

Clinker 광물과 석회석 미분말의 수화 반응성에 관한 연구

추용 식* · 안재 찬 · 민경 소

〈한라시멘트 기술연구소〉

1. 서 론

소성에너지의 감소, 환경오염방지 및 cement의 증량이라는 측면에서 혼합재에 관한 다수의 연구가 진행되어 왔으며, 또한 cement 공장에서 여러 종류의 혼합재를 사용하고 있다.^{1,2)} 혼합재는 cement와의 반응 여부에 따라 불활성과 활성으로 구분할 수 있다. 불활성 혼합재는 cement와의 반응성이 없는 물질로서 단순히 물리적인 충전재로서의 역할을 하며 활성 혼합재는 충전재의 역할뿐만 아니라 화학적인 반응성도 있다.³⁾ 특히 혼합재로 사용되고 있는 석회석 미분말은 일반적으로 불활성 무기물질로 알려져 있으나 실제 cement와 반응한다는 다수의 보고도 발표되고 있다. J. Jambor 등은 clinker 광물중의 C₃A와 석회석 미분말이 반응하여 새로운 수화물을 생성하며, 이때 강도 특성도 우수해진다고 하였다.^{4,5)}

그러므로 본 실험에서는 CaO 품위가 다른 2종류(A와 B)의 석회석을 혼합재로 사용하여 석회석 미분말과 clinker 광물간의 화학반응성을 관찰하였으며, 또한 석회석 미분말이 cement 물리특성에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 출발원료와 실험방법

출발원료로 clinker, 석회석(A, B)과 슬래그를 사용하였으며, 석회석의 화학분석 및 분쇄성(hardgrove index) 결과는 〈Table 1〉과 같다. 준비된 원료들을 〈Table 2〉의 혼합비율로 혼합·분쇄하여 cement를 제조하였다. 제조 ce-

ment의 blaine은 A 석회석 혼합시 3320과 3420 cm²/g 수준으로, B 석회석 혼합시 3320cm²/g 수준이 되도록 제조하였다.

제조 cement의 수화생성물을 관찰하기 위해 cement를 W/C비 0.5로 하여 혼합한 후, 7일과 28일 동안 수화시켜 XRD를 측정하였다. 특히 clinker 광물중의 C₃A와 석회석의 반응이 확인되어, C₃A를 제조한 후 석회석과 혼합·수화시켜

〈Table 1〉 Chemical analysis and grindability of limestones

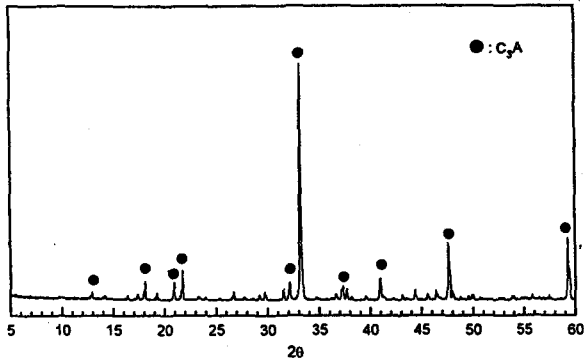
(unit : %)

Comp. Limestone	Ig-loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Total
A	36.16	12.31	2.85	0.92	43.94	2.61	98.79
B	42.61	2.02	0.78	0.50	52.40	1.14	99.45
HGI	A : 71			B : 112			

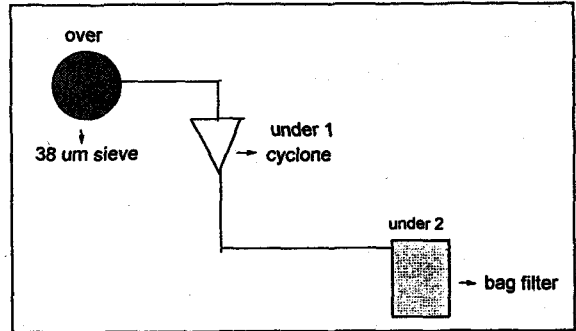
〈Table 2〉 Mixing ratios of clinker, limestone, slag and gypsum

