

# 슬래그 시멘트의 수화반응에 미치는 석회석 분말의 영향

## Influence of Limestone Powder on the Hydration of slag cement

이 민 석<sup>\*</sup>  
Lee, Min Seog

윤 철 현<sup>\*\*</sup>  
Yun, Cheul Hyun

최 현 국<sup>\*\*\*</sup>  
Choi, Hyun Kook

### ABSTRACT

We tested the limestone powder as a filler powder for the effective use of slag cement. Hydration process were investigated by measuring the thermal differential analysis(DTA), compressive strength, XRD patterns, calorimeter of slag cement-limestone powder paste prepared by mixing limestone powder-slag cement.

The results obtained in this study, there were no significant difference between the cases of adding up to 5% limestone powder, but the reaction time was accelerated. Also the compressive strength was increased for adding up to 5% limestone powder. The main hydrated paste products were  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and calcium silicate hydrates. In the case of mixed limestone powder peak appear tricalcium carboaluminate hydrate in the sample of 7days hydration.

### 1.서론

석회석 분말을 포틀랜드 시멘트 혼합재로서 사용이 검토된 것은 에너지 절약을 위한 여러 가지 노력의 일환으로서 이었다. 석회석 분말은 일반적으로 Non-hydraulic filler로서 알려져 왔으나, Sprung 과 Siebel에 의해 석회석 분말이  $\text{C}_3\text{A}$ 와 반응하여 Tricalcium carboaluminate를 생성하는 것으로 알려졌다. 이것은 석고가  $\text{C}_3\text{A}$ 와 반응하여 ettringite를 형성하는 반응과 매우 유사한 것으로 볼 수 있다. 또한 석회석 분말은 포틀랜드 시멘트의 수화활성을 촉진하는 것으로 알려져 있다. 이처럼 석회석 분말이 포틀랜드 시멘트의 수화에 미치는 영향에 대한 연구는 매우 활발히 이루어져 왔다. 그러나 잠재 수경성 물질인 슬래그 분말이 30%이상 함유되어 있는 슬래그시멘트에 석회석 분말을 첨가 시켰을 때의 물성변화 및 수화반응에 대한 연구는 미미한 실정이다.

따라서 본 실험에서는 슬래그 분말의 함량(30, 40, 50%)이 다른 슬래그시멘트에 품위가 다른 2 종류의 석회석( $\text{SiO}_2$  기준: 10, 17%)을 슬래그 시멘트에 각각 2, 5, 10, 15%씩 첨가시켜 물성변화를 살펴 보았으며, 각종 기기 분석을 통하여 수화특성을 검토하였다.

\* 성신양회 기술연구소 연구원

\*\* 성신양회 기술연구소 연구원

\*\*\* 성신양회 기술연구소 선임연구원, 공학박사

## 2. 실험방법

### 2.1 시료조제

실험을 위한 출발물질로 사용한 시멘트, 이수석고, 슬래그 분말(이하 S/P로 약칭), 석회석의 화학성분은 표 1과 같다. 시료제조를 위해 사용한 시멘트 및 S/P는 당사에서 생산된 제품을 사용하였으며, 석회석은 SiO<sub>2</sub> 기준 10, 17%의 2 종류의 석회석을 blaine 4200±100cm<sup>2</sup>/g 으로 분쇄 후 사용하였다.

표 1. 출발물질 화학성분

성분 시료	Ig.loss	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>	Total
시멘트	1.37	21.91	6.29	3.02	61.73	2.86	2.26	99.44
S/P	-0.85	34.81	16.19	0.47	41.25	8.05	0.16	100.93
이수석고	20.54	2.38	2.34	0.16	31.76	0.38	40.83	98.39
석회석 (10%)	38.96	10.03	0.76	0.44	48.16	1.32	-	99.67
석회석 (16%)	37.56	16.99	1.22	0.59	43.49	1.64	-	99.69

표 2는 각 시료별 배합비 및 시료의 종류를 나타낸 것이며, 각각의 시료는 시멘트, S/P, 이수석고, 석회석을 정해진 배합비로 평량 후 V-형 mixer로 혼합하여 시료를 조제하였다.

표 2. 배합비

시료	S/C (S/P 30%)	석회석	시료	S/C (S/P 40%)	석회석	시료	S/C (S/P 50%)	석회석
L-1	100	0	L-10	100	0	L-19	100	0
L-2	98	2	L-11	98	2	L-20	98	2
L-3	95	5	L-12	95	5	L-21	95	5
L-4	90	10	L-13	90	10	L-22	90	10
L-5	85	15	L-14	85	15	L-23	85	15
L-6	98	2	L-15	98	2	L-24	98	2
L-7	95	5	L-16	95	5	L-25	95	5
L-8	90	10	L-17	90	10	L-26	90	10
L-9	85	15	L-18	85	15	L-27	85	15

### 2.2 측정 및 분석

#### 2.2.1 물리시험

각 시료의 물리적 특성을 파악하기 위하여 압축강도, 응결시간, 안정도를 측정하였으며, 시험방법은 KS 규격에 준하여 실시하였다.

