$C_4A_3\bar{S}$ clinker의 제조 및 수화특성

전용희* · 김정환

〈한일시멘트 대전연구소〉

1. 서론

보통 포틀랜드 시멘트의 제조, 수화반응기구 및 경화체의 제반성질은 오랜 역사를 통해 완성된 재료로써 나타나고 있다. 그러나 시멘트 경화체에 항상 발생하는 건조수축, 느린 경화속도, 약한 인장강도 등 개선할 여지가 아직도 많이 남아있다. 이러한 문제점은 시멘트 응용분야 및 급격한 산업사회의 변화에 따라 적응하기 위한 해결이 강하게 요구되고 있다. 또한 환경, 공해 폐기물, 에너지 등의 문제가 사회적으로 그 중요성이 커지고 있으며 그 해결책으로써 시멘트 화학을 이용한 해결방법이 연구되고 있고, 그 일환으로써 calcium-sulfoaluminate($C_4A_3\bar{S}$: $C\bar{A}\bar{S}$)계[1-6] clinker를 이용하는 방안이 검토되고 있다.

$C\bar{A}\bar{S}$계 clinker는 사용목적[7]에 따라 팽창성, 급경성, 조강성을 목적으로 사용할 수 있다. 재료의 화학조성은 모두 $CaO-Al_2O_3-SO_3$ system이지만 화학조성의 변화에 따라 여러 물성을 나타낸다. 이러한 특성의 개략도를 그림 1에 나타내었다. CaO 성분을 많게하면 팽창성이 강해지고 Al_2O_3 성분을 증가시키면 팽창성에 조강성이 강해진다. 또한 실제로 응결조절 및 초기강도 발현을 위해 소정량의 SO_3 성분이 필요하기 때문에 속경성 시멘트의 화학조성은 곡선과 같은 방향이 된다.

또한 $CaO-Al_2O_3-SiO_2-SO_3$계[8, 9]를 이용하여 약 1,000kg/cm^2의 고정용과 같은 특수용도로써 이용된다. 그리고 배기가스 및 불완전한 연소로 발생하는 아황산가스를 시멘트 clinker제조시 이를 이용함으로써 $C\bar{A}\bar{S}$ clinker를 제조하여 대기중의 오염의 주원인인 아황산가스를 줄이기 위한 방법으로도 이용하여 대기오염을 방지할 수 있으며, 1300℃ 부근에서 생성하는 $C\bar{A}\bar{S}$ clinker는 에너지를 많이 소비하는 시멘트 제조에 있어서 저온 clinker 생성 및 clinker 분쇄의 용이성으로 인한 에너지 절약면에서도 크게 기여할 수 있으리라 생각된다.

본 연구에 있어서는 $C\bar{A}\bar{S}$계 clinker의 다방면의 사용가능한 특성중에서 속경성 시멘트에 대한 연구로써 이 clinker의 제조와 그의 수화특성에 대하여 검토해 보고자 한다.

2. 실험방법

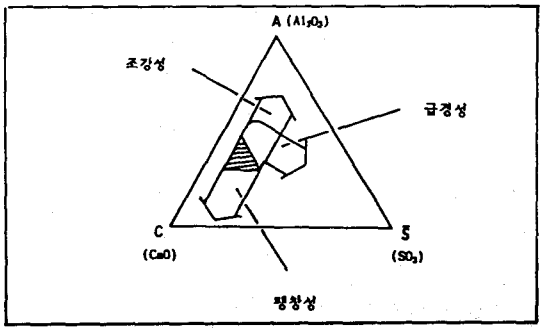
2.1 시편제조

〈표 1〉에서 보는바와 같이 CaO, Al_2O_3, $CaSO_4 2H_2O$, Fe_2O_3, MgO의 1급시약을 사용하여 혼합한 후 1,000℃에서 30분간 하소하여 $CaCO_3$의 탈탄산 및 $CaSO_4 2H_2O$의 수분을 증발시켰다. 열처리한 이 powder를 지름 2cm인 mold에서 성형하고 1150,

