

혼합 시멘트와 혼합材

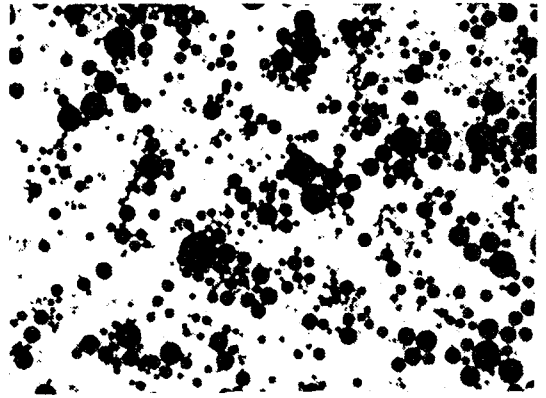
崔 相 紇

〈漢陽大學校教授·工博〉

1. 혼합 시멘트

시멘트 크링카에 석고외의 혼합재를 섞어서 만든 시멘트가 혼합 시멘트(blended cement, composite cement)이다.¹⁾ 혼합 시멘트는 보통 포틀랜드 시멘트로 만들어진 콘크리트와 유사한 성질외에 큰 구조물에서 느린 발열과 발열량의 저감현상, 내구성의 향상 또는 장기강도 증진 등 특수한 목적에 바람직한 성질을 갖고 있다. 즉 이때 사용하는 혼합재는 포틀랜드 시멘트의 수화반응시 생성하는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 수화하여 난용성 수화생성물을 만들며 시멘트 경화물을 치밀하게 하고 강도나 수밀성을 크게 하며 화학저항성을 크게 하는 성질을 갖게 한다. 이러한 혼합물로 중요한 것은 플라이 애쉬(fly ash), 수쇄 슬래그(ground granulated blast furnace slag), 포졸란(natural pozzolanas), 실리카 폼(silica fume) 등이다. 이들은 부산물 또는 폐자원으로, 이들 자원의 활용은 자원의 재활용과 시멘트생산 에너지절감에도 한 몫을 한다.

이들 혼합재들은 포졸란 재료나 잠재 수경성 재료로 불리고 있다. 포졸란 재료는 SiO_2 가 많고 또 Al_2O_3 가 많은 것도 있으나 CaO 의 양은 적다. 이들은 시멘트 중의 Ca 성분과 물과 반응하여 C-S-H를 만들고 수경성을 나타낸다. 따라서 화학양론적으로 공급되어야 한다. 이런 재료들로는 천연 포졸란, 플라이 애쉬, 실리카 폼 등이 있다.



〈그림-1〉 Transmission electron micrograph of silica fume.

수쇄 슬래그는 넓게 보아 포졸란 재료와 포틀랜드 시멘트와의 중간조성을 갖고 있으며 소량의 알칼리성 활성화 자극제와 공존하면 수경성을 보이는 잠재 수경성 재료이다. 예를 들면 시멘트 수화물인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 공존하면 수화반응이 진행하며 일단 수화반응이 시작되면 슬래그 중의 CaO 나 MgO 와 같은 알칼리성 물질이 용출하여 알칼리성을 유지하여 수화가 계속된다. 따라서 알칼리성 물질은 처음 수화를 일으키기 위한 작용을 할 뿐 화학양론적으로 필요한 것은 아니며 따라서 포졸란 재료의 양보다 훨씬 많이 혼합할 수 있다.

〈그림-1〉은 실리카 폼의 전자현미경 사진이다.

2. 고로 슬래그

1) 슬래그의 물성

고로 슬래그(blast furnace slag)는 고로에서 철을 제조할 때의 고온(1,350~1,550°C)에서 생성된다. 철광석이나 코크스 중의 회분에 존재하는 SiO₂와 Al₂O₃ 등이 석회와 반응하여 슬래그를 생성하는데 슬래그는 철보다 가벼우므로 선철과 분리된다. 용융 슬래그를 서냉하면 결정화된 괴재로 되며 수경성을 갖지 않으나 800°C 이하로 급냉하면 잠재 수경성(latent hydraulic property)을 갖는 유리질의 슬래그가 된다. 냉각은 흔히 용융 슬래그에 고압의 물을 분출시켜 급냉하므로 수쇄 슬래그(ground granulated blast furnace slag)라고도 한다.

