

포틀랜드시멘트 클링커融液의 結晶化에 關한 研究 (K_2O 와 MgO 의 영향)

韓基成 · 文定淵* · 金容國*

仁荷大學校 無機材料工學科

*雙龍中央研究所

(1982年 4月 10日 接受)

Crystallization of the Liquid Phase in Portland Cement Clinker (Effects of K_2O and MgO)

Ki-Sung Han, Jeong-Yeon Moon* and Yong-Kuk Kim*

Dept. of Ceramic Eng., Inaha University

* Ssang Yong Research Center.

(Received April 10, 1982)

ABSTRACT

The crystallization of melts with similar composition of Portland cement liquid containing 0-5% K_2O was studied by differential thermal and isothermal reaction.

The devitrification of melts was occurred in stages, the recognizable amount of CaO was appered at the first step, then proto- C_3A was crystallized. The latter showed to occur in both cubic C_3A and Ca-ferrite crystallization.

Batches lost remarkable amounts of K_2O as a result of volatilization during melting and the solubility of K_2O in the melts was unstable.

1. 緒 論

포틀랜드시멘트 클링커 融液은 클링커의 燒結反應을 촉진시키고 C_3S 와 C_2S 의 生成을 용이하게 한다^{1,2)}. 이 融液相의 量은 약 20~30% 정도이나, 冷却過程중에 일어나는 結晶化反應의 相異로 클링커중에 존재하는 液相의 상태는 매우 복잡한 양상을 보이고 있다.

클링커 融液이 冷却될때는 일반적으로 C_3A 와 C_4AF 를 生成하게되나 최근의 研究結果에 따르면 附隨成分으로서 Na_2O 가 少量 固熔되어 있는 상태에서 急冷을 하게 되면 準安定型의 proto- C_3A 結晶을 生成하고³⁾ Na_2O 와 MgO 가 固熔되어 있는 클링커 融液 固化物 (clinker liquid melt)를 700°C에서 20時間 加熱한 結

과 극히 不安定한 rhombohedral C_3A 의 結晶을 生成하였다⁴⁾. 또한 Na_2O 가 2.0% (重量比) 이상 固熔될 때 C_3A 의 結晶型은 orthorhombic 型으로 쉽게 轉移하나 融液에서 急冷을 할 때는 準安定狀態의 proto-orthorhombic C_3A 의 結晶生成을 볼 수 있었다⁵⁾. Varma와 Wall⁶⁾은 工場에서 生産한 클링커를 처리하여 얻은 融液成分중에서도 여러가지 結晶形의 C_3A 를 확인했음을 보고하고 있다. 그러나 이들의 대부분이 附隨成分으로서 Na_2O 가 固熔되어 있는 狀態의 것이고 K_2O 를 固熔시킨 것에 대한 研究는 드물다.

本研究에서는 Lea와 Parker⁷⁾의 보고에서 밝혀진 포틀랜드 시멘트 融液成分의 組合物에 K_2O 및 MgO 를 固熔시켜 얻은 融液유리에 대한 熱化學的 性質과 이들

을 여러가지 溫度에서 加熱시킬때 生成되는 結晶化現象을 究明 하였다.

2. 實 驗

本實驗에 사용한 藥品은 特級試藥을 적당한 溫度에서 건조하여 사용하였으며 Lea 와 Parker 의 融液組成⁷⁾인 CaO=54.8%, Al₂O₃=22.7%, Fe₂O₃=16.5%, 및 SiO₂=6.5%에 K₂O의 量을 0, 1, 2, 3, 5%씩 CaO와 置換한 組成과 MgO를 5.0% 置換한것 또한 MgO 5.0%와 K₂O 3.0%를 置換한것 등 7種類의 調合물을 각각 白金도가니에 넣어 1,000°C에서 1時間 煨燒 한 뒤에 1400°C로 加熱된 電氣爐에서 熔融시켰다. 熔融操作중 상당한 量의 K₂O가 揮散하게 되어 K₂O의 量을 약 2 倍量 정도 더 加하여 熔融시켰다. 熔融物은 도가니에 담긴채 氷冷水가 담긴 容器에 밀부분만 담그어 熔融物이 유리狀態로 急冷固化되도록 하였다. 融液유리의 均質性을 보기 위하여 粉碎한 破片을 偏光顯微鏡과 X線回折分析裝置로 確認하였다. 완전한 유리가 되지 않은것은 몇번 되풀이 하여 熔融시켰다.

