

# C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 시멘트의 제조 및 수화특성에 관한 연구

김도균·정찬일·전준영·이의학\*

< 현대시멘트(주) 단양공장 >

## 1. 서론

시멘트는 오랜 제조역사동안 제조기술의 진보 및 물리화학적인 품질향상을 통하여 건설재료에서는 이를 대체할 재료가 없을 정도로 그 위치를 확고히 하고 있다. 그러나 포틀랜드시멘트는 에너지 다소비문제, 환경 및 공해문제 등 제조기술적인 면과 느린 경화속도, 건조수축, 약한 인장강도 등 품질면에서 아직도 개선하여야 할 문제점이 많이 남아 있다. 따라서 향후 시멘트 산업의 발전방향은 크게 두가지 측면으로 나누어 볼 수 있다. 첫째, 에너지 절약형 생산이며, 둘째는 전통적 시멘트의 결점을 보완할 수 있는 고성능, 고기능성 시멘트의 제조라고 할 수 있다.

이러한 포틀랜드시멘트의 문제점을 해결하기 위한 방안의 일환으로서 시멘트화학을 이용한 Calcium sulfoaluminate(C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄)계 크링카의 이용이 적극 검토되고 있다.

C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄계 크링카는 소성온도가 1300°C내외로써 에너지 절약형시멘트일뿐만 아니라 기본적인 화학조성이 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>계로써 화학조성의 변화에 따라 팽창성, 속경성, 고강도성 등의 특성을 나타내 여러 특수시멘트 분야 및 전통적인 포틀랜드시멘트의 결점을 보완할 수 있을 것으로 기대된다.

따라서 본 연구는 현장생산을 위한 기초실험으로써 포틀랜드시멘트 제조시에 사용되는 원료를 사용하여 제조한 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 크링카의 화합물 조성 및 소성조건에 따른 물성과 수화 mechanism을 경화특성과 연계하여 규명함으로써 특수시멘트에의 응용을 위한 토대를 마련하고자 하였다.

## 2. 실험방법

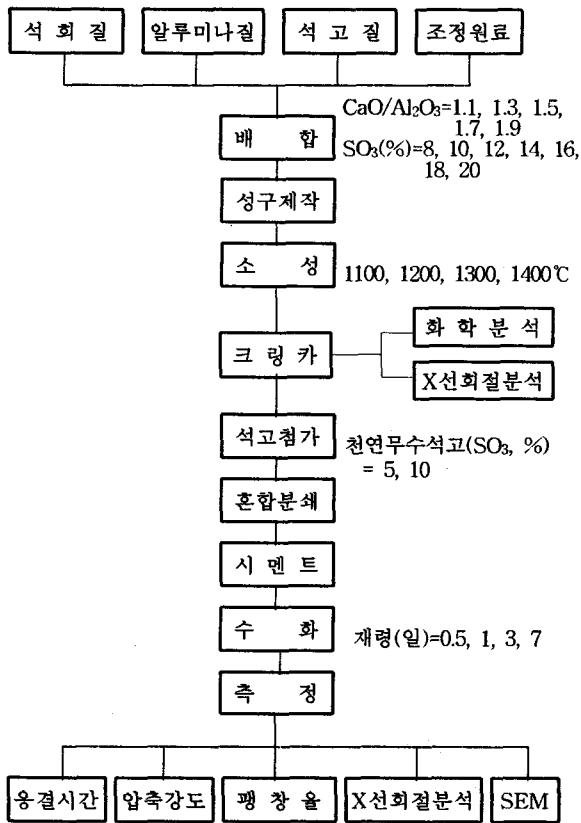
### 2.1 시료제조

석회질, 알루미나질, 석고질 및 조정원료를 각각 분리분쇄하여 88 $\mu$ m체에 전통시킨 후 일정 modulus로 배합하였다. 여기에서 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비에 따른 영향성을 검토하기 위해 그 비를 1.1, 1.3, 1.5, 1.7, 1.9로 달리하였고, SO<sub>3</sub>에 의한 영향성을 검토하기 위해 크링카에서 함량이 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20%가 되도록 하였다. 이렇게 배합한 혼합원료를 지름 약 1cm의 성구로 제작하여 110°C Dry oven에서 건조한 후 900°C 전기로에서 30분간 탈탄산하였다. 또한, 소성온도에 따른 영향성을 검토하기 위하여 탈탄산한 시료를 1100, 1200, 1300, 1400°C로 온도를 달리하여 소성하므로써 크링카를 제조하였다. 제조된 크링카에 천연무수석고를 SO<sub>3</sub>함량기준으로 5%, 10%첨가하여 시험실적 불밀에서 비표면적 4000cm<sup>2</sup>/g으로 미분쇄하여 시멘트를 제조하였다. 시험공정을 Flow sheet로 나타내면 <그림 1>과 같다.

