시멘트化學❹

포틀랜드 시멘트 크링카와 시멘트의 物性

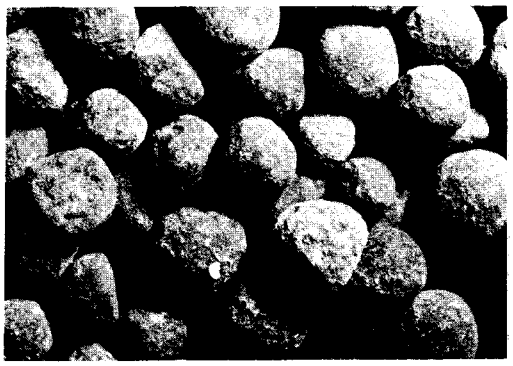
崔 相 屹
〈漢陽大學校敎授 · 工博〉

1. 크링카

포틀랜드 시멘트 크링카는 보통 3~20㎜ 크기의 둥근 입자(〈그림-1〉)로 검은 녹색인데 이 색은 ferrite상(Mg^{2+} 함유)에 따라 변하며 Mg가 없으면 담황색이 된다. 또 키른 분위기가 환원 분위기일 경우는 황갈색이 되며 크링카 속은 산화가 덜 일어난다. 전형적인 크링카의 용중(liter weight)은 1.25~1.35㎏/ℓ로서 밀도는 3,150~3,200㎏/㎥이다.

크링카를 구성하는 가장 중요한 화합물은 C_3S로서 보통 포틀랜드 시멘트의 경우 50~55%이며 C_2S가 약 25% 그리고 aluminate나 ferrite가 각각 약 9%로, 이 화합물이 시멘트의 제 성질에 영향을 미치고 있다. 크링카의 미세조직은 원료의 특성과 소성과정에 따라 결정된다. 많은 새로운 연구 기기의 개발과 연구로 크링카의 캐릭터리제이션이 이루어지고 있으며 조성과 구조, 전이, 결합 등을 고려한 물성론적 고찰로부터 크링카의 생성기구, 수화성상 및 수화 생성물의 물성 등이 연구되고 있다.[1]

여기서는 크링카의 특성 중 수화에 관한 성질을 제외한 다른 물리 화학적 성질을 다루고자 한다.



〈그림-1〉 Portland cement clinker

2. 시멘트의 분말도

시멘트는 크링카를 3~30㎛ 크기로 미분쇄하여 만들어지는데 이때 약간의 석고가 첨가된다. 포틀랜드 시멘트의 분말도는 Blaine법에 의한 비표면적으로 3,000~5,000㎠/g이다. 시멘트의 분말도는 시멘트 성질 중 중요한 것중의 하나로 미립자가 많을수록 수경성이 좋고 강도발현도 크다.

분말도 측정법은 여러 방법이 있다.[2,3] 체를 이용한 방법은 일정 크기 이상의 미분말의양을 측정하는 방법이다. 모든 입도 범위에 널리 적용되는 방법으로는 액체 중에서의 침전원리에 기초한 방법으로, 오래된 것으로는 Andreason pipette법이 있으며 X-ray sedigraph법은 침전 상태를 X선 흡수로 감지하는 것으로 Stoke의 법칙에 의해서 계산된다. 최근에는 laser 빔을 사용하는 방법도 개발되었다. 광학 현미경도 입자의 형태나 분포에 대한 정보를 준다.

입자의 형태와 입자의 응집 등은 입도 분포해석에서 불확실성을 줄 수 있으며 그 결과 서로 다른 방법들의 측정값이 일치하지 않을 수 있다.

〈그림-2〉는 X-ray sedigraph를 이용하여 얻어진 포틀랜드 시멘트의 입도 분포 예이다.[4] 시멘트의 입도 분포를 나타내는 방법의 하나로 Rosin-Rammler 함수가 있다.