〈표-1〉Chemical Components of Starting Materials

구분	sample	CaO	Al_2O_3	SO_3	MgO	Fe_2O_3
A	$C\bar{A}\bar{S}$	○	○	○	×	×
B	$C\bar{A}\bar{S}$-M	○	○	○	○	×
C	$C\bar{A}\bar{S}$-M-F	○	○	○	○	○

Fig. 1. Relation of properties and compositions of $CaO-Al_2O_3-SO_3$ system



1250, 1350, 1400℃에서 90분간 소성한 후 급냉시켜 $C\bar{A}\bar{S}$ clinker를 제조하였다.

이 $C\bar{A}\bar{S}$ clinker를 분쇄하여 53μm(270mesh seive) 크기 이하의 $C\bar{A}\bar{S}$ clinker powder를 얻었다. 여기에 53μm 크기 이하의 천연무수석고 및 인공무수석고를 SO_3 base로 5~15% 첨가하여 $C\bar{A}\bar{S}$ 속경성 시멘트를 제조하였다. W/C가 0.4가 되도록 물을 첨가하여 혼합한 후 1, 3, 6, 24, 72시간을 거쳐 시편을 제조하였다. 시편제조 공정을 그림 2에 나타내었다.

2.2 시편의 물리, 화학적 특성 측정

$C\bar{A}\bar{S}$ clinker에 대한 물성 측정은 XRD에 의한 정성분석 및 화학분석에 의한 F-CaO의 정량을 측정하였다. $C\bar{A}\bar{S}$ 시멘트 경화체의 수화특성에 대한 물성 측정은 XRD 분석, 미소수화열량측정, DTA 분석, SEM관찰 및 EDS 분석을 실시하였다.

1) X선 회절 분석

Pillips사의 PW-3170을 이용하여 XRD 분석을 하였다. 측정조건은 Cu Kα,(Ni filter), 40kV, 20mA, scanning speed 0.04°/sec, 2θ : 5~70°로 하였다.

2) 미소수화 열량측정

Tokyo Riko제 Twin type conduction calorimeter, Model TCC-2를 사용하였다. 시료 5g, 수화온도 20℃ 시료에 대한 수화용 물비(W/C)는 0.5로 하였다.

3) 시차열분석

영국 PL-Thermal Science사의 STA-1640로써 승온속도 20℃/min으로 하여 1,000℃까지 측정하였다.

4) 주사전자현미경 관찰 및 EDS 분석

일본 JEOL사의 JEOL6400을 사용하여 가속전압 10kV, 측정배율×6,500으로 주사전자 현미경 관찰을 실시하였으며, 미국 Noran사의 NORAN SERIES Ⅱ를 사용하여 EDS분석을 실시하였다.

5) 압축강도 측정

천연무수석고, 인공무수석고에 따른 첨가량별 시멘트에 대한 페이스트 경화체를 KSL 5103의 시험방법에 의해 1, 3, 6, 24, 72시간의 압축강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2. Manufacturing flowchart of $C\bar{A}\bar{S}$ clinker and rapid hardened cemnt paste