### 사용 주·부원료 화학성분

<표 1>

구분	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	l/l	비고
석회석	1.37	0.11	0.16	54.19	0.52	-	43.10	충북 단양
철광석	8.15	7.36	50.19	24.21	6.18	0.21	5.18	경북 포항
규석	91.85	1.75	1.75	1.59	1.71	0.27	0.95	강원 영월
복사이트	12.30	87.70	2.85	2.01	0.58	0.45	0.17	중국
천연무수석고	0.78	0.04	3.04	40.27	2.18	52.87	0.25	중국



〈그림 1〉 시험공정 Flow sheet.

2.2 물리·화학적 특성 측정

C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 크링카의 소성정도 및 광물구조분석을 위하여 화학분석과 X선회절분석을 행하였으며, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 시멘트 수화물의 경화특성을 X선회절분석에 의한 광물구조분석, 주사전자현미경에 의한 미세구조관찰, 팽창율시험에 의한 팽창특성 및 응결시간, 압축강도 시험을 통한 물리특성을 분석하였다.

① 화학분석

KS L 5120 포틀랜드 시멘트의 화학분석방법을 이용하여 분석하였다.

② X선회절분석

RIGAKU(일본)사의 D-MAX 2200을 이용하여 Cu K<sub>α</sub>, 36mA, Scanning speed 2.0°/min, 2θ:10~60°로 분석하였다.

③ 주사전자현미경 관찰

PHILIPS (네덜란드)사의 XL20을 사용하여 가속전압 5.0kV, 배율 ×3000로 측정하였다.

④ 압축강도시험

KS L 5105 수경성 시멘트 모르타르의 압축강도시험방법에 의하여 시험하였다.

⑤ 응결시간 측정

KS L 5103 길모어 침에 의한 시멘트의 응결시간 시험방법에 의하여 시험하였다.

⑥ 팽창율시험

수화물을 비닐 sheet에 밀봉하여 volumetric flask내의 수중에 넣어 수주의 재령에 따른 체적 변화에 의하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 크링카 특성 고찰

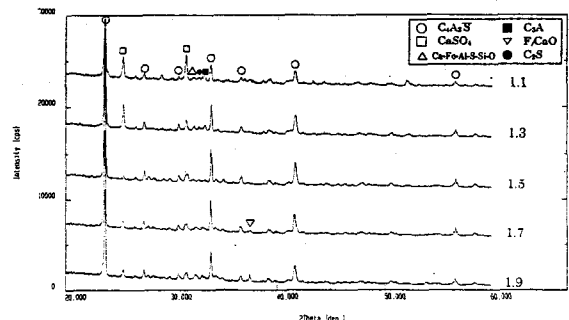
CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비에 따라 배합·소성한 크링카의 화학분석 결과를 〈표 2〉에 나타내었다.

화학분석결과 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비가 1.5이하인 경우 양호한 소성상태를 나타내고 있으나 1.7이상일 경우에는 F/CaO함량이 급격히 상승되고 있다. 또한, X선회절 분석결과 화학분석 결과와 같은 F/CaO피크를 나타내고 있고 1.3이하인 경우에는

CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비에 따른 크링카의 화학분석 결과

〈표 2〉

구분	크링카 화학 성분								CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	F/CaO	L/L	
1	11.21	33.88	2.17	40.14	1.21	11.75	0.18	0.21	1.1
2	11.01	33.15	2.04	41.49	1.20	11.84	0.18	0.18	1.3
3	9.82	31.14	1.94	44.17	1.20	11.85	0.24	0.19	1.5
4	9.41	29.11	1.90	47.77	1.19	11.49	2.76	0.14	1.7
5	8.95	27.14	1.91	50.21	1.19	11.74	6.80	0.18	1.9

