

크링카의 相構性, 微細構造 및 品質造成

A. K. Chatterjee, Phd.

印度시멘트 研究所

金 容 範 (譯)

本稿에서는 各 크링카相의 組成 및 結晶構造 相關比, 粒子的 크기 및 모양과 같은 粒子特性, 粒子分布와 같은 組織特性 등이 포트랜드 시멘트의 品質과 水硬性에 미치는 影響에 대하여 考察하였다. 水硬性 면에서 좀더 活性的인 크링카 鈹物 形態로의 安定化, 이들 含量比 및 粒度的 最適化, 適合한 모양과 組織의 開發 등으로 포트랜드 시멘트의 品質을 向上시키는 方案을 論하고 있다. 크링카의 顯微鏡 特性 및 光學的 性質도 함께 다루었다.

調合原料의 組成, 크링카의 均質性 및 精度, 燒成條件, 冷却節次, 液相性質, 石炭灰의 影響 및 큰 環境의 管理를 통하여, 또한 鈹化劑 및 變形劑 編入을 통하여 크링카의 組成과 顯微境 組織을 變化시키는 方法들을 調査하였고, 現象學的인 相關關係를 考察하였다.

1. 序 論

포트랜드 시멘트 크링카의 相組成과 性質間的 相關關係 問題는 生産自体 만큼이나 오래된 것이다. 그러나 지금까지 相關關係는 本質的으로 定量的이라기 보다는 定性的인 것이었으며, 따라서 크링카의 性質을 豫則하는 데 있어서 한계성을 내포하고 있다. 物質 特性化 技術의 發達과 각종 特性化의 중요성에 대한 積極적인 認識으로 인하여 시멘트 研究家들에 의해서 各相의 組成 및 結晶構造(크링카의 一般적인 鈹物化學的 組成과 区分됨), 이들의 相關比, 모양 및 크기와 같은 粒子 特性, 粒子 分布와 같은 組織 特性이 크링카의 加工反應과 最終적인 生産物의

活性도에 共同으로 影響을 미친다는 사실이 確認되었다.

本稿는 시멘트 製造上的 工程管理 및 品質改善을 위한 應用面에 力點을 두면서, 현재 이 部門의 복잡한 相關關係에 대한 研究 傾向을 考察하는 데 目的을 두었다.

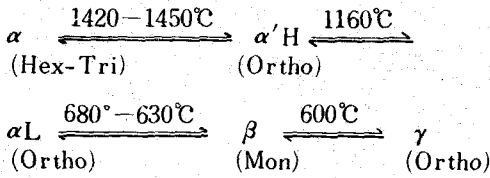
2. 各 크링카相의 組成變化, 結晶構造 및 性質

“시멘트化學에 관한 第5次 및 第6次 國際會議”에서 發表되었던 論文으로 立証된 바와 같이 지난 20年間 크링카相의 組成 變化, 構造 缺陷, 多形的인 轉移 등으로 인한 各 크링카相의 特性 變化에 관한 實驗 및 分析 資料가 龐大한 量에 달하였다. 이들 發表된 研究結果에 의해서 크링카相의 一般적인 性質은 原料에 含有된 相異한 不純物과 微量 成分으로 인하여 各相에서 일어나는 다음과 같은 現象의 一部 또는 全部에 의해서 影響을 받게 된다는 事實을 알수 있다.

- (1) 固溶體의 形成
- (2) 相異한 多形態의 安定化
- (3) 秩序—無秩序 現象
- (4) 缺陷構造의 發生
- (5) 固溶體의 過飽和와 分解
- (6) 酸化物 stoichiometry의 變動

크링카相에서 發生하는 上記 現象의 影響은 各 相異하며, 綜合的으로 考慮해 볼 때는 極히 複雜하다. 結果的으로 各相의 組成變化 및 構造變化와 크링카 性質間的 相關關係는 根本的

溫에서 1,500°C 까지 사이에서 이 相은 다음과 같은 5 가지의 多形態를 갖는다.¹⁾



이 以外에 βL , βH 및 $\alpha'm$ 자 같은 몇 가지 多形態 轉移가 發表되었다.^{1), 17)} β 型은 水和性이 良好하다는 것은 잘 알려진 사실이며, α 와 α' 相의 水和特性은 異種 元素에 의해서 安定된 形態에 대해서만 알려져 있고, γ 型을 水和性이 不良한 것으로 나타나 있다.