슬래그의 화학조성²⁾은 사용하는 원광석의 성분, 가마의 종류와 공정에 따라 차이가 있으나 철저한 품질관리 체제를 갖춘 공정에서의 부산물이므로 산지별로는 그 품질이 균일하다. 고로 슬래그의 주성분은 CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO 등 4성분이 93~98%를 차지하며 소량의 MnO, FeO, S 및 알칼리를 함유하고 있다. 이들 성분은 지각 또는 보통 암석들의 구성 성분과 같은 것들로 그 화학조성은 <表-1>과 같다.

Chemical compositions of some blastfurnace slags

<表-1>

	Mean	Minimum	Maximum
Na ₂ O	0.39	0.25	0.50
MgO	5.99	3.63	8.66
Al ₂ O ₃	13.29	10.26	16.01
SiO ₂	33.48	31.96	37.29
P ₂ O ₅	0.13	0.00	0.34
SO ₃	0.04	0.00	0.19
K ₂ O	0.70	0.44	0.98
CaO	42.24	37.92	44.38
TiO ₂	0.55	0.49	0.65
MnO	0.64	0.34	1.31
FeO	1.24	0.29	9.32
S ²⁻	0.94	0.68	1.25
F ⁻	0.16	0.06	0.31
Cl ⁻	0.019	0.003	0.050
Ign. loss	0.42	0.00	1.04
Total	99.68		

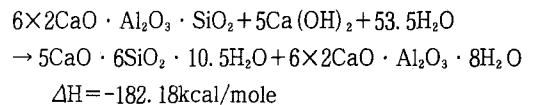
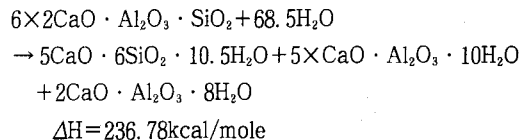
슬래그는 염기도(MO/SiO₂)가 높고 결정화속도가 빠르다. 고로 슬래그를 서냉할 경우에는 대부분 결정화된다. 주요 구성 광물은 melilite이며 그 외에 pseudo-wollastonite, rankilite, larnite, merwinite 등이 존재하며 성분에 따라서는 perovskite도 존재한다. melilite는 gehlenite (2CaO · Al₂O₃ · SiO₂)와 akermanite (2CaO · MgO · 2SiO₂)의 고용체로 보통 슬래그에서는 결정의 중심부에서 외부측으로 감에 따라 gehlenite가 많은 성분에서 점차 akermanite가 많은 성분으로 된다.³⁾

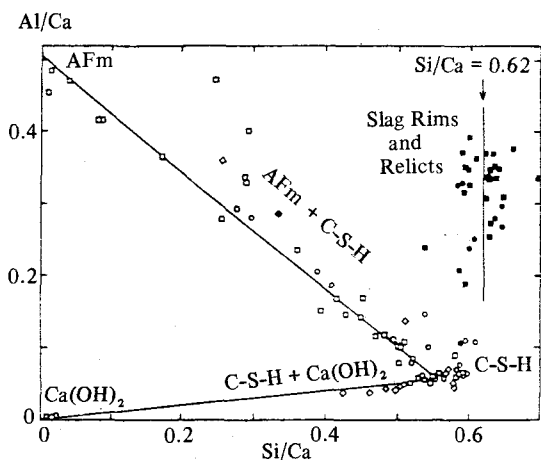
2) 수화반응

슬래그 및 슬래그 시멘트의 수화에 대하여는 많은 연구가 있다.^{4,5)} 수쇄 슬래그를 물에 녹이면 그것은 소량 녹지만 Ca²⁺가 결합된 보호층이 생성해서 더 이상 반응을 방해한다.^{6,7)} 그러나 pH가 충분히 높게 유지되면 반응은 계속된다. 따라서 포틀랜드 시멘트의 수화로 생성된 Ca(OH)₂는 OH⁻ 이온을 공급하여 슬래그를 활성화한다. 물론 다른 방법으로 공급된 OH⁻ 이온에 의해서도 활성화될 수 있다.⁸⁾

