

시멘트 클린커 생성과정에 미치는 Potassium의 영향 Ⅲ. 불안정 알칼리의 상태 및 생성기구

서 일 영* · 최 상 훈
한양대 무기재료공학과
(1985년 4월 18일 접수)

Influence of Potassium on the Cement Clinker Formation: Ⅲ. The State and Formation Mechanism of Unstable Alkali

Il-Young Seo* and Sang-Heul Choi

Dept. of Inorganic Material Eng. Han Yang Univ.
(Received 18 April, 1985)

ABSTRACT

The formation mechanism of unstable alkali and its existing states in the clinker were studied. The relation of unstable alkali content vs. other water-soluble components, porosity and the distribution of potassium were investigated.

The results are as follow:

- 1) Two states of unstable alkali seem to exist in clinker, i.e. compounds of $K_2O-Al_2O_3$ system and free K_2O .
- 2) The content of water-soluble Al_2O_3 tends to increase with increase of unstable alkali content.
- 3) Most of alkalis in clinker are concentrated in liquid phase at high temperature. Therefore, it is possible to make various $K_2O-Al_2O_3$ system compounds according to the content of K_2O in the liquid phase of clinker. In this experiment, we found out a $K_2O-Al_2O_3$ compound of high Al_2O_3 content (34%) and high K_2O content (33%) in clinker with 1.09% unstable alkali.
- 4) The porosity of clinker tends to increase with increase of unstable alkali content.
- 5) The amount of trapped alkali vapor may increase in closed pore in the clinker with high alkali and low SO_3 content. Therefore, free K_2O is the condensed alkali on the wall of closed pore in the clinker.

1. 서 론

시멘트에 함유되어 있는 알칼리 문제는 구미등 일부 지역 골재자원의 특성으로 생겨지는 알칼리-골재 반응에 의한 구조물의 파괴 현상을 경험하면서 그 관심이 커졌으나 이러한 현상이 지역적 문제로 알려지면서 이에 대한 대책도 그 지역에서 사용되고 있는 시멘트의 알칼리 함량의 규제 정도였으나, 최근 세석골재 사용이 증가 되면서 그에 대한 관심이 다시 커지고 있다.

국내에서는 아직까지 이러한 현상에 대한 보고는 없으나, 현재 사용되고 있는 골재의 특성 검토 결과로 보아서는 큰 문제점은 없다고 생각된다. 그러나 건축·트럭 기술의 발달과 더불어 사용되는 재료의 고 품질화 및 고 기능성화가 요구되고 있는 추세에 비추어, 시멘트 품질면에서 문제시 되고 있는 알칼리에 대해서는 이론적 체계화가 요구되고 있다.

지자들은 시멘트 클린커 중 알칼리의 존재 상태를 검토하는 과정에서 "불안정 알칼리 상태"라는 새로운 개념이 파악되어 그 특성과 생성에 미치는 주 인자에 대하여 절묘한 결과를 보고한 바 있다^{1,2)}.

* 쌍용중앙연구소 Ssangyong Research Center

본 보고에서는 이 불안정 알칼리의 존재상태와 생성 기구등에 대하여 얻어진 결과에 대하여 보고하고자 한다.

2. 실험방법

보통 포틀랜드시멘트 클린커 조성(LSF: 90.4 SM: 2.21, IM:1.64)의 기준 조합원료(전보²⁾의 No. 1, 시약 사용, MgO 2%, Na₂O 0.15%, K₂O 무첨가)에 농도가 다른 KOH 수용액을 클린커중 K₂O 함량이 1.0~2.5% 범위에서 변화도록 성구할 때 첨가하고, 성형방법과 소성온도를 변화시켜 클린커를 제조함으로써 기공율이 다른 시료를 얻었다. 성형은 성구진조한 pellet와, 이를 분말상태로 재혼합하여 1000°C에서 1시간 탈탄산시킨 다음 압축성형한 tablet(2cmφ, 약 1.5cmH, 성형압 1300kg/cm²)의 두가지 조건으로 하였다. 900°C에서 1시간 탈탄산 시킨 pellet와 성형 건조시킨 tablet 시료는 1400°와 1450°C에서 각각 30분간 소성하고 즉시 공기급냉시켰다. 이 클린커 시료 (P-series)를 시약급의 kerosin(비중: 20°C에서 0.796)을 사용하여 기공율을 측정하고 150°C에서 가열 진공건조시킨다음 알칼리 함량, 불안정 알칼리 함량, 수용성 성분의 변화를 원자흡량분석으로 측정하였으며, SEM-EDAX를 사용하여 알칼리의 분포상태를 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

