

# 시멘트클링커 및 수화반응 생성물의 광물학적 특성

김형석·김상배

한국지질자원연구원 광물자원연구본부

시멘트란 “결합재, 결합하다, 굳히다” 등의 사전적 의미가 있다. 넓은 의미의 결합재라 하면 항공기에서 목재, 건축분야에 이르기까지 널리 이용되는 에폭시수지계를 포함할 수 있다. 그러나 좁은 의미로는 무기질 시멘트, 그 중에서도 포틀랜드시멘트(portland cement)를 지칭한다고 해도 무난할 것이다. 무기질 시멘트의 역사는 오래되어 석고와 석회의 경우는 지금부터 5,000년 전에 이미 이집트에서 피라미드의 축조에 사용된 것으로 알려져 있다.

현재의 포틀랜드 시멘트의 제조방법을 발명한 사람은 영국의 Joseph Aspidin(1779~1855)이므로 그 역사는 비교적 짧다고 할 수 있다. 포틀랜드시멘트 어원은 시멘트의 색상이 영국의 Portland섬에서 산출되는 석회석인 Portland stone과 유사하다는 점에서 그 이름이 붙여졌다고 한다.

세계의 2004년도 시멘트 생산량은 약 21.5억톤이었으며, 우리나라의 2007년도 시멘트 생산량은 5,220만톤으로, 1년에 국민 1인당 1톤 이상에 해당하는 막대한 양을 생산하여 사용하고 있다.

시멘트 산업은 원료 측면에서 보면, 연간 6,000만톤의 석회석, 1,150만톤의 점토, 260만톤의 규석, 157만톤의 산화철, 157만톤의 석고가 사용되고 있다. 또한, 연료 및 에너지 측면에서 보면 연간 626만톤의 석탄, 36만톤의 중

유, 6.2억 kWh의 전력을 사용하는 대량의 원료 및 에너지 소비산업이다.

시멘트 원료의 70~80%를 차지하는 석회석의 국내 매장량은 400억톤 정도로 국내 비금속 광물 중 가장 풍부하여 비교적 값싸게 시멘트를 공급할 수 있었기 때문에 시멘트 산업이 국가 및 국민에게 기여한 바가 크다고 볼 수 있다.

따라서 국내 제조 산업 중 규모면에서 가장 크다고 볼 수 있는 시멘트 산업에서 원료 물질로 사용되는 여러 가지 천연 광물자원이 시멘트 산업에 미치는 중요성을 인식할 목적으로 시멘트의 제조원료, 시멘트 제조방법, 그리고 시멘트클링커와 수화물의 광물학적인 특성에 대하여 기술하고자 하였다.

## 시멘트의 종류

### 포틀랜드 시멘트(Portland Cement)

포틀랜드시멘트는 석회석, 점토, 규석, 산화철 원료 등을 적당한 비율로 배합, 미분쇄하여 pre-heater를 거쳐 약 1,450℃의 로타리 킬른에서 고온 소성한 후, 냉각기로 급냉하여 제조된 클링커에 3~5%의 석고를 첨가하여 미분쇄하여 제조된다.

시멘트 클링커를 제조하는 소성공정은 포틀랜드 시멘트의 재료로서의 기능을 결정하는 가장 중요한 과정이다. 그러나 클링커는 어디까지나 천연광물을 그대로 원료로서 소성한 것이어서 일정한 품질의 시멘트를 대량 생산할 때 곤란한 기술적 문제가 있다. 왜냐하면 시멘트클링커를 구성하는 성분을 순수한 형태로 혼합하고 똑같이 처리해도 같은 성질의 시멘트클링커를 만들 수 없기 때문이다.

포틀랜드 클링커는 주로  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{C}_3\text{S})$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{C}_2\text{S})$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{C}_3\text{A})$ ,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{C}_4\text{AF})$ 로 구성되어 있다(일반적으로 시멘트 분야에서는 이해를 쉽게 하기 위해 사용빈도가 높은 산화물은 약호 및 조성식을 사용하기 때문에 시멘트 화학의 관례에 따라 본고에서도 그러한 형식을 취하였다). 각각의 클링커 화합물의 양적인 비율의 변화에 따라 시멘트의 물성을 변화시키는 것이 가능하다. 또한, 이들 클링커 화합물의 상대적인 양에 따라 다양한 종류의 포틀랜드 시멘트로 구분하

여 용도에 적합하게 사용하고 있다.

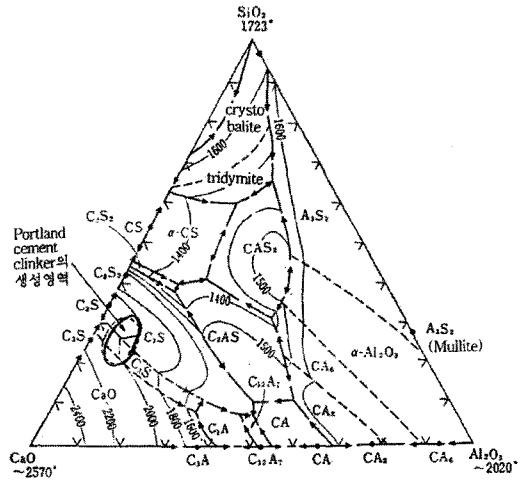


그림 1. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 상도.

포틀랜드시멘트 클링커의 생성영역은 그림 1에, 클링커 광물들 상호간의 개략적인 물성 비교는 표 1에 나타내었다. 그리고 포틀랜드시멘트의 종류에 따른 화학조성, 광물조성, 물성의 예를 표 2, 3, 4에 각각 나타내었다.

표 1. 포틀랜드시멘트 클링커 광물별 물성

성 질		C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
강 도 발 현	단기	대	소	대	소
	장기	대	대	소	소
수 화 열		중	소	대	소
화학적 저항성		중	약간대	소	대
건 조 수 축		중	소	대	소

표 2. 포틀랜드 시멘트의 화학조성(%)

포틀랜드 시멘트종류	강열 감량	불용 잔분	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>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
보통	0.6	0.1	22.1	5.0	3.0	63.8	1.6	2.0	0.35	0.54	0.11	0.13
조강	0.9	0.1	20.8	4.5	2.8	64.9	1.5	2.8	0.29	0.35	0.11	0.10
초조강	0.9	0.1	20.5	5.2	2.7	64.5	1.9	3.9	-	-	-	-
중용열	0.6	0.2	23.3	3.9	3.9	63.6	1.3	1.9	0.24	0.42	0.06	0.08
내황산염	0.7	0.2	22.4	3.4	3.4	65.0	1.0	1.8	0.12	0.21	0.06	0.13

표 3. 포틀랜드 시멘트의 광물조성(%)

포틀랜드 시멘트 종류	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
보통	50	26	9	9
조강	67	9	8	8
중용열	48	30	5	11
내황산염	43	36	4	12
저열	30	46	5	13

표 4. 포틀랜드 시멘트의 물리시험 결과

포틀랜드 시멘트 종류	비중	분말도		응결시간		압축강도(kg/cm <sup>2</sup> )			
		비표면적 (cm <sup>2</sup> /g)	88 $\mu$ m 잔분 (%)	초결 (시:분)	종결 (시:분)	1일	3일	7일	28일
보통	3.16	3,330	1.1	2:27	3:29	-	143	239	409
조강	3.14	4,450	0.6	2:06	3:15	125	245	340	460
초조강	3.14	5,560	0.1	1:33	2:32	236	335	294	471
중용열	3.20	3,110	1.4	3:18	4:37	-	96	153	330
내황산염	3.19	3,500	0.8	2:50	3:57	-	129	190	336

**혼합시멘트(blended cement)**

혼합시멘트는 단독으로 사용하면 경화성을 지니지 않지만, 물이 공존하는 상태에서 포틀랜드 시멘트와 반응하여 경화성을 발현하는 물질을 포틀랜드 시멘트와 혼합한 시멘트이다. 대표적인 혼합시멘트는 고로 시멘트, 실리카 시멘트,

플라이애쉬 시멘트가 있고, 각각 기본 재료인 포틀랜드 시멘트에 고로수쇄슬래그, pozzolan 물질, 플라이애쉬 등을 혼합한 시멘트이다.

