

## 산업 부산물을 이용한 $C_4A_3\bar{S}$ 를 함유한 시멘트 제조 및 특성에 관한 연구

박종옥\* · 조재효 신현택  
<요업기술원> <경상대>

### 1. 서 론

시멘트 산업은 기초 소재를 공급하는 산업으로 우리 경제를 지속적으로 발전시키는데 큰 공헌을 하였다. 그러나 portland cement의 주원료가 석회석이므로 시멘트 제조시 에너지가 차지하는 비중이 약 48%<sup>1)</sup>로서 매우 높으며 에너지 대부분이 석회석을 분해하는데 필요한 엔탈피이다. 이때 발생하는 CO<sub>2</sub>의 방출을 포함한 환경오염과 화석연료와 원료의 고갈은 오늘날 인류가 당면하고 있는 심각한 문제이며 Boldyrev<sup>2)</sup>등은 시멘트 산업이 원료와 에너지의 주요한 사용자이므로 에너지 효율을 증가시키고 천연 원료 대신에 산업 폐기물을 사용함으로써 이 문제를 개선하는데 상당히 도움이 되겠다고 했으며, 또 Locher<sup>3)</sup>는 에너지 소비를 감소시킬 수 있는 방법으로 용제 사용과 보다 반응성이 좋은 형태의 belite를 함유하거나 크게 활성적인 상과 더불어 belite를 기초로 한 시멘트 생산을 연구하였다,

일반 portland cement의 클링커 광물로서는 C<sub>3</sub>S가 가장 많고 이것을 생성시키려면 1450°C라는 높은 온도가 필요하므로 저품위 석회석을 사용하여 CO<sub>2</sub>의 발생량도 줄이면서 C<sub>3</sub>S의 생성을 억제하고 C<sub>2</sub>S만을 생성시키게 하면 소성온도를 150~200°C정도 낮출 수 있으며 에너지 절감은 약 16%정도가 가능하다고 Mehta<sup>4)</sup>가 보고하였다.

C<sub>3</sub>S를 C<sub>2</sub>S로 대체함에 있어서는 초기수화속도 느므로 초기수화속도의 보완으로 초기응결과 경화를 이끌 수 있는 ettringite 생성에 적합한 저품위 CaO함량의 화합물인 calcium aluminate계 화합물로 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$  및 C $\bar{S}$  등을 클링커내에 생성시키면 이들 화합물의 생성은 C<sub>3</sub>S의 생성보다 훨씬 낮은 온도에서 생성되므로 Sudoh<sup>5)</sup>는 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$ ,

C<sub>2</sub>S 및 free CaO를 함유한 belite sulfur aluminate계 클링커를 1250~1300°C에서 합성하여 급격히 응결 경화하는 시멘트를 제조하였고, 또한 급결성 및 팽창성을 나타내는 시멘트에는 필수적으로 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$ 가 필요하며 대개 석고나 무수석고를 첨가한 portland cement 클링커를 팽창시멘트 클링커와 혼합하거나 이들을 동시에 분쇄하여 제조하고 있으며, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$ 의 고용체에는 sulfate가 9wt%가 포함되어 있고 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$ 의 구조중에 S ion는 ettringite 생성과 경화팽창을 가져온다고 Krivobordov<sup>6)</sup>가 보고하였고, Mehta<sup>7)</sup>는 미국에서 생산되고 있는 클링커는 8~50%의 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$ 와 약간의 무수석고 그리고 free lime을 포함하고 있다고 하였다.

선진국에서는 고로 슬래그나 전로 슬래그 및 fly ash를 시멘트원료로의 사용 가능성을 연구<sup>8~10)</sup>하고 있으며, 侍本秀男<sup>11)</sup>는 전로 슬래그와 고로 슬래그를 원료로 클링커를 합성하여 압축강도가 양호한 결과를 얻었다고 하였다.

Gore<sup>12)</sup>등에 의해서 연구된 결과는 fly ash를 시멘트 제조 원료로 혼합하여 사용하면 점토 성분 대신에 대치가 가능하다고 했다.

그러나 국내에 전로 슬래그와 fly ash는 대부분이 매립용으로 이용되고 있고 fly ash에 대한 응용 연구에서 이효진<sup>13)</sup>은 국내 fly ash를 점토대신에 30%까지 대체하여 습식타일을 제조하였다. 그러나 전로 슬래그와 fly ash를 시멘트 클링커 원료로 사용하여 합성한 연구는 아직 없었다.

그래서 본 연구에서는 국내에서 제일 많은 량이 배출되고 있는 산업 폐기물중에서 시멘트 원료로의 가능성이 있는것으로 화학반응성이 낮고 경제적 기술적 측면에서 버려지고 있는 전로 슬래그와 시멘트 클링커 합성 원료로 점토광물과 물리적 화학적 성질이 유사한 fly ash를 원료로 사용하였다. 전로 슬래그의 사용은 산화철의 함

량이 많아 광화제 및 용제역할을 하여 낮은 온도에서 클링커를 합성시키므로 에너지 절약에도 가치가 있을 것으로 판단되어 일련의 연구 결과를 토대로 산업 폐기물의 활용을 높이기 위하여 응결이 빠르고 팽창성을 갖는 시멘트 원료로 사용 가능 여부를 확인하기 위한 기초실험으로서  $C_2S$ ,  $C_4AF$ ,  $C_4A_3\bar{S}$ ,  $C\bar{S}$ 을 함유한 modified belite계 시멘트 제조를 시도하여 그 결과를 검토하였다.

## 2 실험 방법

### 2.1 출발 원료

시멘트 원료로 저품위 석회석 (삼척S사 제공), Fly ash (B사 화력발전소 제공), 선철을 제련할 때 부생되는 전로 슬래그 (P사 제공) 및 석고 (M사 제공) 등을 사용하여 원료조합을 실시하였다. 이들에 대한 화학분석 결과를 Table 1에 표시 하였다.

### 2.2 원료 조합

원료 조합은 팽창성을 갖는 KS L 5217 팽창성 수경시멘트의 K형에 준하여  $C_2S$ ,  $C_4AF$ ,  $C_4A_3\bar{S}$  및  $C\bar{S}$ 을 함유한 클링커의 광물조성을 갖도록 원료의 조합을 CaO가 49.5~53.82wt.%이고  $SiO_2$ 를 10.47~18.49wt.%로,  $Al_2O_3$ 를 13.11~22.82wt.%로 하였으며  $Fe_2O_3$ 는 5.58~8.2wt.%로 하였으며  $SO_3$ 는 8.5~10.47wt.% 사이에서 조합한 원료의 조합을 Table 2에 나타내었다.

