

클링커 광물 함량 변화시 Modified Belite Cement의 특성

최연묵 · 이양수* 김남호* · 최상훈

한양대학교 세라믹공정연구센터

*동양중앙연구소

(1998년 1월 16일 접수)

Properties of Modified Belite Cement with the Content of Clinker Minerals

Yeon-Mook Choi, Yang-Su Lee*, Nam-Ho Kim* and Sang-Heul Choi

Ceramic Processing Research Center, Hanyang University

*Tong Yang Central Laboratories

(Received January 16, 1998)

요 약

천연 원료인 석회석, 규석, bauxite, 무수석고를 이용하여 belite계 시멘트의 한 종류인 고기능성의 modified belite cement를 제조하고자 $C_4A_3\bar{S}$ 에 비해 C_2S 의 함량이 상대적으로 많은 두가지 클링커를 합성하였다. 주광물 C_2S 는, 고온형의 α' - C_2S 를 상온까지 안정화시켜 수화시 활성을 높이기 위해 붕사(Borax, $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$)를 첨가하였다. 붕사의 첨가량을 변화시켜 각 클링커의 소성과 수화특성을 비교하고, 이들을 시멘트로 제조할 때 무수석고의 함량을 변화시켜 강도 증진에 기여하는 적정 석고 혼합량을 구하고자 하였다. 그 결과, C_2S 의 함량을 60 wt.%로 목적할 때, α' - C_2S 로 안정화시키기 위한 붕사의 첨가량은 5 wt.%가 효과적이었으며, 시멘트 제조시 SO_3/Al_2O_3 비가 1.3이 되도록 무수석고를 첨가하는 것이 적절하였다. 붕사가 없는 경우 수화 초기에 ettringite만이 강도에 기여하는 반면 붕사를 첨가하면 수화 초기에 ettringite와 함께 C-S-H 수화물이 생성되었음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Raw materials such as limestone, quartzite, bauxite, and anhydrite were used in the production of modified belite cement. Two kinds of clinker were synthesized with relatively higher content of C_2S than that of $C_4A_3\bar{S}$. Concerning C_2S , the main mineral component, borax($Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$) was added to stimulate hydraulic reactivity, and this would be possible by stabilizing α' - C_2S at room temperature. We had intended to compare burning and hydraulic characteristics of clinkers with one another by varying the amount of borax addition, and to study the appropriate amount of anhydrite addition needed in the strengthening of cement during hydration. It was concluded that the effective amount of borax addition needed for stabilization of α' - C_2S was 5 wt.% in 60 wt.% C_2S inclusive clinker and adding anhydrite in the ratio of 1.3 of SO_3/Al_2O_3 was appropriate in the production of cement by this clinker. Only ettringite was seen to contribute to the strength without additives, but C-S-H was found to form along with ettringite with the addition of borax, in the initial stage of hydration.

Key words : Modified belite cement, α' - C_2S , $C_4A_3\bar{S}$, Borax, Anhydrite, Ettringite, C-S-H

1. 서 론

포틀랜드 시멘트는 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 가 주성분으로 석회석, 점토, 산화철 등의 원료를 약 $1450^\circ C$ 의 고온에서 소성한 클링커를 분쇄하여 제조하는데, 제조과정 중 $950^\circ C$ 부근의 $CaCO_3$ 의 탈탄산 반응과 $1450^\circ C$ 부

근에서의 C_3S 생성 반응 때문에 많은 양의 에너지를 필요로 하고, CO_2 를 배출하는 등 환경에도 문제가 되어 그 절감책이 모색되고 있다. 한편, 최근 고층 건물과 댐 건설 등 시멘트와 콘크리트 구조물의 대형화 추세로 고유동, 저발열, 고강도의 기능을 갖는 시멘트의 필요성이 절실하다.

