

시멘트 크링카의 캐릭터리제이션

崔 相 紘

<漢陽大學校 教授>

I. 序 論

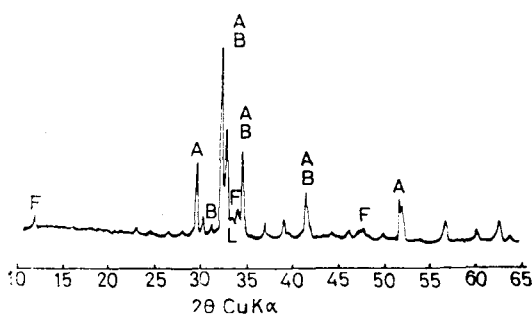
시멘트 크링카의 物性은 대단히 複雜하여 그 性質이 어디서 어떻게 오는지 아직 완전히 解明 되었다고 할 수 없으며, 따라서 시멘트 品質 性能의 推定도 매우 어렵다. 이를 解決하기 위하여는 크링카 自體의 本質이랄까 組成과 그 構造를 바로 알지 않으면 안 될 것이다. 이런 觀點에서 第5次 國際시멘트化學會議 以後 새로운 分析機器의 開發 導入과 함께 시멘트 크링카의 캐릭터리제이션(characterization)이 試圖되고 있다⁽¹⁻³⁾. 즉 超微量成分을 包含한 全成分을 밝히며 그 量과 存在意義를 究明하고 物質의 組成과 構造, 轉移, 欠陷의 作用 등을 考慮한 物性論의 考察로부터 시멘트 生成機構, 水和性狀, 水和生成物의 物性 등을 研究하여야 할 것이다.

本稿에서는 X線回折分析, 反射 및 偏光顯微鏡 觀察, 電子顯微鏡 및 走査電子顯微鏡 觀察, 示差熱分析, 赤外線分光分析, electron probe microanalyzer 및 化學의 方法 등에 의한 크링카 解析方法과 그 解析例를 考察코져 한다.

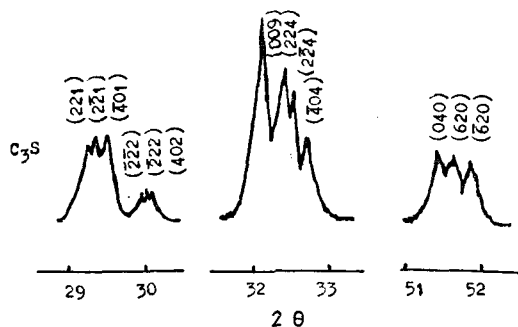
II. X線回折分析

시멘트 크링카 解析에 X線回折의 利用은 自記X線回折裝置의 出現으로 急速한 進展을 가져왔으며, 回折線의 解析도 正確해졌다.

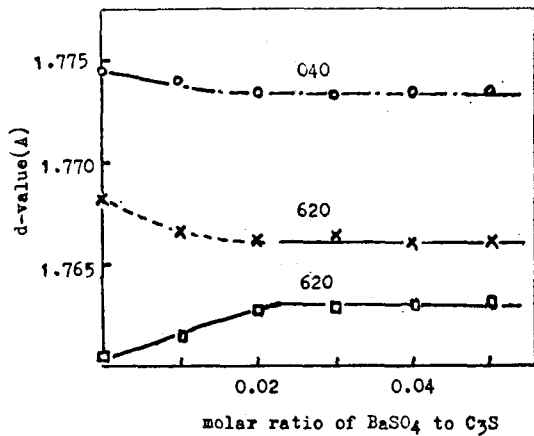
<Fig-1>은 普通 portland cement clinker의 X線回折圖이다. alite의 回折 peak는 $51^{\circ} \sim 52^{\circ}$



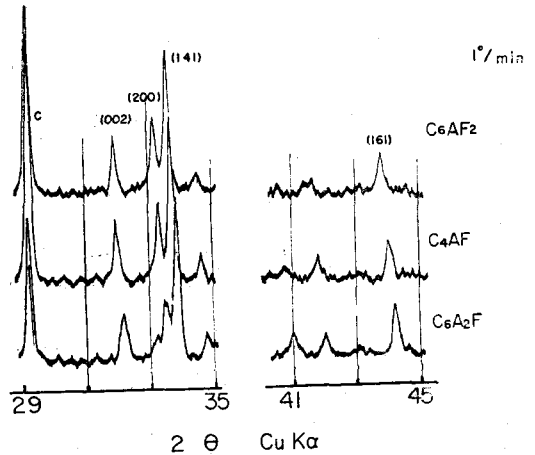
<Fig-1> Typical diffraction pattern of commercial clinker



<Fig-2> X-ray diffraction patterns of C_3S . scanning speed: 0.25 degree/min.



〈Fig-3〉 Changes in d-values with the content of BaSO₄ in C₃S.



