

냉각속도의 변화에 따른 벨라이트의 특성

김진호 · 박 현
삼척대학교 재료공학과
(2000년 11월 8일 접수)

Properties of Belite with Cooling Rate

Jin-Ho Kim and Hyun Park

Department of Materials Engineering, Samchok National University, Samchok, 245-711, Korea
(Received November 8, 2000)

초 록

Active belite cement clinker 합성을 위하여 안정제로 borax (3 wt%)를 사용하였으며, 1300, 1350, 1400°C에서 소성하고, 각각의 소성온도에서 아세톤 급냉, 공냉, 로냉의 3가지 방법으로 냉각속도를 달리하여 합성하였다. 클링커의 특성분석은 TG-DTA, XRD, FT-IR, SEM-EDS로 조사 분석하였으며, free-CaO 함량은 KSL 5120의 ethylene glycol법으로 정량하였다. Borax(3 wt%)를 첨가한 시료의 시차열분석에서 γ 상으로의 전이는 관찰되지 않았으며, 각각의 소성온도와 냉각속도에 따른 free-CaO 분석에서 0.07~0.14%의 범위로 낮게 나타났으며, borax가 첨가되지 않은 시료는 1400°C에서 소성하고 급냉시켰지만 γ 상으로 전이되어 dusting 현상을 나타내었다. Borax(3 wt%) 첨가된 시료의 SEM 미세구조는 1400°C에서 소성된 모든 시료와 1350°C에서 소성하고 급냉과 공냉시킨 시료는 type I belite, type III belite(α' 상) 구조를 나타낸다. 1350°C에서 소성하고 로냉한 시료와 1300°C에서 소성된 모든 시료는 type II belite(β 상) 구조를 나타내었다.

ABSTRACT

Active belite cement clinker were synthesized by using 3 weight% borax addition as stabilizer at 1300, 1350 and 1400°C. Cooling rates were changed as acetone quenching, air cooling and furnace cooling from each firing temperatures. Transformation to γ -phase in 3 wt% borax addition samples could not detected by TG-DTA analysis. Free-CaO amount were showed to be low in the range 0.07 ~ 0.14%. But borax-free samples sintered at 1400°C and acetone quenched were showed transformation to γ -phase and dusting phenomena. The microstructures of sample prepared with 3 wt% of borax different firing and cooling conditions were examined using SEM. Acetone quenched, air cooled samples fired at 1350°C and fired samples at 1400°C exhibited showed type I belite structure, type III belite structure(α' -phase). Type II belite structure(β -phase) was observed at the furnace cooled samples fired at 1350°C as well as the samples fired at 1300°C.

Key words : Active belite cement, α' -C₂S, Borax, Cooling rate

1. 서 론

무기소재의 하나인 시멘트는 “자른돌” 또는 “대리석 쇄석”을 의미하는 라틴어인 Caementum에서 유래한 말이다. 오늘날 시멘트라 하면 일반적으로 포틀랜드 시멘트(portland cement)를 말하지만 넓은 의미의 시멘트는 고행물 또는 그 표면과 결합하여 굳는 가소성의 물질인 무기질 접착제(inorganic cementing material)를 의미한다. 포틀랜드 시멘트(portland cement)는 1824년 영국의 연화직공 J. Aspdin이 발명한 이래 많은 발전을 거쳐 저렴하고 신뢰성 있는 토목·건설용 기초재료로서 확고한 위치를 차지하고 있다.

최근 고층건물과 댐 건설 등 콘크리트 구조물의 대형화 추세로 고유동, 저발열, 고강도의 기능을 갖는 시멘트의 필요성이 강조되고 있다. 따라서 현대의 시멘트 산업에 있어 소

성기술의 발전, 에너지 절감에 대한 요구, 고품위 원료 사용의 제한, 환경적 제약, 고기능성의 요구 등으로 인하여 최근 C₂S를 주성분으로 하는 belite계 cement 관련 연구가 활발하게 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾

Belite계 cement는 소성과정에서 에너지 절감과 CO₂ 발생량의 감소, 낮은 수화발열특성, 후기재령에서의 수화물의 물리화학적 안정성, 고유동 등의 우수한 기능성을 가지나, 초기강도가 낮다. 따라서 초기강도의 증진을 위하여 active belite cement, modified belite cement 등에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾ Belite의 수화반응성은 belite 결정의 크기, 불순물의 종류와 양, 다형(polymorphic form)에 따라 달라진다.⁵⁾ 따라서 반응성을 증진시키기 위하여 belite의 다형 중에서 수화·경화성이 가장 좋은 고온형인 α/α' 형을 상온에서 유지시키기 위해 phosphate, sulfate, alkali와 같은 안정제의

첨가⁶⁻⁹⁾와 급냉기술에 대한 연구가 주를 이루고 있다.¹⁰⁾

본 연구에서는 active belite cement clinker 제조시 α/α' 형 C_2S 의 생성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 안정제로서 3 wt% borax를 사용하였으며, 소성온도와 냉각속도를 달리하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료 조합

본 실험에서는 클링커 제조시 천연광물 사용으로 발생할 수 있는 불순물의 혼입, 광물성분의 불균일, 입도의 불균일 등에 의한 영향을 배제하기 위하여 시약급의 $CaCO_3$ (G.R.), SiO_2 (E.P.), Al_2O_3 (E.P.), Fe_2O_3 (E.P.)를 사용하였으며, 안정화제로 알려진 산화물중 예비실험 결과 가장 효과적이었던 3 wt% borax($Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$, G.R.)를 사용하였다.¹⁻⁴⁾

클링커의 제조는 일반적인 방법으로 Fig. 1과 같다. 출발 물질의 조성은 Table 1로 하였으며, 혼합은 ball mill로 6시간 ethyl alcohol을 사용하여 습식으로 혼합한 후 dry oven에서 12시간 건조하였다. 건조된 조합원료는 1000°C에서 1시간 하소한 다음 알루미늄 유발에서 다시 분쇄하였다. 분쇄된 분말은 100 mesh 체를 통과시킨 후 $\phi 20$ mm disc mold를 사용하여 가압성형하였으며, 이때 압력은 2000 kg/cm²로 하였다.

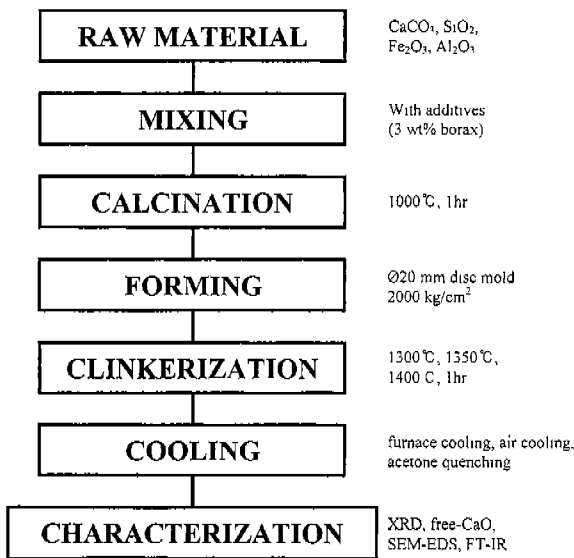


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedures.

Table 1. Composition for Preparing Clinker Samples

Sample No.	Composition
R	$2CaO \cdot SiO_2 : Al_2O_3 : Fe_2O_3 = 94 : 3 : 3$
B3	R + 3 wt% Borax

*Borax : $Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$

Table 2. Firing and Cooling Conditions of Various Samples

Firing temperature (°C)	Cooling type	Sample No.	
		R	B3
1400	Acetone quenching	R-1Q	B3-1Q
	Air cooling	R-1A	B3-1A
	Furnace cooling	-	B3-1F
1350	Acetone quenching	-	B3-2Q
	Air cooling	-	B3-2A
	Furnace cooling	-	B3-2F
1300	Acetone quenching	-	B3-3Q
	Air cooling	-	B3-3A
	Furnace cooling	-	B3-3F

