

F-CaO 생성원인이 크링카 광물상태와 시멘트 물성에 미치는 영향

정찬일* · 이의학

(현대시멘트(주) 단양공장)

며, 화학성분은 <표 1>과 같다.

I. 서론

크링카의 소성 용이성을 지배하는 인자는 여러가지 요인이 복합적으로 작용하여 소성기구에 영향을 미친다. 이러한 혼합원료의 크링카화 반응이 얼마나 잘 일어나는가를 나타내는 척도를 일반적으로 소성성(Clinkerability or Burnability)이라 하며, 소성성의 정도를 나타내는 방법은 크링카의 유리석회(Free-CaO)양을 측정하거나, 크링카광물의 발달정도 및 크기 또는 모르타르의 압축강도 측정 등이 사용된다. 그러나 크링카의 발달정도 및 크기나 모르타르 강도의 측정은 직접적인 소성성의 척도가 되지 못하므로 생산현장에서는 유리석회의 측정에 의해 크링카 생성반응의 정도와 소성상태에 대한 하나의 유용한 지표로 이용되고 있다.

따라서 본연구는 유리석회의 생성원인을 원료에 의한 원인, 소성조건에 의한 원인 및 냉각조건에 의한 원인으로 크게 대별하여, 각 조건별로 제조한 크링카의 유리석회 함량, 분쇄성, 광물구조, 압축강도 등을 실시하여 각 조건이 미치는 영향성과 상호 연관성을 규명하고자 하였다.

II. 실험 방법

1. 사용 주·부원료

본 실험에 사용된 주·부원료는 당공장에서 사용하는 석회석, 수제슬래그, 철광석, 경석을 사용하였으

2. 시료 조제

① 배합 중량비 : 유리석회 생성원인별 즉 원료에 의한 영향, 소성조건에 의한 영향 및 냉각조건에 의한 영향을 파악하기 위하여 Silica Ratio(SM)를 2.45 ± 1 , Iron Ratio(IM)를 1.63으로 일정하게 유지하고 Lime Saturation Factor(LSF)는 89.0~95.0 으로 변화시켜 배합하였다.

원료에 의한 영향성은 <표 2>의 7가지 원료조건을 사용하여 소성조건 및 냉각조건을 일정하게 유지한 시험실적 크링카를 제조하여 시험에 사용하였다. 또한 소성조건 및 냉각조건에 의한 영향성은 LSF 91 시료를 사용하여 최고온도 및 급냉개시 온도를 달리 한 시험실적 크링카를 제조하여 사용하였다.

② 크링카 제조 : 각 조건별 혼합원료를 지름 1cm의 성구로 제작하여 110℃ Dry oven에서 3시간 건조한 후 800℃ 전기로에서 30분간 탈탄산 하였다.

탈탄산한 시료를 고속 승온 전기로(일본 MOTOYA

주·부원료 화학성분

<표 1>

구 분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	I/L
L/S	11.90	2.36	0.87	44.69	2.26	37.58
B.F.S	32.45	12.72	2.18	43.20	9.44	+1.33
I/O	10.15	8.90	58.65	7.33	5.27	10.53
C/S	51.35	19.64	6.16	3.09	2.22	14.45

배합비 및 혼합원료의 화학성분

〈표 2〉

L.S.F	배 합 비 (%)				혼합원료 화학성분(%)			
	석회석	슬래그	철광석	경석	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
89.00	90.10	2.34	1.86	5.70	14.60	3.71	2.27	41.59
90.00	89.80	3.35	1.87	5.00	14.53	3.69	2.26	41.86
91.00	89.90	3.65	1.86	4.60	14.43	3.65	2.24	42.03
92.00	89.70	4.42	1.88	4.00	14.36	3.63	2.23	42.26
93.00	89.50	5.21	1.90	3.40	14.28	3.61	2.22	42.49
94.00	89.60	5.54	1.89	3.00	14.19	3.58	2.19	42.65
95.00	89.40	6.33	1.91	2.40	14.12	3.56	2.18	42.88

-MA사, Model-SBH2025)를 사용하여 승온속도를 20℃/분, 최고온도 유지시간을 10분, 냉각속도를 12℃/분으로 일정하게 유지하고, 최고온도의 변화와 급냉개시온도의 변화를 〈표 3〉과 같이 하여 소성하였다.