〈Fig-4〉 X-ray diffraction patterns of ferrites.

에 (620)과 (040)의 회절이 單斜의 경우 二重線으로, 三斜의 경우 三重線으로 나타나며, 29°~30°에는 (221) (401) (222) 및 (402)가 나타난다. 40°~42°에는 alite의 (228)과 (319)가 belite의 (014)와 (031)과 함께, 34°의 高角度側에는 alite의 (225)와 (405)가 belite의 (102)와 함께, 32°~33°에는 alite의 (009) (224) 및 (404)가 belite의 (104) (122) (202) (022) 및 (120)과 함께 나타난다. belite 單獨으로는 31°에 (121)의 회절이 있다. aluminat은 33.3°에 (440)이 나타나며, ferrite는 47°에 (020)이, 34°의 低角度側에 (141)과 (200)이, 12°에 (020)이 나타난다.

크링카 성분鑛物들의 解析은 近年 여러 研究者에 의하여 행하여 졌으며 微量成分의 固溶에 따른 格子變化와 關聯鑛物에 대해서도 研究되고 있다. 〈Fig-2〉는 low scanning speed에 의한 C₃S의 회절 peak中 重要部로서⁽⁴⁾ 특히 51°~52°는 他鑛物과 거의 重複되지 않으며 單斜-三斜轉移의 特徵을 보인다. 〈Fig-2〉의 結果로부터 計算된 格子常數는 〈Table-1〉과 같다. 〈Fig-3〉은 C₃S에 他成分固溶의 一例로 BaSO₄의 添加에 따른 d-value의 變化를 보인 것이며⁽⁴⁾, 〈Fig-4〉는 ferrite 固溶體의 X線回折圖⁽⁵⁾로서, ferrite 固溶體의 組成과 格子常數는 研究者에 따라 差가 있으나 여기서 구한 값은 〈Table-2〉와 같다.

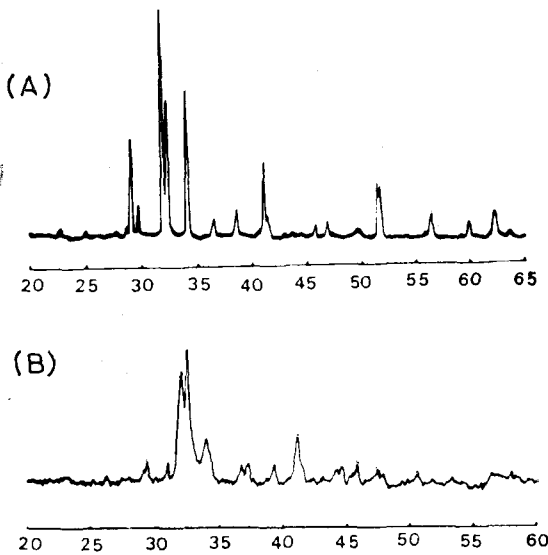
III. Clinker 鑛物의 分離

크링카 鑛物의 分離에는 重液分離法⁽²⁾과 化學處理에 의한 分離法^(6,7)이 있다.

重液分離의 研究는 오래전부터 행하여 졌으나 매우 힘들며 分離物이 全試料를 代表할 수 있는가가 問題이다. 〈Fig-5〉는 分離한 alite와 belite의 X線回折

〈Table-1〉 Lattice constants of C₃S

	C ₃ S
a(Å)	12.198
b(Å)	7.104
c(Å)	25.095
α	90°
β	89°44'
γ	89°44'



〈Fig-5〉 Diffraction patterns of well separated (A) alite and (B) belite.

圖이다.

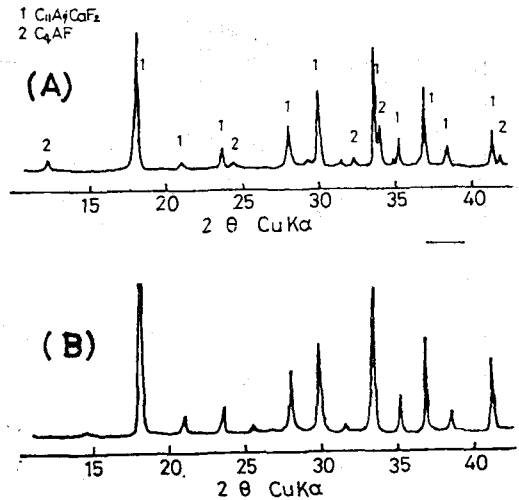
化學處理에 의한 分離에서는 alite 와 belite 의 分離는 困難하나 間隙物質의 分離에는 salicylic acid-methanol 溶液法⁽⁶⁾ 및 HCl-ethanol 溶液法⁽⁷⁾ 과 maleic-methanol 溶液法⁽⁸⁾ 이

있다. 〈Fig-6〉은 超速硬시멘트 크링카의 化學處理 分離法에 의한 aluminat 相과 ferrite 相의 分離를 보인 것으로⁽⁹⁾, (A)는 salicylic acid-ethanol 溶液處理로 calcium fluoroaluminate 相과 ferrite 相이 남아 있으며 (B)는 HCl-methanol 溶液處理로 ferrite 相마저 分離 溶出되어 calcium fluoroaluminate 相만이 남아 있다. Mander 등⁽¹⁰⁾은 maleic acid 溶液으로 크링카의 silicate 相을 분리하여 남아있는 成分을 X-ray 회折로 定性과 定量分析을 하였다.