Forest¹⁸⁾ 가 제시한 belite 組成式은

$\text{Ca}_2\text{MxSi}_{1-y}\frac{\text{O}_4-x}{2}$ (但, M은 Al 또는 Fe)이며, 야마구찌와 다카기³⁾가 제시한 構造式은 $\text{Ca}_{35}\text{MgAl}_2\text{Fe}(\text{Na}\frac{1}{2}\text{K}\frac{1}{2})(\text{Al}_2\text{Si}_{43}\text{O}_{180})$ (構造적으로 stoichiometric)과 $\text{Ca}_{37}\text{MgAlFe}(\text{Na}\frac{1}{2}\text{K}\frac{1}{2})(\text{Al}_3\text{Si}_{42}\text{O}_{180})$ (構造적으로 약간 非-stoichiometric)이다. Midgley⁴⁾에 의하면 belite의 平均的인 물 組成은 $\text{Na}_2\text{O}_{0.008}$, $\text{K}_2\text{O}_{0.008}$, $\text{MgO}_{0.016}$, $\text{Ti}_{0.2}0.002$, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 0.026$ 으로 나타낼 수 있다. 最近에 市販시멘트로부터 수집된 約 200개의 벨라이트 立子를 分析한 結果上記와 같은 重要한 시멘트相에 관한 組成變化를 統計적으로 파악할 수 있었다.¹⁹⁾ 純粹한 C_2S 에서 stoichiometric value 2.85일 경우 微量成分의 범위는 0~14%를 나타냈고, Ca/Si 重量比는 2~12%였다. 이 粒子에서 發見된 微量 元素 들은 Na, Mg, Al, P, S, Fe 등이었고, Al 以外에는 모든 粒子속에 이들 元素들이 모두 들어 있는 것은 아니었다. Ti, V, Cr, Mn과 같은 元素는 벨라이트 粒子에 含有되어 있을 경우에는 極少量(0.05% 未滿)이 존재했다. 이들 研究者들은 벨라이트 粒子속에 Al과 Fe가 가장 많이 存在하고 있으며, 同一 試料內에서 벨라이트 粒子의 元素의 組成이 여러가지로 變化함을 보여 주었다.

一般的으로 Barnes¹⁹⁾와 Butt 및 Timashev²⁰⁾에 의하면 벨라이트에서 Ca^{+2} 은 종종 Al^{+3} , Fe^{+3} , Mg^{+2} , K^+ , Na^+ , Cr^{+2} , Mn^{+2} , Ba^{+2} 로 置換되며, SiO_4^{-4} 는 PO_4^{-3} 와 SO_4^{-2} 로 置換된다고 말할 수 있다. 陰이온의 置換은 燃燒의 酸

化 및 還元 條件 2 가지의 경우에 모두 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 로 安定시켜 준다. 不利한 條件下에서 $\text{Ca}^{+2} \rightleftharpoons (\text{Mg}^{+2}, \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Mn}^{+2})$ 型의 陽이온 置換은 一部分의 $\beta\text{-}\gamma$ 轉移를 제거시켜 준다. 還元條件下에서 Fe^{+2} 에 의한 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 의 安定은 기대할 수가 없다. P_2O_5 와 SO_3 의 含量이 많은 경우에 α' 와 α 形態는 安定된다. 黃酸칼륨과 CaS 도 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 를 安定시킨다.

Pritts와 Dargherty²¹⁾는 여러가지의 安定劑 (stabilizing agents)가 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 의 水和特性에 미치는 영향에 대해서 연구한 바 있다. 이들에 의해서 陽이온 別 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 의 安定된 形態와 安定된 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 의 水和速度的 變化는 安定劑의 負荷/半徑比와 광범위하게 關係를 갖는 다는 事實이 밝혀졌다.

C_2S /벨라이트의 多形 變形態의 安定化에 있어서 $\alpha'\text{C}_2\text{S} + 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 固溶體 格子속에 들어 있는 構造元素의 位置와 隣에 의해서 영향을 받는 不規則度는 純粹한 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 가 溫度에 의해서 영향을 받는 不規則도와 비슷하다. 또 한 모든 固溶體는 構造的 缺陷을 가지고 있다. 그러나, α , α' 및 β 形態가 安定되어 있는 $\text{C}_2\text{S} \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{PO}_5$ 系에서 缺陷도와 不純物의 含量間의 相關關係를 판단하기가 어렵다.²²⁾

따라서 벨라이트 相에 대하여 結論을 내릴 수 있는 것은 β 形態의 安定은 水和性특에 重要한 것이나 이 安定을 熱이나 異種 元素에 의해서 構造缺陷이 발생되며, 不規則狀態가 나타나게 된다는 것이다. 벨라이트와 마찬가지로 벨라이트相의 特性 變化도 이와 같은 모든 現象의 複合的인 結果로 나타나는 것이다. 또한 同一 크 링카에 있어서 相異한 벨라이트 粒子에 含有된 微量 이온의 溶解도와 이에 따른 組成이 현격하게 變化하므로써¹⁹⁾ 벨라이트의 組成과 特性間의 關係를 더욱 複雜하게 만들 수 있다.

3) 알미늄酸 삼갈습相

알미늄酸 삼갈습相(C_3A)는 多形 變形態를 전 연 갖지 않으나 Fe, Mg, Si, Ti, Na 및 $\text{K}^{23)-26)}$ 이 C_3A 內에 固溶體로서 10%까지 存在할 수 있다. 그러나 알칼리 元素만이 이 均衡 狀態에 대해서 變化를 일으키는 바²⁷⁾, 이 變化는 斜方晶系(O), 正方晶系(T) 및 單斜晶系(M) 形態

를 갖는다. 純粹한 C_3A 는 對稱을 이루는 等軸晶系이다. 알미늄酸塩의 結晶모양이 相異함에 따라서 性質도 다르게 된다. 例를 들어 16%의 正方晶系 알미늄酸塩相을 含有하고 있는 시멘트는 等軸晶系 알미늄酸塩相을 7% 含有하는 시멘트와 마찬가지로 海水에 同一한 低抗性을 나타냈다. 비슷한 방법으로 두가지 종류의 알미늄酸塩相(1.9%의 Na_2O 를 含有하는 等軸晶系와 4.5%의 Na_2O 를 含有하는 正方晶系)에 대한 比較的인 性質을 實驗에 의해서 定立하였으며, 이 두가지 알미늄酸塩으로부터 生成된 다른 알미늄酸칼슘 水和物도 발견하였다.¹⁾