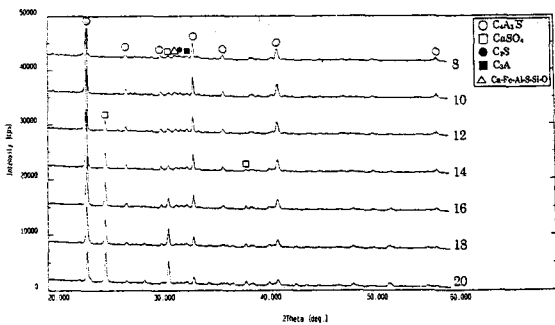


〈그림 2〉 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비에 의한 X선회절분석결과

SO<sub>3</sub>함량에 따른 크링카의 화학분석 결과

<표 3>

구분	크링카 화학 성분								SO <sub>3</sub> (%)
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	F/CaO	I/L	
1	10.21	33.27	2.01	45.14	1.11	8.26	3.10	0.21	8.0
2	10.54	32.54	2.04	44.85	1.15	9.68	0.27	0.18	10.0
3	10.31	32.04	2.00	43.53	1.21	11.94	0.33	0.14	12.0
4	9.92	31.44	1.95	42.04	1.25	14.02	0.52	0.23	14.0
5	9.84	30.21	1.90	41.51	1.29	15.84	0.91	0.18	16.0
6	9.75	28.47	1.88	41.04	1.35	18.11	0.58	0.17	18.0
7	9.41	28.25	1.85	39.41	1.40	19.90	0.94	0.21	20.0



<그림 3> SO<sub>3</sub>함량에 의한 X선회절분석결과.

반응하지 않은 CaSO<sub>4</sub> 피크가 나타나고 있으며, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 피크는 1.5부근이 가장 크게 나타나고 있어 최적 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비는 1.5내외로 사료된다.

SO<sub>3</sub>에 의한 영향성은 <표 3>의 화학분석결과와 같이 8%이외에는 큰 영향성이 없이 소성이 양호하였으며 X선회절분석결과 12%이상에서는 과잉의 CaSO<sub>4</sub> 피크가 나타나고 있고 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 피크는 10~12%정도가 가장 발달하였다. 따라서 최적 SO<sub>3</sub>함량은 10~12%정도로 사료된다.

소성온도에 따른 영향성 시험결과 소성온도가 1200℃이하인 경우 F/CaO함량이 급격히 증가하였다.

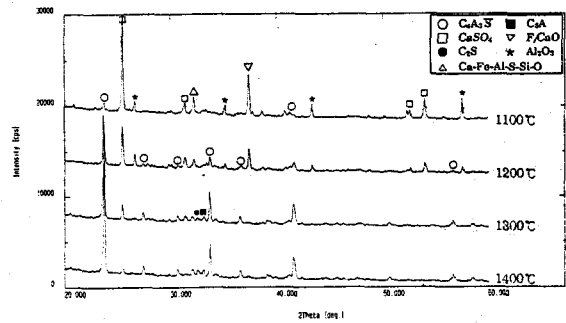
X선회절분석결과 1100℃에서는 소성온도가 낮아 반응이 충분히 일어나지 못함으로써 CaSO<sub>4</sub>

피크 및 F/CaO가 매우 발달되어 있음을 볼수 있으며, 특히 미반응 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 상당량 존재하고 있다. 1200℃에서도 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S로 완전히 전이하지 못하여 CaSO<sub>4</sub> 및 F/CaO 피크가 발달되어 있고 미반응 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>도 미약하게 나타나고 있으나 1300℃이상에서는 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 피크가 양호하게 발달하

소성온도변화에 따른 크링카의 화학분석결과

<표 4>

구분	크링카 화학 성분								소성온도 (°C)
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	F/CaO	I/L	
1	10.14	31.77	2.09	44.04	1.20	11.74	18.27	0.14	1100
2	10.21	30.94	2.11	44.10	1.20	11.75	10.32	0.19	1200
3	10.18	31.11	2.10	44.15	1.20	11.47	0.49	0.21	1300
4	10.22	31.41	2.09	44.02	1.20	11.98	0.06	0.21	1400



<그림 4> 소성온도 변화에 따른 X선회절분석 결과.

