

크링카 鑛物中 Ferrite 격자상수 측정 및 현미경 관찰을 통한 냉각상태 추정

池 正 植

〈雙龍中央研究所〉

1. 서 언

시멘트 제조공정에서 클린커의 냉각에 대한 문제는 시멘트 품질상 매우 커다란 영향을 미치고 있기 때문에 이미 오래전부터 연구되어온 분야이다.¹⁻²⁾

최근 들어서는 이 냉각공정에 있어서 냉각속도의 최적화로 인한 에너지 보존, 클린커의 품질보증, dust 발생 억제, 저질원료의 사용 및 클린커의 운반, 분쇄 등과 관련하여 관심이 증가되고 있는 현상이다.³⁾

특히 시멘트 품질과 관련하여 Tomita 등⁴⁾은 냉각온도에 따른 시멘트의 물성시험에서 그 중요성을 보고 하였으며 Ono 등⁵⁾은 "Cooling Index" 라는 개념을 삽입하여 클린커의 냉각상태 및 강도 추정공식을 설정하였다. 이 외에도 클린커의 냉각에 따른 광물변화에 대해 많은 연구가 보고⁶⁻⁸⁾되어 있는 상태이나 확실하게 냉각상태를 단정하기 위한 여건은 아직까지 규정되지 않고 있는 실정이다.

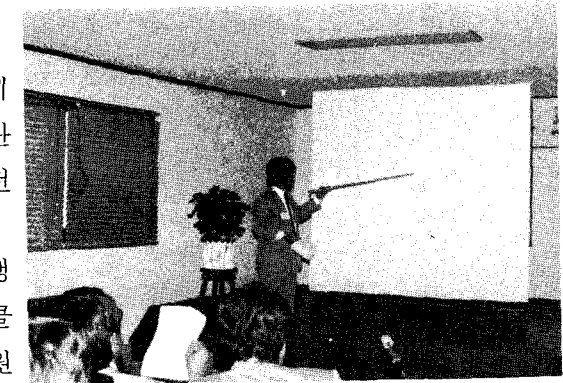
그 어려움은 시멘트 주·부원료의 결정상태 및 조성의 변화, 소성조건의 불안정으로 인한 클린커의 불균일, 클린커 광물의 상호 고용 및 미량 성분과의 치환에 의한 결정변화 등 실제 시멘트 품질에 영향을 미치는 인자의 다양함⁹⁾으로 인해 냉각분야에 대한 체계적이고 조직적인 보고서는 매우 요원한 문제로 되고 있다.

본 실험에서는 현재까지 기 보고된 것 중에서 냉각상태 판별에 가장 타당성 있는 현미경 관찰에 의한 C₃A 및 C₂S의 결정상태, XRD에 의한 ferrite의 격자상수 계산으로 그 가능성을 실험하였다.

2. 실험방법

2.1 출발물질

조성이 유사한 클린커 A와 B, C와 D 그리고 A 클린커와 유사한 조성의 Raw Mix



를 각각 사용하였다.

〈표-1〉 Chemical composition of various clinker

Clinker	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
A	20.7	5.9	3.8	64.2	2.8	0.15
B	21.0	5.4	4.2	63.8	3.0	0.15
C	21.2	5.9	3.8	65.0	2.8	0.16
D	21.6	5.4	3.4	62.9	2.9	0.12
E	21.7	6.0	3.6	63.2	1.9	0.19

Clinker	K ₂ O	Ig. loss	SO ₃	LSF	IM	SM
A	0.97	0.8	0.4	95.66	1.55	2.13
B	1.13	0.9	0.6	94.30	1.29	2.19
C	1.08	0.4	—	94.88	1.55	2.19
D	1.60	1.6	0.6	91.40	1.59	2.45
E	1.71	0.5	1.1	90.40	1.67	2.26

〈표-2〉 The burning and cooling condition of clinker and raw mix.