고 알칼리 함량의 클린커에서는 SO₃/알칼리 비가 어느 수준이하로 저하되면 불안정 상태의 알칼리가 생성된다²⁾. 이 알칼리는 알칼리 황산염과 같은 안정된 증성염 상태나 클린커 광물에 고용된 알칼리 상태와는 다른 특성을 나타내는 수용성의 고염기성 알칼리로서, 클린커의 소성성 저하, 초기 수화열의 급격한 상승 등을 초래한다¹⁾. 또 알칼리 상태 중 황산염이 가장 휘발도가 낮기 때문에 불안정 알칼리가 생성되는 조건이 되면 알칼리의 휘발도가 증가되며, 클린커의 강열감량이 증가되는 경향이 있다²⁾. Table 1은 전보²⁾의 강열감량이 높은 시료(L90-11; 불안정 알칼리함량 S-R%; 0.99%)의 각 온도 구간에서 강열감량과 알칼리, SO₃ 함량의 변화를 검토한 결과로서, 강열감량이 높은 원인은 불안정 알칼리 자체의 휘발과 불안정 알칼리 함량이 많은 클린커가 다소 조해성이 크기 때문이라 생각된다. Fig. 1은 Ono 등³⁾의 실험 결과로서, 특급시약을 사용하여 조합한 보통, 중용열 및 조강 포틀랜드 시멘트 클린커 조성에 알칼리를 탄산염으로 첨가하여 소성한 클린커에서 기공율의 변화를 나타낸 것이

Table 1. Volatilized alkali and SO₃ content of high-ignition loss clinker (L90-11²⁾)

Temp. range °C	Ig. loss %	Volatilized content %			Remark
		Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	
20—400	0.72	tr	tr	tr	dehydration
400—600	0.13	tr	0.01	tr	dehydration of Ca(OH) ₂
600—900	0.46	tr	0.42	tr	volatilization of unstable K ₂ O

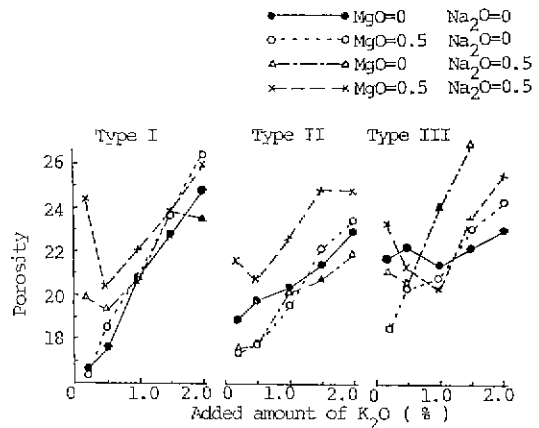


Fig. 1. Change of porosity according to K₂O content of clinker.³⁾

다. 이 실험은 불안정 알칼리가 생성되는 조건으로서, 알칼리 첨가량 증가에 따라 기공율이 상승되는 결과를 보여 주고 있다. Fig. 2는 본 실험 클린커에서 과단면의 주사전자 현미경 상과 potassium의 분포를 나타내는 특성 X선상으로서, 알칼리가 클린커중 주로 간극 질에 농축되어 있음을 보여 주는 결과의 일례이다.

이상의 결과를 통합하여 불안정 알칼리 생성과정에 대해 다음과 같은 가정을 세웠다(Fig. 3참조). 즉 알칼리 함량이 많은 클린커에서 SO₃함량이 적어지면 알칼리는 선계 휘발할 수 있는 상태가 되어 특히 클린커 용액상에 의해 생겨진 폐기공 중에서는 휘발되어 감히게 된 알칼리의 양이 증가될 수 있을 것이다. 이 알칼리는 클린커 냉각 시 기공 벽에 응축하게 되며, 급냉 때문에 클린커 조직 내에 확산 되기 전에 고화되므로 쉽게 수용성 상태로 나타날 수 있는 것이 예상된다. 이 가정에서는 클린커 중 폐기공 양이 중요한 인자로 생각되므로 이에 대하여 검토하고자 한다.

