

## 고상반응에 의한 $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ 클링커의 제조 및 수화

전준영\* · 김형철 · 조진상 · 송종택

단국대학교 재료공학과

\*현대시멘트 연구개발과

(2000년 2월 29일 접수)

### Synthesis and Hydration Property of $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ Clinker by Solid State Reaction

Jun Young Jeun,\* Hyung Chul Kim, Jin Sang Cho and Jong Taek Song

Department of Materials Science & Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

\*Research & Development Center, Hyundai Cement Co, Ltd., Tanyang-gun 395-900, Korea

(Received February 29, 2000)

#### 초 록

고상반응에 의한  $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$ (이하  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ ) 클링커의 제조 및 수화특성에 대하여 검토하였다.  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  클링커의 제조는  $700^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$ 까지 여러 가지 온도로 소성하였고, 수화특성은 XRD, DSC, Solid-state  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR, SEM에 의하여 조사되었다. 그 결과  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 는 칼슘알루미네이트가  $\text{CaSO}_4$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 반응하여 생성되었으며,  $1200^\circ\text{C}$ 부터 주생성상으로 나타났다.  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  수화시 주요 수화생성물은 칼슘모노설포알루미네이트수화물과  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 였으며, 수화 2시간부터 생성되었으나 3일에서 수화율은 약 74%이었다.

#### ABSTRACT

$3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4(\text{C}_4\text{A}_3\text{S})$  clinker was prepared by solid state reaction and then its hydration property was investigated.  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  clinker was fired at various temperatures in the range of  $700 \sim 1350^\circ\text{C}$ . The hydration of it was studied by XRD, DSC, Solid-state  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR and SEM. According to the results, the  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  clinker was produced by reacting calcium aluminates with  $\text{CaSO}_4$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  was formed as a main phase after calcining at  $1200^\circ\text{C}$ . The hydration products were mainly calcium monosulfoaluminate hydrate and  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , and they were produced after 2 hrs of hydration. However the hydration rate was about 74% at 3days.

**Key words :**  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ , Solid state reaction, Calcium monosulfoaluminate hydrate,  $\text{Al}(\text{OH})_3$

#### 1. 서 론

포틀랜드 시멘트는 급속한 산업발전과 더불어 현재 토목, 건축 분야에 있어서 다각적으로 이용되고 있다. 그러나 시멘트 콘크리트는 인장강도와 탄성율이 작기 때문에 외부응력에 경화시 건조수축, 수화열에 의한 온도응력 등에 따라 쉽게 균열이 발생하는 결점을 가지고 있다.<sup>1)</sup> 이러한 균열은 구조물의 기능상 문제점을 가지고 있을 뿐만 아니라 미관상으로도 내구성면에서도 여러 가지 문제점이 발생하므로 이에 대한 대책이 시급히 요구되고 있다 또한 최근 환경, 공해 폐기물, 자원 및 에너지 등의 문제가 시멘트 산업에서 당면 과제로 부각되면서 에너지 절감,  $\text{CO}_2$ 배기 gas 저감 및 시멘트의 결점을 개선한 고기능성의 시멘트가 연구되고 있다. 이러한 관점에서 그 대체 방안중의 하나가 calcium sulfo aluminate( $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ )계 시멘트의 개발이다.<sup>2,3)</sup>

일반적인 보통 포틀랜드 시멘트는  $1450^\circ\text{C}$ 정도의 고온에

서 생성되며, 주요 화합물로는  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ 의 조성광물을 가지며 수화시 칼슘실리케이트수화물(calcium silicate hydrate : C-S-H)을 생성한다. 그러나, 칼슘설포알루미네이트( $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ )계는 첨가되는 원료에 따라서  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  등의 조성을 얻을 수 있으며, 수화 생성물로는 칼슘알루미네이트수화물(calcium aluminate hydrate : C-A-H), 칼슘실리케이트수화물(calcium silicate hydrate : C-S-H)이며, 소성온도도 일반 포틀랜드 시멘트에 비하여  $100 \sim 200^\circ\text{C}$  낮은 저온소성 고기능성 시멘트이다.<sup>4)</sup> Hauyne 광물인 calcium sulfo aluminate계는 기본적인 화학조성이  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SO}_3$ 계로써 사용목적에 따라 속경성, 고강도성, 팽창성 등 다양한 성능을 부여해 줄 수 있어 실제 시멘트 콘크리트의 여러 분야에 활용되고 있다.<sup>5)</sup>

칼슘설포알루미네이트 시멘트 클링커의 소성에 대한 연구에서 킬른에서 잔류시간이 짧은  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 는 결정의 크기가 작고( $< 2 \mu\text{m}$ ) 모양이 불규칙하며, 수화활성이 좋은 반면, 상대