IV. 顯微鏡觀察

顯微鏡에 의한 鑛物組成 觀察은 Insley 등⁽¹¹⁾에 의하여 體系가 이루어졌다.

反射顯微鏡에 의한 鑛物組成測定은 손쉬운 方法으로 etching 劑로는 普通 1~5% HNO₃-alcohol 溶液이 쓰이고 있다. 〈Fig-7〉는 크링카의 反射顯微鏡寫眞으로서 alite 와 belite 는 그 外形이 뚜렷하게 보이고 있으며 間隙物質中 밝게 보이는 것은 ferrite 이고 어두운 部分은 aluminat



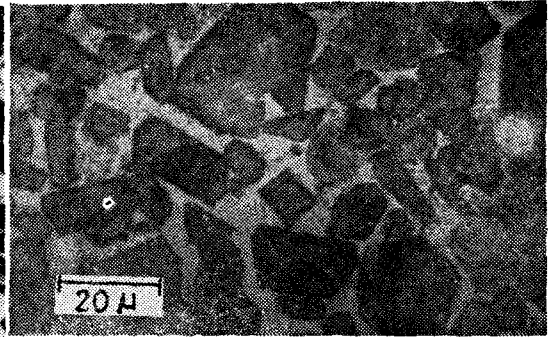
〈Fig-6〉 X-ray diffraction patterns of separated phase from rapid hardening cement clinker by (A) salicylic acid-methanol method and (B) HCl-ethanol method.

〈Table-2〉 Lattice parameters of ferrites

	a(Å)	b(Å)	c(Å)
C ₆ A ₂ F	5.323	14.497	5.540
C ₄ AF	5.350	14.526	5.568
C ₃ AF ₂	5.372	14.585	5.575



〈Fig-7〉 Polished surface of portland cement clinker etched with HNO₃-alcohol solution.



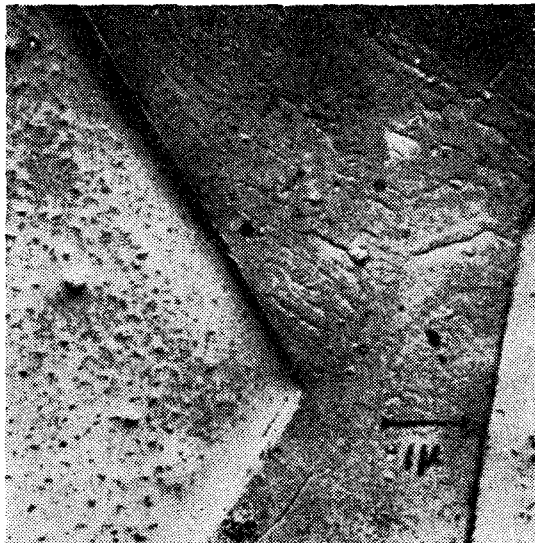
〈Fig-8〉 C₃S formed in the melt heated at 1450°C for 120 min. (open nicol)

이다. etching 劑로는 1~5% NH₄Cl 水溶液, salicylic acid-methanol 飽和溶液 또는 HF gas 등도 使用되고 있다.

偏光顯微鏡觀察은 反射顯微鏡觀察에 비하여 좀 힘드나 光學性 등 鑛物의 本質研究에 必要하다. 〈Fig-8〉은 融液中の alite 를 보이고 있다.