Sample No.	Quenching Temp. (°C)	Burning atmosphere	Burning time (min.)	free-CaO
A-1-1	1350	air	20	0.4
A-1-2	1300	air	20	
A-1-3	1270	air	20	
A-1-4	1250	air	20	
A-1-5	1200	air	20	
A-1-6	1150	air	20	
A-1-7	1100	air	20	
A-1-8	20			
A-2-1	"	CO ₂	20	0.4
A-2-8	"	"	20	
B-1-1	"	air	20	0.7
B-1-6	"	"	20	
C-1-1	"	air	40	1.6

3 시멘트 심포지움

(C'-1-1)	(#)	air	(20)	(3.8)

(C'-1-8)		"	"	
C-2-1	"	CO ₂	40	1.8
(C'-2-1)	(#)	"	(20)	(3.9)
C-2-8			"	
(C'-2-8)				
D-1-1	1350	air	20	
D-1-2	1300	air	20	
D-1-3	1270	air	20	
D-1-4	1250	air	20	
D-1-5	1230	air	20	
D-1-6	1200	air	20	
E-1-1	1350	air	20	
E-1-2	1300	air	20	
E-1-3	1270	air	20	
E-1-4	1250	air	20	
E-1-5	1230	air	20	
E-1-6	1200	air	20	

2.2 시료조제 및 소성내각

클린커 C의 조제는 R/M와 coal ash를 99.2 : 0.8의 비율로 5kg의 시료를 rubber ball을 장입한 자재밀 내에서 3시간 혼합한 후 여기에 일정량의 물을 가하여 직경 1cm 정도로 성구하였다. 성구된 시료는 100°C로 1일간 가열하여 수분을 완전히 제거시키고 900°C에서 40분간 탈탄산화시켜 소성시험을 수행하였다.

소성조건은 f-CaO 기준으로 1-2%와 3-4% 수준으로 하기 위하여 탈탄산화된 시료를 백금도가니에 넣고 1,450°C에서 40분, 20분씩 가열하였으며 이 때 소성분위기는 air와 CO₂ 분위기로 하였다. 클린커 A, B, C, D, E의 재가열 조건도 역시 1,450°C에서 20분, air와 CO₂ 분위기로 각각 소성하였다.

2.3 클린커의 현미경 관찰

미분상태의 클린커를 편광현미경을 이용하여 C₂S의 편광 color를 관찰하였으며 또한 괴상의 클린커를 호마이카로 마운팅하여 표면을 연마한 후 클린커 결정의 반사현미경 관찰을 실시하였다.

2.4 클린커의 XRD 측정

미분쇄된 클린커를 5g 채취하여 S.M 처리로 칼슘 실리케이트 광물을 용해시키고 남은 C_3A 와 C_4AF 계통의 광물에 대해 X선 회절 측정을 하여 ferrite의 격자상수를 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 현미경 관찰

3.1.1 클린커 A, B, C

미분상태의 클린커를 편광현미경을 이용하여 관찰한 결과 C_2S 결정의 전이온도에 따른 color의 변화가 매우 큼을 알 수 있는데 <그림-1>에서 보면 클린커의 급냉온도가 상승할 수록 C_2S 의 편광 color가 light yellow로 되며 급냉온도가 낮아질 수록 C_2S 의 편광 color는 brown-yellowish하게 관찰되었다.

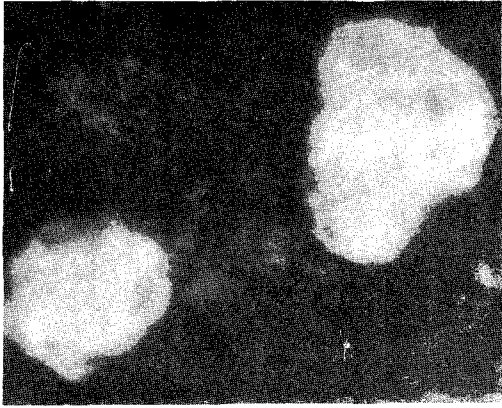
이러한 현상을 Ono 등⁶⁾은 클린커의 냉각온도에 따라 C_2S 에 고용되어 있는 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O 와 같은 성분들의 분리와 C_2S 의 결정 전이에 관련하여 설명하였다. 즉 클린커의 고온급냉시 C_2S 결정은 α -form의 무색으로 관찰되며 급냉온도가 저하 될수록 C_2S 결정에 고용되어 있는 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O 등의 성분들이 분리되어 C_2S 는 light yellow muddy yellow or amber로 된다고 하였다.