Belite계 시멘트는 belite(C_2S)를 주광물로 하는 시멘트로서 기존 포틀랜드 시멘트에 비해 C_2S 가 적어 $1450^\circ C$ 보다 낮은 온도에서 소성이 가능하여 에너지를 절감할 수 있으며, 원료 중의 $CaCO_3$ 요구량이 적어 석회석 소비량 및 CO_2 발생량을 낮출 수 있어 환경 친화성 재료로 부각되고 있다. 또 belite자체의 낮은 수화열과 높은 유동성 때문에 대규모 구조물의 저발열 및 고유동 시멘트로서의 응용 가능성이 크다. 즉, Belite계의 시멘트는 고기능성에 대한 접근을 가능하게 할 뿐 아니라, 환경 오염과 에너지 다소비 등 현재 시멘트 업계에서 간과할 수 없는 문제의 해결에 대한 실마리를 제공할 수 있다.

본 연구에서는 belite계 시멘트의 한 종류로서, 고기능성의 modified belite cement의 개발을 목표로, C_2S 를 많이 함유하는 클링커를 얻고자 하였으며, 이때 수반되는 C_2S 의 수화 초기 강도의 부진을 막고 수화 활성을 증진시키기 위해 첨가제를 사용하여 고온형의 α' - C_2S 를 상온까지 안정화시키고 클링커 내의 C_2S 와 C_4A_3S 의 함량에 따른 첨가제의 필요량을 알아내고 시멘트로 제조 시 석고의 최적량을 찾아내어 수화 초기 강도발현을 실현하고자 하였다.

2. 실험방법

천연 원료를 사용하여 modified belite cement clinker를 합성하는데 있어서, C_2S 와 C_4A_3S 를 제외한 다른 광물의 영향은 최소화 시키려 하였다. C_4A_3S 의 함량 변화에 따른 물성 변화를 검토하고 고유동성과 저발열을 의도하여, C_2S 함량이 높고 함량이 서로 다른 조성의 클링커를 설계하였다. 각 클링커의 목적 광물조성을 Table 1에 나타내었다. 예비 실험 결과를 참고하여 C_2S 의 함량을 70과 60 wt.%로 목적하고, C_2S 와 C_4A_3S 의 비가 A 클링커에서 70 대 30, B 클링커에서 60 대 40이 되도록 하였다.

클링커 소성시 미량성분을 첨가하여 주광물인 C_2S 의 고온형을 생성시킴으로써 수화활성을 증진시키고자 했다. Na_2O 와 B_2O_3 성분을 동시에 함유하는 붕사는 C_2S 의 안정화 효과가 있으며^{1,2)} 예비 실험 결과에서도 매우 좋은 특성을 보여 이를 첨가제로 사용하였으며 사용되는 붕사의 첨가량은 클링커 내에서 C_2S 의 함량이 변함에 따라 달라지므로 첨가제의 양을 조절하면서 C_2S 의 안정

Table 1. Established Mineral Composition and Additives (wt%)

Sample ID	Mineral	C_2S	C_4A_3S	Additives
A		70	30	-
A+2		70	30	NB 2*
A+3		70	30	NB 3
A+4		70	30	NB 4
B		60	40	-
B+2		60	40	NB 2
B+3		60	40	NB 3
B+4		60	40	NB 4
B+5		60	40	NB 5

*NB 2: 2wt.% of Borax($Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$)

화 정도를 관찰하여 그 첨가량을 결정하였다.

출발 원료로 석회석, 규석, bauxite 및 무수석고를 jaw crusher에서 1차분쇄 후 실험용 불빛에서 2차분쇄한 것을 사용하였다. 원료의 화학 분석치는 Table 2와 같다.

첨가제로 쓰인 붕사($Borax, Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$)는 Shinyo pure 화학(주)의 1급 화학 시약을 사용하였다.

원료를 조합하고 붕사를 C_2S 에 대해 2~5 wt.% 첨가하여 ball mill로 24시간 습식 혼합하고 건조한 후, $1000^\circ C$ 에서 1시간 하소하였다. 하소된 분말을 2000 kg/cm^2 의 압력으로 가압 성형하여 $1300^\circ C$ 에서 1시간 동안 소성하고 급냉시켜 클링커를 합성하고 붕사의 첨가량을 확인하였다.

합성한 클링커의 특성은 XRD와 free CaO 분석으로 알아보고, C_2S 와 C_4A_3S 의 정량분석은 SAM법을 이용하여³⁾ 즉, salicylic acid 분말을 methanol에 녹여 농도를 0.36~0.48 M/l로 조절된 용액에 분쇄된 클링커 1 g을 넣어 2시간 동안 상온에서 교반한 후, 이 용액을 glass filter(No. 3)로 여과하여 잔류물을 $90^\circ C$ 에서 건조 후 칭량하고 XRD로 분석하였다.