$$\ln\left(\frac{100}{R}\right) = n(\ln X - \ln X_0)$$

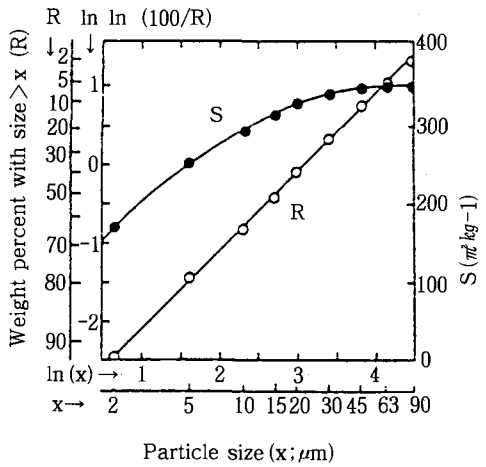
시멘트의 비표면적은 보통 공기 투과법으로 측정한다. 이 방법은 시멘트 bed를 공기가 투과할 때 투기성과 비표면적 관계로부터 구하는 것으로 시멘트의 밀도, 분말 bed의 기공률, 압력차, 유속, 공기의 점도 등으로부터 계산된다. 일반적으로 Blaine법이 많이 쓰이고 있는데 그 이외에도 Lea-Nusce법이 있다.

비표면적을 측정하는 다른 방법으로는 Wagner법이 있다. 이 방법은 시멘트 입자들을 광유속에서 분산 현탁시키고 입자들의 침강상태를 빛의 투과를 이용하여 측정하여 입자의 분포상태로부터 비표면적을 구하는 방법이다. Wagner법에 의한 비표면적 S_W와 Blaine법의 비표면적 S_B 사이에는 대략

$$S_B/S_W = 1.75 \text{ 또는 } S_W = S_B^{0.75}$$

의 관계가 있다.

또 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 기체흡착법으로도 비표면적을 구할 수 있다.



〈그림-2〉 Rosin-Rammler plot of the particle size distribution of a typical Portland cement[4]
S= specific surface area attributable to particles of size smaller than x.
Open circuit grinding.

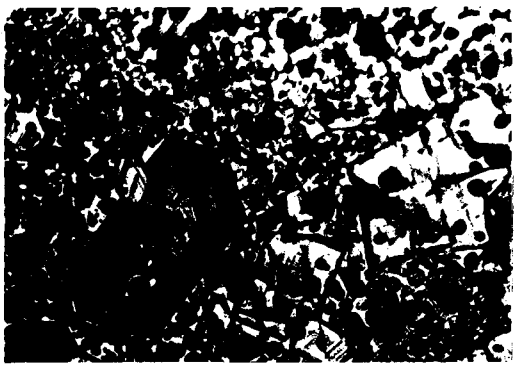
시멘트의 구성하는 상들의 분쇄성이 다르기 때문에 조성에 따라 입자들의 크기 비율이 다르다. 입자의 크기가 증가함에 따라 alite의 양은 감소하고 belite의 양은 증가하는데[5] aluminate와 ferrite의 양은 영향을 받지 않는다. 석고는 미세한 크기 부분에 집중되어 있다.

3. 크링카의 미세조직

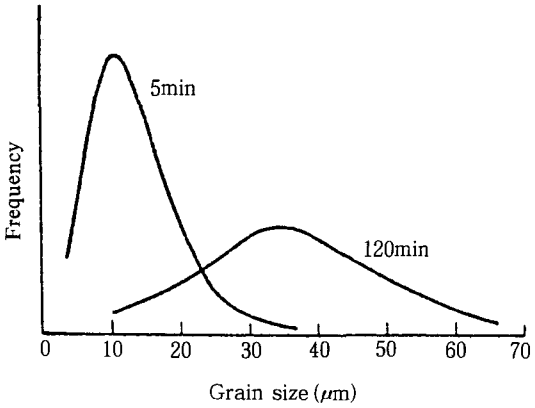
원료조합과 크링카 생산과정의 여러 공정은 생성되는 크링카 광물의 미세조직을 결정하며 이 미세조직은 시멘트의 여러 물성과 수화성상을 결정한다. 따라서 미세조직은 크링카의 품질을 말해주며 또 키른내에서의 과정 등 크링카 생성과정에 대한 정보를 제공한다.

포틀랜드 시멘트 크링카에서 alite의 생성은 고온의 융액에서의 결정성장이며 이 융액은 alite의 생성을 비교적 저온에서 촉진시키고 성장시 다른 성분의 존재는 alite의 미세조직을 복잡하게 만든다.