적으로 소성이 오랫동안 된 것은 결정이 크고(2~5  $\mu\text{m}$ ), 결정이 규칙적인 hexagonal plate 혹은 tetragonal polycylinder형을 보이며 수화가 느리다고 하였다.<sup>6,7)</sup>  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 는 시멘트 및 물과 접촉시 수화 반응에 의해 침상 및 주상의 에트링자이트, 칼슘노노셀포알루미네이트 수화물 및  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  등의 수화물을 생성시켜 보통 포틀랜드 시멘트의 결점인 건조수축 균열을 방지하고 경화속도 향상, 약한 인장강도 등을 개선시킬 수 있다.<sup>8)</sup>

본 연구에서는  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 의 생성반응 및 수화 특성을 규명하기 위해 시약급원료를 사용하여 여러 온도에서 소성하였으며, 1350°C에서 소성하여 얻은  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 를 가지고 수화반응 실험을 하였다. 또한 천연원료인 석회석 및 카올린 등을 사용하여 제조한  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 와도 비교 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 클링커 제조

$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 를 제조하기 위해 출발원료로 시약급  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. 각각  $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SO}_3$ 의 몰비가 4:3:1이 되도록 조정하였으며, 조합된 원료는 불 밀에서 에탄올을 첨가하여 24시간 혼합하였고, 진공건조기에서 건조하였다. 혼합된 시료는 지름 1 cm 정도의 성구로 제작하여 1일 동안 공기중에서 건조시켰고, 소성은 전기로에서 승온속도 5°C/min로 900°C에서 2시간 탈탄산 후, 여러 소성 온도에서 1시간 동안 유지시켜 소성하였다.

또 천연원료를 이용하여  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  클링커를 제조하기 위해 석회석과 이수석고 및 알루미나원으로 카올린 광물을 이용하였다. Table 1과 2에 천연원료의 화학성분 및 배합비를 나타내었다.

### 2.2. 수화시료의 제조

1350°C에서 제조된 클링커 분말을 가지고 수화실험을 하였다. W/C는 0.5로 하였고, 플라스틱통에 넣어 23.5°C에서

Table 1. Chemical Compositions of Starting Raw Materials

Chemical compositions Raw materials	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	Ig.loss
Calcite	1.85	0.31	0.34	53.89	0.93		41.97
Kaolin	43.90	33.71	3.24	3.57	0.86	0.33	13.32
Gypsum	1.72	0.34	0.96	53.24	0.58	46.33	4.32

Table 2. Mixing Ratio of Raw Materials

Mixing ratio			Mol ratio	
Calcite	Kaolin	Gypsum	$\text{CaO}/\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SO}_3$
1	0.57	0.31	7.2	1.2

보관하였다. 수화기간은 2, 6 hrs, 1, 3d로 하였으며, 소정 기간 후 메탄올을 이용하여 수화정지하였다. 수화정지된 시료는 70°C에서 3일간 건조시켜 테시게이터 안에 보관하였다.

### 2.3. 기기분석

고상반응으로 제조된 모든 시편은 175 mesh 체(sieve)로 통과시켜 특성을 조사하였다

#### ① 미소수화 열량측정

각 시료의 수화발열속도를 알아보기 위해서 미소 수화 열량계(Conduction Calorimeter, TCC형)를 사용하여 측정하였다.

#### ② 비표면적 측정

Quantachrome(미국)사의 autosorb-1을 이용하여 질소가스 흡착에 의해 측정되었다.

#### ③ X선회절분석

SHIMAZU(일본)사의 DX-D1을 이용하여  $\text{CuK}\alpha$ , 30 mA, scanning speed 4 deg/min, 2 $\theta$ :5~65°의 범위로 분석하였다.

#### ④ 주사전자현미경 관찰

JEOL(일본)사의 JSM-5200을 사용하여 가속전압 25 kV, 배율  $\times 2000$  및  $\times 3500$ 로 관찰하였다.

#### ⑤ 열분석

SHIMAZU(일본)사의 DSC-50을 이용하여 승온속도 5°C/min으로 하여, 700°C까지 측정하였다.

#### ⑥ Solid-State $^{27}\text{Al}$ MAS NMR 측정

Bruker(독일)사의 DSX400을 사용하여 400MHz spin rate 와 -200~250 ppm의 측정 범위로 실온에서 시행되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 클링커의 생성

Fig. 1은 시약급원료 및 천연원료에 의해 배합된 원료를 가지고 여러 온도로 소성된 X선회절 분석 결과이다. 그림에서 나타난 바와 같이 시약원료로 제조(SSR)된 경우는 700°C에서 반응물인  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 확인되었고, 900°C에서  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 이 처음으로 생성되었으며,  $\text{CaO}$ 도 확인 할 수 있었다. 소성온도 1100°C 이상에서는  $\text{CaO}$ 가 거의 소비되었고,  $\text{CA}_2$  생성을 확인 할 수 있었다. 온도가 올라감에 따라  $\text{CA}_2$ 와  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 은 미반응  $\text{CaSO}_4$  및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 반응하여  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 를 생성하는 것으로 보이며, 1300°C에서는 약간의  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 의 예는 거의  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 가 생성되었다.