클링커를 Blaine $3850 \pm 50 \text{ cm}^2/g$ 이 되게 disk mill로 분쇄하고, 이것을 시멘트로 제조하는데 있어서 적당한 무수석고의 혼합량을 알아보기 위해 A+4 클링커에 대하여 Al_2O_3 와 SO_3 의 몰비(SO_3/Al_2O_3)를 계산하여 그 비가 1.0, 1.3, 1.5가 되도록 석고를 혼합하고 W/C=0.5로 1, 2, 5일간 습공양생($23 \pm 1^\circ C$, 95%R.H.)하여 수화 경

Table 2. Chemical Composition of Raw Materials (wt%)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	Mn_2O_3	P_2O_5	Ig. loss
Limestone	10.66	3.27	1.51	79.04	3.92	0.04	0.84	0	0.17	0.14	0.11	39.86
Quartz	96.23	0.66	1.85	0.18	0.03	0	0.11	0.02	0.05	0.01	0.04	0.33
Bauxite	4.7	88.8	1.8	0.4	0	0	0.6	1.2	1.77	-	-	0.5
Anhydrite	1.34	0.72	0.14	37.95	0.08	59.03	-	-	0.04	0.01	0.02	2.95

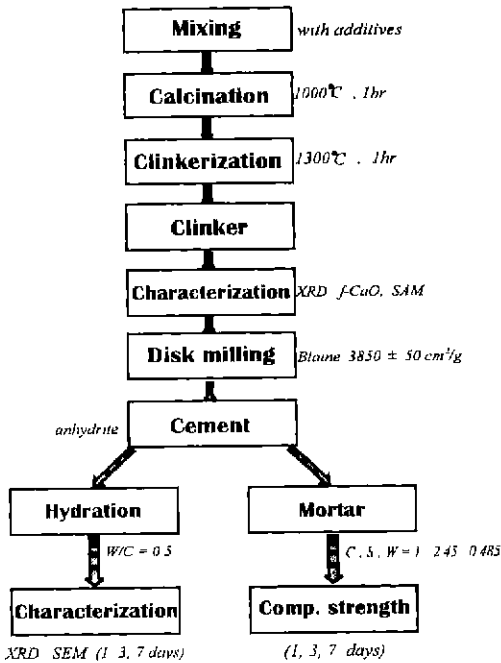


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

화체에 대하여 XRD와 DTA로 수화 생성물을 확인하고, SEM으로 파단면의 구조를 관찰하는 한편, KS L 5105에 준하여 압축강도를 측정하였다. 전체 실험의 공정도를 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 클링커의 특성

클링커 광물 중 $C_4A_3\bar{S}$ 는 1300°C 이상의 소성온도에서 분해되는 것으로 알려져 있으며⁴⁵⁾ $C_2\bar{S}$ 는 급냉의 시작점 즉, 소성온도가 높을수록 α' - $C_2\bar{S}$ 로 안정화 될 가능성이 크므로,⁶⁷⁾ 예비 실험에서 두 광물의 적정 소성온도를 결정하기 위하여 1300°C 전후의 여러 소성온도에서 클링커의 광물 생성 상태를 살펴 보았다. 그 결과, 두 광물의 소성성을 고려할 때 1300°C가 소성온도로서 적당하다고 판단되었다. Fig. 2와 3은 이 온도에서 A, B 클링커에 존재하는 $C_2\bar{S}$ 를 α' 상으로 안정화 시키는데 필요한 봉사 첨가량을 결정하기 위하여 각 클링커를 X선 회절 분석한 결과이다. 모두 $C_4A_3\bar{S}$ 와 $C_2\bar{S}$ 가 주광물이며, 봉사를 첨가하지 않은 plain 클링커(A, B)는 β 상의 $C_2\bar{S}$ 가 생성되었고, 간극상 C_3A 가 존재하였다. 한편, 봉사를 첨가하고 그 첨가량을 늘림에 따라 α' - $C_2\bar{S}$ 가 관찰되었고 A+4와 B+5 클링커는 β - $C_2\bar{S}$ 가 거의 보이지 않으며 C_3A 등의 간극상도 관찰되지 않았다. 이때 봉사는 음접이 낮아