수쇄 슬래그가 알칼리 존재하에서 물과 반응하면 이때 슬래그에 있는 CaO와 SiO₂분이 용출하여 C-S-H계 수화물을 형성하면서 수화하여 경화된다. 또 Al₂O₃분도 용출하여 C-A-H계 수화물을 생성하나 이는 강도 발현에는 별로 공헌하지 않는다. 그러나 여기에 석고가 존재하면 ettringite나 monosulfate의 수화물이 생성하면서 강도 발현을 활발하게 한다.

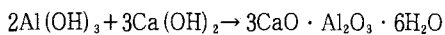
수쇄 슬래그의 잠재 수경성(latent hydraulic property)을 gehlenite 조성의 슬래그를 모델로 하여 그 반응성을 보면 물과의 반응에서는 반응이 일어날 듯 싶지도 않으나 Ca(OH)₂가 공존하면 발열하면서 쉽게 반응이 진행될 것이 예측된다.⁹⁾



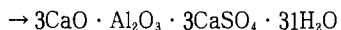
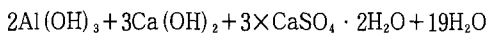


〈그림-2〉 Si/Ca and Al/Ca atom ratios from individual X-ray microanalyses of a slag cement paste (40% slag; w/s=0.5) hydrated for various times at 25°C. Mg/Si < 0.15 : ◇, 28days; □, 6months; ○, 14months. Mg/Si ≥ 0.15 : ◆, 28days; ■, 6months; ●, 14months.

또 알루미늄이나 또는 수산화 알루미늄은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 쉽게 반응할 듯하나 ΔG 는 겨우 - (마이너스)로 되는 정도인데 석고가 공존하면 발열과 함께 쉽게 ettringite를 생성하면서 수화한다.



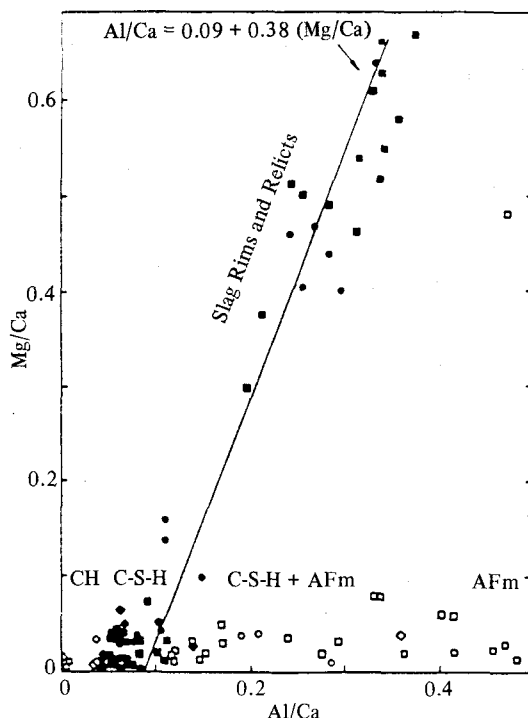
$$\Delta H = -1.2\text{kcal/mole} \quad \Delta G = -0.2\text{kcal/mole}$$



$$\Delta H = -197.9\text{kcal/mole} \quad \Delta G = -4.9\text{kcal/mole}$$

고로 슬래그는 gehlenite에 비해 CaO 나 Al_2O_3 함량이 적어 반응성은 떨어진다. 수화생성물들은 본질적으로 포틀랜드 시멘트의 수화에서 나타나는 수화생성물들과 유사하나 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 양은 적다. 반응생성물층은 슬래그 입자 경계면에서 생성되어 점차 내부로 들어가는데 반응초기에는 그 층은 분간할 수 없으나 오래될수록 충분히 반응된 영역을 보이고 있다. X선 microanalysis에 의한 수화물의 Si/Ca비에 대한 Al/Ca비 그리고 Al/Ca비에 대한 Mg/Ca비의 분석 예는 〈그림-2, 3〉에 보인다.¹⁰⁾

