

클링커 냉각조건에 따른 간극질 변화와 초기수화 특성 고찰

김철민 · 차완호* · 김성수

〈아세아시멘트 제천공장〉

I. 서 론

시멘트 제조시 주요공정인 소성공정의 최적화는 공정안정 뿐만 아니라 시멘트 품질측면에서도 매우 중요한 사항으로 인식되고 있으며, 그중에서도 클링커 냉각공정은 Belite나 알루미네이트상과 같은 클링커 광물 형성에 큰 영향을 미치기 때문에 이들 변화를 파악하는 것은 중요한 과제라 할 수 있다.

냉각속도와 관련하여 알루미네이트상에 있어서의 영향은 결정형(반응성)과 생성량의 변화로 압축된다. Laszlo¹⁾ 등은 냉각속도와 관련하여 급냉에서는 Cubic에 가까운 알루미네이트상이 서냉에서는 Orthorhombic에 가까운 알루미네이트상이 존재하며, 냉각속도가 저하하는 경우 고용 알카리가 증가되어 알루미네이트상의 반응성이 증가된다고 하였다.

이와 유사하게 岩淵俊次²⁾ 등은 환원분위기와 더불어 클링커 냉각개시온도가 저하하는 경우 고용불순물의 용출에 기인하여 알루미네이트상의 생성량이 증가하고, 또한 알루미네이트상은 발생상태가 양호할수록, 즉 용융상태로부터 천천히 결정화 될수록 반응성이 증가된다고 하여 알카리 고용 이외에 서냉에 의해서도 알루미네이트상의 반응성이 증가되는 것으로 보고하고 있다.

이와 같이 냉각조건에 따른 알루미네이트상의 변화는 주로 시멘트의 초기수화와 응결 및 유동 특성에도 영향을 미칠 것으로 예상되어 이에 대한 검토가 필요하다.

본 연구에서는 조합원료 및 클링커를 이용 냉각속도별 클링커를 실험실에서 제조하고, 냉각속도 차이에 따른 클링커 광물의 변화를 간극질 중심으로 검토하였으며, 이러한 클링커 물성변화가 시멘트의 초기 수화특성과 유동성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

II. 출발원료 및 실험방법

1. 출발원료 및 클링커 제조

본 시험에 사용한 출발원료의 화학성분 분석결과를 <표 1>에 나타내었다.

채취한 조합원료는 소정의 미분탄 Ash를 혼합하고 Pellet화 하여 실험실 전기로에서 소성하였으며, 냉각속도를 급냉, 보통냉각, 서냉으로 구분하여 클링커를 제조하였다.

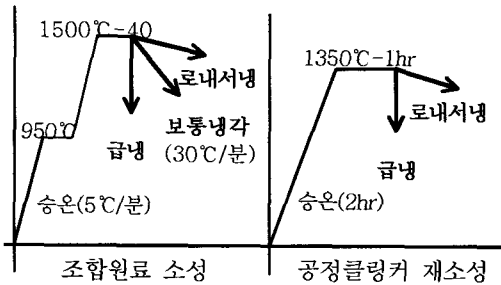
한편 공정에서 채취한 클링커에 대해서는 전기로에서 재소성 과정을 거쳐 냉각조건별로 클링커를 제조하였다.

<그림 1>에 소성 클링커의 시료구분과 소성사이클을 나타내었다.