이들 완전히 유리화된 融液유리의 試料를 濕式方法

과 Instrumentation Laboratory Co.製 IL-251 原子吸光分析器를 사용하여 化學成分을 分析하였다. 또한 이들 試料에 대하여 Du Pont 900 示差熱分析器로서 熱化學的 特性을 實驗하였다.

여러가지 溫度에서의 加熱條件에 따른 結晶化경향을 보기 위하여 7種의 融液유리 試料를 agate mortar에세 약 147 μ m 정도로 분쇄하여 白金箔紙로 만든 작은 봉투 속에 200mg씩을 넣어 접어 봉하고 700, 800, 900, 1000, 1100°C에서 0.5, 1.0, 5.0, 10.0時間씩 가열후 꺼내어 공기중에서 냉각하였다. 이들 冷却試料중에 生成된 結晶物質은 Rigaku 2028 X線回折分析裝置를 사용하여 實驗하였다.

3. 結果 및 考察

熔融된 融液유리 試料의 化學分析 結果는 Table 1과 같다. 熔融操作중에 K₂O의 揮散이 심하여 所定의 K₂O 量을 固熔시키는데 애로가 많았으며 No. 3에서는 K₂O의 量이 調合比 2.0% (重量比)보다 약간 많은 편이나 No. 7에서는 調合比 3.0% (重量比)보다 약 0.9%나 적게 固熔되었음을 보여 준다.

Table 1 Chemical composition of clinker liquid melts.

Sample No.	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	K ₂ O	Sum
1	53.3	22.9	16.5	6.1	—	—	98.8
2	51.2	23.8	16.4	5.7	—	1.09	98.19
3	51.9	21.9	16.5	6.9	—	2.54	99.74
4	51.0	22.9	16.9	6.0	—	3.03	99.83
5	48.4	22.6	16.2	6.0	—	4.87	98.07
6	49.9	24.5	14.8	6.0	4.7	—	99.9
7	49.5	23.8	14.8	5.0	4.8	2.12	100.02

3. 1 熱 分 析

유리質의 각종 클링커 融液 固化物이 加熱되는 과정 중에 結晶化 現象에 따른 3단계의 特性 peak를 볼 수 있었다. 첫번째 peak는 glass transformation에 따른 吸熱 peak로서 733-754°C 부근에서 나타났고 두번째 peak는 C₃A의 結晶生成에 의한 發熱 peak로서 827°~858°C 부근에서 세번째 peak는 Ca-ferrite의 結晶生成에 의한 發熱 peak로서 1023~1050°C 부근에서 볼 수 있었다. Table 2에 각 試料의 DTA 結果를 표시 하였다. 표에서 처음 溫度는 peak가 시작되는 溫度 (onset temp.)이고 다음 溫度는 peak의 最高溫度 (max. temp.)이다. 각 peak가 나타난 후의 試料에 대한 X線回折分析結果, 融液固化物에서의 結晶化 現象

Table 2 Results of DTA and XRD examination of melts.

	Sample No.	Endotherm. (°C)	Exotherm. (°C)	Exotherm. (°C)
DTA	1	719-754	803-846	995-1023
	2	707-749	799-845	1010-1040
	3	712-752	793-853	1014-1049
	4	705-749	799-858	1014-1047
	5	689-741	796-839	1001-1043
	6	698-735	787-832	997-1037
	7	686-733	789-827	1001-1050
XRD		Glass transformation	C ₃ A formation	Ca-ferrite formation

Table 3 Results of static devitrification experiments.