천연원료로 제조(NSSR)된 경우, 700°C에서 반응물인  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  피크가 나타났으며, 900°C에서  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 이 처음으로 생성되었다.  $\text{CaCO}_3$ 는 900°C에서 탈탄산이 일어난 후, meta-kaolin과 반응하여  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 를 생성하거나, 1000°C부터는  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{CaSO}_4$ 와 반응해서  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 의 생성에 거의 소비 되는 것으로 보여진다. 1350°C에서는 결정성이 가장 우수한  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ,  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 계 광물이 생성되었다.

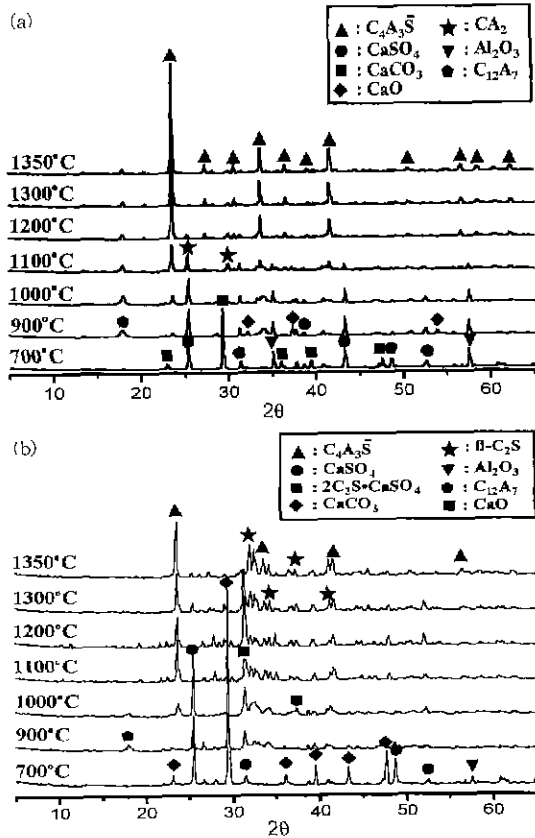


Fig. 1. XRD patterns of (a) SSR and (b) NSSR at various firing temperatures.

또한, 조합원료중의  $\text{CaSO}_4$ 는  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 를 생성하는 외에  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ 와 반응하여  $1000^\circ\text{C}$  이상에서  $2\text{C}_2\text{S} \cdot \text{CaSO}_4$ 를 생성하기 시작하였으며,  $1350^\circ\text{C}$ 에서 소멸되는 것으로 보아 분해된 것으로 생각된다. 일반적으로  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 의 안정화에는  $\text{SO}_3$ 가 유효하다고 알려져 있으며, 과잉의  $\text{CaSO}_4$  첨가에 의해  $\text{C}_2\text{S}$ 중에서  $\text{SO}_3$ 의 고용이 촉진되어  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 가 안정하게 된다고 생각된다.<sup>8,9)</sup>

다음은 SSR과 NSSR에 의해 여러 온도에서 소성하여 합성된 분말의 주사현미경 사진을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2 (a)에 나타난 것처럼 SEM 분석결과에서도 SSR의 경우,  $700^\circ\text{C}$ 까지 소성이 일어나지 않은 것으로 보였으며,  $900^\circ\text{C}$ 부터  $\text{CaCO}_3$ 가 분해되면서  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 가 생성되는 것으로 관찰되었다. 소성온도  $1100^\circ\text{C}$  이상에서는 출발원료는 칼슘알루미네이트광물로 변환되는 것으로 보이며,  $1350^\circ\text{C}$ 에서 잘 발달된  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 상을 관찰 할 수 있었다. NSSR에서는  $900^\circ\text{C}$ 에서 석회석이 탈탄산이 일어났지만, 아직까지  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 상들을 확인 할 수 없었으며,  $1100^\circ\text{C}$ 에서 완전히 소멸되지 않은  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 상을 관찰할 수 있었고, SSR과 마찬가지로  $1350^\circ\text{C}$ 에서 잘 발달된  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 상을 확인 할 수 있었다.

SSR과 NSSR로 제조된 시료의 비표면적은 측정결과 각각  $0.54 \text{ m}^2/\text{g}$ , NSSR은  $1.32 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 나타내었다.