#### 2.2.2 수화생성물의 관찰

각 시료의 수화반응 및 수화생성물의 관찰을 위하여 각각의 시료를 W/C=0.5로 수화시킨 후 재령별(1, 3, 7, 28일)로 수화 정지시켜 X-선회절분석(XRD), 열분석(TG-DTA), SEM, 기공율을 측정하였으며, 미소수화열 측정기를 사용하여 초기 수화열을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 물리시험결과

석회석 함량 및 품위별로 첨가한 시멘트에 대한 압축강도 시험결과를 표 3에 나타내었다. 초기재령에 있어서 강도 발현율은 석회석을 5%까지 첨가한 것에서 높게 나타났으나 첨가량이 많아짐에 따라 강도 발현율이 낮게 나타남을 볼 수 있다. 초기강도가 석회석을 5%까지 첨가한 시료에서 높게 나타나는 이유는 시멘트 성분중 C<sub>3</sub>S의 수화를 석회석이 촉진시킨 결과이다. 석회석의 첨가량이 많아짐에 따라 강도가 하락하는 것은 석회석의 과량투입으로 수화활성을 일으키는 시멘트 광물이 감소하는데 원인이 있다고 생각된다.

표 3. Mortar 압축강도 발현율

Sample No.	압축강도(%)			Sample No.	압축강도(%)			Sample No.	압축강도(%)		
	3일	7일	28일		3일	7일	28일		3일	7일	28일
L-1	100	141	224	L-10	100	151	238	L-19	100	159	290
L-2	102	143	223	L-11	102	151	238	L-20	103	163	284
L-3	101	141	212	L-12	100	149	225	L-21	101	159	272
L-4	95	132	196	L-13	93	138	207	L-22	94	151	235
L-5	92	132	193	L-14	91	128	191	L-23	90	146	230
L-6	101	145	222	L-15	101	151	232	L-24	103	166	283
L-7	101	142	211	L-16	100	149	223	L-25	102	162	275
L-8	92	137	201	L-17	91	133	209	L-26	97	155	235
L-9	87	123	185	L-18	82	125	198	L-27	87	153	228

※ 각 시료의 강도발현은 L-1(S/C 30%), L-10(S/C 40%), L-19(S/C 50%) 시료의 3일강도를 각각 100으로 했을 때의 강도 발현율을 나타낸 것임

### 3.2 수화생성물의 관찰

#### 3.2.1 X-선 회절분석

석회석을 함량별, 품위별로 첨가한 시멘트 수화물의 1일, 7일 XRD분석결과를 그림 1, 2에 각각 나타내었다. 그림 1의 1일 수화물에서는 석회석의 첨가 유무 및 품위에 관계없이 모든 수화물에서 Ettringite 및 Ca(OH)<sub>2</sub> peak를 관찰할 수 있었으며, 석회석을 첨가하지 않은 L1의 경우 잔존 이수석고의 peak를 관찰할 수 있었다. 그림 2의 7일 수화물에서는 1일 수화물의 모든 시료에서 볼 수 있었던 Ettringite peak는 소멸되어 볼 수 없었으며, L1의 경우 Ettringite가 Monosulphate로 전이된 peak를 볼 수 있었다. 그러나 석회석을 첨가한 경우 Monosulphate peak대신 C<sub>3</sub>A와 석회석의 반응에 의해 생성되는 Tricalcium Carboaluminate(Tricarbonate) peak를 관찰할 수 있었으며, 이 peak의 크기는 석회석 함량이 많을수록 크게 나타남을 볼 수 있다.

