

## 백시멘트의 白色도에 미치는 鹽化物的 影響

韓基成\* · 崔相純\*\* · 徐一榮\*\*

\*仁荷大 窯業工學科    \*\*漢陽大 窯業工學科

(1976年 1月 30日 授受)

## Influences of Chlorides on the Whiteness in White Portland Cement

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

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

(Received Jan. 30, 1976)

### ABSTRACT

Influences of chlorides ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ) on the colouring effect of Fe component in white portland cement was investigated.

Chlorides enhance the whiteness of the white portland cement owing to volatilization of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and translation of ferrite composition toward  $\text{C}_2\text{F}$ .

This translation is caused by consumption of alumina at the formation of  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , the formation of which is promoted in the presence of chloride.

With decrease of p in ferrite composition  $\text{C}_6\text{F}_{1-p}\text{A}_p$ , transfer of  $\text{Fe}^{3+}$  from 4 to 6 coordinated site is occurred, and as a result, whiteness is raised.

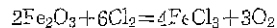
Hydration process of the cement containing a small amount of chloride differs little from the one without chloride.

### 1. 結 論

시멘트 클린커의 顔色元素는 많으나 특히 主成分 熟物成分의 하나인 鐵分の 영향이 크며, 그외에 Mn, Cr, Co, Ni, V 등이 원료로부터 도입되는 경우 바라지 않는 色相이 되는 수가 있다. 또 이들 顔色元素는 燒成方法, 존재 상태 및 습도에 따라 그 發色狀態가 다른 것으로 알려져 있다.

Garchyan, Kelashnikov 및 Mandrykin<sup>1)</sup>과 Grachyan, Zubekhin, Mandrykin 및 Rotych<sup>2)</sup>는 鹽化物처리에 의한 白色度の 변화를 검토하였으며, 제 6차 國際시멘트化學會議에서 Teoreanu<sup>3)</sup>는 백시멘트의 白色도에 미치는 微量成分의 영향, 製造技術 등에 대하여 언급하였다.

본 研究에서는 백시멘트의 色相을 주로 좌우한다고 보는 鐵분에 대하여 鹽化物이 미치는 영향을 검토하였다. 즉 鐵分은 鹽化物과 다음과 같은 반응을



을 일으켜 揮散하는데, 이때 揮散量은 鹽化物의 結合력과 관계가 있는 것으로 보인다. 또 鹽化物의 添加에 따른 ferrite 相의 構造變化도 추궁하였다.

### 2. 實驗 및 結果

#### 2-1 클린커의 合成

백시멘트 제조원료 배합물에  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  및  $\text{NaCl}$ 을 각기 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0%를 水溶液으로 가하여 造粒하고 1480°C에서 20분간 燒成한 후 水中急冷하여 백시멘트 클린커를 얻었다. 이 클린커를 微粉碎하여

白色도를 측정하고 鐵分량을 분석하였다. Fig. 1은 鹽化物 첨가에 따른 白色도의 변화를 보이고 있다. 白色도의 증가는  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  및  $\text{NaCl}$  순이며  $\text{CaCl}_2$ 의 경우 1% 첨가로 4%,  $\text{MgCl}_2$ 의 경우 1.5% 첨가로 3% 증가하였으며  $\text{NaCl}$ 도 약간의 증가를 보이고 있다. Fig. 2는 鹽化物 첨가에 따른 鐵分の 감소현상을 나타낸 것이다.

한편 鹽化物 첨가에 따른 ferrite相의 構造變化를 粉末X線回折分析으로 검토하였다. Fig. 3은 시험범위 내에서 白色도가 가장 좋았던  $\text{CaCl}_2$  1% 및  $\text{MgCl}_2$  1.5% 첨가했을 때의 예로서 主成分은 보통 포틀랜드 시멘트의 경우와 같으나 鹽化物的 첨가로 間隙物質이 약간 많아졌음을 보이고 있다. 이를 좀더 상세히 검토하기 위해서 클린커 해석방법<sup>1,5)</sup>을 적용하여 살릴산메탄올 용액 처리에 의해 calcium silicate相과 분리하여 검토하였다. 즉 Fig. 4에 나타난 바와 같이 calcium aluminat相은  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 이고 ferrite相은 低角度쪽으로 이동하고 있다.