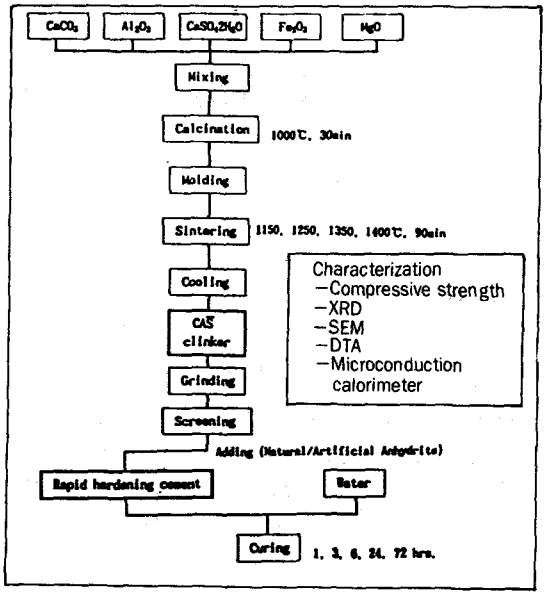


Fig. 3. XRD patterns of CaO-Al_2O_3-SO_3 system at various temperature

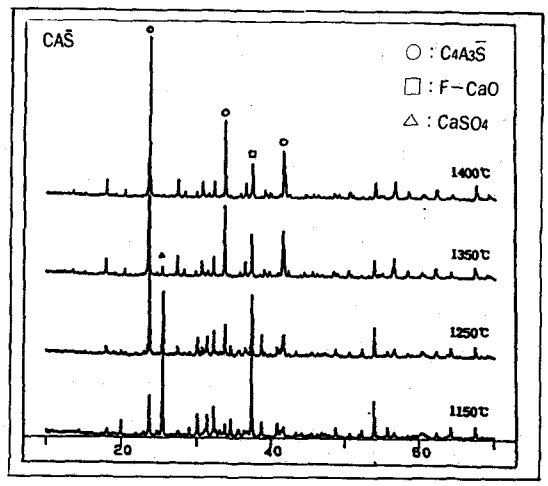
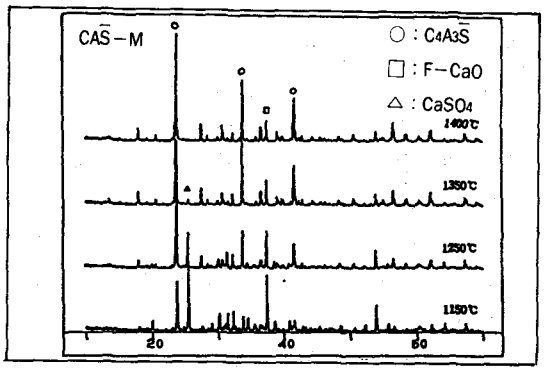


Fig. 4. XRD patterns of CaO-Al_2O_3-SO_3-MgO system at various temperature



3-1. $CA\bar{S}$ clinker에 대한 특성

〈표 1〉에서 보는바와 같이 A, B, C의 조성으로 소성을 하였다. 그림 3에서 보는바와 같이 A sample의 조성인 $CaO-Al_2O_3-SO_3$ system으로 1150, 1250, 1350, 1400℃에서 소성하였다. 온도가 증가함에 따라 $C_4A_3\bar{S}$의 결정성장이 현저하게 나타났으며 이수석고로 부터 탈수된 무수석고 피이크가 온도증가에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 F-CaO는 상당량 존재하고 있었다. 소성상을 높이기 위해 광화제로써 MgO를 첨가한 B sample 조성의 XRD 피이크를 그림 4에 나타내었으며 $CaO-Al_2O_3-SO_3-MgO$ system을 A와 같은 조건의 온도에서 소성하였다. $C_4A_3\bar{S}$와 무수석고의 피이크의 증감은 A sample과 비교하여 같은 경향성을 나타냈으나 F-CaO양은 감소하였다.

더욱 소성성을 크게하기 위해 B sample 조성에 Fe_2O_3를 첨가하여 1250, 1300, 1350℃에서 소성하였다. $C_4A_3\bar{S}$의 피이크는 그림 5에서 알 수 있듯이 온도증가에 따라 상당히 잘 발달되었다. 무수석고는 저온(1250℃)에서 이미 $C_4A_3\bar{S}$의 결정성장에 소비된 것으로 생각된다. 첨가된 Fe_2O_3가 낮은 온도에서 액상을 형성시키기 때문에 액상중의 반응이 활발하고 이에 따른 C_3A의 형성(1350℃)이 이루어지고 F-CaO양이 현저하게 감소된 것이라고 판단된다.

이들 A, B, C 세종류의 sample에 대한 화학분석 결과 F-CaO양은 그림 6과 같다. 온도가 증가함에 따라 F-CaO양은 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 MgO, Fe_2O_3를 첨가함에 따라 F-CaO가 급격히 감소하였다.

