(技)(術)(論)(叢)

Cement Clinker 燒成에서 CaF_2의 鑛化 效果와 Cement 物性에 미치는 影響

——Studies on the Mineralizing Effect of CaF_2 in the Burning of Cement Clinker and its Influence on the Properties of Portland Cement.——

by Kim, Jin Won
金 鎭 元

本稿는 지난 2月 28日 漢陽大學校로 부터 工學博士學位를 받은 韓一시멘트工業株式會社 金鎭元 專務理事의 學位論文으로서 同社 安世煥 企劃課長이 Summary 한것임.

1. 序 論

Cement Clinker 燒成에서 Flux로서 螢石의 效用性에 對해서는 오래前부터 이미 詳細히 硏究된바 있고, CaF_2를 添加하면 $Ca_{12}Si_4O_{19}F_2$가 比較的 低溫下에서 生成된다는 事實이 發表된바 있으나 아직까지 弗素成分의 效果機構에 對해서는 完全히 解明되지 않고 있다.

筆者는 實驗(A)에서 우선 보통 Portland Cement Clinker 燒成에서 CaF_2의 Mineralizer 效果를 究明할 目的으로 CaF_2를 Cement用 調合原料에 0.0~3.0% 添加하고 1100°~1350°C의 範圍에서 燒成하여, CaF_2 添加量과 燒成溫度에 따른 試料 Clinker의 燒成狀態를 調査하여 CaF_2의 Mineralizer 機構에 對한 新解釋을 企圖하고

實驗(B)에서는 CaF_2 最適添加量과 最適燒成溫度를 模索하기 爲해서 實驗(A)의 結果를 參酌하여 實驗範圍를 압축하여 많은 量의 試料 Clinker를 만든後 Mortar强度 凝結時間, 水和熱, 安定度等 物理的 特性을 測定하고, 이중 最適條件에 依한 試料 Clinker와 從來方式으로 生産된 Clinker의 物性과 比較檢討하였다.

2. 實 驗 (A)

CaF_2의 Mineralizer 效果

2.1 實驗方法

2.1.1 原料調合

本實驗에서 使用한 原料및 基本調合은 國內시멘트工場(韓一시멘트)에서 使用하고 있는 것으로 그 分析値는 Table 1과 같다.

Table 1과 같은 組成分의 Raw mix에 試藥 CaF_2를 各各 0.0, 0.5, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0%씩 添加하고 混合乾燥하여 使用하였다.

2.1.2 燒成

白金 도가니에서 1,100°C~1,350°C의 범위에서 50°C의 간격으로 電氣爐를 使用하여 燒成하고 溫度上昇速度는 約 10°c/min으로하여 所定溫度에 達하여 60分間 Soaking한 후 空冷시켰다.

2.1.3 X-線 回折分析

各試料에 對한 回折線强度를 調査하여 CaF_2非添加 燒成 Clinker의 回折線强度와 比較하고, 選擇溶解劑 Salicyl酸 methanol 溶液處理殘渣에 對

Table 1. **Chemical Composition and Fineness of Raw mix**

Chemical Composition (%)										Modulus			Fineness	
Ig loss	SiO_2	Al_2O_3	Fl_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Ka_2O	K_2O	Total	H.M	S.M	I.M	170 mesh R%	Blaine Surface area cm^2/g
35.43	13.69	3.84	1.83	43.06	1.81	trace	0.26	0.80	99.66	2.17	2.41	2.10	6.2	4,952

한 回折分析을 實施하여 Clinker中의 $Ca_{12}Si_4O_{19}F_2$의 生成量을 調査하였다.

2.1.4 Free CaO測定 및 Clinker 鑛物의 選擇溶解法,

各試料 크링카의 燒成度를 調査하기 爲하여 Free CaO를 測定하였고 한편 Salicyl酸 methanol 溶液을 使用하여 Calcium Silicate相과 Free CaO를 除去하여 $Ca_{12}Si_4O_{19}F_2$의 生成與否를 確認하였다.