③ 시멘트 제조 : 각 조건별로 소성한 크링카에 화학이수석고를 4.5wt.% 일정하게 투입하여 시제 Ball Mill을 사용, 일정한 분말도로 분쇄하여 시멘트를 제조하였다.

3. 시험방법

① F-CaO 측정 : 각 조건별로 소성한 크링카에 대하여 에틸렌 글리콜법에 의해 F-CaO를 3번 측정하여 평균 하였다.

② 분쇄성 시험 : 각 조건별로 소성한 크링카 15g을 Vibrating Mill로 60초간 일정하게 분쇄하여 Granulometer(프랑스Cilas Alcatel사, Model-715)를 사용하여 입도분포를 측정함으로써 상대적인 분쇄성을 비교하였다.

소성조건

〈표 3〉

구 분	최고온도(℃)	급냉개시온도(℃)
혼합 원료에 의한 영향성	1400	1200
소성 조건에 의한 영향성	1350, 1375, 1400, 1425, 1450	1200
냉각 조건에 의한 영향성	1400	900, 1000, 1100, 1200, 1300

③ 광물 구조 분석 : 크링카의 광물구조와 각 재령별 시멘트 페이스트의 수화물 상태를 분석하기 위하여 주사전자현미경(일본 ISIAS사 Model XX-30E) 및 X선회절분석(일본 SHIMADZU사 Model MD-D1)을 행하였다.

④ 물리성능 시험 : 일정 분말도로 분쇄한 각 조건별 시멘트 시료에 대하여 KSL 5105 「수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법」에 따라 각 재령별 압축강도를 측정하여, F-CaO 생성원인과 광물구조 변화 및 내구성과의 관계를 규명하고자 하였다.

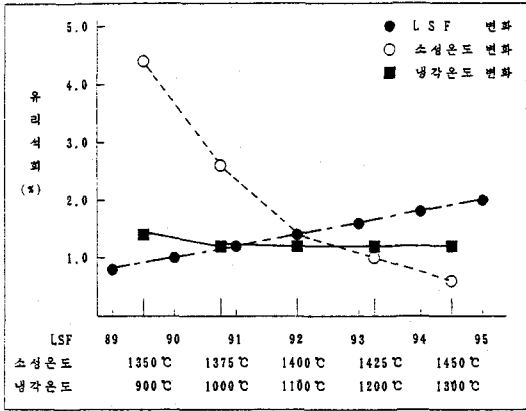
Ⅲ. 시험 결과 및 고찰

1. 소성조건에 따른 F-CaO 측정결과 및 고찰

각 소성조건에 따라 제조된 크링카의 에틸렌글리콜법에 의한 F-CaO 측정결과는 〈그림 1〉과 같다. 각 조건별 F-CaO 측정결과 소성온도에 따라 F-CaO함량이 크게 변화하는 것은 온도에 따라 크링카광물 용액 생성량의 변화와 이에 따른 C₃S 생성량 변화에 기인되는 것으로 사료된다. 또한 혼합원료의 LSF 변동에 따른 F-CaO 변동은 혼합원료에 CaO가 많을수록(LSF가 클수록) 탈탄산에 필요한 열량이 많아지고, 상대적으로 다른 산화물(SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 등)의 양이 적어지기 때문으로 사료된다.

2. 분쇄성 시험결과 및 고찰

각 조건별 분쇄성 시험결과 〈그림 2〉에 나타내었는



〈그림 1〉 LSF, 소성온도, 냉각개시 온도등의 각 조건과 F-CaO와의 관계

데, F-CaO 함량이 많은 소성조건일수록 수화시 주강도발현 기구인 약 10~30 μ m 사이의 적정 입자군이 상대적으로 적어짐을 나타내고 있다. 이는 결정구조 및 모양의 영향으로 F-CaO는 균정으로 존재하며 결정이 단단하여 피분쇄성에 악영향을 미치기 때문으로 사료된다.

