Modified Belite Cement에 관한 연구

최상흘 · 채우형* 김정환
〈한양대학교 무기재료공학과〉 〈한일시멘트㈜ 연구소〉

1. 서 론

시멘트 산업은 에너지의 소비가 많은 산업으로서 에너지 절감을 위한 노력이 제조기술 및 시멘트 과학의 전반에서 이루어지고 있으며[1-3] 그 중의 한 방법이 저온소성 시멘트의 개발이다.

시멘트 클링커의 생산에 필요한 열에너지의 상당 부분이 원료중의 $CaCO_3$를 CaO로 분해하고 또 소성온도를 1,450℃로 유지하는데 쓰인다. 포틀랜드 시멘트의 주광물성분인 C_3S는 합성시 CaO의 요구량이 가장 많으며 클링커의 합성온도도 가장 높다.

따라서 포틀랜드시멘트에서 C_3S의 함량을 줄이거나, 혹은 C_3S와 유사한 수화활성을 지니면서 저온에서 합성되는 광물로써 대체할 수 있는 저온소성 시멘트의 개발이 주목을 끌고 있다.[4-8]

Modified belite cement는 알루미나의 함량이 많은 belite sulphoaluminate cement와 철산화물의 함량이 많은 belite sulphoferrite cement로 구분되며, 모두 C_3S가 없고, $C_4A_3\bar{S}$, β-C_2S, C_4AF, C_3A가 적절히 함유되어 있고 수화활성이 우수한 것으로 보고되고 있다.[1,9,10]

Mehta[2]는 C_2S, $C_4A_3\bar{S}$, C_4AF를 함유하는 시멘트를 제조하였고, Sudoh[5] 등도 C_2S, $C_4A_3\bar{S}$ 등의 광물을 갖는 클링커를 1,250℃에서 소성하여 시멘트를 얻었으며, Viswanathan[4] 등은 C_2S, $C_4A_3\bar{S}$, CA, $C_{12}A_7$을 함유하는 시멘트를 1,250 – 1,300℃에서 소성하여 얻었다.

본 연구에서는 C_2S, $C_4A_3\bar{S}$, C_3A, C_4AF를 주광물로 하는 belite sulphoaluminate / ferrite계 modified belite cement를 제조한 후, 그 수화활성을 검토하였다.

2. 실험 방법

Modified belite cement의 클링커를 합성하기 위하여 클링커로 되었을 때의 광물조성(potential mineral composition)을 가정한 후 석회석, 점토, 철광석, 알루미나질 원료 및 석고 등의 원료로 혼합하였다. 혼합원료에 대하여 시차열분석과 1,000 ~ 1,380℃까지의 여러 구간의 온도에서 소성하였을 때의 생성 클링커광물을 분석하여 시멘트 클링커의 최적 소성온도를 얻었다.

한편 1,300℃에서 1시간 소성하여 얻은 클링커에 대하여 X-ray 회절분석, free CaO 분석, SEM과 EDS로 클링커 파단면 관찰과 특정부위의 성분분석 등으로 특성을 분석하고, 클링커를 blaine 비표면적 4,000cm^2/g으로 분쇄하고, 석고를 첨가하여 시멘트를 만들었다. 이 시멘트에 대하여 conduction calorimeter를 사용하여 수화열을 측정하고, 1, 3, 7, 28일의 각 수화물에 대한 XRD 분석과 주사전자현미경 관찰로 수화물을 분석하였다. 또 모르타르 경화체에 대한 압축강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 혼합원료에 대한 시차열분석 결과이다. 850℃ 부근에서 탈탄산에 의한 큰 흡열이 보이며, 시료 일부의 용융과 관련되는 것으로 여겨지는 1,250℃ 부근에서 시작되는 계속적인 흡열이 보인

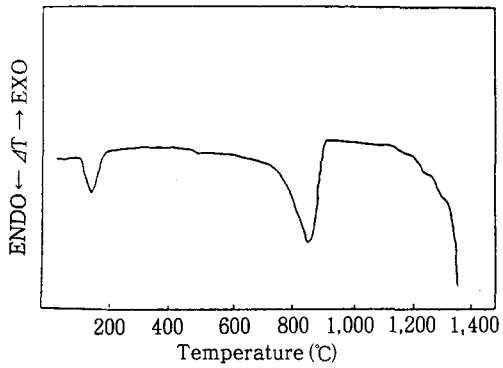

Fig. 1 DTA curve of the raw mix.