3) 고허산염 시멘트 (Supersulphated Cement)



〈그림-3〉 Al/Ca and Mg/Ca atom ratios from individual X-ray microanalyses of the same slag cement paste as in 〈그림-2〉 Si/Ca < 0.5 : ◇, 28days; □, 6months; ○, 14months. Si/Ca ≥ 0.5 : ◆, 28days; ■, 6months; ●, 14months.

석고도 수화 슬래그의 반응을 가속시키나 알칼리가 존재하지 않으면 유효하지 못한다.

슬래그와 석고 사이의 반응은 고허산염 시멘트에서 많이 연구되었다.^{11, 12)} 고허산염 시멘트는 80~85%의 슬래그, 10~15%의 무수석고와 5%의 활성 화재 (주로 포틀랜드 시멘트 크렁카)로 이루어져 있으며 포틀랜드 시멘트보다 더 미세하게 분쇄되어 있다. 수화생성물은 주로 C-S-H와 ettringite인데 수화 3일에서 최대에 이른다. 3일에서 석고는 91%, 슬래그는 22%가 반응하였고 비중발 수분량은 26%였다. 이는 CaSO_4 로 공급된 SO_3 를 모두 ettringite로 바꾸는데 필요한 슬래그의 양과 일치한다. 생성된 ettringite는 43% 정도이다.

3. 플라이 애쉬

1) 플라이 애쉬의 물성

플라이 애쉬 (fly ash : Pulverized fuel ash)는 미분쇄한 석탄을 태울 때 연소가스에서 집진으로 분리된 재(ash)로서 연소로의 밑부분에 모이는 재와 구별된다. 화학조성과 상조성은 석탄에 있는 성분과 소성조건에 의존하는데 일반적으로 무연탄이나 역청탄이 유리질, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 가 많고 CaO가 적은 재가 되며 아역청탄이나 아탄은 CaO가 많고 결정상이 많은 재가 된다. 혼합 시멘트용 플라이 애쉬는 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 함량이 70% 이상이어야 한다. 플라이 애쉬 분말은 액체방울의 급냉에 의해 생성되므로 보통 구형의 유리질 알갱이로 되어 있으며 속이 빈 상태의 구나 다공성 상태로 된 것도 있다.

〈表-2〉는 플라이 애쉬의 조성을 보인 것이다. 시멘트 혼합용 플라이 애쉬는 탄소의 양이 적고 포졸란 활성이 좋아야 한다. 양질의 플라이 애쉬를 혼합한 시멘트는 작업성이 좋아지며¹³⁾ 물의 수요를 적게 한다.

2) 수화반응

플라이 애쉬 시멘트의 수화도 많이 연구되었다.⁴⁾ 포졸란 물질은 OH^- 이온에 의해 SiO_2 혹은 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 조식이 공격받아 OH^- 이온들은 Si 혹은 망상 구조원자에 달라 붙으며 이들과 산소원자간의 결합을 끊고 이런 반응의 반복으로 실리케이트 또는 다른 oxy anion들은 구조에서 떨어져 나가면서 수화반응이 진행된다.

플라이 애쉬는 초기단계에서 alite의 수화반응을 지연시켰고^{14, 15)} belite의 수화는 한달 지나야 수화가 감지되며 aluminate나 ferrite의 반응은 빠르게

Chemical and phase compositions and density of a typical fly ash low in CaO and high in glass

〈表-2〉 Chemical composition (%)						
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O
1.5	1.6	27.9	48.7	0.2	1.2	4.2
CaO	TiO_2	Mn_2O_3	Fe_2O_3	C	H_2O	Total
2.4	0.9	tr.	9.5	1.5	0.3	99.9

Phase composition (%)

Quartz	Mullite	Hematite	Magnetite	Carbon	Glass	Density (kgm^{-3})
2.8	6.5	1.6	1.9	1.5	86	2,220

한다. 〈그림-4〉는 플라이 애쉬의 함량이 다른 시멘트의 수화시 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 양의 변화를 보인 것이다.¹⁶⁾ 초기에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 양은 많아지나 후기에 포졸란 반응으로 감소하였다.