1) Sample No. 1

Time (hrs.) Temp. (°C)	0.5	1.0	5.0	10.0
700	—	—	—	s. CaO
800	—	Pr. C ₃ A	Pr. C ₃ A	Pr. C ₃ A
900	Pr. C ₃ A	Pr. C ₃ A, tr. CaO	Pr. C ₃ A, tr. C ₄ AF	C ₃ A, C ₄ AF
1000	C ₃ A, C ₄ AF, tr. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, tr. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, s. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, s. CaO
1100	C ₃ A, C ₄ AF, tr. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, tr. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, s. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, s. CaO

2) Sample No. 2

Time (hrs.) Temp. (°C)	0.5	1.0	5.0	10.0
700	—	—	—	s. CaO
800	—	pr. C ₃ A, tr. CaO	pr. C ₃ A, tr. CaO	pr. C ₃ A, tr. CaO
900	pr. C ₃ A	pr. C ₃ A	pr. C ₃ A, tr. C ₄ AF	C ₃ A, C ₄ AF tr. CaO
1000	C ₃ A, C ₄ AF, tr. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, tr. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, tr. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, s. CaO
1100	C ₃ A, C ₄ AF, s. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, s. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, s. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, s. CaO

3) Sample No. 3

Time (hrs.) Temp. (°C)	0.5	1.0	5.0	10.0
700	—	—	s. CaO	s. CaO
800	s. CaO	pr. C ₃ A, tr. CaO	pr. C ₃ A, tr. CaO	pr. C ₃ A, tr. CaO
900	pr. C ₃ A, tr. CaO	Pr. CaO, tr. CaO	pr. C ₃ A, p. C ₄ AF	s. C ₃ A, C ₄ AF
1000	s. C ₃ A, p. C ₄ AF	C ₃ A, C ₄ AF, tr. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, tr. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, tr. CaO
1100	C ₃ A, C ₄ AF, tr. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, s. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, s. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, s. CaO

4) Sample No. 4

Time (hrs.) Temp. (°C)	0.5	1.0	5.0	10.0
700	—	—	—	tr. pr. C ₃ A, s. CaO
800	tr. pr. C ₄ A	pr. C ₃ A, tr. CaO	pr. C ₃ A	pr. C ₃ A
900	pr. C ₃ A	pr. C ₃ A	pr. C ₃ A, p. C ₄ AF	pr. C ₃ A, s. C ₄ AF
1000	C ₃ A, C ₄ AF, tr. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, tr. CaO	C ₃ A, C ₄ AF	C ₃ A, C ₄ AF, tr. CaO
1100	C ₃ A, C ₄ AF	C ₃ A, C ₄ AF	C ₃ A, C ₄ AF	C ₃ A, C ₄ AF, s. CaO

5) Sample No. 5

Time (hrs.) Temp. (°C)	0.5	1.0	5.0	10.0
700	—	—	tr. CaO	tr. pr. C ₃ A, s. CaO
800	s. CaO	pr. C ₃ A, s. CaO	pr. C ₃ A, s. CaO	pr. C ₃ A, s. CaO
900	pr. C ₃ A, tr. CaO	pr. C ₃ A, tr. CaO	pr. C ₃ A, p. C ₄ AF, tr. CaO	s. C ₃ A, C ₄ AF, tr. CaO
1000	s. C ₃ A, C ₄ AF, tr. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, s. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, s. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, s. CaO
1100	C ₃ A, C ₄ AF, s. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, s. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, s. CaO	C ₃ A, C ₄ AF, s. CaO

6) Sample No. 6

Time (hrs.) Temp. (°C)	0.5	1.0	5.0	10.0
700	—	tr. CaO	tr. CaO	tr. CaO
800	—	pr. C ₃ A	pr. C ₃ A	pr. C ₃ A
900	pr. C ₃ A	pr. C ₃ A, p. C ₄ AF	pr. C ₃ A, p. C ₄ AF	pr. C ₃ A, p. C ₄ AF
1000	C ₄ AF	C ₄ AF, tr. MgO	tr. C ₃ A, C ₄ AF, tr. MgO	p. C ₃ A, C ₄ AF, tr. MgO
1100	tr. C ₃ A, C ₄ AF, s. MgO	tr. C ₃ A, C ₄ AF, s. MgO	tr. C ₃ A, C ₄ AF, s. MgO	tr. C ₃ A, C ₄ AF, s. MgO