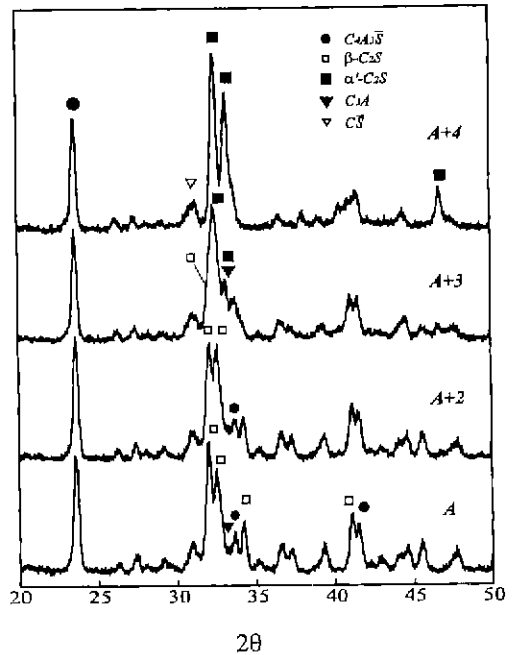


Fig. 2. XRD patterns of A-series clinkers burned at 1300°C, 1 hr.

용제 역할을 하여 액상을 형성하고, Na_2O 성분 등의 영향으로 액상의 점도가 높아질 때⁸⁾ 간극상 내의 점도가 높은 액상이 $\beta \rightarrow \gamma$ 전이시 발생하는 결정형의 변화를 방해하여 β 상을 안정화시키는 것으로 보고⁹⁾되고 있는데 이러한 특성의 봉사 중 Na^+ 와 B^{3+} 이온이 함께 Si^{4+} 과 치환되어 α' - $C_2\bar{S}$ 가 상온까지 준안정상으로 유지될 수 있는 것이라 보여진다.

한편, 봉사의 첨가량이 많을수록 C_3A 등의 간극상이 관찰되지 않는데 이것은 소성시 용액이 생성되었을 때, 봉사가 망목형성 화합물(network former)로 작용하여 간극상의 유리화를 일으킴으로써 결정상의 C_3A 나 C_4AF 의 생성을 어렵게 하기 때문¹⁰⁾으로, 따라서 봉사의 첨가량이 일정 수준 이상일 때 glass량은 증가하지만 C_3A 나 C_4AF 의 양은 감소하는 양상이 나타나게 되는 것이라 사료된다. 이 실험에서 free CaO는 0.11 wt.%로 모든 클링커의 소성이 원활히 진행된 것으로 보여 봉사의 첨가량을 A에 대해 4 wt.%, B에 대해 5 wt.%로 고정하고 다음 실험을 진행하였다.

Fig. 4는 A, A+4, B, B+5 클링커에 대해서 SAM법을 이용해 정량분석한 결과이다. $C_4A_3\bar{S}$ 와 $C_2\bar{S}$ 의 함량을 30, 70 wt.%로 목적인 A 클링커는 $C_4A_3\bar{S}$ 와 $C_2\bar{S}$ 가 각각 22, 59 wt.%로 분석되었고, A+4 클링커는 A에 비해 $C_4A_3\bar{S}$ 의 함량이 적고 $C_2\bar{S}$ 의 함량이 더 많은 것으로 나타났는데, 이는 첨가된 봉사의 영향으로 $C_4A_3\bar{S}$ 의 생성 반응이