2.2 實驗結果와 考察

2.2.1 X-ray 回折分析結果

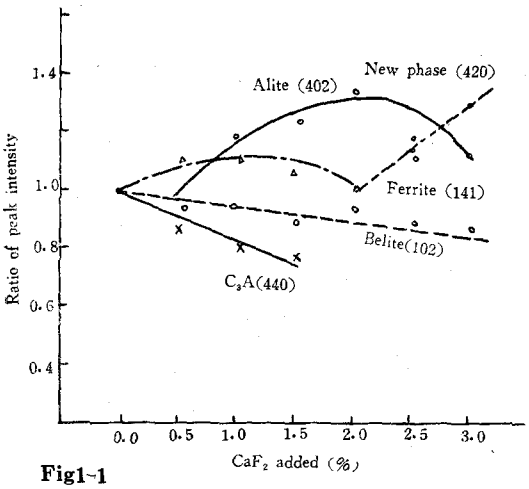

Fig1-1

Fig. 1-1에 나타난 바와 같이 燒成溫度 1,100°C에서는 CaF_2 非添加時는 Alite相의 生成을 볼 수 없으나 CaF_2 첨가로 그 生成이 可能하다. CaF_2 添加量 增加에 따라서 Alite相의 生成은 促進되나 添加量이 2%가 되면 오히려 Alite相의 量的 減少現象이 나타나고 反面 新相의 存在가 確認되었다. 이 New phase는 赤岩, 須藤氏等에 依하여 報告된 $Ca_{12}Si_4O_{19}F_2$임이 X-線的으로 確認되었다. CaF_2 2%以上 添加時 Alite相이 減少되는것은 Clinker冷却過程에서 이 New phase가

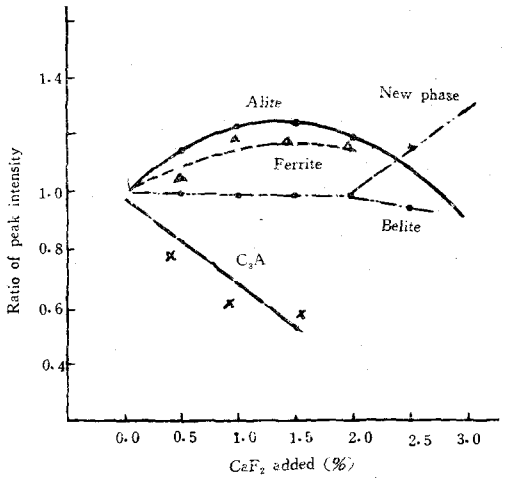

Fig1-2

晶出되는데 基因함이 分明하다.

Belite 相은 CaF_2 첨가량에 따라 점차 減少되기는하나 큰 變化가 없고 2%以上 첨가時는 상당히 減少된다.

Aluminate相은 CaF_2 2%以上 첨가시는 全然 存在하지 않는데 弗素 添加로 不安定한 C_3A 代身 $C_{12}A_7(\overline{F})$가 生成되는 것으로 추측된다.

Ferrite 相은 Aluminate相 增加傾向과는 對照

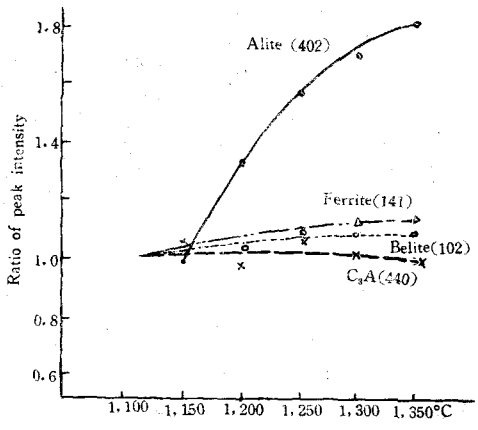

Fig. 2-1 Burning temp.

的으로 增大된다. 이는 Ferrite相中에 Al_2O_3含量이 漸次로 많아지는데 이現象은 Alumina成分의 一部가 Ferrite相中에 潛入하기 때문인것으로 解釋된다.

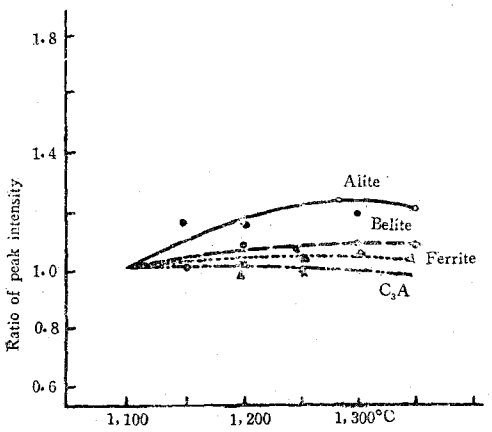

Fig. 2-2 Burning temp.

