

소성조건에 따른 클링커의 현미경적 형태관찰

서신석* · 김정환

<한일시멘트 단양공장>

1. 서론

Clinker 광물상의 현미경적 관찰은 이미 오래전인 1887년 프랑스 화학자인 LeChatelier에 의해 시작 되었으며, 그후로 Paker, Nurse, Insley, Taylor, Ono등 여러 연구자들에 의해 다양하게 발표되었다¹⁾. 그중 ONODA 시멘트사의 Yoshio Ono는 소성조건에 따른 clinker 광물상의 결정형상을 현미경적으로 관찰하여 체계화함과 동시에 이를 공정에 적용함으로써 경제적인 kiln 조업 및 clinker 품질 관리에 상당한 효과를 거두었다²⁾. 이에 따라 1970년대 후반부터 미국, 캐나다 및 유럽 선진국 시멘트

제조 업계에서는 이 Ono법에 매우 큰 관심을 갖게 되었으며, 이를 기준으로한 시멘트 제조 업체들간의 활발한 자체 연구를 통해, 실용화 되고 있는 단계이다.

이 Ono법³⁾을 간략히 요약하면 표1 및 식1과 같다. 즉, clinker 광물상은 kiln 내의 소성 상황에 대응하여 시시각각 변화하며, 또한 clinker의 수화성 역시도 kiln내의 소성 상황에 대응하여 변화한다. 다시말해, clinker 광물의 현미경적 형태는 kiln 내부의 열이력을 민감하게 반영하기 때문에, 열이력과 현미경적 형태의 관계를 미리 실험실로에서 확인해 두면, clinker의 다양한 변화에 따라 爐內(kiln내부)의 상황을 명확하게 알수 있다. Ono는 표1에

표 1. Clinker 소성조건에 의한 alite, belite의 현미경적 형태³⁾

Point 구 분	Hydraulic Property			
	Excellent (4점)	Good (3점)	Average (2점)	Poor (1점)
승온속도 Alite 크기(μm) ; (AS)	빠르다 15~20	<-----> 20~30	느리다 (25)30~40	40~60(120)
소성온도 Alite 복굴절 ; (AB)	높다 0.010~0.008	<-----> 0.007~0.006	낮다 0.006~0.005	0.005~0.002
소성시간 Belite 크기(μm) ; (BS)	길다 (20)25~40(60)	<-----> (15)20~40	짧다 (10)15~20	5~10
냉각속도 Belite 색 ; (BC) Belite 복굴절 α-Belite함유량	빠르다 투명 0.012 풍부(40%)	<-----> 열은 황색 0.015 중간(20%)	느리다 황색 0.017 조금(10%)	호박색 0.018 없음(0%)

$$28일\ 예측강도(kg/cm^2) = 253 + 6.4AS + 21.9AB + 4.0BS + 21.5BC \quad \text{----- (식1) ONO eq'}$$

주) AS : Alite 크기 point AB : Alite 복굴절 point
 BS : Belite 크기 point BC : Belite 색 point

서 보는 바와 같이 clinker 소성조건을 승온속도, 최고소성온도, 소성유지시간 및 냉각속도로 크게 나누어 각각의 소성조건에 따라 생성되는 clinker 광물상(alite, belite)의 형상 변화 및 광학적 특성을 광학현미경으로 관찰하여 체계적으로 정리하였으며, clinker의 현미경적 형태를 크게 4등급화하여 수치화함으로써 (Excellent=4점, Good=3점, Average=2점, Poor=1점) 식1과 같이 28일 강도도 예측하였다.

식1에서 보는바와 같이 강도에 크게 영향을 미칠 수 있는 소성 조건 factor는 최고소성온도 및 냉각속도로 이 두 factor에 크게 의존하고 있음을 볼 수 있다. 이 방법은 단순히 나누기가 이론만 가지고 행할 수 있는 방법은 아니지만, 현미경에 친숙한 연구가에 의하여 사용된다면 상당한 신뢰도를 얻을 수 있다.

한편, Ono가 제시한 위의 자료를 각 시멘트 제조 업계에서 그대로 적용하기에는 몇가지 문제점을 안고 있다. 즉, 각 공장 설비 특성 및 원재료의 종류와 산지등에 대한 factor를 제외한 것으로 위의 data를 일률적으로 적용하기에는 한계가 있으며, 따라서 참고 자료로서만 이용될뿐이다. 이를 각사에 맞게 적용키위해서는 각 공장의 설비 및 원재료의 특성이 고려된 상태에서 자체 실험을 통한 data 축적으로 재정리가 필요하다고 본다.

따라서 본 연구에서는 실험실적 기초 연구로, 당사에서 사용되고 있는 Feed Meal을 이용하여 실험실 로에서 위의 소성조건에 따른 clinker 광물상의 현미경적 형태변화 및 광학적 특성변화를 관찰함으로써 kiln 내부의 소성상황을 예측함과 동시에 clinker의 최적소성여부 판단의 기초자료로 활용코자 하였다.

2. 실험

2.1 출발원료

Clinker 소성을 위한 출발원료로 당사 Feed Meal을 채취하여 사용하였으며, 표2에 이에 대한 화학조성 및 modulus를 나타내었다. 본 Feed Meal은 석회석, 점토, 철광석 및 경석 혼분으로 평균 입도는 $16.9\mu\text{m}$ 이며, $88\mu\text{m}$ 잔사는 6.8%로 매우 양호한 편이다.

2.2 실험 방법

그림1에 소성실험 및 현미경 관찰을 위한 실험절차를 나타내었다. 소성로는 Lindberg사 Model 5124의 box furnace 사용하였고, 爐 Air 분위기에서 행하였으며, 실험절차는 다음과 같다.