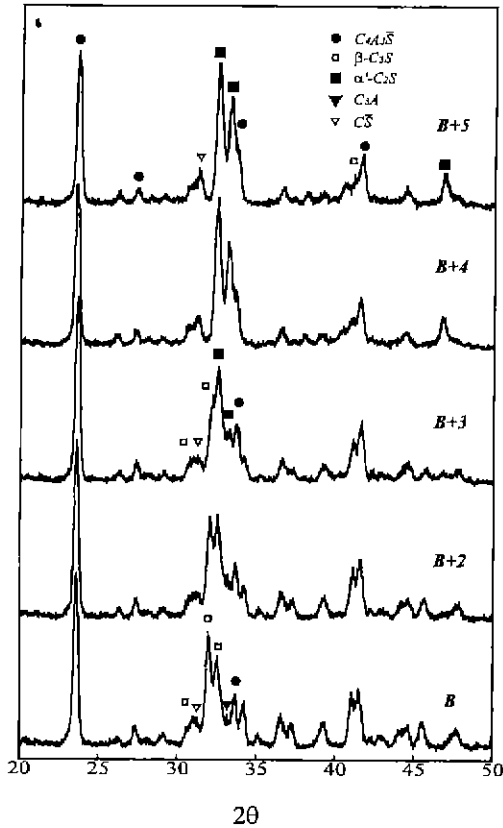


Fig. 3. XRD patterns of B-series clinkers burned at 1300°C, 1 hr.

지연되거나 분해 반응이 일어나 CS 등의 목적으로 하지 않은 광물이 생성되고 C₂S의 소성성이 증대되어 α'-C₂S가 원활히 생성되었기 때문인 것으로 보인다. B와 B+5

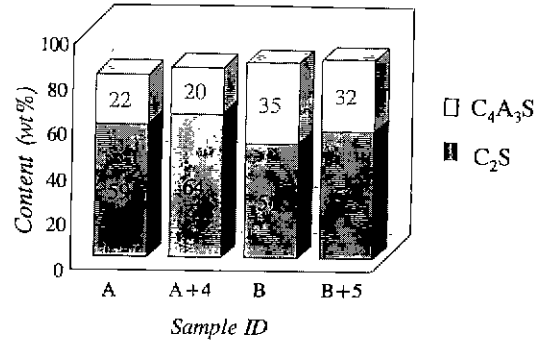


Fig. 4. Content of C₂S and C₄A₃S in main clinkers by SAM method.

클링커 역시 비슷한 양상을 보였다. 따라서 봉사의 첨가량은 C₄A₃S의 소성성과 시멘트 제조시의 경제적 측면과 함께 고려되어야 할 것이다.

여기에서, 검출된 free CaO의 함량이 0.11 wt.%로 적고 XRD pattern에서 관찰된 C₃A나 CS 등이 필연적인 생성물^[11]로 알려져 있고, A와 B series의 클링커가 목적 함량과 비슷하며 그 비율이 일정하다는 사실을 고려해 볼 때, 4가지 클링커가 모두 목적한대로 잘 소성되었다고 판단된다.

3.2. 초기 수화생성물

A+4 클링커에 대해 무수석고의 적당한 혼합량을 결정하기 위해 세가지 다른 혼합량에 대해 양생기간 5일까지의 시멘트 수화물의 X선 회절 분석 결과는 Fig. 5와 같다. 모두 재형이 지남에 따라 석고의 peak가 낮아지며 ettringite의 생성량이 늘어나는 양상을 잘 보여주고 있다. 그러나, SO₃/Al₂O₃=1.0인 시료의 경우, 5일째 잔존

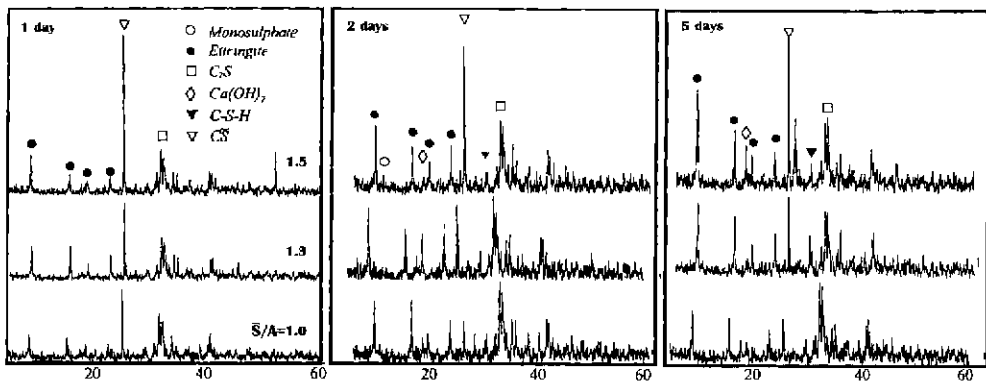


Fig. 5. XRD patterns of A+4 cement hydrates with the different content of Anhydrite addition in each curing time (SO₃/Al₂O₃=1.0, 1.3, 1.5).

