

## Modified Belite Cement Clinker 의 합성 및 수화반응

김창범·한기성\*·최상흠

한양대 무기재료공학과

\*인하대 무기재료공학과

(1990년 1월 4일 접수)

---

### Synthesis and Hydration of Modified Belite Cement Clinker

C. B. Kim, K. S. Han\* and S. H. Choi

Dept. of Inorg. Materials Eng., Hanyang Univ.

\*Dept. of Ceramic Eng., Inha Univ

(Received January 4, 1990)

#### 요 약

Low energy cement 개발을 위하여 석회석, 돌로마이트, 점토, 철광석, 석고 및 알루미늄 등을 원료로  $C_2S$ ,  $C_1A_3\bar{S}$  를 주성분으로 하고  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ,  $C\bar{S}$  등을 함유한 calcium sulfoaluminate ferrite 형의 belite cement clinker 를  $1300^\circ C$  에서 합성하였다.  $1300^\circ C$  이상에서는  $C_1A_3\bar{S}$  는 분해하여 상대적으로  $C_3A$  가 증가하였다. 이 시멘트는 수화하여 ettringite, CSH 등 수화물을 생성하면서 경화하였다.

#### ABSTRACT

For the development of low energy cement, the belite cement clinker of calcium sulphoaluminate ferrite type was synthesized at  $1300^\circ C$  and containing  $C_2S$ ,  $C_1A_3\bar{S}$  as the major minerals along with  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ,  $C\bar{S}$  by using limestone, dolomite, clay, iron ore, gypsum and alumina as raw materials.

At over  $1300^\circ C$ ,  $C_1A_3\bar{S}$  was decomposed and thus  $C_3A$  was increased. When hydrated, this cement was hardened, producing ettringite, CSH, etc.

#### 1. 서 론

보통 포틀랜드 시멘트클링커를 형성하는 반응에 필요한 이론적인 에너지는 약  $420kcal/kg$  clinker 로서 이러한 에너지의 상당부분은  $CaCO_3$ 의 분해 엔탈피이다. 따라서 원료중의  $CaCO_3$ 의 양을 줄이면 이론적인 열량도 줄일 수가 있다<sup>1)</sup>.

시멘트클링커광물에 대한 CaO의 이론 요구량은  $C_2S$ 가

가장 많으며 또 클링커 합성시의 소성온도도 가장 높다. 시멘트 산업은 에너지소비가 많은 산업의 하나로서 에너지절감을 위한 노력은 시멘트 제조기술 및 시멘트 과학의 발전과 함께 여러 측면에서 이루어지고 있으며<sup>2-5)</sup> 포틀랜드시멘트의 유사한 수화활성을 지니며 저온소성으로 합성될 수 있는 저에너지 조성으로 수정된 클링커를 개발하려는 연구가<sup>6-12)</sup> 진행되고 있다.

Viswanathan<sup>1)</sup> 등은  $C_2S$ ,  $C_1A_3\bar{S}$ , CA 및  $C_{12}A_7$ 을 함유

한 C<sub>2</sub>S free cement(Porsal cement)를, Sudoh<sup>9)</sup>는 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄, C<sub>2</sub>S 및 free CaO 등을 함유하고 있는 belite sulphoaluminate 계 클링커를 1250-1300°C에서 소성하여 얻었으며 iron-rich C<sub>2</sub>S-C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄계의 belite sulphoferrite 계 시멘트<sup>11,12)</sup>도 연구되었다. 이들 시멘트의 주요 광물은 C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄, CA, C<sub>4</sub>AF, C<sub>3</sub>S̄ 등으로 최근에는 장기강도가 좋은 β-C<sub>2</sub>S와 조강성이 있는 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄를 적절히 합친 low energy cement로서 각광을 받기 시작하였다.

본 연구도 이와같은 연구의 일환으로서 low energy cement를 개발하기 위하여 여러 선행 연구자들의 연구결과를 분석하고 그것을 바탕으로 belite 계 시멘트클링커의 합성을 시도하였으며, 합성한 클링커의 특성과 이로부터 만든 시멘트의 수화반응을 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발원료

석회석, 돌로마이트, 점토, 칠광석, 석고 및 알루미늄아질 페연석을 사용하여 클링커를 소성하였다. Table 1은 출발물질의 화학분석결과이다.