製造 工程에 있어서 純粹한 C_3A 는 酸化나 還元 條件下에서 分解되지 않는으나, C_3A 의 固溶體는 還元 키른 환경下에서 安定性이 적어진다는 事實이 발견 되었다.²⁰⁾

4) 페라이트(Ferrite)相

크링카의 페라이트相은 基本的으로 $C_2(A, F)$ 로 表示되는 바, 여기서 C_2F 와 假說的인 ' C_2A '에서 C_4AF 까지 사이에 完全한 混合性이 있다. 많은 研究結果 크링카의 페라이트相은 組成이 반드시 C_4AF 로 되지는 않는다는 事實이 밝혀졌다. 例를 들어 15種의 英國産 크링카에서 3가지는 C_4AF , 2가지는 C_6AF_2 , 4가지는 C_4AF_2 와 C_2AF_2 의 中間 狀態, 나머지 7가지는 C_6AF_2 와 C_2A_2F 의 中間狀態임이 발견되었으며, 美國産 크링카는 組成이 $C_4A_{122}F_{178}$ 과 $C_6A_{177}F_{123}$ 의 사이에 있으며, 平均的인 組成은 C_4AF 에 가까웠으며, 15種의 佛蘭西産 크링카에서 4가지는 C_4AF , 1가지는 C_6AF_2 , 나머지는 C_4AF 에 가까웠다.²¹⁾ Volkonskii의 研究에 의하면 소련의 크링카는 一般的으로 $C_4AF-C_6AF_2$ 사이의 페라이트相을 갖고 있으며, C_6AF_2 보다는 C_4AF 에 더 가깝다.²⁰⁾ Ghosh와 Chatterjee²²⁾는 印度産 크링카의 페라이트 組成이 C_6AF_2 에 가깝다는 것을 발견하였으며, Mg, Si, Ti, Mn, Cr이 $C_2(A, F)$ 格子를 構成할 수 있다는 事實도 확인하였다.

페라이트相은 低水和性을 갖는 것으로 알려져 있다. 크링카 製造時의 灼熱溫度, 冷却條件, C_3A 와 $C_2(A, F)$ 사이의 相互關係, 他이온의 存在, 微細結晶 또는 유리相의 形成 등이 複合的으로

페라이트相의 均衡 및 水和特性에 영향을 미친다.²⁰⁾ Gharpurey와 Pai³⁰⁾는 C_6AF_2 가 C_4AF 보다 水和速度가 뚜렷하게 빠름을 立証하였다.

3. 主要 크링카相의 比率과 시멘트 特性

크링카에 存在하는 主要 相의 比率과 이에 對應되는 시멘트 特性間의 定量的 내지 準定量的인 相關係는 아직도 시멘트技術界의 基本的인 問題點으로 되어 있다.

1960年代 初에 Butt와 Timashev³¹⁾는 유사한 鈹物成分을 含有하고 있는 많은 工場 크링카를 基準으로 하여 다음과 같은 結論을 내린 바 있다.

- (1) 시멘트의 C_3A 最適 含量은 8~12%이다. 12%를 超過할 경우에는 強度가 弱화된다.
- (2) C_4AF 의 最適 含量은 12~13% 이며 C_4AF 가 過多할 경우에는 시멘트의 強度는 弱化되는 傾向이 있다.
- (3) C_2S 의 最適 含量은 50~55% 이다. 이 以上 增加해도 強度가 결코 크게 增加하지 않으며, 경우에 따라서는 強度가 弱化되는 수도 있다.

Von과 Gourdin³²⁾는 시멘트의 凝固強度를 測定하기 위하여 컴퓨터에 의한 多重回歸分析을 한 바 있다. 여기서는 시멘트의 鈹物組成이 主要 變數로 採択되었다.

Egorov와 그의 공동 研究者들에 의해서 크링카相의 比率과 시멘트性質間의 實質的인 相關係를 確立하기 위한 좀더 體系的이며 統計的으로 計劃된 實驗이 實施되었다.³²⁾

相組成이 다르고(C_2S 35~69%, C_3A 3~14%, C_4AF 9~19%), 遊離 CaO 가 0.3%~0.5% m, MgO 1.5% 및 알칼리가 0.5%이며, moduli value가 相異한(LSF 0.79~0.98, Ms 1.4~4.0, M_s 0.9~2.4) 여러 종류의 크링카를 pilot rotary kiln內에 준비하였다. 이들 크링카를 同一한 精度($300\text{ cm}^2/\text{g}$)와 SO_3 含量(2.5%)의 시멘트로 製造하여, 同一한 條件下에서 實驗을 실시하였다. 이 研究를 基礎로 다음과 같은 強度와 鈹物間의 相關係 모형이 만들어졌다(그림-1)

$$R_1 = 97 + 12.9X_1 + 5.1X_2 - 32X_3 + 4.0X_1X_2 + 3.8X_2X_3 \dots (1)$$

$$R_3 = 215 + 22.6X_1 + 14.9X_2 + 14.8X_3 + 9.3X_1X_2 - 6.0X_2X_3 \dots (2)$$

$$R_7 = 302 + 40.6X_1 + 20.6X_2 + 17.0X_3 - 14.3X_2X_3 \dots (3)$$

$$R_{14} = 374 + 34.5X_1 + 8.9X_2 + 28.1X_3 + 22.7X_1X_2 - 11.1X_2X_3 - 21.3X_2^2 \dots (4)$$

$$R_{28} = 450 + 25.3X_1 + 17.9X_2 + 24.7X_3 + 21.8X_1X_2 - 33.0X_2X_3 - 23.9X_2^2 \dots (5)$$

但, R 은 kg/cm^2 로 나타낸 最終壓縮強度 (말의 숫자는 對應되는 材齡을 표시)며,

$$X_1 = \frac{C_3S - 55}{10}, X_2 = \frac{C_3A - 9}{3}, X_3 =$$

C₃A-F-14
3

上記한 内容에 의거 이 모형은 C₃S=55%, C₃A=9%, C₄A-F=14%를 基準으로 하고 各 变化 間隔을 10%, 3%, 및 3%로 하여 만들어졌음을 알 수 있다.