### 2.3 클링커 합성

각 원료를 ball mill로 약  $100\mu m$ 이하의 크기로 완전 분쇄한 다음 V-mixer를 사용하여 약 24시

Ratio of raw mix

Table 2

(wt.%)

Sample No.	Limestone	Fly ash	Converter slag	Gypsum
1	57.7	11.3	15.1	14.5
2	56.2	14.0	9.7	15.6
3	50.3	12.3	9.7	24.5
4	49.4	10.0	13.5	20.6
5	46.6	7.0	26.3	14.5
6	42.7	2.4	22.3	17.9

간정도 혼합한후  $800kgf/cm^2$ 의 압력으로 성형하여 전기로에서  $1000^\circ C$ 에서 1시간 하소하였다. 각 온도구간에서의 클링커 생성상태를 분석하기 위해서  $1100^\circ C$ ,  $1200^\circ C$ ,  $1250^\circ C$ ,  $1280^\circ C$ ,  $1300^\circ C$ ,  $1350^\circ C$ 의 온도에서 각각 소성하여 30분씩 유지시킨후 로에서 꺼내어 냉각시켰다.

### 2.4 클링커 분석 및 실험 방법

사용원료 및 조합원료(sample No. 4)에 대한 열 분석은 TG-DTA (TG/DTA 320 Seiko Co. Japan)를 사용하여  $1300^\circ C$ 까지 시료의 가열 성상을 분석하였고, 합성 클링커 광물의 정량분석은 XRD (네델란드제 ENRAF NONUS FR 590)와 XRF (Rigaku 3270 Japan)로 하였으며, SEM (Philips XL-30), EDAX (Philips PV-99)등으로 생성광물상을 관찰 및 분석하였다. 합성 클링커의 수화열 시험은 Micro-calorimeter (Setran Co. France)를 사용하여 측정하였다. 압축강도시험은 KS L 5015에 의 하였고 팽창성 시멘트에 혼합용 시멘트 (S사에서 제공)는 1종 포틀랜드 시멘트를 사용하였다. 응결시험은 KS L 5103의 길모어침에 의했으며 기공율 측정은 Auto pore II 9220

Chemical composition of raw materials

Table 1

(wt.%)

Materials	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$SO_3$	$TiO_2$	$P_2O_5$	Ig-loss
Limestone	8.9	2.8	1.3	47.0	1.4	-	-	-	37.3
Converter slag	14.0	5.7	32.3	39.3	7.8	-	-	-	0.6
Gypsum	0.2	0.01	0.01	37.5	-	54.5	-	-	7.7
Fly ash	57.6	29.7	5.2	3.3	0.9	-	1.52	0.45	0.52

(Micro-metrics Co. USA)로 측정하였고, 시멘트의 팽창시험은 JIS A 6202에 의한 팽창제 모르타르에 의한 시험과 KS F 2424의 모르타르 및 콘크리트의 길이변화 방법중 공시체 중심축의 길이변화 측정방법으로 다이알 게이지 (div. : 0.002 mm)를 사용하여 시험하였다.

### 3 결과 및 고찰

#### 3.1 클링커의 생성 반응

조합 원료의 시차열 분석 (DTA)과 온도별로 합성한 클링커에 대한 X-ray회절분석 (XRD)으로 클링커의 생성상태를 검토하여 최적 소성온도를 구하였다. 사용원료인 저품위 석회석, fly ash, 전로 슬래그 및 석고등의 DTA 측정 결과를 Fig. 1에 표시하였다. 조합원료중에서 시료번호 4번에 대한 DTA측정결과는 Fig. 2에 표시하였고, 여기에서 118°C에서 나타나는 흡열피크는 석고의 분해에 의한 것으로 판단되고 655°C의 발열피크는 fly ash의 미연소 탄분의 발열로 생각된다. 또 757°C의 흡열피크는 석회석의 분해로 보인다. 석회석의 분해온도인 989°C보다 더 낮은 온도에서 흡열반응을 보인 것은 fly ash속의  $Al_2O_3$ 와 전로 슬래그속의  $Fe_2O_3$ 의 함량이 많기 때문으로 생각되고 이것은 Butt<sup>14)</sup>의 연구 결과에서  $Al_2O_3$ 와  $Fe_2O_3$ 는 석회석의 분해온도를 낮춘다고 하는것과 일치하고 있다.

전로슬래그와 fly ash에 대한 XRD와 fly ash의

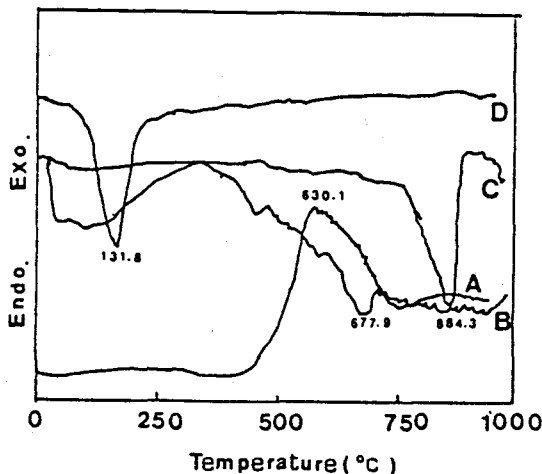


Fig. 1 DTA Curves of the raw materials  
(A: Fly ash, B: Converter Slag, C: Limestone, D: Gypsum)

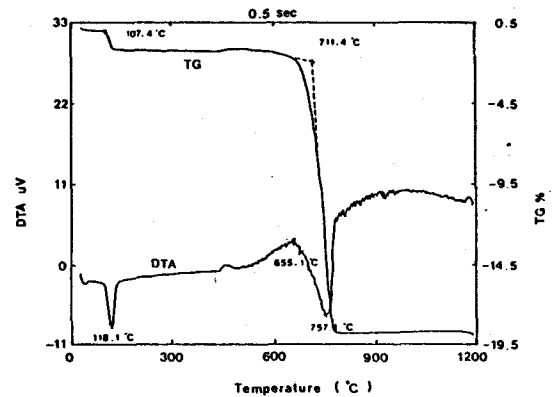


Fig. 2 DTA Curves of the raw mix. (No. 4)

SEM 사진을 Fig. 3에 표시하였다. 전로 슬래그는  $C_2S$ 와  $C_4AF$ 로 구성되어 있고, fly ash는 aluminosilicate 광물로서 mullite와 quartz로 구성되어 있으며 그 입자의 형상은 완전한 구형이었다.