7) Sample No. 7

Time (hrs.) Temp. (°C)	0.5	1.0	5.0	10.0
700	—	—	s. CaO	s. CaO
800	pr. C ₃ A, s. CaO	pr. C ₃ A	pr. C ₃ A	pr. C ₃ A
900	pr. C ₃ A, p. C ₄ AF.	pr. C ₃ A, p. C ₄ AF	pr. C ₃ A, p. C ₄ AF	C ₄ AF
1000	tr. C ₃ A, C ₄ AF, s. MgO	tr. C ₃ A, C ₄ AF, s. MgO	tr. C ₃ A, C ₄ AF, s. MgO	tr. C ₃ A, C ₄ AF, s. MgO
1100	tr. C ₃ A, C ₄ AF, s. MgO	tr. C ₃ A, C ₄ AF, s. MgO	tr. C ₃ A, C ₄ AF, s. MgO	tr. C ₃ A, C ₄ AF, s. MgO

pr; proto, p; poor crystallized, s; small crystal peak, tr; trace

이 溫度에 따라 단계적으로 이루어지고 있음을 알 수 있었다. 즉 glass transformation의 吸熱 peak에서는 結晶生成이 이루어지지 않았으나 첫번째 發熱 peak에서는 準安定型의 proto-C₃A의 結晶生成이, 두번째 發熱 peak에서는 Ca-ferrite의 結晶生成을 볼 수 있었고 더우기 두번째 發熱 peak 뒤의 試料에서는 prote-C₃A가 安定型의 cubic-C₃A로 變型되어 있음을 보여 주었다.

C-A-F-S의 基本融液 유리에 K₂O와 MgO의 量을 달리하여 固熔시킴으로써 이들 融液固化物 상호간에 結晶化 경향이 뚜렷이 달라진 것은 있으나 K₂O의 量이 1.0% (重量比)에서 3.0% (重量比)로 증가함에 따라 glass transformation 溫度는 약간씩 저하되는 경향이 있으나 C₃A와 Ca-ferrite의 結晶生成溫度는 약간씩 높아지는 경향을 보여 주었다. 그러나 K₂O를 약 5.0% (重量比) 固熔시킨 試料에서는 結晶生成溫度가 오히려 약간 떨어지는 경향을 보였는데 이는 K₂O의 揮散성과 固熔의 不安定性에 기인하는 것이라 추측 된다. 또한 MgO를 加한 경우 glass transformation 및 結晶生成 peak 溫度가 다 같이 떨어졌으나 MgO와 K₂O를 加한 試料에서는 Ca-ferrite 生成 peak 溫度가 상당히 높게 나타났다.

3. 2 加熱條件에 따른 結晶生成

Table 1의 組成을 갖는 클링커融液의 固化物 試料를 溫度와 時間을 달리하여 加熱한 후 結晶生成 상태를 X線回折分析으로 實驗하였으며 그 결과를 각 試料별

로 Table 3에 표시 하였다.

완전 유리상태의 融液 固化物이 加熱溫度와 加熱時間을 달리 함에 따라 結晶化상태가 여러가지로 달라짐을 볼 수 있었다.

Table 3에서 보는바와 같이 각종 클링커 融液 固化物은 加熱條件에 따라 다양한 結晶化現象을 보여주고 있다. 이들 현상을 종합적으로 검토 하여 보던 모든 試料가 700°C 水準에서 미량의 CaO가 나타났고 800°C 水準에서는 proto-C₃A가 나타났다. Na₂O와 MgO를 固熔한 클링커 融液유리가 glass transformation 溫度 부근에서 CaO와 극히 不安定型 C₃A 結晶인 rhombohedral 型¹⁾이 생성됨을 알았거니와, 역시 準安定型인 proto-C₃A도 融液固化物로 부터 結晶이 생성되기 위해서는 初期段階에 CaO의 生成이 필요하리란 것을 알 수 있다. 또한 K₂O를 0~5% (重量比)까지 점차 증량 固熔시킨 試料들에서 高溫에서도 CaO가 遊離生成됨을 볼 수 있는데 이는 融液組成物에 K₂O가 CaO와 置換固熔 또는 K₂O의 첨가로 組成의 不均衡에 따른 현상일 것으로 생각 된다. Boikova²⁾와 Maki³⁾등도 Na₂O를 C₃A 組成에 첨가하여 熱處理할때 미량의 CaO가 生成됨을 보고하고 있으며 이는 不均一한 組成과 置換固熔에 따른것일 것으로 보고 있다. MgO를 固熔시킨 試料에서는 800°C 이상의 溫度에서 微量의 MgO가 遊離生成됨을 볼 수 있는데 이는 다른 結晶들이 生成됨에 따라 固熔限界이상의 MgO가 遊離되는 것이라 생각 된다.