Feed meal 10g을 칭량하여 직경 2.5cm의 원형 몰드에 장입한후 유압 프레스로 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 압분하여 시편을 제조하였으며, 제조된 시편은 1000°C 에서 30min간 탈탄산하여 하소 시킨후 표3 및 그림2의 소성조건별(승온속도, 소성온도, 소성시간, 냉각속도)로 clinkering 하였다.

각 소성조건별로 clinkering한 시료는 에폭시 수지로 함침시켜 mounting한후(직경 2.5cm, 높이 2cm의 원기둥 모양), SiC 연마포에 의해 #200, #400, #800, #1200, #2000 순으로 거울연마하였다. 연마된 시편은 isopropyl alcohol을 매질로 한 초음파 세척기에 의해 5분간 세척하였다.

현미경 관찰에 의한 준비된 연마시료의 결정 입계면을 뚜렷이 관찰하기 위해 단면의 에칭작업을 행하였으며, 에칭 solution으로는 Nital solution($1.5\text{mlHNO}_3 + 100\text{ml}$ ethyl alcohol) 과 KOH solution($5\% \text{KOH} + 95\% \text{ethyl alcohol}$) 두종류를 복합 사용하였다. Nital solution은 일반적으로 alite를 blue~green으로 변색 시키며, belite를 brown~blue로 변색시키기 때문에 가장 범용적으로 사용하는 etching solution이다. 한편, KOH solution은 액상부분 특히, C_3A 를 blue에 가깝

표2. 출발원료 화학 조성

(단위 : wt.%)

화학조성 출발원료	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig. Loss	SUM	SM	IM	LSF
Feed Meal	14.05	2.95	2.56	42.62	1.21	0.16	34.94	98.49	2.55	1.15	95.81

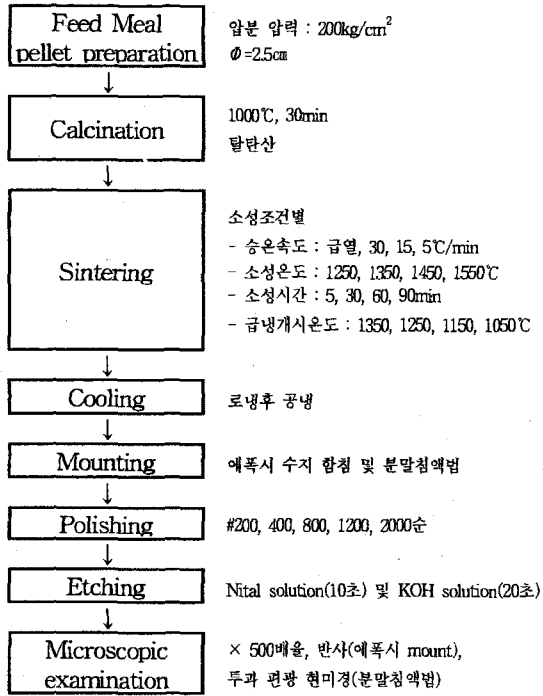


그림1. 소성 및 현미경 관찰을 위한 실험절차.

계 변색시킨다¹⁾. 에칭 작업은 다음과 같이 행하였다. Nital solution에 10초 부식 → isopropyl alcohol로 세척 → KOH solution에 20초 부식 → isopropyl alcohol로 세척 → ethyl

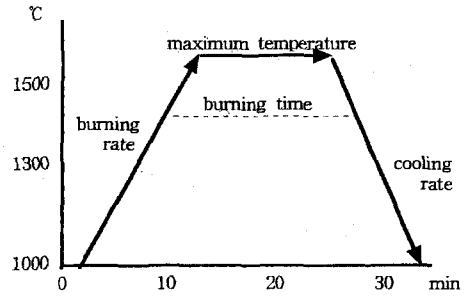


그림2. Clinker 소성조건 도식화

alcohol-water(1:1)로 세척 → isopropyl alcohol로 세척 하였다.

에칭작업후 준비된 시료는 LEITZ사 Model ORTHD P-POL의 광학현미경을 사용하였으며, ×500배율로 alite 및 belite의 결정 크기 및 형태를 중점적으로 관찰촬영 하였다.

한편, 소성조건에 따른 클링커 광물상의 광학적 특성을 살펴보기위해 Ono가 추천한 방법¹⁾인 투과 편광현미경을 이용한 분말침액법으로 alite의 복굴절을 변화를 살펴 보았다. 침액은 alite 굴절을(n=1.723)과 동일하게 하기 위해 모노브로모프탈렌(C₁₀H₇Br)과 다이요드메틸렌(CH₂I₂)을 혼합 제조하여 사용하였으며, 복굴절을측정은 식(2)와 같이 alite 결정폭(W:μm) 및 소광상태로의 analyzer 회전 각도

표3. 각 시료별 소성조건

시료명	승온속도 (°C/min) (1000→1450°C)	소성온도 (°C)	소성시간 (min)	냉각속도 (급냉개시온도°C)
A-Q	급열	1450	20	로냉후 1250°C에서 공냉
A-30	30			
A-15	15			
A-5	5			
B-1250	10	1250	20	"
B-1350		1350		
B-1450		1450		
B-1550		1550		
C-5	10	1450	5	"
C-30			30	
C-60			60	
C-90			90	
D-1350	10	1450	20	로냉후 1350°C 공냉
D-1250				로냉후 1250°C 공냉
D-1150				로냉후 1150°C 공냉
D-1050				로냉후 1050°C 공냉

(θ)를 측정함으로써 결정하였다.

$$B = \frac{\theta}{W} \cdot (0.004044) \quad \text{----- (식2)}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 소성속도별 clinker의 현미경적 관찰

일반적으로 실공정상에서의 소성속도는 kiln내에서의 원료이동속도 즉 Kiln shell의 각도, 회전수와 관계있다고 볼수있으며, 또한 버너의 화염길이등과 밀접한 관계를 갖고 있다. 즉, 원료이동속도가 느리거나 화염의 길이가 길어 초점이 모이지 않을 경우, 소성속도는 느려지게 되며 이에 따른 clinker 광물상의 변화도 있게 된다. Ono의 보고에 의하면⁴⁾, 소성