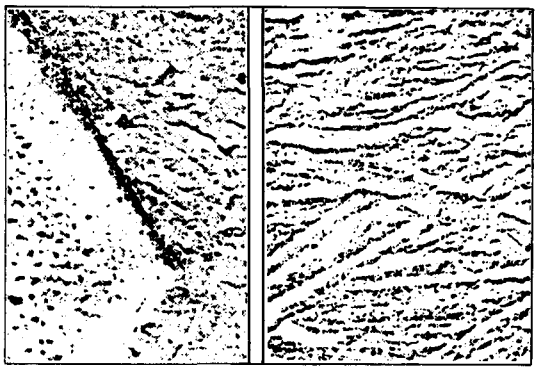
Maki[6]는 alite의 결정성장을 많은 융액 환경에서 급속하게 성장하는 불안정한 성장과 적은 융액 환경에서의 성장속도가 느린 안정성장으로 구분하였다. 불안정 성장시에는 결정격자 중의 불순물 특히 Al, Fe 등의 농도가 크고 구성 결정상은 M_1이 보통이며, CaO나 belite 및 미세한 기포 등을 내포한다. 한편 안정 성장시에는 결정 중에 불순물의 농도는 적고 상온에서는 M_3로 되고 비교적 완전한 결정이



〈그림-3〉 Optical micrograph of anomalously large alite[8]



〈그림-4〉 Grain growth of belite at 1,600℃[9]



〈그림-5〉 Electron micrograph of (a) alite and (b) belite

된다.

일반적으로 과포화도의 변화에 따라 크링카 형성의 초기에는 불안정 성장이 우세하고 후기에는 안정성장이 지배적이 된다. 불안정 성장이 오래 계속되면 결정은 조대해지고 형태적 불규칙성이 증가한다. 초기의 도달 과포화도가 크면 높은 핵생성 빈도와 그에 따르는 급속한 과포화도의 감소로 많은 작은 결정이 생성하는 경향이 있다. 크링카 형성시 고온에서 오랜 시간 유지하면 안정하게 재결정이 일어나 미세조직이 바뀐다. 재결정 생성상은 M_3가 일반적이다.

〈그림-3〉은 크링카 생성 반응에서 적정량 이상의 SO_3가 존재할 때 작은 C_3S는 소실되고 큰 C_3S가 이상성장 또는 불규칙하게 성장한 것을 보여주고 있으며 더 많은 SO_3의 존재는 C_3S의 생성을 억제하였다.[7,8]

Belite의 성장과 형태의 변화는 주로 재결정에 따라 생기며 크링카의 소성온도나 체류 시간의 지표로 된다(〈그림-4〉).[9] Belite의 입경은 1,400℃ 이상에서의 유지시간과 관계가 있다. 미세조직은 주로 냉각시의 상전이와 이용석출에 의하여 형성되며 복잡한 조직으로 현미경 관찰시 줄무늬가 관찰된다.

융액상은 냉각시 결정화하여 aluminate, ferrite, glass상을 주로 하는 미세조직을 형성하고 alite와 belite상의 간극을 메꾼다. 이 간극물질을 구성하는 상이나 조직은 액상의 화학조성, 물성 및 냉각속도에 따라 바뀐다.

크링카의 화학조성은 크링카를 구성하는 상들의 상대적 양에 영향을 미친다. 너무 높은 LSF는 f-CaO의 양을 증가시킨다. 원료의 분쇄상태가 좋지 않을 때 큰 덩어리의 f-CaO나 belite가 존재할 수 있으며 소성 부족시 f-CaO가 많고 alite의 생성이 적으며 과소성시는 큰 alite 결정을 많게 한다. 크링카의 서냉은 간극물질의 조직이 조잡해지며 투과빛으로 볼 때 belite의 색이 노란색으로 된다. 또 belite 결정의 모서리를 깔쭉깔쭉하게 만들며 alite에 적은 belite 결정들을 침적시킨다.