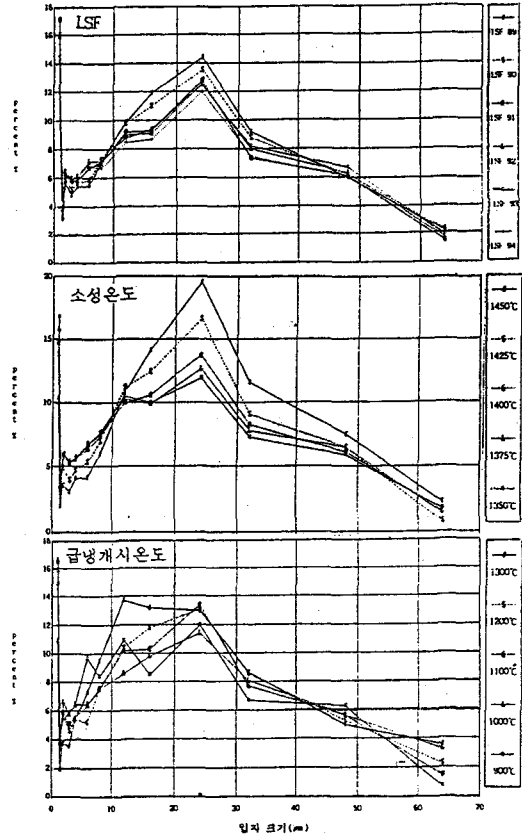
급냉개시온도에 따른 입도분포는 F-CaO 함량이 거의 같음에도 불구하고 저온에서 냉각시킬수록 크링카 광물이 안정화되어 분쇄가 어렵게 되기 때문으로 사료된다.

3. 광물구조 분석

3-1. X선 회절 관찰결과 및 고찰

① LSF 변화에 따른 크링카 및 시멘트 페이스트의 X선 회절

LSF 변화에 따른 크링카 및 시멘트 페이스트의 28일 수화물의 X선 회절분석 결과를 〈그림 3〉에 나타내었다. 회절강도에서 LSF가 상승할수록 C₃S 피크가 C₂S 피크에 비해서 상대적으로 커지고 있는 반면에 수화물의 X선회절 결과에서는 오히려 미수화된 C₃S 피크가 감소하고 있으며, Ca(OH)₂ 피크는 증가하고 있다. 본 시험에서는 LSF 변화에 따라 F-CaO 함량이 대부분 2% 이내의 비교적 양호한 크링카가 얻어

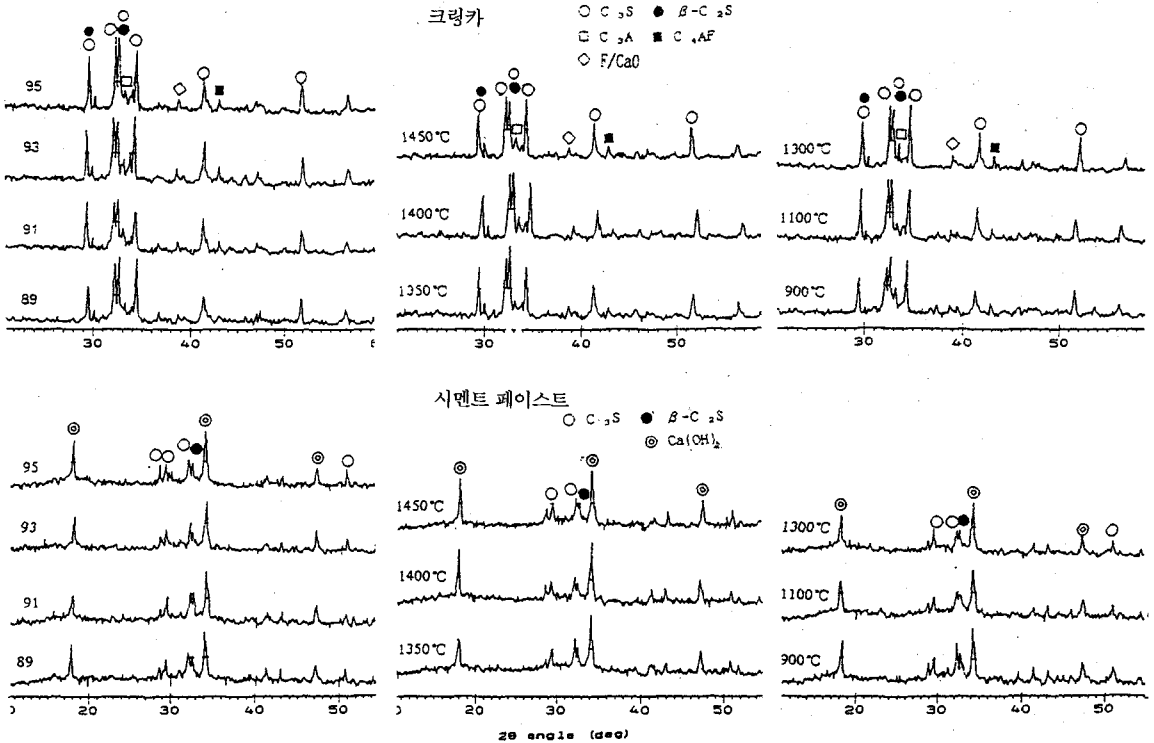


〈그림 2〉 LSF, 소성온도, 급냉개시온도등의 각 조건별 크링카의 입도분포

져 LSF가 상승할수록 C₃S 함량이 많아지고 따라서 수화활성도 큰 것으로 보인다.