<표 1> 출발원료 화학성분

	LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	LSF	SM	IM
조합원료	35.05	14.17	3.18	2.25	42.62	1.28	0.29	0.68	92.72	2.69	1.41
클링커	0.58	22.22	5.05	3.69	64.79	2.17	0.51	0.93	91.30	2.54	1.37

시료구분		소 성 조 건	냉 각 조 건
전기로 소 성	급냉	• 950°C-30분 가소	1,500°C 급냉
	보통	• 5°C/분 승온	30°C/분 냉각
	서냉	• 1,500°C-40분 소성	로내 서냉
재소성	급냉	• 1,350°C-2hr 승온	1,350°C 급냉
	서냉	• 1,350°C-1hr 소성	로내 서냉



〈그림 1〉 클링커 시료구분 및 소성사이클

2. 실험방법

2.1 클링커 광물특성

냉각조건에 따른 클링커 간극상의 특징을 파악하기 위하여 반사광 현미경 검경을 실시하였다. 검경은 클링커 시편을 예폭시 Mounting, Grinding, Polishing한 후, 1.5% Nital Solution으로 10초 에칭하여 실시하였다.

간극질의 XRD 분석은 선택용해법(S.M법)에 의해 살리실산(5%)-메탄올 용액 100ml에서 클링커 5g을 2시간 교반하여 실리케이트 부분을 용해시킨 후, 잔분(알루미늄, 페라이트, MgO 등)에 대하여 분석하였다.

2.2 시멘트 제조 및 초기 수화특성

앞에서 제조한 냉각속도별 클링커에 대하여 석고를 첨가하여 시멘트를 제조하고, 초기 수화특성 검토를 위해 Conduction Calorimeter(전도 열량계)에 의한 미소수화열 분석과 시멘트 페이스트의 유동성 시험을 실시하였다.

유동성은 간이방법인 페이스트 Flow 시험을 채택하였으며, W/C 및 SP제(나프탈렌계) 별 2수준에 대하여 2분간 손비빔하여 유리관 위의 100cc 용기를 채운 후 들어올려 자연유동한 지름값으로 평가하였다.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

1. 클링커 광물특성

1.1 반사광 현미경 검경결과

전기로 소성 클링커 및 재소성 공정 클링커에 대한 반사광 현미경 분석 결과를 〈그림 2〉 및 〈그림 3〉에 나타내었다.

먼저 〈그림 2〉의 전기로 소성 클링커에서 냉각속도가 급냉에서 서냉으로 갈수록 Alite 부분(〈사진 1, 4, 7〉 참조)은 결정 경계부분이 분해된 형태와 결정내 고용불순물의 용출에 의한 Dotlike 형태를 나타내었으며, Belite는 분해되어 저온형 Belite로 전이되는 현상을 나타내었다.

한편 간극질 부분에 있어서는 급냉 클링커의 경우 미세한 회색 알루미늄 결정이 Matrix 내에 균일하게 분포하는 반면, 서냉으로 갈수록 회색의 알루미늄상이 조립으로 결정화 되고, 밝게 반사되는 페라이트상과 구분되어 영역을 형성하는 형태로 존재하였다.

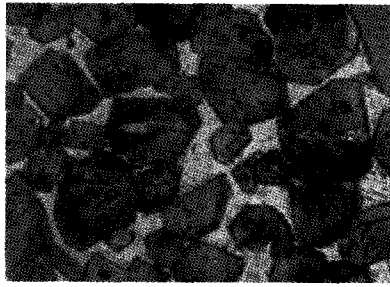
〈그림 3〉의 재소성 공정 클링커 역시 유사한 경향을 나타내었다.

서냉에 따라서 Belite는 결정이 분해되어 저온형으로 전이되는 현상을 나타내었으며, 간극질 부분은 급냉에서는 미세한 세립의 알루미늄상이 서냉에서는 조립의 알루미늄상이 관찰되었다.

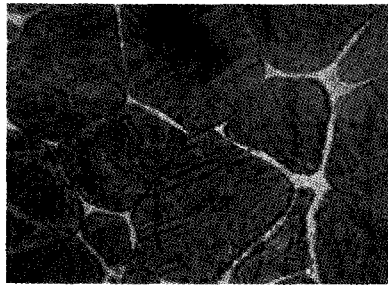
또한 부분적으로 서냉 클링커에서는 알카리가 고용된 사방정계형의 알카리 알루미늄상도 관찰되었다.