속도가 빠를 경우 alite의 초기 정출단계는 CaO와 C₂S의 직접 접촉에 의하여 형성되기 때문에, 이들 alite의 정출속도(핵생성 속도)는 매우 빠르게 되며, 따라서 그 결정 크기 역시 작게 된다. 한편, 긴 화염에 의한 느린 소성속도일 경우, 초기 alite 정출단계 이후 alite 정출속도는 느려지게 되며, 잉여 CaO와 C₂S의 재결정화로 인한 alite의 결정성장을 일으키게 된다. 이는 alite 결정크기가 소성속도 및 alite 정출속도에 의존한다는 것을 의미하며, 만약 짧은 화염에 의한 빠른 소성속도일 경우 alite의 핵생성 속도는 증가하게 되고, alite 결정 크기는 작아지게 된다.

그림3은 소성속도에 따른 alite 사진으로 1000°C에서 30분간 유지후 1450°C까지 승온속도를 급열, 30°C/min, 15°C/min, 5°C/min로 느리게 하였을 경우 관찰한 반사 현미경 사진이다. 그림3의 (a)에서 보는바와 같이 1450°C에

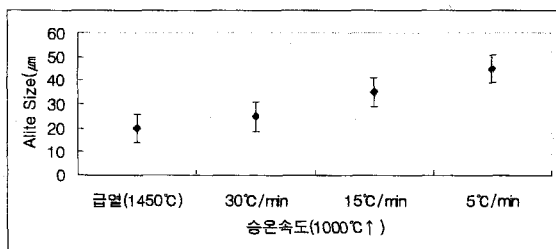
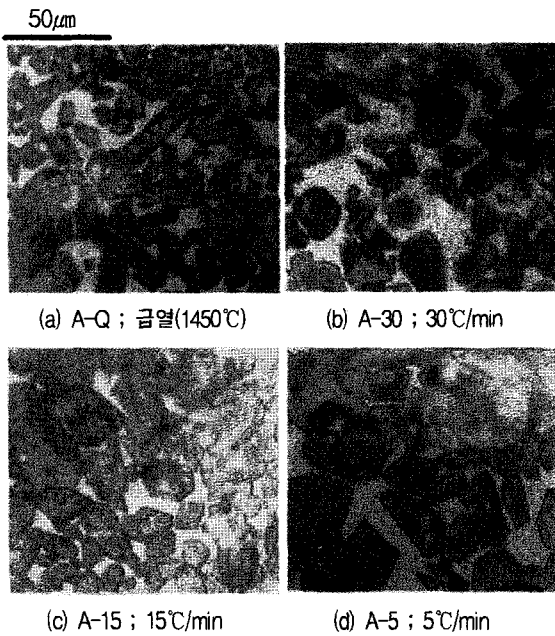


그림3. 승온속도별 Clinker의 Alite 사진(×500배율). (1450°C, 20min, 1250°C공냉)

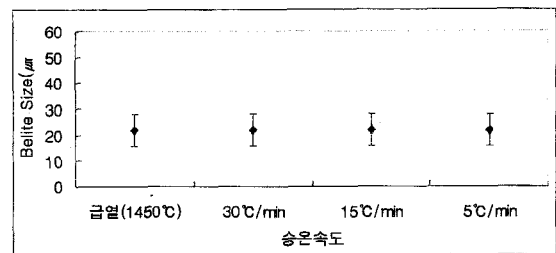
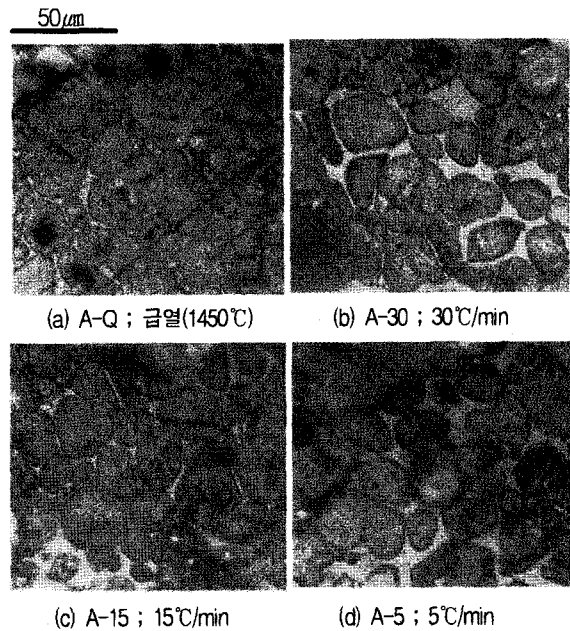


그림4. 승온속도별 Clinker의 Belite 사진(×500배율). (1450°C, 20min, 1250°C공냉)

서 급열 시켰을 경우 alite의 결정 크기는 약 10~30 μ m 범위였으며, 승온속도를 5 $^{\circ}$ C/min로 느리게 하였을 경우, alite의 결정 크기는 40~60 μ m 범위로 성장되었다. 한편, 그림4는 동일 조건하에서의 승온속도에 따른 belite의 사진으로 결정 크기 및 형태의 변화는 없었으며, 따라서 belite의 경우에는 소성속도에 대한 의존도가 낮음을 알 수 있다. 또한, alite 및 belite의 결정 형태는 소성속도에 관계없이 모두 결정성이 양호한 euhedral의 결정 형태를 가지고 있음을 알 수 있다.