K_2O 를 3.0%, 5.0% (重量比) 固熔시킨 試料에서는 $700^{\circ}C$ 에서 10時間 加熱한 경우에도 proto- C_3A 結晶이 生成되는 것으로 보아 K_2O 는 C_3A 의 結晶化를 용이하게 하는 것으로 보인다. Na_2O 를 C_3A 組成에 固熔시켰을 때¹⁾ proto- C_3A 의 結晶生成이 용이했던 것과 같은 경향이라 하겠다.

$900^{\circ}C$ 에서 5時間 이상의 加熱處理에서는 cubic C_3A 의 結晶이 生成되었고 아울러 Ca-ferrite (C_4AF) 結晶이 生成됨을 보여 주었다. 즉 準安定型의 proto- C_3A 結晶이 加熱時間을 길게함에 따라 또한 加熱溫度를 높임에 따라 安定型의 cubic C_3A 트 전환됨을 알 수 있다.

$1,000^{\circ}C$ 이상의 溫度에서는 모든 試料에서 生成된 結晶相이 거의 平衡狀態에 도달하고 있는 것을 볼 수 있는데 이는 光學顯微鏡하에서 유리 成分이 消失되었음을 확인함으로써 알 수 있다.

4. 結 論

포틀랜드시멘트 클링커의 融液과 같은 組成에 K_2O 를 0~5% (重量比) 固熔시킨 熔融固化物에 대하여 熱化學的 特性和 等溫加熱處理에 따른 結晶化現象을 연구하였다.

熔融固化物은 溫度의 상승에 따라 단계적인 結晶化反應이 일어난다. 初晶段階에서는 CaO 의 遊離, 그리고 proto C_3A 의 結晶化가 일어나고 끝으로는 cubic C_3A 로의 變換과 Ca-ferrite 의 結晶化가 이루어진다.

C_3A 에 대한 K_2O 의 固熔性은 상당히 不安定한 편이고 熔融過程에서의 K_2O 의 揮散이 심하게 일어난다.

參 考 文 獻

1) N. H. Christensen, "Multiphase Ternary Diffusion

Couples", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **60**, 7-8, 293(1977).
 2) N. H. Christensen, O. L. Jepsen and V. Johansen, "Rate of Alite-formation in Clinker Sandwiches," *Cem. and Conc. Res.*, **8**, 693(1978).
 3) R. M. Herath Banda and F. P. Glasser, "Crystallization of the Molten Phase in Portland Cement Clinker," *Cem. and Conc. Res.*, **8**, 665(1978).
 4) K. S. Han, F. P. Glasser and J. A. Gard, "Studies of the Crystallization of the Liquid Phase in Portland Clinker", *Cem. and Conc. Res.*, **10**, 443(1980).
 5) K. S. Han and F. P. Glasser, "Crystallization of the Liquid Phase Developed during Clinkering", *Cem. and Conc. Res.*, **10**, 483(1980).
 6) S. P. Varma and C. D. Wall, "A Monoclinic Tricalcium Aluminate Phase in a Commercial Portland Cement Clinker", *Cem. and Conc. Res.*, **11**, 567 (1981).
 7) F. M. Lea and T. W. Parker, "Investigations on a Portion of the Quarternary System: $CaO-Al_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3$ " *Phil. Trans. Royal Soc. (London), Series A*, **234**, 731(1934).
 8) A. I. Boikova, A. I. Domansky, V. A. Paramonova, G. P. Stavitskaja and V. M. Nikushchenko, "The Influence of Na_2O on the Structure and Properties of $3CaO \cdot Al_2O_3$ ", *Cem. and Conc. Res.*, **7**, 483(1977).
 9) I. Maki, M. Nishi and T. Sugimura, "Structural Changes in the Orthorhombic Modification of Tricalcium Aluminate", *Yogyo-Kyokai-Shi* **79**, (7), 241 (1971).