## 3.2. $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 클링커의 수화

### 3.2.1. XRD 분석

$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} + \text{H}_2\text{O}$ 계에 대한 XRD분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. SSR은 수화 2시간부터 3일까지 주수화생성물인 칼슘모노설포알루미네이트 수화물과  $\text{Al}(\text{OH})_3$  피크를 확인 할 수 있었다. 그러나 미반응의  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  피크는 수화3일 후에도 상당량 남아 있었다. 이는 단독의  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 는 물과 접촉시 유도기(Fig. 3)를 거의 보이지 않고 급격한 반응이 끝난후에는 미반응  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  주위가 수화막으로 둘러 쌓여 지고, 그 막을 통해 수화가 진행되므로  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  소비는 서서히 증가한 것으로 생각된다.<sup>10)</sup> NSSR에서는 2시간부터 비정질의 칼슘설포알루미네이트계 수화물이 생성되는 것으로 추정된다. 왜냐하면  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 의 피크는 감소하고 있지만 뚜렷한 수화생성물은 보이지 않았으며 미세한 칼슘모노설포알루미네이트 수화물의 피크만 확인되었다. 또한 NSSR은 수화 1일에 약간 존재 하였던  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 가 3일에서는 전량소비 됨과 동시에 9.1도 부근에서 에트링자이트도 생성되었으며,  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 는 아직까지 반응하지 않고 그대로 존재 하였다.

### 3.2.2. DSC 분석

$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} + \text{H}_2\text{O}$ 계에 대한 DSC 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. SSR은 2시간부터  $100^\circ\text{C}$ 와  $180^\circ\text{C}$  부근에서 칼슘모노설포이트 피크를 확인 할 수 있었고,  $250^\circ\text{C}$  부근에서  $\text{Al}(\text{OH})_3$  피크를 확인 할 수 있었다.<sup>11)</sup> 수화3일까지 칼슘모노설포알루미네이트 수화물 및  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 흡열피크의 크기는 매우 서서히 커지는 것을 보였다. NSSR은 수화 1일까지 서서히 수화생성물의 흡열피크가 커지고 있으며, 수화3일에서는 SSR과 마찬가지로 칼슘모노설포알루미네이트 수화물과  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 흡열피크를 확인 할 수 있었다. 또 NSSR은 수화 3일째에서 전술한 XRD 결과와 마찬가지로  $90^\circ\text{C}$  부근에서 에트링자이트가 생성되었으며,  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  클링커 중의  $\text{SO}_3$  소비에 의한 반응으로 생각된다.

### 3.2.3. NMR 분석

Fig. 6에  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} + \text{H}_2\text{O}$ 계에 대한  $^{27}\text{Al}$ -NMR 피크를 나타냈다. NMR 측정시 Al은 수화되기전에는 4배위의 사면체(tetrahedral)배위수를 가지며, 수화된 후에는 6배위의 육면체(octahedral)배위수를 갖는다.<sup>12)</sup> 4배위결합 Al은 62~126 ppm 범위에서 chemical shift가 나타나게 되고, 6배위 결합시 15~-10 ppm에서 보인다.<sup>13)</sup> 이는  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 가 수화되기 전에는 Al 주위에 O원자와 결합되어 있고, 수화가 된 후에는 Al 주위에 OH이온이 결합되어 있기 때문이다.

SSR은 수화 1시간까지는 주로 미수화된 4배위의 Al피크를 확인할 수 있었으며, 6시간 이후로는 상당히 수화가 진행된 6배위의 Al 피크를 확인 할 수 있었다. 그러나 3일이 지나서도 수화되지 않은 4배위의 Al피크가 남아 있었다. 이는 앞에서 언급했듯이  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  클링커는 물과 비교적 빠르게 반응하여,  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  주위에 수화막이 형성되어서, 그 후 반응은 매우 서서히 진행되는 것으로 생각된다.