Fig. 2-1, 2-2는 燒成溫度와 Clinker 組成化合物의 回折線强度를 나타낸 것이다.

Fig. 2-1에서 나타낸 바와 같이 CaF_2 非添加時는 Alite相의 生成이 溫度에 따라 현저히 增加한다. 添加燒成時는 이미 1,100°C에서 相當量의 Alite가 生成하기 때문에 溫度 上昇이 Alite 生成에 크게 寄與하지 못하며 2% 以上 첨가時에는 Clinker中의 Alite相의 減少傾向이 나타난다.

2.2.2 Free CaO 測定結果

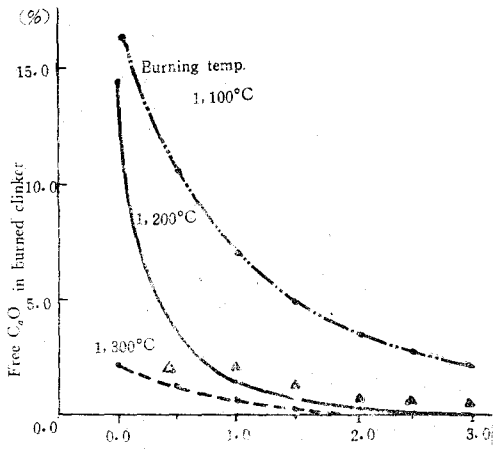

Fig. 3 Amount of CaF_2 added (%)

Fig. 3은 CaF_2 添加別 Clinker의 Free CaO 測定結果인바 1,100°C에서 CaF_2 非첨가 時 Free CaO는 16.3%인데 대해서 CaF_2添加量 增加에 따라 Free CaO는 漸次 減少되어 3% 添加時는 2.1%에 不過하다. CaF_2 非添加時 1,300°C에서 燒成한 Clinker의 Free CaO 1.80%는, CaF_2 0.5% 添加時 1,200°C에서 燒成한 Clinker의 Free lime과 類似하며 또한 CaF_2 3% 첨가하여 1,100°C에서 燒成한 Clinker와도 大差없다. 이事實은 CaF_2 添加로 燒成溫度가 相當히 低下되고 있음을 示唆하는 것이다.

2.2.3 CaF_2의 Mineralizer 效果

CaF_2 添加時 Alite相의 生成反應은 1,150°C부근에서 가장 活潑하게 일어나며 1,200°C에서 燒成反應이 完結된다. 따라서 非添加時보다 200~250°C 낮은 溫度에서 燒成이 可能하게 된다.

CaF_2 添加時 比較的 低溫인 1,100°C附近에서 Alite相이 生成되는 것은 一次的으로 $Ca_{12}Si_4O_{19}F_2$가 生成되고 이것이 分解되어 Alite相으로 變化되기 때문인 것으로 推測된다. 따라서 CaF_2의 Mineralizer 效果機構는 반드시 液相生成에 따른 Flux作用外에 固相反應에 依한 燒成反應促進效果가 있는 것으로 생각된다.

CaF_2 2% 以上 添加時 Alite相이 減少되는 것은 CaF_2過多로 燒成後 液相으로 남아있던 過剩弗素分이 冷却過程에서 $Ca_{12}Si_4O_{19}F_2$로 晶出하는데 基因된다.

3. 實 驗 (B)

CaF_2添加가 Cement 物性에 미치는 影響

實驗 (B)에서는 實驗(A)에서 얻은 結果를 參酌, 燒成溫度의 範圍를 1150°C~1250°C로 좁히고 (A)에서와 같은 組成의 試料를 多量 燒成製作하여 各 試料別 mortar强度, 凝結時間, 水和熱, 安定度等의 物理的 特性을 調査하고 이것을 基礎로 하여 CaF_2의 最適添加量과 最適燒成溫度를 모색하였음.

3.1 實驗方法

3.1.1 原料處理 및 燒成

試料 組成 및 處理는 實驗(A)에 準하여 實施하고 燒成方法은 1 batch當 1kg씩 耐火容器에 넣어 電氣爐에서 燒成하였고 溫度는 1150°C 1200°C, 1250°C 첨가량은 0.0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0,

2.5, 3.0%로 하였음.

