

超速硬시멘트 製造에 관한 연구

(第1報 시멘트 製造)

韓基成* · 崔相紘** · 韓相穆** · 徐一榮**

*仁荷大 窯業科 · **漢陽大 窯業科

(1975年 3月 15日 接受)

On the Rapid Hardening Cement (I)

Ki-Sung Han*, Sang-Heul Choi**, Sang-Mok Han** and Il-Young Seo**

*Dept. of Ceram. Eng., In-Ha Univ. **Dept. of Ceram. Eng., Han-Yang Univ.

(Received Mar. 15, 1975)

ABSTRACT

As the major alumina source, domestic alunite was applied to synthesize the clinker for rapid hardening cement. The main minerals of the clinker were found to be C_3S , $C_{11}A_7 \cdot C_2F_2$ and some C_4AF by means of chemical treatment, x-ray diffraction analysis and microscopic observation.

Rapid hardening cement was made of the clinker by adding suitable amount of hemi-hydrate and anhydrite. The setting time of the cement was regulated with citric acid as setter.

1. 緒 論

Calcium fluoroaluminate系 固溶體를 함유하고 있는 포틀랜드 시멘트는 凝結調節이 가능하고 超速硬性으로 早期強度 發現이 다른 시멘트에 비해 우수하고 장기에 걸쳐 안정된 強度增進을 보이며 水密性, 低收縮性 및 저온에서의 強度發現 등 새로운 시멘트로서 출현하였다.¹⁻³⁾ 그러나 아직 연구도상에 있는 것으로 그 物性의 검토와 성능개발에 따라 미래에 도전하는 시멘트로서 각광을 받게 될 것이다.

$CaO-SiO_2-Al_2O_3-CaF_2$ 系 平衡狀態圖에서 C_3A 의 初晶域은 CaF_2 첨가량이 증가함에 따라 감소하여 5% 이상에서는 완전히 소실되며 $C_{11}A_7 \cdot C_2F_2$ 의 初晶域이 확대되고 C_3S 의 初晶域은 저온측으로 이동하여 비교적 저온에서 C_3S 와 $C_{11}A_7 \cdot C_2F_2$ 를 같이 얻을 수 있게 된다.

本研究에서는 국내에서 산출하는 原料를 사용하여 $C_{11}A_7 \cdot C_2F_2$ 를 함유하는 시멘트 클린커를 合成하고 이의 物性を 검토함으로써 超速硬시멘트의 개발과 공업

화에 필요한 基礎資料를 얻고자 하였다. 특히 알루미늄나 源으로는 이미 그 가능성을 검토한 바 있는³⁾ 明礬石을 사용하였다.

2. 實 驗

2-1. 出發物質

클린커를 合成하기 위한 出發物質로서는 石灰石, 高嶺土, 明礬石 및 이를 改質한 것³⁾, 螢石 등 工業原料를 사용하였으며 한편 試藥(一級)으로 合成한 것보다 비교하였다. 또 凝結調節劑로서는 公업용구연산을 사용하였다. 이들의 化學分析値는 Table 1과 같으며, X線回折圖와 熱分析圖는 Fig. 1 및 2, 凝結調節劑의 IR分析圖는 Fig. 3과 같다.

2-2. 클린커의 合成

먼저 순수한 化學藥品으로 C_3S 固溶體 및 $C_{11}A_7 \cdot C_2F_2$ 固溶體를 主礦物로 하는 클린커를 組合比, 燒成溫度 등을 달리하면서 合成하고 이 결과를 기초로 하여 工業用 原料를 사용하여 클린커를 合成하였다. 燒成은 高溫顯微鏡 관찰과 예비시험결과에 따라 $1310^{\circ}C \sim 1330^{\circ}C$

Table 1. Chemical compositions of raw materials.

| | Ig. loss | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | CaF ₂ | SO ₃ | Na ₂ O | K ₂ O |
|------------------|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------------------|-----------------|-------------------|------------------|
| limestone | 37.21 | 9.06 | 4.23 | 0.75 | 44.97 | 2.90 | | | | |
| kaolin | 12.20 | 48.66 | 36.74 | 1.58 | tr. | tr. | | | | |
| fluorite | 5.93 | 23.34 | 6.00 | | 21.00 | 0.39 | 44.22 | | | |
| alunite | 13.86 | 4.38 | 36.69 | 0.17 | tr. | tr. | | 36.83 | 2.35 | 6.36 |
| modified alunite | 3.11 | 18.86 | 77.08 | 0.08 | tr. | tr. | | 2.44 | 3.12 | 0.75 |