다. Fig. 2와 Table 2는 1,050℃에서 1,380℃까지의 여러 온도에서 소성하였을 때의 XRD 분석결과이다. $C_4A_3\bar{S}$는 1,150℃에서 1,300℃에 이르기까지 안정상으로 존재하고, C_2S는 1,100℃ 이상의 온도에서 안정하게 존재한다. 1,330℃부터는 $C_4A_3\bar{S}$가 줄어들고 C_3A가 증가하는 것으로 미루어 1,300℃ 이상의 온도에서 $C_4A_3\bar{S}$의 분해가 시작되는 것으로 생각된다. free CaO는 1,300℃ 에서 급격히 줄어

Table 1 Chemical composition of raw materials

(wt. %)

Raw Materials	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Ig. loss
Lime stone	16.68	2.09	1.23	76.64	3.35		38.46
Clay	75.49	15.54	6.42	1.22	1.32		6.2
Iron rock	1.58	9.59	83.80	4.35	0.69		1.62
Waste alumina	15.67	80.07	2.20	1.67	0.40		0.34
Gypsum	6.10	2.23	0.23	39.69		51.75	19.08

Table 2 Quantitative analysis of clinker burned at various temperature

(wt. %)

Temp. (℃)	C_2S	$C_4A_3\bar{S}$	C_3A	C_4AF	$CaSO_4$	f-CaO
1050	13.21	7.02	1.71	5.84	2.69	8.28
1100	24.97	18.05	2.77	16.18	2.68	7.92
1150	27.22	20.38	2.63	18.74	2.57	6.22
1200	27.25	25.95	2.58	23.06	2.59	5.31
1250	27.41	26.54	2.82	22.87	2.57	4.41
1300	28.83	30.37	4.98	22.53	2.31	0.81
1330	27.11	24.62	6.00	19.61	2.41	0.48
1380	27.62	24.06	8.79	16.09	2.53	0.24

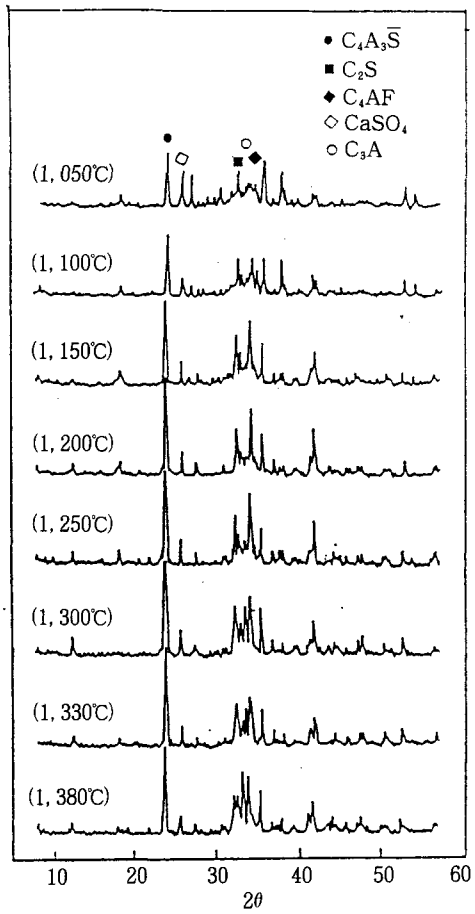

Fig. 2 XRD patterns of clinker burned at various temperatures.

들었다. 각각의 클링커 광물들은 1,300℃에서 가장 목적조성에 가깝게 생성되었다.

Fig. 3은 1,300℃에서 소성한 클링커의 파단면을 주사전자현미경과 EDS 분석을 한 결과이다. 이상의 결과로 클링커의 소성온도는 1,300℃가 적절한 것으로 여겨진다. 1,300℃에서 소성된 클링커의 광물상은 C_2S (29%), $C_4A_3\bar{S}$ (30%), C_3A (5%), C_4AF (23%) 이었다.

합성된 클링커에 30%와 15%의 석고를 각각 첨가하고 분쇄하여 A와 B 두 종류의 시멘트를 제조하였다.

Fig. 4는 A 시멘트의 수화 1, 3, 7 및 28일의 수화물에 대한 XRD 회절도이다. 수화 1일에 $C_4A_3\bar{S}$의 수화로 생성된 ettringite의 생성을 보이며, 수

화 3일에 대부분의 $C_4A_3\bar{S}$는 수화하여 사라지고 ettringite는 증가하였다. 수화 7일부터는 ettringite은 별다른 변화를 보이지 않고 있다. 한편 수화시 첨가한 석고는 수화가 진행되면서 ettringite의 생성과 함께 점차적으로 감소하고 있다.