### 2.2. 원료조합

각 원료를 사용하여 CaO : 62.44wt%, SiO<sub>2</sub> : 14.50 wt%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 19.50wt% 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.56wt%를 기본조성으로 하고 여기에 MgO를 2wt%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 3-5wt%, SO<sub>3</sub>를 9-14wt%를 첨가하여 원료를 배합하였다(기본조

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials.

	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>	Ig loss
Limestone	4.23	1.05	0.52	50.70	0.95		41.37
Dolomite	0.36	0.03	0.26	30.96	20.66		46.65
Clay	51.60	24.27	12.15	1.12	1.29		8.51
Iron rock	4.60	11.50	73.18	7.57	2.12		7.89
Waste brick	11.56	87.64	1.86	0.56	0.12		0.01
Gypsum	5.32	1.26	0.11	32.33		39.53	20.53

Table 2. Ratio of Raw Mixes.

	Limestone	Dolomite	Clay	Iron rock	Waste brick	Gypsum
M <sub>2</sub> F <sub>3</sub> S <sub>9</sub>	51.40	2.31	10.05	4.90	14.00	17.65
M <sub>2</sub> F <sub>5</sub> S <sub>9</sub>	49.71	2.31	9.70	7.54	13.20	17.65
M <sub>2</sub> F <sub>5</sub> S <sub>14</sub>	42.33	3.36	6.09	7.35	13.86	27.92

성에 첨가되는 MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 SO<sub>3</sub>의 wt%를 각각 x, y, z라 할 때 시료의 배합조성을 M<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S<sub>z</sub>라 표기한다.). 조합비는 Table 2와 같다.

### 2.3. 조합원료의 열분석

조합원료 M<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S<sub>14</sub>조성에 대하여 1300°C까지 DTA로 원료의 가열성상을 분석하였다.

### 2.4. 클링커의 합성

조합원료를 충분히 혼합한 다음 성구하여 건조하고 전기로에서 1000°C에서 1시간 하소한 후 각 온도구간에서의 클링커의 생성상태를 검토하기 위하여 1050°C, 1150°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C, 1350°C의 온도에서 각각 30분간 소성하고 로에서 꺼내어 공냉하였다.

### 2.5. 합성클링커의 분석 및 수화실험

합성한 클링커를 미분쇄하여 XRD, SEM으로 생성광물상을 검토하고, 이것으로 만든 시멘트에 대하여 microconduction calorimeter를 사용하여 20°C에서 수화열을 측정하였으며, w/c=0.5로 20°C에서 수화한 후 소정기간 후 수화를 정지하여 XRD, SEM으로 수화생성물을 검토하고, KS L 5105에 따라 압축강도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 클링커의 생성반응

조합원료에 대해 소성온도와 생성광물의 관계를 해석하여 최적소성 온도를 결정하고자 하였다. 이를 위하여 조합원료의 열분석과 각 온도별로 합성한 클링커에 대한 XRD 분석으로 클링커의 생성상태를 검토하였다. 조합원료 M<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S<sub>14</sub>의 DTA 곡선을 Fig.1에 나타내었다. 약 150°C근처의 자유수분 증발 및 석고의 분해에 의한 흡열과 500°C근처에서 점토의 탈수반응으로 여겨지는 미세한 흡열에 이어 850°C 부근에서는 탈탄산에 의한 커다란 흡

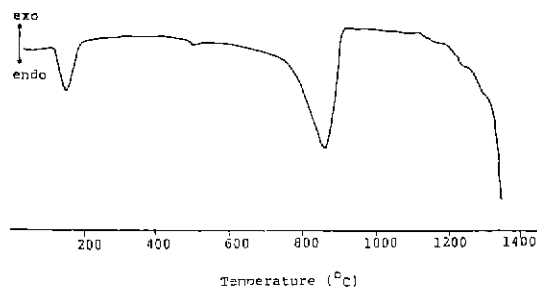


Fig 1. DTA curve of sample(M<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S<sub>14</sub>).