3.1.2 X-線回折分析 및 顯微鏡試驗

X-ray diffractometer 測定條件은 實驗(A)의 2.1.3項에 準하고 그 結果를 實驗(A)와 比較하였다. 또한 현미경 관찰및 Free CaO測定을 施行하였다.

3.1.3 凝結時間 및 mortar 强度測定

燒成된 Clinker에 SO_3 1.6%가 되도록 試藥石膏를 添加하여 Blaine比表面積 3,200 Cm^2/g基準으로 Test mill에서 粉碎하였다. 얻어진 試料 Cement에 對해서 KSL 5103 KSL 5104 KSL 5105에 依據 응결시험, 壓縮强度 引張强度 試驗을 實施 하였다.

3.1.4 水和熱 測定 및 安定度 試驗

KSL 5121의 溶解熱法에 依하여 材令 7日 28日에서의 水和熱을 測定하고 安定度 試驗은 KSL 5107의 Autoclave膨脹試驗法에 依하여 實施하였다.

3.2 實驗結果와 考察

3.2.1 X-線 回折分析 및 顯微鏡 試驗結果

實驗(A)에서 얻은 結果와 大體的으로 一致하였으며 CaF_2 添加量 2%以上일때 檢出된 $Ca_{12}Si_4O_{19}F_2$는 顯微鏡 觀察結果 Alite相을 被覆하는 構造로 發達한다는 것이 밝혀지고 또한 C_3A 組織이 나타나지 않는것은 X-線 分析結果와 一致하고 있다.

3.2.2 凝結時間 및 Mortar 强度實驗結果

CaF_2의 添加量이 增加하면 凝結時間이 지연되고 特히 終結時間의 지연이 현저하다. 따라서 CaF_2의 과잉첨가는 응결시간 지연 때문에 곤란하다.

mortar 强度(壓縮)는 1150°C에서는 CaF_2 1.5% 첨가시 最高値가 되고 2% 以上이되면 다시 低下 된다. 저하하는 것은 CaF_2過剩添加로 Clinker 中에 Alite相 生成量이 減少되고 그 代身 水硬性이 거의 없는 $Ca_{12}Si_4O_{19}F_2$가 晶出하여 Alite相을 被覆할 뿐만 아니라 殘存 Alite相에도 弗素가 固溶하여 Alite相 自體의 硬化機能이 低下 되기때문인 것으로 解釋된다.

그러나 燒成溫度 1200°C 以上에서는 CaF_2 0.5% 첨가에서 이미 最高値에 到達하고 1% 以上이면 低下傾向을 나타내고 3%가 되면 3日 强度

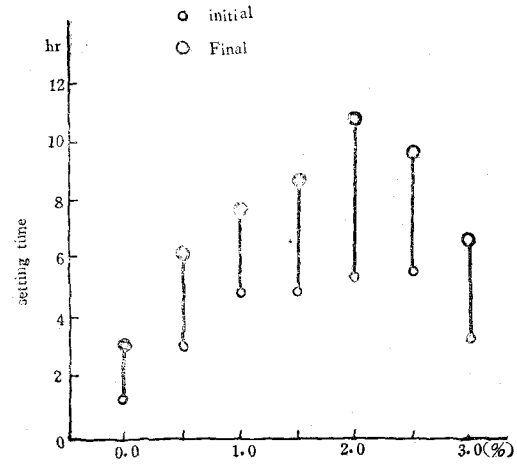

Fig 4 Amount of CaF_2 added

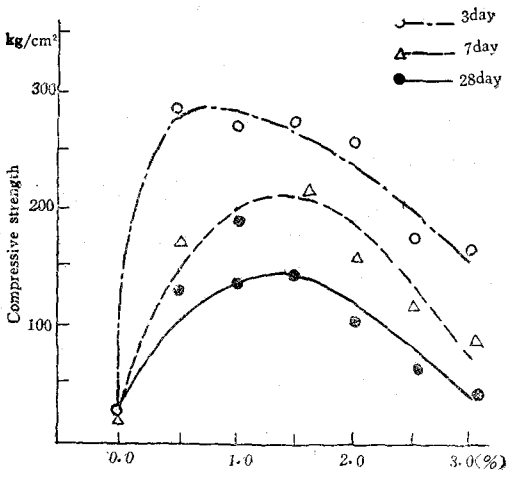

Fig-5 Amount of CaF_2 added

는 거의 나타나지 않고 있다.