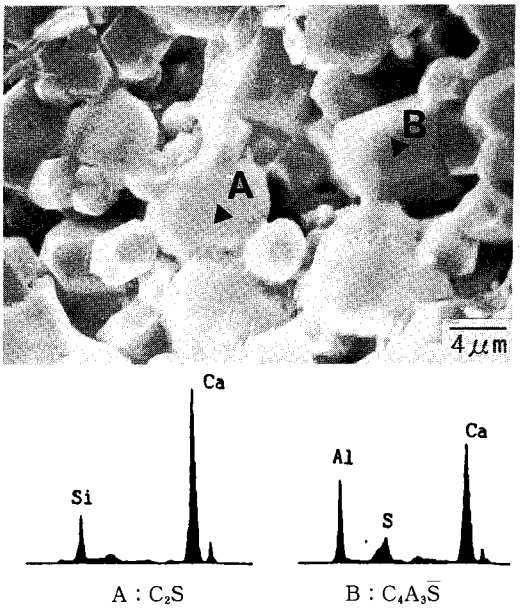

Fig. 3 SEM micrographs and EDS analysis of the clinker phases sintered at 1,300℃.

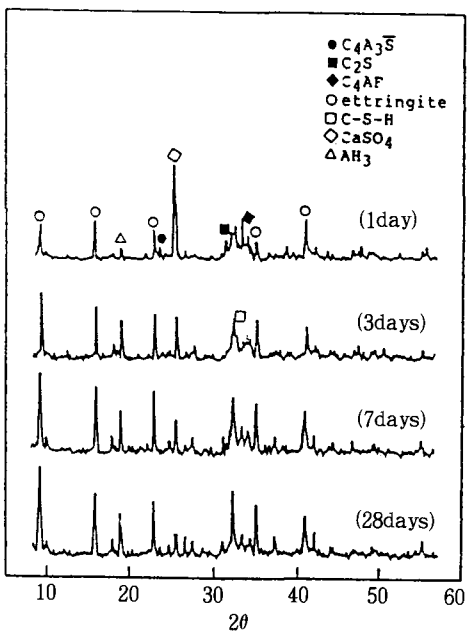

Fig. 4 XRD patterns for cement (A) hydrates with various hydration time.

Fig. 5는 A 시멘트 수화물의 주사전자현미경 사진이다. 수화 1일에 침상의 미세한 ettringite가 보이며 3일, 7일에는 수화가 진행되면서 ettringite가 성장하고 있다. 수화 28일에는 치밀해진 수화물의 미세구조가 관찰되었다.

Fig. 6은 A 시멘트의 수화발열을 보통포틀랜드시멘트와 비교한 그림이다. 보통포틀랜드시멘트에 비해 활발한 초기수화를 보이고 있다. 이 발열곡선에서 A 시멘트의 수화초기에 큰 발열피크와 그 후의 완만한 발열곡선은 $C_4A_3\bar{S}$가 수화하면서 ettringite를 생성하는 반응으로 인한 발열반응으로 보인다.

A 시멘트의 경우, $C_4A_3\bar{S}$가 석고와 수화하여

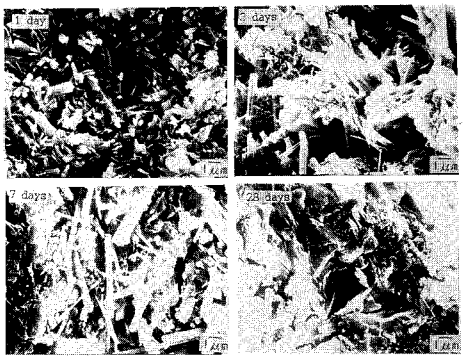

Fig. 5 SEM micrographs for cement (A) hydrates with various hydration time.

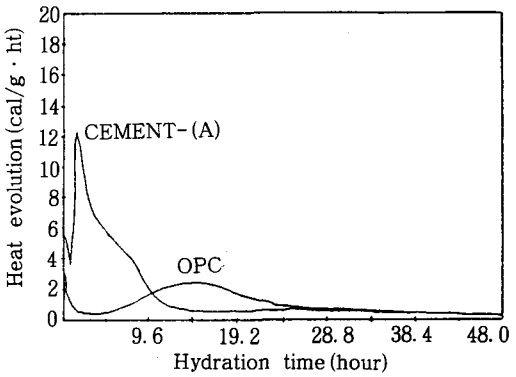

Fig. 6 Heat evolution curves for modified belite cement (cement-(A)) and OPC.