열을 보인다. 또한 1250°C 부근에서 시작되는 지속적인 흡열은 시료의 용융에 의한 것으로 사료된다. 또 각 온도에서 합성한 클링커의 XRD 분석결과(Fig.2)를 보면 주성분은 C<sub>2</sub>S와 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S이며, 그 외에 C<sub>4</sub>AF, C<sub>3</sub>A의 생성을 보이고 있다. 즉 이 클링커는 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S를 함유하는 belite clinker로서 소성온도에 따라 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S와 C<sub>3</sub>A의 양이 달라지고 있다.

C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S, free-CaO, CS, C<sub>3</sub>A의 함량을 X-선 회절강도비에 따라 한정량한 결과를 Fig.3에 나타내었다. 대체로 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S는 1150-1300°C에서 안정한 생성영역을 가지는 것이 관찰되었으며 그 이상의 온도가 되면 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S의 분해가 시작되고 이에 따른 C<sub>3</sub>A의 생성량이 증가하고 있음을 알 수 있다. Free-CaO는 계속적으로 감소하고 있으며, 이는 C<sub>3</sub>A 쪽이 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S보다 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 결합하는 CaO 량이

많으므로 CaO 성분이 소모되기 때문이다. CS는 1330°C 부근에서 증가되는 경향을 나타내는데 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S의 분해에 의한 것으로 보인다. 이상의 결과에서 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S를 주요 광물상으로 하는 본 실험의 클링커를 얻기 위해서는 1250-1300°C의 소성온도가 적절한 것으로 보인다.

3.2. 합성한 클링커의 Characterization

원료조합물을 1290°C에서 소성하여 얻은 클링커의 X-

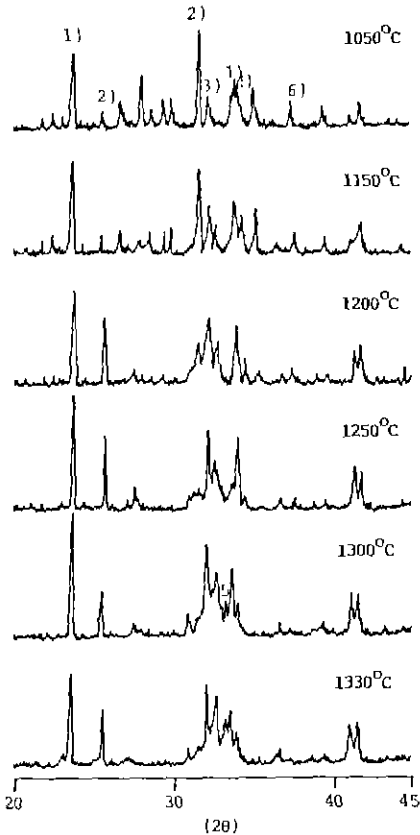


Fig.2. XRD patterns of clinkers of M<sub>2</sub>F<sub>5</sub>S<sub>14</sub> synthesized at several temperatures. (1) C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S, (2) CS, (3) C<sub>2</sub>S, (4) C<sub>4</sub>AF, (5) C<sub>3</sub>A, (6) free-CaO.

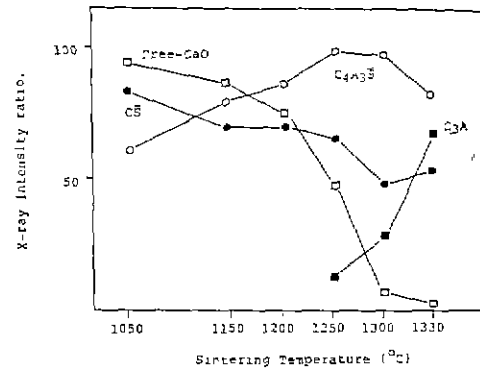


Fig.3. Variation of clinker phases of sample M<sub>2</sub>F<sub>5</sub>S<sub>14</sub>