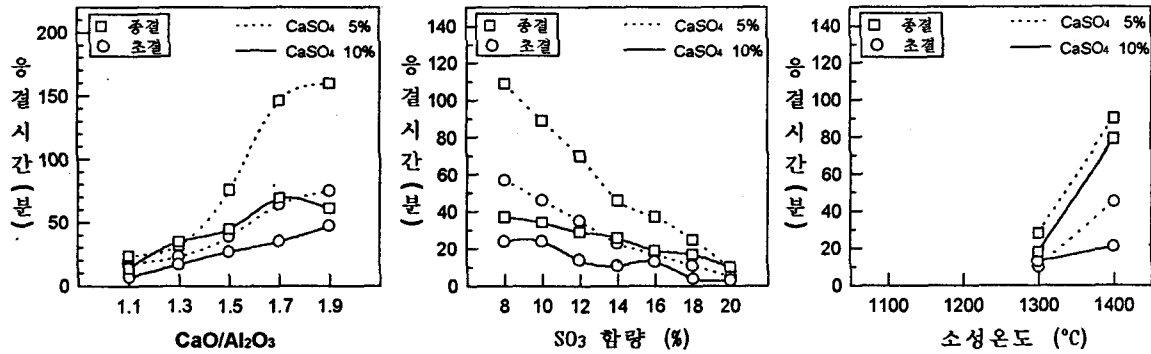
고 있다. 따라서 반응이 충분히 이루어지기 위해서는 1300℃이상으로 소성해야 할 것으로 사료된다.

포틀랜드시멘트 제조시 사용되는 원료를 사용하여 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비, SO<sub>3</sub>함량 및 소성온도에 따른 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 크링카 생성조건을 시험한 결과 양호한 소성상태 및 광물조성을 갖는 크링카를 제조하기 위한 최적조건은 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비가 1.5부근, SO<sub>3</sub>함량은 10~12%로 배합하여 1300℃이상으로 소성해야 할 것으로 사료된다.

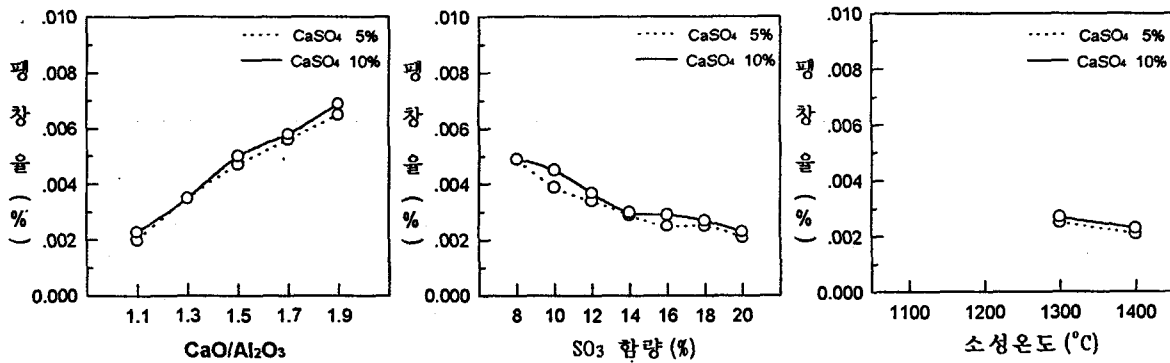
### 3.2 시멘트 수화특성

CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비, SO<sub>3</sub>함량 및 소성조건에 따라 제조된 각 크링카에 천연무수석고를 SO<sub>3</sub>함량으로 5%, 10%첨가하여 분쇄한 시멘트의 응결시간을 <그림 5>에 나타내었다.

CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비에 따라서는 그 비가 커질수록, 즉 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>함량이 작아질수록 응결시간이 길어지고 있다. 또한 SO<sub>3</sub>함량에 따라서는 SO<sub>3</sub>함량이 증가할수록 응결시간이 빨라지고 있으며, 특히 소성온도 조건에서 1200℃이하에서 소성된 크링카는 높은 F/CaO의 급격한 반응으로 급결이 발생하고



〈그림 5〉 제조조건에 따른 시멘트의 응결시간.