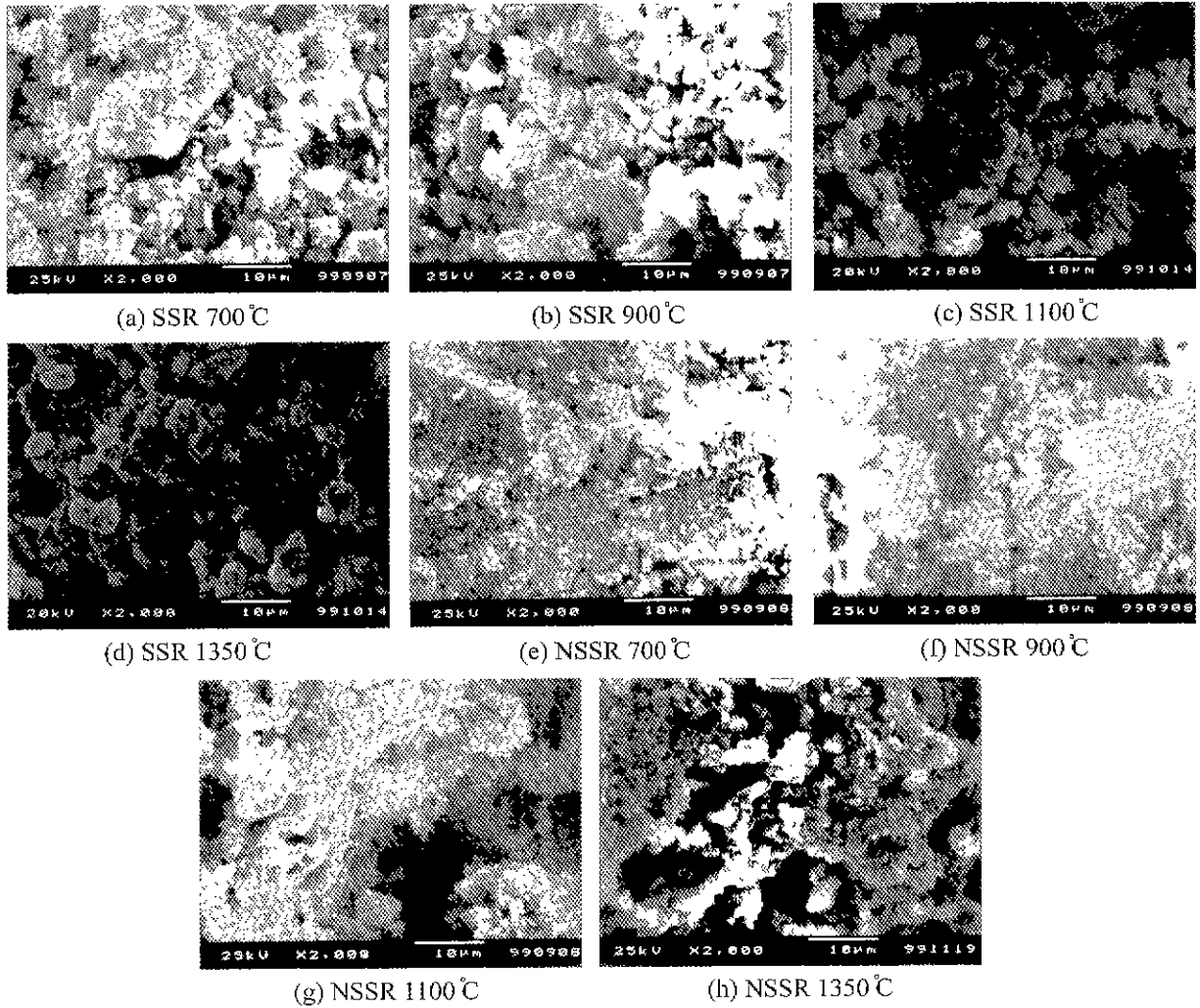


Fig. 2. SEM photographs of SSR and NSSR powders at various firing temperatures.

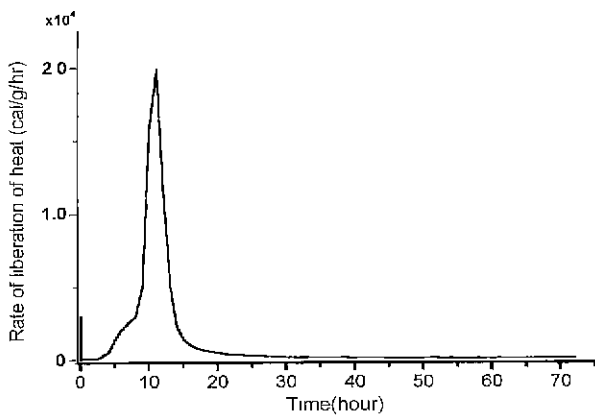


Fig. 3. Rate of heat liberation in  $C_4A_3\bar{S}+H_2O$  System.

$$C_4A_3\bar{S} \text{ Hydration Ratio}(\%) = \frac{Al[6] \text{ Intensity}}{Al[6] \text{ Intensity} + Al[4] \text{ Intensity}} \times 100$$

그 결과 수화 1시간까지는 약 9%정도의 수화율을 나타냈으며, 6시간에서는 61%의 수화율을 나타내어 수화가 급격히 일어난 것을 알 수 있었다. 그러나, 6시간 이후로는 수화율의 정도는 크게 증가하지 않았으며, 3일까지 약 74%정도의 수화율을 나타냈다. 이는 전술한 XRD 및 DSC의 분석결과와 비슷한 경향을 나타내고 있다. 즉,  $C_4A_3\bar{S}$ 는 물과 접촉시 급격히 반응하지만 수화막이 생성되면 그 막을 통하여 수화가 진행되기 때문에 수화 진행정도가 크게 증가하지 않는 것으로 보인다.