급냉 클링커에서 특징적으로 나타나는 미세·균일하게 분포하는 알루미늄 결정(〈사진 3, 12〉 참조)은 "Proto C₃A"라 하여 물과의 접촉 경로가 복잡하기 때문에 C₃A의 용출이 어려운 특징이 있는 것으로 알려져 있다.¹⁾

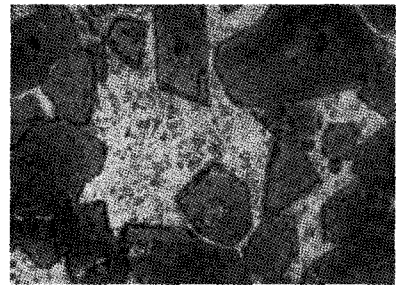
이와 같이 냉각속도에 따라서 Belite와 간극질에서 커다란 차이를 나타내었으며, Belite가 주로 장기제령의 물성에 영향이 있음을 고려할 때, 간극질 부분 특히 알루미늄상의 특징이 초기 재령에서의 수화특성과 밀접한 관련이 있을 것으로 판단된다.



<사진 1> 급냉-Alite부분



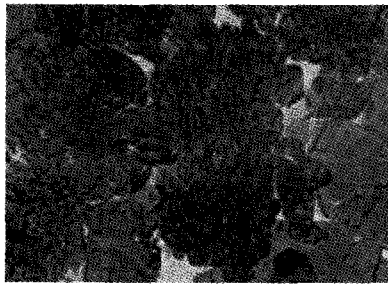
<사진 2> 급냉-Belite부분



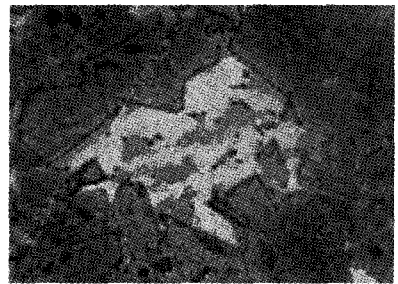
<사진 3> 급냉-간극질부분



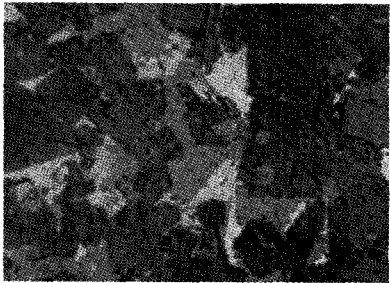
<사진 4> 보통-Alite부분



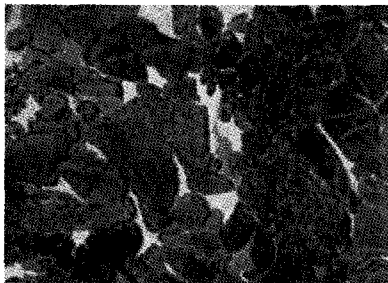
<사진 5> 보통-Belite부분



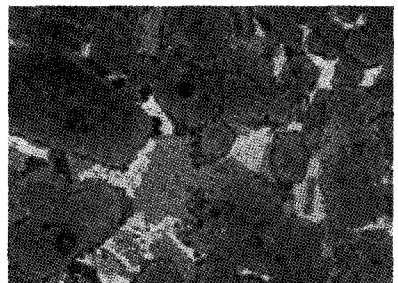
<사진 6> 보통-간극질부분