Fig. 4는 조합한 클링커광물의 생성상태를 보기 위하여 1100~1350°C까지의 구간에서 소성한 클링커를 XRD로 분석한 것으로서 주성분은  $C_2S$ ,  $C_4A_3S$ 였고, 그 외에  $C_3S$ 와  $C_4AF$ 였다.  $C_4A_3S$ 와  $C_3S$ 는 1100~1350°C까지의 전 온도구

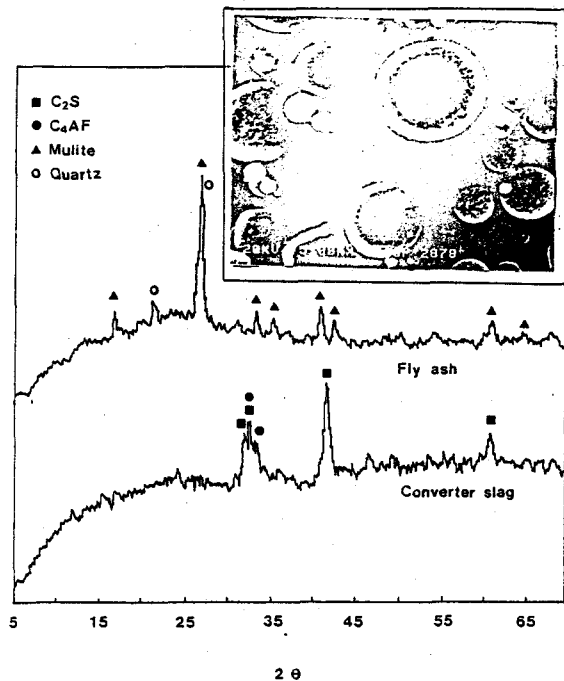


Fig. 3 XRD patterns of the fly ash and converter slag,  
SEM micrograph of the fly ash materials.

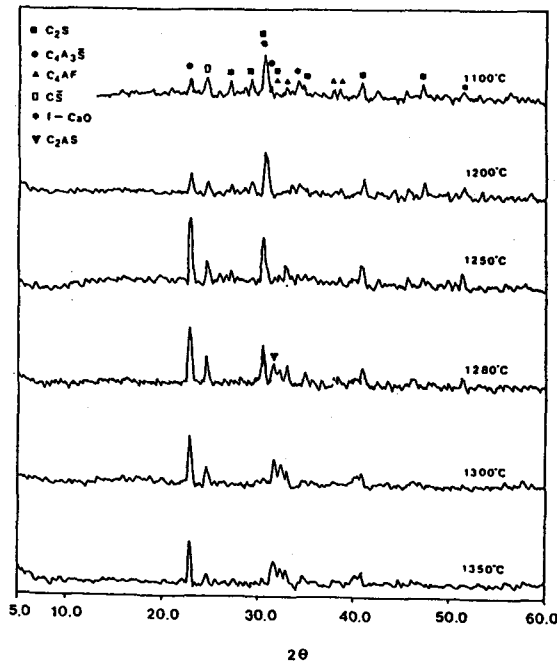


Fig. 4 XRD patterns of clinker burned at various temperature (No. 4)

간에서 생성된 상태를 보이고 있으나 1100~1200°C 사이에서는 생성된 양이 적고 1250~1280°C 사이에서는 큰 피크를 보이고 있으며 1300°C 이상에서는 다시 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이것은 소성온도가 상승할수록  $C_4A_3S$ 의 분해가 시작되어  $C_3A$ 의 생성으로 볼 수 있고, 또한 free CaO가 감소되고 있는 것을 알 수 있는데 이것도  $C_3A$ 가  $C_4A_3S$ 보다  $Al_2O_3$ 와 결합하는 CaO량이 많으므로 소성온도가 상승할수록 Free CaO량이 감소한 것으로 보인다. 또한  $C_2S$ 는 전 온도구간에서 생성되고 있으나 1200~1280°C까지는 큰 피크가 보이고 그 외의 구간에서는 적은 것을 알 수 있다.

$C_4AF$ 는 1100~1350°C 사이에서 생성된 것을 알 수 있다. 이것은  $C_4A_3S$ 는 calcium aluminate, sulfate 등이 혼합되어 있는 것 외에  $Fe_2O_3$  등의 불순물이 혼합되어 있어  $Fe_2O_3$ 의 낮은 용융성 때문에  $C_4A_3S$ 의 용융점은 1600°C이나 클링커 조성중에  $Fe_2O_3$  등의 불순물이 존재하면 1200~1300°C에서 형성된다고 하는 것<sup>15)</sup>과 Cheong<sup>16)</sup> 등의 연구에서  $CaSO_4$  상태로는 클링커 광물속에 고용되기 어렵고 클링커속에 고용되기 위해서는 CaO와  $SO_3$ 로 분해되어 1000°C 전후에서 용융성분의 calcium silicate 성분과  $CaO \cdot SO_3$ 가 반응하

여  $C_4A_3S$ 를 형성하게 된다고 하였다. 또한 秋山桂<sup>17)</sup>은  $C_4A_3S$ 는 CaO- $Al_2O_3$ - $SO_3$ 계에서 유일한 삼성분계에서 900~1000°C에서 생성되기 시작하여 1400°C까지 안정하고 1350°C 이하의 온도에서는 석고가 슬래그중의 alumina 성분과 결합하여  $C_4A_3S$ 는 안정화하여  $C_3A$ 의 생성을 억제한다고 하였다. 이 그림에서의 1300°C에서는  $C_4A_3S$ 의 양이 줄어들고 있음을 확인할 수 있고, 1280°C에서부터  $C_2AS$ 가 생성되고 있는 것을 볼 수 있다.

Fig.5는 1280°C에서 합성한 클링커의 미세구조 관찰로서 (A)에는 선이 그어진(straight)  $C_2S$ 의 상을 볼 수 있고 (B)는  $C_4A_3S$ 상을 나타내고 있으며 (C)에서는 무정형의  $C_2AS$ 상을 볼 수 있으나 경화성이나 분쇄능을 감안하여 본 실험에서는 최적 소성온도를 1280°C로 선택하였다.

클링커 조합 6개중 화학 조성과 광물 조성이 비슷한 것끼리 골라 시료번호 2, 4, 6번을 선택하여 실험실적으로 대량 소성하여 클링커를 준비한 후 각종 실험을 하였다

합성한 클링커에 대한 정량분석은 XRF 및 XRD에 의해 분석하여 Table 3에 나타내었으며 클링커의 주요 광물로는  $C_2S$ ,  $C_4A_3S$ ,  $C_4AF$  및  $CS$ 로 구성되어 있음을 알 수 있다.