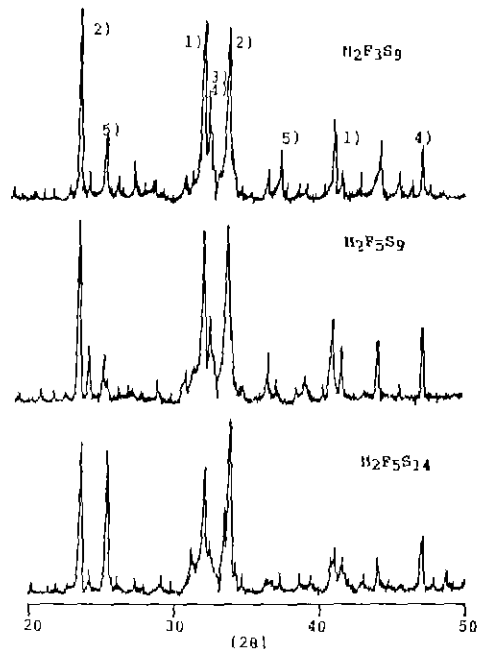


Fig.4. XRD patterns of clinkers synthesized at 1290°C. (1) C<sub>2</sub>S, (2) C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S, (3) C<sub>3</sub>A, (4) C<sub>4</sub>AF, (5) CS.

**Table 3** Chemical composition of clinkers.

	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>	Ig. loss	Free CaO
M <sub>2</sub> F <sub>3</sub> S <sub>9</sub>	13.51	15.81	5.93	51.59	2.94	8.31	0.52	1.38
M <sub>2</sub> F <sub>5</sub> S <sub>9</sub>	12.50	16.36	8.78	51.17	1.41	8.61	0.19	0.75
M <sub>2</sub> F <sub>5</sub> S <sub>14</sub>	12.85	13.61	7.95	47.95	2.34	13.41	0.53	2.10

선 회절도를 Fig. 4에, 그 화학조성을 Table 3에 나타내었다.

세 조성의 클링커 모두에서 C<sub>3</sub>S는 생성되지 않았으며 클링커 광물로는 C<sub>2</sub>S와 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 외에 C<sub>4</sub>AF, C<sub>3</sub>A 등이 존재하고 있는데, 이는 C<sub>2</sub>S가 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄의 생성에 의하여 대체된 modified belite cement이다<sup>3)</sup>. 이런 시멘트에는 알루미늄의 함량이 많은 sulphaaluminate 형<sup>9)</sup>과 철산화물의 함량이 많은 sulphoferrite 형<sup>11,12)</sup>이 있는데 여기서 합성된 클링커는 aluminat과 ferrite가 적절히 공존하는 calcium sulphaaluminate ferrite형의 클링커로 사료된다.

원료조성 중의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량 차이에 따라 C<sub>4</sub>AF 생성량이 약간 달라지고 있음을 보이고 있고 또 SO<sub>3</sub>의 증가는 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 및 C<sub>3</sub>S가 상대적으로 많아졌다.

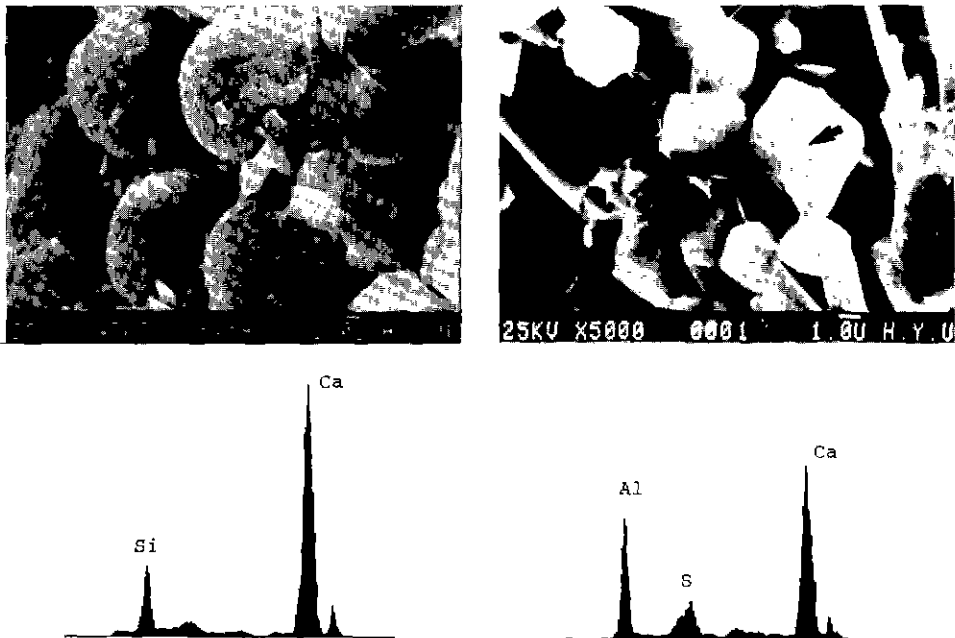
Fig. 5는 M<sub>2</sub>F<sub>5</sub>S<sub>14</sub> 클링커의 파단면에 대한 주사전자현미경 및 EDS 분석결과이다. 클링커 내에서 주된 광물로 존