이러한 경향은 반사현미경 관찰에서도 확인되었다. 즉 냉각온도가 높을수록(1,250°C 이상) C_2S 결정의 texture가 clean하고 brightish하게 관찰되며 그 이하의 온도에서는 C_2S 의 texture에 다량의 striation 발생 및 결정 외곽이 finger type로 되어 나타난다.

C_3A 결정에 있어서도 급냉 개시온도가 1,250°C 이상 또는 이하일 경우 결정형상에 매우 커다란 차이점을 나타내고 있다. 즉 클린커가 1,250°C 이상의 고온에서 급냉될시 C_3A 는 fine 한 상태로 분포되어 관찰되나 1,250°C 이하의 저온에서 냉각될시 C_3A 가 커다란 zone을 형성한 상태로 관찰된다.

클린커의 고온급냉(1,250°C 이상)으로 인한 C_3A 의 fine crystal 생성은 C_3A 의 핵 생성속도 최대점이 결정성장속도 최대점과 비교하여 150~200°C 정도 더 높는데 기인된다.⁷⁾

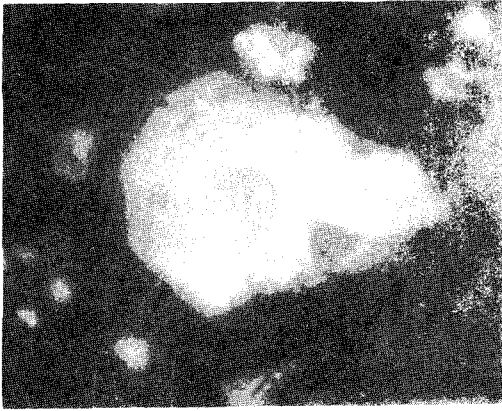
그러나 저온급냉(1,250°C 이하)시는 C_3A 의 핵 생성속도와 결정성장속도의 최대점을 모두 포용하므로 C_3A 의 커다란 결정 zone이 형성된다. 이상의 현미경 관찰결과로 클린커의 급냉 개시온도의 정확한 추정은 어려우나 냉각온도 범위의 추정은 가능하리라