이 모형 研究로부터, 특히 <그림-1>로부터 다음과 같은 事實을 觀察을 할 수 있다.

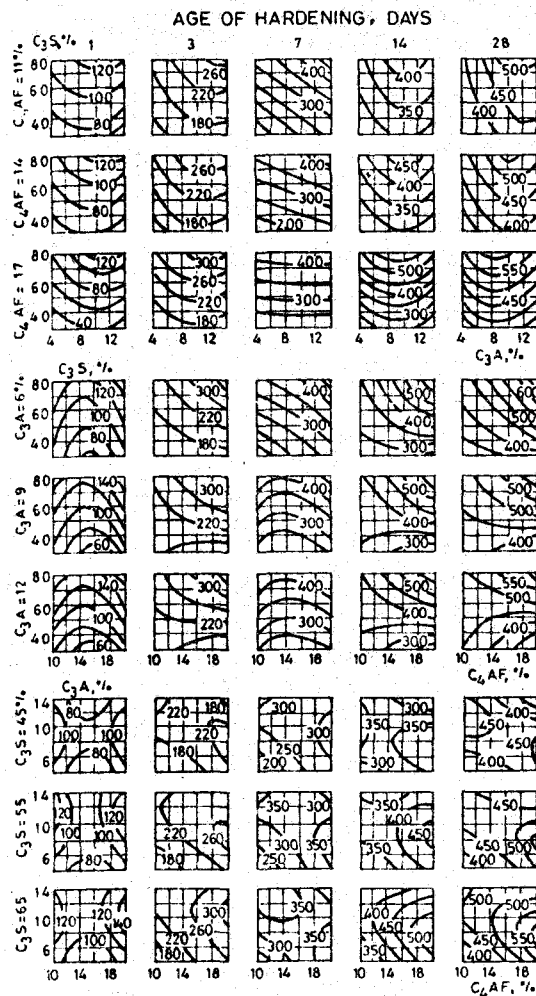
(1) 強度特性和 相間의 一般的인 相關關係는 直線이 아니다. 따라서, 원하는 強度特性을 얻기 위해서는 相組成을 最適化하는 것이 더욱 必要하다.

(2) 모든 시멘트相은 정도의 차이는 현저하게 있으나 強度發現에 영향을 미친다. 珪酸鹽 특히 C₃S의 영향은 모든 強度發現 기간에 대해서 가장 현저하였다. C₃S 含量의 증가는 항상 強度發現의 增進을 수반하지만, C₃S 含量이 65%를 超過할 경우에는 強度發現이 느려지며, 70%를 超過할 경우에는 強度가 低下된다.

(3) C₃A와 C₄A-F가 強度發現에 미치는 영향은 비교적 微弱하지만, 複雜性을 갖고 있다. C₃A의 含量의 增加에 따라 어느 정도까지 增進되며, 그 後에는 低下된다. 크링카의 C₃A의 最適 含量을 C₃S와 C₄A-F의 比에 따라 變한다. 따라서 C₄A-F가 약 12%일때 가장 良好한 強度特性을 나타내는 것은 C₃A의 含量이 9~11% 범위 일 때이다.

(4) 그러나, 상기 觀察은 組織의 變化, 構造의 特性, 粒度 및 形態 등의 영향을 고려치 않은 것이며, 이들 變數는 現在 研究의 엄격한 實驗 條件下에서라도 거의 一定한 것으로 간주할 수 없는 것 들이다. 上記 모형은 적어도 이런 점에 있어서 短點을 갖고 있다고 하겠다.

시멘트 硬化에 있어서의 C₃A의 役割에 관한 Povics³¹⁾의 研究는 Egorov등에 의해서 실시된 研究結果와 다소 一致하고 있다. Povics는 (i)比 硬化와 C₃A의 含量 間의 相關關係는 서로 다르기는 하지만 두가지 珪酸鹽의 경우에는 직선으로 나타났다. (ii) C₃A는 시멘트 페이스트와 礫

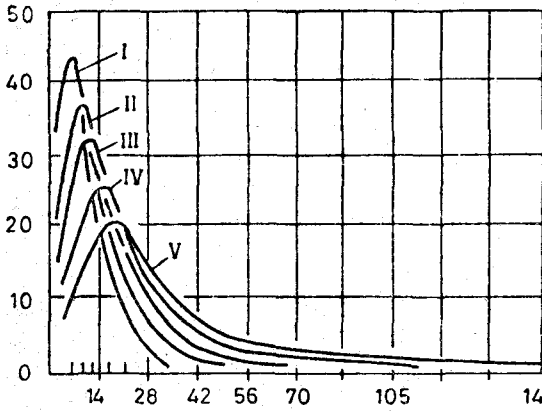


—(그림-1) OPC의 等強度線 (kg/cm^2)³²⁾ 材齡(日)

度發現에 있어서 그 含量에 比例하는 것보다 더 크게 影響을 미친다. 즉 C_3A 의 역할은 比例의 인 것 以上の 觸媒작용을 한다. (iii) C_3A 가 強度發現에 미치는 影響은 C_3S 의 含量에 달려 있다. (iv) C_3A 의 含量이 클 경우에는 포트랜드 시멘트의 最終 壓縮強度에 惡影響을 미치는 것은 확실하다.