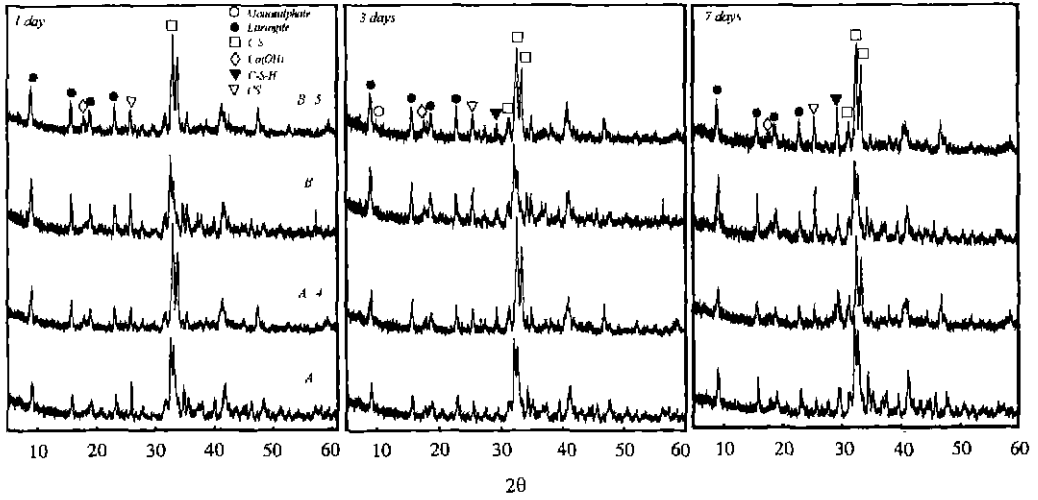


Fig. 6. XRD patterns of main cement hydrates with the same content of Anhydrite addition in each curing time ($SO_3/Al_2O_3=1.3$).