즉, kiln 내부에서의 소성속도를 control하기 위한 기준으로 alite의 결정 크기를 관찰함으로써 kiln 내부 상황(원료이동속도 및 화염길이 등)을 예측할 수 있으며, 양호한 clinker의 물성(강도)을 위해서는 짧은 화염에 의한 quick burning으로 소성속도를 빠르게 함으로써 alite의 결정 크기를 작게 할 필요가 있다. 그러나, 소성성이 나쁜 clinker의 경우에 있어서도 alite의 크기가 작게 형성되어진다고 보고⁴⁾ 되고있기 때문에, 따라서 alite 및 belite의 결정 형태가 양호한 euhedral의 형태인지, 혹은 광물상이 전체적으로 잘 분포되어 있는지를 반드시 관찰하여야만 할 것이다.

3.2 소성온도별 clinker의 현미경적 관찰

일반적으로, 고온에서 소성한 clinker의 alite는 높은 복굴절률을 가지며, 저온에서 소성한 alite는 낮은 복굴절률을 나타낸다. Ono는 복굴절률의 대소는 불순물 고용량의 많고 적음에 의한 것이며, 고온에서 생성한 alite는 MgO 등의 불순물을 많이 고용하고 있다고 생각하였다³⁾. 한편, E. Fundal은 고복굴절상의 alite는 MgO를 다량 함유한 단사정계 고온상 MIII상이며, 저복굴절상은 MgO 함유량이 적은 단사정계 저온상 MI이라고 주장하였다⁵⁾ 즉, alite의 복굴절은 불순물 고용에 의해 고온상의 안정화에 비례하며, 고용량은 생성온도에 대응한다. 따라서, alite의 복굴절률을 측정함으로써 클링커의 소성온도를 알아낼 수 있다. 한편, clinker nodule의 육안 관찰을 통해서도 소성온도를 간접 예측할 수 있으며, 1500 $^{\circ}$ C까지 온도를 증가 시키에 따라 clinker의 색은 white(unburned)→pink→yellow→brown→gray로 변한다¹⁾. 또한, Dorn and Adams는 nital etching solution에 의한 clinker의 에칭 정도에 따라 alite의 색변화를 관찰함으로써 alite

의 복굴절률 측정을 대신하였으며, 이는 15초 동안의 에칭후 alite가 blue로 가면 active한 alite(고온소성 alite)로 판정하였다⁶⁾.

이중 특히, alite의 복굴절률 측정에 의한 현미경적 관찰 방법에 있어서는 여러 연구자들에 의해 각기 다른 해석들을 하고 있는데, D.H.Campbell은 alite의 복굴절률은 powder mount로 관찰하는나 혹은, thin section으로 관찰하는나에 따라 각기 차이를 보이고 있다고 지적하였으며, 동일 clinker nodule에 있어서도 small alite를 관찰할 경우에는 낮은 복굴절율을, large alite를 관찰할 경우에는 높은 복굴절율을 나타낸다고 보고하였다⁴⁾.

따라서, 본 실험에서는 소성온도 변화에 따른 이들 alite 복굴절률 변화 측정오차를 최소화 하고자 10 field 이상을 측정하여 평균하였으며, 또한 관찰 대상으로 alite 및 belite의 결정 형태 및 색상 변화등을 관찰하였다.

그림5는 분말 침액법에 의한 투과 편광현미

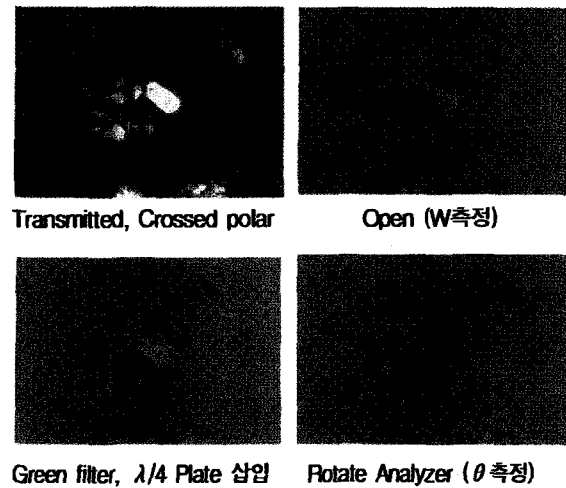


그림5. 투과 편광 현미경을 이용한 복굴절률 측정. (시료 : B-1450)

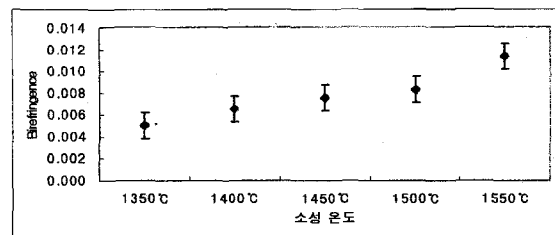


그림6. 최고 소성온도별 Alite의 복굴절률 변화

경 관찰 예로 closed된 편광상태에서 밝은 흰색의 alite(길이와 폭이 2:1) 결정을 찾아 초점을 맞춘후 open을 시켜 결정의 폭 즉, W를 측정한다 다음, green filter(546nm)와 $\lambda/4$ 보조검판을 삽입한후 analyzer를 회전시켜 alite의 결정이 어두워 질때의 회전각도 θ 를 구함으로써 복굴절율을 측정하였다. 그결과를 그림6에 나타내었다. 소성온도가 증가될수록 복굴절율은 상승하였으며, 1550 $^{\circ}$ C에서는 0.01를 상회하는 값이 나타나기도 하였다.