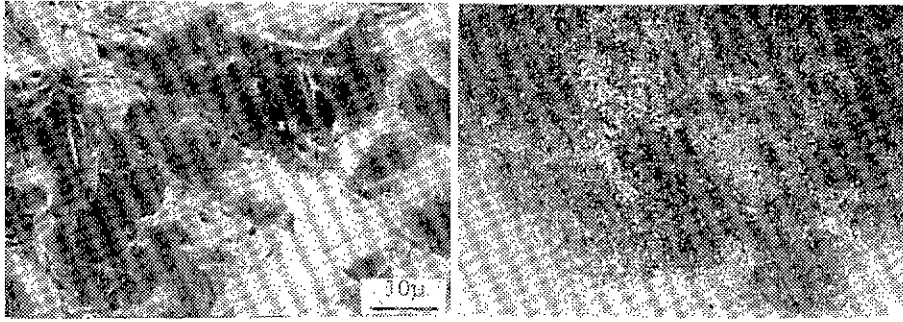


Fig. 2. Scanning electron micrograph and its K K α -radiation photograph.

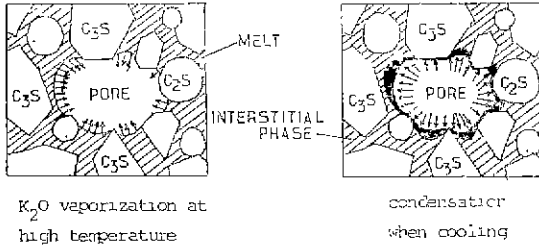


Fig. 3. Schematic diagram of K₂O vaporization and condensation at closed pore.

Table 2는 성형상태, 소성온도, 알칼리 함량별 클린커의 특성을 검토한 결과로서, 알칼리 함량별 기공율의 변화를 Fig. 4에, 전보²⁾에서 KOH 상태로 첨가하여 클린커 층에 잔류한 K₂O함량(Kh%)을 인자로 한 식(5)에 의해 계산된 불안정 알칼리 함량과 실측된 량과의 관계론 성형상태 및 소성온도 밀로 Fig. 5에 나타내었다. 이 결과에서도 Ono의 결과와 마찬가지로 알칼리 함량증가에 따라 기공율이 증가되는 경향을 나타내고 있으며, 소성온도의 영향은 크게 나타나고 있으나, 성형방법에 따른 변화는 적은편이다. 1450°C 소성의

Table 2. Physical and Chemical Properties P-series Clinkers.

No. of clinker	Sintering Temp. °C	Forming method	Porosity %			% in clinker			Water-soluble content %		
			App.	Closed	Total	Na ₂ O	K ₂ O	T-K ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	S-R
P-1	1400	pellet	20.9	3.6	23.7	0.32	1.15	1.64	0.11	0.40	0.57
2			23.1	2.8	25.3	0.30	1.33	1.79	0.11	0.61	0.78
3			22.8	5.7	27.2	0.28	1.83	2.26	0.09	0.89	1.03
4			26.8	6.4	31.5	0.33	2.23	2.73	0.10	1.14	1.29
5			24.3	9.3	31.3	0.33	2.32	2.82	0.12	1.32	1.50
6		tablet (press)	23.0	4.2	26.2	0.28	1.11	1.54	0.08	0.39	0.51
7			23.3	3.4	25.9	0.29	1.27	1.71	0.09	0.57	0.71
8			23.9	5.9	28.4	0.21	1.54	1.86	0.07	0.65	0.76
9			25.5	5.1	29.3	0.32	1.79	2.28	0.11	1.04	1.21
10			22.8	8.5	29.4	0.30	2.08	2.54	0.10	1.12	1.27
11	1450	pellet	7.9	12.3	19.2	0.25	0.96	1.34	0.07	0.54	0.65
12			12.6	10.5	21.8	0.26	1.41	1.81	0.07	0.79	0.90
13			8.7	13.8	21.3	0.23	1.50	1.85	0.06	0.92	1.01
14			9.7	14.7	23.0	0.21	1.66	1.98	0.05	0.98	1.06
15			11.9	16.8	26.7	0.27	2.07	2.48	0.08	1.35	1.47
16		tablet (press)	8.8	8.2	16.3	0.24	0.88	1.24	0.06	0.47	0.56
17			9.1	9.1	17.4	0.18	1.05	1.32	0.04	0.45	0.51
18			7.7	10.8	17.7	0.22	1.32	1.65	0.07	0.75	0.86
19			7.1	13.5	19.6	0.22	1.57	1.90	0.06	0.86	0.95
20			12.7	12.3	23.4	0.25	1.85	2.23	0.08	0.97	1.09