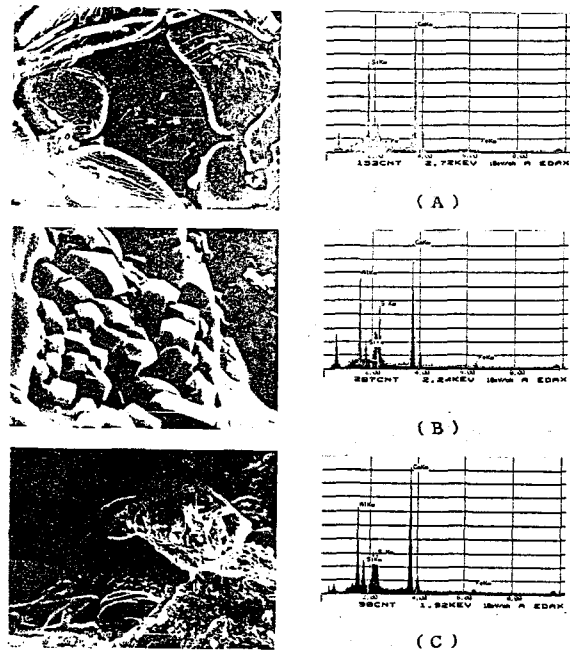


Fig. 5 SEM micrographs and EDAX analyses of clinker (No. 4) burned at 1280°C (A), (B), (C)

Quantitative analysis of clinker sintered at 1280°C

Table 3.

Samples No.	(wt.%)													
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Ig-loss	f-CaO	C <sub>2</sub> S	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> S̄
2	16.9	17.3	5.8	44.3	1.9	0.12	0.90	11.4	1.3	0.6	48	24	18	10
4	14.0	17.6	6.4	42.8	2.0	0.11	0.75	14.2	2.1	0.3	40	25	19	14
6	9.3	23.6	8.9	40.3	2.6	0.11	0.52	12.6	2.2	0.2	27	34	27	10

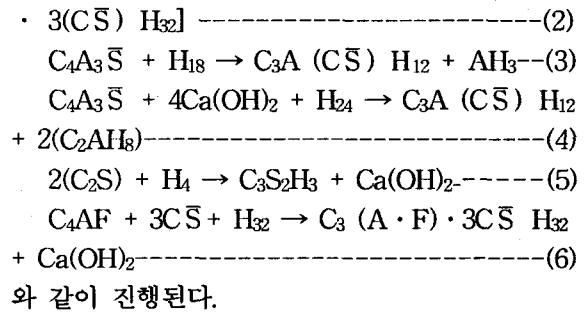
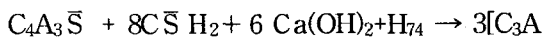
3.2. 응결시험

응결시험은 KS L 5103의 길모어 침에 의해 실시하였으며 portland cement나 고로 슬래그 시멘트, 플라이 애쉬 시멘트의 응결시험에서는 초결 시간이 60분 이상으로 KS L 5201에 규정되어 있으나 본 실험에서의 합성한 시료번호 2, 4번은 34분, 52분으로 짧았고 시료번호 6번은 126분으로 상당히 길었다. 종결시간은 시료번호 2, 4, 6번이 각각 90분, 107분, 186분으로 모두 KS L 5201의 규격보다 짧았다. 이것은 클링커 조성 광물종의 무수석고 함량에 따라 다르게 나타나고 있고, CaO/SO<sub>3</sub>의 비의 차가 적을수록 응결시간이 짧았고, 차이가 클수록 늦어짐을 볼 수 있으며, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄의 생성량이 많을수록 길었다.

Edmonds<sup>18)</sup>에 의하면 C/A의 비가 1.06까지는 응결시간이 6~12시간까지 길지만, 1.20이상이 되면 즉각적인 응결이 일어난다고 했는데, 본 연구에서 합성한 클링커는 C/A비가 2.10~3.95로 높으므로 응결이 빨리 일어난 것을 알 수 있고 시료번호 2, 4번은 각각 C/A의 비가 3.36, 3.12로 매우 빨랐으나 시료번호 6번은 C/A의 비가 2.10으로 2, 4번보다는 약간 늦게 나타나고 있으며 위의 이론과 잘 일치하고 있다. 응결은 수화반응의 가속기에 일어나므로 응결시간 측정의 결과로 볼 때 수화반응의 가속기가 상당히 빠를 것으로 생각된다.

3.3. 수화 반응 특성

합성한 클링커는 C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄, C<sub>4</sub>AF, C<sub>3</sub>S̄를 함유한 것으로 이들의 수화반응의 개요도를 Fig. 6에 표시하였으며 이 시멘트 클링커 광물의 수화반응에 대하여 Park<sup>19)</sup>등이 제시한 수화반응은



합성한 클링커에 석고를 10wt% 첨가하여 입도 조절 (blaine value, 4000cm<sup>2</sup>/g) 한후 시료번호 2, 4, 6번에 대한 Micro calorimeter (Setran사 France)를 사용하여 수화반응열을 측정하여 Fig. 7에 표시하였다. 수화반응열 측정 결과에서 보면 수화 직후에 예리한 제1 피크는 우선 석고가 물과 반응하여 수중에 용해한 석고가 클링커 중에 존재하고 있는 알칼리 성분과 freeCaO 등에 의한 발열반응으로 보이고 portland cement와 거의 비슷한 발열반응을 보이고 있으나 modified belite 시멘트에서는 portland cement와는 달리 잠복기(dormant period)가 거의 없이 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄와 C<sub>2</sub>S̄가 물과의 급격한 반응에 의해서 즉시 가속기간(acceleraion period)으로 연결되어 제2피크의 발열반응으로 계속되고 시료번호 2, 4번의 경우에는 급속하게 수화반응이 진행되어 4시간후에

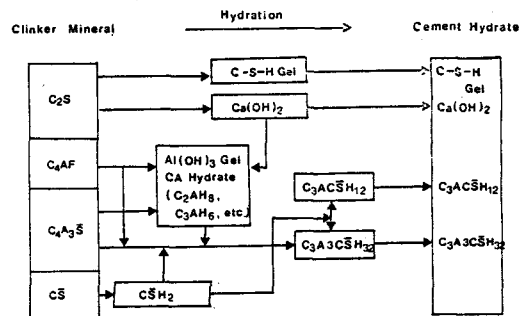


Fig. 6 Schematics hydration patterns of clinker mineral containing C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ and C<sub>3</sub>S̄