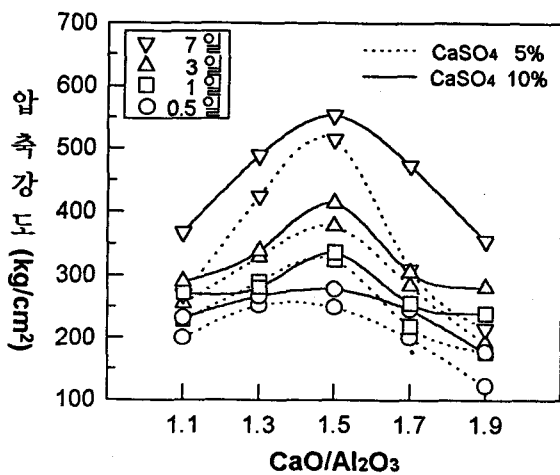
〈그림 6〉 제조조건에 따른 시멘트의 팽창율 시험결과 (12시간).

있다.

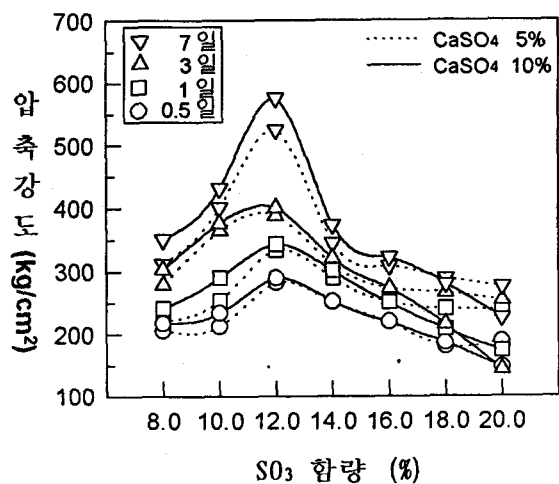
각 제조조건에 따른 시멘트의 12시간 팽창율은 <그림 6>에 나타내었다. 팽창율은 CaO함량이 증가할수록, SO<sub>3</sub>함량이 감소할수록 커지는데 이

는 F/CaO생성과 과잉의 CaSO<sub>4</sub>의 존재에 관계되는 것으로 사료된다.

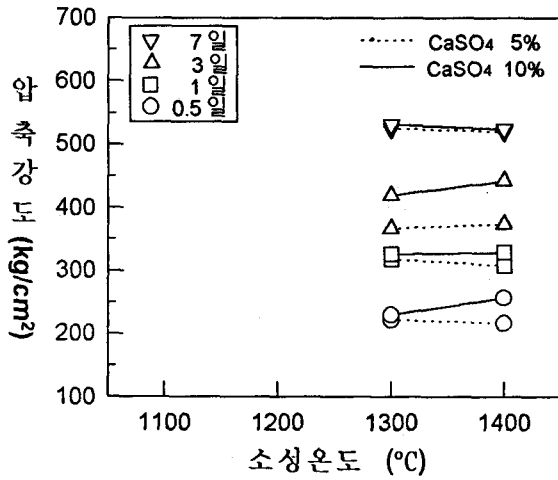
각 배합조건 및 소성조건에 따라 제조된 시멘트의 압축강도 시험결과를 <그림 7>에 나타내었다.



〈그림 7〉 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비에 따른 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 시멘트의 압축강도 비교



〈그림 8〉 SO<sub>3</sub>함량에 따른 압축강도 시험결과

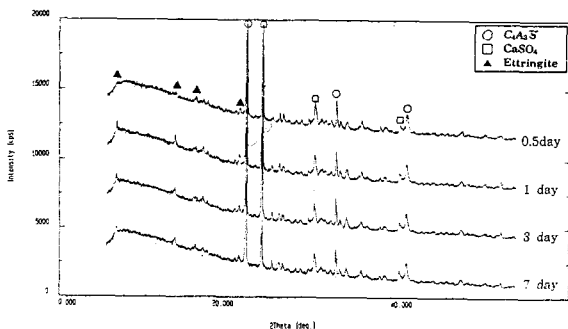


〈그림 9〉 소성온도에 따른 압축강도 시험결과.