혼합시멘트는 모두 포틀랜드시멘트에 새로운 특성을 부여할 목적으로 만들어지며, 저렴한 혼합재를 사용하므로 경제성도 증시되고 있다. 최근에는 자원 절약, 에너지 절약, 온실가스의 발

표 5. 혼합 시멘트의 종류별 물리적 특성

시멘트 종류		비중	분말도		응결시간		압축강도(kg/cm <sup>2</sup> )		
			비표면적 (cm <sup>2</sup> /g)	88 $\mu$ m 잔분	초결 (시:분)	종결 (시:분)	3일	7일	28일
고로 시멘트	A 종	3.08	3910	0.9	2:06	3:15	148	216	427
	B 종	3.05	3910	0.9	3:19	4:44	109	179	402
	C 종	2.96	3660	1.0	3:40	5:02	74	154	344
실리카 시멘트		3.10	6520	2.0	2:49	3:56	115	214	362
플라이 애쉬 시멘트	A 종	3.07	3200	1.6	2:37	3:32	112	205	357
	B 종	2.97	3360	1.5	3:05	4:11	130	199	348

생역제 효과 등의 사회적 요망에 따라 혼합시멘트의 사용량이 점차 증대하고 있다. 혼합시멘트의 종류별 물리적 특성을 표 5에 나타내었다.

### 특수시멘트(Special cement)

특수시멘트는 포틀랜드시멘트와 혼합시멘트 이외의 시멘트로 알루미나 시멘트, 팽창시멘트, 초속경 시멘트 등이 있다. 이들은 각각 특수한 사용 목적으로 사용되고 있는데, 제조할 때 에너지 사용량은 보통 포틀랜드 시멘트보다 큰 것이 많아 가격도 높다.

알루미나 시멘트에는  $Al_2O_3$  성분이 50%이상 함유되어 있기 때문에 알루미나 시멘트라 명명하였다. 클링커의 주요 광물로는  $12CaO \cdot 7Al_2O_3(C12A7)$ ,  $CaO \cdot Al_2O_3(CA)$ ,  $CaO \cdot 2Al_2O_3(CA_2)$  등의 3종의 화합물이 있다. 이들 화합물 중에서는 CA 성질이 가장 우수하기 때문에 알루미나 시멘트는 CA가 주 화합물이 되도록 제조되고 있다. 알루미나 시멘트와 다른 시멘트들과의 물성을 비교한 것을 그림 2에 나타내었다.

알루미나 시멘트는 석회석, 보오크사이트, 깁사이트( $Al(OH)_3$ )를 적당한 비율로 배합하여 고온에서 소성하여 일단 클링커를 만들고 이것을

분쇄하여 제품으로 만드는 단순한 공정으로 제조된다. 클링커는 매우 단단하기 때문에 분쇄할 경우 포틀랜드시멘트 클링커보다 많은 분쇄 에너지가 필요하다. 분말도는  $4,000 \sim 5,000cm^2/g$  정도이며, 포틀랜드시멘트처럼 응결지연제로 사용되는 석고를 첨가하지 않는다.

### 팽창시멘트(Expansive Cement)

일반적으로 포틀랜드시멘트를 골재와 물을 혼합하여 몰탈 및 콘크리트 제조할 경우, 사용 목적에 맞는 작업성을 확보하기 위해서는 시멘트의 수화에 필요한 수량보다도 많은 양의 물을 사용하는 것이 일반적이다. 이러한 여분의 물은 모세관 및 겔 공동에 자유수로 남게 되는데 건조한 경우, 이들 자유수가 증발되어 공간 및 공동의 수축이 일어나 결과적으로 몰탈 및 콘크리트도 수축된다. 이 수축(선수축율)의 크기가 몰탈의 경우 0.07%~0.1%, 콘크리트의 경우 0.04~0.06%를 넘게 되면 구조물에서 균열이 발생하게 된다.

이러한 균열의 발생을 억제할 목적으로 시멘트에 미리 적당량의 팽창재를 혼합하여 그 팽창성분의 팽창에 의해 건조수축을 소멸시키도록

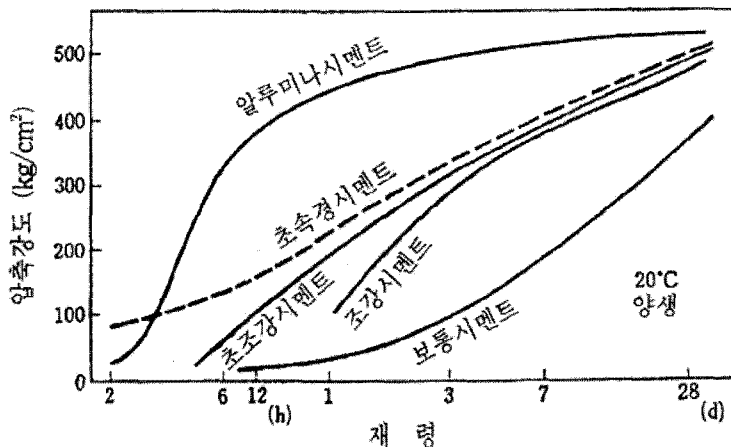


그림 2. 알루미나 시멘트와 포틀랜드 시멘트와의 압축강도 비교.

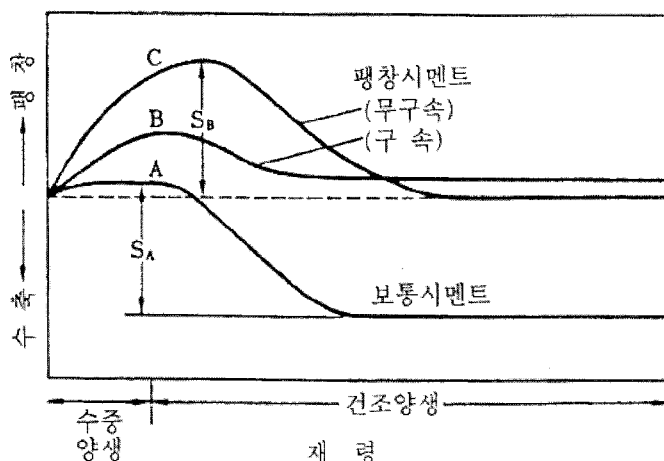


그림 3. 팽창시멘트의 팽창 원리.

만들어진 시멘트가 팽창시멘트이다. 팽창시멘트의 팽창효과에 따른 건조수축을 억제하는 원리를 그림 3에 나타내었다. 팽창시멘트의 용도는 팽창변형의 도입에 의한 콘크리트의 균열방지가 주된 목적이며, 그 외에 방수를 목적으로 바닥재, 풀장, 수조, 지하구조물, 수도용 환관 등에도 많이 사용된다.

### 시멘트의 종류별 원료광물

시멘트클링커 광물은  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$  등의 광물로 구성되어 있기 때문에 이들 클링커 광물을 합성하기 위해서는  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  등을 함유한 물질이 필요하다. 이들 성분을 함유한 물질에 따라 석회질 원료, 규산질 원료, 점토질 원료, 산화철 원료 등으로 크게 구분하며, 이들 물질의 일반적인 화학성분 조성을 표 6에 나타내었다.

### 석회질 원료

석회질 원료는 시멘트 클링커 중에 산화칼슘 ( $CaO$ )을 공급하는 원료이다. 산화칼슘은 클링

커를 구성하는 4개의 주요 광물에 모두 포함되어 있어 각종 시멘트 원료 중에서 가장 중요한 물질이다.

대표적인 석회질 원료로는 석회석이 사용되며 시멘트 원료 중 70~80%를 차지한다. 우리나라의 경우 석회석은 강원도 및 충청북도를 중심으로 전국에 분포되어 있고, 시멘트 원료로서 품질상 문제가 없고 매장량이 많기 때문에 시멘트 산업을 크게 발전시킨 이유 중 하나이다. 기타의 석회질 원료로는 인회석, 점토질 석회석, 천연 시멘트암, 알칼리 폐기물, 조개비 등으로 주로 유럽 등지에서 사용되고 있다.

석회석의 이론적인 화학조성은  $CaO$  56.0%,  $CO_2$  44.0%이며, 고용체로서  $MgCO_3$ ,  $FeCO_3$  등을 함유하며, 점토를 수반할 때도 있다. 석회석에 함유된 불순물의 종류는 일정하지 않지만 일반적으로  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ 가 주요한 불순 성분이다. 이들 성분 가운데 가장 문제가 되는 것은  $MgO$ 로서 시멘트 중의  $MgO$ 가 5.0%를 초과하게 되면 장기강도가 저하하고, 시멘트의 수화반응 속도가 저하되어 이상 팽창을 일으켜 균열이 발생하게 된다. 따라서 세계 각국에서 시멘트내의  $MgO$  함유량을 4~6% 수준으로 규정하고 있으며, 우리나라의 한국산업규격(KS)에서

도 포틀랜드 시멘트 중 MgO의 함유량을 5.0% 이하로 규정하고 있다.