F-CaO양은 C조성 1350℃에서 90분간 소성하였을때 가장 적었지만 본 연구의 목적인 속경성 $C_4A_3\bar{S}$만의 특성을 검토하기 위해 C_3A가 형성된 조건을 배제하였다.

3-2. $CA\bar{S}$ 속경성 시멘트의 수화특성

3-2-1. 압축강도

천연무수석고(N시리즈) 및 인공무수석고(A시리즈)를 SO_3 base 5, 7.5, 10, 12.5, 15wt%를 첨가하여 1, 3, 6, 24, 72시간 동안 양생시킨 시멘트 페이스트 경화체의 압축강도를 그림 7에 나타내었다. 인공무수석고를 첨가한 시멘트 경화체의 강도가 천연무수석고를 첨가한 시멘트 보다 빠른 재령(1~6시간)에

Fig. 5. XRD patterns of $CaO-Al_2O_3-SO_3-MgO-Fe_2O_3$ system at various temperature

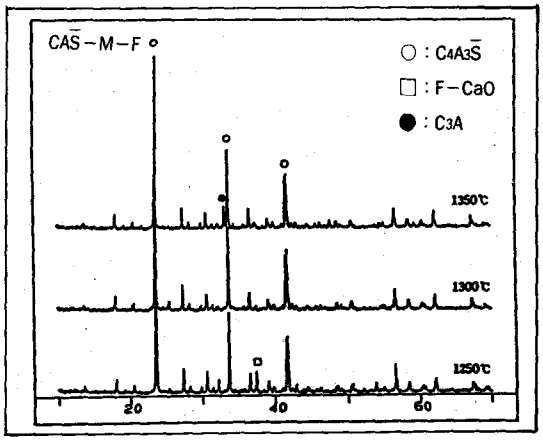


Fig. 6. Content of free CaO of $CA\bar{S}$ clinker with various components

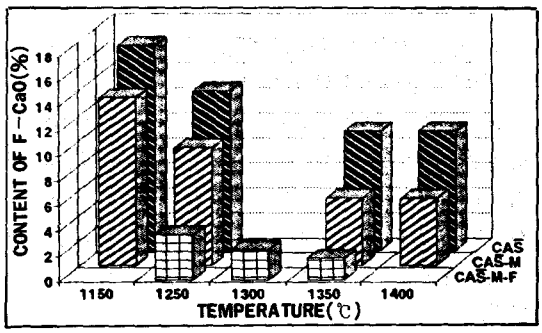
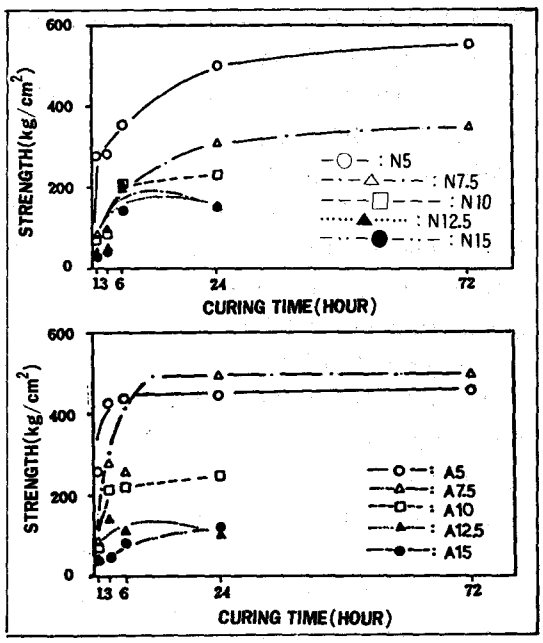


Fig. 7. Compressive strength of rapid hardened cement pastes with various anhydrite contents
N : natural anhydrite A : artificial anhydrite



서 강도 발현이 나타났으며 강도값 또한 우수한 것으로 나타났다. 또한 천연, 인공무수석고 공히 SO_3 base 10, 12.5, 15wt%를 첨가하였을 경우 72시간에서의 강도는 시편붕괴로 측정하지 못했다. 이것은 과량의 석고첨가에 따른 ettringite의 대량생성에 crak 발생 및 팽창으로 인해 시편의 붕괴된 것으로 판단된다.