그림7은 각 소성온도별 alite 반사현미경 사진으로 1250 $^{\circ}$ C에서 20min간 소성한 (a)의 경우 clinker 광물상의 생성 및 결정성의 미흡으로 인해 에칭을 하였음에도 불구하고 입계면은 관찰되지 않았다. (b)의 1350 $^{\circ}$ C clinker 소성의 경우 앞의 3.1절에서 언급한 바와 같이⁴⁾ 저온 소성에 의한 소성성의 불량으로 작은 alite의 결정 size만이 관찰되었으며, 결정 형태

역시 불규칙한 anhedral 혹은 hemihedral의 형태를 취하고 있다. 또한 상부 중앙에 관찰되는 원형의 회색 free Lime¹⁾이 자주 관찰되었다. 한편, 소성온도가 1450 $^{\circ}$ C, 1550 $^{\circ}$ C로 증가될수록 alite의 결정형태는 유리를 깬것같이 모가 난 euhedral의 양호한 결정형태를 보였으며, 앞서 언급한 Dorn and Adams의 보고⁶⁾와 마찬가지로 소성온도가 증가될수록 alite의 색은 brown에서 blue로 변색됨을 알 수 있다. 이는 소성온도가 높을수록 active한 alite가 형성되어진다는 것을 의미하며, 강도에도 좋은 영향을 미칠것으로 판단된다.

그림8에는 소성온도별 belite 반사현미경 사진을 보였다. 1350 $^{\circ}$ C로 소성한 (b)의 belite 현미경 사진의 경우, alite와는 달리 1350 $^{\circ}$ C에서부터 매우 양호한 결정형태를 보였으며, 소성온도가 증가될수록 결정크기는 alite와 마찬가지로 미소하나마 증가하는 경향을 보였다.

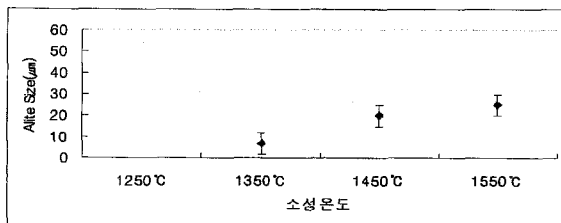
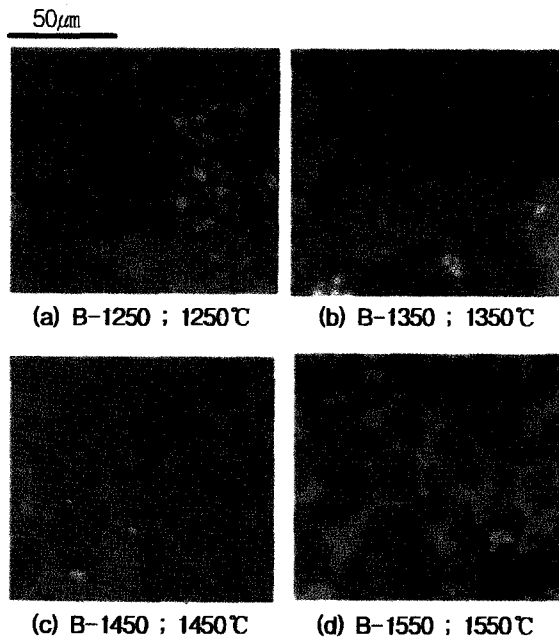


그림7. 소성온도별 Clinker의 Alite 사진($\times 500$ 배율). (10 $^{\circ}$ C/min, 20min 소성, 1250 $^{\circ}$ C공냉)

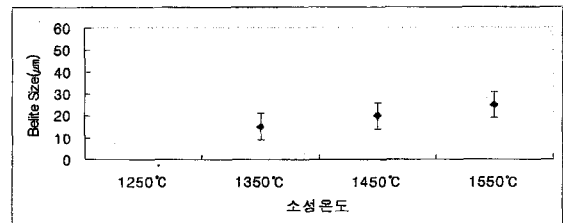
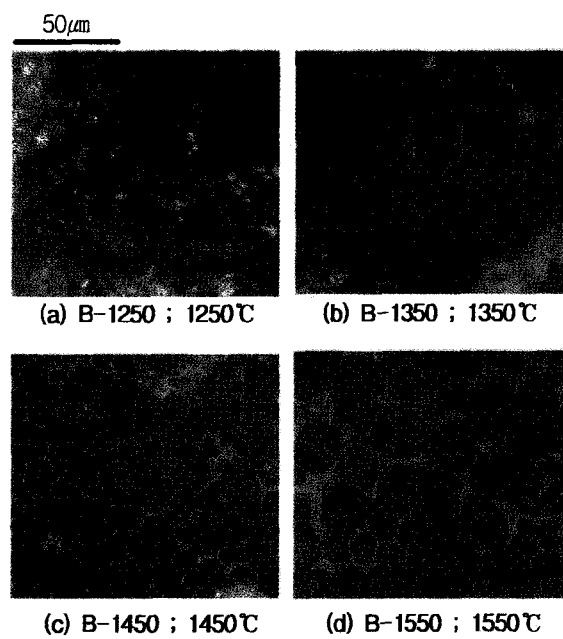


그림8. 소성온도별 Clinker의 Belite 사진($\times 500$ 배율). (10 $^{\circ}$ C/min, 20min 소성, 1250 $^{\circ}$ C공냉)

즉, 공정에 적용할 경우 원료의 투입량이 많게 되면 kiln의 온도는 열이동에 의해 저하되게 되며, 이로 인해 alite와 belite의 결정은 작아지게 된다. 반대로 원료 투입을 억제하면 kiln온도는 서서히 상승하며, alite와 belite의 결정은 성장하게 된다. 따라서 alite와 belite의 결정 형태 관찰 및 광학적 특성인 복굴절을 변화로부터 소성온도에 따른 위와 같은 kiln의 소성상황을 간접 예측할 수가 있다.

3.3 소성시간별 clinker의 현미경적 관찰

1100~1200℃의 저온에서, belite는 α' -C₂S form을 형성하여 작은 결정으로 존재하며, 약 1400℃ 부근에서 α' -C₂S는 α -C₂S form으로 전환 되면서 belite의 결정 성장 속도는 현저하게 빠르게 된다. 따라서 belite의 결정 성장 속도는 1400℃ 이상에서의 소성 유지시간에 의존하게 된다⁴⁾. Belite의 결정성장 속도는 또

한 온도 및 주위 환경에 따라 차이를 보이는데, feldspar 용융물이 CaO와 반응할 경우 용융물로부터 큰 α -C₂S가 형성된다. 이 belite는 alkali를 풍부하게 함유하고 있으며 무색의 결정을 가진다.