A-1-1



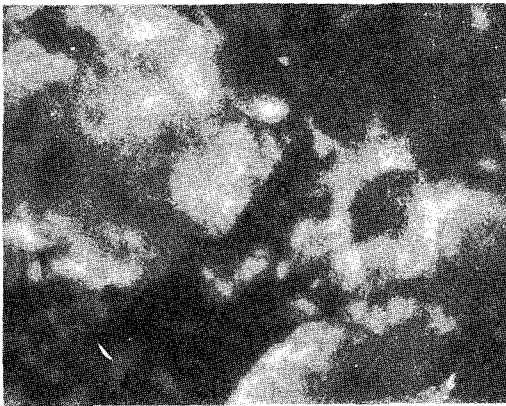
A-1-2



A-1-4

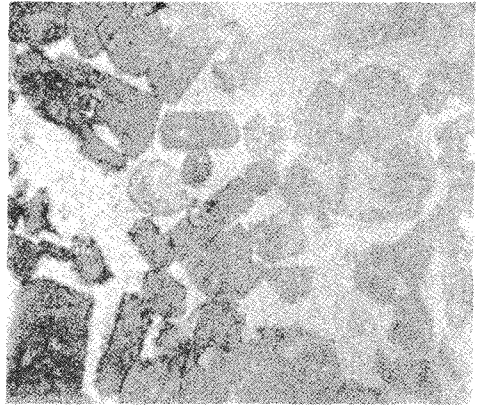
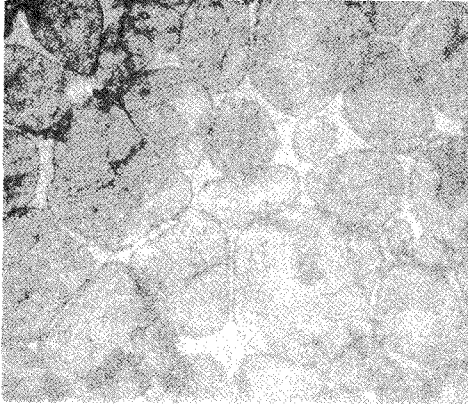


A-1-5

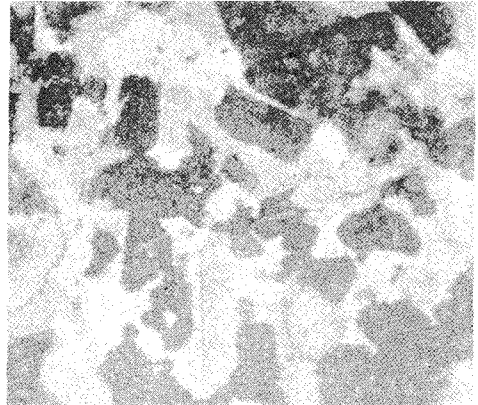
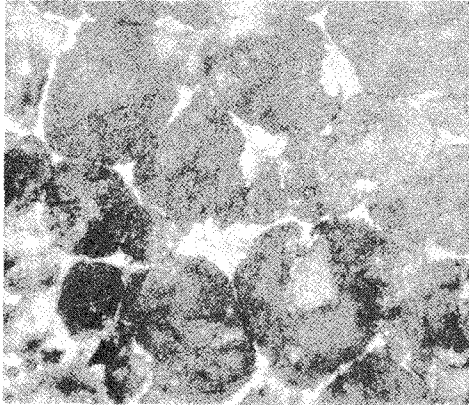


A-1-6

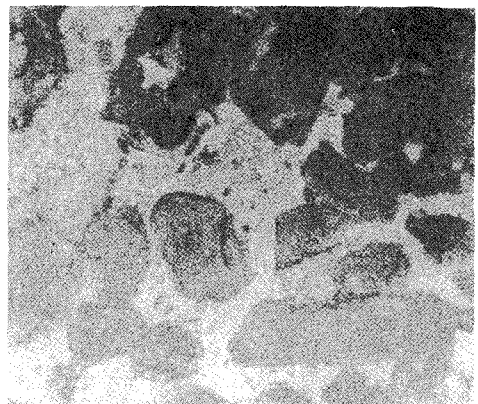
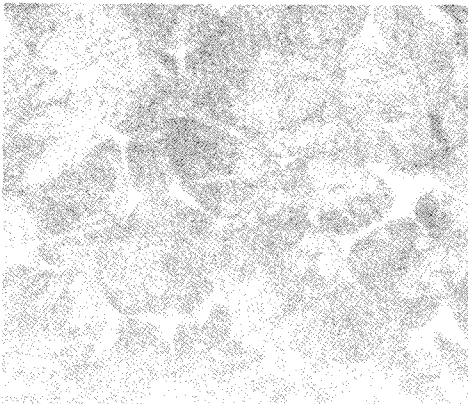
〈 그림-1 〉 **Polarizing microscopic
observation of the clinker
by different cooling**



