

CAS계 급결재를 이용한 고로슬래그시멘트의 초기수화

이형우* · 김정환

〈한일시멘트 대전연구소〉

1. 서 론

고로 슬래그는 다른 어떤 산업 부산물과 비교할 때 대량으로 배출되며 성질 또한 매우 유용하여 현재 가장 많이 사용되고 있는 잠재수경성 재료이다.

최근 고로슬래그시멘트는 슬래그의 혼합비나 분말도를 변화시키거나, 기타 다른 재료의 첨가 등으로 무수축, 팽창시멘트, 초미분말 고강도시멘트, 내산성시멘트, 초저발열시멘트 또는 토양안정제 등 특수시멘트로의 개발이 가속되고 있다.

더우기 이러한 특수시멘트나 일반 고로슬래그시멘트는 경제적, 환경적 문제를 들어 슬래그의 사용량이 점차 증가하는 추세이다. 고로슬래그 시멘트는 보통 포틀랜드 시멘트에 비해 슬래그의 포졸란 반응으로 인해 장기강도는 매우 뛰어나지만 슬래그가 첨가되는 양에 비례하여 초기 수화반응성은 저하되어 응결 지연 및 초기강도 저하 등의 결점을 가지고 있다.

따라서 본 실험에서는 이와같은 결점을 보완해보기 위하여 고로슬래그 시멘트에 용해도가 낮은 천연무수석고와 CAS계 급결재(이하 CAS로 약칭하겠음)를 첨가하여 그 첨가량 변화에 따른 초기 수화생성물의 형

성 및 변화과정을 살펴보았으며, 더불어 응결시간과 압축강도 등을 측정하였다.

2. 실험방법

2.1. 사용재료 및 배합비

사용한 재료의 화학분석치와 물리적 특성치를 Table 1, 2에 나타내었다.

시멘트는 당사의 클링커를 실험용 볼밀에서 분쇄한 것이며 슬래그는 염기도 1.82의 양질의 포항산 고로슬래그를 사용하였다.¹⁾ 첨가재로 태국산 천연무수석고와 당사가 제조한 C₄A₃S가 주성분인 CAS 클링

Table 1 Chemical Composition of Used Materials

Sample ID	Blaine(cm ² /g)	BET(m ² /kg)	Hydraulic factor
Cement	3,470	-	
Slag	4,350	-	1.82
Natural Anhydrite	-	2.34	
CAS	3,500	-	

Table 2 Typical Properties of Used Materials (%)

Sample ID	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig. loss	Sum
Cement	22.65	5.40	3.43	62.95	2.32	0.47	0.61	97.83
Slag	33.51	16.46	1.02	40.38	4.03	0.46	1.44	97.30
Natural Anhydrite	0.26	0.99	0.02	40.80	0.00	54.68	1.56	97.71
CAS	9.21	36.03	1.54	42.12	1.03	9.80	0.30	100.02

커를 분쇄, 혼합 사용하였다(Fig 1,2). 슬래그 시멘트의 배합비는 Table 3에서와 같이, 시멘트:슬래그를 60:40으로 고정하고, 무수석고를 2-8%, CAS를 0-5%로 혼합 첨가하여 A2, A4, A6, A8의 4 series의 배합비를 설정하였으며, 초기 수화생성물의 형성과 변화과정을 검토하기위해 W/C=0.45의 일정한 물비로 수화시켰다.

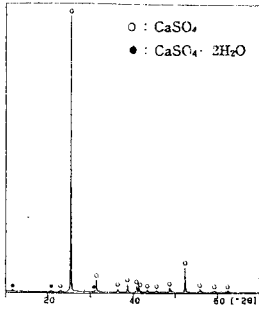


Fig. 1 XRD Patterns of natural anhydrite

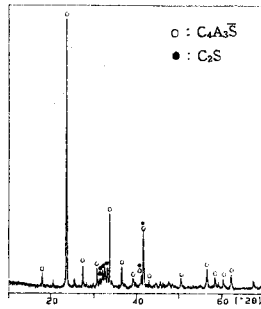


Fig. 2 XRD Patterns of CAS clinker

2.2. 분석 및 측정

각 배합비에 따른 페이스트 수화경화체에 대해서 XRD와 DTA를 이용하여 정성분석을 하였으며, 물리, 화학적특성을 확인하기위해 기공분포, 미소수화열량, SEM, 응결시간 등을 측정하였고 더불어 모르타르 압축강도를 측정하였다.