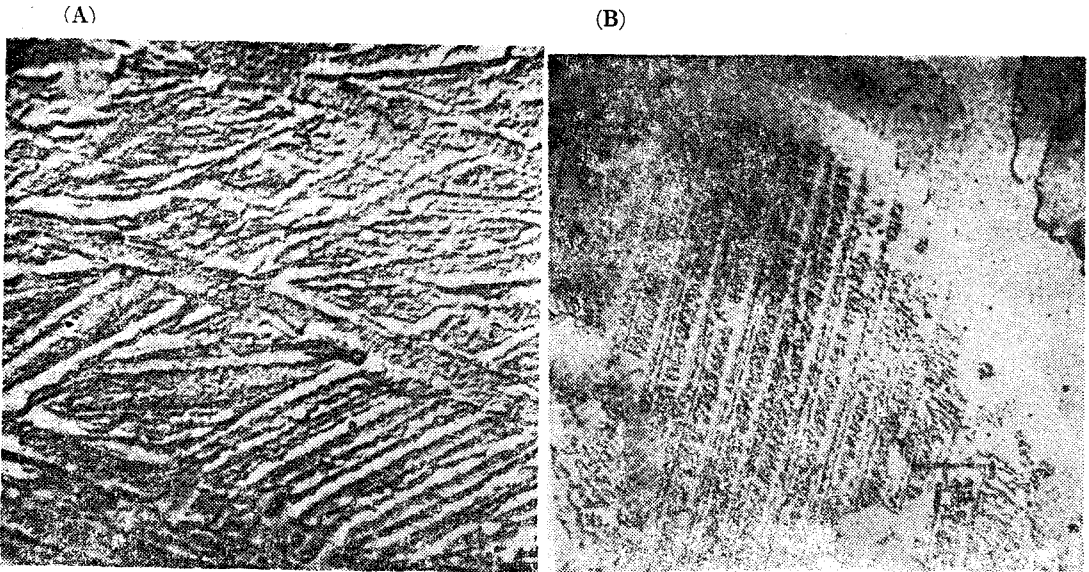
V. 電子顯微鏡 및 走査電子顯微鏡 觀察

普通顯微鏡으로 볼 수 없는 微構造 觀察에 電子顯微鏡은 유용하다. 그러나 아직 形態論의 範圍라 하겠다. Brunner⁽¹²⁾는 反射顯微鏡像에 대비하여 電子顯微鏡像을 說明하였다. 〈Fig-9〉는 alite, 〈Fig-10〉은 belite의 電子顯微鏡寫眞이다⁽²⁾.

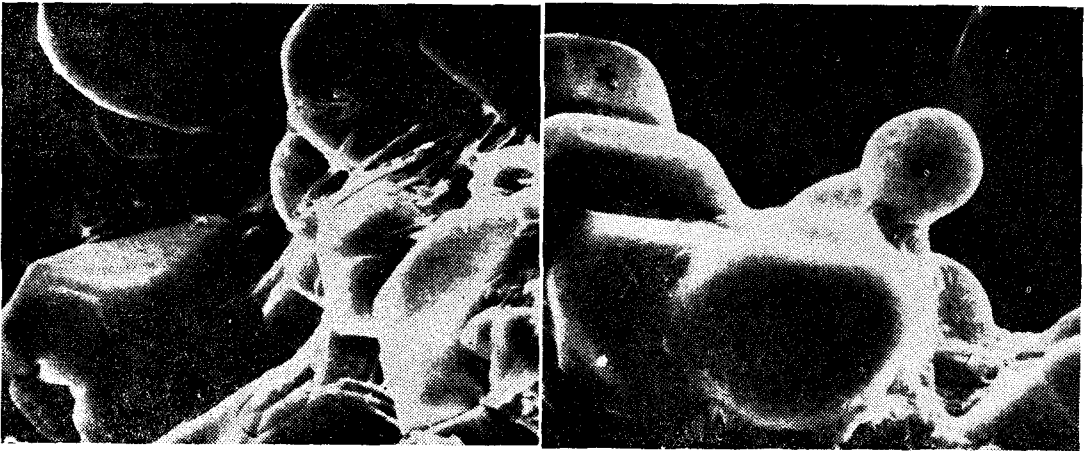


〈Fig-9〉 Electron micrograph of alite.

最近 開發된 走査電子顯微鏡(SEM)과 energy dispersive X-ray analysis(EDXA)도 크링카解析에 應用되고 있다⁽¹²⁾. 〈Fig-11〉은 portland cement clinker의 走査電子顯微鏡 寫眞이다. 〈Fig-12〉는 크링카中の alite, belite 를, 〈Fig-13〉은 間隙物質을 보이고 있는데, EDXA 測定 結果는 각기 表識된 點의 組成比를 나타내고 있다. 또 〈Fig-14〉는 alite의 結晶成長을 보여주며, 〈Fig-15〉는 belite의 lamellar 構造



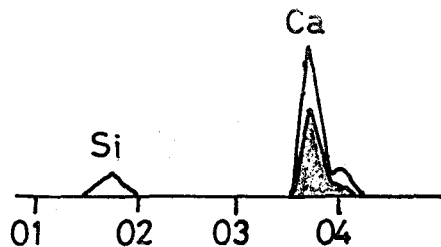
〈Fig-10〉 Electron micrograph of (A) type I belite and (B) type II belite.