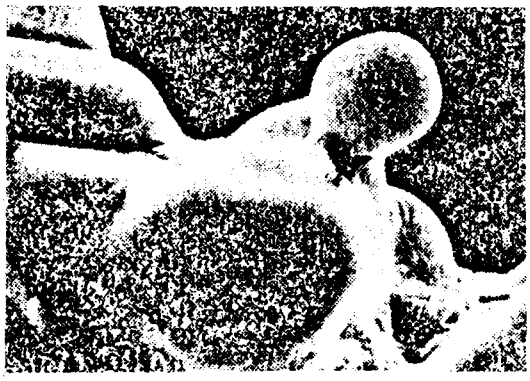
광학 현미경 관찰은 크링카의 미세구조에 대한 많은 정보를 제공한다. 크링카 단면을 연마하고 etching하여 반사 현미경으로 관찰하면 alite는 6각형 모양의 외형을 갖는 황갈색 결정이며 belite는 둥글게 보이고 간극상의 aluminate는 회색으로 그리고 침식되지 않은 ferrite는 밝게 보인다.

편광 현미경 관찰은 이들 구성상들의 외형외에도 광학적 성질을 알 수 있다. Alite의 복굴절률은 작은데 석출온도에 따라 즉 석출온도가 높을수록 조금 커진다. Belite의 복굴절은 비교적 크다.

전자현미경도 미구조 관찰에 유용하다. 〈그림-5〉는 alite와 belite의 전자현미경 사진이다.

크링카 단면에 대한 주사전자 현미경 관찰도 크링카 해석에 이용되고 있으며 energy dispersive X-ray analysis로 상들을 정량적으로 분석할 수 있다(〈그림-6〉).

Ono는 크링카 광물의 광학 현미경적 특징과 소성조건과의 관계를 대응시켜 이로부터 크링카의 품질관리와 시멘트의 강도도 추정하였다.[10] 즉 소성과



〈그림-6〉 Alite(★) and belite(•). X-ray pattern shows different Ca concentrations for equal amounts of Si(×1, 200)

XRD powder pattern of a typical Portland cement

〈表-1〉

2θ°	d(nm)	I_{pk}	Main phases	2θ°	d(nm)	I_{pk}	Main phases
11.7	0.756	5	Gyp	34.4	0.2607	83	Ali, Bel
12.1	0.731	6	Fer	36.7	0.2449	6	Ali
14.9	0.595	6	Ali	37.4	0.2404	2	Bel
20.7	0.429	7	Gyp	38.8	0.2321	12	Ali
21.9	0.406	2	Alu	39.5	0.2281	5	Bel
23.0	0.3867	7	Ali	41.3	0.2186	41	Ali, Bel
23.4	0.3802	3	Bel	41.6	0.2171	16	Ali, Bel
24.4	0.3648	3	Fer	44.1	0.2053	6	Fer
25.3	0.3520	4	Ali	44.5	0.2036	3(B)	Bel
26.4	0.3376	2	Bel	44.7	0.2027	2	Bel
27.6	0.3232	2	Bel, Ali	45.8	0.1981	10	Ali, Bel
28.1	0.3175	4	Ali, Bel	47.0	0.1933	11	Ali
29.1	0.3069	5	Gyp	47.4	0.1918	8(B)	Fer
29.4	0.3038	60	Ali	47.8	0.1903	7	Alu
30.1	0.2969	19	Ali	49.9	0.1828	5	Ali, Fer
31.1	0.2876	4	Bel, Gyp	51.7	0.1768	33	Ali
32.2	0.2780	100	Ali, Bel, Fer	51.8	0.1765	35	Ali
32.6	0.2747	85	Ali, Bel	56.0	0.1642	2	Ali
33.2	0.2698	40	Alu, Ali	56.6	0.1626	18	Ali
33.9	0.2644	23	Fer	59.4	0.1555	3	Alu
				59.9	0.1544	6	Ali

CuKα radiation. I_{pk}=relative peak height(B=broad). Phases are given in decreasing order of their contributions to each peak, ones making only minor contributions being omitted. Ali=alite, Bel=belite, Alu=aluminate, Fer=ferrite, Gyp=gypsum.

정을 단순화하여 승온속도, 최고온도, 유지온도, 냉각속도 등의 조건과 alite의 입경과 복굴절, belite의 입경과 색과의 상관관계로부터 28일 강도를 추정한다.

크링카의 미세구조 연구에서 X-선 회절분석은 상조성의 정성과 정량분석 및 다형 변태 등의 연구에 큰 구실을 한다. 〈表-1〉은 크링카 상들에 대한 XRD pattern이다.[2] 조성과 다형에 의한 pattern의 변동가능성은 분석에 어려움을 줄 수 있다. 정량분석에서는 보통 내부표준 물질법이 사용되는데 내부표준물질로는 TiO_2, Si, KBr, corundum 등이 사용된다.