<사진 7> 서냉-Alite부분



<사진 8> 서냉-Belite부분

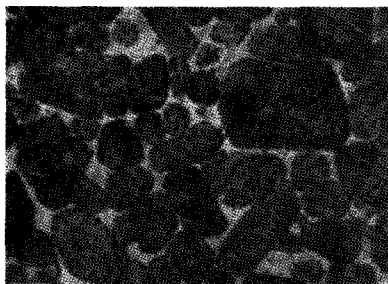


<사진 9> 서냉-간극질부분

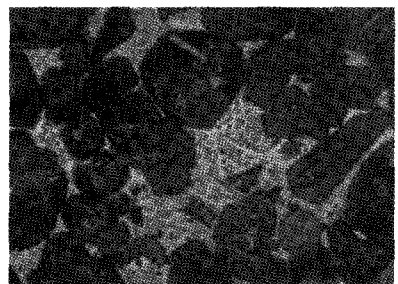
<그림 2> 전기로 소성 클링커 반사광현미경 사진



<사진 10> 급냉-Alite부분



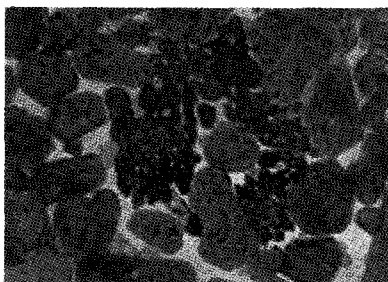
<사진 11> 급냉-Belite부분



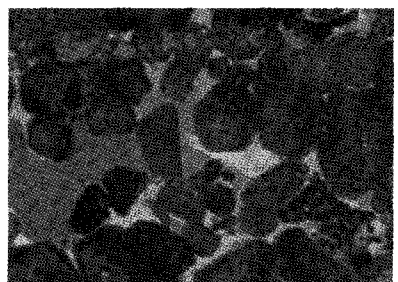
<사진 12> 급냉-간극질부분



<사진 13> 서냉-Alite부분

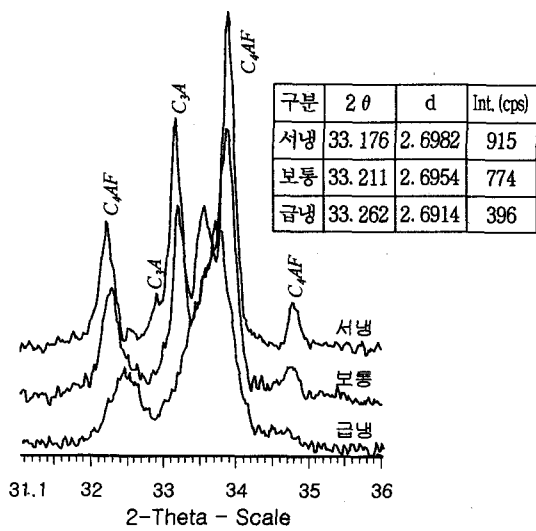


<사진 14> 서냉-Belite부분

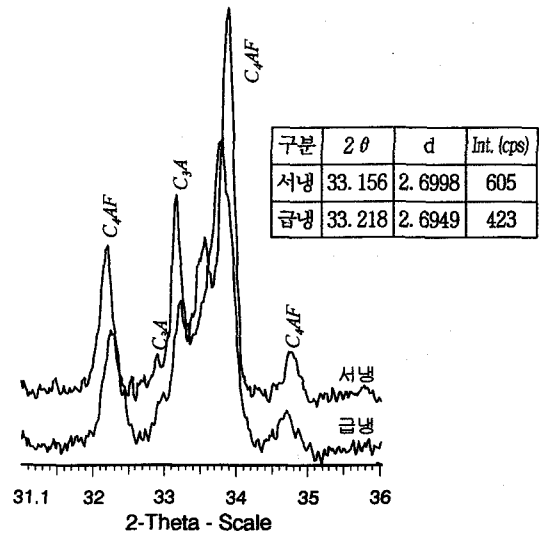


<사진 15> 서냉-간극질부분

<그림 3> 재소성 공정 클링커 반사광현미경 사진



〈그림 4〉 전기로 소성 클링커의 간극질부분 XRD 분석 결과



〈그림 5〉 재소성 공정 클링커의 간극질부분 XRD 분석 결과

1.2 간극질 XRD 분석

선택용해법에 의해 분리한 간극질부분의 X선 회절피크를 〈그림 4〉와 〈그림 5〉에 나타내었다.