② 소성온도 변화에 따른 크링카 및 시멘트 페이스트의 X선 회절

〈그림 4〉는 소성온도에 따른 X선 회절분석결과로서 LSF변화에서와 같은 경향을 나타내나, 페이스트에서는 그러한 경향이 더욱 분명하게 나타난다. 즉 소성온도가 높을수록 Ca(OH)₂ 회절강도가 증가하고, C₃S 회절강도는 감소하는 반면에 β -C₂S 회절강도는 소성온도에 의해서는 거의 변화가 없다고 생각된다. 소성온도 1400℃를 기점으로 1450℃의 Ca(OH)₂, C₃S의 회절강도차는 거의 없지만, 1350℃와 Ca(OH)₂는 약 80%, C₃S는 약 40%정도로 큰 차이가 있다.



〈그림 3〉 LSF변화에 따른 크링카 및 시멘트 페이스트의 X선 회절강도

〈그림 4〉 소성온도에 따른 크링카 및 수화물의 X선 회절강도

〈그림 5〉 급냉개시온도에 따른 크링카 및 수화물의 X선회절강도

③ 급냉개시온도 변화에 따른 크링카 및 시멘트 페이스트의 X선 회절

고온에서 급냉할수록 C₃S 피크는 증가하며 주결정 발달이 활발하나 상대적으로 저온에서 급냉시키면 잔 피크가 많이 생성되는데 이는 냉각온도에 따른 전이 및 결정구조가 변형되기 때문으로 생각된다. 페이스트에서도 급냉개시 온도가 높아질수록 Ca(OH)₂ 회절강도가 증가하나 그 차이는 상대적으로 적다.

3-2. 주사전자 현미경(SEM) 관찰 및 고찰

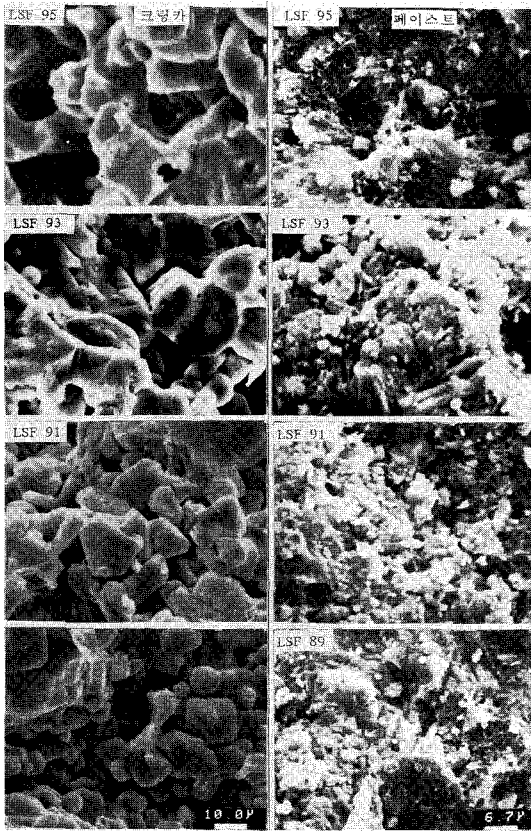
〈그림 6〉, 〈그림 7〉 및 〈그림 8〉은 각 조건별 크링카와 수화물의 SEM사진이다.