3.2.3 水和熱 測定結果와 安定度 試驗結果

Table 2 Heat of Solution and hydration (burning temp. 1.200°C)

		Amount of CaF_2 added(%)				
		0.0	0.5	1.0	2.0	3.0
Heat of Solution (Cal/g)		598.4	598.0	591.2	582.4	574.0
Heat of Hydration cal/g	7d.	71.5	70.5	60.8	48.1	46.0
	28d.	87.7	83.5	78.0	68.0	60.0

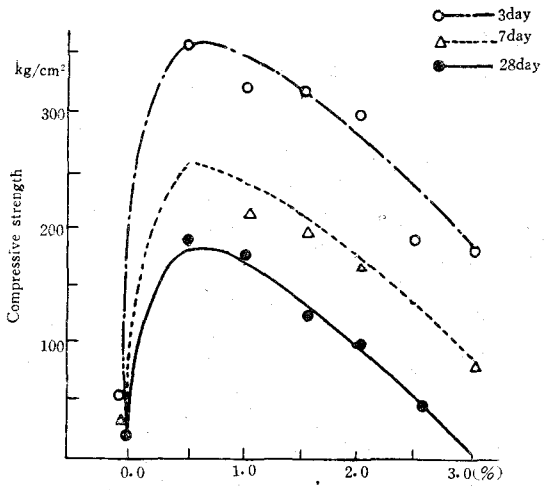

Fig-6 Amount of CaF_2 added

試料 Clinker에 對한 溶解熱과 7日, 28日의 水和熱 測定結果를 Table 2에 表示했다. 溶解熱은 CaF_2量 增加에 따라 一方的으로 低下되고 水和熱도 低下되고 있다.

安定度는 CaF_2 0.5% 添加하여 1200°C에서 燒成한 Clinker의 Autoclave 試驗結果 良好하다.

Table 3 Amount of CaF_2 added and Soundness of Clinker (burning temp 1,200°C)

	Amount of CaF_2 added (%)				
	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
Auto Clave Expansion (%)	cracked	0.69	0.62	0.30	0.30

Note : Heat of solution and Hydration as to the clinker with no CaF_2 addition indicate as the clinker produced by the ordinary process.

3.2.4 CaF_2 最適添加量과 最適燒成溫度

分散分析法에 依據 CaF_2 添加量과 燒成溫度의 2因子가 Mortar 强度에 미치는 影響을 究明하고 이에 따라 最適添加量과 最適溫度를 求하면, 最適添加量은 CaF_2 0.5% 程度이고 溫度는 1200°C 附近이다.

3.2.5 從來方式으로 燒成된 Clinker와의 比較

CaF_2 0.5% 添加하여 1200°C에서 燒成한 Cli-

Table 4 Comparative table of physical properties of clinker burned with 0.5% CaF_2 addition and ordinary clinker

	Burning Temp (°C)	Free CaO(%)	Blaine Surface area(cm^2/g)	SO_3 (%)	Soundness Autoclave Exp (%)	Setting time Initial	Setting time Final
Clinker burned with 0.5% CaF_2 addition	1,200	1.9	3,240	1.60	0.69	3 : 00	5 : 50
Ordinary clinker	1,400~1,450	1.5	3,230	1.84	0.32	1 : 25	3 : 30

	Compressive strength (kg/cm^2)			Tensile Strength (kg/cm^2)		
	3d	7d	28d	3d	7d	28d
Clinker burned with 0.5% CaF_2 addition	185	259	369	27	32	37
Ordinary clinker	149.4	259.2	347.1	25.3	27.4	35.9

Table 5 Chemical Composition and modulus

	Chemical Composition (%)									modulus		
	Ig loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Others	total	H.M.	S.M.	I.M.
Clinker burned with 0.5% CaF_2	0.00	20.46	5.74	2.73	64.04	2.78	1.60	—	97.35	2.17	2.41	2.10
Ordinary clinker	0.46	21.71	6.03	2.95	64.07	2.52	1.84	—	99.58	2.05	2.42	2.04

nker와 CaF_2를 添加하지 않고 從來方式으로 燒成한 Clinker의 成績을 比較하면 Table 4와 같다

Table 4에 나타난 바와 같이 安定度는 現場 Clinker와 大差없이 良好하나 凝結時間은 相當히 지연되고 있다. 또한 Mortar의 早期强度는 大體로 保合狀態가 된다.