3.2.4 SEM 분석

$C_4A_3\bar{S}+H_2O$ 계에 대한 주사현미경 관찰 결과를 Fig. 8에 나타내었다. SSR에서는 수화 2시간까지 확실한 수화상을 관찰하기 어려웠으나, 6시간부터는 많은 판상의 질습모노설포

Fig. 7은  $^{27}Al$ -NMR을 이용하여  $C_4A_3\bar{S}$ 의 수화율을 계산하여 나타낸 그림이다. 계산은 4배위와 6배위의 Al 피크의 면적을 구해서 다음의 식을 이용하여 계산하였다.<sup>12)</sup>

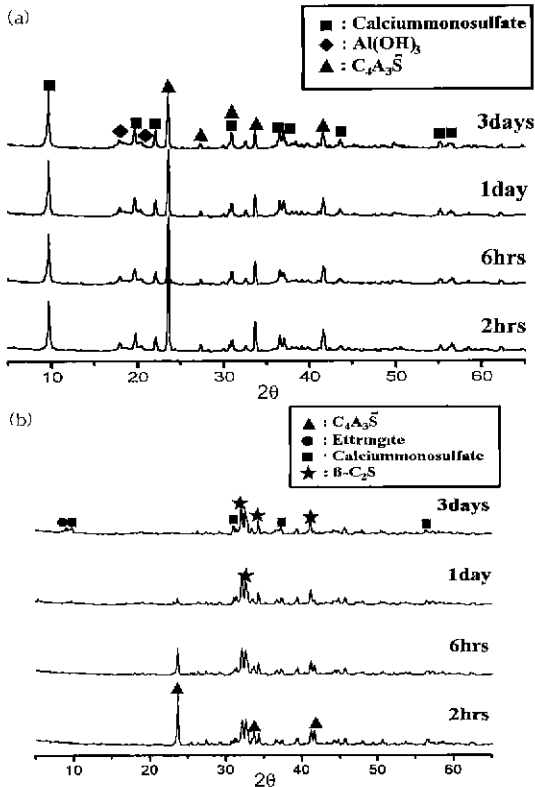


Fig. 4. XRD patterns of  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$  system. (a) SSR and (b) NSSR.

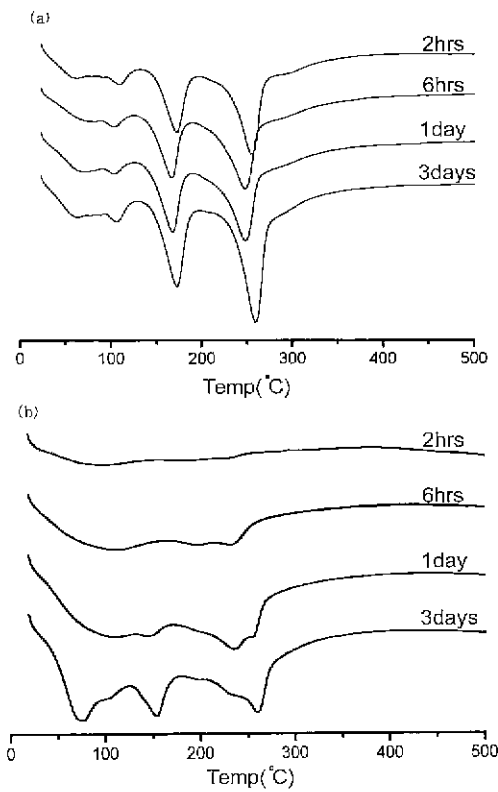


Fig. 5. DSC curves of  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S} + \text{H}_2\text{O}$  system. (a) SSR and (b) NSSR.

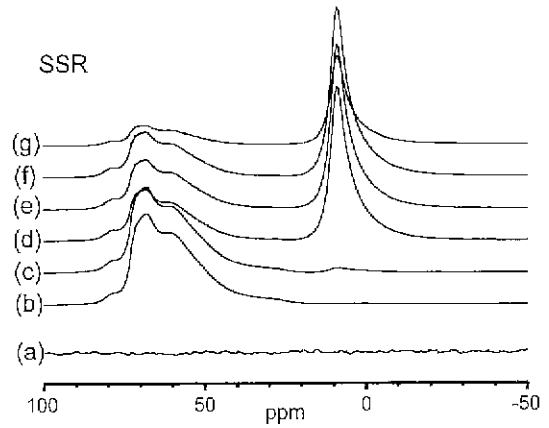


Fig. 6.  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra of  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  hydrated at  $23^\circ\text{C}$ . (a) Blank rotor (b)  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  powder (c) 1 hr (d) 6 hrs (e) 12 hrs (f) 1 day (g) 3 days.

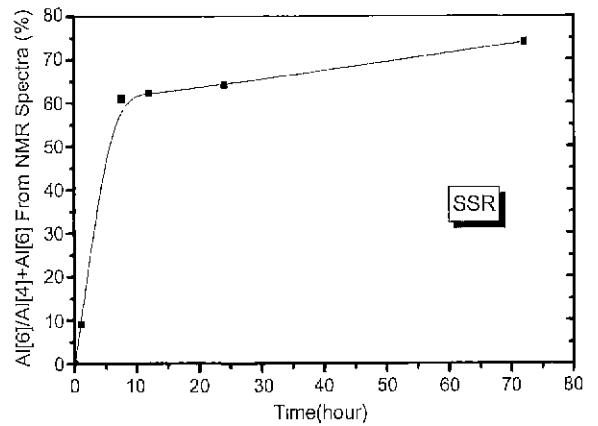


Fig. 7. Extent of hydration for experiments with  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  at  $23^\circ\text{C}$  as measured by the  $\text{Al}(6)/\text{total Al}$  intensity ratio in the  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectra.