플라이 애쉬 유리상은 28일 이내에 소모되었는데¹⁴⁾ 결정상들은 불활성이다.

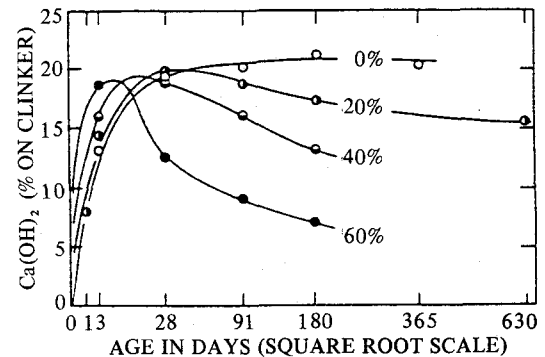
반응성에 영향을 미치는 인자는 유리상 함량이나 유리의 조성, 비표면적도 영향을 준다. 외부인자로는 pH, 온도와 시멘트의 알칼리 함량, sulfate 이온 등을 들 수 있다.

플라이 애쉬 시멘트의 경화체의 미구조는 포틀랜드 시멘트의 경우와 유사하나 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 상당히 적다. 수화초기 alite로부터 형성된 페이스트 조성은 포틀랜드 시멘트의 경우와 별 차이가 없으나 시간이 지나면 Ca/Si비는 더 작아지고 Al/Ca비는 커진다.^{4, 16)} 〈그림-5〉는 Si/Ca비에 대한 Al/Ca비를 보인 것이다. 6개월된 페이스트에서 보이는 AF_n 결정상은 monosulfate, monosilicate와 C_4AH_x 의 중간조성을 갖는다.

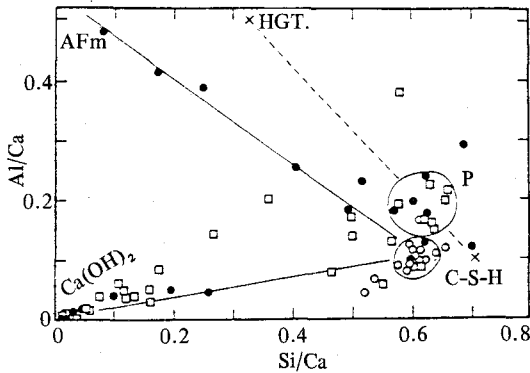
4. 천연 포졸란

1) 천연 포졸란의 물성

천연 포졸란(natural pozzolanas)은 대부분 화산성이다. 천연 포졸란은 고대로부터 석회와 함께 사용되어 왔으며 지금까지 포졸란 시멘트의 연구는 많이 이루어져 왔다.^{17~19)} 포졸란으로 적합치 않은 어떤 것들은 열처리하여 천연 포졸란처럼 사용하였



〈그림-4〉 Calcium hydroxide contents of pastes of Portland-fly ash cements containing 0, 20, 40 and 60% of low-CaO fly ash.



〈그림-5〉 Si/Ca and Al/Ca atom ratios from individual X-ray microanalyses of a 91-day-old paste of a Portland-fly ash cement (28% of a fly ash low in CaO:w/s=0.5). Open circles, in situ product from alite or belite; open squares, regions near to fly ash particles, and in some cases also to Ca(OH)₂; full circles, undesignated product. P: suggested composition of in situ product from fly ash possibly composed largely of C-S-H and hydrogarnet.

다(열처리한 경우 인공 포졸란이라 부른다). 대표적인 천연 포졸란은 Italian pozzolan, Santorin earth (Greece), Trass (Germany) 등이다.