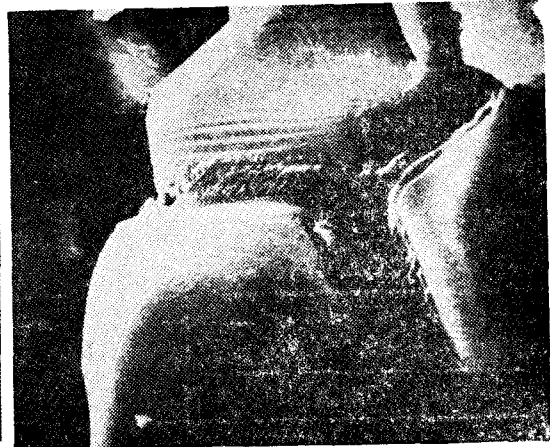
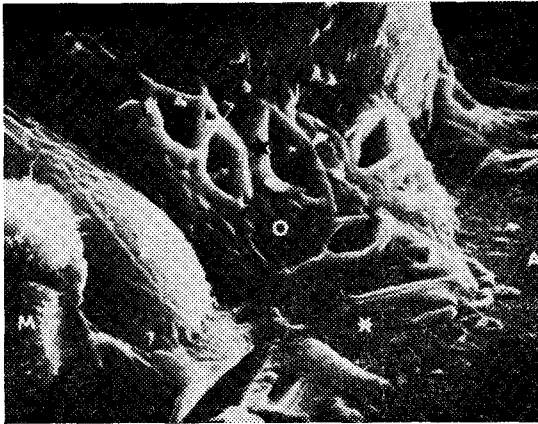
〈Fig-11〉 Fracture surface of typical portland cement clinker showing calcium silicate particles and interstitial phase($\times 600$).

를 보여준다.

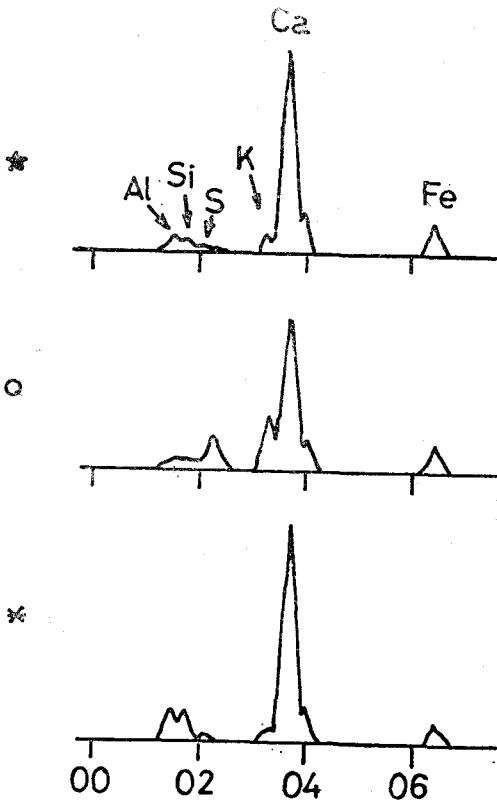
특히 최근에 超高壓 電子顯微鏡을 應用한 結晶相에 관한 轉移構造, 缺陷構造 등의 觀測, 超高温 電子顯微鏡 開發과 CaO-SiO_2 系 固相反應의 研究 등이 試圖되고 있다⁽³⁾.



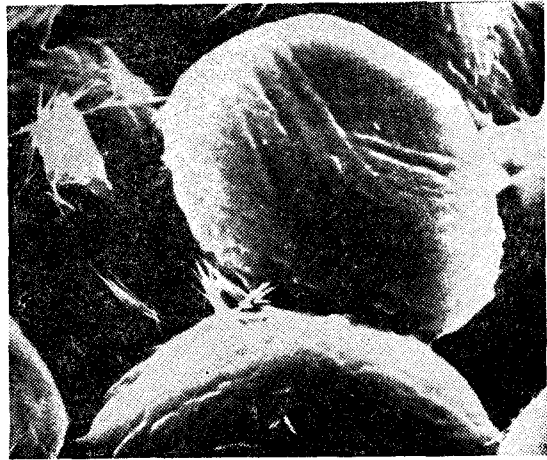
〈Fig-12〉 Alite(★) and belite(•). X-ray pattern shows different Ca concentrations for equal amounts of Si($\times 1200$).



〈Fig-14〉 Alite particles showing crystal growth steps(×1800).



〈Fig-13〉 Interstitial phases differing in composition. Calcium silicate particles identified as alite(A) and belite (B). Smaller grains at lower left identified as periclase (M)(×3600).



