

슬래그를 혼합한 개량형 벨라이트 시멘트의 특성

안태호 · 박원기 · 박동철* · 심광보 · 최상홀
한양대학교 세라믹공정연구센터, *동양중앙연구소
(1999년 1월 11일 접수)

Properties of the Modified Belite Cement with Slag

Tae Ho Ahn, Won Ki Park, Dong Cheol Park*,
Kwang Bo Shim and Sang Heul Choi

Ceramic Processing Research Center, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Tong Yang Central Laboratories

(Received January 11, 1999)

초 록

천원원료를 사용하여 α -C₂S와 C₄A₃S̄가 주 광물인 modified belite cement(MBC)를 제조하였다. α -C₂S는 borax를 사용하여 상온에서 안정화시켰으며, 이러한 클링커의 특성분석은 XRD, SEM, TEM으로 분석하였다. 또한 슬래그 혼합량에 따른 강도변화와 유동성 및 수화열을 검토하였다. 그 결과 슬래그 혼합시 유동성 증가 및 ettringite와 C-S-H의 생성으로 초기 압축강도가 증진되었다. 슬래그 20 wt%혼합시 7일압축강도가 212 kgf/cm², 90일강도는 355 kgf/cm² 이었다.

ABSTRACT

Modified belite cement clinker containing α -C₂S and C₄A₃S̄ were synthesized from the mixture of raw materials. α -C₂S was stabilized at room temperature by adding borax. Properties of the clinker were characterized with a XRD, SEM, TEM. The additive effects of slag on the hydration properties were also estimated by the measurement of compressive strength, fluidity and heat evolution. The experimental results exhibited that the addition of slag to the belite cement improves the fluidity and early compressive strength due to the formation of ettringite and C-S-H. The compressive strengths of the mortar with 20 wt% slag after 7, 90 days hydration were 212, 355 kgf/cm² respectively.

Key words : Modified Belite Cement, α -C₂S, C₄A₃S̄, Slag, Ettringite, C-S-H

1. 서 론

포틀란트 시멘트는 토목 및 건축분야에서 널리 사용되고 있는 무기 결합제로서, 현재까지 시멘트화학, 제조기술, 시공방법 등 시멘트와 관련된 전반적인 연구가 많이 이루어져 왔다. 최근에는 구조물의 대형화, 고층화 및 고성능화가 진행됨에 따라 수화열에 의한 균열을 제어할 수 있는 저발열 시멘트의 수요가 증가하고 있으며, 작업성 향상 등을 위한 고유동, 고강도 특성을 갖는 시멘트를 필요로 하게 되었다.

C₂S가 주 광물인 belite계 시멘트는 보통 포틀란트 시멘트에 비하여 CaO의 함량이 적고, 저온소성이 가능하여 에너지절감 효과를 기대할 수 있는 한편, CO₂ 배출량 감소로 인한 환경친화성 재료로 부각되고 있다. belite계 시멘트의 낮은 수화열, 높은 유동성은 저발열, 고유동,

고강도를 요구하는 고기능성 시멘트에 접근을 할 수 있는 가능성을 보이고 있다.¹⁾ 그러나 belite는 초기 수화속도가 느려 초기 강도가 낮다. 이러한 낮은 초기강도를 증진시키는 방법으로는 광화제와 용제를 사용하여 원료의 반응성을 향상시키고, 소성온도를 낮추는 방법과 급냉에 의해 수화활성이 좋은 고온상을 상온에서 유지시키는 방법이 논의되고 있으나, 액상성분에 의한 내화물의 침식, 코팅 등 공정상의 문제와 냉각시 냉각속도가 500 k/min 이상의 냉각기술을 요구하는 어려움 등이 있다.

이에 본 연구에서는 이러한 belite계 시멘트의 공정상의 문제점과 냉각기술을 고려하여 초기수화반응을 크게 하여 초기강도를 증진시키고저 고온상인 α -C₂S와 C₄A₃S̄가 주 광물인 modified belite cement를 제조하였고, 슬래그를 첨가하여 초기반응의 증진과 내식성, 내약품성 증진을 시도하였다.