(unit : %)

Classification	Clinker	Additives		Gypsum
		Limestone	Slag	
Ref.	95	0	0	5
1	94	1	0	
2	93	2	0	
3	92	3	0	
4	91	4	0	
1-1	93	1	1	
2-2	91	2	2	
3-3	89	3	3	



<Fig. 1> XRD pattern of C₃A



<Fig. 2> Schematic diagram of experiment used air jet sieve

수화생성물을 관찰하였다. 이때 C₃A는 시약급의 CaCO₃와 Al₂O₃ (74.7 : 25.3wt. %)를 충분히 혼합한 후 1450°C에서 20분간 소성하였으며, 제조된 C₃A의 XRD pattern을 <Fig. 1>에 나타내었다.

<Fig. 2>에서와 같이, 38μm air jet sieve에서 under분과 over분으로 분리하여 cement와 cement내에 존재하는 석회석의 분포율을 확인하였다. under분은 1차로 cyclone에 포집되고, 미포집분은 bag filter에 포집된다. 이후 포집분들의 Ig-loss를 측정하여 cement내 석회석의 분포율을 계산하였다. 또한 물리특성으로 cement의 blaine과 잔사를 측정하였으며 압축강도를 실험하였다.

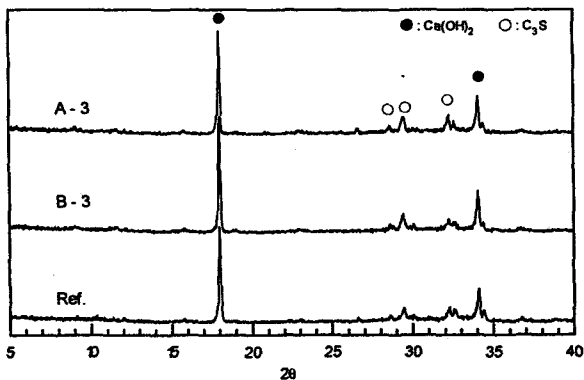
3. 실험결과

3.1 석회석과 clinker 광물의 반응성 검토

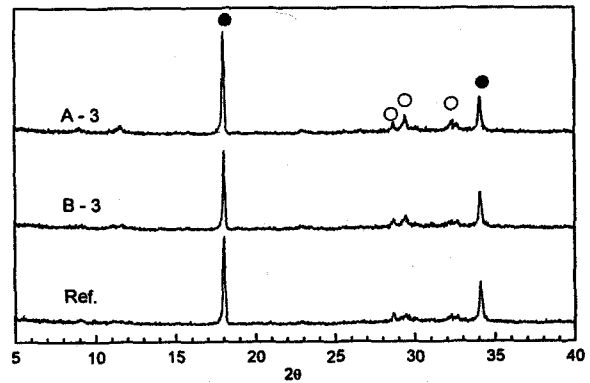
Ref. cement 수화물과 석회석 3% 혼합 ce-

ment 수화물의 XRD patterns을 <Fig. 3>에 나타내었다. 7일 재령에서는 18° 부근의 Ca(OH)₂ peak가 석회석혼합 cement에서 좀 더 높게 나타나고 있으나, 28일 재령에서는 Ref. 와 A 석회석혼합 cement의 Ca(OH)₂ peak가, B 석회석혼합 cement 보다 크게 나타나고 있다. 이러한 현상을 山崎는 혼합된 석회석 분말이 cement 입자 사이로 들어가 수화물을 석출시킬 수 있는 비표면적을 증가시켜 초기 수화반응을 촉진시키기 때문이라 하였다.⁶⁾

<Fig. 4>는 7일과 28일 재령의 XRD patterns에서 C₃A · CaCO₃ · 12H₂O (monocarbonate)를 관찰한 것이다. A와 B 석회석혼합 cement에서는 monocarbonate를 관찰할 수 있었으나, Ref. 에서는 관찰되지 않았다. J. Jambor는 C₃A와 CaCO₃가 반응하여 생성되는 주요 수화물은 C₃A · CaCO₃ · nH₂O 임을 밝혔으며, 이 수화물은 조직을 치밀화시켜 강도를 증진시킨다고 보고하였