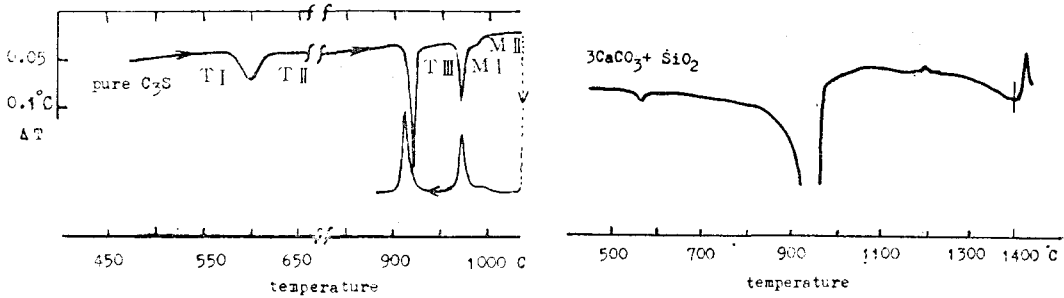
〈Fig-15〉 Belite particles showing lamellar structure(×1800).

VI. 示差熱分析

示差熱分析(DTA)은 鑛物多形 識別手段으로, X-ray 回折 등과 함께 應用되고 있다⁽¹⁴⁾. 또 크링카 生成過程에서 鑛物의 熱變化를 研究하는데 有用하다.

〈Fig-16〉은 C_3S 의 DTA 曲線⁽¹⁴⁾으로 이들의 轉移關係는 〈Table-3〉과 같다. 〈Fig-17〉은 Ca

CO₂와 SiO₂로부터 C₃S 생성 과정의 DTA 곡선⁽¹⁵⁾이다.



〈Fig-16〉 DTA diagrams of C₃S.

〈Fig-17〉 DTA diagram of 3CaCO₃+SiO₂ mixture.

〈Table-3〉 Characteristic properties of transitions in pure 3CaO·SiO₂

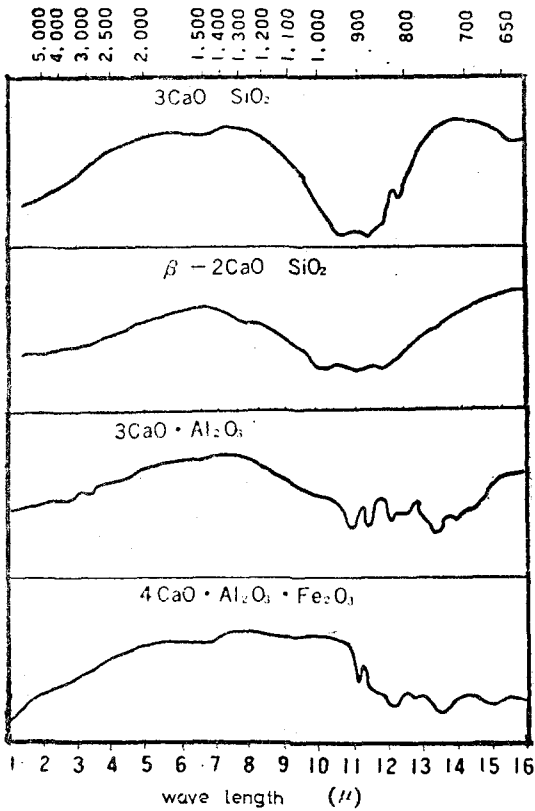
transition temp.(°C)	characteristic effects		allotropic form	space group
	X-ray	DTA		
1050	change of symmetry, continuous deformation of cell	no peak	R	R 3 m
990	no change of symmetry, change of cell volume	very small reversible peak	M II	C ₁ m ₁
980	change of symmetry, change of cell volume; superstructure	strong reversible peak	M II	C ₁ m ₁
920	no change of symmetry, no change of supercell volume	strong reversible peak	T III	C ₁
600	no change of symmetry, small deformation of cell; possibly second superstructure	broad reversible peak	T II	C ₁
			T I	C ₁

VII. 赤外線分光分析

시멘트組成鑛物에 대한 赤外線分光分析(IR)을 利用⁽¹⁵⁾한 例는 우선 Hunt⁽¹⁷⁾를 들 수 있다. 〈Fig-18〉은 C₃S, β-C₂S, C₃A, 및 C₄AF의 spectrum으로서 calcium silicate에서는 1250~750 cm⁻¹ 사이에 幅 넓은 Si-O 結合의 吸收를 보이고 있다. 〈Fig-19〉는 膨脹시멘트 組成鑛物인 calciumsulfoaluminate의 IR spectrum이다⁽¹⁸⁾.

VIII. Electron probe microanalyzer(EPMA)

크링카 解析에 EPMA의 利用⁽¹⁹⁾은 1960年代로부터 시작되었다. 크링카가 酸化鑛物이며 또 微細組織이므로 難點은 많으나, X線像은 元素分布를 한눈으로 볼 수 있으며, 線分析으로 濃度分布를, 點分析으로 元素의 定性·定量을 할 수 있어 有用하다.