2. 실험 방법

C₂S-C₄A₃S계 modified belite cement 제조를 목표로 하여 클링커를 합성하는데 있어서 C₂S와 C₄A₃S를 제외한 다른 광물의 영향은 최소화시켜 두 광물만 생성토록 하였다. 원료는 석회석, 규석, bauxite 및 석고를 사용하였으며 그 화학조성은 Table 1에 나타내었다. C₂S와 C₄A₃S의 함량비를 60:40으로 고정하고,²⁾ C₄A₃S의 함량을 고려하여 borax 5 wt%를 첨가하여³⁾ 기본 클링커를 제조하였다. 원료를 충분히 혼합하고 1000°C에서 1시간 하소 후 소성온도를 1300°C로 하여 1시간 동안 소성하고 급냉시켜 클링커를 제조하였다.

이렇게 제조된 클링커를 ball mill에서 브레인 3670 cm²/g으로 분쇄한 후 고로 슬래그(브레인 4800 cm²/g)를 각각 20, 30, 40 wt%씩 혼합하고, SO₃/Al₂O₃의 몰비가 약 1.3이 되도록 석고를 10 wt%첨가하여 시멘트를 제조하였다. 이렇게 만든 시멘트에 potassium oxalate(PO)를 클링커에 대해 2 wt%씩 첨가하여 수화 실험을 하였다. 시멘트의 배합비는 Table 2에 나타내었다.

조합원료의 소성거동을 알아보기 위하여 1200°C까지 TG-DTA분석을 하였으며, 성분은 XRD, FT-IR, free CaO로 분석하였다. 또한 XRD를 이용하여 내부표준법에 의한 정량분석을 시행하였다. 내부표준물질로는 α-Al₂O₃를 사용하여 클링커 광물에 대하여 증량비를 변화시켜 얻어진 회절 강도비로 구성비를 구하였다.^{4,5)} 클링커의 결정상 분석은 전자현미경(SEM: EDAX), 투과전자현미경(TEM)으로 검토하였으며, 시멘트의 수화는 conduction

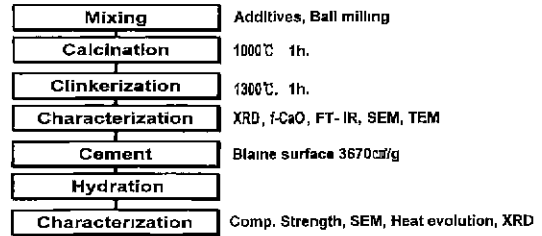


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

calorimeter로 23°C에서 W/C 0.5의 조건으로 48 hrs 동안 수화열을 측정하였고, XRD, SEM으로 수화생성물의 과단면을 관찰하였다 이때 W/C는 0.5로 하였으며 25°C, 상대습도 100%에서 양성하였다. 또 KS L 5105에 따라 몰탈을 만들어 압축강도를 측정하였다 실험공정은 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 클링커의 특성분석

고온형의 C₂S를 함유하는 modified belite cement를 제조하기 위해 먼저 TG-DTA를 통하여 조합원료의 열적 거동을 알아보았다(Fig. 2) 실험은 대기 중에서 heating rate 10°C/min로 가열하였다. DTA 분석결과 747°C에서 흡열반응을 보이고 있는데 이는 borax의 용융에 의한 것으로 이로 인하여 용액상의 최초 출현 온도를 낮추고 용액의 점도 및 표면장력을 변화시킨 것으로 보여진다. 908°C에서의 큰 흡열 peak는 CaCO₃의 탈탄산 반응으로

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

Table 2. Chemical Composition of Sample

Sample No.	Composition
D0	(Clinker+Gypsum)(100 wt%)
D2	(Clinker+Gypsum)(80 wt%) +Slag(20 wt%)
D3	(Clinker+Gypsum)(70 wt%) +Slag(30 wt%)
D4	(Clinker+Gypsum)(60 wt%) +Slag(40 wt%)

*PO(2 wt%)

*PO: Potassium oxalate (K₂C₂O₄ · H₂O).