2.2.1. X선 회절분석

Phillips사의 PW-3710을 이용하여 원재료 및 수화물의 XRD 분석을 하였다. 측정조건은 CuKα (Ni filter), 40KV, 20mA, scanning speed 0.04 /sec, 2θ=5-45° 로 하였다.

2.2.2. 미소수화열량 측정

Tokyo Riko제 Twin type conduction calorimeter, Model TCC-2를 사용하여 초기수화열량을 측정하였다. 시료 5g, 수화온도 20℃, W/C=0.6로 하였다.

2.2.3. 시차열분석

PL-Thermal Science사의 STA-1640으로써 승온

Table 3. Mixing Ratio of Slag Cement with Natural Anhydrite and CAS

Sample Series	Cement	Slag	Anhydrite	CAS
A2	60	40	2	0
				1
				3
				5
A4			4	0
				1
				3
				5
A6			6	0
				1
				3
				5
A8	8	0		
		1		
		3		
		5		

온도 20℃/min로 하여 550℃까지 측정하였다.

2.2.4. 주사전자현미경 관찰

일본 JEOL사의 JEOL 6400을 사용하여 가속전압 10KV, 측정배율 ×5,000으로 수화경화체의 미세구조를 관찰하였다.

2.2.5. 기공분포 측정

수화 경화체의 치밀화 정도 및 기공크기 분포를 확인하기위해 Micromeritics사의 Autopore II 9220형 Mercury porosimeter를 사용하였으며, 최대 압입압력은 413.64MPa (60,000psi) 이다.

2.2.6. 응결시간 및 압축강도 측정

각 배합 series 모두 KSL 5103에 의해 주도를 결정 후 길모아 침으로 페이스트 응결시간을 측정하였으며, KSL 5105에 의해 1, 3, 7, 28, 90일 모르타르 경화체의 압축강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험은 포틀랜드 시멘트 - 슬래그계의 수화에

CAS와 천연 무수석고를 첨가하여 그 영향을 검토한 것으로서 수화과정에서는 ettringite의 형성이 관찰되어진다.

이론적으로 $C_4A_3\bar{S}$ 와 무수석고의 반응으로 ettringite는 다음식에 의거 반응 초기에 지속적으로 형성되며, $C_4A_3\bar{S} + 8CaSO_4 + 6Ca(OH)_2 \rightarrow 3(C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 32H_2O)$ 이러한 수화과정에서 ettringite의 형성을 위해 과량의 물이 소모되고 조직은 치밀해져 높은 기계적 강도를 나타낼 수 있다. 그러나 수화과정은 단순하지 않아 불투성 막의 형성으로 Ca^{2+} 나 SO_4^{2-} 이온의 용해를 억제시켜 monosulphate와 같은 수화물의 석출을 방해하여 ettringite의 과대성장으로 강도는 약해지고 때때로 조직 팽창까지 유발시키게 된다.²⁾

따라서 CAS와 무수석고를 슬래그시멘트에 첨가할 경우, CAS와 무수석고의 혼합비를 다양하게 고려할 필요가 있어서 표 3 과 같은 다양한 배합비를 설정하여 각각의 수화과정을 검토하여 보았다.

3.1. 초기 수화생성물 분석

Fig 3은 A2 series 즉, 천연무수석고 2%, CAS 0, 1, 3, 5%를 첨가하여 W/C=0.45로 1일 수화시킨 경화체의 XRD pattern이다. 확인된 peak는 미수화 시멘트 광물과 $Ca(OH)_2$ 그리고 ettringite peak로서 천연무수석고 2%가 첨가될 경우, 그 양이 소량이어

서 모두 다 시멘트의 C_3A 나 C_4AF 그리고 첨가된 CAS의 $C_4A_3\bar{S}$ 와 반응하여 ettringite를 생성시키며 소모되었다.

또한 CAS가 많이 첨가될 수록, $Ca(OH)_2$ 의 생성량이 점점 적어져서 CAS 5% 첨가될 경우에 $Ca(OH)_2$ peak는 전혀 나타나고 있지 않으며 C_3S 나 C_2S peak도 감소하지 않았다. 결국 시멘트의 C_3S 나 C_2S 가 정상적으로 반응을 하지 않았다는 것을 의미하는데 이는 무수석고보다 많은 양의 CAS가 첨가될 경우, 첨가된 $C_4A_3\bar{S}$ 가 C_3S 나 C_2S 의 수화를 억제하는 것이 아니고 $C_4A_3\bar{S}$ 의 수화반응성이 C_3S 나 C_2S 보다 빨라서 우선적으로 무수석고와 반응하여 ettringite를 형성시킬 때나, 이 반응 후에도 남아있는 $C_4A_3\bar{S}$ 가 다시 수화반응하여 ettringite를 형성할 때 C_3S 나 C_2S 결정 주변의 물을 수화 2시간 이내에 급속히 흡수하여 소모해 버리기 때문에 W/C=0.45로 제조하여 습윤양생시킬 경우에는 C_3S 나 C_2S 가 반응할 물양이 다른 시료에 비해 부족하게 되어 수화가 정상적으로 진행되지 못하였기 때문으로 생각된다.