크링카의 SEM 사진에서 LSF가 낮은 시료는 결정 모양이 작고 등근형의 Belite 광물이, LSF가 점차 증가할수록 결정이 크고 각진 모양을 가진 Alite가 많

다. 시멘트 페이스트에서도 수화물의 LSF가 증가할수록 침상구조와 같은 치밀한 구조를 이루고 있다. 또한 비교적 저온에서 소성된 크링카는 결정이 분명하지 않지만, 소성온도가 상승할수록 결정이 전반적으로 뚜렷해짐을 볼수 있으며, 시멘트 페이스트에서는 소성온도가 상승할수록 수화물이 증가하며, 침상구조와 같은 치밀한 구조를 이루고 있다. 급냉개시온도에 따른 주사전자현미경 관찰도 마찬가지로 고온급냉된 크링카나 시멘트 페이스트쪽이 크링카 광물과 수화물의 결정이 발달하는 것을 알 수 있다.

4. 압축강도 시험결과 및 고찰

LSF가 증가할수록 압축강도는 전반적으로 증가하는 경향을 나타낸다. 일반적으로 F-CaO가 증가할수록 내구성 저하등으로 인해 압축강도가 하락하나, 본



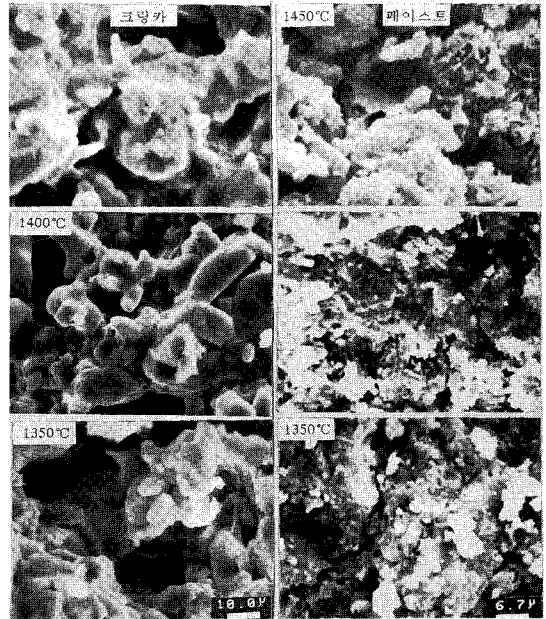
〈그림 6〉 LSF 변동에 따른 크링카와 재령 28일의 시멘트 페이스트 SEM 사진

시험에서는 LSF가 높은 경우에도 F-CaO가 2% 이내의 비교적 양호한 소성상태이므로 F-CaO가 증가하여도 Alite 광물의 생성이 많아져 압축강도가 증가하는 것으로 사료된다.

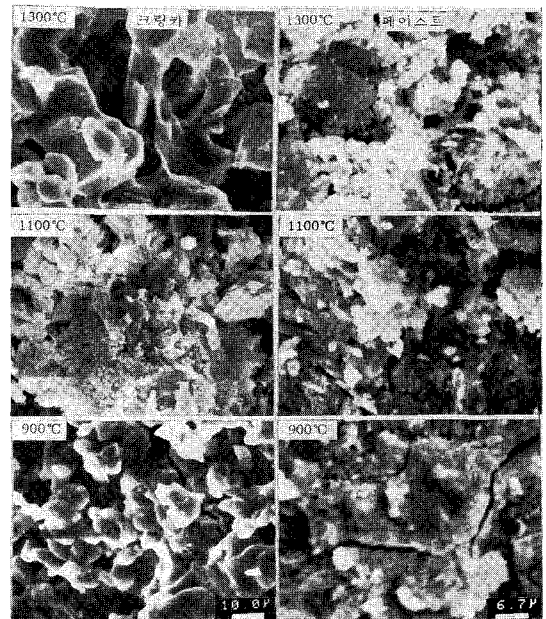
소성온도에 따른 시멘트의 압축강도는 1400°C 이상에서 소성한 시멘트의 강도차이는 거의 없지만, 그 이하에서 소성한 시멘트강도는 현저하게 하락한다. 또한 1200°C 이상의 고온에서 급냉한 시멘트는 그 이하의 온도에서 급냉된 시멘트보다 현저하게 상승하는데 이는 Alite가 수화활성이 큰 고온형 광물로 존재하기 때문으로 보인다.