Q : Acetone quenching, A : Air cooling, F : Furnace cooling

성형한 시편을 Table 2와 같이 1300°C, 1350°C 및 1400°C까지 각각 승온하여 1시간 소성한 후 냉각하여 클링커를 제조하였으며, 이때 소성조건은 1000°C까지 5°C/min의 승온 속도로 하고, 그 이상의 온도는 10°C/min으로 하였다. 냉각 속도의 영향을 조사하기 위해 각 소성온도에서 각각의 시료에 대하여 아세톤 급냉, 공냉 및 로냉 세 가지 방법으로 하였다.

2.2. 시편의 특성조사

소성·냉각중에 일어나는 C_2S 의 상변태 과정을 조사하기 위하여 B3 시료에 대하여 실온에서 1450°C까지 시차열분석(NETZ-SCH, STA409)을 행하였으며 이때 승온 및 냉각조건은 10°C/min으로 하였다. 클링커의 소성도 평가는 KSL 5120 포틀랜드 시멘트의 화학 분석방법으로 free-CaO를 분석하였다.

소성온도의 변화와 냉각 속도의 변화가 소성·냉각과정 중에 발생하는 결정상태의 변화와 고온형 C_2S 의 상온안정화에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 XRD, FT-IR 분석을 실시하였다. XRD 분석은 X-ray Diffractometer(Rigaku, D-max 2200, Japan)를 사용하였으며, 이때 측정조건으로 $2\theta = 20 \sim 60^\circ$, scan speed=4°/min, Target=CuK α_1 , 가속전압 30 kV, 20 mA에서 측정하였다. FT-IR(Shimadzu, 8601PC, Japan) 분석은 KBr disc를 사용하여, wave number range=400~2000 cm⁻¹ 범위에서 C_2S 의 동질다형에 대하여 조사하였다.

시편의 미세구조는 polisher(Struers, Rotopol-21, Denmark)를 사용하여 미세연마한 다음 1%-HNO₃ 용액에서 5초간 etching하여 SEM(Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM-6300, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 시차 열분석

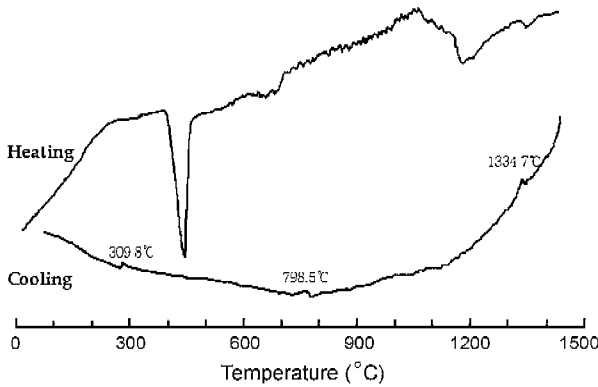


Fig. 2. Heating and cooling curve of B3 sample by DTA.

Borax의 첨가량이 3 wt%일 때 소성·냉각중에 일어나는 C₂S의 상변태 과정을 조사하고, 첨가된 borax가 고온형 C₂S의 상온안정화에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 실온에서 1450°C까지 시차열분석을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 borax의 첨가가 α → α' 전이온도를 1420°C에서 1334.7°C로 낮추었으며, α' → β의 전이온도를 680~630°C에서 309.8°C까지 낮추는데 효과가 있음을 알 수 있다.

Borax는 안정화에 효과적인 Na₂O와 B₂O₃를 동시에 가지고 있으며, 간극에서 용액성분을 증가시켜 C₂S 입자가 압력을 받아 β 또는 γ형으로 전이시 발생하는 부피팽창을 억제하여 상온에서 α'-C₂S가 생성되어진 것으로 생각된다.^{11,12)} 또한, 알칼리 성분인 Na⁺는 이온반경이 크고 전하가 작기 때문에 용액의 점도를 증가시키고 C₂S에 들어가 α'-C₂S를 상온까지 준안정상으로 유지하게 하며, B₂O₃ 성분은 SiO₂와 같이 network former로 작용하여 간극상의 유리화를 촉진시키는 것으로 생각된다.¹³⁾ 그러므로 효과적인 고온형 C₂S 생성을 위해서는 다가(multivalent) 이온으로 치환된 경우가 1 가나 2가의 이온으로 치환된 경우보다 α' → β의 전이온도를 낮추는데 효과적이며,¹⁴⁾ 또 첨가물을 단독으로 첨가시키는 경우보다 혼합 첨가하는 경우가 더 효과적이다.⁹⁾