따라서 본실험의 경우에 있어서는 소성온도를 1450℃로하고 소성유지시간을 5min, 30min, 60min, 90min으로 각각 변화시켜 clinker 광물상의 변화를 관찰해 보기로 하였으며, 특히 belite의 결정 성장에 초점을 맞추어 관찰하였다. 그 결과를 그림9 및 그림10에 각각 나타내었으며, 그림9에서 보는바와 같이 소성유지시간이 길어질수록 alite의 결정 형태는 hemihedral의 형태에서 euhedral의 형태로 변환 되었으며, 예칭에 의한 색의 변화에 있어서도 brown→blue로의 변색 경향을 보인바, 소성유지시간이 길어질수록 active한 alite로 변환됨을 알수 있다. 한편 1450℃에서 5min 소성한 그림9의 (a)의 경우에는 소성시간의

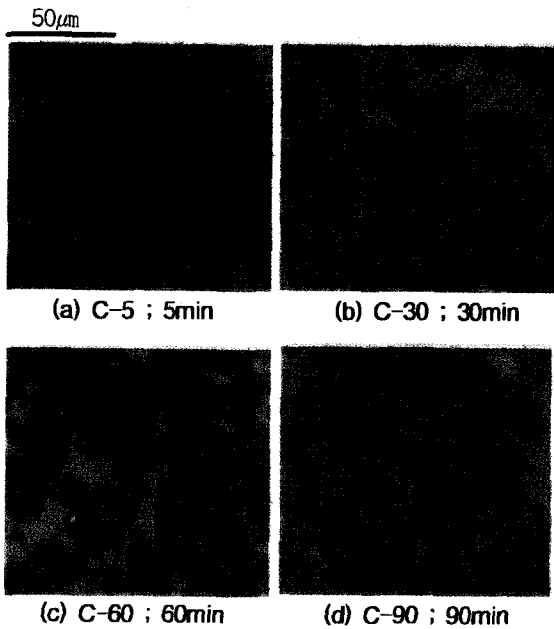


그림9. 소성시간별 Clinker의 Alite 사진(×500배율). (10℃/min, 1450℃ 소성, 1250℃공냉)

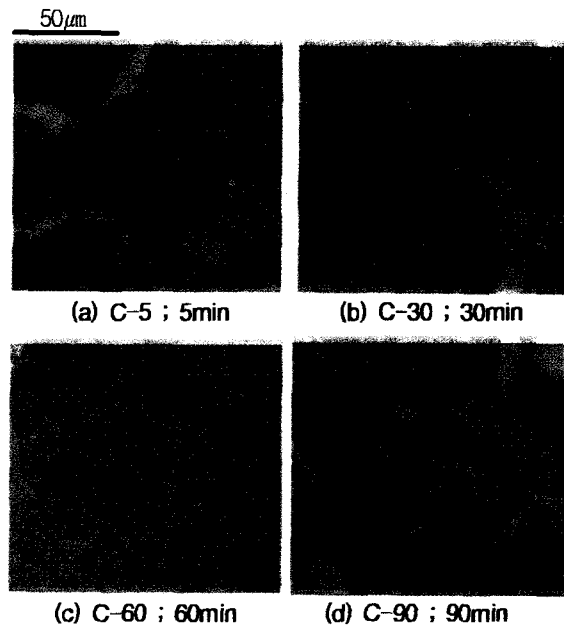


그림10. 소성시간별 Clinker의 Belite 사진(×500배율). (10℃/min, 1450℃ 소성, 1250℃공냉)

부족으로 다소의 free lime이 전체적으로 관찰되었으며, 소성유지시간이 길어질수록 alite의 결정크기는 다소 증가하는 경향을 보였다.

그림10의 belite의 경우, 소성유지시간이 길어질수록 alite의 결정 성장 속도와는 달리 현저하게 성장(5min:10~20 μ m, 90min:60~70 μ m)됨을 볼수있으며, 5min소성한 (a)의 경우에 있어서도 Type I의 교차된 lamellae 구조를 지니고 있음을 알 수 있다.

즉, 고온에서 유지되는 시간이 길게되면 alite와 belite는 성장하게 되며, 이중 belite의 고온에서의 성장은 alite에 비해 상당히 빠르며, 따라서 belite의 크기는 고온에서의 유지시간에 의존함을 알 수 있다.

따라서 clinker중의 alite와 belite 크기는 kiln내의 온도분포와 피소성물의 이동속도에 의해 예민하게 변화하는데 alite의 크기는 정출속도 즉 승온속도에 대응하며, belite의 크기는 고온에서의 결정성장 즉, 고온유지시간을 보여주기 때문에 이들의 관찰결과는 실제의 소성조작에 유의한 지침(정보)을 부여해 준다.

3.4 냉각속도별 clinker의 현미경적 관찰

Belite는 고온에서는 육방정계의 α 상이며,

냉각하면 사방정계 α' 상으로 전이한다. 이 전이온도 영역에서 서냉하게 되면 α 상은 전부 α' 상으로 전이하며 동시에 고용분순물의 난용을 일으켜 belite 입자는 黃濁해진다. 다시 말해, α form의 C_2S 는 2% Al_2O_3 , 2% Fe_2O_3 , 3% Na_2O 의 고용불순물 solubility를 가지고 있는데 반해, α' form의 C_2S 는 위의 세 고용불순물의 solubility가 0.5%이하로 매우 적다.