이와같은 현상은 무수석고를 4% 첨가한 A4 series에서도 같은 양상으로 나타나고 있다 <Fig 4>.

그러나 무수석고를 8% 첨가한 A8 series 경우에는 <Fig 5>에서 볼 수 있듯이 CAS를 3% 이상 첨가해도 $Ca(OH)_2$ peak는 관찰되며 이는 C_3S 나 C_2S 의 수화가 진행되었음을 말해 준다. 또한 CAS를 첨가하

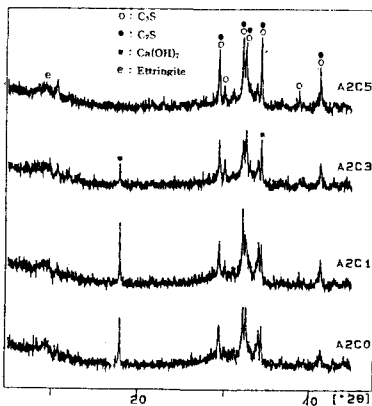


Fig. 3 A2 series

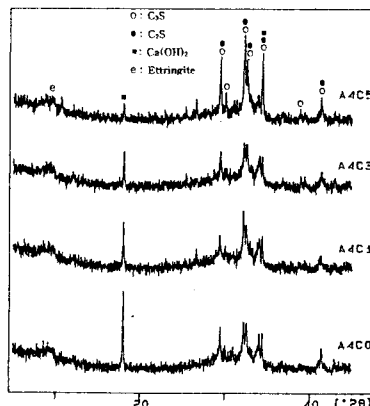


Fig. 4 A4 series

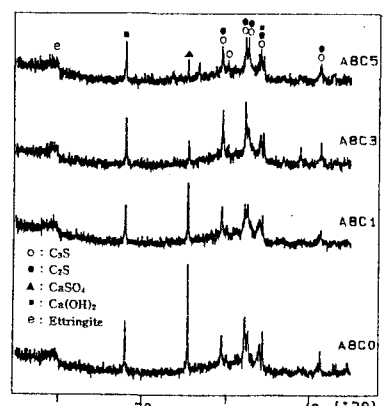


Fig. 5 A8 series

XRD Patterns of hardened slag cement paste moist cured at W/C=0.45(1day)

지 않은 경우인 A8C0에서는 C_3A 나 C_4AF 와 반응하고 남은 무수석고의 양이 존재하지만 CAS 첨가량이 증가할 수록 첨가된 CAS 와 무수석고와의 지속적인 반응으로 ettringite가 형성되어 무수석고의 peak는 점점 감소하고 있는것을 볼 수 있다. 결국, A8 series는 A2 series와 달리 무수석고의 양이 많기 때문에 CAS 를 5%까지 첨가하여도 모두 초기에 ettringite화하여 잔여 CAS 를 남기지 않기 때문에 잔존하는 물이 C_3S 나 C_2S 와 반응하고 시멘트입자의 수화가 진행될 수 있었던 것으로 생각할 수 있다. 이를 재확인 하기위해, 무수석고와 CAS 만을 단독으로 2:1, 2:5, 8:1, 8:5로 혼합하여 $W/C=0.45$ 로 1일 습윤양생시킨 결과, <Fig 6>에서 보듯이 A2C1 즉, 무수석고: CAS 를 2:1로 수화시킨 경우, CAS 전량 무수석고와 반응하여 ettringite를 생성시켰지만 2:5로 수화시킨 경우 (A2C5)에는 CAS 의 과량 첨가로 인해 무수석고와 반응 후 물량부족으로 ettringite화 하지 못하고 남아있는 CAS 를 발견할

수 있었다.

그리고 A8C1 즉, 무수석고: CAS 를 8:1로 수화시킨 경우에는 CAS 의 소량 첨가로 인해 CAS 전량 무수석고와 반응하여 ettringite를 형성하고 반응 후에도 물은 잔존하여 무수석고와 반응, 이수석고화 시키는 것을 확인할 수 있었다 <Fig 7>.