석회석 중에 함유된 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 클링커 광물의 구성성분이므로 함유량에 있어서 크게 문제가 되지 않는다. 그러나 향후 석회석의 품질이 저하됨에 따라 SiO<sub>2</sub> 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 다량 함유된 석회석을 사용하는 경우에는 시멘트 원료를 조합할 때 문제가 발생할 수도 있기 때문에 석회석에서 이들 성분의 함유량을 제한하는 경우도 있을 것으로 예상된다.

석회석의 분쇄성은 원료 밀의 분쇄성에 큰 영향을 미친다. 결정 입자가 크게 발달한 결정질 석회석은 비결정질(치밀질 또는 미정질)의 석회석보다 분쇄성이 좋다. 따라서 시멘트 원료의 입도 규격인 88 $\mu$ m(170mesh) 잔분 12%에 도달하기에 필요한 밀의 분쇄시간이 비정질의 65% 수준인 것으로 알려져 있다. 그러나 석회석 원료의 분쇄성은 현장에서 다소 차이를 보이는데 이것은 석회석 산지, 성상 및 성분 등의 영향을 받기 때문이다.

일반적으로 석회석의 불순물 함유량이 많으면 클링커의 소성성이 저하한다고 알려져 있지만 그 정도는 혼입된 광물의 종류 및 양에 따라 다르다. 혼입된 광물의 양이 10%이하(석회석의 CaO의 함유량: 49%이상)이면 클링커의 소성성에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다.

### 점토질 원료

시멘트의 원료인 석회석의 매장량은 풍부하지만, 점토는 반드시 그렇다고 할 수 없다. 시멘트의 조성 및 품질 면에서 점토가 차지하는 역할은 매우 중요하다.

일반적으로 점토는 여러 가지 광물로 구성되어 있기 때문에 이들을 일괄적으로 분류하기는 쉽지 않다. 세라믹 분야에서 결정구조로 분류된 고령토족, 스펙타이트족 및 운모족 광물을 함유

한 점토들이 시멘트 산업에서 점토질 원료로 주로 사용된다.

시멘트 원료로서 요구되는 점토질 원료의 성질을 보면, 시멘트 클링커를 제조할 때 가장 많이 사용되는 석회석의 품위에 따라 정해지는 원료 배합조건에 따라 점토의 품질이 자연히 결정된다. 먼저 품위가 95%정도인 석회석을 사용할 경우, 점토는 SiO<sub>2</sub> 함량이 60~70% 정도인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 실제로 품질이 좋은 규석 및 산화철 등을 동시에 사용해서 부족한 SiO<sub>2</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분을 조절하면 광범위한 성분을 가진 점토도 사용할 수도 있다. 그러나 이러한 방법으로 성분을 조절하는 것은 크게 바람직하지는 않다.

시멘트클링커의 소성 용이성 및 품질의 우열은 점토 원료의 화학성분과 물리적 성질에 따라 좌우되므로 점토의 성질에 특히 주의해야 한다. 일반적으로 SiO<sub>2</sub> 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분의 양은 높고, MgO 및 알칼리 성분은 적으며, 입자는 매우 작아서 분쇄하기 쉬우며, 매장량은 많고, 품질은 균일한 것이 좋다.

### 규산질 원료

점토는 가능하면 실리카 성분의 함유량이 높은 것이 좋다. 조강 시멘트, 댐용 중용열 시멘트, 저열 시멘트와 같은 실리카 함유량이 높은 시멘트를 제조할 때 점토만으로 실리카 성분의 양을 충족시키기 곤란할 경우가 있다. 이때 SiO<sub>2</sub> 성분의 조정제로서 규산질 원료를 보충하여 이들 시멘트 클링커를 제조한다. 규산질 원료로는 규석 풍화물, 규석, 백토 등이 사용되며 이중 규석이 실리카 성분이 높고 분쇄성이 용이하므로 종래부터 흔히 사용되고 있다. 때때로 실리카 성분이 75% 이상인 규사가 사용될 때도 있다. 그러나 규사는 규석에 비하여 분쇄성 및 소성성이 좋지 않으므로 사용하지 않는 것이 바람직하다.

### 산화철 원료

포틀랜드 시멘트에는 약 3~4%의 산화철이 함유되어 있다. 점토질 원료에 다량의 철분을 함유한 경우를 제외하고 이것만으로는 시멘트 속의 철분을 충족시킬 수는 없기 때문에 부족한 철분을 보충하기 위해 산화철 원료가 사용된다.

철 성분은 시멘트 원료를 소성하여 클링커 광물을 형성할 때 클링커의 소결온도를 저하시키는 용제(flux)의 역할을 하기 때문에 원료의 조성 및 클링커의 합성을 용이하게 한다. 또한, 철분은 MgO와 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등과 함께 시멘트 특유의 색인 회색을 부여하는 성분 중에 하나이므로 시멘트의 색조를 관리한다는 점에서도 중요한 성분이다.

따라서 석회 및 점토질 원료 다음으로 산화철 원료도 중요하므로 신중하게 선정해야 한다. 철분 원료의 선택에는 규산질 원료와 같이 미세하게 분쇄하기가 곤란한 점을 고려해야만 한다. 조직적으로 볼 때 철분은 미세한 결정구조를 갖고 있어 반응하기 쉬우며 점토와 혼합해서 배합할 때 분쇄가 용이한 것을 선정해야 한다.

시멘트 산업에서 사용하는 산화철 원료의 종류로는 구리 정제 공장에서 황동석에 석회와 규석을 혼합한 후 정련하여 구리를 추출할 때 발생하는 동 슬래그를 사용하거나, 황철석을 배소하여 황산을 제조할 때 아황산가스와 함께 배출되는 연소재(pyrite cinder)를 주로 사용해 왔

다. 이외에 철광석(적철석, 능철석), 적니, 사철 등도 사용할 때도 있다.

### 알루미나질 원료

알루미나질 원료로는 주로 알루미나 시멘트의 제조용 원료로서 보오크사이트 및 반토 혈암 등이 주로 사용되고 있다.

### 석고

넓은 의미로는 이수석고 뿐만 아니라 반수석고, 무수석고까지도 포함한 모든 형태의 황산칼슘(CaSO<sub>4</sub>)의 총칭이다. 그러나 좁은 의미로는 이수염의 이수석고(CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O)만을 뜻한다. 천연에서는 이수석고와 무수염인 경석고가 산출된다.

석고가 시멘트에 사용되는 목적은 시멘트의 응결시간을 조절하여 시멘트의 수화반응을 지연하기 위해서이다. 즉, 석고를 함유하지 않은 시멘트에 물을 가하면 시멘트 클링커 광물 중 C<sub>3</sub>A가 급격히 수화되어 급결현상을 초래하기 때문에 시멘트콘크리트를 현장에서 타설하기 위한 작업성을 확보하기 곤란하다.

응결시간을 조절하는 메카니즘은 C<sub>3</sub>A결정 표면에서 C<sub>3</sub>S의 수화반응으로 생성된 Ca(OH)<sub>2</sub>와 석고의 반응으로 고풍산염 시멘트 수화물인 에트링자이트(ettringite, 3CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3CaSO<sub>4</sub> ·

표 6. 일반적인 포틀랜드 시멘트 제조용 원료의 화학조성(%)

원료 \ 성분	강열 감량	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>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	계
포틀랜드 시멘트	0.6	23.1	5.0	3.0	63.8	1.6	2.0	0.4	0.5	100.0
석회석	42.6	0.5	0.2	0.3	55.2	0.6	-	-	-	99.7
점토	8.0	66.9	13.6	5.5	2.9	1.3	-	-	-	98.2
연규석	2.6	87.0	5.3	3.6	0.4	0.3	-	-	-	99.2
동광재	4.2	36.0	10.6	39.7	7.7	2.4	-	-	-	100.6
인산석고	20.9	0.6	1.2	0.6	31.5	0.2	45.1	-	-	100.1

3H<sub>2</sub>O)가 생성되어 물과 C<sub>3</sub>A의 반응을 차단하기 때문에 응결이 일시적으로 지연된다.

시멘트 중의 이수석고의 최적량을 결정하는 인자로서 시멘트의 화학조성, 분말도, 발열곡선, 응결, 수화열, 강도, 팽창 및 수축, 안정도, 화학저항성 등이 있으나, C<sub>3</sub>A, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O의 양에 따라 최적량이 크게 달라지는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 석고는 시멘트 클링커의 양에 3~5%정도를 사용한다.

## 시멘트 제조과정

포틀랜드시멘트의 제조 공정은 그림 4와 같이 원료 혼합공정, 소성공정, 마무리 공정 등 3 단계로 대별된다.