그림에서와 같이 전기로 소성 클링커 및 재소성 공정 클링커 공히 급냉에서 서냉으로 갈수록 간극질상의 변화가 현저함을 알 수 있다.

먼저 알루미늄네이트상의 피크 Intensity가 급냉 대비 서냉에서 크게 증가하였는데, 이는 서냉과 약간의 환원분위기 소성에 의한 알루미늄네이트상의 양적 증가에 기인하는 것으로 추정된다.

또한 특징적인 사항으로서 2Theta 32.8° 부근에서 소형 C₃A 피크가 서냉에 따라서 출현하여 증가하였으며, C₃A 주피크의 2Theta 값이 저각도 측으로 이동하는 현상을 나타내었다.

이는 급냉에서 Cubic상이 서냉에서는 Orthorhombic이 존재한다는 Laszlo¹⁾, Hiroshi²⁾ 등의 보고와 일치하는 결과로써, 이러한 결정전이가 존재하는 이유는 서냉에 따른 알칼리 고용량의

변화와 알루미늄네이트상의 결정형 변화에 기인하는 것으로 판단된다.

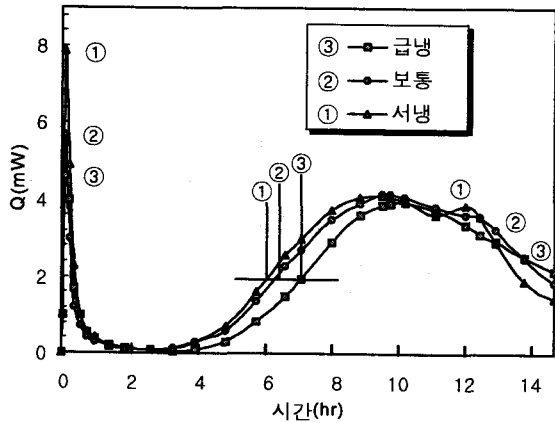
이와 같은 간극질의 변화를 검토하기 위하여 전기로 소성 클링커의 선택용해 잔분에 대한 화학성분 분석을 실시하였다(〈표 2〉).

표에서와 같이 급냉대비 서냉 클링커에서 주로 Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, 알칼리(K₂O) 등의 실리케이트상에 불순물로 고용되는 성분 함량이 증가되어 앞의 XRD 분석 결과에서의 알루미늄네이트상의 특징은 이들 성분들의 증가에 기인함을 알 수 있다.

즉 클링커 소성시 환원분위기가 존재하고 냉각 과정에서 서냉된 경우, 실리케이트상의 분해와 고용불순물의 용출 및 철이온의 원자가 변화에 의한 C₄AF의 감소 등에 의하여 알루미늄네이트상이 증가하게 되며, 알칼리(K₂O, Na₂O) 고용량도 증가되어 알루미늄네이트상의 결정형이 변화되는 것으로 판단된다.^{1~4)}

〈표 2〉 전기로 소성 클링커 선택용해 잔분의 화학성분

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O
급 냉	6.93	19.70	15.88	48.70	2.85	1.67	1.30
보 통	6.04	19.96	15.96	48.33	3.49	1.73	1.31
서 냉	5.07	20.43	16.71	46.93	4.71	1.80	1.48