4. 크링카의 顯微鏡構造 및 크링카의 特性

多結晶性 物質의 基本的인 顯微鏡組織의 特徵은 單一結晶으로 되어 있는 個個 粒子들이다. 各 粒子들은 크기, 模樣 및 方向(orientation)變 $N, \%$

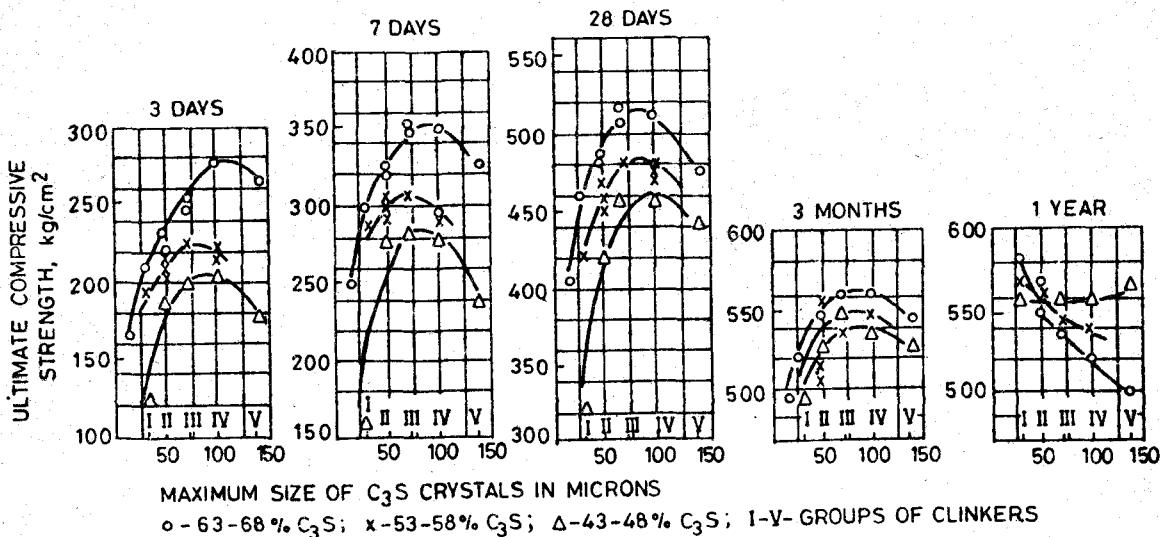
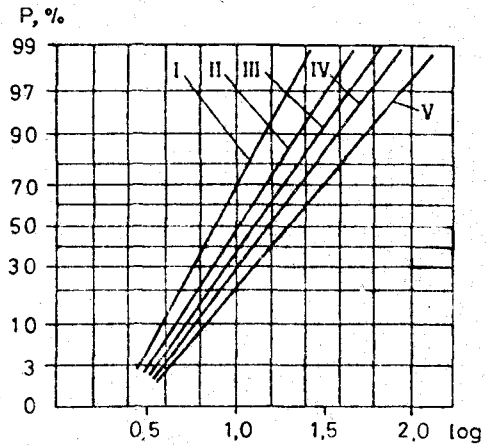


(그림-2) alite 結晶의 粒度分布

數를 가지고 있다. 單相 物質의 경우에도 上記 變數들은 物性を 本質的으로 變更시킬 수 있다. 多相 物質에 있어서의 物性は 成分相의 모든 粒子에 의해서 共同으로 統制되며, 이 成分相에서는 粒子의 크기, 模樣 및 方向 이외에 다른 相의 粒子의 相關分布도 重要하다.

1) 엘라이트 結晶의 크기 및 模樣이 크링카의 特性에 미치는 影響

1950年代 後期에 初期 強度와 28日 強度가 엘라이트 크기의 減少에 따라 增加하며, 強度變化의 정도는 alite 結晶 크기의 變化에 거의 比例한다는 사실이 發見되었다.^{34), 35)} 그러나 1960



MAXIMUM SIZE OF C_3S CRYSTALS IN MICRONS
 ○ - 63-68% C_3S ; × - 53-58% C_3S ; △ - 43-48% C_3S ; I-V- GROUPS OF CLINKERS

(그림-3) alite 크기와 시멘트 強度간의 관계

年代 後期에 들어와서 日本의 研究者들에³⁶⁾ 의 해서 엘라이트 結晶의 平均 크기는 燒成溫度의 增加에 따라 그의 係數만큼 增加하였으나 시멘트 強度는 低下되지 않는다는 事實이 發見되었다. Butt와 Timeshev도 엘라이트 結晶의 크기가 시멘트의 水和特性에 영향을 미치나, 이것의 役割은 여러가지 다른 要素에 의해서 영향을 받으며 이들 다른 요소들은 종종, 크기에 의해서 나타난 영향을 없애버릴수도 있다는 事實을 發見했다. 一般적으로 上記 研究者들은 35-45 μ m의 엘라이트를 含有하고 있는 크링카는 극히 微細하거나 아주 粗惡한 엘라이트 結晶을 含有한 크링카보다 더 높은 強度를 갖는다는 事實을 발견하였다.