A-1-2

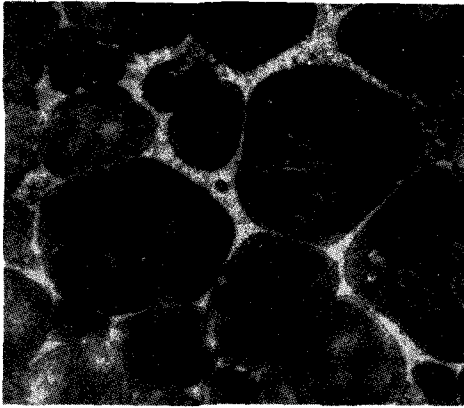


A-1-4



A-1-5

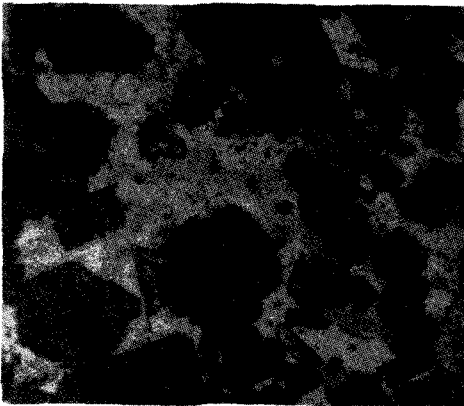
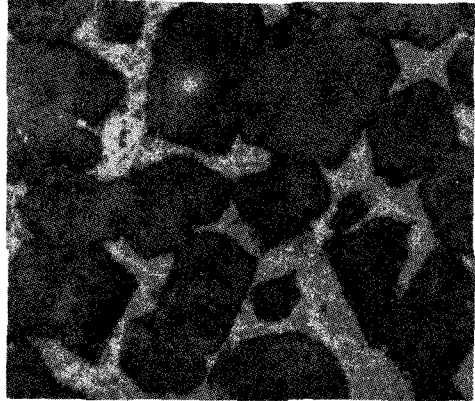
〈그림-2〉 Microstructure of the clinker A by different cooling



D-1-2



D-1-4



D-1-5



D-1-6

<그림-3> Microstructure of the clinker D by different cooling

사료된다.

우선 C_3A 에 대한 결정관찰로 냉각온도가 크게 $1,250^{\circ}C$ 이상, 이하로 구분이 가능하고 C_2S 결정의 편광 color 및 결정 texture, form의 관찰로 냉각수준의 간접적인 추정을 할 수 있겠다.

3. 1. 2 클린커 D, E

급냉온도에 따른 클린커 D와 E에 대한 편광 color는 클린커 A, B, C와 별 차이가 없으나 C_3A 결정에 대한 반사현미경 관찰에서 C_3A 결정이 large 한 zone을 형성하는 최대 온도가 클린커 A, B, C에 비해 클린커 D에서 $40\sim 50^{\circ}C$, 클린커 E에서 $30\sim 40^{\circ}C$ 낮게 관찰되었다(〈그림-3〉).

이러한 영향은 클린커의 화학성분 및 미량성분(특히 알카리)에 의해 C_3A 의 최대 결정핵 성장속도가 보다 저온으로 이동됨에 기인되는 것으로 사료된다. 또한 클린커 A, B, C에 비해 C_2S 결정은 C_3A 결정이 fine한 상태로 존재하는 온도까지는 비교적 결정면이 smooth한 편이나 그 이하의 온도에서는 매우 심하게 결정의곽이 분열되어 fingertype으로 되고 있다.

이상의 결과에서 클린커 A, B, C에 비해 다량의 알카리를 함유하는 클린커 D, E는 급냉온도가 $1,200^{\circ}C$ 부근 이상에서 C_3A 결정은 fine한 상태로 존재하나 그 이하의 온도에서는 large한 zone을 형성하여 존재하고 C_2S 결정의 편광 color와 결정형태는 앞서 기술된 클린커와 비슷한 형태로 냉각온도에 따라 존재함을 알 수 있겠다.