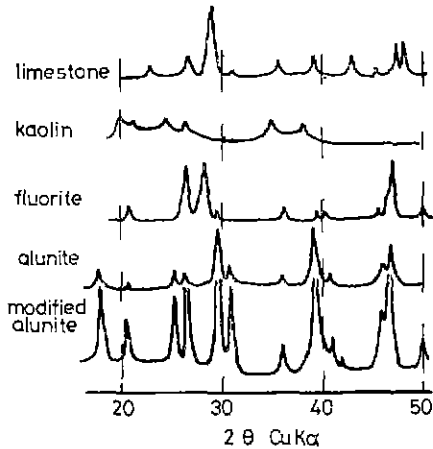


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of raw materials.

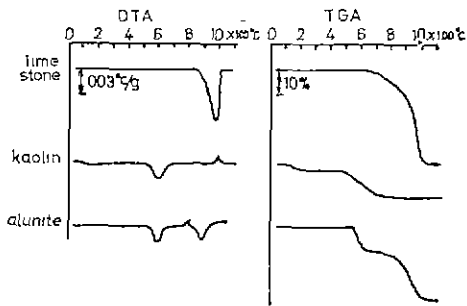


Fig. 2. Thermal analysis diagrams of raw materials.

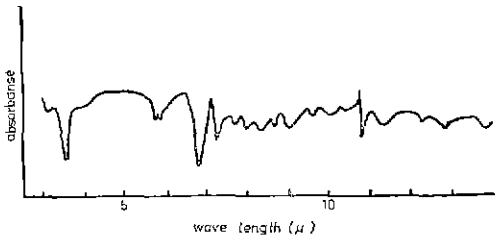


Fig. 3. IR spectra of setter.

에서 30~40 분간 유지하였다.配合에는 Table 2 와 같다.

Table 2. Batch compositions.

| | limestone | kaolin | fluorite | alunite | modified alunite | Fe ₂ O ₃ |
|-----|-----------|--------|----------|---------|------------------|--------------------------------|
| I | 900 | 24 | 39 | 168 | | 2 |
| II | 900 | 13 | 36 | 126 | | 9 |
| III | 900 | | 40 | | 94 | 4 |

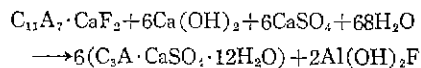
2-3. 클린커의 characterization.

合成한 클린커는 化學分析과 X線回折分析, 顯微鏡觀察 등으로 클린커 鑛物을 검토하였고, 한편 化學處理法(살철산에타놀法과 염산에타놀法^{7,8)})으로 클린커 組成鑛物을 분리하여 檢討하는 등 클린커의 characterization을 행하였다. 즉 클린커 분말 1g에 살철산에타놀溶液 40 ml(에타놀 40 ml에 살철산 5g 용액)를 가하여 약 1시간 진탕한 다음 여과하고 에타놀로써 충분히 세척하여 alite, belite 相 및 遊離石灰를 완전히 용출시켜 不溶부분으로 calcium fluoroaluminate 相, ferrite 相 등을 분리하였다. 또 calcium fluoroaluminate 相과 ferrite 相의 분리에는 클린커 1g에 3% 염산에타놀溶液 100 ml을 가하여 약 1시간 진탕한 다음 여과하고 에타놀로 충분히 세척하여 不溶부분으로 calcium fluoroaluminate 相을 분리하였다. 또 살철산에타놀溶液으로 처리한 溶出부분은 증발 건조한 다음 加熱處理하여 生成物을 검토하였다.

2-4. 시멘트의 物性試驗

클린커에 無水石膏와 半水石膏를 적당량 첨가하여 강철製 ball mill에서 미분쇄하여 시멘트의 物性を parland cement의 試驗方法에 따라 凝結時間, 壓縮強度 등을 試驗하였으며 凝結調節劑로서 구연산의 효과도 검토하였다. 이때 첨가한 石膏는 試藥用 二水石膏를 900 °C에서 1시간 加熱處理한 無水石膏와 試藥用 半水石膏를 사용하였다.