열분석은 크링카 생성과정에서의 열변화 연구에도 유용하며 크링카 또는 시멘트의 상분석에도 사용된다.[1,2] 시멘트를 N_2 분위기에서 4℃/min로 가열할 때 100~200℃에서 석고 또는 반수석고의 분해, 400~500℃에서 $Ca(OH)_2$의 분해, 500~800℃에서 $CaCO_3$의 분해가 일어난다. 소량의 $Ca(OH)_2$는 저장시 수화로 인한 것이고 $CaCO_3$는 탄산화 또는 첨가된 $CaCO_3$에 의한 것이다. 공기 중에서 300~400℃에서의 무게 증가는 크링카가 환원조건에서 생성되었음을 시사하는데 분쇄시 철분의 과도혼입 때문이기도 하다.

적외선 분광분석과 Raman spectroscopy도 크링카와 시멘트 연구에 이용되고 있다.

이들 기기들에 의한 연구는 더욱 발전이 기대된다.

4. 크링카 광물의 상분리

크링카 광물은 중액 처리에 의한 방법과 화학처리에 의한 방법으로 분리할 수 있다.

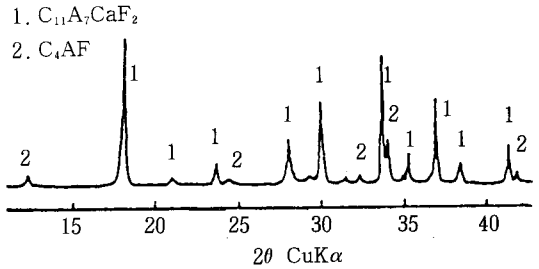
중액 분리법은 오래전부터 하고는 있으나 매우 힘들며 분리물이 전체 시료를 대표할 수 있는지가 문제이다.

화학처리법[1,2] 으로는 다음과 같은 것들이 있다. Salicylic acid-methanol 용액(SAM)은 silicate 상을 녹이는데 이것은 f-CaO, alite, belite 순으로 녹여 간극물질을 분리시킨다. Maleic acid-methanol 용액도 silicate 상을 녹이며 Trimethyl silylation법으로도 silicate 상을 추출하여 aluminate와 ferrite상을 포함한 잔류물을 남긴다.

한편 sucros-KOH 용액(KOSH 시약)은 silicate와 미량상만 남긴채 aluminate와 ferrite를 녹인다.

SAM과 KOSH 처리법을 조합하면 주로 belite로 이루어진 잔류물을 얻을 수도 있다. Free-lime을 녹이기 위하여는 ethylene glycol 처리, ethanol-glycerol 또는 acetoacetic ester와 butan-2-ol (Franke solvent)이 사용된다.

〈그림-7〉은 SAM법으로 초속경 시멘트 크링카를 분리하여 aluminate와 ferrite상만을 분리한 것의 X선 회절도이다.



〈그림-7〉 X-ray diffraction patterns of separated phase from rapid hardening cement clinker by salicylic acid-methanol method

〈REFERENCES〉

1) 최상흘, 제3회 시멘트 심포지엄, 19, (1975)
2) H.F.W.Taylor, Cement Chemistry, 96, Academic Press (1990)
3) 일본 Ceramics 협회, Ceramic 공학 Handbook, 975, 技報堂(1989)
4) M.S.Summer, N.M.Hepher, G.K.Moir, 8th Int. Cong.Chem.Cement, Vol.2, 310(1986)
5) W.A.Gutteridge, Br.Ceram.Proc., 35, 11 (1984)
6) I.Maki, 8th Int.Cong.Chem.Cement, Vol.1, 34 (1986)
7) K.S.Han, S.H.Choi, S.B.Cho, S.Y.Hong, J. H.Kim, 2nd NCB Int.Seminar on Cement and Building Materials, Vol.4, Ⅸ-54(1989)
8) H.M.Cheong, S.H.Choi, K.S.Han, 투고 중 (1991)
9) I.Maki, H.Haba, S.Takahashi, Cem.Concr. Res., 13, 689(1983)
10) Y.Ono, 7th Int.Cong.Chem.Cement, Ⅱ, 1-206 (1980)