2-2. 水和反應

鹽化물을 첨가하여 燒成한 클린커의 水和性狀을 관찰하기 위하여 클린커를 粉碎(比表面積:  $2700\text{cm}^2/\text{g}$ )하

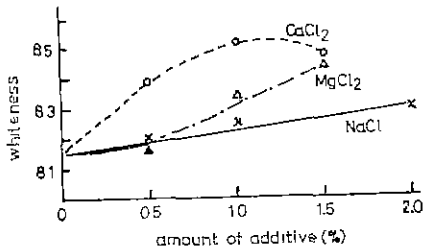


Fig. 1. Whiteness of clinkers vs. amount of additives.

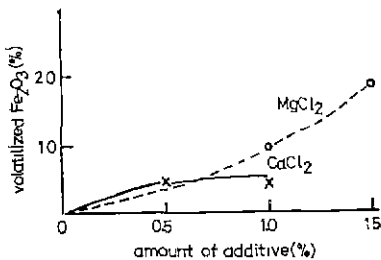


Fig. 2. Volatilized  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  vs. amount of additives.

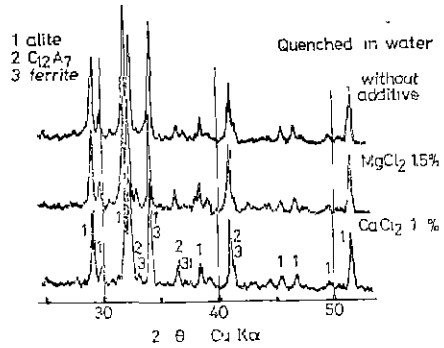


Fig. 3. Change of minerals in clinkers containing chloride.

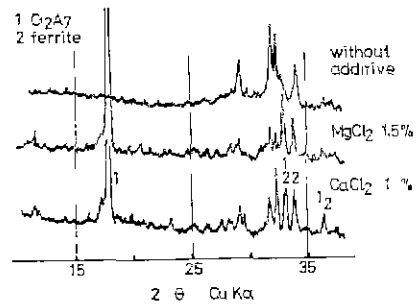


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of residues treated by salicylic acid-methanol solution.

여  $W/C=0.4$ 로  $20\pm 2^\circ\text{C}$ 의 恒溫恒濕室에서 水和시켰다. 所定時間이 지난 다음 아세톤을 사용하여 水和를 정지시키고 眞空乾燥하여 얻은 水和生成物을 X線回折分析과 熱分析으로 검토하였다. Fig. 5와 Fig. 6은 각각  $\text{MgCl}_2$  1.5%,  $\text{CaCl}_2$  1%를 첨가하여 燒成한 클린커의 水和時間에 따른 水和生成物의 X線回折圖와 熱分析圖로서 無添加物과 비교한 것이다. 鹽化물을 첨가한 클린커의 경우도 無添加의 경우와 별다른 차이를 보이지 않고 있으며, 水和가 진행함에 따라 모두 水酸化칼슘, calcium-aluminat 水和物 및 calcium silicate 水和物이 생성하면서 未水和 클린커 成分은 없어지고 있다.

3. 考察

포틀랜드 시멘트에서 ferrite는 Fig. 7의  $\text{CaO}-\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系 狀態圖에서 보는 바와 같이  $\text{C}_2\text{F}-\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$  사이에 連續固熔體를 이루고 있으며 그 色相은  $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$  쪽으로 갈수록 어두운 色으로 변하고 있다.

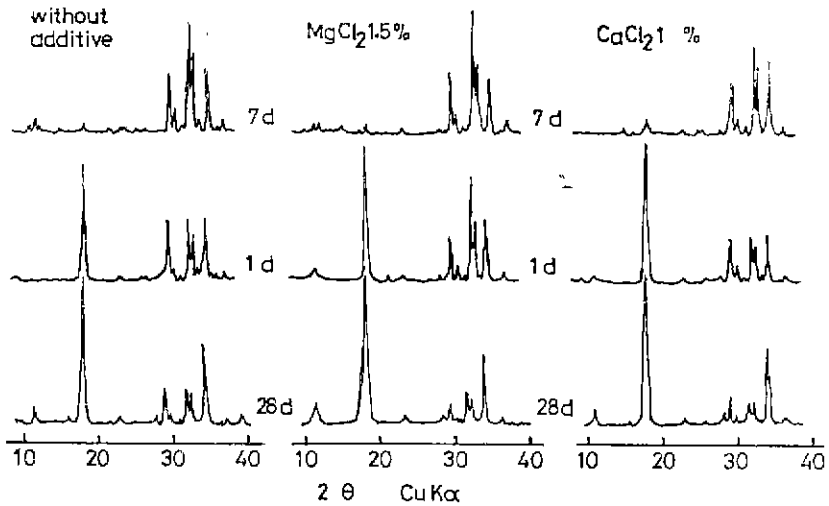


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of hydrates of clinkers with or without chloride.