첨가량은



의 反應에 해당되리라고 보이는 양을 취하여 3일, 7일, 28일 水和生成物을 검토하여 결정하였으며 半水石膏는 強度發現을 저해하지 않을 정도에서 凝結時間을 감안하여 결정하였다.

3. 結果 및 考察

1. 클린커의 組成鑛物

合成한 클린커의 化學分析, X線回折圖 및 反射顯微鏡寫眞을 Table 3, Fig. 4 및 Fig. 5에 나타내었다.

여기서 클린커 I, II, III은 각각 batch I, II, III의 燒成物이다. 클린커 I, II는 1330°C에서 30분간, III은 1310°C에서 40분간 유지한 다음 1250°C까지 爐內에서 徐冷하였고 電氣爐에서 꺼내어 空氣急冷하여 얻었다. 이 클린커들은 그 양에는 차가 있으나 C₃S 固熔體

Table 3. Chemical compositions of clinkers.

| clinker | Ig. loss | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | CaF ₂ | SO ₃ |
|---------|----------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------------------|-----------------|
| I | 0.41 | 17.24 | 11.50 | 2.12 | 58.29 | 2.42 | 5.36 |
| II | 0.81 | 15.68 | 11.51 | 2.81 | 58.85 | 2.11 | 6.17 |
| III | 0.53 | 18.92 | 12.75 | 2.33 | 60.84 | 1.58 | tr. |

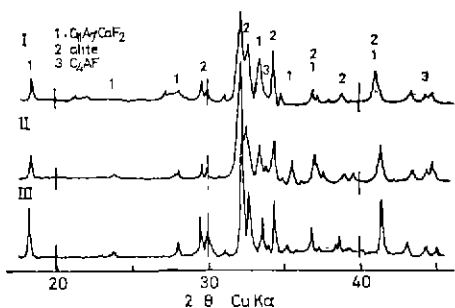


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of clinkers.

와 C₁₁A₇·CaF₂ 固熔體를 主鑛物로 하고 여기에 약간의 C₂S 固溶體 C₂F-C₆A₂F 固熔體 등으로 된 portland cement 系의 클린커이다. Alite는 잘 발달된 結晶으로 이루어져 있으며 이들의 크기는 10~20μ 정도이고 일부에 작은 belite 結晶을 보이고 있는데 이는 보통 portland cement clinker 中の C₂S 固溶體와 같은 β形이다. 化學處理法에 의하여 분리된 間隙物質은 calcium fluoroaluminate 相과 ferrite 相으로 되어 있다. 즉 Fig. 6은 살철산메타놀 溶液處理 殘分の X線回折圖로서, alite 및 belite의 回折 peak는 보이지 않으며 calcium

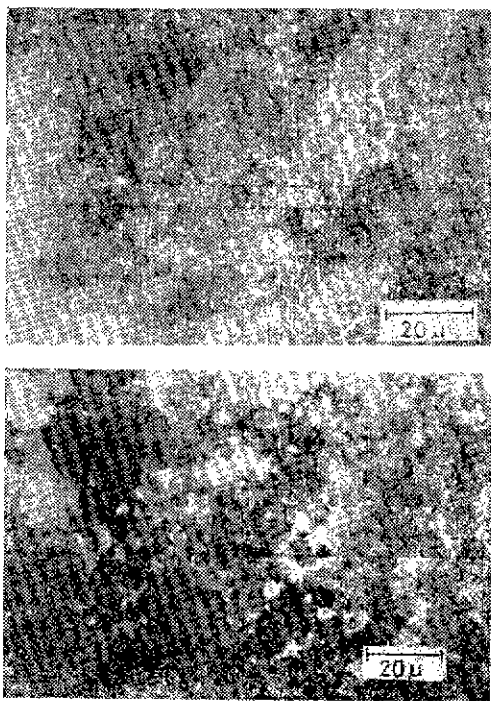


Fig. 5. Metallurgical microscopic observation of synthesized clinker III.