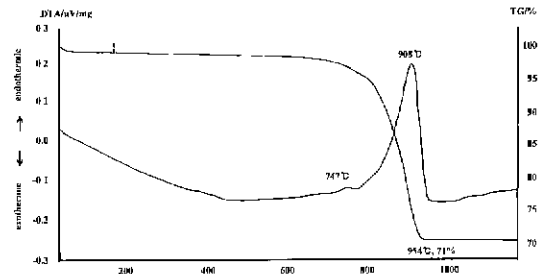


Fig. 2. TG-DTA curve of raw-mix.

인한 것이다. TG 분석결과 954°C에서 70.8%가 남아있는 것을 확인할 수 있었는데, 이것은 원료 중에서 CO₂와 H₂O가 분해되어진 것으로 소성 클링커의 free CaO 양은 측정결과 0.06%로서 비교적 잘 소성 되어진 것을 확인할 수 있었다.

1300°C에서 1시간동안 소성하여 얻어진 clinker가 목적 조성인 C₂S(60)와 C₄A₃S(40)로 생성되었는지를 확인하기 위해서 먼저 XRD 분석을 하였다(Fig. 3(a)). 그 결과 주상이 C₂S와 C₄A₃S로 구성되어 있다는 것을 확인하였으며,⁹ XRD를 이용하여 정량 분석한 결과(Table 3.) C₂S는 57%, C₄A₃S가 34%로 목적조성에 근접한 것으로 확인되어졌다.

클링커의 FT-IR 분석결과는 Fig. 3(b)와 같다. C₂S의 다형에 대한 FT-IR 분석은 Ghosh와 Trivino의 결과^{7,8)}를

참조하여 분석하였다. 895, 980 cm⁻¹에서 강한 α-C₂S의 peak가 확인되었고, 520 cm⁻¹에서 약간의 β-C₂S의 peak 또한 확인되었다. 그외에 421, 647, 695 cm⁻¹는 C₄A₃S의 peak와 일치하는 것으로 확인되어졌다.⁴⁾ 이러한 결과는 XRD 분석과 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다.

수화시 수경성, 팽창성을 가지고 있는 C₄A₃S는 porous crystal frame work로 이루어져 있다고 보고되어져 왔으며,⁹⁾ 이것은 Fig 4의 SEM 분석을 통하여 확인할 수 있었다. 또한 EDAX 분석을 통하여도 C₂S와 C₄A₃S가 목적조성인 60:40에 근접한 클링커가 제조되어진 것도 확인할 수 있었으며, 이것은 XRD를 이용한 정량분석결과와 일치하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 clinker의 TEM 사진분석결과를 보여주고 있으며, (b)의 회절 pattern 분석결과(film indexing)