첫 번째, 원료 혼합공정은 석회석, 점토, 규석, 산화철 원료 등을 건조한 후 적당한 비율로 배합하여 원료 분쇄기에서 미분쇄하고, 공기로 혼합하는 저장조의 내부에서 균일(CaO 성분 변동율

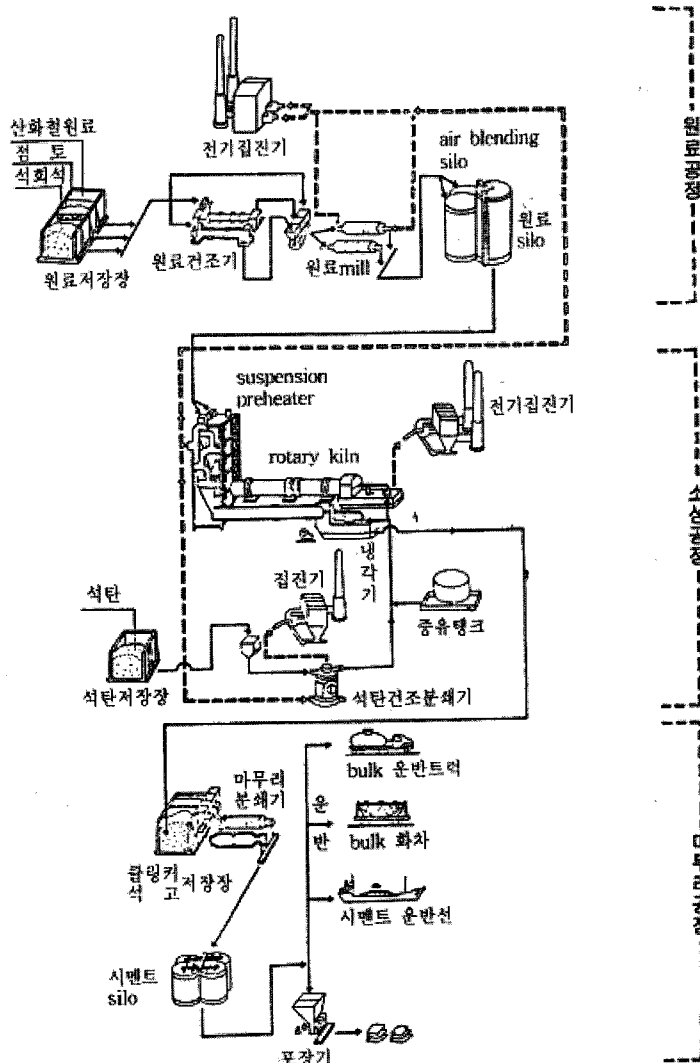


그림 4. 포틀랜드 시멘트의 제조 공정.



: 0.2%이하)하게 혼합될 때까지의 공정이다.

두 번째, 소성공정은 원료 배합물을 로타리 킬른 앞쪽에 설치된 사이클론식 예열기인 suspension pre-heater(석회석의 탈탄산율 : 40%정도) 및 하소로(석회석의 탈탄산율 : 90%정도)를 거쳐 로타리 킬른에 공급하여 충분히 소성한 후, 냉각하여 시멘트 클링커를 만들 때까지의 공정이다.

마지막으로, 마무리 공정은 클링커에 적당량의 석고를 가하여 마무리 분쇄기로 미분쇄(비표면적 : 약 3,400cm<sup>2</sup>/g)하여 제품으로 만드는 공정이다.

시멘트 공장에서는 분진, 소음, 가스, 진동, 폐수 등이 환경상의 문제점으로 대두되고 있는데 이들은 시멘트 제조설비를 충실히 함으로서 환경상의 문제를 거의 해소하고 있다. 분진에 대해서도 각종 집진기를 설치하여 분진의 대부분을 회수하고, 황산화물 SO<sub>x</sub>도 킬른 자체가 일종의 탈황장치의 역할을 겸비하므로 환경상의 큰 문제를 일으키지 않고 있다.

제조된 시멘트는 일단 사이로에 저장되고 검사 후 출하된다. 공장에서 출하되는 시멘트의 96% 정도가 포장하지 않고 트럭, 화차, tanker 등으로 각지로 운송되며 나머지는 포장한 후 출하된다.

### 클링커 구성광물

포틀랜드시멘트 클링커를 구성하는 화합물의 합성-조성-성질의 관계에 대해서는 많은 연구가 진행되어져 왔고, 최근에는 측정기기 및 분석기기의 진보와 함께 그 합성-조성-성질의 규명에도 현저한 진보가 이루어 졌다.

Alite, belite, aluminat, ferrite 상을 클링커 광물이라 부르고 순수한 시멘트 화합물인 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF 등과 다소 구별하기로 한다. 왜냐하면 클링커 광물 중에 존재하는 시멘트 화합물은 순수하지는 않으며, 몇 가지 불

순성분을 미량 함유하며 그 성질도 극히 복잡한 것으로 되어 있기 때문이다. 또한, 클링커 광물의 조성 및 결정구조에 따라 시멘트의 수화특성 및 경화특성에 큰 영향을 미치기 때문이다.

### Alite상

시멘트클링커 중의 약 50%를 차지하는 무색의 각진 대형 결정이다. 주성분은 C<sub>3</sub>S이지만 순수하지는 않고 어느 정도 다른 성분이 미량으로 고용되어 있다.

C<sub>3</sub>S는 포틀랜드 시멘트의 성질을 가장 크게 지배하는 중요한 시멘트 화합물이다. C<sub>3</sub>S의 조성식은 3CaO · SiO<sub>2</sub>이지만, 시정식은 Ca<sub>3</sub>O(SiO<sub>4</sub>)로 표현되는 바와 같이 단일 산화물과 산소산염이 조합된 복합체이다. Ca<sup>2+</sup>와 균형을 이루는 음이온으로는 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>와 O<sup>2-</sup>가 존재하기 때문에 β-C<sub>2</sub>S보다도 더욱 불안정한 구조여서 수화반응성도 매우 크다.

Alite의 주 구성광물인 C<sub>3</sub>S의 상태도 및 결정구조를 각각 그림 5와 6에 나타내었다. 합성된 alite를 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 육각판상에 가까운 결정이 계단상으로 성장해 있다. C<sub>3</sub>S에는 삼사정계의 TI, TII, TIII, 단사정계의 MI, MII, MIII, 능면체 R의 7종의 변태가 알려져 있다. 그러나 어떠한 것도 능면체정계에 가깝고 통상은 육방격자(a=7Å, c=25Å)로 나타낸다.

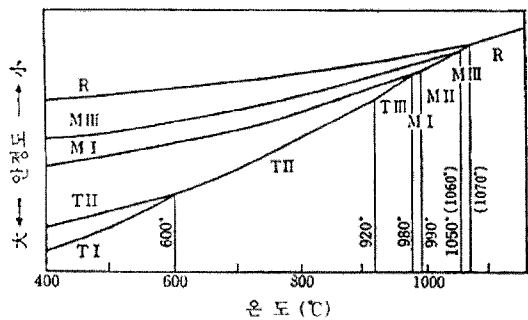


그림 5. C<sub>3</sub>S의 상도.

그 결정의 외형은 3회전축에 수직한 저면(0001) 면이 크게 성장한 육각판상 결정으로 되어 있다. 포틀랜드 시멘트 클링커 내의 alite의 주체는 MI, MIII이며, 드물게 R, TIII가 함유되어 있다.

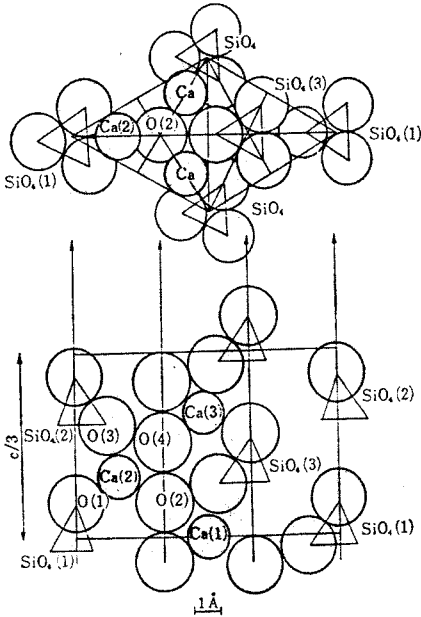


그림 6. C<sub>3</sub>S의 결정 구조.