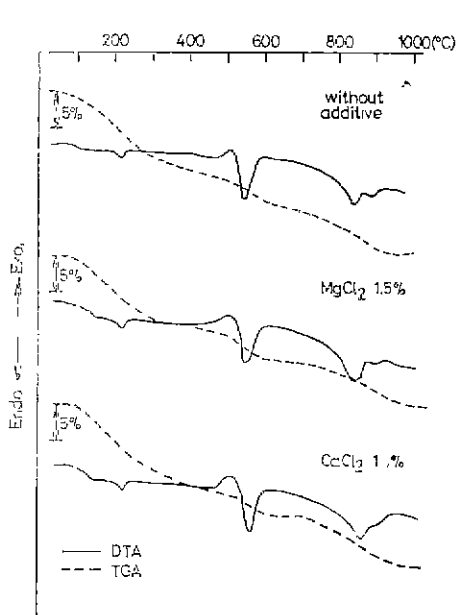


Fig. 6. DTA and TGA diagrams of 28 day-hydrates.

클린커의 白色度는 Fe 이온의 상태에 따라서도 좌우된다. 즉 Fe<sup>3+</sup>의還元과 Fe 이온의 6配位쪽으로의 전환은 白色度를 증가시킨다. Ca<sub>2</sub>(Fe<sub>1-P</sub>Al<sub>P</sub>)<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>6)</sup>에서 P가 감소함에 따라 Fe<sup>3+</sup>의 配位數가 6配位쪽으로 이동

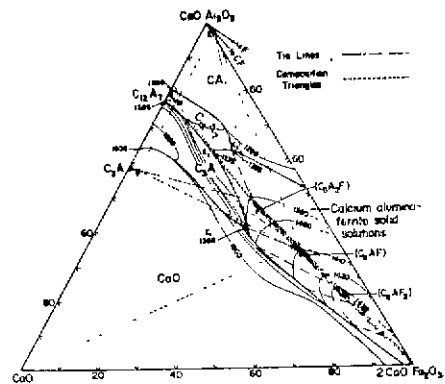


Fig. 7. Phase diagram of CaO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System.

하게 된다. 예를 들면 C<sub>4</sub>AF에서 C<sub>6</sub>AF<sub>2</sub>로 될에 따라 Fe<sup>3+</sup>는 Al<sup>3+</sup>와 置換하면서 4配位에서 6配位로 바뀌고 있다.

C<sub>2</sub>F의 構造는 Bertaut, Blum 및 Sagrieres<sup>7)</sup>에 의하여 밝혀졌는데 Fig. 8과 같이 FeO<sub>6</sub> 8面體와 FeO<sub>4</sub> 4面體層이 서로 연결된 網目構造로 되어 있으며 Ca는 두層 사이에 위치하고 單位格子는 orthorhombic이다. Alumino ferrite 固熔體 C<sub>2</sub>F<sub>1-P</sub>A<sub>P</sub>는 C<sub>2</sub>F에서 약간의 Fe 이온이 Al 이온으로 置換되어 있으며 이때 Al은 밀

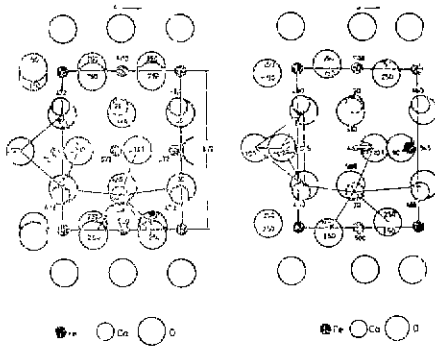


Fig. 8. Structure of  $C_2F$   $\eta$ .