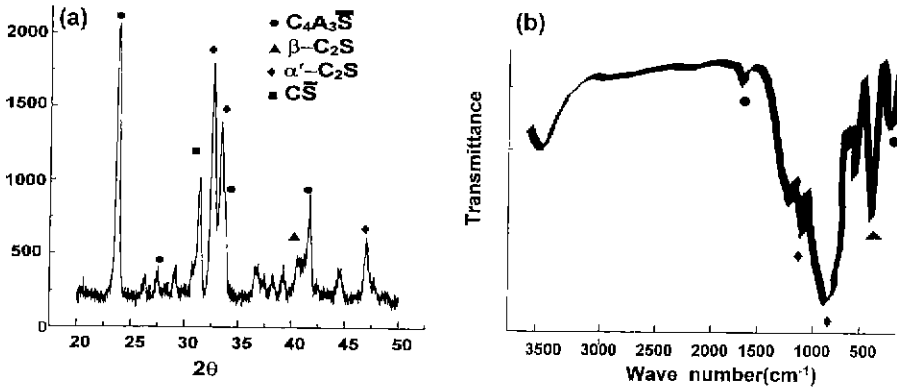


Fig. 3. XRD and FT-IR of clinker (a) XRD analysis (b) FT-IR analysis

Table 3. Quantitative Analysis of C₂S and C₄A₃S in Clinker

Clinker phase	C ₂ S	C ₄ A ₃ S	CS and unreacted material
wt%	57	34	9

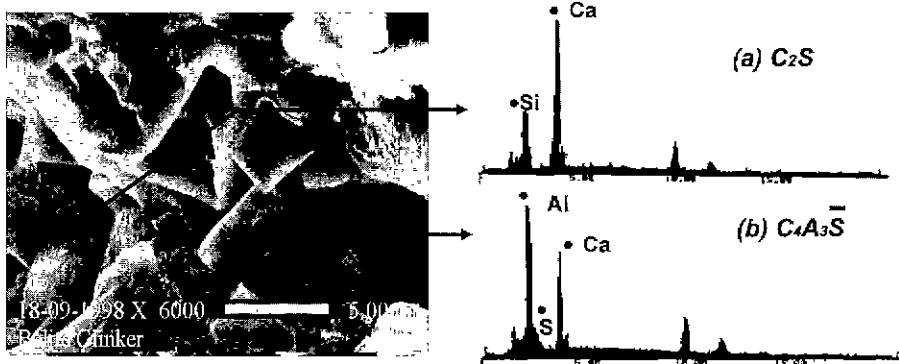


Fig. 4. SEM micrograph and EDAX of clinker (a) C₂S (b) C₄A₃S.

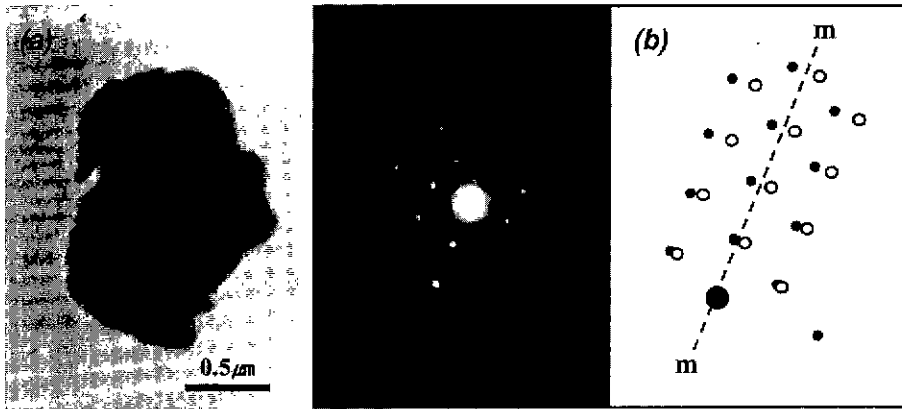


Fig. 5. TEM micrograph of clinker with the twin plane.

α 상에서 β 상으로 displacive transformation이 되는 과정에서 나타나는 twin pattern이 나타났다. 이러한 twin plane은 orthorhombic의 α -C₂S가 β twin plane(m-m)을 orthorhombic의 거울면으로 하여 monoclinic의 β 로 martensitic transformation이 되는 동안에 twinning이 일어난 것으로 추정되어지며,^{9,10)} 이것은 XRD, FT-IR 및 여러 분석결과에서 α 상과 약간의 β 상이 존재하는 것과 일치하는 것을 확인 할 수 있었다.

3.2. 시멘트의 수화

시멘트의 수화열 측정결과는 Fig. 6에 나타내었는데 초기수화반응이 활발해진 것을 볼 수 있으며 슬래그의 첨가량이 증가함에 따라 초기수화발열이 적어지는 것을 알 수 있었다. 수화발열속도곡선을 보면 induction period와 acceleration period가 줄어든 것을 볼 수 있는데 이것은 초기 수화속도가 큰 C₄A₃S에 의한 것으로 사료된다. 이러한 수화발열속도곡선의 형태는 전형적인 OPC의 수화발열속도 곡선에 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. 7).