### Belite상

시멘트 클링커 중에 함유된 belite는 그 양이 alite와 비교하면 훨씬 적다. belite의 기본 성분은 C<sub>2</sub>S이지만, C<sub>3</sub>S와 같이 어느 정도 다른 성분이 미량 고용되어 있다. 그 외형은 특정 결정면을 나타내지 않지만, 결정립 표면에 여러 개의 줄무늬 모양이 관찰된다.

C<sub>2</sub>S의 조성식이 2CaO · SiO<sub>2</sub>이지만, 시정식은 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>인 칼슘이온과 규산이온과의 이온결합으로 형성된 물질이다. 시정식인 Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>로부터 알 수 있는 바와 같이 구조내에는 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>원자단이 명확하게 나타나는 산소산염으로 결정배열이 다른 α, α', β, γ의 4종의 변태가 알려져 있다. 이들 C<sub>2</sub>S의 다형은 O<sup>2-</sup>의 충전배열의 차이에

의해 발생하는 것으로 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>형과 β-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>형의 2가지 구조로 대별할 수 있다. 그 중에서 γ-C<sub>2</sub>S만이 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(forsterite)형이고 그 밖의 C<sub>2</sub>S변태는 β-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>형으로 되어 있다.

Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>형은 대칭성이 좋은 안정한 구조이기 때문에 γ-C<sub>2</sub>S는 forsterite와 같이 수화성을 나타내지 않아서 시멘트 화합물로는 부적당하다.

반면에 β-C<sub>2</sub>S는 포틀랜드시멘트 내에 존재하는 가장 일반적인 C<sub>2</sub>S의 변태이고 단사정계에 속하며 β-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>형의 배열을 취한다. β-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>형의 특징은 O<sup>2-</sup>배열이 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>형 만큼 대칭성이 좋지 않다는 것이다. β-C<sub>2</sub>S에서 Ca-O의 평균 원자간 거리는 γ-C<sub>2</sub>S의 Ca-O에 비하여 현저히 크고, 그 만큼 불안정하여 수화하기 쉬운 성질을 가지고 있다. β-C<sub>2</sub>S는 상온에서 불안정하지만, 포틀랜드 클링커 내에서 생성되는 β-C<sub>2</sub>S에는 원료중의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 알칼리 성분이 미량 고용되어 보다 안정하다.

시멘트 클링커의 소성온도인 1450℃는 α'-H-C<sub>2</sub>S 또는 α-C<sub>2</sub>S의 안정영역인데 냉각함에 따라 그림 7과 같이 α' → β → γ의 변화 과정을 거친다. 이때 각 상의 비중은 α'-L-C<sub>2</sub>S의 3.44, β-C<sub>2</sub>S의 3.28에서 일시에 γ-C<sub>2</sub>S의 2.96으로 변하기 때문에 약 10%의 급팽창을 일으켜 결정이 파괴되고, 그 결과 시멘트 클링커는 미분말화된다. 이러한 현상을 dusting이라고 한다.

γ-C<sub>2</sub>S 화합물은 대칭성이 높고 안정하여 수화성을 나타내지 않기 때문에 시멘트 화합물로서는 바람직하지 않다. 따라서 포틀랜드시멘트의 제조에서는 클링커 주 성분이 준 안정상인 β-C<sub>2</sub>S가 되도록 로타리 킬른으로부터 배출된 1,200℃정도의 클링커를 60~80℃로 일시에 급냉시키는 것이다.

Belite의 냉각과정에서 α에서 α'로 전이할 때 α' 상은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 고용량이 적기 때문에 농축포화에 도달한 불순물이 α상과 α'상의 경계면에 석출하고 더 냉각하면 α'상이 β 전이

가 일어나고 결과적으로  $\alpha'$  상이  $\beta$  상의 경계면에 분순물이 그대로 남아 줄무늬 모양을 갖게 된다.  $\alpha'$  상이  $\beta$  상으로 전이되어 흐트러진 내부 변형을 갖기 때문에 수화반응성이 크다. Belite의 결정립의 입경이나 색조는 시멘트의 품질을 결정짓는 중요한 인자이다.

따라서 고강도의 시멘트를 제조하기 위해서는 클링커를 고온에서 충분히 소성하여 일단 결정성이 높은 고온형을 만들어서 급냉하고, 변형이 큰 불안정한 저온형으로 만들어야 한다.

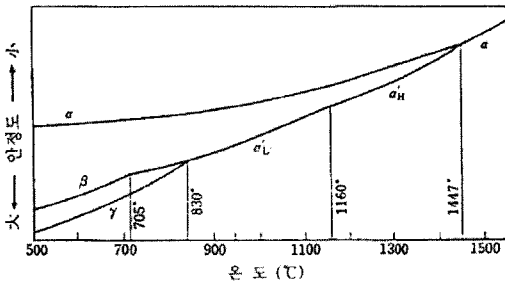


그림 7. C<sub>2</sub>S의 상도.

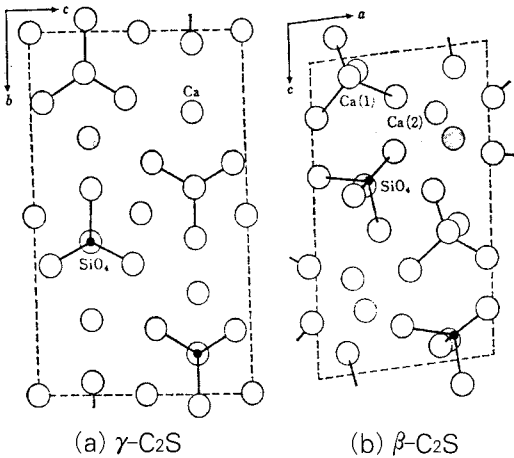


그림 8. C<sub>2</sub>S의 결정 구조.

### Aluminate 상

시멘트 클링커 내의 aluminate 상은 모두 C<sub>3</sub>A를 주성분으로 하고 여기에 알칼리가 미량

으로 고용되어 있다. 즉, 클링커 내에는 통상 Na<sub>2</sub>O와 K<sub>2</sub>O가 각각 0.1~1.0% 정도 함유되어 있으며, 그 일부는 황산염으로 존재하고 나머지는 클링커 광물 속에 고용되어 있다. 알칼리 성분은 aluminate 상에 많이 고용되어 있어 이들 성분에 의해 C<sub>3</sub>A의 결정구조가 변화한다는 것도 잘 알려져 있다.

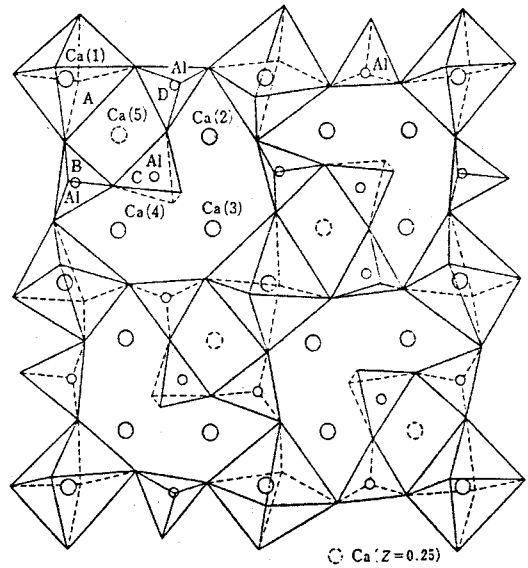


그림 9. 입방정 C<sub>3</sub>A의 구조(Z=0).

### Ferrite 상

고온에서 클링커 내에 생성된 액상으로부터 냉각에 의해 최종적으로 석출되는 것은 ferrite 상이다. 이 상의 주 성분은 C<sub>4</sub>AF로 표현되는 C<sub>2</sub>A-C<sub>2</sub>F계의 고용체이다. 클링커 내의 ferrite 상의 조성도 생성조건에 따라 상당히 다르지만, 대부분은 C<sub>6</sub>AF<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>A<sub>2</sub>F 사이에 분포한다. C<sub>4</sub>AF를 구성하는 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이외에 SiO<sub>2</sub> 및 MgO가 상당량 함유되어 있다.

그림 10은 C<sub>2</sub>F의 결정구조이다. 구조중의 Fe<sup>3+</sup>의 1/2이 4배위 위치에서 FeO<sub>4</sub> 사면체를 만들고, 나머지 1/2이 6배위 위치에서 FeO<sub>6</sub> 팔

면체를 만들며, FeO<sub>4</sub> 층과 FeO<sub>6</sub> 층은 b축 방향에 수직으로 평행하게 겹쳐져 있다. Ca<sup>2+</sup>는 층간에 있어 불규칙한 9배위 위치에 있으며, 두 층을 연결하는 역할을 하고 있다. 또 FeO<sub>4</sub> 사면체는 O 원자를 공유하여 a축을 따라서 무한대의 사슬을 형성하고 있다.