지 4 배위 Fe 와 置換한다. 이들 固熔體 중에서  $C_4AF$  (brownmillerite)는 가장 안정한 것으로 그 구조는  $C_2F$  와 유사하며 Al 原子는 25%가 6 배위 Fe 와 75%가 4 배위 Fe 와 置換되어 있다<sup>6)</sup>.

또 고온 融液相으로부터 생성되는 것組成物은  $C_6AF_2$  로서, 냉각될 때 따라 Al 이 Fe 와 置換固熔되어 가면서 高알루미나 組成物로 바뀌어 가게 된다.

Ferrite 相의 鹽化物에 의한 구조변화 검토를 용이하게 하기 위하여  $C_2AF$  組成의 化學藥品 혼합물에 각기  $MgCl_2$  와  $CaCl_2$  를 7% 가하여 1340°C 에서 30분간 燒成하고 空氣急冷하여 얻은 燒結物을 粉末X線回折分析한 결과를 Fig. 9 에 나타내었다. 여기서  $C_{12}A_7$  이 다량 생성되고 있음을 알 수 있으며, 低速으로 측정된 X線回折圖 (Fig. 10) 에서 ferrite 는  $C_6AF_2$  보다도 低角度로 이동되고 있음을 보이고 있다. 두 그림 중 30° 부근의 回折線은 角度補正을 위한 內部標準物質로 사용한 calcite 에 의한 것이다.

$CaO-Al_2O_3$  系에서 鹵素化合物의 첨가는  $C_{12}A_7$  의 初晶域을 확대시키며 低溫 쪽으로 이동시키게 된다. 본 실험에서도 이에 따라  $C_{12}A_7$  이 다량 생성되었으며, 이로 인한 알루미나 소모로 ferrite 組成이 緻分이 많은 쪽으로 변한 것이라 생각된다.

또 이 결과로부터 鹽化物 添加時 ferrite 의 格子常數를 구하여 (Table 1)  $C_6A_2F$ ,  $C_4AF$  및  $C_6AF_2$  의 값과 비교하였다. Fig. 11은 化學藥品으로 調合하여 1340°C 에서 30分 燒成하여 얻은  $C_6A_2F$ ,  $C_4AF$  및  $C_6AF_2$  의 X線回折圖이며, 또 여기에서 계산한 格子常數는 Table 2와 같다.

이상의 결과에서 鹽化物의 添加는 ferrite 의 구조를  $C_2F$  쪽으로 이동시킨다는 것을 알 수 있다. 이는  $Fe^{3+}$

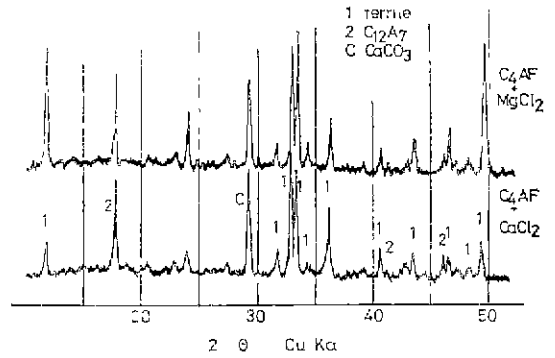


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of ferrites containing chloride.

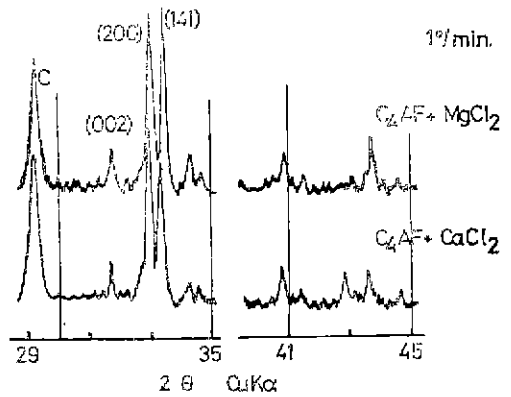


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of ferrites containing chloride by low scanning method.

이온의 6 배위 쪽으로의 전환을 일으켜 白色度の 증진을 가져온다. 또 Fig. 11에서 (200)면과 (141)면의 相對強度가 변한 것은 添加成分의 固熔을 암시하지만 이에 따른 확실한 조사가 필요하다고 본다.