fluoroaluminate 相과 ferrite 相만이 나타나 있다. Fig. 7은 鹽酸에 타눌處理 殘分の X線回折圖로서 ferrite 相이 분리 溶出되었음을 보이고 있다. 즉 回折 peak는 calcium fluoroaluminate 相을 主로하고 石膏 등이 존재하고 있음을 보이고 있다. Fig. 8 (a)는 살철산메타놀 溶液處理溶出分을 증발 건조한 다음 400°C로 가열한 것의 X線回折圖로서 CaCO₃만을 보이고 있는데 이는 溶出된 칼슘분이 炭酸化한 것이고 한편 溶出된 클린커는 非晶質相이므로 나타나지 않았을 것이다. 이는 이것을 다시 1000°C로 가열함으로써 확인할 수 있었다. 즉 Fig. 8 (b)에서 보이는 바와 같이 1000°C로 가열했을 경우 β-C₂S 및 CaO를 主鑛物로 하고 약간의 C₃S의 존재를 보이고 있는데, calcium silicate의 생성은 이를 입증해 주고 있다. CaO가 남아 있는 것은 SiO₂와 완전히 反應하기에는 아직 低溫이므로 未反應分이 있기 때문일 것이다. 따라서 살철산메타놀 溶出分은 calcium silicate 固溶體임을 말해 주고 있다. 分離定量 결과 클린커중 C₁₁A₇·CaF₂ 固溶體의 양은 18~20%이며 C₄AF 固溶體量은 5~8% 함유하고 있다.

明礬石을 사용했을 경우 클린커 중에는 상당량의 SO₃

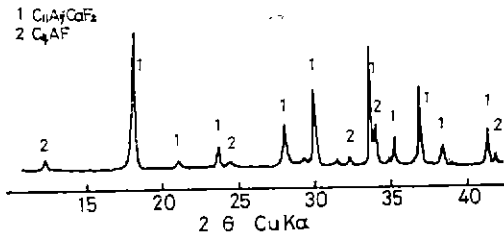


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of residue segregated by salicylic acid-methanol method. (clinker III)

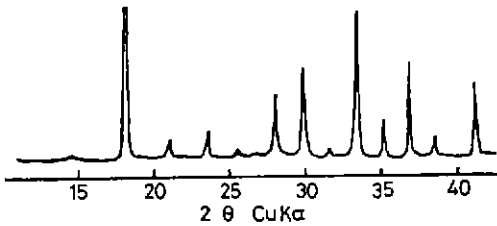


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of residue segregated by HCl-ethanol method. (clinker III)

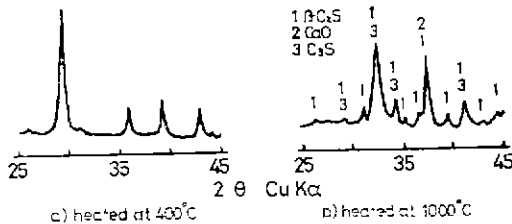


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of filtrate segregated by salicylic acid-methanol method. (clinker III)

가 함유되어 있다. 클린커중 SO_3 는 이 시멘트 成分의 하나이므로 原料중에 존재하는 SO_3 分은 개의치 않아도 좋으며 소결된 클린커중에 잔존하는 SO_3 量에 따라서는 따로 SO_3 分을 첨가할 필요가 없든가 또는 첨가하더라도 소량으로 족할 것이다. 그러나 本 클린커중에 존재하는 SO_3 分은 alkali sulfate로 존재할 가능성도 있어 水和에 미치는 영향을 좀더 검토해 볼 필요가 있다고 본다. SO_3 를 함유하는 원료를 사용하여 소성한 클린커중의 SO_3 는 시멘트 제조시에 첨가된 石膏중의 SO_3 와 水溶液 paste 중에서도 그 농도가 달라지며 이에 따라 水和特性에도 차이가 있다⁹⁾.

3-2. 시멘트의 物性

시멘트의 凝結性狀 시험결과는 Table 4에 표시하였

다. 여기서 물·시멘트 比가 적을 때 凝結은 빨리 일어나며 같은 물·시멘트 比에서는 구연산의 첨가량에 따라 凝結時間을 조절할 수 있으며 구연산이 많이 가해질수록 凝結은 느리다. 또 물·시멘트比, 구연산 첨가량 등은 조절함으로써 적당한 稠度로 할 수 있다. 無水石膏, 半水石膏의 첨가량은 凝結에 大대한 영향을 미치고 있다.