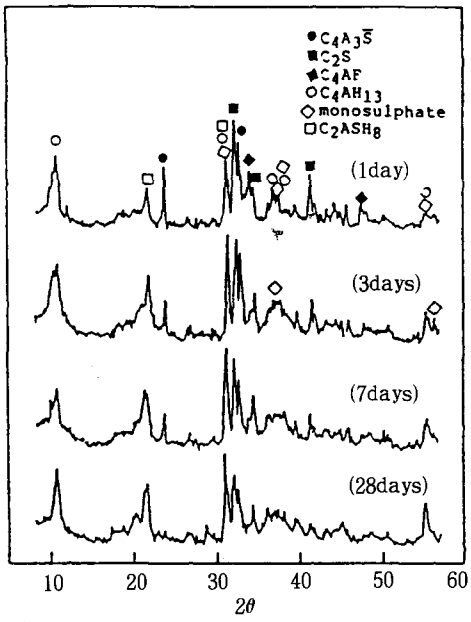

Fig. 7 XRD patterns for cement (B) hydrates with various hydration time.

ettringite와 AH_3를 형성하고, 이 AH_3의 일부는 C_2S의 수화로 늦게 생성하는 $Ca(OH)_2$와 반응하여 계속 ettringite를 형성하는 것으로 보인다.

Fig. 7은 B시멘트의 수화물에 대한 XRD 회절도를 나타낸다. A시멘트와는 달리 monosulphate hydrate와 C_4AH_{13}의 피크가 나타나고 있다. 석고의 첨가량이 적은 이 시멘트의 경우, ettringite는 monosulphate hydrate와 C_4AH_{13}으로 분해되는 것으로 보여진다. 수화 1일에 ettringite의 피크는 없고 monosulphate hydrate와 C_4AH_{13}이 나타나고 있다. 한편, $C_4A_3\bar{S}$는 수화 7일까지 미수화물의 상태로 나타나면서 점차적으로 감소하고 있다.

Table 3은 A와 B 시멘트 모르타르 경화체에 대한 압축강도 측정결과이다. 이러한 $C_2S-C_4A_3\bar{S}-C_3A-C_4AF$계의 시멘트에서, 모르타르의 초기강도는 ettringite 혹은 monosulphate와 calcium aluminate의 수화생성물 때문이며, 장기강도는 C-S-H 수화물에 의존되는 것으로 보여진다.

Table 3 Compressive strengths of mortars for low energy cement with different hydration time.

(kg/cm²)

Sample	3 days	7 days	28 days
Cement (A)	234	246	383
Cement (B)	256	284	313

4. 결 론

1. C_2S (29%), $C_4A_3\bar{S}$ (30%), C_3A (5%) 및 C_4AF (23%)를 주광물로하는 클링커를 1,300℃에서 합성할 수 있었다.

2. 30%의 석고가 첨가된 시멘트에서는 수화초기에 ettringite와 AH_3가 생성되면서 보통포틀랜드시멘트보다 빠르게 수화하였고, calcium silicate의 수화로 후기에도 지속적으로 수화하였다. 이 시멘트의 수화 3일, 7일, 28일의 모르타르 압축강도는 각각 234, 246, 383kg/cm²이었다.

3. 15%의 석고가 첨가된 시멘트에서는 monosulphate hydrate와 C_4AH_{13}이 생성되었고, 수화 3일, 7일, 28일의 모르타르 압축강도는 각각 256, 284, 313kg/cm²이었다.

〈참 고 문 헌〉

1. J. Stark, A. Müller, ZKG, No. 4, (1988), 162
2. P. K. Metha, *World Cement Tech.*, 11, No. 4, (1980), 166
3. C. B. Kim, K. S. Han, S. H. Choi, *J. Kor. Cer. Soc.*, Vol. 27, No. 2, (1990), 195
4. V. N. Viswanathan, S. J. Raina, A. K. Chattarjee, *World Cement Tech.*, 9(4), (1978), 109
5. G. Sudoh. T. Ohta, H. Harada, Proc. 7th Inter. Chem. Cement, Vol. 3, (1980), V 152
6. T. V. Kusnetsova, Proc. 8th Inter. Chem. Cement., Vol. 1, (1986), 283
7. Wang Yanmou, Deng Junan, Proc. 8th Inter. Chem. Cem., Vol. Ⅱ, (1986), 300
8. F. W. Locher, Proc. 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 1, (1986), 57
9. K. Yoshida, T. Takahashi, *Cement ε concrete*, No. 548, (1992), 29
10. Su Muzhen, W Kurdowski, F Srrentino, 9th Inter. Cong. Chem. Cem., Vol. 1(1992), 317