재하고 있는 등근 결정 형태의 C<sub>2</sub>S와 입방결정형태 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄의 존재를 확인할 수 있으며 각각의 결정에서 화살표 부위에 대한 성분분석 결과에서도 이러한 것을 확인할 수가 있었다.

**3.3. 시멘트의 수화반응**

이 클링커를 분쇄하여 만든 시멘트를 w/c=0.5로 20℃에서 수화시킨 수화물의 X-선 회절도는 Fig. 6과 같다. 세 조성 모두 수화 초기부터 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄의 수화에 의한 ettringite가 생겨나고 있으며 특히 M<sub>2</sub>F<sub>5</sub>S<sub>14</sub>의 경우 초기부터 ettringite 생성이 두드러지게 나타나고 있고 수화 3일 이후부터는 CSH도 생성하고 있음이 관찰되었으나 전반적으로 수화 3주까지 미반응 C<sub>2</sub>S도 상당량 존재하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7의 수화발열속도곡선에서 보이는 바와 같이 세 조성 모두 수화직후의 1차 발열을 보이며, M<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S<sub>9</sub>의 경우는 수화 1시간에 다시 발열을 보이고 있고 M<sub>2</sub>F<sub>5</sub>S<sub>9</sub>의 경우는 수화 1.5시간 후와 4시간 후에 발열을 보이고 있는데 M<sub>2</sub>F<sub>5</sub>S<sub>9</sub>의 경우 M<sub>2</sub>F<sub>3</sub>S<sub>9</sub>에 비하여 상대적으로 철분이 적어 C<sub>3</sub>A가 많아 수화초기 ettringite 생성이 빨랐으나 철분이 많은 M<sub>2</sub>F<sub>5</sub>S<sub>9</sub>은 C<sub>4</sub>AF가 많아 좀 늦게 ettringite가 생성한 데서 온 결과이다.