종합적으로 鹽化物의 첨가는 鐵分의 揮散으로 着色效果를 낮추며, 또 ferrite 組成을 6 배위 쪽으로 이동시킴으로써 白色度を 증진시키고 있다.

Table 1. Lattice parameters of ferrite containing chloride.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )
$C_4AF+7\%MgCl_2$	5.403	14,647	5,605	443.57
$C_4AF+7\%CaCl_2$	5,414	14,685	5,609	445.94

Table 2. Lattice parameters of ferrites synthesized by chemical reagents.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å <sup>3</sup> )
C <sub>6</sub> A <sub>2</sub> F	5, 323	14, 497	5, 540	427. 51
C <sub>4</sub> AF	5, 350	14, 526	5, 568	432. 71
C <sub>6</sub> AF <sub>2</sub>	5, 372	14, 585	5, 575	436. 80

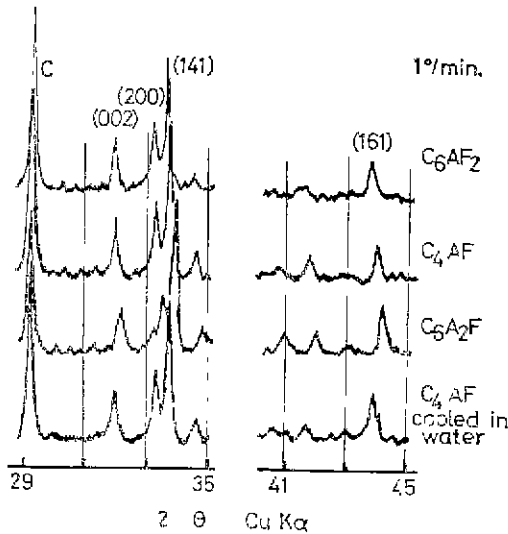


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of ferrites synthesized by chemical reagents.

4. 結論

백시멘트의 色相을 주로 靑우렌다크 보는 成分에 대하여 鹽化物이 미치는 影響을 검토하였다.

鹽化物(CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, NaCl 등)은 鐵分을 分散시키고, ferrite 組成을 C<sub>2</sub>F 쪽으로 전환시켜 白色도가 증진되었다. 鹽化物의 첨가에 따라 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>의 生成이 촉진되었고 이때 alumina가 다량 소모되었다.

Ferrite 組成 C<sub>6</sub>A<sub>2</sub>F<sub>1-P</sub>에서 P가 감소함에 따라 Fe<sup>3+</sup> 이온이 4配位에서 6配位로 전환되면서 白色도를 증진시키고 있다.

또 鹽化物을 소량 첨가하여 燒成한 clinker의 水和性 狀은 無添加物의 경우와 별다른 차이를 보이지 않는다.

References

1. A. N. Grachyan, A. P. Kalashnikov and Yu. I. Mandrykin, "Influence of the Methods of Introducing Calcium Chloride into Cement Raw Mix on Clinker Whiteness", *J. Appl. Chem. USSR*, **42** (5), 10006 (1969).
2. A. N. Grachyan, A. P. Zubekhin, Yu. I. Mandrykin and N. V. Rotych, "Electron Paramagnetic Resonance Study of the Structure of the Iron-containing Components of Cement Clinkers Burned with Added Chlorides," *J. Appl. Chem. USSR*, **45**(2), 245 (1972).
3. I. Teoreanu, "The Chemistry of White and Coloured Cements," 6th Int. Cong. Chem. Cement (1974).
4. G. Yamaguchi and S. Takai, "Analysis of Portland Cement Clinker," *5th Int. Symp. Chem. Cement*, Vol. 1, 181 (1968).
5. 山口, 内川, 高木, 榎山, "젯시멘트 클린커중의 칼슘글로브로 알루미늄네이트相 및 웨라이트相에 대하여, 日本시멘트技術年報 XXVI, 41 (1972).
6. A. J. Majumdar, "The Ferrite Phase in Cements," *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **64**(2), 105 (1965).
7. E. F. Bertaut, P. Blum and A. Sagnieres, "Structure of Dicalcium Ferrite and Brownmullerite," *Acta Cryst.*, **12**, 149 (1959).
8. D. K. Smith, "Crystallographic Changes with the Substitution of Aluminium for Iron in Dicalcium Ferrite," *Acta Cryst.*, **15**, 1146 (1962).