석회석은 고로수쇄슬래그와 복합으로 쓰인 경우에 단독으로 석회석만 사용되는 경우와 마찬가지로 석고 부족으로 인한 SO₄²⁻ 농도가 부족하더라도 C₃A와 Ca, Al 성분이 석회석 성분의 CaCO₃와 반응해 hemicarbonat e와 monocarbonat e를 생성하여 ettringite가 mono-sulfate로 변환되는 것을 억제하는 효과가 있는 것으로 나타났다.

Acknowledgment

본 연구는 “탄소저감형 건설재료 기술개발”(과제번호 : 11기술혁신F04)의 일환으로 국토해양부 건설기술혁신사업의 재정적 지원을 받아 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. P. Jean, H. Sophie, and G. Bernard, "Influence of Finely Ground Limestone on Cement Hydration," *Cem. Concr. Compos.*, **21** [2] 99-105 (1999).
2. M. Ghrici, S. Kenai, and M. Said-Mansour, "Mechanical Properties and Durability of Mortar and Concrete Containing Natural Pozzolana and Limestone Blended Cements," *Cem. Concr. Compos.*, **29** [7] 542-49 (2007).
3. H. Kawakami, "Quantitative Study of Calcium Silicate Hydration by XRD / Rietveld Analysis(in Japanese)," *JST, Cem. Sci. Concr. Tech.*, **62** 39-46 (2008).
4. F. Jun'nosuke, "C₃S Hydration Model at Early Age Measured by XRD-Rietveld Method(in Japanese)," *JST, Cem. Sci. Concr. Tech.*, **61** 20-25 (2007).
5. H. Seiichi, "A Study on the Hydration Analysis by Xray Diffraction / Rietveld Method and the Mechanism of Strength Development of Cement Including Limestone Powder(in Japanese)," *JST, Cem. Sci. Concr. Tech.*, **60** 47-54 (2006).
6. T. Sagawa, "Quantitative Hydration Analysis of Blast Furnace Slag Cement by the Rietveld Method(in Japanese)," *JCI, Cem. Sci. Concr. Tech.*, **17** [3] 1-11 (2006).
7. H. S. Shin and S. J. Kwon, "Rietveld Analysis of Powder X-ray Diffraction Pattern(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **8** [2] 166-72 (1993).
8. A. Yoshino, "Determination of Cement Phase Composition by the Rietveld method(in Japanese)," *JST, Cem. Sci. Concr. Tech.*, **53** 84-89 (1999).