따라서 $W/C=0.45$ 일때, 슬래그 시멘트에 첨가되는 무수석고의 양보다 CAS 의 첨가량이 많은 경우에는 1일 양생시 사용 물량이 모두 다량의 ettringite를 생성시키는데 사용되고 물 부족을 초래하여 시멘트의 수화는 진행되기 어렵지만 CAS 의 첨가량이 적을 경우에는 소량 ettringite를 생성시키고도 물이 남게되어 이 물과 시멘트의 수화반응이 정상적으로 진행되게 되는 것이다. 그렇지만 역시 CAS 를 첨가할 경우에는 어떤 시료든지 정도차이는 있지만 수화초기에 물부족을 초래하리라 생각되며 첨가량을 고려해 주어야만 할것으로 생각된다.

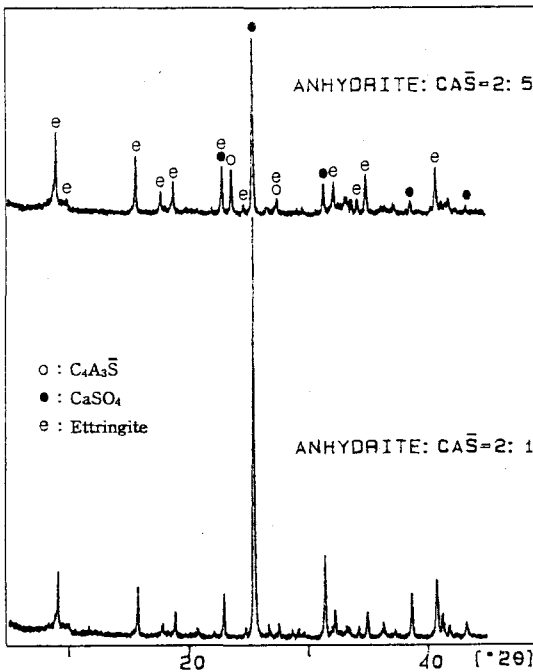


Fig. 6 XRD Patterns of hardened specimen composed of natural anhydrite and CAS with the ratio of 2:1 and 2:5 ($W/C=0.45$ for 1 day)

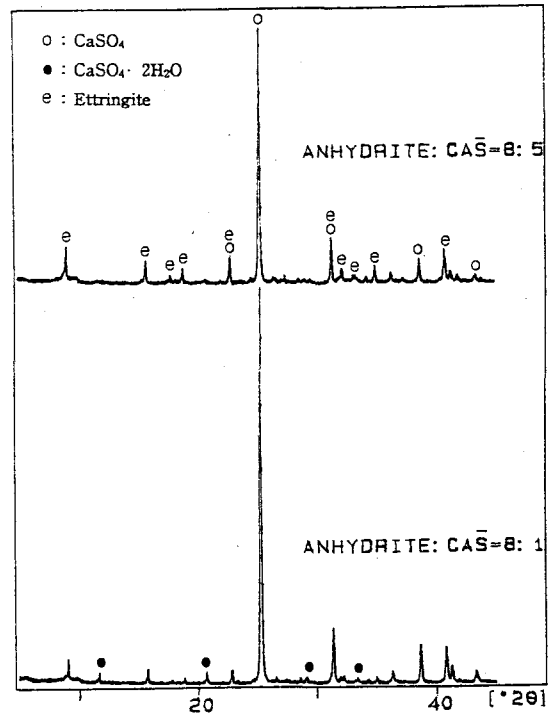


Fig. 7 XRD Patterns of hardened specimen of natural anhydrite and CAS with the ratio of 8:1 and 8:5 ($W/C=0.45$ for 1 day)

Table 4 Setting Time of Slag Cement with Natural Anhydrite and CAS

Sample ID	Initial setting time (min)	final setting time (hr:min)	
A2	A2C0	27	2:20
	A2C1	16	1:22
	A2C3	5	1:10
	A2C5	5	50
A4	A4C0	233	6:02
	A4C1	146	5:20
	A4C3	52	1:57
	A4C5	31	1:01
A6	A6C0	240	5:55
	A6C1	210	5:10
	A6C3	90	2:55
	A6C5	60	2:05
A8	A8C0	240	6:40
	A8C1	130	6:00
	A8C3	57	4:27
	A8C5	30	2:25

3.2. 응결시간 및 수화열

각 배합비로 혼합한 시료의 응결시간 측정결과는 Table 4와 같다. 우선 CAS를 첨가하지 않고 천연무수석고만을 첨가한 경우, A2C0는 시멘트의 응결지연을 시키기에는 그 양이 매우 적어 flash setting을 보였다. 하지만 천연무수석고의 첨가량이 증가할수록 응결시간은 점점 길어져서 전체 SO_3 가 2.65% 이상이 되는 A4C0 부터는 일반 슬래그 시멘트와 비슷한 응결시간을 나타냈다.