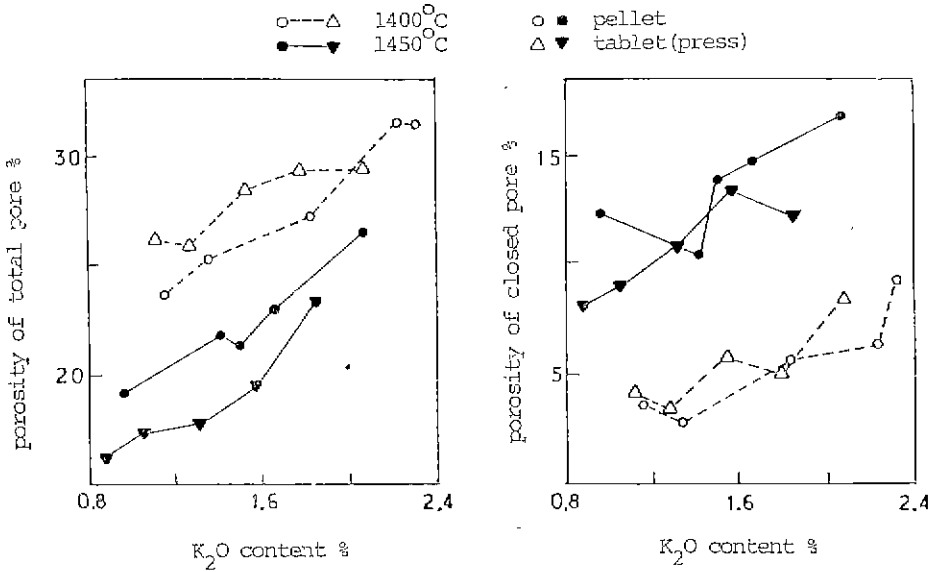


Fig. 4. Change of porosity according to K₂O content of P-series clinker.

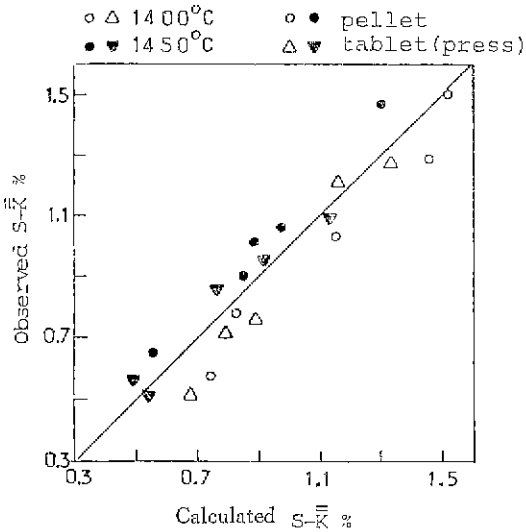


Fig. 5. Calculated vs observed unstable alkali (S-K) content. Calculated $S-K \% = 0.655K h \% - 0.329$

경우 의견상으로 보아서도 상당량의 응액이 생성되었던 것을 알 수 있었으며, 1400°C 소성에 비해 개기공량이 적어 증기공율은 낮으나 폐기공이 현저히 증가되고 있음을 알 수 있다. 또 Fig. 5의 결과로 보아 불안정 알칼리 생성에 대한 알칼리 함량의 영향이 큰 비중

을 차지하고 있으나 비교적 폐기공량이 많은 1450°C 소성의 경우가 1400°C 소성에 비하여 불안정 알칼리 생성량이 전반적으로 높은 경향을 보이고 있다. 이 측정결과의 충분한 해석을 위하여 다중선형회귀분석한 결과는 식 (1), (2), (3)과 같다.