3. 2 XRD 측정에 의한 ferrite의 격자상수 계산

3. 2. 1 클린커 A, B, C

ferrite의 조성은 최대 온도($1,450^{\circ}C$)에서 급냉시 C_4AF 조성과 거의 일치되어 격자상수의 변화가 거의 없으나 그 이하의 온도에서 급냉시에는 ferrite의 조성이 $C_6A_2F - C_6AF_2$ 범위에서 변화하므로⁸⁾ ferrite의 냉각온도에 따른 격자상수 변화가 있으리라 사료되어 본 실험에서 사용한 클린커의 S.M처리 잔분에 대해 XRD 측정에 의한 ferrite의 격자상수를 계산하였다.

X선 회절 측정결과는 〈그림-4〉에 도시되어 있으며 여기서 ferrite의 결정을 orthorhombic으로 하여⁹⁾ (202) (141) (002)면의 격자상수 a, b, c를 계산, 〈그림-5〉에 도시하여 그 경향성을 관찰하였다.

X선 회절 peak의 형태를 보면 급냉이 $1,250^{\circ}C$ 부근 이상일 경우를 기준으로 $2\theta = 33.4 - 34$ 범위에서 ferrite peak의 (141)면과 (200)면의 갈라짐이 없이 (141)면 peak 측면에 빗대어 (200)면 peak가 약하게 나타나는 반면 $1,250^{\circ}C$ 이하의 온도에서 급냉되었을 시는 (141) (200) peak의 명확한 구분이 가능하다.

a와 c의 값에 있어서는 1,250°C 이상의 온도에서 급냉될 경우 냉각온도에 따라 매우 커다란 차이가 존재함을 알 수 있다.

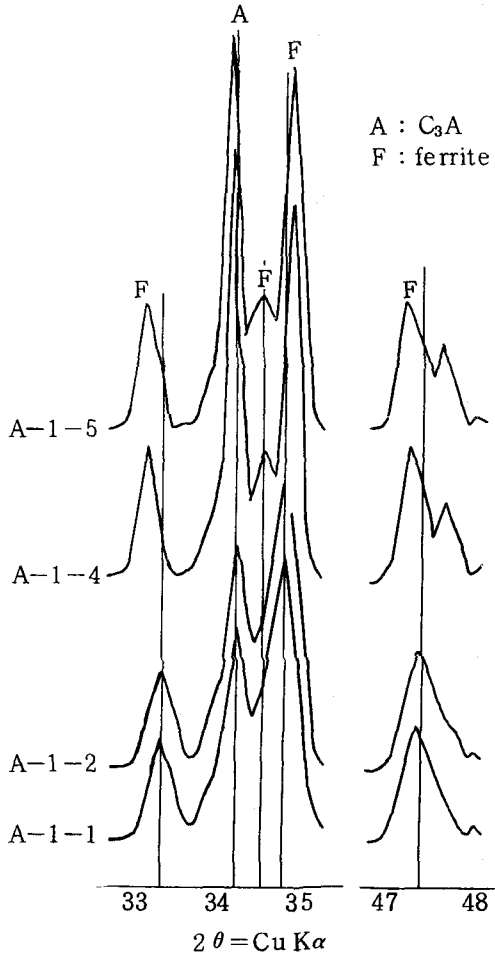
즉 ferrite의 격자상수는 클린커의 급냉온도가 1,250°C 이상 (C_3A 결정이 fine한 상태로 관찰되는 최저온도) 일시는 냉각온도 증가에 따라 b값도 거의 직선에 가까운 상태로 커지고 있으며 클린커 A, B, C간의 편차도 매우 적다. 이상의 결과에서 클린커 A, B, C와 유사한 조성의 클린커에 대해 급냉온도를 추정할시는 우선 반사현미경 관찰에서 C_2S 결정의 texture와 C_3A 결정의 분포상태로 보아 클린커의 급냉이 1,250°C 이상으로 판단될 때 클린커의 S.M 처리 잔분에 대한 XRD 측정으로 ferrite의 격자상수를 계산한 후 b값을 <그림-6>에 plot하여 클린커의 급냉 개시온도를 추정할 수 있겠다.