구조토는 미생물의 규산 골격으로 이루어진 것으로 비표면적이 매우 크기 때문에 물을 많이 필요로 한다.

화산성 포졸란의 경우 석회성분이 적은 플라이 애쉬의 조성에 가까운데 부가적인 활성성분으로 zeolite를 가지는 것과 미구조 및 물리적 성질이 다르다. 천연 포졸란의 어떤 것은 강열감량이 많다. 〈表-3〉은 대표적인 천연 포졸란의 화학조성을 보이고 있다.

2) 수화반응

Chemical compositions of some natural pozzolanas

〈表-3〉

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Loss
Bacoli (Italy)	3.08	1.2	18.20	53.08	0.65	7.61	9.05	4.29	3.05
Segni (Italy)	0.85	4.42	19.59	45.47	6.35	0.16	9.27	9.91	4.03
Santorin Earth	3.8	2.0	13.0	63.8	2.5	-	4.0	5.7	4.8
Rhenish Trass	1.48	1.20	18.29	52.12	-	5.06	4.94	5.81	11.10

천연 포졸란의 수화반응에서도 역시 포틀랜드 시멘트의 수화로 생성되는 것과 비슷한 수화물을 형성하며 수화한다. 천연 포졸란과 플라이 애쉬의 화학조성이 비슷한 것은 비록 반응속도는 다르나 유사한 수화생성물을 생성할 것이라는 것을 암시한다. 포졸란에 존재하는 zeolite는 유리질 성분만큼이나 활성적이다. 주반응은 aluminosilicate 조직이 파괴되어 C-S-H와 aluminate 수화물 상을 형성한다. 조성과 수화조건에 따라 약간의 차는 있어도 수화생성물은 C-S-H, stratlingite (C₂ASH₃)와 C₄AH₁₃ 또는 C₄A \bar{C} H₁₁이다. Ca(OH)₂를 함유한 페이스트에서 천연 포졸란은 90일에 23~30%가 반응하였다.

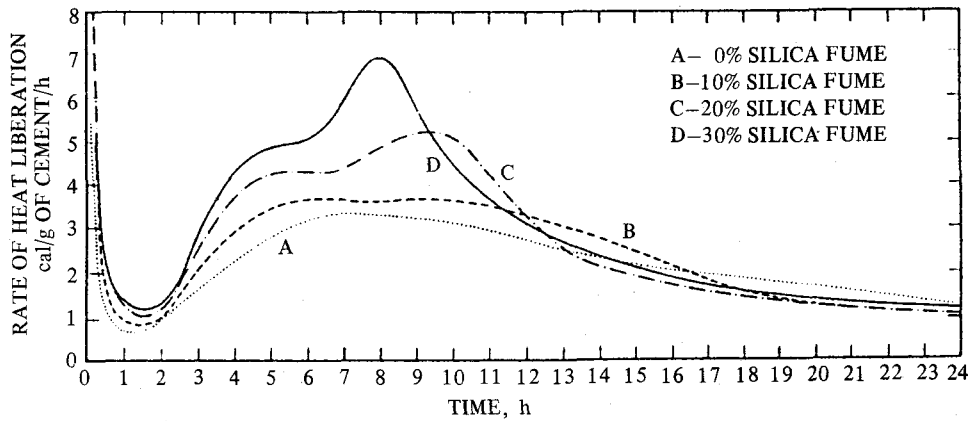
5. 실리카 폼

1) 실리카 폼의 물성

실리카 폼(condensed silica fume, micro-silica)는 silicon이나 silicon alloy를 생산할 때 발생하는 폐가스에서 집진할 때 얻어지는 초미립의 부산물이다. 입자는 지름 100nm 정도의 구상으로 비표면적은 15~25m²/g이며 유리질로 제조방법에 따라 유리질 함량이나 SiO₂의 함량은 다르기는 하나 94~98%의 SiO₂를 함유한다(alloy를 합성할 때 생성되는 것은 86~90%의 SiO₂의 것도 있다). 결정질 불순물로는 KCl, 석영, 금속철 등이다. 〈表-4〉는 대표적인 실리카 폼의 화학조성을 보인다. 포졸란 반응성은 분말도나 SiO₂의 양은 물론 불순물의 양에도 의존하는데 비정질의 가용성 SiO₂가 많을수록 좋다.