천연무수석고 보다 인공무수석고가 빠른 강도발현을 나타내는 것은 용해도의 차이에 의한 것이리라 생각된다. 그림 8에서와 같이 상온에서 비교하면 인공무수석고의 용해도가 천연무수석고의 용해도보다 매우 높게 나타나 있다. 이것은 주수후 물에 용해되는 석고중의 SO_3 성분이 $C_4A_3\bar{S}$와 반응하여 쉽게 ettringite($C_3A\,CaSO_4 32H_2O$)를 형성하는 것으로 생각된다.

3-2-2. 미소수화열량 측정

OPC와 천연무수석고를 각각 SO_3 base 5wt% 첨가한 시멘트의 미소수화열량을 비교하여 그림 9에 나타내었다. 30분이전에 이미 속경성 광물의 반응이 거의 이루어진 것으로 보인다. 인공무수석고를 첨가한 시멘트가 발열 피이크가 가장 높은 것은 앞에서도 언급했듯이 석고의 용해도가 높기 때문인 것으로 판단된다.

3-2-3. XRD 분석과 열분석

천연, 인공무수석고를 각각 5wt% 첨가한 시멘트 경화체의 XRD 피이크를 그림 10, 11에 나타내었다. 수화직후 ettringite의 생성여부를 확인하기 위해 5, 15, 30분에 대한 시편을 추가로 제조하였고 이들에 대한 XRD 분석을 실시하였다.

XRD 피이크로써는 천연무수석고나 인공무수석고 어느것이나 같은 경향을 나타내었다. 주수후 30분까지는 ettringite의 생성이 활발하였지만 30분~1시간 사이에서 ettringite의 분해가 이루어지고 1시간에서는 monosulfate로 전이하면서 C-A-H(C_4AH_{13})가 생성하였다. 또한 첨가한 무수석고는 천연무수석고 경우에 72시간까지 계속 감소하지만 존재하고 있음을 보여주고 있지만 인공무수석고의 경우에는 30분 이후에 사라졌음을 나타내고 있다. 이것은 인공무수석고의 용해도에 따른 큰 반응성에 의해 ettringite 생성에 소비된 것으로 판단된다. 이들 수화생성물을 확인하기 위해 열분석을 실시한 결과를 그림 12에 나타내었다. 30분경 부터 ettringite, monosulfate,

Fig. 8. Solubility of calcium sulphates[11]

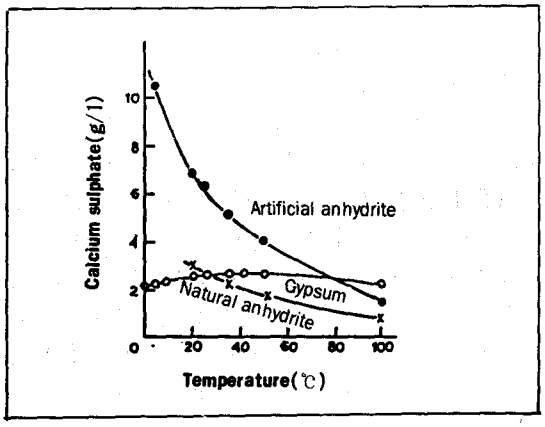


Fig. 9. Heat evolution curves of rapid hardening cement and ordinary portland cement