이 C<sub>2</sub>F의 Fe<sup>3+</sup>를 Al<sup>3+</sup>로 치환해가면 먼저 FeO<sub>4</sub>가 AlO<sub>4</sub> 층에 의해 치환되고, p=0.33에서 4배위 위치의 절반의 Fe<sup>3+</sup>가 Al<sup>3+</sup>에 의해서 점유된다. 그 조성은 C<sub>6</sub>AF<sub>2</sub>에 해당한다. Al<sup>3+</sup>로 더 치환되면 이번에는 4배위 위치와 6배위 위치의 Fe<sup>3+</sup>가 균등하게 치환되어 간다. C<sub>2</sub>F가 C<sub>6</sub>AF<sub>2</sub>로 변화해 가는 과정에서 FeO<sub>4</sub> 사슬의 위치가 변화되므로 (Al, Fe)-O 결합은 Fe-O 결합에 비해서 10%나 짧아져서 대칭성이 좋은 배열이 된다.

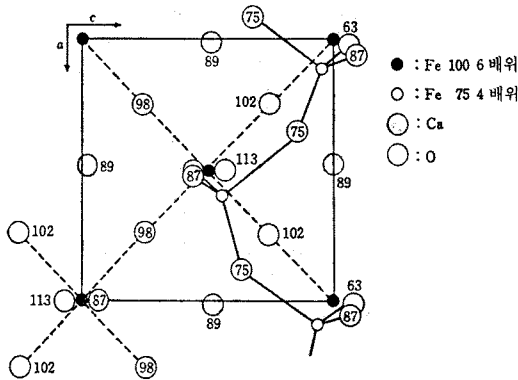


그림 10. C<sub>2</sub>F의 구조.

### Glass 상

클링커 내에 glass의 존재 여부에 대해서는 아직도 논의가 진행되고 있는데 1,300°C 이상에서 클링커 내에 액상이 생성되는 것은 분명하기 때문에 액상을 급냉하는 경우에 glass화 되는가 여부가 논점의 대상이 되고 있다.

클링커 액상의 조성이 ferrite상의 조성과의 주 비슷하기 때문에 클링커 내에 생성된 glass

상은 C<sub>3</sub>A-C<sub>4</sub>AF<sub>3</sub>선의 부근에 있다. 그러나 aluminate상이 석출함에 따라 액상속의 SiO<sub>2</sub> 성분이 농축되어 Si-O-Si 결합이 생성된다. 이에 따라 액상의 점성이 증가되어 ferrite상의 석출이 억제되기 때문에 클링커를 급냉하면 glass화 되는 것으로 설명하고 있다.

### 클링커 구성광물의 수화반응 생성물

시멘트에 물을 가하면 규산칼슘의 가수분해에 의해 Ca(OH)<sub>2</sub>의 과포화용액이 생긴다. 또 소량의 실리카, 알루미늄, 산화제2철 이외에 황산염이나 알칼리 금속이온도 용액 중에 존재하고 있다. Ca(OH)<sub>2</sub>나 에트린자이트(ettringite, C<sub>3</sub>A · 3CaSO<sub>4</sub> · 32H<sub>2</sub>O)는 침전되어 버려 시멘트 입자의 표면에 치밀한 CSH gel 층을 형성한다. 이와 같은 층이나 C<sub>3</sub>A 입자상에 형성된 에트린자이트 층에 의해 수화반응이 지연되어 도르만트기(dormant period)가 존재하게 된다. 도르만트기는 비교적 비활동적인 시기로서 1~2시간 계속되며 시멘트페이스트는 그 기간 중 유동적이어서 작업성을 갖는다.

도르만트기의 종료나 초결은 CSH 층의 파괴나 그에 따라 일어나는 수화의 진행에 의해 발생하고 시멘트의 수화에 의해 그 체적이 2배 이상이 된다. 그 결과 수화가 진행함에 따라 수화생성물이 시멘트입자간의 공간을 서서히 매우게 된다. 또 수화 생성물의 접촉에 의해 시멘트 페이스트(cement paste)가 굳어진다. 계속해서 수화생성물의 농도가 증가하여 수화물들 상호간의 접촉 빈도가 많아져 시멘트 입자의 유동성이 억제되므로 시멘트 페이스트가 견고하게 된다. 즉, 종결에 이르는 것이다.

시멘트의 수화는 시멘트에 존재하는 소위 시멘트 화합물의 수화가 주체를 이루는데 이 화합물의 수화기구나 속도에 대해서는 아직 명확하

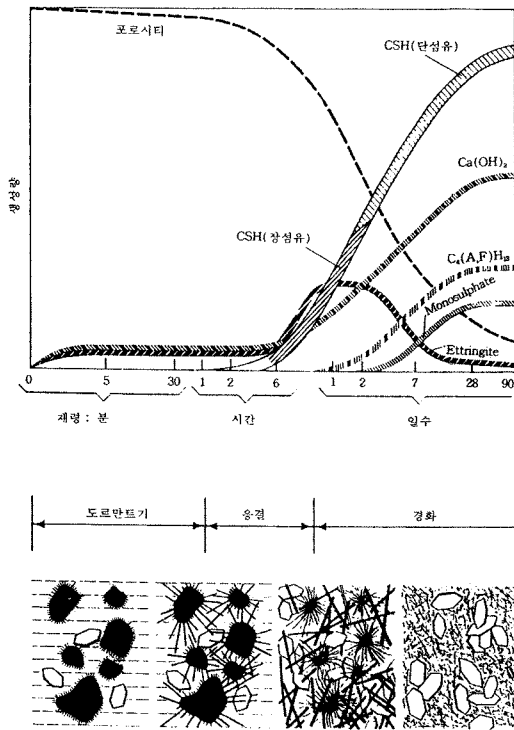


그림 11. 시멘트 페이스트에 있어서 수화와 구조적인 진전의 개략도.

지 않은 점이 많다.

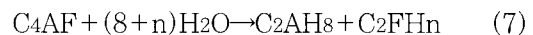
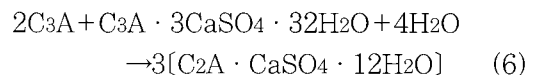
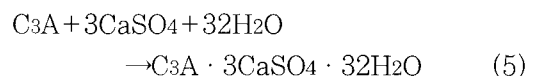
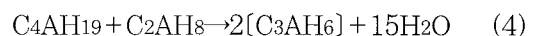
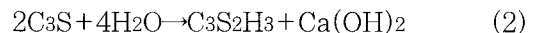
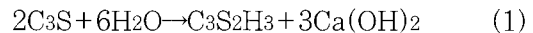
시멘트 수화기구에 대해서는 두 가지 학설이 있다. 하나는 시멘트 화합물이 일단 용해되고, 그 파포화용액으로부터 수화규산염이 침전한다는 설과 또 하나는 시멘트를 물과 혼합해도 액상 속의 Si 성분이나 Al 성분의 농도가 상당히 낮기 때문에 시멘트 화합물이 직접 물과 Topo-chemical 반응하여 시멘트 입자 표면에 수화물층을 형성한다는 학설이다. 현재로서는 두 가지 학설이 모두 인정받고 있으며, 전자는 시멘트의 초기 수화과정을 후자는 장기 수화과정을 각각 지배하는 것으로 알려져 있다.

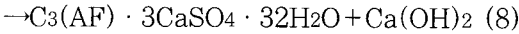
시멘트 화합물인 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF는 반응성이 높은 무수화물이며 물과 반응하여 용해도가 낮은 안정한 수화물을 생성한다. 시멘트 화합물이 물과 반응하여 경화하는 능력에 대해

서는 많은 설이 있는데 구조 내의 Ca<sup>2+</sup>의 배위수와 관련지어 논의하고 있는 것이 많다. Ca<sup>2+</sup> 이온은 이온반경이 0.99Å으로 비교적 크지만, 전하가 작아서 결합력이 그다지 크지 않다. Ca<sup>2+</sup>의 배위수는 6이하의 불안정한 상태로 되는 경우가 많다. 따라서 거기에 물이 접촉하면 OH기나 H<sub>2</sub>O 분자를 받아들여 저온에서 안정한 6 또는 8 배위를 취하려고 하는 경향이 있다. 또한, Ca<sup>2+</sup>를 중심으로 한 O<sup>2-</sup> 다면체의 비대칭성도 커다란 영향을 준다. C<sub>3</sub>S 구조 중의 Ca<sup>2+</sup>는 CaO<sub>6</sub> 팔면체를 취하는데, 비대칭이며 커다란 간극을 가져 불안정하다. β-C<sub>2</sub>S 구조 내에서도 Ca<sup>2+</sup>는 비대칭적인 CaO<sub>8</sub>와 CaO<sub>10</sub> 다면체를 구성하여 불안정하지만, 수화성이 낮은 γ-C<sub>2</sub>S의 구조 내의 Ca<sup>2+</sup>는 대칭적인 CaO<sub>6</sub> 팔면체로 되어 있다.