클린커중 알칼리 함량 (T-K₂O%)만을 변수로 한 단상관 회귀의 경우

$$S-\bar{K} \% = 0.630T - K_2O \% - 0.294 \quad \dots (1)$$

(시료수 $n=20$, 상관계수 $r=0.94$)
(F 값 : 133.25**, $F(1, 18, 0.01)=8.29$)

클린커중 알칼리 함량과 증기공율(TP%)을 변수로 한 다중회귀의 경우

$$S-\bar{K} \% = 0.841T - K_2O \% - 0.026TP \% - 0.076 \quad \dots (2)$$

(시료수 $n=20$, 다중상관계수 $R=0.97$)
(예측오차 0.083,
 F 값 : 123.36**, $F(2, 17, 0.01)=6.11$)

클린커중 알칼리 함량과 폐기공율(CP%)을 변수로 한 다중회귀의 경우

$$S-\bar{K} \% = 0.608T - K_2O \% + 0.021CP \% - 0.437 \quad \dots (3)$$

(시료수 $n=20$, 다중상관계수 $R=0.98$)
(예측오차 0.066,
 F 값 : 200.93**, $F(2, 17, 0.01)=6.11$)

증기공율을 변수로 취한 경우(식2)의 상관계수는 알칼리 함량만을 변수로 한 경우에 비하여 상승되고 있

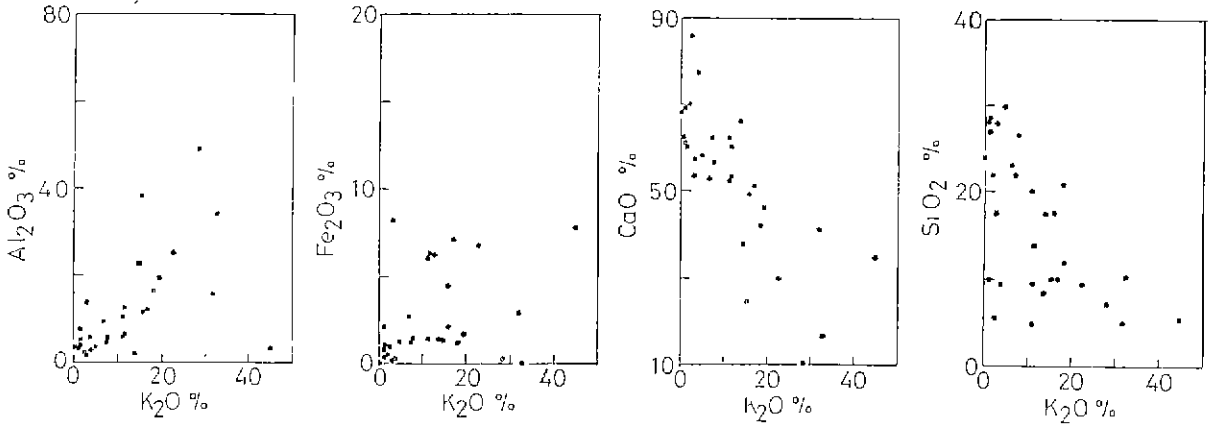


Fig. 6. K₂O content vs. Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO and SiO₂ content of each part of clinkers(P-series).

으나, Fig. 5의 결과에서 알칼리 함량의 기여도가 총기공율에 비하여 상당히 크게 나타나고 있는데도 알칼리 함량의 회귀계수가 식(1)의 계수와 큰 차이를 보이는 결과 총기공율 인자의 회귀계수가 음수로 나타나는 결과에 대한 이론적 해석이 어려운 점을 감안하면 식(2)의 타당성을 인정하기 어렵다고 생각된다. 식(3)의 폐기공율을 변수로 한 경우 회귀식의 신뢰성을 나타내는 다중회귀계수, *F*값이 가장 높고 예측오차가 감소하고 있으며, 이 결과는 Fig. 5의 결과와 해석상 일치되고 있다. 즉 불안정 알칼리 생성에 대한 클린커폐기공의 영향은 있는 것으로 나타나고 있어 전술의 가설의 타당성이 어느정도 있는 것이라 생각된다.