각 천연무수석고에 CAS를 5%까지 첨가할 경우, CAS 첨가량이 증가할수록 응결시간은 짧아지며 특히 초결의 경우에 그 영향은 더욱 커서 CAS를 1%만 첨가하여도 초결이 30분내지 2시간 정도 짧아졌으며 CAS를 3% 이상 첨가할 때는 응결시간 단축이 가속되어 급결이 일어나는 것을 알 수 있다.

이와같은 현상은 CAS가 첨가될수록 무수석고와 CAS의 반응에 의해 초기에 ettringite의 형성이 많아지기 때문이며 CAS를 1%를 초과하여 첨가한 경

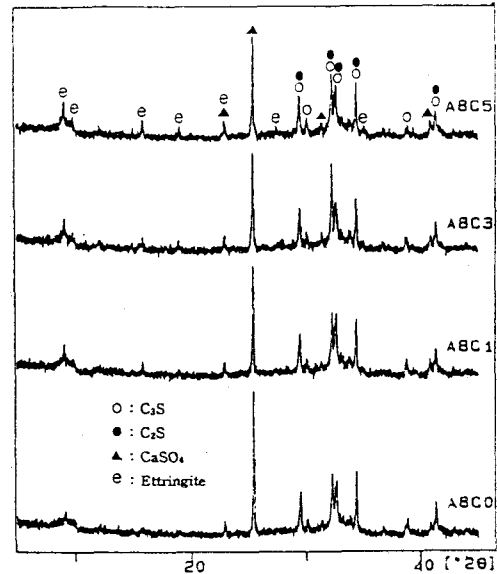


Fig. 8 XRD Patterns of hardened A8 series slag cement paste moist cured at $W/C=0.45$ for 30mins. (A8 series : sample with natural anhydrite 8% and CAS 0, 1, 3, 5%)

우에는 작업성 결여의 문제점을 나타냈다. 적절한 응결시간을 보인 A8 series의 초기 수화시에 ettringite 형성을 확인하기 위하여 A8C5 시료의 초결시간인 30분을 근거로 하여 A8 series의 각 시료를 $W/C=0.45$ 로 30분간 수화시킨 후 XRD 측정 결과 (Fig 8)에서 보듯이 첨가된 CAS의 양이 증가할수록 ettringite가 많이 형성되었으며 무수석고 peak는 감소하고 있는 것을 알 수 있다.

수화생성물의 변화과정을 보기위하여 열분석을 실시하였다 (Fig 9). CAS를 넣지 않은 A8C0와 CAS를 5% 첨가한 A8C5의 30분과 1일 수화물의 열분석 peak는 역시 초기에 A8C5의 시료에서 보다 많은 양의 ettringite 생성을 확인했으며, 1일 수화물에서 나타난 monosulphate의 peak도 더 크게 나타나고 있다. Flash setting을 보이는 A2series와 정상응결의 A8 series의 초기 2시간까지의 미소수화열량을 측정 한 결과 (Fig 10), A2 series는 무수석고의 부족으로 초기에 calcium aluminate 수화물의 형성에 의해 1차 발열 peak가 매우 크게 나타났으나 A8 series는 이에 비해 크게 감소하였다. 각 series 모두 CAS가

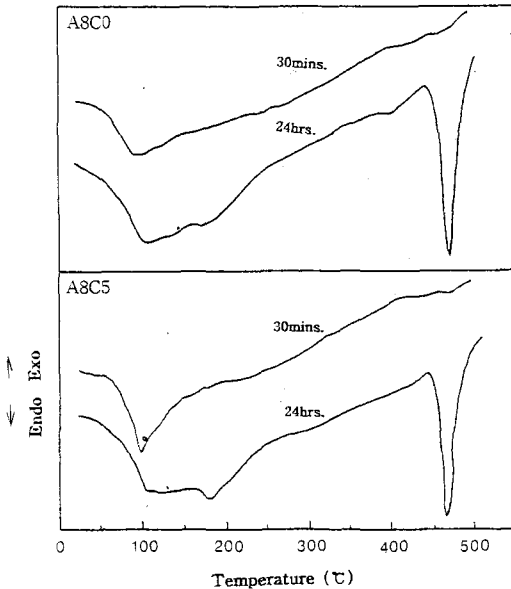


Fig. 9 DTA curves of A8C0 and A8C5 hardened slag cement paste cured at W/C=0.45 for 30mins and 1hr