V. 결론

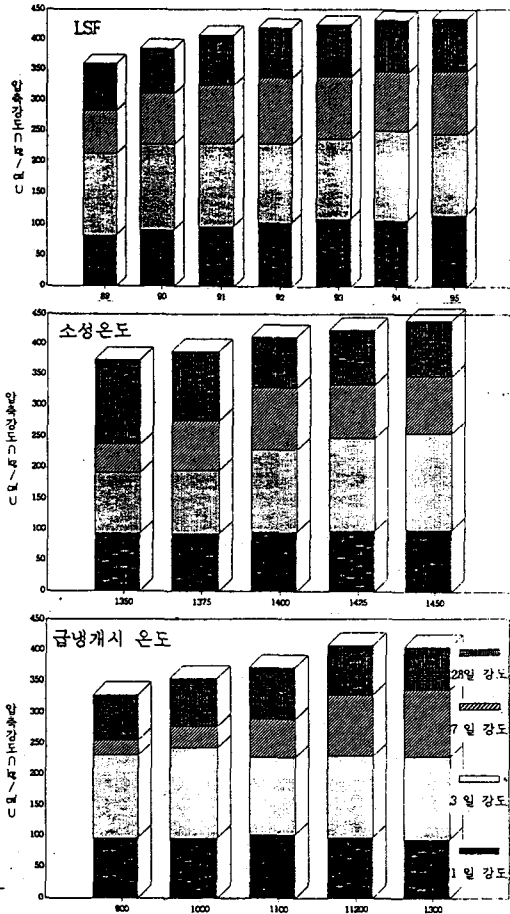
일반적으로 시멘트 생산공정 및 반응은 대단히 복



〈그림 7〉 소성온도에 따른 크링카와 재령 28일의 시멘트 페이스트 SEM 사진



〈그림 8〉 급냉개시 온도에 따른 크링카와 재령 28일의 시멘트 페이스트 SEM 사진



(그림 9) LSF, 소성온도, 급냉개시온도 등의 각 조건별 시멘트의 압축강도

잡하며, 양질의 시멘트를 제조하기 위해서는 공정 및 반응에 악영향을 미치는 여러요인을 제거하거나 그 영향성을 줄여야한다. 이러한 관점에서 일반적으로 소성성의 정도를 나타내는 F-CaO의 생성원인과 그 영향성을 파악하기 위하여 시험한 결과는 다음과 같다.

1. F-CaO는 소성온도에 가장 민감하지만 냉각온도와는 거의 무관하다. 그러나 냉각온도는 크링카의 결정 및 물성에 커다란 영향을 미친다.

2. X선 회절분석 결과 적정하게 소성된 크링카는 LSF가 상승할수록, 고온에서 소성할수록, 고온에서

급냉할수록 C₃S량이 많아지고, 수화시 수화활성도가 크게 된다. 이러한 경향은 원료조건이나 냉각조건은 큰 차이가 없으나 소성온도에 의해서는 큰 차이를 나타낸다.

3. 주사전자현미경에 의한 분석결과도 마찬가지로 LSF가 증가할수록, 소성온도가 높을수록, 고온에서 급냉할수록 결정구조가 선명하고 잘 발달되어 있으며 수화시에도 침상과 같은 치밀한 구조로 존재하여 물성을 증대시킨다.

따라서 F-CaO 생성원인은 원료나 냉각조건보다도 소성조건에 따라 크게 변하는 것으로 소성온도 뿐만 아니라 승온속도나 고온에서의 유지시간등도 복합적으로 고려하여야 할 것으로 사료된다.

<참고 문헌>

- 1) Frederic P.Glasser, "The Formation and Decomposition of Tricalcium Silicate in Cement Clinker", 시멘트 1982. 12
- 2) R.H. Bogue, Ind. Engineering Chem. (Analysis. Edition) 1(4) 192(1929) ; See Also F.M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete", 3rd ed. Arnold(London), 115 - 117(1970)
- 3) R.w. Nurse, Principal Paper of U- ISCC(1968)
- 4) セメント技術年報 23回, "ポルトランドクリンカの焼結機構" 坪井龍明
- 5) セメント技術年報 23回, "クリンカの冷却速度がセメント強さにおよぼす影響", 小川正
- 6) セメント技術年報 22回, "セメント原料がクリンカ-礦物の生成およびモルタル強度におよぼす影響", 山口大學 田代忠一
- 7) セメント技術年報 23回, "焼成條件がクリンカの被粉碎性におよぼす影響", 赤律建
- 8) セメント技術年報 23回, "固相組成および液相組成がクリンカの被粉碎性におよぼす影響", 赤律建
- 9) "Modulus 변동에 따른 Clinker의 물성 및 시멘트의 특성시험 비교 결과", 시멘트 심포지엄, 1988년, 16회, 윤현보.