〈그림 6〉 전기로 소성 클링커 미소수화열 분석 결과

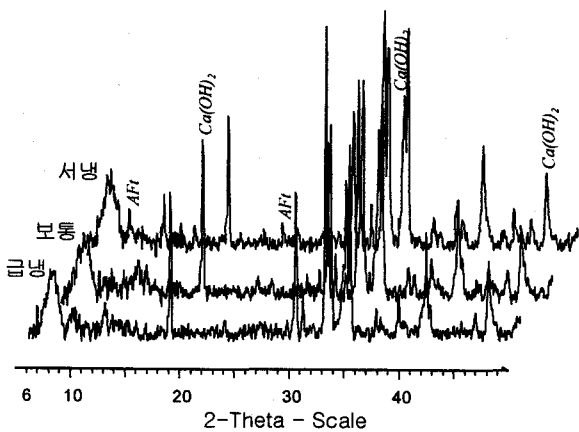
2. 시멘트 수화특성

2.1 시멘트 제조

각 냉각조건별로 제조한 전기로 및 공정 클링커에 대하여 SO₃ 함량 2.0%가 되도록 석고를 투입하여, Blaine 3,100cm³/g을 기준으로 실험실 Disc Mill에서 분쇄하여 시멘트를 제조하였다.

2.2 미소수화열 분석

이와 같이 제조한 시멘트에 대하여 Conduction Calorimeter에 의한 전기로 소성 클링커의 미소수화열 분석 결과를 〈그림 6〉에 나타내었다. 그림에서와 같이 급냉 클링커대비 서냉 클링커로 갈수록 초기 1차피크의 높이가 증가되어 초기반응이 보다 활발하게 진행됨을 알 수 있으며, 이



〈그림 7〉 전기로 소성 클링커 수화생성물 XRD 분석 결과(수화 10분)

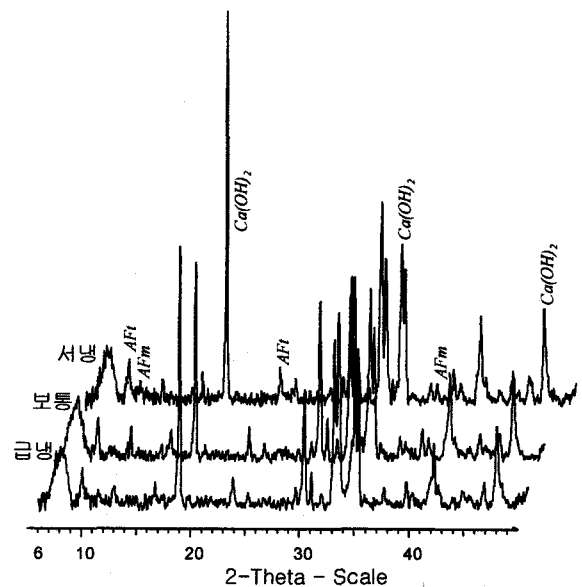
로 인하여 에트링자이트 생성량도 증가된 것으로 판단된다. Alite의 반응이 시작되는 2차피크의 시작위치 역시 서냉으로 갈수록 조기에 나타났으며, 보통 및 서냉 클링커에서 모노설페이트의 3차피크가 출현하였다.

이와 같이 서냉 클링커에서 3차피크가 출현하는 것은 XRD, 화학성분 분석 결과에서 처럼 서냉에 따라서 간극질 중 알루미늄이트상 증가와 더불어, 고정된 석고 혼입량에서 초기 에트링자이트 생성에 소비된 석고량이 증가되어, 후기 C₃A의 반응에 필요한 석고량이 부족하기 때문으로 판단된다.

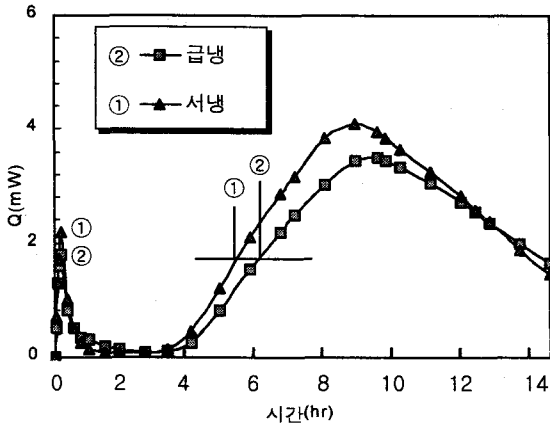
한편 XRD 분석을 통하여 수화 10분과 24시간에서의 수화생성물을 비교·확인하였다. (〈그림 7, 8〉 참조).