最近에 소련에서는 여러 工場에서 採取한 크링카 試料를 가지고 研究한 바 있으며³⁷⁾, 이 크링

카는 <表-1>에 나타나 있는 바와 같이 5가지 범주로 分類되었다.

이들 5가지의 크링카 그룹에 속하는 엘라이트 結晶의 粒度分布는 <그림-2>에 나타나 있다. 이들 結晶 特性和 強度 特性간의 相關關係는 <그림-3>에 表示된 바와 같다. 이 그림으로부터 엘라이트 含量의 增加에 따라 強度가 增進되나 強度 增進패턴은 엘라이트 結晶의 最大 粒子 크기에 도 관계됨을 알 수 있다. 엘라이트 結晶의 最大 粒子 크기를 考慮할 경우에는 엘라이트 結晶의 數量에 關係 없이 材齡이 아주 긴 1年을 제외하고는 모든 材齡의 경우에 있어서 強度特性 關係가 極點에 達했다. 이 極點은 70~100 μ m 범위의 엘라이트 結晶에 해당되며, 이를 超過하면 強度가 低下된다.

<表-1>

elite 크기를 基準으로 한 크링카의 分類

크링카 그룹	特 性				모듈러스值			潛 在 相 組 成			
	현미경構造	結晶性	아라이트 크 기 및 모양	베라이트 모 양	LSF	Ms	M _A	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ A
I	不均一한 粒 度	不明確	30미크론까지 不規則한모양	多面體, 不 規則, 둥근 입자약간존 재	0.89	4.0	0.9	63	23	3	9
					0.90	2.6	1.3	61	19	7	12
					0.90	2.4	1.1	61	18	5	14
					0.79	2.8	1.13	35	45	7	12
II	不均一한 粒 度 一部 均一	약간明確	50미크론까지 여러가지모양	둥글고 不規則的인 모양	0.95	1.7	0.9	64	11	4	19
					0.93	1.9	1.8	63	12	12	12
					0.93	1.8	1.4	62	13	10	14
					0.91	1.9	1.4	58	17	9	14
					0.88	2.4	1.7	54	24	10	10
III	主로 均一한 粒 度	明 確	70미크론까지 主로 規則的 인 모양	대부분 둥근 粒子	0.97	1.8	1.4	69	5	9	15
					0.95	1.7	1.1	66	9	7	17
					0.90	1.6	1.7	53	18	13	14
					0.87	1.6	1.2	48	23	9	18
					0.84	2.2	1.8	43	32	12	11
IV	均一한 粒 度	매우明確	100미크론까지 規則的인모양	둥근粒子	0.98	1.4	1.4	66	3	11	18
					0.91	2.1	2.4	58	17	14	9
					0.90	2.0	1.4	54	21	10	14
					0.88	1.5	1.4	49	31	11	17
V	均一한 粒 度	매우明確	140미크론까지 規則的인모양	둥근粒子	0.96	1.8	1.1	68	7	7	16
					0.85	2.0	1.4	46	28	10	15

2) 一般的인 顯微鏡組織과 크링카 特性

크링카의 엘라이트와 벨라이트 結晶의 크기 와 모양의 複合的인 影響, 結晶 粒界의 確實性, 엘라이트와 벨라이트의 群形成과 分布모양이 크링카의 特性에 미치는 影響에 대해서는 꽤 오랫동안 認識되어 왔고³⁷⁾, 最近에는 이에 대하여 더욱 進지한 관심이 쏠리게 되었다.^{38)~39)}

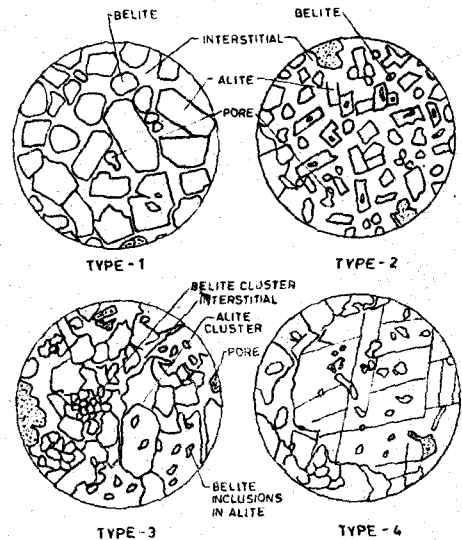
最近 소련에서 실시된 研究에서 非等粒狀의 擘面 構造 粒界가 不明確하며 모양이 나쁜 (inequigranular glomeroblastic texture) 로부터 粒界가 明確하여 모양을 잘 갖춘 等粒狀組織 (equigranular monadoblastic texture) 까지 서서히 形成되는 顯微鏡組織에 대한 8포인트 尺度를 確立하기 위한 研究를 한 바 있으며, 이들 顯微鏡組織은 終局的으로는 다음과 같은 4가지 형태로 된다(그림-4)

- (1) 第Ⅰ型: monadoblastic, 明確한 結晶性, 粒度 $30\mu\text{m}$ 以上の 粗粒
- (2) 第Ⅱ型: monadoblastic, 明確한 結晶性, 粒度 $30\mu\text{m}$ 以下の 微粒
- (3) 第Ⅲ型: 比較的 不明確한 結晶性, 벨라이트 aggregates를 形成하고 있는 擘面구조의 中間粒
- (4) 第Ⅳ型: 모양이 나쁜 粗鉍物의 큰 aggregates를 含有하고 있는 擘面구조의 不良한 結晶性