즉, 고온에서의 $\alpha-C_2S$ 가 냉각에 의해 $\alpha'-C_2S$ 로 전환되면서 $\alpha-C_2S$ 에 포화되어있던 5~6%의 고용불순물이 상전환으로 인한 solubility의 변화로 인해 불순물을 용출시키게 되며, 이들 불순물이 용출되면서 belite의 색을 호박색(amber)으로 변화시킨다^{1),4)}. 즉, 이들 냉각속도에 따라 belite의 색은 무색에서 옅은 황색→황색→호박색으로 변화되게 되며, 이들 黃濁의 정도에 의해 냉각속도의 판정이 가능하게 된다.

한편 Ono는 belite상들중 고온의 $\alpha-C_2S$ 상이 많을수록 강도 증진 효과가 크다고 하였으며, clinker를 급냉시켰을 경우에는 미세한 lamellae 구조를 갖는 $\beta-C_2S$ 와 함께 약40%까지의 $\alpha-C_2S$ 를 지닌다고 하였다. 이때의 belite의 색깔은 편광현미경으로 관찰할 경우 무색에 가까워 진다. 즉, clinker의 냉각에 의

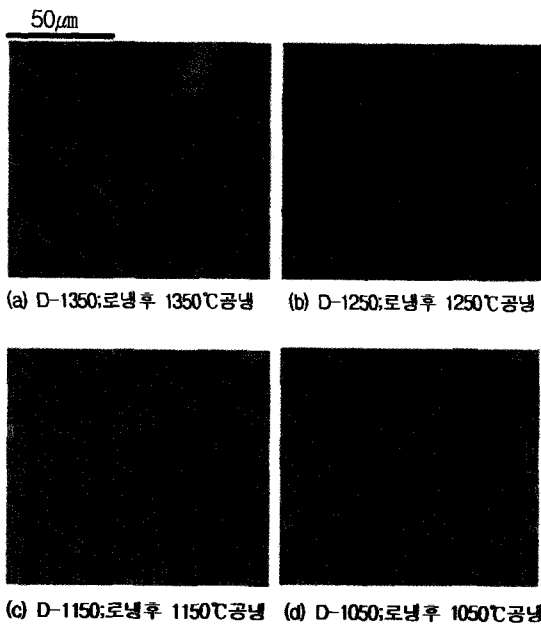


그림 11. 냉각속도(급냉개시온도)별 Clinker의 Alite 사진($\times 500$ 배율).
(10 $^{\circ}$ C/min, 1450 $^{\circ}$ C 소성, 20min)

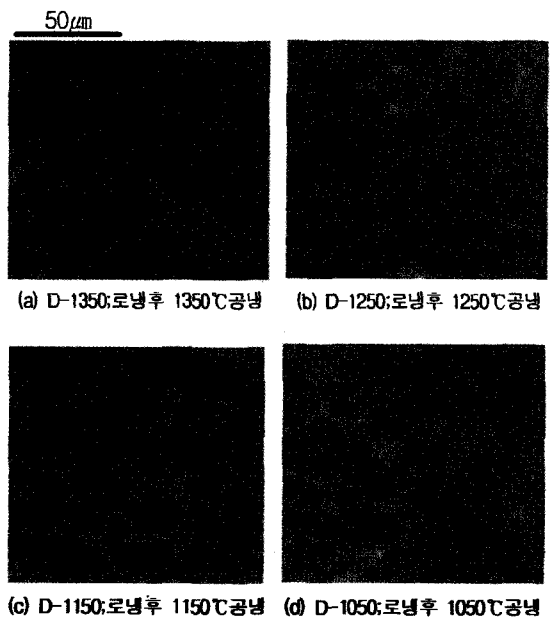


그림 12. 냉각속도(급냉개시온도)별 Clinker의 Belite 사진($\times 500$ 배율).
(10 $^{\circ}$ C/min, 1450 $^{\circ}$ C 소성, 20min)

한 α -C₂S에서 α' -C₂S로의 전이 온도 영역 중 어느 온도에서 급냉하느냐에 따라 clinker 물성에 매우 큰 영향을 미칠수있다.

따라서 본 실험에서는 급냉개시온도를 1350℃, 1250℃, 1150℃, 1050℃로 각각 로냉후 소정의 온도에서 공냉하였으며, 그 결과를 그림11와 12에 나타내었다. 그림11에 나타낸 급냉개시온도별 alite 사진을 보면, 1350℃ 및 1250℃에서 급냉한 경우에는 alite의 결정형태를 그대로 유지하고 있는데 반해 급냉개시온도를 낮출수록 alite의 분열(dotlike의 C₂S와 CaO)이 발생됨을 볼수있으며, (c)1150℃와 (d)1050℃의 경우 서냉에 의한 액상의 결정화로 (c)의 경우, 우측 중앙부에 나타난 액상중의 밝은 회색(C₄AF)과 어두운 회색(C₃A)의 결정이 뚜렷이 나타남을 볼수 있으며, (d)의 경우도 마찬가지로의 결과를 나타냈다.

그림12의 belite사진 역시 그림11과 동일한 경향을 보였으며, 따라서 이들 액상부분의 결정화 관찰 및 결정상의 분해 현상으로부터 급냉개시온도를 예측할수 있다고 판단되며, clinker의 최적 소성 및 물성을 얻기 위해서는 급냉개시온도를 반드시 1250℃이상에서 행해져야만 할것으로 보인다.

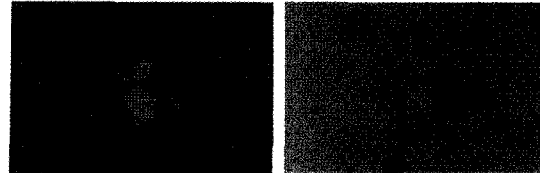
한편 앞서 언급한 바와 같이 서냉에 따른 belite 색이 무색에서 호박색으로 변환되어지는지를 살펴보기 위해 분말 침액법으로 투과 편광하여 관찰해 본 결과 그림13에서 보는바와 같이 냉각속도가 느릴수록 yellow에서 짙은 호박색으로 변하고 있음을 볼수 있으며, open된 상태에서 관찰할 경우 냉각개시온도가 낮아짐에 따라 투명에서 어두운 색으로 변화됨을 알수 있었다.