Fig. 8은 수화물의 재령에 따른 SEM 분석결과이다. 슬래그가 첨가되지 않은 D0의 경우 1일에서 침상형의 ettringite가 생성되어지고 있는 것은 확인할 수 있는데 이것은 수화발열속도곡선에서 보이듯이 D0의 수화가 가장 활발하게 진행되어진 것과 일치하고 있음을 보여주고 있다. D2의 경우에는 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.¹¹⁾ 3일에서는 C₄A₃S에 의해 생성된 ettringite 및 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 수화반응은¹²⁾ 수화초기에는 C₄A₃S가 석고와 반응하여 빠르게 ettringite 및 AH₃를 생성하게 되며, AH₃는 C₂S 수화에서 생성되어지는 CH 및 석고와 반응하여 곧 ettringite를 생성하고, SO₄²⁻농도가 저하되면서 monosulfate로 전이하게 된다. 또한 C₂S의 수화

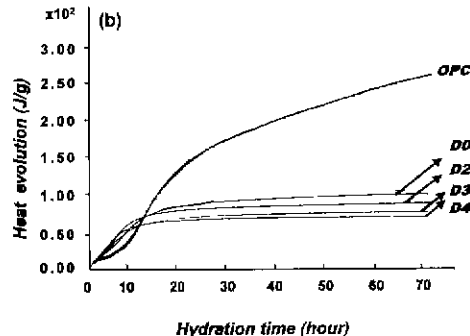
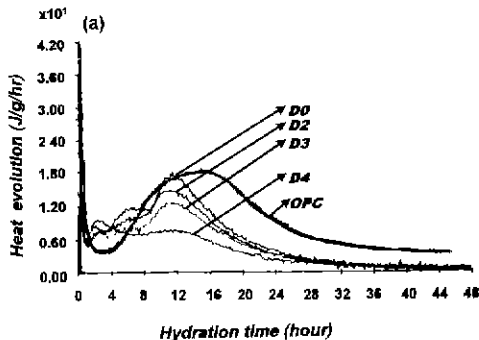


Fig. 6. Heat evolution of each sample.

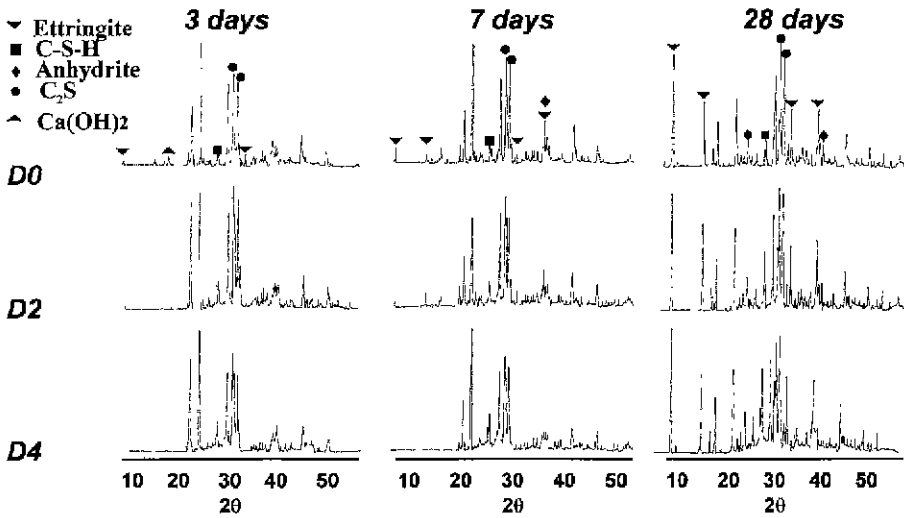


Fig. 7. XRD patterns of each hydrated sample.