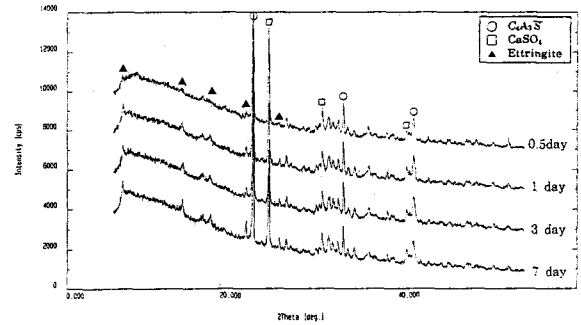
CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비에 따른 압축강도 시험결과 1.5부근에서 가장 높은 값을 나타내고 그 이외에는 압축강도가 하락하는 경향을 나타내고 있으며 초기재령(3일이내)보다는 그 이후의 재령에서 강도 하락폭이 크게 나타나고 있다. 이는 크링카분석에서와 같이 1.5부근에서는 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 결정이 가장 잘 발달되어 재령이 경과함에 따라 수화생성물이 보다 더 치밀한 결정구조를 이루어 강도발현율이 증가하지만, 이 비율 전후에서는 경화체내에 수화물의 생성이 미약하거나 균열이 발생되어 압축강도가 하락하는 것으로 보인다.

SO<sub>3</sub>함량에 따른 압축강도시험에서는 발현율이 크링카 SO<sub>3</sub>함량이 12%부근에서 가장 높은 값을 나타내는데 이는 12%이상에서는 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 함량이 낮아 경화체의 수화생성물이 치밀하게 생성되지 못하기 때문으로 보인다.

소성온도에 따른 영향성시험결과 1200°C이하에서 소성된 크링카로 제조된 시멘트는 급결현상이



〈그림 10〉 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비(=1.5)에 따른 시멘트의 수화재령별 X선회절결과 (석고 5%첨가).

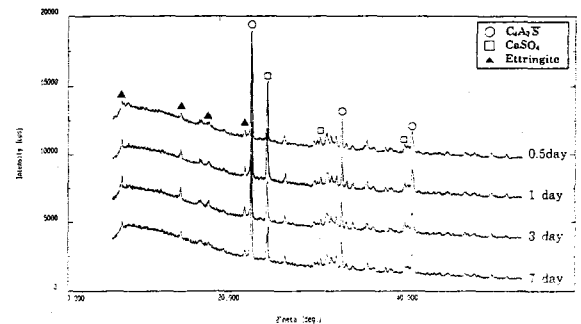


〈그림 11〉 SO<sub>3</sub>함량(=12%)에 따른 시멘트의 수화재령별 X선회절결과 (석고 5%첨가).

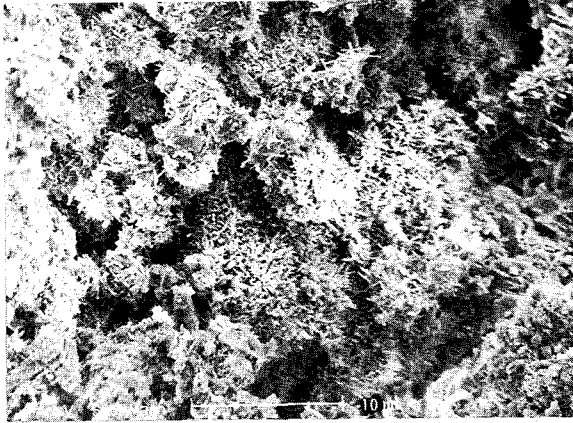
발생하여 성형치 못하여 압축강도를 측정하지 못하였다. 따라서 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 광물이 생성되어 충분한 수화강도를 나타내기 위해서는 1300°C이상으로 소성하여야 할 것으로 사료된다.

수화생성물의 재령별 X선회절분석결과 수화재령이 지날수록 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S와 CaSO<sub>4</sub>의 반응으로 각 피크는 감소하는데 비하여 에트링가이트 피크는 증가함을 나타내었다. 〈그림 10, 11, 12〉에 각 제조조건별로 가장 양호한 압축강도를 나타낸 시멘트(석고 5%첨가)의 수화재령별 X선회절분석결과를 나타내었다.