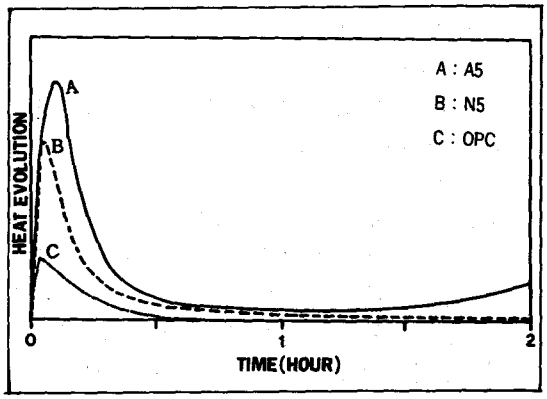
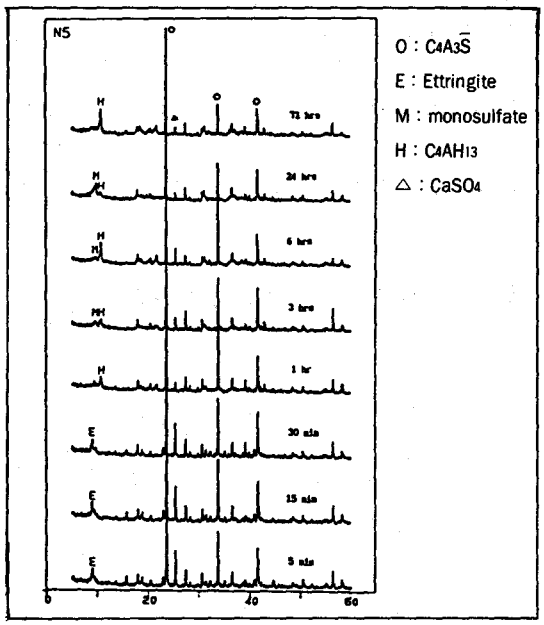


Fig. 10. XRD patterns of rapid hardened cement paste with natural anhydrite at various curing time



C−A−H가 동시에 나타나고 있으며 ettringite 피이크가 1시간에서 사라지고 monosulfate와 C−A−H 피이크가 성장하고 있다. 이는 ettringite가 monosulfate로 전이하면서 수화가 더욱 진행되고 C−A−H를 보다 많이 생성 시키는 것 같다. XRD 분석과 열분석을 비교하여 보았을때 잘일치함을 볼 수 있었다.

3−2−4. 주사전자현미경 관찰과 EDS 분석

천연무수석고 SO_3 base 5wt%를 첨가한 시멘트의 양생시간에 따른 시멘트 경화체 파단면에 대한 주사전자 현미경 사진을 그림 13에 나타내었다.

B)의 30분 양생에서 ettringite의 결정성장이 매우 발달하였으며 C), D), E)의 양생에서는 monosulfate 및 C−A−H가 현저하게 보여지고 있다. 그림 E)내부의 pentagram에 대한 EDS 분석을 F)에 나타내었다. 이 입자는 $C_4A_3\bar{S}$로 나타났으며 입자사이에 육각 판상의 card house 구조로 형성된 광물은 monosulfate, 일정한 형태를 갖지 않고 존재하고 있는 것은 C−A−H임을 확인하였다. 인공무수석고 SO_3 base 5wt%를 첨가한 시멘트의 양생시간에 따른 시멘트 경화체 파단면에 대한 주사전자 현미경 사진을 그림 14에 나타내었다. 천연무수석고를 첨가한 경우와 거의 같은 경향을 나타내고 있으나 5, 30분에서 ettringite의 결정크기 및 생성량이 인공무수석고 첨가가 약간 우수한 것으로 보인다.

4. 결론

앞의 실험을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 본 실험에서 $C_4A_3\bar{S}$를 생성하기 위한 최적조건은 90분간 소성에서 1300℃이었다.
2) 수화속도는 $CA\bar{S}$계 시멘트가 OPC에 비해 상당히 빨랐다. 또한 같은 $CA\bar{S}$시멘트 중에서도 천연무수석고 보다 인공무수석고를 첨가한 시멘트의 수화발열이 크게 나타났다.