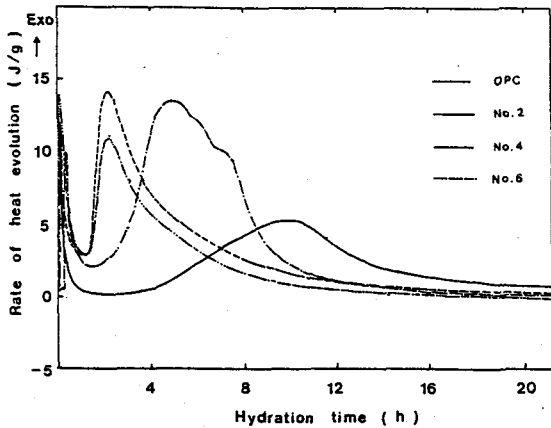


Fig. 7 Rate of heat evolution at 23°C for several synthesized cements

는 수화반응이 점차 감소되고 있으나 시료번호 6 번의 수화반응은 수주후 6~7시간 후에 석고의 부족에 의해서 mono sulfur aluminate ( $C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ )로 전이되는 것으로 보이는 작은 발열피크를 볼 수 있다. 이것은 다른 시료에 비해서  $C_4A_3\bar{S}$ 의 생성량이 많으므로  $C_4A_3\bar{S}$ 와 물과의 반응에 의해서  $Ca(OH)_2$ 의 석출과  $C_4AF$ 와 물과의 반응 및 석고의 감소로 인해 이런 피크가 나타난 것으로 생각된다. 제2 피크 이후에 수화 속도는 점차 느려지고 경화가 시작될 것으로 생각된다.

Fig.8은 수화반응중에 수화과정을 관찰하기 위하여 측정된 XRD결과이다. 수화 13시간 후에 XRD상에 나타난 결정은 미수화된  $C_2S$ ,  $C_4A_3\bar{S}$  및  $C\bar{S}$  피크와 분해과정에서 혼합시킨  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  피크뿐이고 24시간 후에는 미수화 물질과 ettringite, C-S-H 와 CH가 생성되고 있으며 10 일 후에도 ettringite가 생성되고 있음을 알 수 있다. ettringite의 생성을 보면 먼저  $C_4A_3\bar{S}$ 와  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 가 반응하여 생성되고  $C_4A_3\bar{S}$ 는 시간이 경과할수록 XRD피크는 줄어들고, 반대로  $C\bar{S}$ 의 피크는 증가하고 있다. 또한  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 가 전부 소모된 후에는  $C_4A_3\bar{S}$ 와  $C\bar{S}$ 가 반응하여 ettringite가 계속해서 생성되고 있으며, C-S-H는  $C_2S$ 가 물과 반응하여 24시간 후부터 서서히 생성되기 시작하고 있고, CH도 CaO가 물과의 반응에 의해서 생성되고 있다. 결국  $C_4A_3\bar{S}$ 와  $C\bar{S}$ 가 전부 소모될 때까지 ettringite는 생성될 것으로 보인다. 본 실험에서 합성한 클링커는

24시간 후부터 ettringite가 생성되기 시작하고 있으며 CH결정도 생성된 것으로 보아 팽창성을 갖는 시멘트로 보이고 이것은 압축강도에도 영향을 미칠것으로 보인다. 그러나 XRD 피크상에서  $C_2AS$ 는 물과 반응하지 않기 때문에 10일 후에도 계속해서 남아 있는 것으로 생각된다.

Fig.9는 수화반응과정에서 변화하고 있는 ettringite의 전이 상태를 관찰하기 위해 측정된 시료번호 4번에 대한 DTA곡선이다. XRD분석에서는 수화 초기에 ettringite와 monosulfate가 미량 존재하므로 나타나지 않는 것으로 보이나 DTA곡선에서는 나타나고 있다. 이 그림에서 I의 피크는 C-S-H에 의한 흡열피크이다. 초기에는 ettringite에 의해서 수화반응이 진행되고 24시간 후에 C-S-H흡열피크가 나타난 것으로 보아  $C_2S$ 의 수화에 의해 미량으로 C-S-H가 생성되고 있음을 알 수 있다. 이것은 XRD측정 결과와 잘 일치하고 있으며, 그 후에 C-S-H에 의해서 수화반응이 진행된 것을 알 수 있다. II의 피크는 ettringite중에 포함되어 있는  $32H_2O$ 중에  $H_2O$ 형으로 결합된  $H_2O$ 의 일부가 100°C부근에서 탈수되는 것이며, III의 피크는 온도상승에 의해 나머지  $H_2O$ 가 탈수되는 것으로 판단되고<sup>20)</sup>, IV의 피크는

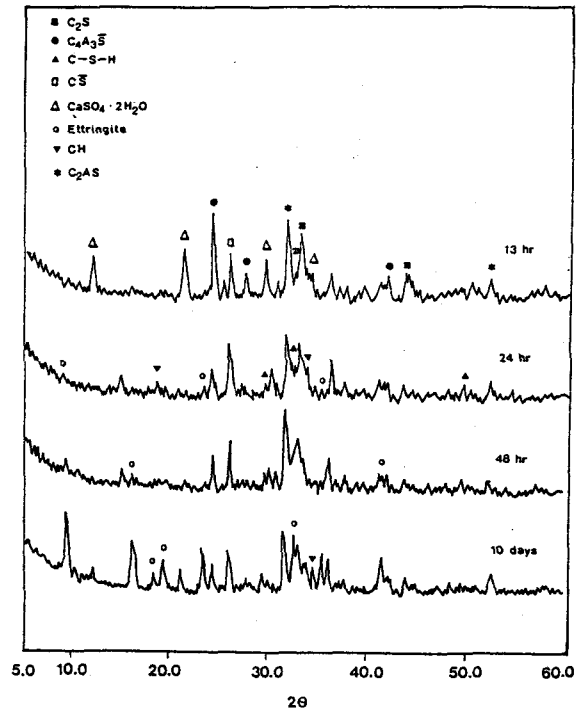


Fig. 8 XRD patterns for cement hydration with various hydration time (No. 4) (w/c=0.5, 23±2°C)

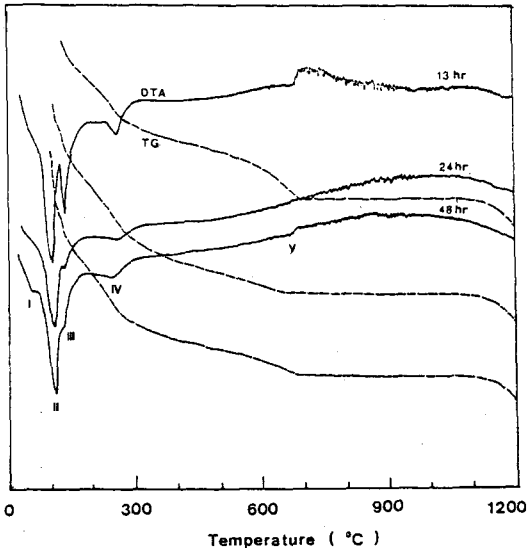


Fig. 9 TG/DTA curves for clinkers according to the hydration time (No. 4) (w/c=0.5, 23±0.5°C)

260°C부근에서 monosulfate의 탈수에 의한 것으로 보이며, V의 피크는 calcium hydrate에 의한 것으로 보인다. 이것은 Taylor<sup>21)</sup>에 의하면 순수한 ettringite는 120°C에서 흡열피크를 보이고 monosulfate는 290°C에서 흡열피크를 보이고 있으나 시멘트 페이스트에서는 존재하는 물질에 의해서 낮아지는 것으로 되어 있어 본 실험과 잘 일치되고 있다고 생각된다.