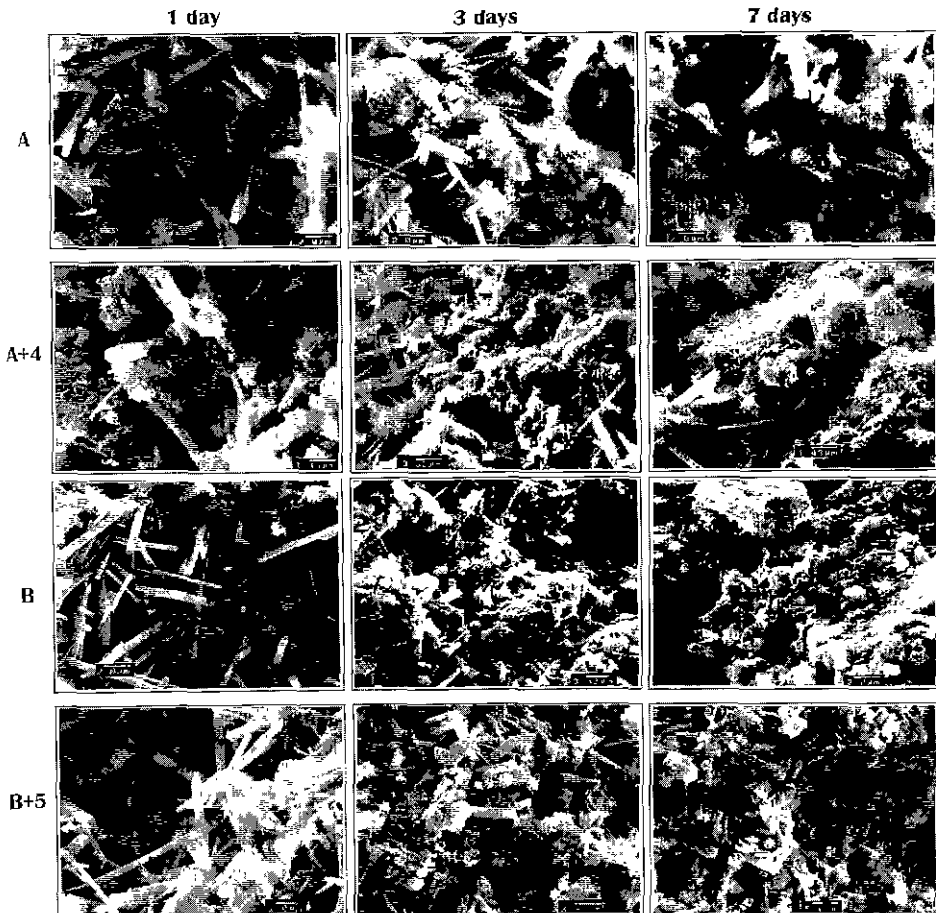


Fig. 7 SEM micrographs of main cement hydrates with curing time.

석고와 ettringite의 피크로 보아 더 이상의 ettringite 생성에 의한 강도 증진을 기대하기 힘들 것으로 보이며, 1.5 시료는 5일째에서도 상당히 많은 양의 잔존석고가 관찰되고 있는 바, 과량 혼합된 것으로 판단된다. 이들에 비해 1.3 시료는 5일 경과 후의 잔존석고량이 적당하고 석고 소비량에 비해 ettringite가 잘 형성되어 있음을 알 수 있다. 또한 C-S-H 수화물이 매우 잘 발달되어 있어 이때 첨가된 석고는 C_2S 의 수화 반응에도 기여하는 것으로 사료된다.

SO_3/Al_2O_3 의 몰비가 1.3이 되도록 A와 A+4 클링커에 8.26 wt.%의 무수석고를, B와 B+5에 대해 11.07 wt.%의 무수석고를 첨가하여 제조한 시멘트 수화 경화체의 재령별 X선 회절 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. A 클링커에 비해 C_4A_3S 를 더 많은 양 목적했던 B 클링커가 수화반응에서도 역시 더 많은 ettringite를 생성시키고 있음을 보여주고 있어, 초기강도가 더 높은 것을 예상할 수 있다.

한편, plain에 비해 붕사를 첨가한 A+4 클링커나 B+5 클링커의 시멘트는 재령이 증가함에 따라 ettringite의 생성량은 상대적으로 적지만, C_2S 의 피크가 낮아지고 C-S-H 수화물의 피크가 높게 형성되어 있어 높은 수화활성으로 인해 C_2S 가 초기 수화반응에 참여하고 있음을 알 수 있었다.

이들의 파단면을 SEM으로 관찰해 본 Fig. 7을 보면, 1일 수화 후에는 모두 침상형의 ettringite가 잘 생성되어 있어 강도에 기여할 것으로 예상되며, 7일이 경과한 후 A나 B 클링커에서 C-S-H 수화물이 부분적으로 관찰되고 미수화물도 많이 보여지는 반면, 붕사를 첨가한

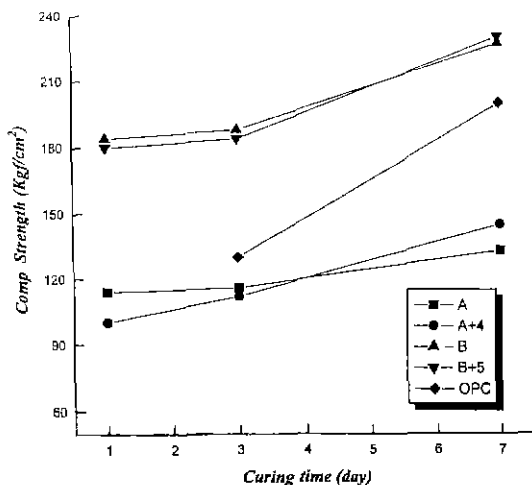


Fig. 8. Compressive strengths of main cement mortar with curing time.

A+4와 B+5 클링커는 파단면을 골고루 덮고 있는 type II의 C-S-H를 쉽게 발견할 수 있었으며 매우 치밀한 모습을 보여주고 있다.