Fig. 6은 P-series 시료의 SEM 관찰 중 각 부분의 화학조성을 EDAX 장치로 분석한 결과로부터 K₂O 함량과 Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO 및 SiO₂ 함량의 상관관계를 나타낸 결과이다. 이 결과에서 보면 K₂O 함량이 Al₂O₃ 함량과는 큰 상관성을 나타내고 있으며, Fe₂O₃ 함량과는 거의 무상관이고, CaO, SiO₂ 함량이 높은 경우는 K₂O 함량이 낮은 경향을 보이고 있다. 여기서 K₂O 함량과 Al₂O₃ 함량의 상관성을 나타낸 결과에서, 이 두 성분의 함이 매우 높은 부분이 있는 것으로 보아 단순히 C₃A 에 K₂O 가 고용된 경우로 보기는 어렵다고 생각된다. 즉 일반적 C₃A 에 K₂O 고용한계를 1.1% 이내⁴⁾로 보고되고 있으며, KC₈A₃ 광물의 생성 가능성은 적으나, 생성되었다 하여도 이 화합물에서 CaO 함량이 52.8%, K₂O 함량이 11.1%이기 때문에 화학조성상 차이가 많다. 또 실제적으로 Ca⁺⁺와 K⁺이온의 반경이 각각 0.99Å, 1.33Å 이므로 이온반경의 차가 34%가 되고 charge balance 면에서 제약조건이 있기 때문에 C₃A 에 대한 K₂O 의 고용은 극히 제한되리라

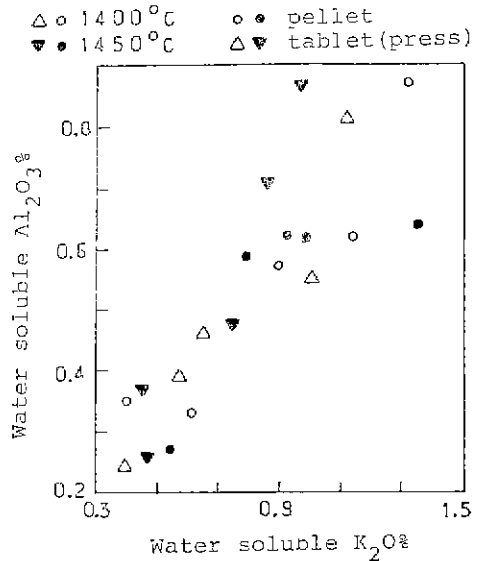


Fig. 7. Water soluble K₂O vs. water soluble Al₂O₃ content in P-series clinkers.

생각된다.

Fig. 7은 P-series 시료에서 수용성 성분을 정량한 결과로부터 수용성 K₂O(불안정 알칼리)함량과 수용성 Al₂O₃ 함량과의 관계를 나타낸 결과로서, 이들간에 큰 상관성이 있음을 나타내고 있다.

P-series 에서 알칼리 첨가량이 많은 조합원료를 사용하여 압축성형한 tablet 내부에 인위적으로 폐기공을 만들고 1450°C 에서 30분 소성한 클린커 시료의 인공 폐기공 표면과 클린커 내부 조직의 파단면에서 알칼리의 분포 상태를 SEM-EDAX 로 비교 분석하였다.