Table 5는 化學成分과 諸率을 比較한 것이다.

4. 結　論

1) 普通 Portland Cement Clinker 燒成에서 CaF_2를 添加하면 1,100°C에서 이미 Alite 相의 生成反應이 일어나고 1,200°C에서 完結된다.

CaF_2를 添加하지 않을때는 1,200°C以上 溫度에서 液相의 存在로 비로소 C_3S가 生成하기 시작하여 1,450°C前後에서 燒成反應이 完了되므로 CaF_2의 mineralizer 效果機構는 Flux 作用外에 固相反應에 依한 反應促進效果가 있는것으로 思料된다.

CaF_2添加로 燒成溫度는 200～250°C가 低下된다.

2) CaF_2添加量이 2%를 超過할때는 過剩弗素分은 Clinker冷却過程에서 $Ca_{12}Si_4O_{19}F_2$로 晶出되고 그 代身 Alite相이 減少된다.

冷却過程에서 晶出된 $Ca_{12}Si_4O_{19}F_2$는 Alite相을 被覆하는 構造로 發達한다. 또한 CaF_2添加로 Aluminate相이 不安定狀態가 되고 이와는 對照的으로 Ferrite相은 量的으로 增加한다.

3) CaF_2를 添加하여 燒成한 Clinker의 mortar 强度는 燒成溫度가 1,200°C인 경우 CaF_2 0.5% 일때 最高値를 나타내고 CaF_2가 이 보다 增加되면 顯著하게 低下된다.

이것은 CaF_2 過剩添加로 Clinker 冷却過程에서 水硬性이 거의 없다고 認定되는 $Ca_{12}Si_4O_{19}F_2$가 晶出되여 Alite相의 量的減少現象을 誘發할뿐 아니라 또한 晶出된 $Ca_{12}Si_4O_{19}F_2$가 Alite相 表面을 被覆하는 構造로 되여 Alite相 自體의 硬化機能을 沮害하기 때문이다.

4) CaF_2添加로 Mortar의 凝結時間은 漸次的으로 지연되고 CaF_2量이 1%만 되어도 始發 4時間 50分 終結 7時間 25分이 된다.

따라서 Mortar 强度上의 問題뿐아니라 凝結時間面에서 考慮하여도 1% 以上 添加는 바람직한 일이 못된다.

5) CaF_2의 最適添加量은 0.5% 程度이고 이때 燒成溫度는 1,200～1,250°C 범위가 되며 그 以上의 溫度로 올리는 것은 事實上 無意味하다.

CaF_2를 0,5% 添加하여 1,200°C에서 燒成한 Clinker는 現場 Clinker의 物理的 特性과 類似하다.

63面에서

다. 즉 새로운 製造裝置를 開發하기 위해서 必要한 것이다. 今後 새로 生產性의 向上이 要求되며 大型化와 高速化가 進陟되면은 人間의 判斷으로서는 쫓을 수 없게되며, 따라서 Computer에 대한 目的意識이 根本的으로 틀리게되는 것이다.

Computer를 導入하기 위한 準備段階에서 "Computer를 導入하지 않는 便이 有利하다"고 하는 結論이 나오면 그것이 Merit라고 하는것이며 "그의 데이타를 내기 위해서 Computer가 必要한 것이다"라고 逆說的인 것도 있다.

Computer에 適用시키기 위해서 Process를 把握하지 않으면 안되나 그 過程에서 不必要한 非合理를 發見할 수 있으며 窯爐溫度의 測定 等 이 간단한것 같으나 安全을 期할 수 없으며 이것도 Computer를 적용시키지 않으면 안되는 것인데 이러한 基礎部分의 重要한 것이 理解되며 改善 되여가는 데서 Merit가 있는 것이다.

結論的으로 總括 하면은 System 理念을 導入하여 Computer로 解析하면서 生產 Process를 바꿔가는 集積에 의하여 生產性이 오르는데에 意義가 있는것 같다. 그러나 Computer에 의한 技術革新은 加速的으로 進步하는 性質이 있으며 先發後發의 技術格差는 크게 벌어질 것으로 본다. 이제까지의 技術交流는 Open이였으나 Software의 開發에는 多額의 費用과 時間을 要하기 때문에 이러한 周邊의 Knowhow는 公開할 수 없다고 斷言하고 있다.

Computer 時代의 開發은 격심한 技術 경쟁의 展開로 되기 쉽다.