〈그림 7〉의 수화 10분에서 에트링자이트 피크높이를 비교한 결과 급냉 클링커대비 보통, 서냉에서 에트링자이트 피크의 높이가 증가되는 경향을 나타내었으며, 〈그림 8〉 수화 24시간에서는 보통 및 서냉 클링커에서 모노설페이트 피크가 감지되어 앞의 미소수화열 분석 결과와 일치하는 경향을 나타내었다.

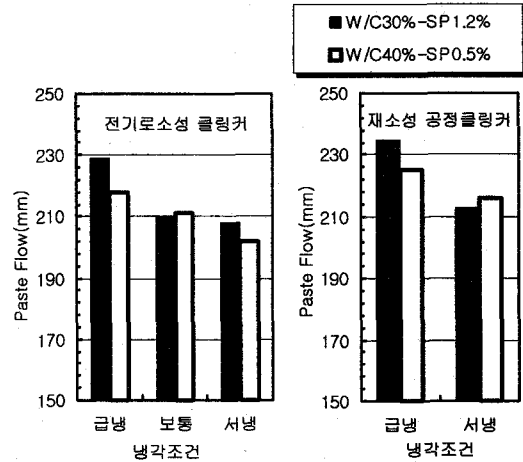
〈그림 9〉에 재소성 공정 클링커에 대한 미소수화열 분석 결과를 나타내었다. 전기로 소성 클링커와 유사하게 서냉에서 초기 1차피크의 높이가



〈그림 8〉 전기로 소성 클링커 수화생성물 XRD 분석 결과(수화 24시간)



<그림 9> 재소성 공정 클링커 미소수화열 분석 결과



<그림 10> 시멘트페이스트 Flow 시험 결과

약간 증가하였으며 2차피크가 조기에 출현하였다. 그러나 전기로 소성 클링커와는 달리 모노실 페이트의 3차피크는 나타나지 않았는데, 이는 공정 클링커의 경우 상대적으로 알루미늄이 적고 초기에 소모된 석고량이 감소함에 기인하는 것으로 판단된다.

2.3 시멘트 페이스트 유동성

냉각속도를 달리하여 제조한 시멘트의 페이스트 유동성 시험을 간이방법인 페이스트 Flow 시험으로 실시하고 그 결과를 <그림 10>에 나타내었다. 그림에서와 같이 전기로 소성 및 재소성 클링커 공히 W/C 및 SP제에 관계없이 급냉대비 서냉으로 갈수록 페이스트 Flow 값이 감소하여 페이스트의 유동성이 하락하는 것으로 나타났다.

이는 앞에서 확인된 클링커 간극상의 특징, 즉 냉각에 따른 알루미늄이산화물의 양변화 및 전이형

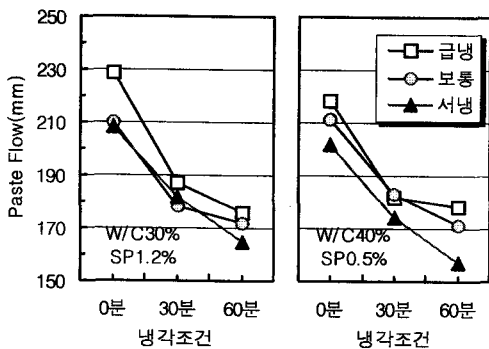
태와 관련있는 것으로 생각된다.

한편 W/C가 낮고 SP제 양이 많은 경우가 냉각조건 변화에 따른 Flow 차이가 다소 큰 것으로 나타났다.