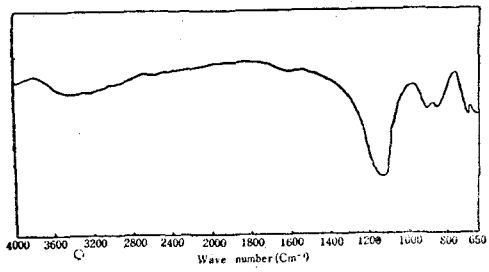


〈Fig-18〉 IR spectra of cement clinker minerals. EPMA의 경우도 分解能 關係로 他相에서 10μ以上 떨어진 點에서 測定함이 좋다.

鑛物組成은 Bouge 法에 의한 計算이 많이 利用되고 있다. 이는 固溶組成이 考慮되어 있지 않음에도 不拘하고 상당히 實際的인 값을 주고 있다. 反射顯微鏡 觀察로 직접 測定할 수도 있는데 이때는 同一視野에서 몇點을 測定하면 誤差의 原因이 될 수 있으므로 可能한 限 넓은 範圍에서 充分히 觀察 計數하여야 할 것이다. X線定量分析의 경우 回折 peak가 항상 一定하게 나온다면 문제가 되지 않으나 크링카의 種類, 試料調製法 등에 따라 變動이 있으므로 이들을 考慮하여 信賴性 있는 값을 얻도록 하여야 한다.

X. 結 論

人類가 시멘트를 使用한지 半萬年, portland cement가 탄생한지 150年이 지난 오늘 시멘트에 대한 研究는 材料科學體系를 따라 새로운 研究方法論에 입각하여 基礎研究를 이룩하고 있으며 이를 바탕으로 品質改善과 새로운 시멘트의 開發을 試圖하고 또 새로운 製造技術開發과 시멘트 使用技術을 發展시켜 나가고 있다.



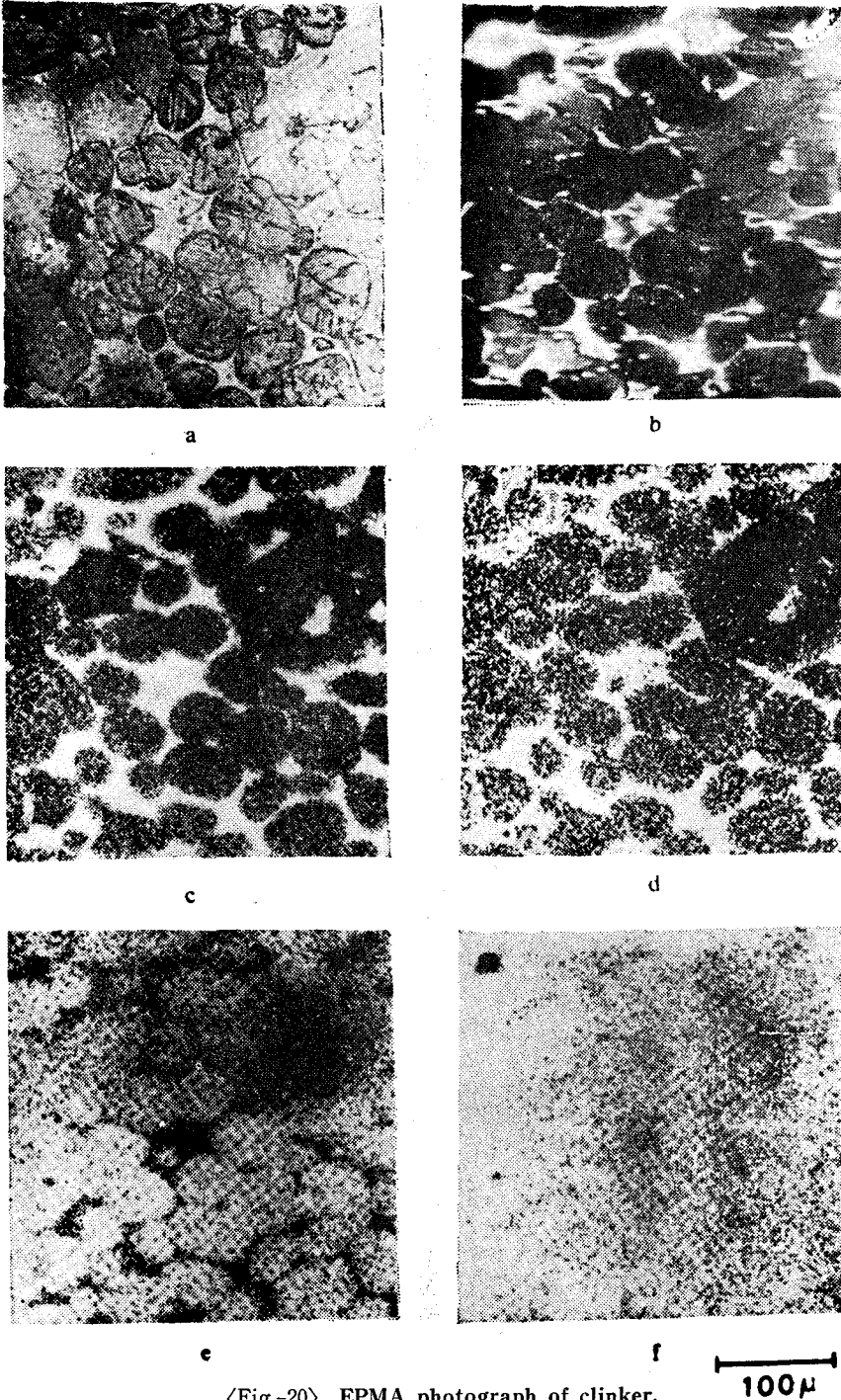
〈Fig-19〉 IR spectrum of calcium sulfoaluminate.