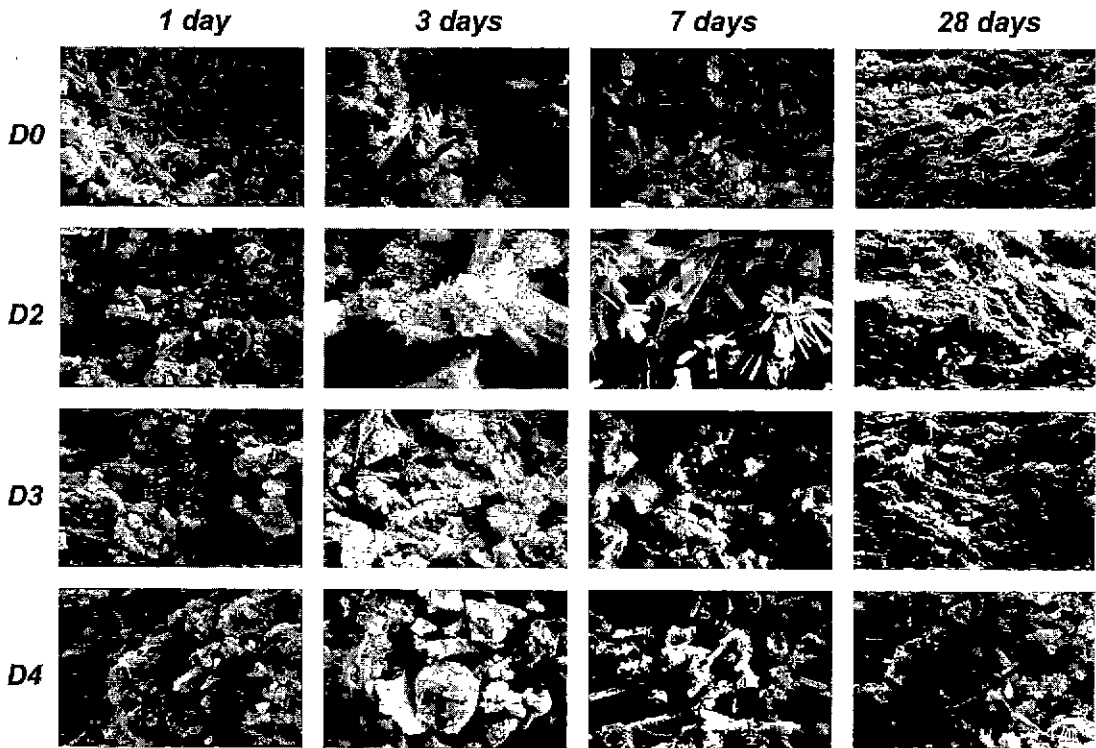


Fig. 8. SEM photographs of each hydrated sample.

로 C-S-H가 생성된다.

각 시멘트의 ρ_{ow} 값은 120전후로 OPC와 비교할 때 전체적으로 유동성이 좋아진 것을 알 수 있었다.

압축강도는 수화열, XRD, SEM 분석결과 예견되었던 것과 같이 D0, D2가 D3, D4보다 높은 초기강도를 보

였다(Fig. 9). 또한 3일 이후부터는 D2가 D0보다 강도가 높아지고 있는데 이것은 C_2S 의 수화로 생성된 $Ca(OH)_2$ 가 잠재수경성재료인 슬래그의 수화를 활성화하여 강도가 증진되어진 것으로 보인다. 또한 Al_2O_3 성분도 용출되어지면서 C-A-H계 수화물을 생성하여 석고와 반응후

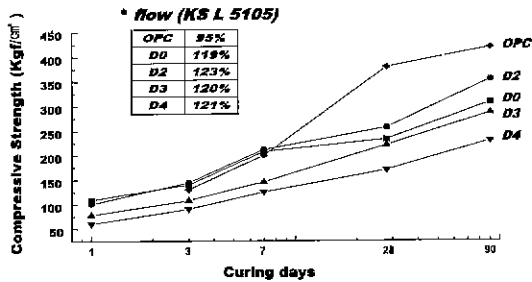


Fig. 9. Compressive strength of cement mortar as a function of curing time.

ettringite, monosulfate의 수화물을 생성하면서 강도발현이 되어진 것으로 판단된다.¹³⁾ 마찬가지로 D3, D4에서도 CH가 생성되어지나, 생성되어지는 CH의 양이 상대적으로 적고 슬래그가 많아 D0와 D2보다 강도가 저하된 것으로 고려되어진다.