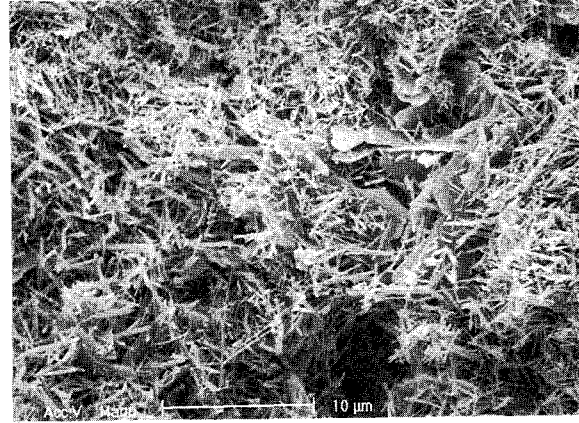
〈그림 13〉에 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>함량비에 따른 시멘트 중 가장 양호한 압축강도 발현율을 나타낸 시멘트 페이스트의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 수화물의 주사전자현미경 관찰결과 수화 4시간 시편에서 초기 에트링가이트 결정을 볼 수 있고 12시간 시편에서 에트링가이트 결정이 매우 발달해 있음을 볼 수 있다. 그 이후의 재령에서는 수화시간이 지날수록 침상의 에트링가이트와 함께 판상들의 치밀한 경화체 조직이 발달하고



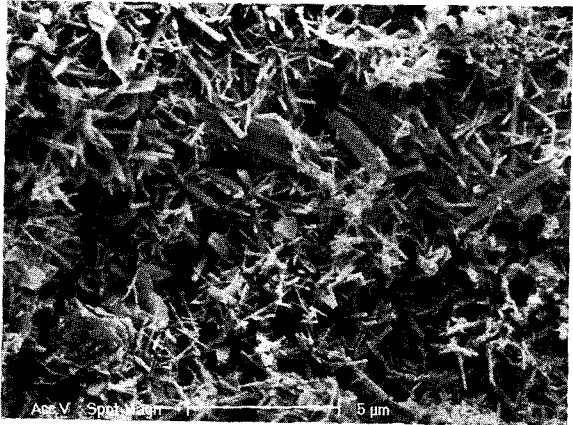
〈그림 12〉 소성온도(=1400°C)에 따른 시멘트의 수화재령별 X선회절결과 (석고 5%첨가).



〈수화 4시간〉



〈수화 12시간〉



〈수화 24시간〉



〈수화 72시간〉

〈그림 13〉 시멘트 페이스트의 주사전자현미경 사진 (CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>함량 : 1.5인 시멘트)

있다.

#### 4. 결 론

C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 크링카의 현장생산을 목적으로 포틀랜드시멘트제조사의 원료를 사용하여 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비, SO<sub>3</sub>함량비 및 소성온도변화에 따른 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 시멘트의 결정구조 및 수화특성에 대하여 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 양호한 결정의 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 크링카를 제조하기 위한 최적조건은 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비는 1.5, SO<sub>3</sub>함량은 12%, 소성온도는 1300℃ 이상이었다.
- 2) 제조조건에 따른 크링카에 천연무수석고를 5%, 10%첨가하여 분쇄한 시멘트의 응결시간

은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>함량이 많아질수록, SO<sub>3</sub>함량이 증가할수록 빨라지며, 팽창율은 CaO함량이 증가할수록, SO<sub>3</sub>함량이 감소할수록 증가하고 있다.

- 3) 압축강도는 크링카 분석결과와 마찬가지로 CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>비가 1.5, SO<sub>3</sub>함량이 12%, 소성온도는 1300℃ 이상에서 발현율이 가장 양호하였다.
- 4) 전체적으로 석고 10%첨가시가 5%첨가시보다 응결시간이 빠르고, 팽창율이 크며, 압축강도 발현율도 높다.
- 5) X선회절분석결과와 주사전자현미경 관찰결과는 제조조건에 따라서 큰 변화는 없으나 수화재령에 따라 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 피크와 CaSO<sub>4</sub>피크는 감소하는데 비하여 에트링가이트 피크는 증가함을 확인하였다.