Fig. 10은 시료4의 수화반응 과정 SEM 사진으로 13시간 후에 주상(rod-like)결정의 ettringite가 생성되었고 48시간 후에는 수용액중에 석출된 Ca(OH)<sub>2</sub>와 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S와의 수화반응이 진행되어 ettringite의 팽창에 의해서 균열현상을 보이고 있다. 이것은 시간이 경과됨에 따라 ettringite 결정이 점점 성장하고 있고 칼슘 화합물에서 석출된 CaO가 수용액중에서 Ca(OH)<sub>2</sub>로 많이 석출되어 팽창의 원인 되는 것으로 보인다.

Ettringite의 팽창은 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S가 물과 석고 및 Ca(OH)<sub>2</sub>와 반응하여 solid volume이 두배로 팽창되며 solid volume 주위의 미세구조 일부를 팽창시켜 기공율을 증가시키면 큰 팽창이 일어나게 되고 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S는 Ca(OH)<sub>2</sub>가 존재할 때 ettringite는 계속 생성되어 팽창이 일어나게 된다. 또한 팽창은 ettringite결정의 성장에 의해서도 일어날 수 있고, colloid질 ettringite의 gelatine층에 물의 흡수 때문에 일어 날수도 있다고<sup>21)</sup>했다. 팽창은 ettringite의 성장에서만 아니고 CaO의 수화에 의

해서 생성된 Ca(OH)<sub>2</sub> 수화물의 결정 성장에 의해서도 일어난다고 했다<sup>22-24)</sup>.

본 실험에서 합성한 클링커는 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 및 CS의 함량이 많고 초기수화에 의해서 Ca(OH)<sub>2</sub>의 결정 성장과 미세구조 관찰에서 수화 13시간 후에 ettringite가 생성되었고 10일 후에도 계속 ettringite가 생성되고 있었으므로 ettringite의 팽창에 의해서 시멘트 경화체에 균열이 발생된 것을 SEM에서 관찰이 되고 10일 후에는 많은 균열현상을 볼 수 있다.

Fig.11은 기공율과 기공크기를 측정한 4번 시료의 결과이다. Table 4에서와 같이 시료번호 2, 4, 6번의 전 기공율은 수화시간이 경과함에 따라 감소하고 있다. 그러나 기공의 크기는 수화시간이 경과할 수록 0.8~85μm까지 커지고 있으므로 이기공의 발생으로 인하여 시멘트 경화체에 균열이 발생된 것으로도 보인다.

Calcium sulfate에 기초한 팽창성시멘트는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가원에 따라 분류되며 Klein<sup>25)</sup>에 의해서 개발되었고 필수적으로 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S을 함유하고 있다고 하였다.

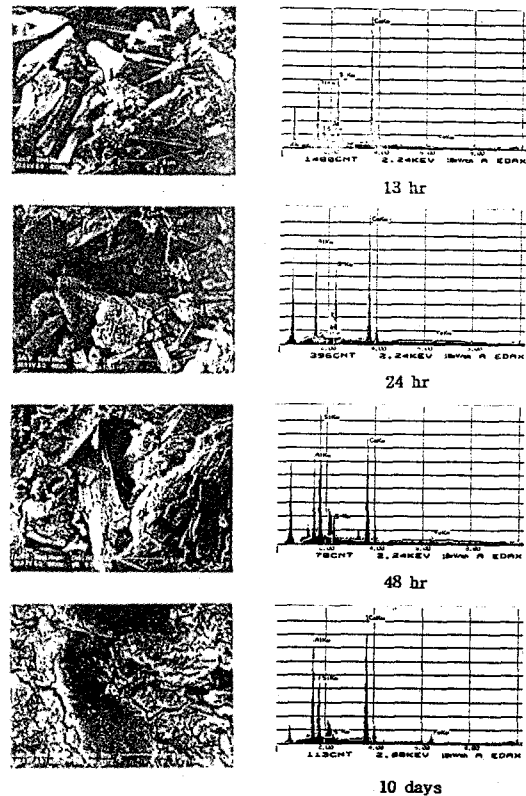


Fig. 10 SEM micrographs and EDAX analyses of clinker hydrates at various hydration time (No.4) (w/c=0.5, 23±2°C)

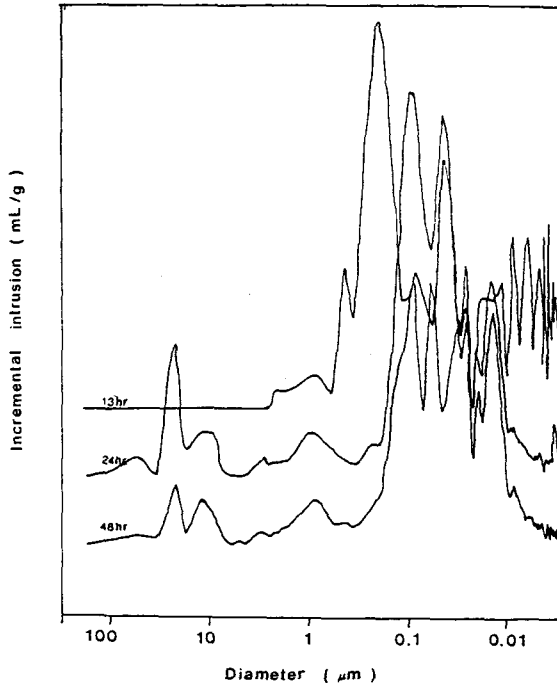


Fig. 11 The pore size for clinkers according to the hydration time (No.4) (w/c=0.5, 23±2°C)

팽창성 시멘트는 portland cement와 달리 초기에 팽창이 증가하고 또한 균열을 방지 할 수 있도록 건조 수축과 균형을 이루게 된다. portland cement에 팽창제 혼합은 chemical prestress의 도입으로 수축에 의한 균열방지 뿐만아니라 강도 증진 효과도 있다. 팽창성 시멘트는 시멘트 및 물과 혼합할때 수화반응에 의해서 ettringite 또는 수산화 칼슘을 생성하고 몰타르 또는 콘크리트를 팽창시키는 작용을 하므로 JIS 및 KS 방법에 의

The Porosity of clinker according to the hydration time  
Table 4.