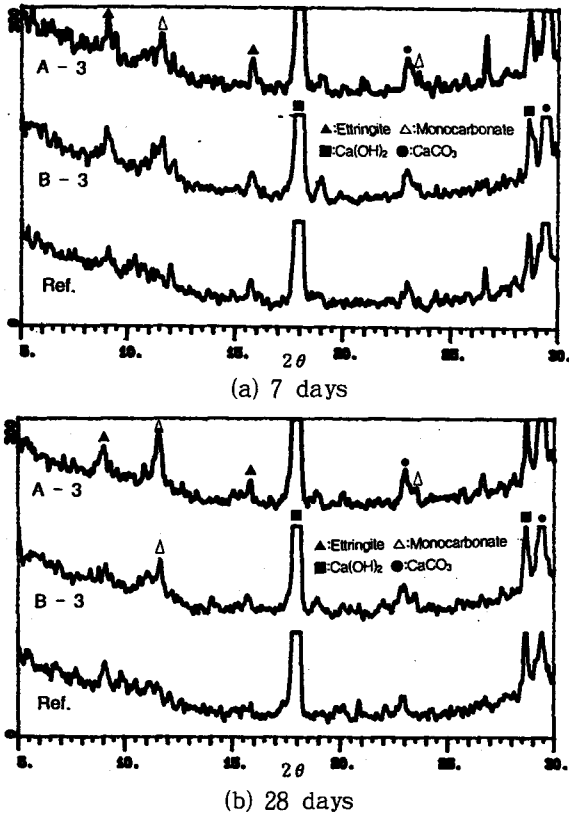


(a) 7 days



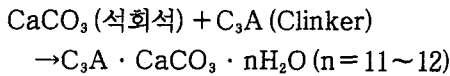
(b) 28 days

<Fig. 3> XRD patterns of hardened cement pastes added limestone



<Fig. 4> XRD patterns of Monocarbonate hydrates

다. 4) 수화 반응식은 다음과 같다.



$\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 수화물 생성을 자세히 관찰하기 위해, 시약을 사용하여 C_3A 를 제조하였다. 제조된 C_3A 와 석회석을 혼합하여 7일과 28일 동안 수화시킨 후, 각각의 재령에서 XRD를 측정하여 <Fig. 5>에 나타내었다.

석회석혼합 cement에서와 같이 석회석과 제조 C_3A 는 수화반응을 하여 $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 를 생성하였다. 또한 수화재령이 길어질수록 석회석의 수화량은 증가하여, 7일 재령에 비교하여 28일 재령에서 CaCO_3 peak의 intensity가 낮아지고 $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ peak가 증가하였다.

3.2 Cement내 석회석 분포율

Cement내 석회석의 분포율을 파악하기 위해,

3% 혼합 cement를 38 μm sieve에서 체가름하여 under분과 over분의 Ig-loss를 측정하였다. 측정된 Ig-loss (%)를 이용하여 아래식으로 cement내 석회석 분포율을 계산하였다.

$$B_i = \frac{d_i - a_i}{b - a_i} \times 100$$

$$Y_i = B_i \times Z_i \quad A_i = Y_i / \sum Y_i$$

B_i : 각 입도에서 cement중의 석회석 분포율 (%)

d_i : 석회석혼합 cement의 입도별 Ig-loss (%)

a_i : 각 입도에서 Ref. cement중의 Ig-loss (%)