알루미늄 수화물을 관찰할 수 있었다. NSSR은 수화 1 일까지 확실한 수화상을 관찰하기는 힘들었지만, 수화 3일에서는 칼슘모노설포알루미늄 수화물을 관찰 할 수 있었다. 특히 SSR은 수화 3일에서 수화가 진행됨에 따라 겔 형태의 상들이 생성되는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 수화가 진행될수록  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  자체의  $\text{SO}_3$ 의 이온농도의 감소와 함께 칼슘모노설포알루미늄 수화물이 미립자의 CAH상으로 변해가면서 수화물 표면에 미립자 상들이 생성되기 때문이라고 추정된다.<sup>14)</sup>

#### 4. 결 론

고상반응에 의한  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  클링커의 제조 및 수화 특성에 대하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 시약급 원료를 사용하여 고상반응을 한 경우 (SSR), 소성온도  $900^\circ\text{C}$ 에서  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S} \cdot \text{CaO}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  상이 확

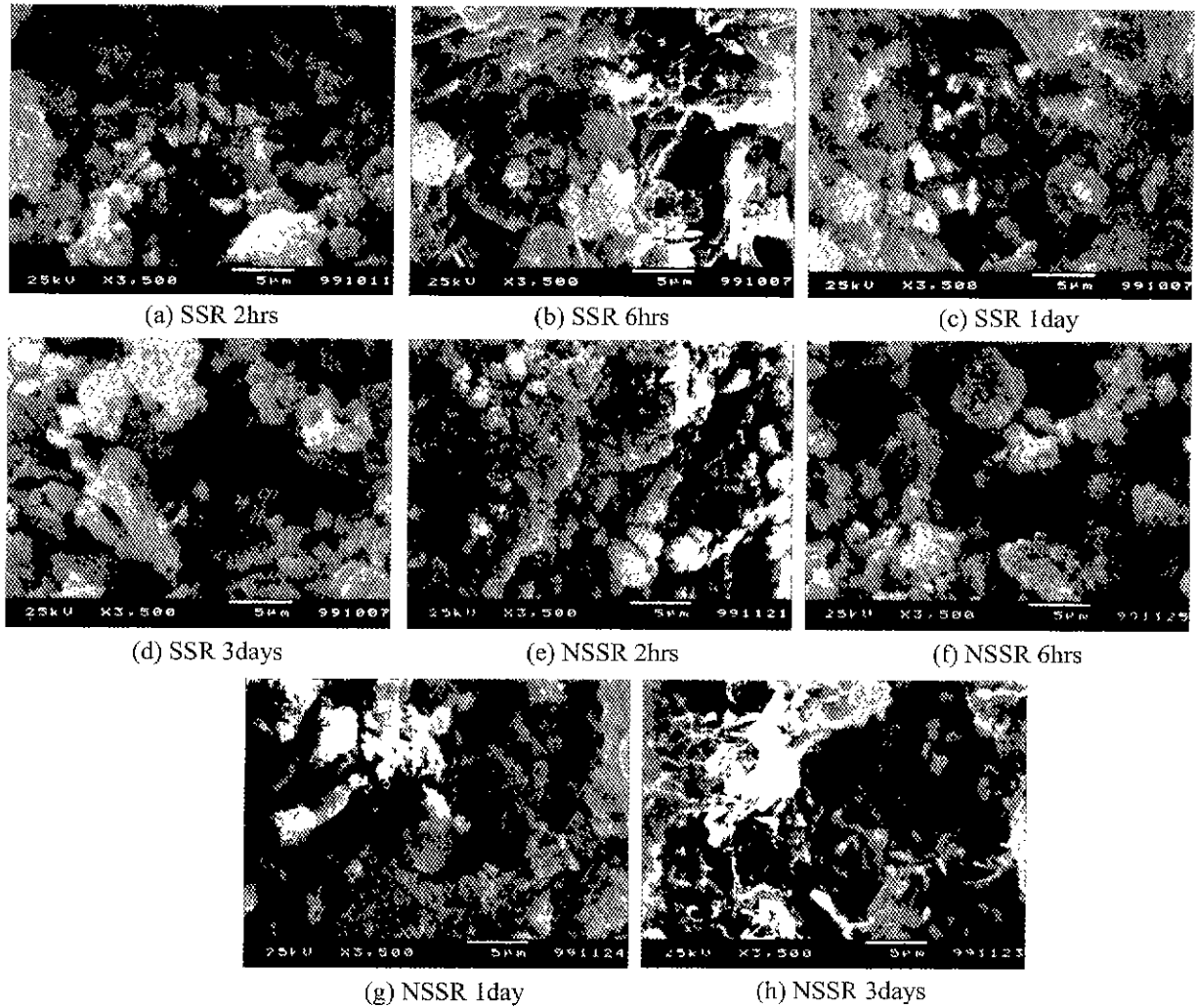


Fig. 8. SEM photographs of  $C_4A_3\bar{S}+H_2O$  system.