많이 첨가될 수록 1차 peak가 낮아지는데 이는 반응 초기에 C₃A나 C₄AF와 반응할 무수석고의 일부가 C₄A₃S와 반응을 하기 때문으로 생각되며, 또한 A8 series에서 뚜렷하게 나타나는 것처럼 1차 발열 peak 이후에 2시간 까지 지속적인 발열을 볼 수 있는데 이것은 천연무수석고의 용해도가 낮아서 C₃A나 C₄AF와 반응하고 남은 무수석고와 C₄A₃S의 지속적인 반응으로 인한 ettringite의 생성을 의미하며 이미 생성된 ettringite의 monosulphate로의 전이시 발생하는 열도 포함되었으리라 생각된다.

3.3. 압축강도 및 미세구조

각 series의 수화시간별 압축강도를 Table 5에 나타냈다. 압축강도는 무수석고를 많이 첨가할수록 증가하여 무수석고가 1일 수화 후에도 잔존하고 있는 A8 series에서 높은 값을 보였으며, 각 series 공히 1%의 CAS를 첨가하였을 때 가장 높은 강도치를 나타냈다.

CAS를 1% 초과 첨가하여 1일간 습윤양생 시킨 경화체의 경우 그림 3-5의 XRD pattern에서 보듯

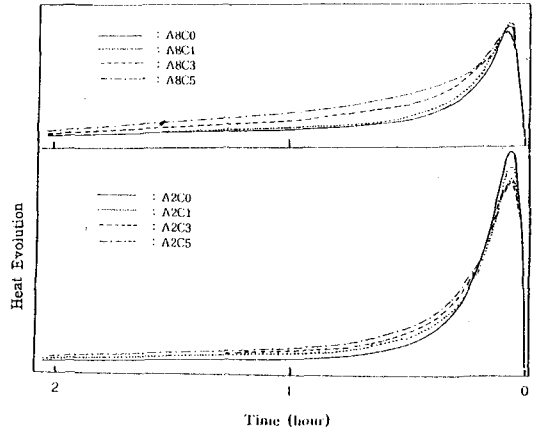


Fig. 10 Early heat evolution curves of A2 and A8 series slag cement paste cured at 20°C

이 초기에 무수석고와 반응하여 ettringite 생성으로 물량 부족을 야기시켜 시멘트의 C₃S나 C₂S가 정상적으로 수화하지 못하여 1일 강도는 감소하였다. 그러나 이후 수중양생에 의한 1일 양생 이후에도 강도는 같은 경향으로 감소하고 있는데 이를 설명하기 위하여 비교적 좋은 강도치를 나타내는 A8 series의 1, 3일 수화경화체의 기공분포를 측정해 보았다 (Fig 11, 12).

1일 수화경화체의 기공분포를 비교해 볼 때, A8C1

Table 5 Compressive Strength of Slag Cement Mortar with Natural Anhydrite and CAS

Sample ID	Compressive Strength (kg/cm ²)					
	1day	3days	7days	28days	90days	
A2	A2C0	58	109	182	332	375
	A2C1	55	112	171	326	368
	A2C3	22	75	130	245	301
	A2C5	11	54	94	187	267
A4	A4C0	70	140	197	301	369
	A4C1	78	151	208	306	373
	A4C3	70	134	182	317	373
	A4C5	64	123	174	297	375
A6	A6C0	85	166	232	318	377
	A6C1	90	168	217	299	363
	A6C3	73	159	223	326	376
	A6C5	69	148	202	324	379
A8	A8C0	82	183	246	339	408
	A8C1	86	195	242	346	421
	A8C3	86	176	238	321	373
	A8C5	86	172	228	322	373

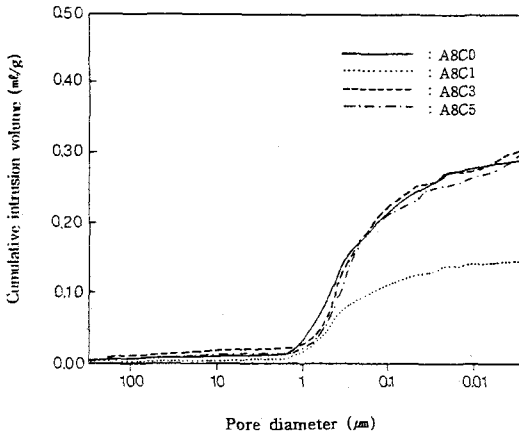


Fig. 11 Pore size distribution of A8 series hardened slag cement paste cured at W/C=0.45 for 1 day