2) 수화반응

시멘트에 실리카 폼의 사용에 관한 연구는 최근



〈그림-6〉 Change in rate of heat evolution of cement-silica fume pastes with thime.

Chemical compositions of microsilica from the production of elementary silicon and 75% ferrosilicon alloy

〈表-4〉

	Si	75% Fe-Si
SiO ₂	94~98	86~90
Al ₂ O ₃	0.1~0.4	0.2~0.6
Fe ₂ O ₃	0.02~0.15	0.3~1.0
MgO	0.3~0.9	1.0~3.5
CaO	0.08~0.3	0.2~0.6
K ₂ O	0.2~0.7	1.5~3.5
Na ₂ O	0.1~0.4	0.8~1.8
C	0.2~1.3	0.8~2.3
S	0.1~0.3	0.2~0.4
Loss	0.8~1.5	2.0~4.0

부적 늘고 있다.^{20, 21)} 시멘트에 첨가된 실리카 품은 수시간 내에 포졸란 반응이 나타나면서 alite의 초기 수화를 가속하였다.²⁰⁾ 〈그림-6〉은 실리카 품 첨가 시멘트의 수화열 곡선을 보이고 있는데²⁰⁾ 첨가량이 많을수록 수화가 활발함을 알 수 있다. 30% 첨가한 페이스트에서 Ca(OH)₂ 함량은 14일만에 없어졌으며 C-S-H의 Ca/Si비는 실리카 품 함량이 증가함에 따라 현저히 감소한다.

〈참 고 문 헌〉

1) H. F. W Taylor, Cement Chemistry, Academic Press, p. 246(1990).
 2) 최상훈, 요업학회지, 15(2), 98(1978).

3) 湊 秀雄, *Gypsum and Lime*, No. 147, 88(1977).
 4) 近藤 連一, 宋宗澤, 後藤 誠史, 大門 正機, 鐵と鋼, 65(3), 1825(1979).
 5) R. Sersale, 9th ICCC, Vol. 1, p. 261(1992).
 6) H. Uchikawa, *Cem. Concr. (Japan)*, No. 460, 20(1985).
 7) M. Regourd, J. H. Thomassin, P. Ballif, J. C. Touray, *Cem. Concr. Res.*, 13, 549(1983).
 8) M. Regourd, 8th ICCC, Vol. 1, p. 199(1986).
 9) 近藤 連一, *Gypsum and Lime*, No. 147, 71(1977).
 10) A. M. Harrison, N. B. Winter, H. F. W. Taylor, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 85, 213(1987).
 11) R. Kondo, S. Sohsawa, 5th ISCC, Vol. 4, p. 255(1968).
 12) M. Daimom, 7th ICCC, Vol. 1, p. III-2/1(1968).
 13) M. Kokubu, 5th ISCC, Vol. 4, p. 75(1969).
 14) Y. Halse, P. Pratt, J. A. Dalziel, W. A. Gutteridge, *Cem. Conc. Res.*, 14, 491(1984).
 15) F. J. Wei, M. W. Grutzeck, D. M. Roy, *Cem. Conc. Res.*, 15, 174(1985).
 16) H. F. W. Taylor, K. Mohan, G. K. Moir, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 685(1985).
 17) G. Malguori, 4th ISCC, Vol. 4, 113(1969).
 18) 최상훈, 한양대 대학원 논문집, Vol. 2, 179(1962).
 19) 한기성, 요업학회지, 10(2), 85(1973).
 20) C. Y. Hang, R. F. Feldmen, *Cem. Conc. Res.*, 15, 585(1985).
 21) 김정환, 최상훈, 한기성, 요업학회지, 27(4), 495(1990).