인되었다. CaO는 1100°C에서 거의 모두 소비 되었으며, 생성된  $CA_2$  상은  $CaSO_4$ 와 반응해서 점점  $C_4A_3\bar{S}$ 상으로 변환되었다.  $C_4A_3\bar{S}$  상은 1200°C에서 거의 주생성상으로 되었으며, 1350°C에서는 잘 발달된  $C_4A_3\bar{S}$ 상이 생성됨을 확인할 수 있었다.

2. 천연원료를 사용하여 고상반응을 한 경우(NSSR), 700°C에서 미반응물인  $CaCO_3$ ,  $CaSO_4$ ,  $Al_2O_3$ 가 확인 되었으며, 1000°C에서는  $C_{12}A_7$ ,  $C_4A_3\bar{S}$ ,  $\beta-C_2S$ ,  $CaSO_4$ 상을 확인할 수 있었다. 900°C부터 CaO,  $CaSO_4$  및  $Al_2O_3$ 가 반응해서  $C_4A_3\bar{S}$ 가 생성하기 시작하여, 1350°C에서는 가장 결정성이 우수한  $C_4A_3\bar{S}$  및 칼슘실리케이트 광물인  $C_3S$ ,  $\beta-C_2S$ 가 생성되었다.

3. 주요 수화생성물은 모노설페이트와  $Al(OH)_3$ 였고, SSR에서는 2시간부터 수화가 시작되었으나, 그 이후 반응이 완만하게 진행되어 3일에서는 약 74%의 수화율을 나타내었으나, NSSR의 경우, 초기수화반응은 늦은 반면에 3일에서는  $C_4A_3\bar{S}$ 가 거의 소비되었다.

## 감사의 글

본 연구는 1999년도 단국대학교 연구년 연구비 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. 이경희, "팽창, 고강도 및 급경특수시멘트," *요업재료의 과학과 기술*, 2(3), 226-234 (1987).
2. M. Mikoc and B. Matkovic, "Effect of Calcium Sulfoaluminate and Gypsum Addition on the Strength Development of Belite Cement," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(7), 1131-1134 (1992).
3. J. Beretka, B de vite, L Santoro, N. sherman and G. L. Balenti, "Hydraulic Behaviour of Calcium Sulfoaluminate-based Cements derived from Industrial Process Wastes." *Cem. Conc Res.*, 23(5), 1205-1214 (1993).
4. P. K. Metha, "Energy Resources and the Environment a Review of the US Cement Industry," *World Cement Tech-*

- nology, August*, 144-160 (1978).
5. E. Sakai, M. Daimon. "Morphology and Formation of Calcium Aluminate Hydrates"(in Jpn.). *Inorganic Materials*, **2**(258), 375-382 (1995).
  6. S. Muzhen, W. Zongdao and L. Xiaoxin. "Research on the Chemical Composition and Microstructures of Sulphoaluminate Cement Clinker," 9th Inter. Cong. Chem. Cem., **Vol. 1**, 94-100 (1992)
  7. 赤岩重雄, "석회석, 점토, 석고계 소성 클링커와 그 수화팽창성." 시멘트기술년보(日), **20**, 92-97 (1966).
  8. 노재성, "시멘트 슬러지를 이용한 CSA계 팽창재의 제조," 시멘트, **148**호, 54-61. (1998).
  9. 이승규, 최상홀, " $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ -calcium silicate계 시멘트 개발연구," 시멘트심포지엄, **12**회, 76-83 (1982).
  10. 卍良昇, 土屋通世, "Hydrate Reaction of Calcium Sulfate Aluminate." 시멘트기술년보(日), **22**, 95-98 (1968).
  11. F. Hanc, I. Kapralik and A. Gabrisova, "Mechanism of Hydration Reactions in the System  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ -CS-CaO- $\text{H}_2\text{O}$  Referred to Hydration of Sulphoaluminate Cements," *Cem. Conc. Res.*, **19**(5), 671-682 (1989).
  12. R. J. Kirkpatrick and X.-D. Cong "An Introduction to  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR Spectroscopy of cements and Concretes"; 55-75 in *Application of NMR Spectroscopy to Cement Science*. Ed. by Pierre Colombet and Arnd-Rüdiger Grimmer, Gordon and Breach Science Publishers, Switzerland, (1994).
  13. 홍성현, "미국의 첨단시멘트 관련 연구센터(ACBMC)," 세라미스트, **2**(2), 62-66 (1999).
  14. A. Yasuo, *Metarials Chemistry of Cement*(in Jpn.), 131-137, 大日本圖書 (1984).