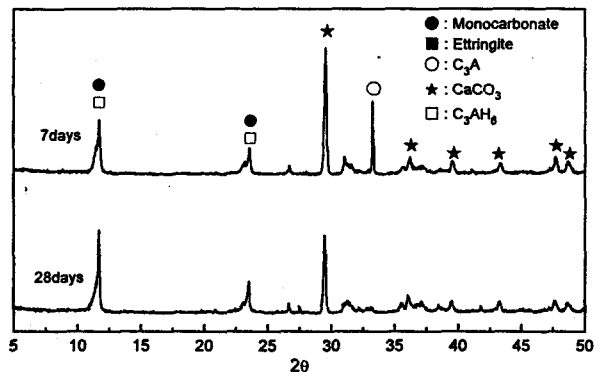
b : 석회석의 Ig-loss (%)

Y_i : 각 입도별 석회석의 양

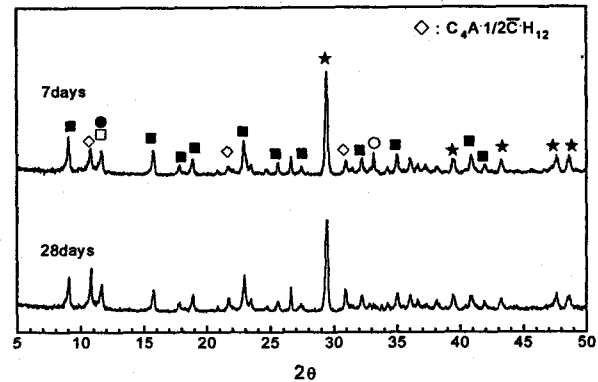
Z_i : 석회석을 첨가한 각 입도별 양

A_i : 각 입도별 석회석 분포율 (%)

<Table 3>에서와 같이 cement보다 석회석 입자가 미립쪽으로 분포하였고, 분쇄성이 우수한 B 석회석이 A 석회석보다 미립쪽(bag filter)에 분포되어 있는 양이 많았다. 이러한 석회석 미분말



(a) C_3A (50%) + Limestone (50%)



(b) C_3A (40%) + Limestone (40%) + Gypsum (20%)

<Fig. 5> XRD patterns of hardened C_3A and limestone pastes

<Table 3> Particle distribution of cement and limestone

Classification		Ig-loss (%)			cement 분포율 (%)			석회석 분포율 (A _i %)		
		Total cement	38μm under	38μm over	38μm under		38μm over	38μm under		38μm over
					1*	2*		1*	2*	
3320 cm ² /g	Ref.	1.30	1.47	0.61	70.1	8.3	21.6	-	-	-
	A	2.48	2.62	1.31	67.8	8.2	24.0	77	9	14
	B	2.57	2.67	1.06	69.7	7.9	22.4	68	24	8
3420 cm ² /g	Ref.	1.25	1.42	0.62	70.5	9.2	20.3	-	-	-
	A	2.38	2.51	1.27	67.8	11.3	20.9	64	24	12

* 1 : Particles in cyclone, 2 : Particles in bag filter

의 증가는 충전재로서의 역할뿐만이 아니라 수화 촉진 역할도 하리라 판단된다.

<Table 4> Blaine, Residue and Compressive strength of cement

3.3 물리특성 검토

1) 압축강도 및 입도특성

제조 cement의 재령별 압축강도를 <Table 4>에 나타내었다. ① 석회석을 첨가한 cement는 Ref.에 비교하여 혼합량에 관계없이 높은 값을 나타내고 있으며, A 석회석은 1~2%, B 석회석은 2% 혼합시 높은 강도값을 나타내었다. ② A 석회석 혼합 cement는 B 석회석 혼합 cement보다 낮은 강도값을 갖고, 특히 3일 강도값은 B 석회석 혼합 cement가 높다는 것을 알 수 있었다. ③ 석회석과 슬래그가 동시에 혼합된 경우에도 Ref.에 비교하여 높은 강도값을 나타내었다.