C<sub>3</sub>A의 구조에 대해서도 AlO<sub>4</sub> 사면체와 CaO<sub>6</sub> 팔면체가 연결된 망상구조인데 그 간극에 배위하는 Ca<sup>2+</sup>에는 정상적인 6배위와 불규칙적인 7~9배위의 2종이 존재하고, 이 CaO<sub>7-9</sub> 다면체 내의 Ca<sup>2+</sup>에 의해 반응성이 커지는 것으로 해석되고 있다.

포틀랜드 시멘트의 수화과정은 매우 복잡하고 오랜 시간에 걸쳐 변화하기 때문에 단순한 화학반응식으로 표현하기 곤란하다. 그러나 상온에서 시멘트 화합물의 수화반응을 화학양론식으로 요약하여 표시하면 다음과 같다.





(5), (6), (8)식은 석고가 공존하는 경우의 화학반응이다. 시멘트의 수화초기에 시멘트 화합물은 대부분 위에 나타낸 반응식에 따라 각각 단독으로 반응을 시작하는데, 그 속도는 각각 다르다. 일반적으로 수화 반응속도는 물/시멘트 (W/C)비가 높을수록, 시멘트 입자가 작을수록, 온도가 높을수록 빨라진다. 또한, 시멘트 화합물도 순수한 화합물로 존재하지 않고, 다소간의 다른 성분을 고용한 클링커 화합물로 되어 있어서 그들의 수화반응은 더욱 복잡해지고 수화속도에도 크게 영향을 미칠 것이다. 시멘트클링커 광물의 종류별 재령에 따른 압축강도 특성을 그림 12에 나타내었다.

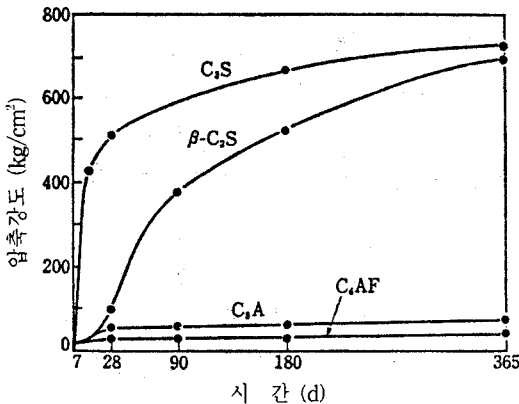


그림 12. 시멘트 화합물의 수화에 의한 강도발현.

표 7. 저결정성 C-S-H상의 조성과 명칭

조 성	Thorvaldson	Taylor	Bogue
C <sub>2</sub> SH <sub>0.9-1.25</sub>	C <sub>2</sub> S hydrate I	C <sub>2</sub> S α hydrate	C <sub>2</sub> SH(A)
C <sub>2</sub> SH <sub>1.1-1.5</sub>	C <sub>2</sub> S hydrate II	C <sub>2</sub> S β hydrate	C <sub>2</sub> SH(B)
C <sub>2</sub> SH <sub>0.8-1.0</sub>	C <sub>2</sub> S hydrate III	C <sub>2</sub> S γ hydrate	C <sub>2</sub> SH(C)
C <sub>2</sub> SH <sub>0.67</sub>		C <sub>2</sub> S δ hydrate	C <sub>2</sub> SH(D)
C <sub>1.5-2.0</sub> SH <sub>2</sub>		C <sub>2</sub> SH(II), CSH(II)	C <sub>2</sub> SH <sub>2</sub>
CSH <sub>1.1</sub>		Flint's CSH	CSH
C <sub>0.8-1.5</sub> SH <sub>1.0-1.5</sub>		CSH(I)	CSH

### CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 계

이 계의 수화반응 생성물은 다수가 알려져 있는데 그 조성과 분류는 연구자에 따라 각각 다르다. 이 계의 수화물은 물에 대하여 거의 불용성이며, 100℃이하에서 생성되는 수화물은 불안정한 결정성이 낮은 포틀랜드시멘트의 수화에서 생성되는 calcium silicate hydrate 화합물인 CSH(I)와 CSH(II) 등이 이 부류에 속한다.

결정성이 낮은 CSH(I), CSH(II)상은 시멘트 수화에 의해 가장 다량으로 생성되는 상이다. 결정성이 매우 낮기 때문에 시멘트 gel 또는 tobermorite gel 이라고 부르는 경우가 많다. 여기서 사용하는 gel이라는 표현은 어디까지나 물을 분산매로 하는 수화물 입자가 콜로이드적인 성질을 갖기 때문에 사용하는 것이며 진정한 의미의 비정질은 아니다. CSH gel은 결정성의 차이는 있지만, 미약한 X선 회절 peak도 나타나며 짧은 주기의 원자 배열을 갖는 결정으로 간주할 수 있다.

100℃이상에서 autoclave에 의해 수열 합성된 수화물(tobermorite, xonotlite, gyrolite, hillebrandite 등)은 안정한 결정상으로 경량 규산칼슘 경화체로 사용되고 있다. 그러나 이들 수화물 중에서도 특히 결정성이 낮은 C-S-H 상에는 조성이 확실하지 않은 것이 많다.

보통 C<sub>3</sub>S나 C<sub>2</sub>S의 수화 생성물은 CSH(I) → CSH(II) → C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(afwillite)의 과정을 거쳐

표 8. CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O계 화합물의 조성과 구조

화합물	조성	생성온도(°C)	밀도(g/cm <sup>3</sup> )	주요 X선 회절 피크(Å)			
	C <sub>6</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	150~500	2.61	8.6	3.28	3.03	2.89
C <sub>2</sub> SH(A)	C <sub>2</sub> SH	100~200	2.8	5.42	3.79	3.31	3.02
C <sub>2</sub> SH(B) Hillebrandite	C <sub>2</sub> SH	140~350	2.66	4.74	3.51	3.32	3.00
Afwillite	C <sub>3</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	100~160	2.63	6.46	5.74	4.73	3.19
Foshagite	C <sub>4</sub> SH <sub>3</sub>	300~500	2.7	10	6.8	4.95	3.37
Xonotlite	C <sub>6</sub> S <sub>6</sub> H	150~400	2.7	3.65	3.23	3.07	2.04
CSH(Ⅱ)	C <sub>1.5-2.0</sub> SH <sub>2</sub>	<100		10.6~9.8	3.07	2.85	2.80
CSH(Ⅰ)	C <sub>0.8-1.5</sub> SH <sub>1.0-1.5</sub>	<100		14~9	3.07	2.80	1.83
14Å Tobermorite	C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	60(?)	2.2	14	5.53	3.25	3.07
11Å Tobermorite	C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	110~140	2.44	11.3	3.07	2.97	2.80
9Å Tobermorite	C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H	250~450	2.7	9.3	3.59	3.03	2.78
Gyrolite	C <sub>2</sub> S <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	120~220	2.39	22	11	4.20	3.12
Truscottite	C <sub>6</sub> S <sub>10</sub> H <sub>3</sub>	200~300	2.36~2.48	19	9.4	4.13	3.14
Z-phase	CS <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	140~240		15	8.35	5.07	3.03

생성되며 바로 tobermorite(C<sub>5</sub>S<sub>6</sub>HX)로 변화하는 것은 아니다. 이 계의 주된 수화물의 조성 과 구조는 표 7과 8에 각각 나타내었다.

### CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 계

이 계의 수화물은 포틀랜드시멘트와 알루미늄 시멘트가 수화할 때 생성하는 수화물과 관련하여 중요하다. 주된 화합물의 조성 과 성질의 일부를 표 9에 나타내었다.

이 계의 수화물의 결정 외형은 육각판상인 것이 많고 X-선 회절도형이 유사한 것도 많다. CAH 상은 CSH 상에 비하면 용해도가 높고, 수화 및 결정화 속도가 신속하다는 특징을 갖고 있다. 반면에 반응성이 크기 때문에 수화 중에 대기 중의 CO<sub>2</sub>와 반응하거나 전이하여 조성 과 성질의 관계가 확실하지 않은 것이 많이 있다. 예를 들면 C<sub>3</sub>A · 10~20H<sub>2</sub>O로 되어 있는 수화물은 수화 중에 CO<sub>2</sub>와 반응하여 C<sub>3</sub>A · CaCO<sub>3</sub> · 12H<sub>2</sub>O로 변화한다.

### CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계와 CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 수화복염

C-F-H계의 조성 과 구조는 C-A-H계와 매우 유사하다. 그러나 C-A-H계에 비하면, 용해도가 낮아 결정이 성장하기 어렵기 때문에 아직 조성차도 확실하지 않은 수화물이 많다. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계나 CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 화합물 중에서 특히 반응성이 높은 C<sub>3</sub>A나 C<sub>3</sub>F는 수화할 때 여러 가지 칼슘염과 결합하여 안정한 복염을 만들기 쉬운 성질이 있다.

예를 들면 C<sub>3</sub>A는 trisulfate형 C<sub>3</sub>A · 3CaX · mH<sub>2</sub>O(C<sub>3</sub>A · 3CaY<sub>2</sub> · mH<sub>2</sub>O)와 monosulfate형의 C<sub>3</sub>A · CaX · nH<sub>2</sub>O(C<sub>3</sub>A · CaY<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O)와 같은 두 가지 형태의 복염을 생성한다. 여기에서 X는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>와 같은 2가 음이온, Y는 OH, Cl, Br, I, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup> 등과 같은 1가 음이온이다. 물 분자의 양은 m은 30~32H<sub>2</sub>O, n은 10~12H<sub>2</sub>O로 거의 통일되어 있다. 포틀랜드시멘트

표 9. CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O계 화합물의 조성과 구조

화합물	외형	밀도(g/cm <sup>3</sup> )	주요 X선 회절 피크(Å)			
$\alpha_1$ -C <sub>4</sub> AH <sub>19</sub>	육각판상	1.76	10.7	5.35	4.24	3.93
$\alpha_2$ -C <sub>4</sub> AH <sub>19</sub>		1.81	10.7	5.35	4.10	3.66
$\beta$ -C <sub>4</sub> AH <sub>19</sub>		2.02	7.9	3.95	2.28	2.86
C <sub>4</sub> AH <sub>11</sub>		2.08	7.4	3.90	3.70	2.87
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	24면체형	2.52	5.13	4.45	3.36	3.14
$\alpha_1$ -C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	육각판상	1.95	10.7	5.36	4.10	3.96
$\alpha_2$ -C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>		1.95	10.7	5.36	2.89	2.87
C <sub>2</sub> AH <sub>7.5</sub>		1.98	10.6	5.30	3.53	2.86
C <sub>2</sub> AH <sub>5</sub>		2.09	8.7	4.34	3.18	2.87
C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> H <sub>3</sub>	판상	2.71	3.61	3.27	2.80	
CAH <sub>7-10</sub>	?	1.70~1.74	14.3	7.16	3.72	3.56

에 미리 CaX 및 CaY<sub>2</sub>를 첨가해 주면 시멘트 화합물중 가장 반응성이 큰 C<sub>3</sub>A와 반응하여 C<sub>3</sub>A·3CaX·mH<sub>2</sub>O 또는 C<sub>3</sub>A·3CaY<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O와 같은 복염을 생성하여 시멘트의 급결방지 역할을 한다. 일반적으로 석고(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)가 3~5% 정도 첨가되어 ettringite(C<sub>3</sub>A·3CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>O)가 생성된다.

위의 C<sub>3</sub>A계 복염의 조성식 중 C<sub>3</sub>A를 C<sub>3</sub>F로 치환해도 완전히 같은 조성의 복염이 얻어진다. 이들 계의 복염의 일부에 대해서 조성과 구조를 표 10에 나타내었는데 어느 것이나 상관성을 볼 수 있다.

### 맺는말

2007년도에 우리나라에서는 약 5,220만톤의 시멘트를 생산하였다. 이에 따라 시멘트 제조용 원료인 석회석, 점토, 규석, 산화철, 석고 등이 약 7,700만톤, 에너지 공급원으로서 석탄이 약 626만톤, 중유가 약 36만톤, 전력이 약 6.2억 kWh 각각 사용되었다. 이와 같이 시멘트 산업은 대량의 천연 자원 및 에너지를 사용하여 인간에게 가장 필수적인 토목 및 건축 재료를 공급하는 산업이며, 시멘트를 대량으로 값싸게 대체할 재료가 개발되지 않는 거의 영구적으로 지속될 수밖에 없는 중요한 산업이다.

시멘트의 품질은 사용하는 원료, 제조방법, 시

표 10. C<sub>3</sub>A와 C<sub>3</sub>F계 복염의 조성과 구조

화합물	외형	밀도	주요 X선 회절 피크(Å)			
C <sub>3</sub> A·3CaSO <sub>4</sub> ·32H <sub>2</sub> O	침상	1.73	9.0	5.61	4.70	3.88
C <sub>3</sub> A·CaSO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	육각판상	1.99	9.0	4.48	4.00	2.87
C <sub>3</sub> A·CaSO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	육각판상	2.10	8.5	4.25	3.93	2.69
C <sub>3</sub> A·3CaCO <sub>3</sub> ·30H <sub>2</sub> O	침상		9.4	5.43	4.62	3.80
C <sub>3</sub> A·3CaCO <sub>3</sub> ·12H <sub>2</sub> O	육각판상	2.14	7.6	380	2.86	
C <sub>3</sub> F·3CaSO <sub>4</sub> ·32H <sub>2</sub> O	침상		9.8	5.62	4.81	3.95
C <sub>3</sub> F·CaSO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	육각판상		9.0	4.45	4.05	2.94



멘트의 사용방법 중 어느 한 가지만 중요한 것이 아니라 전 과정에 의해 좌우된다. 특히, 시멘트 재료의 성질을 좌우하는 클링커 광물의 내부 구조는 대량으로 사용하는 불균질한 천연 광물 및 연료와 그에 따른 클링커 광물 합성조건에 따라 좌우된다고 볼 수 있다. 한편, 분석기기 및 측정 장비의 발전과 많은 시멘트 관련 연구를 통해 클링커 광물의 생성 및 수화반응 메커니즘이 많은 부분 규명되었다. 그러나 아직도 시멘트 재료과학 부분에서 클링커 합성 및 수화반응에 관한 메커니즘이 규명되지 못한 것도 있다.

따라서, 시멘트 원료 물질, 시멘트 클링커 광물의 광물학적 특성, 이들 클링커 광물의 수화반응 특성 및 물성 등에 대한 기초적인 이해를 통해 천연 광물 자원을 시멘트 원료 물질로 적

용하고 제조된 시멘트를 응용하는 연구에 학문적 관심의 확대를 기대한다.

### 참고문헌

윤재환 (1990) 포틀랜드시멘트 및 콘크리트, 도서출판 세진사.  
 장기복, 정창주, 이종호, 임용무 (1998) 시멘트 재료 화학, 전남대학교 출판부. 한국양회협회(2007) 시멘트 통계연보.  
 Frederick, M. L. (1971) The chemistry of cement and concrete (3rd ed.), Chemical Publishing Co. Inc.

산업광물은행 2007년도 홈페이지 <http://www.kimb.or.kr>

**Industrial Mineral Bank**  
 국가 지정 연구소재은행

Mineral Materials for Building  
 Our World of the Future

**IMB News**

- Calcite 1종 확보 07/06/20
- Dolomite 4종 확보 07/06/05
- Calcite 외 2종 확보 07/05/16
- [산업광물해설] 자취 후기 07/05/16
- 제 8회 산업광물심포지움 동정 07/05/08
- 산업광물소재 10종 확보 07/05/01
- 심포지움논문집 배포 예정 07/04/30

**Meetings & Upcoming Events**

- [석연협] 운영 및 편집위원회 07/06/20
- 자원개발연구소 심포지움 발표 07/06/04
- 제3회 석연협 워크샵 07/05/26
- 한국광물학회 코우방표 예정 07/05/21
- [석연협] 발간인 모임 참석 07/05/21
- 현지조사 및 광물소재 채취 07/05/08
- [석연협] 운영 및 편집위원회 07/04/17

**Mineralogical Resources & Tutorials**

- 산업광물해설
- 광물캘러리
- 물고/답하기

**IMB Symposium...**

- 제8회 원도류 광물과 그 ...
- 제7회 규산 광물과 그 ...
- 제6회 납석과 그 응용 ...
- 제5회 장석과 그 응용 ...
- 제4회 알루미나-물모양 ...
- 제3회 석회석과 그 응용 ...
- 제2회 천연 제올라이트 ...
- 제1회 벤토나이트와 그 ...