   이는 급경성 광물인 $C_4A_3\bar{S}$가 석고와 반응해서 바로 ettringite를 형성함으로써 빠른 수화가 진행되었다. 그리고 인공무수석고의 첨가가 천연무수석고의 용해도 보다 크기 때문에 ettringite의 결정성장이 활발할 뿐만 아니라 수화속도도 빨랐다.
3) 1시간에 약 300kg /cm^2, 24시간에 약 500kg /cm^2의 강도를 발현하였다.
4) 석고의 양은 천연무수석고 5wt% SO_3 base, 인공무수석고는 5~7% SO_3 base를 첨가하는 것이 가장 물성이 좋았다.

Fig. 11. XRD patterns of rapid hardened cement paste with artificial anhydrite at various curing time

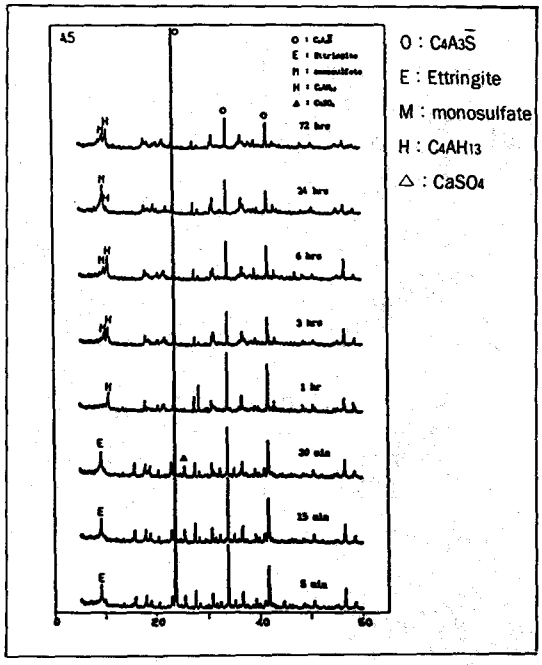


Fig. 12. DTA curves of rapid hardened cement paste with added natural and artificial anhydrite at various curing time

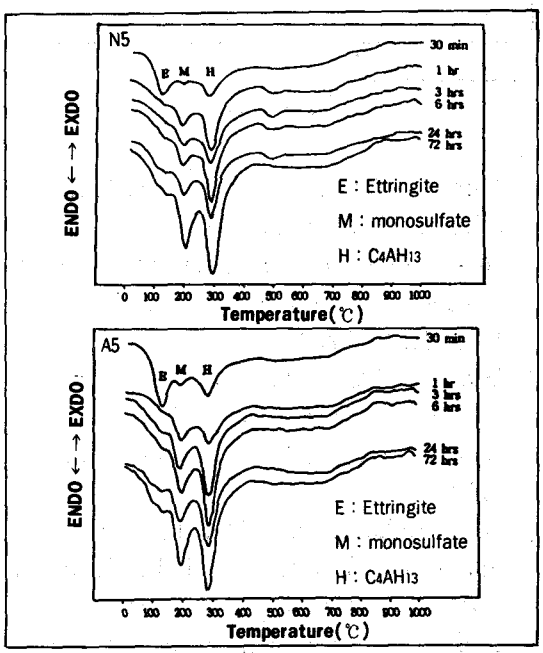


Fig. 13. SEM and EDS analysis of fracture surface for rapid hardened cement paste with added natural anhydrite at various curing time