**Fig. 5.** SEM and EDS of clinker(M<sub>2</sub>F<sub>5</sub>S<sub>14</sub>)

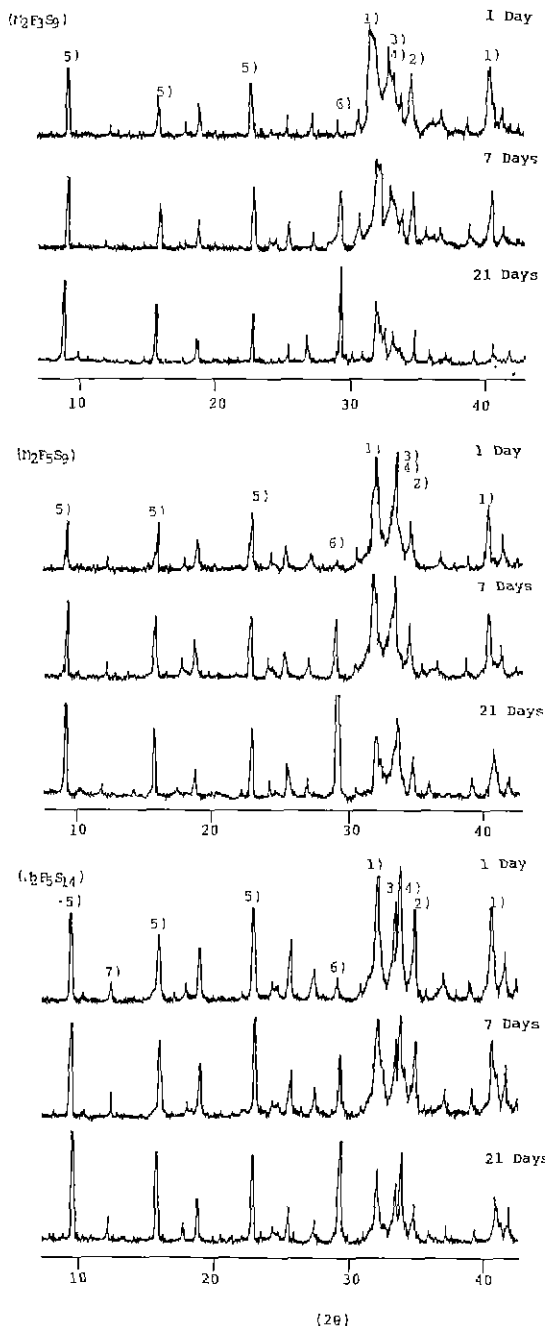


Fig. 6. XRD patterns of hydrates.  
 (1)  $C_2S$ , (2)  $C_4A_3\bar{S}$ , (3)  $C_3A$ , (4)  $C_4AF$ ,  
 (5) Ettringite, (6) CSH, (7)  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ .

$CaSO_4$  성분이 많은  $M_2F_5S_{14}$ 의 경우는 1차 발열후 6-11 시간에 완만하나 큰 2차 발열을 보이는데 수화초기의 많

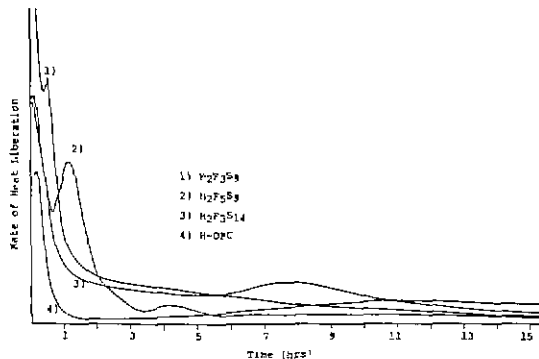


Fig. 7. Calorimetric curves of several synthesized cements hydrated in water.

은 ettringite 생성과 다른 것에 비하여 비교적 빠른 CSH의 생성 등 활발한 수화현상에 기인한 것으로 생각된다. H-OPC는 보통 포틀랜드 시멘트의 수화발열속도 곡선으로, 비교하기 위해 실었다.

Fig. 8은 각 조성 수화를 시편의 파단면에 대한 미세구조를 주사 전자현미경으로 관찰한 것인데 조성에 따라 차이는 있지만 ettringite의 길정들의 생성을 보이고 있으며  $M_2F_5S_{14}$ 의 경우가 더 치밀한 조직을 이루고 있다.

$C_2S-C_4A_3\bar{S}$ 계 시멘트의 초기강도는 주로  $C_4A_3\bar{S}$ 의 수화로 인한 ettringite의 생성과 칼슘알루미네이트의 수화에 기인하며, 장기강도는 CSH에 의존한다<sup>19)</sup>.

이들 클링커로 만든 시멘트의 압축강도는  $M_2F_3S_9$ 시료 (Blaine  $3000cm^2/g$ )의 경우 3일  $60kg/cm^2$ , 7일  $110kg/cm^2$ 이었고  $M_2F_5S_9$ 시료 (Blaine  $3100cm^2/g$ )의 경우 3일  $85kg/cm^2$ , 7일  $110kg/cm^2$ 로서 강도발현이 좋지않았으나  $SO_3$ 함량이 비교적 많은  $M_2F_5S_{14}$ 시료 (Blaine  $3700cm^2/g$ )의 경우 3일  $172kg/cm^2$ , 7일  $210kg/cm^2$ 로서 비교적 좋은 초기강도 발현을 보이고 있으며 이는 수화생성물 및 수화발열에서의 같은 결과를 보이고 있다.