PO 2 wt% 첨가는 초기 수화반응을 가속화시켜 강도가 증진되어진 것으로 고려되어진다. 이러한 반응은 PO 내에 함유되어 있는 올실라토($C_2O_4^{2-}$)가 칼슘이온과 반응하여 착물을 형성한 것으로 보여지며,¹⁴⁾ 착물형성으로 인한 칼슘이온의 감소로 지속적인 수화가 가능해, 내부의 미반응된 수화물이 수화가 치밀하게 일어날 수 있도록 반응을 진행하고 있는 것으로 보여진다.

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

이러한 결과들은 보통 포틀랜드시멘트에 비하여 고유동성이며 초기 수화열이 낮은 시멘트의 제조 가능성을 보이고 있다.

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 $C_4A_3\bar{S}$ 의 함량을 60:40이 되도록 배합하고 붕사를 5 wt% 첨가하여 1300°C에서 소성한 클링커는 α' - C_2S 와 $C_4A_3\bar{S}$ 가 주광물이었으며, 여기에 슬래그 및 석고를 첨가하여 제조한 시멘트의 수화특성 분석결과 초기수화반응이 증진되었다. 슬래그를 20 wt%첨가한 경우 7일 압축강도가 212 kgf/cm², 90일 압축강도는 355 kgf/cm²로서, 고유동성의 초기 수화열이 낮은 시멘트가 제조 가

능하였다.

감사의 글

본 연구는 한양대학교 세라믹공정연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금에 의한 것입니다.

REFERENCES

1. A. K. Chatterjee, "High belite Cement-Present Status and Future Technological Options," *Cem. Conc. Res.*, **26**(8), 1213-1225 (1996).
2. 최연복, 이양수, 김남호, 최상훈, "클링커 광물 함량 변형시 Modified Belite Cement의 특성," *요업학회지*, **35**(5), 479-485 (1998).
3. G. K. Molr and F. P. Glasserm "Mineralizers, Modifiers and Activators in the Clinker Process," *Inter. Cong. Chem. Cem.*, vol 1, 125-152 (1992).
4. R. Jenkins, R. W. Gould and D. Gedcke, "Quantitative X-ray Spectrometry," Marcel Dekker Inc. (1992).
5. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction Quantitative Analysis* 2nd ed, Addison Welsey Press, New York, 1988.
6. Z. Peixing, C. Yimin, S. Liping and Z. Guanying, "The Crystal Structure of $C_4A_3\bar{S}$," *Inter. Cong. Chem. Cem.*, vol.2, 201-208 (1993).
7. S. N. Ghosh and S. K. Handoo, "Infrared and Raman Spectral Studies," *Cem. Conc. Res.*, **10**, 771-782 (1980).
8. F. Puertas and F. Trivino, "Examination by Infrared Spectroscopy for the Polymorphs of Dicalcium Silicate," *Cem. Conc. Res.*, **15**, 127-133 (1985).
9. I. Jelenic, A. Bezjak and M. Bujan, "Hydration of B_2O_3 -Stabilized α' and β -modifications of Dicalcium Silicate," *Cem. Conc. Res.*, **8**, 173-180 (1978).
10. 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).
11. 이성호, 박동철, 김남호, 최상훈, "석고와 슬래그를 첨가한 Active-Belite Cement의 수화특성," *요업학회지*, **35**(4), 339-346 (1998).
12. W. Yaumou, "An Investigation into Cement CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-SO₃ System," *8th Inter. Cong. Chem. Cem.*, vol.2, 300-309 (1986).
13. R. Kondo, "Chemistry of Iron and Steel Slags," (in Jpn), *Gypsum and Lime*, **No.147**, 71 (1977).
14. R. Trettin and G. Oliew. "Very Early Hydration of Dicalcium Silicate-polymorphs," *Cem. Conc. Res.*, **21**, 757-764 (1991).