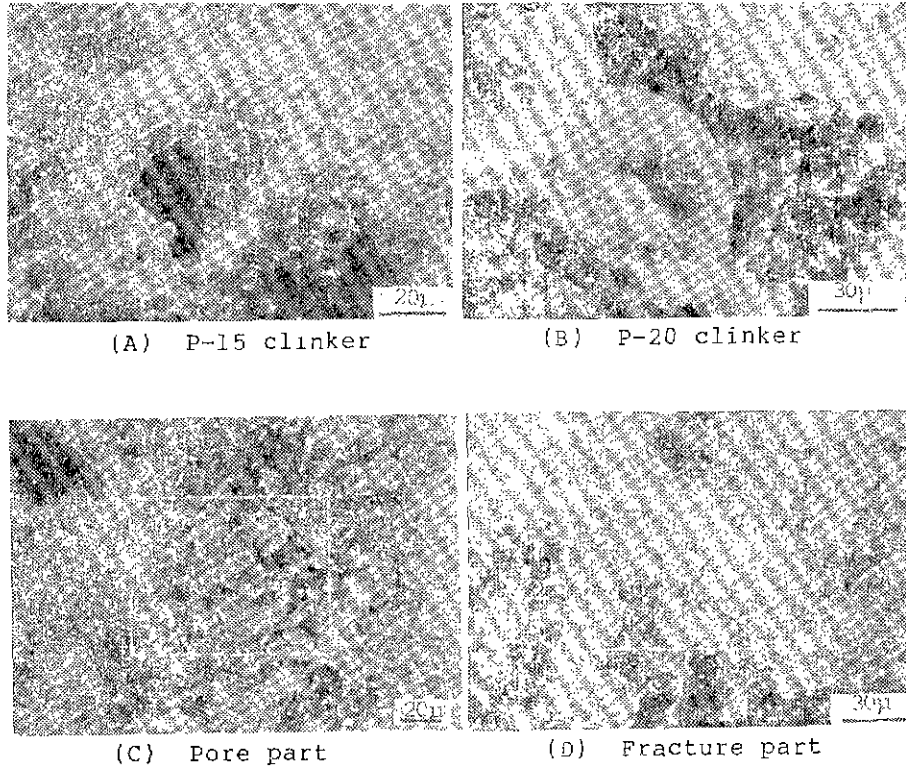


Fig. 8. Scanning electron micrographs of P-15, P-20. pore part and fracture part.

Table 3. Chemical Composition of Each Part of Clinkers in Fig. 8.

Sample No.	Chemical composition % (by EDAX)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	
P-15-	A	9.36	3.02	0.39	77.06	2.74	3.07	3.76
	B	8.42	3.02	1.40	66.07	3.47	4.09	13.52
	C	5.62	1.47	1.04	85.48	1.55	2.28	2.56
	D	21.88	2.18	0.56	69.90	2.17	1.30	2.00
	E	9.55	12.73	6.31	53.43	3.55	3.13	11.30
Pore-	□	17.70	11.71	2.13	49.32	1.73	1.74	15.67
	A	21.93	4.90	1.32	62.31	1.55	0.94	7.05
	B	20.83	16.30	1.23	42.13	0.66	0.77	18.09
	C	26.43	6.00	1.53	56.57	1.17	0.91	7.40
Fracture-	□	22.94	9.50	2.77	52.57	3.19	2.53	6.51
	A	28.01	3.96	0.46	61.17	3.12	2.09	1.20
	B	17.43	22.73	1.38	37.64	3.01	3.57	14.25
P-20-	□	10.52	33.95	0.00	16.69	2.01	4.17	32.66

Fig. 8은 이 시료와 P-series 중 불안정 알칼리 함량이 많았던 P-15시료의 파단면의 기공부분 및 수용성 Al₂O₃ 함량이 많았던 P-20시료 파단면의 SEM 사진을

일례로 나타낸 것이며, 이들 각 부분의 원소분석 결과를 Table 3에 나타내었다. P-15시료의 기공 일부에서의 알칼리 함량은 파단면의 클린커 조직 내부에 비하여 비

교적 알칼리 함량이 많은 경향이 있으며(기공 내부에서는 X선발생량이 지기 때문에 분석에 어려움이 있음) 클린커 조적 내부에서는 일반적으로 견출한 바와 같이 K_2O 함량과 Al_2O_3 함량이 비례적인 상관관계가 있으나, 기공에서는 P-15-B에서와 같이 Al_2O_3 함량에 비하여 K_2O 함량이 많은 부분이 자주 보여지는 경향이 있다. 이러한 경향이 인공 폐기공의 표면과 클린커 내부 파단면의 분석 결과에서도 나타나고 있다. 즉, 인공 폐기공의 표면에서는 silicate 함량이 많은 부분에서도 알칼리 함량이 다소 많고 전반적으로 K_2O/Al_2O_3 함량 비가 높은 경향이 있다. P-20 시료는 수용성 Al_2O_3 함량이 많은 시료로서, SEM 관찰 시 $K_2O-Al_2O_3$ 계 화합물의 생성을 나타내는 부분(P-20-C)을 발견할 수 있었다.