3.2.2 클린커 D, E

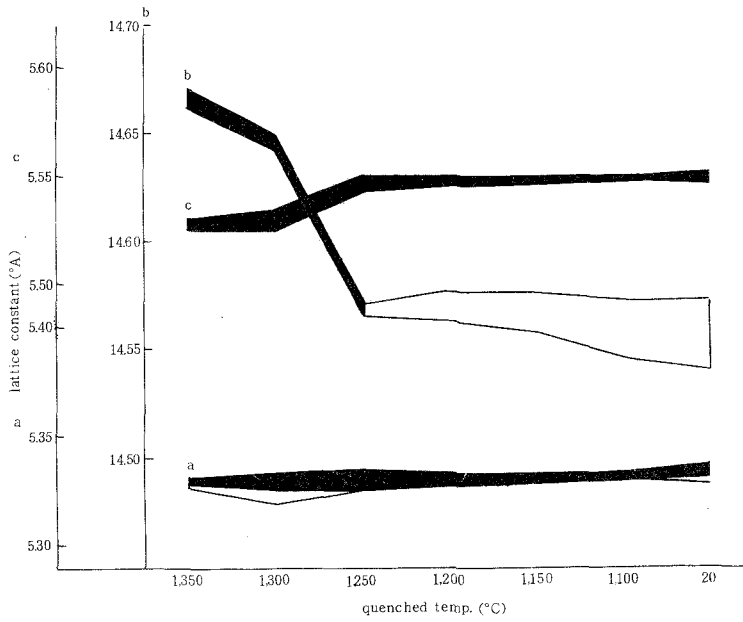
현미경 관찰에서 클린커 D, E는 C_3A 결정이 fine한 상태로 분포되는 최저온도가 클린커 A, B, C에 비해 40-50°C 낮게 관찰되었다.

이러한 경향은 클린커의 XRD 측정에 의한 ferrite의 peak 형태와 격자상수 계산에서도 관찰되었다. 클린커 D, E의 ferrite 격자상수 변화는 급냉온도가 1,200°C 부근을 기준으로 1,200°C 이상 급냉시는 냉각온도에 따른 격자상수 b값이 거의 직선적으로 변화하며, <그림-6> 클린커 D와 E와의 차이는 클린커의 화학성분의 차이에 기인된다고 볼 수 있겠다.

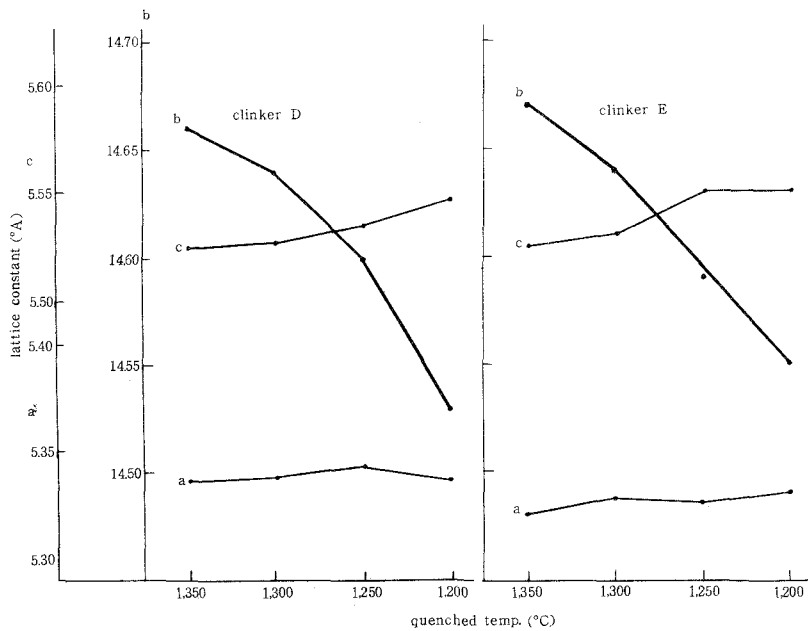
이상의 결과에서 클린커 D, E와 유사한 조성의 클린커에 대해 급냉 온도를 추정할시는 클린커 A, B, C에서와 똑같은 방법으로 추정할 수 있겠으나 여기서는 클린커의 급냉온도가 1,200°C 이상에서 부터 추정할 수 있다는 것이 다르다고 할 수 있겠다.