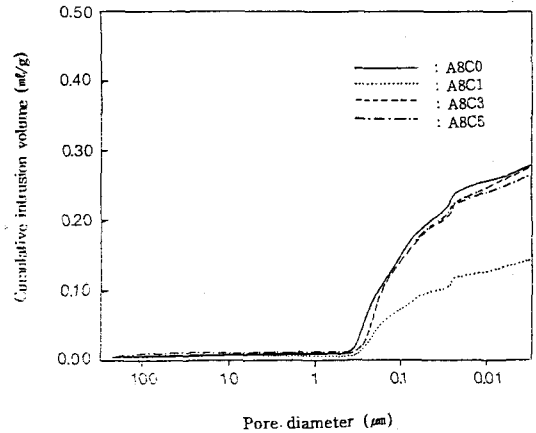


Fig. 12 Pore size distribution of A8 series hardened slag cement paste cured at W/C=0.45 for 3 day

즉, CAS 를 1% 첨가하였을 때 CAS 를 넣지않은 A8C0보다 total intrusion volume이 낮게 나타났다. 이는 적당량의 ettringite의 생성과 monosulphate로의 전이에 의해 조직이 치밀해진것을 의미하며, CAS 를 1% 초과하여 첨가한 A8C3, A8C5의 경우에는 다시 total intrusion volume이 증가하고 1 μm 이상의 큰 기공이 A8C0나 A8C5 보다 더 많이 형성된것을 볼 수 있는데 이것은 물량 부족으로 인해 시멘트 입자의 수화가 활발히 진행되지 못하였고 또한 CAS 의 첨가량이 많아서 과량의 ettringite의 생성으로 인해 조직이 오히려 팽창된 것으로 생각된다. 따라서 1일 강도는 감소하며, 수중양생인 3일 수화경화체에서도 이와 같은 기공들이 시멘트 입자의 수화에 의해서 쉽게 메꾸어지지 않고 1일과 동일한 기공분포를 보이고 있어 1일 강도치와 같은 양상으로 3일강도는 감소하고 있는 것이다.

(Fig 13)은 A8C0와 A8C5의 수화경화체의 SEM 관찰 사진으로서 물과 혼련 후 30분후의 ettringite는 역시 A8C5가 많았으며 6시간 후에는 수화 초기와는 달리 강도에 그다지 영향을 미치지 못하는 1 μm 정도의 ettringite가 대량 생성되는 것을 볼 수 있었다.³⁾ 24시간 수화경화체에서는 전이된 monosulphate가 A8C0보다도 더 많이 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있었다.

3.4. CAS 클링커와 천연무수석고의 슬래그 자극 여부

일반적으로 CAS 계 클링커의 첨가로 슬래그의 자극 효과는 고풍산염 슬래그 시멘트에서 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 와 석고를 각각 5%, 10% 이상 첨가시켰을 경우, $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 와 석고의 반응으로 인해 ettringite를 생성시킬 때 반응계내의 Ca^{2+} 의 부족으로 인해 슬래그로부터 Ca^{2+} 의 용출이 일어나 슬래그의 가수분해를 촉진시키고, 슬래그 입자 표면에 있는 Al^{3+} 나 Si^{4+} 가 풍부한 반응생성물이 CAS 클링커 중의 C_2S 나 free CaO와 반응하여 Gehlenite 수화물($\text{C}_2\text{AS}_2\text{H}_8$) 및 Calcium aluminate 수화물(C_2AH_8)로 변하여 이후 슬래그의 수화를 가속시킴으로 인해 나타난다고 알려져 있다.⁴⁾

그러나 본 실험에서는 시멘트가 60% 첨가된 슬래그 시멘트이기 때문에 시멘트의 수화에 의해 Ca^{2+} 가 계속적으로 공급되어 반응계내에 Ca^{2+} 의 부족이 있을 수 없고, 첨가된 CAS 클링커에도 free CaO가 거의 존재하지 않기 때문에 슬래그의 수화가 촉진되지 않은 것으로 생각된다.