Sample No.	Total porosity(%)	
2	13hr	51.51
	24hr	32.60
	48hr	28.91
4	13hr	37.64
	24hr	39.35
	48hr	29.35
6	13hr	35.25
	24hr	23.31
	48hr	24.04

해서 팽창성 실험을 하였다. 시료배합은 합성한 클링커를 portland cement에 10wt% 혼합하여 w/c=0.6으로 KS L 5107에 의하여 시편을 제작하였고 1일 후에 탈형하여 길이를 측정하고 물속에 보관시켜 2, 3, 4, 5일까지의 길이를 측정한 다음 항온항습기내에서 보관시켜 길이변화를 측정한 결과를 Fig. 12 에 나타내었다.

Portland cement나 합성한 팽창성시멘트는 1일 간의 팽창은 거의 없으며 합성시멘트는 2일째 부터 팽창이 시작되어 시료번호 2, 4번은 0.27%, 0.25%로 portland cement에 비해서 30배정도 팽창이 일어나고 있고, 시료번호 6번은 보다 적게 팽창됨을 보여주고 있다.

팽창성 시멘트를 portland cement에 혼합할때는 水沼勉<sup>20)</sup>등의 연구에 의하면 Ca(OH)<sub>2</sub>겔의 결정 성장에 의해 경화체구조를 팽창시킨 결과 모세관 공극이 증가되고 그 팽창에 비례해서 콘크리트의 신장능력을 크게한다. 수중양생중에서는 수화팽창된 모세관 공극을 팽창시키고, 기건양생중에는 모세관 공극중에 고황산염의 큰 결정이 형성된 경화체조직을 치밀화 시키고 경화체중의 유리수를 결합수화하여 건조수축을 방지한다고 했다. 이 그림에서 보면 수화후 2일까지는 팽창이 일어나고 있으나 3일부터는 줄어들고 있음을 알 수 있고 그후에는 큰 변화가 없이 약간씩 수축하고 있음을 보여주고 있다.

### 3.4 압축강도 측정

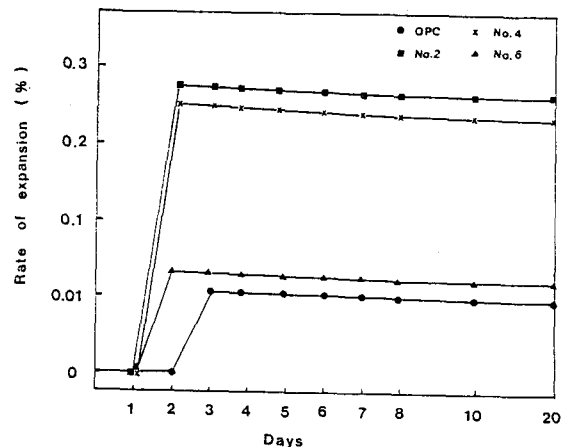


Fig. 12 Length changes according to the hydration on expansive cement (during 5days, it is curing in water, and then, in air) (w/c=0.6, 10% mix)



합성한 시멘트는 팽창성을 갖는 팽창성 시멘트 이므로 공시체를 Sudoh<sup>5)</sup>와 같이 비닐봉투속에 넣어 외부 접촉을 차단한 방제한 상태로 보관시켜 압축강도를 실험하였으며, 실험결과를 Fig. 13에 표시하였다.

팽창시멘트는 portland cement에 혼합하여 균열방지 및 압축강도를 증진 시킬 목적으로 사용되므로 1종 portland cement에 합성클링커를 각각 10, 20, 30wt.%를 혼합한 실험결과를 Fig. 14에 나타내었다. 1종 portland cement에 각각 10, 20, 30wt.%를 혼합했을 때 2번인 경우는 3일 압축강도는 1종 portland cement의 178kgf/cm<sup>2</sup>에 비해서 모두 약간 낮으나 21일 강도부터는 1종 portland cement의 강도의 234kgf/cm<sup>2</sup>에 비해 284kgf/cm<sup>2</sup>, 258kgf/cm<sup>2</sup>로 강도 증가를 보이고, 28일 강도는 311kgf/cm<sup>2</sup>보다 높은 336kgf/cm<sup>2</sup>를 나타내고 있다. 그러나 30wt%를 첨가했을 때는 28일강도만 약간의 증가로 322kgf/cm<sup>2</sup>를 보이고 있다. 4번 시료는 10, 20, 30wt.%를 혼합했을때 모두 강도가 1종 portland cement보다 높았으며, 6번 시료는 10wt. %만 혼합했을때 3일, 7일 및 28일 강도가 각각 239, 269 및 340kgf/cm<sup>2</sup>으로 9~19%의 강도 증가를 보이고 있고, 20wt.% 및 30wt%혼합했을때는 1종 portland cement보다 낮은 220kgf/cm<sup>2</sup>를 나타내고 있다.

강도시험의 결과에서 시료중 2, 4번은 Fig. 12에서 보여주듯이 상당히 팽창이 일어나고 있으나 portland cement는 거의 팽창이 없는 상태이므로 앞에서 언급한것과 같이 ettringite의 팽창과 수산

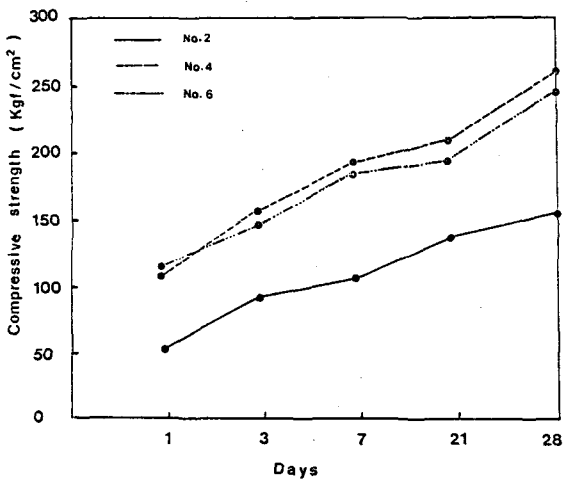


Fig. 13 Compressive strength of mortars several synthesised with cement with various hydration time