#### 4. 결 론

Low energy cement 개발을 위하여 belite 계 시멘트 클링커를 합성하고 수화반응을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1)  $CaO$  : 62.44,  $SiO_2$  : 14.5,  $Al_2O_3$  : 19.5,  $Fe_2O_3$  : 3.56 (wt%)를 기본조성으로하고 여기에  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SO_3$ 의 양을 변화시키며 클링커를 합성된 결과  $1300^\circ C$  이하

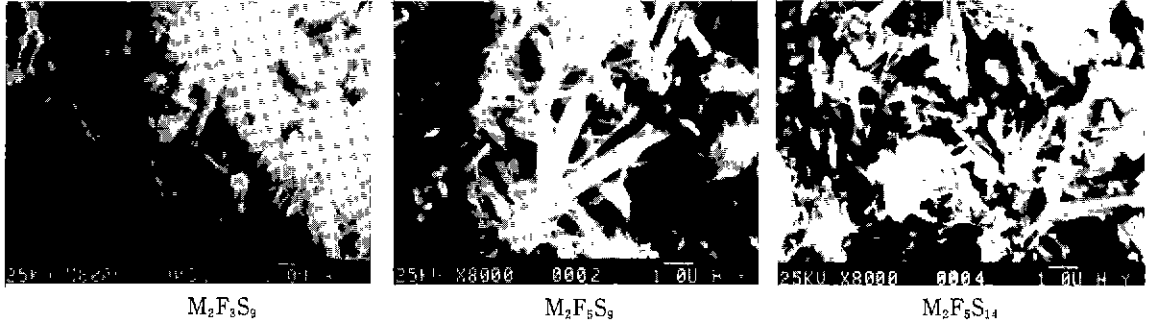


Fig.8. SEM of hydrates(7day).

의 소성온도에서 클링커를 얻을 수 있었다.

2) 1300°C 이상의 온도에서는  $C_4A_3\bar{S}$ 는 분해하며 상대적으로  $C_3A$ 의 함량이 증가하였다.

3) 이 시멘트는  $C_2S$ ,  $C_4A_3\bar{S}$ 를 주성분으로 하고  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ,  $C\bar{S}$ 를 함유하는 calcium sulfoaluminate ferrite 형의 belite 시멘트이다.

4) 이 시멘트는 수화하여 ettringite, CSH 등을 생성하면서 경화하였으며,  $SO_3$ 가 비교적 많은  $M_2F_5S_{14}$ 의 경우 비교적 좋은 초기강도를 발현하였다.

REFERENCES

1. U. Ludwig, R.P. Pohlmann, "Investigation on the Production of low lime Portland Cement", *Proc. 8th Inter. Chem. Cement*, 2, 363 (1986).
2. J. Stark, A. Müller, "International Development Trends in low Energy Cement", *ZKG*, No.4, 162 (1988).
3. P.K. Metha, "Investigation Energy Saving Cement", *World Cement Tech.*, 11, (4), 166 (1980).
4. 최상훈, "저온소성 시멘트의 연구동향", *시멘트*, No.113, 23 (1988)
5. 최상훈, "클링커 생성과 물성", *요업재료의 과학과 기술*, 2 (3), 201 (1987).

6. V.N. Viswanathan, S.J. Raina, A.K. Chattarjee, "An Explanatory Investigation on Porsal Cement", *World Cement Tech.*, 9 (4), 109 (1978).
7. J. Stark, A. Müller, et al, "Conditions on the Existence of Hydraulically Active Belite Cement", *Proc. 8th Inter. Chem. Cement*, 2, 306 (1986).
8. G. Sudoh, et al, "High Strength Cement in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub> System and its Application", *Proc 7th Inter. Chem. Cement*, 3, V, 152 (1980).
9. T V Kusnetsova, "State of the Art and Prospects of Special Cement", *Proc. 8th Inter. Chem Cement.*, 1, 283 (1986).
10. W. Yanmou, et al, "An Investigation into Cement CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub> System", *Proc. 8th Inter. Chem Cement*, 2, 300 (1986).
11. F. Xiuji, Z. Yufeng, "Research on the Early Strength Cement Containing High Content of Iron", *Proc. 8th Inter. Chem. Cement*, 2, 285 (1986).
12. P.K. Mehta, "High Iron Oxide Hydraulic Cement", US Patent 4, 036, 657 (1977).
13. K. Ogawa, D.M. Roy, " $C_4A_3\bar{S}$  Hydration Ettringite Formation, and its Expansion Mechanism I. Expansion ; Ettringite Stability", *Cem Conc. Res.*, 11, 741 (1981).