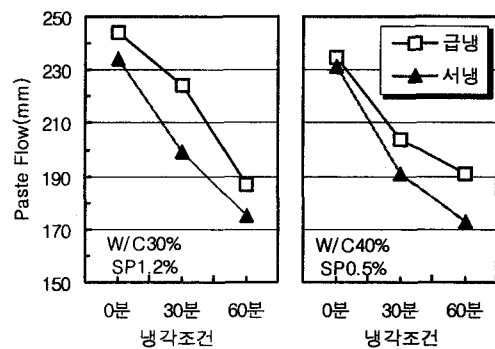
다음은 60분까지의 Flow 경시변화를 <그림 11>과 <그림 12>에 나타내었다. 역시 전체 시간에서 급냉 클링커로 제조한 시멘트에서 다소 높은 Flow 값을 나타내었으며, Flow의 경시변화 차이는 SP제와 W/C 및 냉각조건에 따라서 별다른 차이를 나타나지 않았다.

IV. 결 론

이상과 같이 클링커 냉각조건을 달리한 실험실 제조 및 공정 클링커에 대해 광물상의 특징과 초기



<그림 11> 전기로 소성 클링커의 시멘트 페이스트 Flow 경시변화



<그림 12> 재소성 공정클링커의 시멘트 페이스트 Flow 경시변화

수화특성을 검토한 결과 다음의 결과를 얻었다.

1. 클링커 광물상의 특징으로서 반사광 현미경 분석 결과 간극질 중 알루미늄네이트상의 변화가 뚜렷하였으며, 서냉 클링커에서 조립으로 결정화 되는 경향이 나타났다.
2. 간극질 부분에 대한 XRD 분석 결과 서냉 클링커에서 C_3A 의 함량이 증가하였으며 결정형태(반응성)의 변화가 존재하였다.
3. 초기 수화특성에 대한 검토 결과로서 미소수화열 분석 결과 서냉 클링커에서 1차피크의 높이가 증가하고, Alite의 수화(2차) 피크가 조기에 출현하였으며, 특징적으로 모노설페이트 생성에 의한 3차피크가 뚜렷이 나타났다.
4. 페이스트 유동성 시험결과 서냉 클링커에서 페이스트의 초기 유동성이 저조하였으며 이는 앞의 분석 결과에서처럼, 알루미늄네이트상의 변화와 관련이 있을 것으로 생각된다.
5. 이상의 결과에서와 같이 클링커의 냉각속도는 클링커 광물 특히 알루미늄네이트상의 생성량과 형태(반응성)에 영향을 미치며, 또한 초기 수화특성을 지배하는 주요요인 중 하나인 것으로 나타났다.

〈참 고 문 헌〉

1. Laszlo sas, "Effect of Cooling Rate of

Clinker on the state and Reactivity of C_3A ", ICMA, 1999, p.367.

2. 岩瀨俊次, "セメントの水和におけさっこうの舉動", 第13回若手の會夏期セミナー資料, 1989.
3. Hiroshi Uchikawa, "Influence of character of clinker on the early Hydration pro." Cement and Concrete Research, vol.15, 1985, p.561.
4. "Brown Clinker", ICR, 2000.12, p.29.
5. 富田鉦三, "クリンカーの冷却速度がセメント強さにおよぼす影響について", 技術年報, 1969, p.100.
6. 中田英喜, "選擇溶解法と粉末X線回折との併用によるセメント水和率の測定" セメント・コンクリート論文集, 1999, No.53, p.116.
7. 五十畑達夫, "クリンカー鑛物への微量成分固溶と水和反應性について", 技術年報, 1988, p.24.
8. 田中光男, "冷却速度と特殊成分が強さにおよぼす影響", 技術年報, 1982, p.93.
9. S. Grzeszczyk, "Hydrative Reactivity of cement and rheological properties of fresh cement pastes", Cement and Concrete Research, vol.15, 1990, p.165.