따라서 본 실험에서의 응결시간 단축이나, 압축강도의 다소 증가 경향은 슬래그의 자극에 앞서 CAS 와 천연무수석고의 반응으로 형성된 ettringite에 의한 것으로 판단할 수 있겠다.

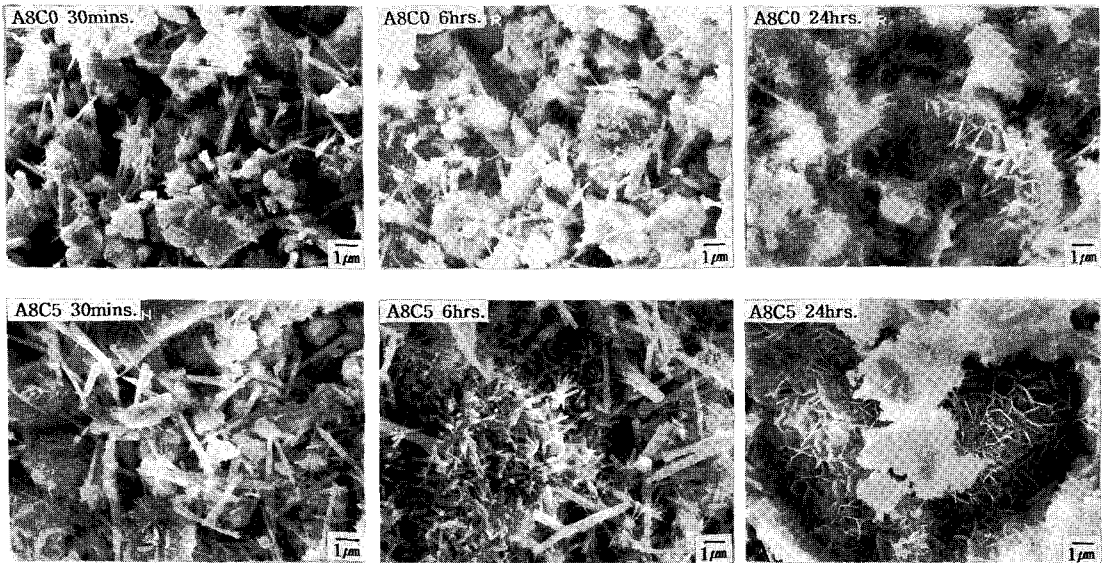


Fig. 13 SEM photographs of A8C0 and A8C5 hardened slag cement paste for various curing time

4. 결 론

앞의 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 시멘트:슬래그가 60:40인 슬래그 시멘트에 천연무수석고와 CAS계 급결재를 첨가하였을 경우, Total SO₃로 2.65% 이상되는 천연무수석고는 4% 이상 첨가하였을 때 정상응결을 보이고, CAS를 1%만 첨가하여도 응결시간이 단축되었으며 특히 초결이 30분 내지 2시간 정도 단축되었다.

2) CAS를 1%만 첨가하여도 초결시간이 짧아지는 이유는 용해도가 낮은 천연무수석고와 CAS의 반응으로 인해 지속적인 ettringite의 형성때문이며 CAS를 1% 초과하여 첨가할 경우는 ettringite의 과량 생성으로 급결을 일으킬 뿐만아니라, 조직의 팽창을 야기시키고, 초기에 ettringite의 형성에 다량의 물이 소모되어 시멘트 입자의 수화에 필요한 물부족으로 시멘트 수화가 정상적으로 진행되지 못하여 압축강도 또한 다소 저하되었다.

3) 천연무수석고 8%, CAS 1% 첨가하였을 때 압축강도는 1일 강도 86kg/cm², 3일 강도 195kg/cm², 90일 강도 421kg/cm²으로 가장 높은 값을 보였으며 응결시간은 초결 130분, 종결 6시간 정도 되었다.

〈참고 문헌〉

- 1) 전용희, 김정환, "C₄A₃S̄ Clinker의 제조 및 수화 특성", 시멘트심포지엄, 23, 97-102 (1994)
- 2) L Taczuk, J P Bayoux, F Sorrentino and A Capmas, "Understanding of the Hydration Mechanisms of C₄A₃S̄-Portland Clinker-CaSO₄Mixes", 9th ICCA, Vol IV, 278-284 (1992)
- 3) K. Isozaki, "Behavior of Ettringite in High Strength Hardened Cement Paste", 8th ICCA, Vol III, 401-406 (1986)
- 4) 能見清三郎, "高硫酸鹽スラグセメントの水和に對する ア-ウイン系クリンカーの刺戟效果", 七技年報, 33, 67-69 (1979).