〈Fig-20〉은 크링카의 EPMA 像⁽²⁾으로 反射顯微鏡觀察와 同視野이다. 〈Fig-21〉은 크링카 生成過程研究에서의 線分析 結果이다⁽¹⁾.

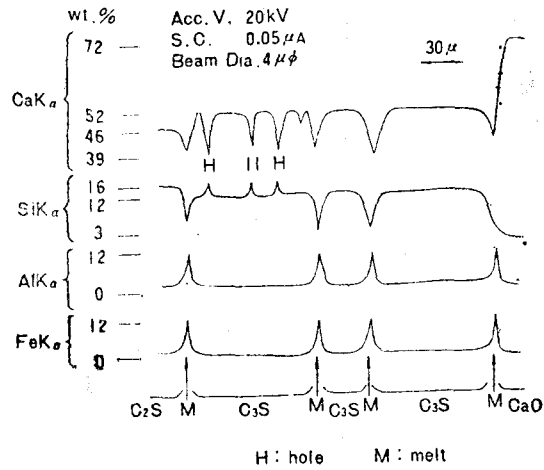
最近 EPMA 外에 LPMA (laser probe microanalyzer), IPMA (ion probe microanalyzer) 등도 크링카 解析에 登場하고 있다⁽³⁾.

IX. 크링카鑛物의 化學組成 및 鑛物組成

크링카 鑛物의 化學組成은 化學分析을 비롯하여 螢光X線分析, X線回折 및 EPMA 등으로 行하여지고 있으나, X線回折의 경우 複雜한 固溶組成일 때는 그 精度가 問題이며, 또



〈Fig.-20〉 EPMA photograph of clinker.
(a) reflected light microscopic figure. (b) back scattered electron image. (c) Fe X-ray image
(d) Al X-ray image. (e) Si X-ray image. (f) Ca X-ray image.



<Fig.-21> Line analysis of EPMA on C₃S formation.

[參考文獻]

- (1) R. Kondo and S. Choi, 5th Int. Symp. Chem. Cement, (1968). 崔相紘, 漢陽大 論文集, Ⅲ, 379 (1970).
- (2) Y. Yamaguch and S. Takagi, 5th Int. Symp. Chem. Cement, (1968).
- (3) Y. Yamaguch and S. Takagi, 6th Int. Congress. Chem. Cement (1974).
- (4) 徐一榮 · 崔相紘, 窯業學會誌, 11(2), 17(1974).
- (5) 韓基成 · 崔相紘 · 徐一榮, 未發表
- (6) 高島, 日本시멘트 技術年報, XII, 49(1958).
- (7) 山口, 內川, 高木, 槻山, 日本시멘트 技術年報, XXVI, 41(1972).
- (8) A.A. Tabikh and R.J. Weht, Cement and Concrete Research, 1(3), 317(1971).
- (9) 韓基成 · 崔相紘 · 韓相穆 · 徐一榮, 窯業學會 春季 研究發表會(1975).
- (10) J. E. Mander, L. D. Adams and E.E. Larkin, Cement and Concrete Research, 4(4), 533(1974).
- (11) H. Insely and V.D. Frechette, Microscopy of Ceramics and Cements, Academic press Inc., New York (1955).
- (12) P. Brunner, Zement-Kalk-Gips, 54, 247(1965).
- (13) J. Skalny and J.N. Maycock, J. Am. Ceram. Soc, 57(6), 253(1974).
- (14) 崔相紘, 窯業會誌, 8(2), 30(1971).
- (15) 徐一榮, 崔相紘, 窯業學會誌, 11(1), 29(1974).
- (16) 崔相紘, 窯業會誌, 8(1), 51(1971).
- (17) C. M. Hunt, ph.D. Thesis, Univ. of Maryland, U.S.A.(1959).
- (18) 崔相紘, 韓相穆, 窯業會誌, 8(2), 98 (1971).
- (19) 崔相紘, 窯業會誌, 7(2), 96 (1970).