Fig. 8은 네 시멘트 경화체의 몰탈 압축강도 결과이다. B series는 A series에 비해 강도가 더 높는데, 이것은 클링커의 C_4A_3S 가 수화하여 생긴 ettringite가 이 시기의 강도를 좌우함을 알 수 있게 해준다. 1~3일 재령에서 plain에 비해 A+4나 B+5 클링커의 강도가 낮은 이유는 붕사 첨가로 인해 C_4A_3S 의 생성율이 저하되고 그에 따라 ettringite의 생성도 더 적었기 때문이라 생각된다. 그러나, 7일로 접어들면서 plain에 비해 A+4와 B+5 클링커는 더 높은 강도 증진을 보이고 있는데 이것은 ettringite와 더불어 α' - C_2S 의 높은 수화활성으로 생겨난 C-S-H 수화 생성물이 강도 발현에 기여한 것이라 판단된다.

4. 결 론

고기능성의 modified belite cement를 제조하는데 있어서 C_2S 와 C_4A_3S 의 함량을 변화시키고 수화활성이 좋은 α' - C_2S 의 안정화를 위해 붕사의 첨가량을 조절하고, 적정량의 석고를 첨가하여 제조한 각 클링커 및 시멘트의 특성 분석 결과는 다음과 같다.

1. C_2S 의 함량을 70 wt.%, 60 wt.%로 목적할 때, α' - C_2S 로 안정화시키기 위한 붕사의 첨가량은 각각 4 wt.%, 5 wt.%가 효과적이었다.

2. 무수석고의 함량을 변화시켜 각 양생기간에서의 수화 특성을 살펴 본 결과, SO_3/Al_2O_3 의 몰비가 1.3이 되도록 무수석고를 첨가하는 것이 적당하며, 이는 A, B 클링커에 대해 각각 8.26 wt.%, 11.07 wt.%의 석고를 첨가함으로써 가능하다.

3. 붕사를 첨가하여 제조한 시멘트는 첨가하지 않은 경우에 비해 수화시 ettringite의 생성량이 저하되어 초기에는 상대적으로 낮은 강도 발현을 보이지만, 점차 α' - C_2S 의 높은 수화활성으로 생성된 C-S-H 수화물의 영향으로 plain 시멘트보다 높은 강도 발현을 보인다.

REFERENCES

1. A. Gies, D. Knofel, M. Bujan, "Influence of Alkalies on the Composition of Belite-rich Cement Clinkers and the Technological Properties of the Resulting Cement," *Cem. Conc. Res.*, **16**(3), 411-422 (1986)
2. D.M. Roy, S.O. Oyefesobi, "Preparation of Very Reactive Ca_2SiO_4 Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4), 178-180 (1977).
3. L. Hjorth, K. -G. Lauren, "Belite in Portland Cement," *Cem. Conc. Res.*, **1**(1), 27-40 (1971).

4. M. Mali, S. Gopal, S.K. Handoo, "Studies on the Formation Kinetics Calcium Sulphoaluminate," *Cem. Conc. Res.*, **24**(4), 715-720 (1994).
5. C.B. Kim, K.S Han, S.H. Choi, "Synthesis and Hydration of Modified Belite Cement Clinker," *J. Kor. Ceram Soc.*, **27**(2), 195-200 (1990).
6. J. Stark, A. Muller, R. Sydel. "Conditions of the Existence of Hydraulically Active Belite Cement," *8th Inter. Cong. Chem. Cem.*, **2**, 306-309 (1986).
- 7 W Kurdowski, C.M. George, F.P. Sorrentino, "Special Cement," *8th Inter. Cong. Chem. Cem.*, **1**, Sub-Theme 3-3 (1986).
8. Y M. Butt, V.V. Timashev, "The Mechanism of Clinker Formation Process and Ways of Modification," *6th Inter. Cong Chem. Cem.*, Part 1-B, (1974).
9. R.H. Boguc, "The Chemistry of Portland Cement," Reinhold Publishing Co., p331 (1955).
10. H.F.W. Taylor, "Cement Chemistry," Academic Press Limited, pp28-32 (1990).
- 11 S. Sahu, J. Majling, "Phase Compatibility in the System CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-SO₃ Referred to Sulphoaluminate Belite Cement Clinker," *Cem. Conc. Res.*, **23**(6), 1331-1339 (1993).