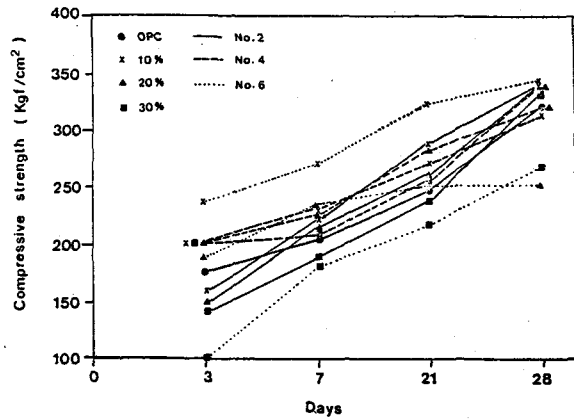


Fig. 14 Compressive strength of mortars added 10wt%, 20wt%, and 30wt% for portland cement with various hydration time (w/c=0.5, 23±2°C)

화 칼슘의 결정성장에 의해서 치밀화 되므로 압축강도가 향상된 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

전로 슬래그, fly ash, 저품위 석회석 및 석고를 사용하여 팽창성을 갖는  $C_2S$ ,  $C_4A_3\bar{S}$ ,  $C_4AF$  및  $CS$ 의 주요광물을 함유하는 modified belite cement의 클링커를 합성하여 그의 특성을 조사하고 수화반응성과 물성들을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시멘트 제조 원료로서 산업 부산물인 전로 슬래그, fly ash, 석고와 저품위 석회석을 사용, 1280°C에서 소성하여  $C_2S$ ,  $C_4A_3\bar{S}$ ,  $C_4AF$  및  $C\bar{S}$ 의 주요광물을 함유하는 팽창성modified belite cement를 제조할 수 있었다.

2.  $C_2S$ 가 48~27wt.%,  $C_4A_3\bar{S}$  24~34wt.%,  $C_4AF$  18~27wt.%,  $C\bar{S}$  10~14wt.%를 함유한 클링커에 10wt.%의 석고를 첨가하여 수화시킨 결과 응결시간이 빠르고 ettringite 결정이 10 일후까지 생성되고, 기공 크기가 확대되어 팽창성을 갖는 시멘트임을 확인하였다.

3. 이 시멘트는 수화 초기에 ettringite가 생성되어 수화반응을 유도하였고, 48시간 후에 C-S-H가 수화반응을 유도하고 있음을 알 수 있었다.

4. 1종 portland cement에 2, 4번의 합성 클링커를 10, 20wt.%를 혼합했을때 압축강도는 향상되어 있으나 6번의 시료는 10wt%를 혼합했을

때 340kgf/cm<sup>2</sup>로 향상되었고, 30wt.% 혼합했을 때는 220kgf/cm<sup>2</sup>로 낮게 나타내었다.

< 참고 문헌 >

1. P. K. Mehta, "Energy, Resources and the environment A Review of the US Cement Industry", *World Technology Jury/August* : 144~160 (1978)
2. A. S. Boldyrev, *7th Inter. Cong. Chem. Cement I* : 3 (1980)
3. F. Locher, *8th Inter. Cong. Chem. Cement I* : 57 (1986)
4. P. K. Mehta, "Investigation of Energy Saving Cement" *World Cement technology*, 11 (4) : 166~177(1980)
5. 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", *7th Inter. Con. Chem. Cement III* : 152 ~157(1980)
6. Y. R. Krivobordov and S. V. Sanchenko, "Sulphate-Bearing Solid Solution of Calcium Aluminate and Ferrites", *9th Inter. Con. Chem. Cement IV* : 209~215(1992)
7. P.K. Mehta and M. Povka, *6th Inter. Cong. Chem. Cement. 3* : 158(1976)
8. L.P. Yu and S.Y. Huang, "Relationship Between Strength and Porosity of Fly ash Cement Pastes", *9th Inter. Cong. Chem. Cement IV* : 337~342(1992)
9. Manjit Singh and Mridul Garg, "Development of Cementitious Properties in Phosphogypsum-Fly ash System", *9th Inter. Cong. Chem. Cement IV* : 489~494(1992)
10. Reiner Harth, "Chemical Binding of Water During the Hydration of Portland Cement and Blast-Furnace Slag Cement blended with Fly ash", *9th Inter. Cong. Chem. Cement IV* : 678~690 (1992)
11. 侍本秀男, "에너지-문제와 특수セメント", *セラミックス*, 13 (4) : 304~308(1978)
12. V. K. Gore, S. A. Khadilkar, P. G. Lele, CH. Page and A. K. Chatterjee, "Conservation of Raw Material Through use of Industrial Wastes in Cement manufacture", *9th Inter. Cong. Chem. Cement IV* : 238~244(1992)
13. 李孝鎭, 碩士學位論文 (1995)
14. R. L. Butt, *Am. Assoc. Petrol. Bull.*, 43 : 1 ~38(1959)
15. 전용희, 김정환, "C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S Clinker 제조 및 수화 특성", *제 22회 Cem. Symp.*, : 97~102(1994)
16. H. M. Cheong, K. S. Han and S. H. Choi, "Effect of Sulfate on the 3CaO · SiO<sub>2</sub> Formation in Presence of Clinker Melt and its Appearance in Clinker", *J. Kor. Cer. Soc.*, 1 : 7~16 (1993)
17. 秋山桂一, 太田槇, "早強高爐セメントの製造", *セメント技術 年報(日)*, 34 : 98(1980)
18. R. N. Edmonds and A. J. Majumdar, *Concr. Res.*, 18 : 473(1988)
19. Choon Keun Park, Byeong Kwon Kim and Hee Kap Oh, "Status of Water and Microstructure of Calcium Sulphoaluminate Cement Paste. 1. Behavior of Water in Cement and Concrete", *Korea-Japan Colloquium* : 21~44. (1995)(March)
20. 송종택, "에트링자이트의 팽창", *Ceramic*, 8 (1) : 63~66.(1993)
21. H. F. W. Taylor, "Cement Chemistry", Academic press :177. 337. (1990)
22. T. Nakamura, G. Sudoh, S. Akaiwa, *8th Inter. Sympo. Chem. Cement. IV* : 351(1969)
23. A. Bentur and M. Ish shalon, *Cem. Conc. Res.*, 4 : 709(1974)
24. K. Nakagawa and H. Udagawa, "Advanced Cement and Chemically Bonded Ceramics", *Pro. MRS Inter. meeting. Advanced materials*, 13(1988)
25. A. Klein and G. E. Troxell, *Proc. Am. Soc. Testing Mater.*, 58 : 986(1958)
26. 水沼勉, 六渡正之助, 中谷清一, "膨張性混和材を用いたモルタルとコンクリーとの 長期材令における性状", *セメント技術年報* : 228~231 (1977)