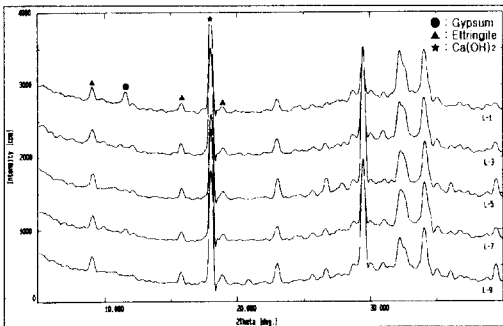


그림 1 X-선 회절분석 결과(1일)

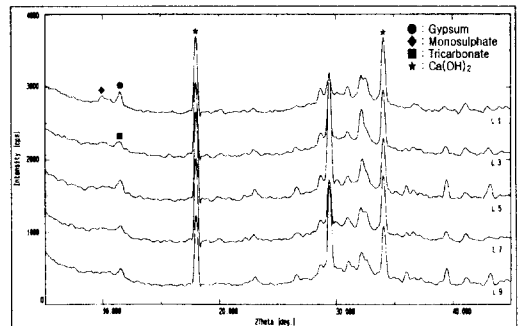


그림 2 X-선 회절분석 결과(7일)

### 3.2.2 미소수화열 분석

저품위(SiO<sub>2</sub> 함량 17%)의 석회석을 함량별로 혼합한 시료의 미소수화열 결과를 그림 3에 나타내었다. 석회석 첨가량이 많을수록 C<sub>3</sub>A 수화에 의해 나타나는 제 1발열 peak가 낮게 나타남을 볼 수 있었다. 그러나 유도기 이후에 나타나는 제 2발열 peak 발생 시간은 석회석 첨가량이 많을수록 빠르게 나타남을 볼 수 있었다. 이와 같은 결과로 미루어볼 때 석회석이 시멘트에 첨가되므로 인하여 시멘트의 초기수화가 촉진되는 것으로 생각된다.

### 3.3.3 열분석(TG-DTA)

그림 4는 석회석 무첨가 시료와 석회석을 함량별, 품위별로 혼합한 시료를 1일 수화시킨 후 측정된 DTA분석 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 Ettringite분해로 인한 100°C 부근의 흡열 peak는 석회석을 첨가하지 않은 L1의 경우가 가장 크게 나타났으며, 석회석 첨가시료의 경우 첨가량 및 품위에 의한 차이없이 모두 유사하게 나타남을 볼 수 있다. 또한 450°C 부근의 Ca(OH)<sub>2</sub> 분해에 의한 흡열 peak는 석회석의 첨가량 및 품위에 관계없이 모두 유사하게 나타났으며, 800°C 부근의 CaCO<sub>3</sub> 탈탄산에 의한 흡열 peak는 석회석 품위 변동에 따른 차이는 없었으나, 석회석 함량이 많을수록 증가하였다. 그러나 수화물 분해에 의한 흡열 peak는 함량이 많을수록, 품위가 낮을수록 저온으로 이동함을 볼 수 있다.

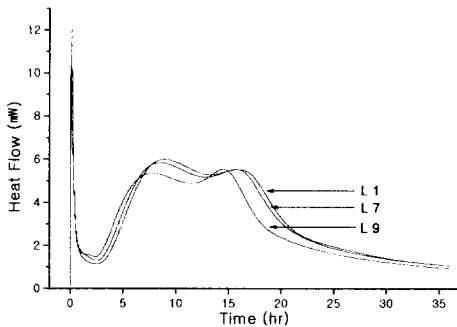


그림 3 미소수화열 분석

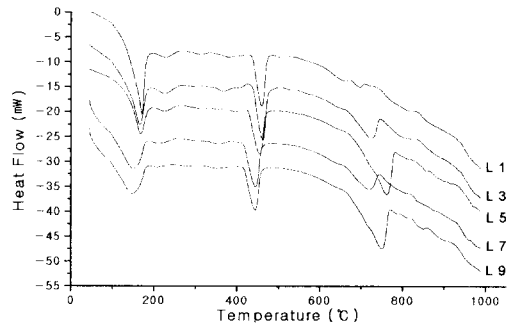


그림 4 DTA 분석결과(1일)

## 4. 결론

슬래그의 함량이 다른 슬래그 스멘트에 품위가 다른 2종류의 석회석을 2%에서 15%까지 첨가시킨 슬래그 시멘트의 물성변화에 관한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 각 시료별 Mortar 압축강도 측정결과 초기재령(3, 7일)은 석회석 품위와 관계없이 5% 첨가까지 강도 증진효과를 나타내었다.
- (2) 시멘트 수화물의 X-선회절분석결과 석회석 무첨가의 경우 Ettringite가 7일에서 Monosulphate로 전이한 반면 석회석 첨가시료의 경우 Tricalcium Carboaluminato로 전이함을 볼 수 있다.
- (3) Tricalcium Carboaluminato의 생성량은 품위가 미치는 영향은 거의 없었으며, 석회석 첨가량이 많을수록 다량 생성됨을 볼 수 있었다.
- (4) 미소수화열 분석결과 초기재령에서 석회석 첨가량이 많을수록 전체 수화열은 낮았으나, 유도기 이후의 수화반응 시간은 빨리 나타남으로 시멘트 수화반응을 촉진시키는 것으로 나타났다.