앞서 서론에서 언급한 식1의 Ono equation에서 보는바와 같이 마지막항의 냉각속도에 관계되는 비례상수의 크기로 볼 때 냉각속도는 다른 세 factor에 비해clinker의 수화특성에 매우 큰 영향을 줄수 있으며 따라서 belite로부터 최적의 수화특성을 갖기 위해서는 냉각속도에 큰 비중을 두어야 할것으로 판단된다.

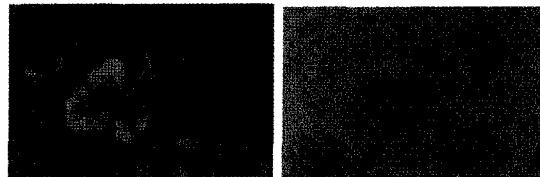
이상으로 기술한 characterization 결과는 로타리 킬른 조업조건의 최적화와 제품 품질 예측에 상당한 도움이 되리라 판단되며, 실 공정 생산 clinker의 보다 정확한 해석을 위해서는 원료, kiln의 조업상태 및 조업 조건등을 고려한 많은 양의 현미경적 공정 data 확보가 선행되어져만 할것이다.

즉, 본 보고에 나타낸 결과는 실험실적 로

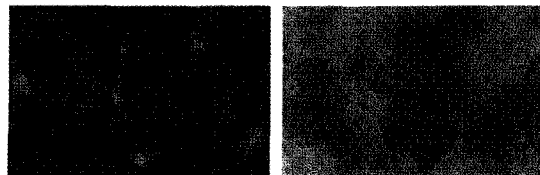
에서 행하여진 결과로 실제 공정상에서의 복합적인 변수를 지니고 있는 kiln의 소성상태를 정확히 규명하기는 곤란하지만 참고 data로서 활용한다면 경제적인 kiln 운영 조건 및 고품질 시멘트 생산에 매우 큰 도움을 주리라 판단된다.



로냉후 1350℃ 공냉



로냉후 1250℃ 공냉



로냉후 1150℃ 공냉

그림13. 급냉개시온도별 Clinker 투과 편광 현미경 사진. (×400, Belite 색상 비교)

4. 결 론

Clinker의 최적 소성 검토를 위한 한 방법으로 실험실적 로에서 소성조건별로 clinker를 제조한후 이들 clinker의 광물상의 변화를 현미경으로 관찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 승온속도 즉, 소성속도를 빠르게 할 경우, alite의 결정 크기는 감소하며, belite 결정 크기에는 영향을 주지 않는다. 또한 alite 및 belite의 결정형태는 소성속도에 관계없이 모두 euhedral의 양호한 결정 형태를 보인다.
- 2) 소성온도가 높을 수록, alite의 복굴절율은

증가하는 경향을 보이며, 1550℃에서 0.01, 1350℃에서 0.005의 값을 나타내었다. 또한 소성온도가 높을수록 alite 및 belite의 결정 크기는 다소 증가하며, alite는 brawn에서 blue로 변색된다(Nital solution으로 에칭할 경우). 반면, clinker의 소성온도가 1350℃ 이하로 감소될 경우, anhedral한 불규칙한 결정형태의 alite와 함께 free lime이 관찰되었다.

3) 고온(1450℃ 이상)에서의 소성유지시간이 길어 질수록, alite 및 belite의 결정크기는 모두 증가되며, 특히 고온에서의 소성유지시간에 따른 belite의 결정 성장 속도는 alite의 결정 성장 속도에 비해 현저하게 높다. 반면, 소성시간이 짧은 경우(1450℃, 5min)에는 결정 크기 역시 alite, belite 모두 작게 형성되며, 소성온도가 고온이라 할지라도 미반응 free lime이 일부 관찰된다.

4) 냉각속도 즉 급냉개시온도의 예측은 액상부분의 결정화 관찰 및 clinker 광물상의 분해로 판단 할수 있으며, 급냉개시온도를 1250℃ 이하에서 하게 되면, alite 와 belite 모두 일부 결정 분해를 보이게 되고, 또한 액상부분의 결정화가 관찰된다. 한편, 냉각속도에 따른 belite 색상 변화 관찰 결과, 급냉시 belite 색은 투명에 가까워 지며, 서냉할수록 belite는 황탁한 호박색을 띠었다. 이는 belite 색상 변화 관찰로 부터도 냉각속도 예측이 가능하리라 판단된다.

시멘트의 품질 안정을 위한 일환으로 clinker의 현미경적 분석 data가 공정과 관련하여 다량 축적될 경우, clinker의 현미경적 관찰 방법은 블랙박스과 같은 kiln 내부 상황을 예측할수 있을 것으로 판단되며, 이를 통해 경제적인 kiln 운영 조건 및 고품질 시멘트 생산을 위한 품질관리에 큰 도움이 되리라 예상된다.

<참 고 문 헌>

1. Donald H. Campbell, Microscopical Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker, Construction Technology Laboratories, A Division of the Portland Cement Association, 1986.
2. Y.ONO, "Microscopic Analysis of Clinker", Hawaiian Seminar on Microscopy of Clinker, 1-11, 1975.
3. 大門正機, 淺賀喜与志, 小野吉雄, "光學顯微鏡によるクリンカー-觀察", セラミックス, 21, No.11, 1036-1042, 1986.
4. Y.ONO, "Microscopical estimation of burning condition and quality of clinker", 7th International Congress on the Chemistry of Cement Vol II, I206-I211, 1980.
5. E.Fundal, "Optical measurements of cement clinker:Parts 1 and 2", World Cement, Vol.13, 352-354, 1982.
6. Dorn,J.D., and Adams,L.D., "The Etch Rate of Portland Cement Clinkers as It Relates to Structure and Hydraulic Portential", Microscope, V.31, 37-42, 1983.