이상의 결과를 종합하여 보면, 불안정 알칼리의 상태가 두가지로 존재하는 것이라 생각된다. 즉 비환산염 상태의 염기성 K_2O 는 환산염 상태의 K_2O 와는 [달리, 클린커 용액 중에 다량 용해되어 농축되며 K_2O 의 반응성이 CaO에 비하여 크고, 클린커 광물에의 고용은 극히 소량으로 제한되기 때문에 K_2O 가 농축되는 부분에서는 $K_2O-Al_2O_3$ 계 화합물의 생성이 가능하리라 생각된다. 이 화합물은 수용성이 크며 가수분해에 의해 고 염기성의 K_2O 가 유리되기 때문에 전보^D에서 나타난 바와 같은 불안정 알칼리의 특성을 가지는 것이라 생각된다. 또 SO_3 증기량이 저하되면 알칼리의 휘발도가 상승하여, 폐기공량이 증가되기 때문에 한편으로는 클린커 용액에 의해 생겨진 폐기공 중에서는 휘발되어 간헐 알칼리 증기량이 증가되며 이들이 클린커 냉각 시 기공벽에 응축하여 고화된 고 염기성 free K_2O 도 불안정 알칼리의 일부라고 생각된다. 또 $K_2O-Al_2O_3$ 계 화합물이나 고 염기성 free K_2O 가 모두 불안정한 상태로서 K_2O 의 휘발성이 크며, 조해성이 있기 때문에 불안정 알칼리 생성량 증가에 따라 클린커의 강열감량이 증가되는 경향을 나타내는 것으로 생각된다.

4. 결 론

불안정 알칼리 생성기구 및 그 상태를 파악하고자 기공율을 변화시킨 클린커 시료에서 불안정 알칼리,

수용성 성분 량의 변화와 전자주사현미경 관찰 및 각 부분에서의 원소분석을 통한 알칼리의 분포상태 등을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 클린커 중 불안정 알칼리는 $K_2O-Al_2O_3$ 화합물과 free K_2O 의 두가지 상태로 존재하는 것이라 생각된다.
- 2) 불안정 알칼리 생성량 증가에 비례하여 수용성 Al_2O_3 함량이 증가되는 경향이 있다.
- 3) Potassium의 반응성이 calcium에 비하여 크고, K_2O 의 클린커 광물에 대한 용해도가 소량으로 제한되기 때문에 클린커 용액 중 다량의 K_2O 가 농축된 부분에서는 $K_2O-Al_2O_3$ 계 화합물이 생성된다고 생각된다.
- 4) 클린커 중 SO_3 함량이 감소하면 휘발성이 큰 고 염기성 알칼리가 증가되고, 이 알칼리는 클린커 용액에 다량 용해되어 농축되므로, 이 용액에 의해 생겨진 폐기공 중에서는 휘발되어 간헐 알칼리량이 증가되며 이 알칼리가 클린커 냉각 시 기공벽에 응축되어 고화된 것이 고 염기성의 free K_2O 이다.
- 5) 이들은 모두 수용성이 크며, 고염기성의 불안정 상태로서 K_2O 의 휘발성이 크고, 조해성이 있으므로 불안정 알칼리 함량 증가에 따라 클린커 강열감량이 상승되는 경향이 나타나는 것으로 생각된다.

REFERENCES

- 1) Il-Young Seo and Sang-Heul Choi, "Influence of Potassium on the Cement Clinker Formation, I. Unstable Free Alkali in Clinker", *J. Korean Ceramic Soc.*, **22**(1) 25-34(1985)
- 2) Il-Young Seo and Sang-Heul Choi, "Influence of Potassium on the Cement Clinker Formation, II Factors of Unstable Alkali Formation", *ibid.*, **22**(2). 25-32(1985).
- 3) Y. Ono, T. Hidaka and M. Shirasaka, "On the Influence of Na_2O , K_2O and MgO on the Development of Strength of Portland Cement Mortar, "Rev. 23rd Gen. Mtg. Japan. 61-65(1969).
- 4) F.M. Lea. The Chemistry of Cement and Concrete. Chem. Publ. Co., 2nd Ed. N. Y. (1971)