Table 5는 초기 壓縮強度를 측정할 때 水和3時間에서 71 kg/cm² 까지 얻을 수 있었다.

Table 4. Setting time of tentative cements.

| cement | citric acid wt. % | w/c | consistency(mm) | setting time (min.) | |
|--|-------------------|------|-----------------|---------------------|-------|
| | | | | initial | final |
| clinker II +5% CaSO ₄ + 0.2% | 0 | 0.25 | 2 | 10 | 30 |
| CaSO ₄ · 1/2H ₂ O | 0 | 0.28 | 6 | 20 | 40 |
| | 0.1 | " | 15 | 30 | 70 |
| | 0.2 | " | 22 | 60 | 120 |
| clinker II +5% CaSO ₄ | 0.1 | " | 30 | 45 | 85 |
| clinker II | 0.1 | " | 35 | 40 | 80 |
| clinker III +9% CaSO ₄ +1%CaSO ₄ · 1/2H ₂ O | 0.1 | 0.33 | | 10 | 16 |
| | 0.01 | " | | 7 | 12 |

Table 5. Compressive strength of tentative cements.

| cement | citric acid wt. % | w/c | flow | compressive strength (kg/cm ²) | |
|--|-------------------|------|------|--|--------|
| | | | | 3hours | 6hours |
| clinker II +5% CaSO ₄ +0.2% CaSO ₄ · 1/2H ₂ O | 0.1 | 0.54 | 108 | | 47 |
| clinker II +5% CaSO ₄ | " | " | " | | 40 |
| clinker III +9% CaSO ₄ +1%CaSO ₄ · 1/2H ₂ O | 0.2 | 0.60 | 110 | 71 | |

實驗室的인 클린커 소성으로는 많은 量의 클린커를 얻을 수 없어 長期에 걸친 強度試驗은 하지 못하였으나 이 클린커에 凝結調節劑, 添加劑 및 粉末度 등을 조절함으로써 凝結時間 및 初期強度를 조절할 수 있는 超速硬시멘트의 제조가 가능하다.

4. 結 論

國產原料 특히 Alumina 源으로 明礬石을 사용하여 凝結調節이 가능하고 初期強度를 發現하는 超速硬시멘트의 개발을 시도하였다. 즉 石灰石, 螢石 및 明礬石 등을 적절히 배합, 소성하여 C₃S, C₁₁A₇·C₂F₂를 主鑛

物르하는 클린커를 合成하여 이 클린커에 적당량의 半水石膏, 無水石膏를 添加하여 분쇄하고 凝結調節劑로서 枸橼산을 적당량 使用함으로써 凝結調節이 可能하고 初期強度를 發現하는 超速硬시멘트를 얻을 수 있었다.

References

- 1) P. Klieger; *Regulated Set Cement* (material properties), PCA (1971).
- 2) Wm. Peremchio; *Regulated Set Cement* (application and field prob) PCA (1971).
- 3) U.S. Patent, *Modified Portland Cement and Process* 3,628,973 (1971).
- 4) H. Uchigawa and Y. Matzusaki; *Jet Cement —A Newly Developed Epoch-making Super High Early Strength Cement*, *Ceramics Japan*, 7(4)249(1972).

- 5) 최상훈, 박철원, 서일영, 백용혁; 窯業原料로서 明礬石의 利用에 관한 연구 (第1報 明礬石의 改質), *요업회지*, 10(2)74(1973).
- 6) 최상훈, 백용혁, 박철원; 窯業原料로서 明礬石의 利用에 관한 연구 (第II報 Cement 原料로서의 利用), *요업회지*, 9(3)43(1972).
- 7) G. Yamaguchi and S. Takai; *Analysis of Portland Cement*, *The 5th Int. Symp. Chem. Cement*, Vol. 1, p.181 (1968).
- 8) G. Yamaguchi, H. Uchigawa, M. Takagi and K. Tsukiyama; *Jet Cement Clinker* 中の Calcium fluoroaluminate 相 및 Ferrite 相에 대하여, *Cement 技術年報(日)*, 26, p. 41 (1972).
- 9) M.A. Smith and J.D. Matthews; *Conduction Calorimetric Studies of the Effect of Sulphate on the Hydration Reaction of Portland Cement*, *Cement and Concrete Res.*, 4, p.45 (1974).