이들 研究者들은 上記 4가지 型에 속하는 크링카 배치(batch)를 매우 慎重하게 取捨選擇하므로써 強度 變數는 moduli value와 크링카의 潛在相의 組成이 同一한 경우 일지라도 實質的으로 顯微鏡組織의 變化에 의해서 影響을 받는다는 事實을 立證하였다. <表-2> 第Ⅰ型으로부터 第Ⅳ型까지 鉍物化學的으로 거의 同一한 크링카에 있어서의 28日 強度變化는 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 까지 될 수 있으며 대개는 $150\sim 170\text{kg}/\text{cm}^2$ 에서 달성된다.^{38), 40)} 더우기 이 研究陳들은 第Ⅰ型과 第Ⅳ型의 크링카를 沸鎊에서 粉碎하여 얻은 크링카 粒子들의 모양이 뚜렷하게 달랐음도 보여 주었다.^{39), 43)} 第Ⅰ型의 크링카로부터 採取한 粒子는 結晶面에 平行하게 쪼개진 各相의 分離面이 잘 발달되어 있으며, 粒子의 모양은 윤곽이 뚜렷하고 直角을 이루고 있다. 반면에 第Ⅳ型으로부터 採取한 粒子들은 相間에 明確한 分離面을

갖고 있지 않으며, 둥근 모양의 多鉍物塊를 形成한다. 이 差異는 製造된 시멘트의 機械的인 強度의 變化를 일으키는 原因의 하나가 되는 것으로 생각된다. 顯微鏡組織이 다른 크링카의 水和熱 및 赤外線 스펙트럼 調査⁴³⁾ 結果에서도 顯微鏡組織에 의한 크링카의 分類가 크링카의 特性을 나타내는 하나의 指標로서 有用한 것임을 확인하였다. 크링카의 顯微鏡組織, 시멘트粉末 및 시멘트石 간의 相關係에 대해서도 Shlynova와 Chikh⁴⁴⁾에 의해서 研究된 바 있다.

顯微鏡組織을 개선하므로써 크링카의 品質을 向上시켜 보려는 연구가 소련의 울라노브스크 시멘트工場에서 實施된 바 있다.⁴⁰⁾ 큰 稼動을 調整하므로써 크링카의 顯微鏡組織은 刮目할 만큼 向上되었고, 生産된 시멘트의 28日 強度도 $450\sim 460\text{kg}/\text{cm}^2$ 에서 $500\sim 615\text{kg}/\text{cm}^2$ 로 增進되었다. 소련의 세미팔라틴 시멘트工場에서도 $4.5 \times 175\text{m}$ 규모의 石炭燃料式 커튼을 가지고 이와 유사한 시험을 한 결과 $437\text{kg}/\text{cm}^2$ 에서 $543\text{kg}/\text{cm}^2$ 까지의 범위에서 시멘트의 28日 強度 變化가 크링카의 현미경조직, 특히, 엘라이트 結晶의 分解도와 밀접한 相關係를 가질 수 있다는 것이 확인되었다.



<그림-4> 크링카종류별 顯微鏡組織의 例子圖

顯微鏡組織과 強度간의 關係

〈表-2〉

構 造	모듈러스 值			潛 在 組 成				強 度 (kg/cm ²)		
	LSF	M _s	M _A	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	3 日	7 日	28 日
I 型 : monodblastic, 粗粒 (30μm 以上), 明確한 結晶性, 規則인 모양, Cluster 없음.	0.93	1.98	1.30	60	12	8	13	290	393	497
II 型 : monodblastic, 微粒 (30μm 以下), 明確한 結晶性, 대개 規則인 모양, Cluster 극소	0.94	1.98	1.40	60	12	8	12	318	329	439
III 型 : glomeroblastic, 中間粒, 不明確한 結晶, belite 存在	0.92	2.09	1.34	59	14	7	12	246	325	440
IV 型 : glomeroblastic, 不良한 結晶性, 不明確한 粒子의 Cluster 및 aggregates 存在	0.93	2.02	1.36	60	13	8	12	246	339	379

5. 시멘트 特性을 改善시킬 수 있는 最 適의 管理可能한 크링카 特性

지금까지 언급한 내용을 요약해 보면 OPC 特性은 다음과 같은 措置를 취하므로써 改善시킬 수 있다고 본다.

- (1) 크링카에 含有된 主要 相들의 比率을 最 適化한다. 크링카의 엘라이트 含量을 될 수 있는 한 높여, 가급적 55~65%의 범위가 되도록 하고, 65%를 超過시키지 말아야 하며, 알미늄酸鹽과 페라이트 相은 上記 含有 量과 關聯시켜야 하며, 一般的으로 各各 9~11%와 12%의 범위로 할 수 있다.
- (2) 高温의 多形態 엘라이트와 벨라이트를 含有하는 水和性이 活潑한 크링카相으로 安定시킨다.
- (3) 크링카 鑛物의 平均粒度를 30μm 정도로 유지하고, 엘라이트 粒子의 最大 結晶크기를 可能한 한도 以上으로 올리도록 하되, 70~100μm 범위를 超過하지 않도록 한다.
- (4) 엘라이트는 斜方晶系의 /평평한/euhedral의 結晶으로 만들고 벨라이트는 둥근 結晶으로 만든다.
- (5) monodblastic texture를 형성토록 한다. 즉 엘라이트와 벨라이트 結晶이 全体 크링카에 잘 分散되어 있어 粒子群의 形成 없는 顯微鏡組織이 되도록 한다. 이는 獨立된 粒子들은 그사이에 結晶이 잘 된 알미늄酸鹽

과 페라이트相을 形成할 수 있는 간극을 갖기 때문이다.