Cement의 blaine을 동일 수준으로 제조하기 위해 석회석 투입량이 증가할수록 분쇄회전수를 감소시켰으며, 그 결과 석회석 투입량이 증가할수록 45μm 잔사는 증가하였다. 이는 석회석의 투입량이 증가함에 따라 분쇄회전수가 감소하여 그만큼 clinker가 분쇄되지 않았기 때문으로 판단된다. 그러나 잔사량이 증가함에도 불구하고 Ref. cement보다 우수한 강도특성을 나타내는데, 이는 석회석의 물리적인 충전효과와 아울러 화학적인 반응성에 기인된다고 판단된다.

4. 결 론

1. XRD 분석 결과, 7일과 28일 재령에서, 석회석혼합 cement 경화체에서 C₃A · CaCO₃ ·

Classification		Blaine (cm ² /g)	Residue (%)		Compressive strength (kg/cm ²)		
			45μm	90μm	3days	7days	28days
3320 (cm ² /g)	Ref.	3325	12.8	2.3	196	263	327
	A-1	3345	14.2	1.2	218	294	355
	A-2	3323	14.6	1.9	217	282	354
	A-3	3295	15.9	1.8	215	275	334
	A-4	3287	16.4	2.2	223	275	338
	A-1-1	3325	13.4	1.5	216	292	347
	A-2-2	3304	15.0	1.3	219	295	364
	A-3-3	3346	15.6	2.8	219	286	337
	B-1	3324	13.5	3.4	223	282	338
	B-2	3338	13.3	2.5	253	303	375
	B-3	3295	13.9	1.2	239	297	361
	B-4	3295	16.3	3.3	211	263	328
	B-1-1	3339	14.2	3.3	219	289	340
	B-2-2	3313	14.7	2.9	212	291	356
B-3-3	3306	15.1	2.3	213	283	344	
3420 (cm ² /g)	Ref.	3444	11.9	2.5	221	284	349
	A-1	3423	12.8	2.7	219	300	363
	A-2	3410	14.1	2.6	220	285	346
	A-3	3444	12.9	2.4	244	300	358
	A-4	3425	15.3	1.4	225	286	343
	A-1-1	3430	15.0	1.7	227	305	356
	A-2-2	3410	14.6	1.2	229	294	350
	A-3-3	3421	15.3	1.6	225	301	356

$12\text{H}_2\text{O}$ 를 관찰할 수 있었다. 또한 제조 C_3A 와 석회석의 수화반응에 의해서도 $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 를 확인할 수 있었다.

2. Ig-loss에 의한 cement내 석회석 미분말의 분포상태를 파악했을 때, 석회석 입자가 cement보다 미립쪽에 분포하였고, 분쇄성이 좋은 B 석회석이 A 석회석보다 미립쪽에 분포하였다.
3. 압축강도 실험결과, Ref. cement보다 석회석 혼합 cement의 강도가 높았으며, B 석회석 2% 첨가시에 가장 높은 강도값을 나타내었다. 이는 석회석이 미분쇄되어 cement 입자 사이를 충전시켜주는 물리적인 효과와 석회석 입자가 수화물을 석출시킬 수 있는 비표면적을 증가시켜 수화반응을 촉진시켰기 때문으로 판단된다.

〈참 고 문 헌〉

1. Walter A. Gutteridge and John A. Dolziel, "Filler Cement; The effect of the secondary component on the hydration of portland cement", *Cem. Conc. Res.*, Vol. 20, 1990, pp. 778~782
2. 한기성, "포항산 규조토를 이용한 포졸란 시멘트의 특성에 관한 연구", *한국요업학회지*, Vol. 10, No. 2, 1973, pp. 85~91
3. A. Goldman and Bentur, "The influence of microfiller on enhancement of concrete strength", *Cem. Conc. Res.*, Vol. 23, 1993, pp. 962~972
4. J. Jambor, "Influence of $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ on the structure of cement paste", 7th Int'l Cong. on the Chemistry of Cement (Paris), Vol. 4, 1980, pp. 487~492
5. Jacques Boron and Christian Douvre, "Technical and economical aspects of the use of limestone filler additions in cement", *World Cement*, Vol. 18, 1987, pp. 100~104
6. 山崎寛司, *콘크리트라이프*, 第8號, 土木學會 (1963)