<그림-4> XRD patterns of clinker A. by different cooling



〈 그림-5 〉 The change of the lattice constant of ferrite by the cooling condition of clinker A, B, C.



〈 그림-6 〉 The change of the lattice constant of ferrite by the cooling condition of clinker D, E

4. 결 론

클린커의 화학성분에 따라 급냉온도의 추정 가능한 온도에 차이가 있으나 추정방법은 똑같으므로 다음과 같이 요약할 수 있겠다.

4.1 클린커 A, B, C에 대해

1) 급냉온도가 1,250-1,350°C 일 때

(1) 현미경 관찰시 C₃A 결정이 fine 하고 C₂S의 편광 color가 light yellow 하며 C₂S 결정 제면이 매우 smooth 하고 clean 하다.

(2) XRD 측정시 ferrite의 (141) (200)면 peak가 거의 동시 발생 ferrite의 격자상수 계산에 의한 calibration curve의 작성으로 냉각온도의 보다 정확한 추정이 가능하다.

2) 급냉온도가 1,250°C 이하일 때

(1) 현미경 관찰시 C₃A 결정이 large zone으로 존재하고 C₂S 결정 texture 및 제면이 매우 거칠며(finger type) 다량의 striation이 존재한다.

(2) XRD 측정시 ferrite의 (141) (200)면 peak의 분리 발생 ferrite의 격자상수 계산으로 인한 냉각온도의 정확한 추정이 불가능하다.

4.2 클린커 D, E에 대해

클린커 A, B, C의 경우는 1,250°C를 기준으로 C₃A 형상 및 급냉온도 추정 가능온도를 제시하였으나 클린커 D, E의 경우는 1,200°C를 기준으로 C₃A 형상 및 ferrite의 격자상수 계산에 의한 방법으로 급냉온도 추정이 가능하다.

REFERENCE

1. W.M. Lerch, W.C. Taylor, Concrete Cement Mill Section 199, 217 (1937).
2. Suzukawa, Yamane, etc. Semento Gijutsu Nempo (8) 32 (1954).
3. T.K. Chatterjee, S.N. Ghosh, The effect of cooling rate on cement properties, World Cem. Technol., Vol. 11, No. 5, 252-57.
4. Tomita, Ohgawa, etc. Semento Gijustu Nempo (10) 23.
5. M. Ono, M. Nagashima, Effect of cooling conditions of clinker on strength of cement, 6th I.S.C.C Sup. Paper Section I-4 (1974).
6. Y. Ono, S. Kawamura, Y. Soda, Microscopic observations of Alite and Belite and hydraulic strength of cement, 5th I.S.C.C. Sup. Paper, Section I-79 (1968).
7. V.L. Shestakov, V. Z. Pirotsky, 6th Sup. Paper Section I-4 (1974).

8. Miyazawa, Tomita, Semento Gijutsu Nempo (22) 37 (1968).
9. H. Lehmann, S. Transtel, P. J. Jacob, Studies to determine the order -- disorder of alite, Tonind.-Ztg. Keram. Rdsh., 86, 1962, pp. 316-21, 33
10. A Narjes, The effect of steam treatment on cement clinkers of various compositions, Zem.-Kalk-Gips, 12, 1959, pp. 12-36.
11. H.M. Sylla, Effect of clinker cooling on the setting and the strength of cement, Zem-Kalk-Gips, 28, 1975, pp. 357.
12. O.L. Jepsen, Cement strength and their relation to cooling rate and type of cooler, Zem-Kalk-Gips, Vol. 29, No. 2, 1976, pp. 62-64.