키른내에서의 크링카化 工程의 自動指標 (tell-tale mark)로서 크링카相의 光學的 特性과 세부적인 顯微鏡構造 特徵에 대한 세밀한 研究가 실시된 바 있다. 이들 研究를 기초로 키른내에서의 크링카 工程管理에 도움이 되는 다음과 같은 顯微鏡組織 特徵과 光學的 特性을 언급할 수 있다.

- (1) 깨지지 않은 엘라이트 粒子의 大部分의 長軸平均值 (10~20부터 60~70μm)는 하나의 燒成速度에 대한 指標이다. 混合原料가 比較的 低温에서 서서히 가열되면 벨라이트와 石灰結晶은 粗粒으로 되며, 엘라이트 形成 速度가 느려져 결과적으로 큰 結晶을 形成한다.
- (2) 엘라이트 結晶의 複摺折率(光學的으로 정확하게 選擇한 粒子들로부터 얻은 最大值)는 最大 灼熱溫度를 나타내는 것이다. 통상적으로 溫度가 높을 수록 그리고 冷却速度가 빠를 수록 高温 形態의 엘라이트로 安定시킬 수 있는 可能性이 높으며, 複摺折率은 0.010까지 된다.
- (3) 엘라이트의 雙晶은 크링카化 過程에서의 多形態 變換의 증거이다. triple cyclic twinning은 三方單斜晶系 轉移를 나타내는 것이며, polysynthetic twinning은 單斜晶系-三斜晶系 轉移를 나타내는 것이다.
- (4) 깨지지 않은 둥근 벨라이트 粒子의 短徑은

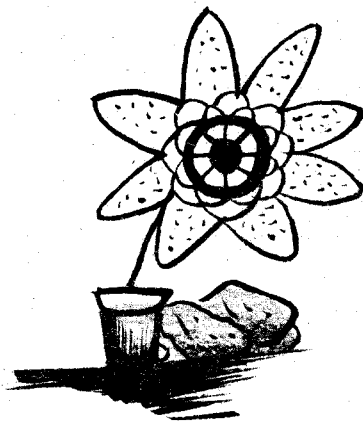
燒成時間을 알려주는 指標이다. 20~40 μ m의 벨라이트粒子는 燒成時間이 良好한 것으로 간주된다.

- (5) 冷却度는 分光器없이 통과된 빛에서 볼 때 無色으로부터 연黃色으로, 나중에는 琥珀色으로 變化시킨다. 따라서 冷却速度는 벨라이트의 色과 複摺折率(低速에서 高速까지 0.012에서 0.018까지 變化함)로 결정된다.
- (6) 벨라이트의 粒子가 둥근 모양이면 빠른 冷却速度를 나타내고, 不規則한 모양이면 느린 冷却速度를 나타낸다.
- (7) 벨라이트가 엘라이트의 테를 두르고 있으면 低速冷却을 입증하는 것이다.
- (8) 벨라이트 群形成 또는 内包化(nesting)는 原料의 分離를 나타낸다.
- (9) 현미경으로 관찰할 수 있는 정도의 커다란 C_2A 結晶은 低速冷却을 나타내는 것이다.
- (10) MgO 含量이 2% 미만인 경우라도 periclase가 현미경으로 觀察될 경우에는 低速冷却을 나타내는 것이다.
- (11) 크링카 section에 있는 100 μ m을 초과하는 粗原料粒子의 증거는 이들의 殘量 모양으로 알 수 있다. 方解石의 殘量은 遊離石灰로 充填되어 있는 正方晶系 또는 菱面晶系

모양에 의해서 확인할 수 있다. 粒度, 溫度 및 反應時間에 따라 遊離石灰는 부분적으로 反應하여 엘라이트를 形成한다. 石英粗粒은 넓은 지역에 걸쳐 작은 벨라이트가 存在하게 하며, 이 벨라이트는 液体없는地域에서 完만한 橢圓型의 境界를 이루며 결합한다. 石英이 보다 작거나 燒成時間이 길어지면 벨라이트 群 주위에 엘라이트 環이 形成된다.

- (12) 平行한(polysynthetic) twinning은 $\beta-C_2S$ 의 特徵이다. 두개 또는 3개의 twinning plane은 $\alpha-C_2S$ 를 나타낸다. 雙晶 또는 層狀組織이 不足한 것은 높은 $\alpha-C_2S$ 含量(40%까지)을 표시하는 것이다.
- (13) 液体로부터 分離된 2次 벨라이트, 遊離石灰 또는 periclase와, 結晶相의 分解는 低速冷却을 나타내는 것이다.
- (14) 液体 含量이 다른 zone間을 液体가 급속히 이동하므로써 發生되는 不均一한 液体分布와 條痕은 흔히 顯微鏡으로 觀察할 수 있다.

(註: 本論文은 다음 号까지 계속될 것이며, 本文에 표시한 모든 參考資料도 本論文의 마지막에 표시됨.)



연말연시는 검소하고 뜻있게 보냅시다.