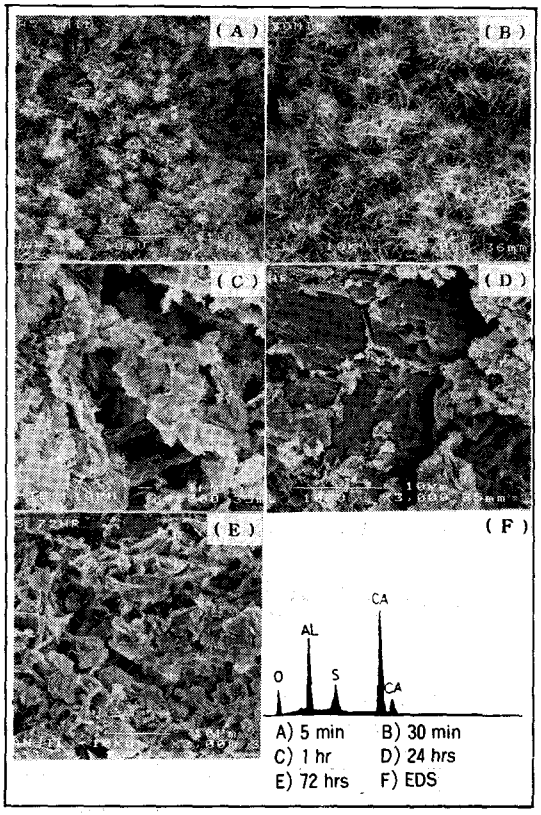
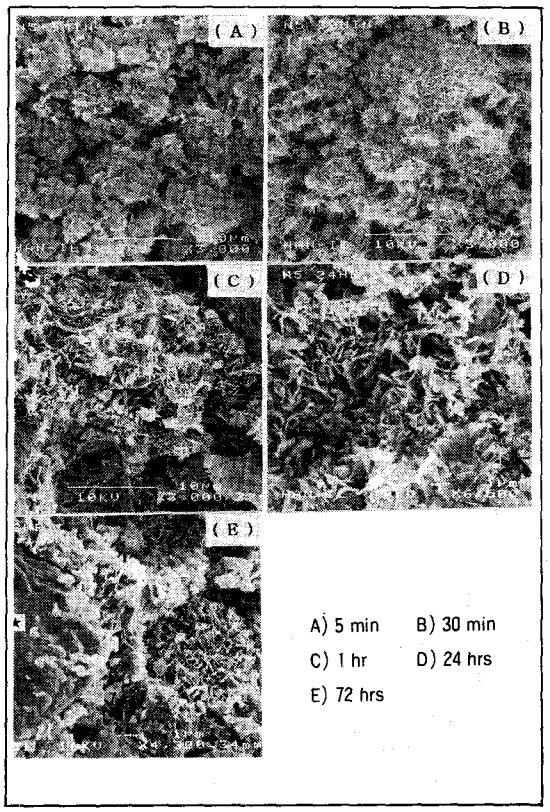


Fig. 14. SEM and fracture surface for rapid hardened cement paste with added artificial anhydrite at various curing time



<REFERENCE>

1. Miroslav Mikoc, Boris Matkovic, "Effect of calcium sulfoaluminate and gypsum addition on the strength development of belite cement", Am. Ceram, Soc. Bull, Vol, 71, 7, 1131－1134, (1992)
2. Den Jun－An, Fe Wen－Min, Su Mu －Zhen, Li Xiu－Ying, "Sulfoaluminate cement series" 7th ICCC, vol.4, 381－386 (1980)
3. J. Beretka, B de Vito, L. Santoro, N. Sherman, G.L.Valenti, "Hydraulic behaviour of calcium sulfoaluminate－based cements derived from industrial process wastes", Cem. Conc. Res., Vol 23, 1205－1214(1993)
4. P. K. Mehta, "Investigation on energy －saving cement" World Cement Technology, May, 166－177(1980).
5. 五味秀明, "急結セメント, セメント・コンクリート, No. 535, 84－91(1991)
6. 高橋光男, "カルシウムサルポアルミネート系膨脹セメントの水和膨脹過程に關する考察" セメント技術年報, 31, 66－70(1977)
7. 三宅信雄, 中川晃次, 磁具純, "カルシウムサルポアルミネート系 混和材の基礎性状, セメント技術年報, 29, 121－126, (1975)
8. K. Ikeda, "Cement along the $C_4A_3\bar{S}-C_2S$", 7th ICCC, vol.2, Ⅲ－31～36(1980)
9. G. Sudoh, T. Ohta, H. Harada, "High strength cement in the $CaO-Al_2O_3-SiO_2-SO_3$ system and its application", 7th ICCC. vol.3, Ⅴ－152～157(1980)
10. J. Stark, A. Müller, Weimar, "International development trends in low－energy cements", Z.K.G, No.4, 162－165(1988)