3.2. Free CaO 분석

클링커의 소성도를 평가하기 위하여 free-CaO를 분석하였으며, 그 결과를 Table 3과 Fig. 3에 나타내었다. 일반적으로 free-CaO는 동일조성에 대하여 소성온도가 증가할수록 낮고 석회포화도가 증가할수록 증가하며, 원료의 입도가 조립일수록 높아진다.

본 실험에서도 Table 3과 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 0.07%~0.14%의 범위로 낮은 것으로 보아 소성은 원활히 이루어진 것으로 보이며, 소성온도가 높을수록 낮아지는 경향을 보인다. 또, 1350°C 이상의 소성온도에서는 냉각속도가 느릴수록 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이는 1250°C 이상에서 클링커 생성반응이 계속적으로 진행되었기 때문으로

Table 3. Free CaO Contents within Various Clinker Samples

Firing temperature(°C)		Cooling type			Dusting phenomena
		Acetone quenching	Air cooling	Furnace cooling	
R	1400	0.16	0.14	-	much
B3	1400	0.11	0.09	0.07	none
	1350	0.11	0.10	0.08	
	1300	0.13	0.14	0.10	

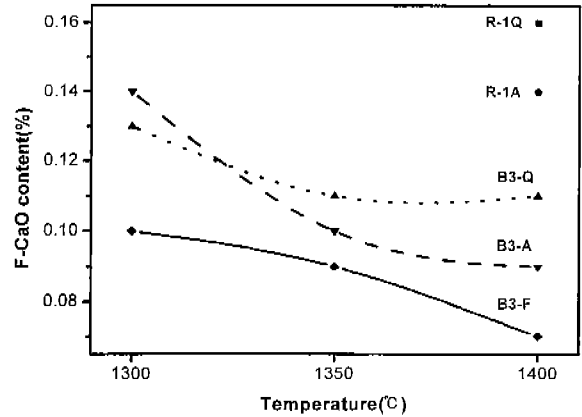


Fig. 3. Free CaO contents within various clinker samples.

생각된다.

고온 안정상에서 상온 안정상인 γ-C₂S로의 전이에 의해 발생하는 클링커 분해 현상인 dusting 현상은 borax를 첨가하지 않은 시료(R)에서는 1400°C에서 소성하고 acetone에서 급냉시킨 경우에도 매우 심하게 나타났지만, borax가 3 wt% 첨가된 시료(B3)에서는 dusting 현상이 나타나지 않았다. 이것은 Fig. 2의 시차열분석 결과에서 γ-C₂S로의 전이가 나타나지 않는 것과 일치하며, borax가 고온상의 상온안정화에 효과가 있음을 알 수 있으며, Gao-Chao Lai¹⁴⁾ 등의 보고와 일치하고 있다.

3.3. Clinker의 결정상과 SEM 미세구조

3 wt% borax가 첨가된 시료에 대하여 소성온도의 변화와 냉각 속도에 의해 결정상태의 변화와 고온형 C₂S의 상온안정화에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 XRD, FT-IR 분석을 하였으며, 그 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다.

Fig. 4에서 borax를 첨가하지 않은 시료(R)를 1400°C에서 소성하고 아세톤 급냉시킨 것과 3 wt% borax가 첨가된 시료(B3)를 1300°C, 1350°C 및 1400°C에서 소성하고 각각의 소성온도에서 아세톤 급냉, 공냉 그리고 로냉시킨 클링커의 X선 회절 분석그림이다. R-1Q는 전형적인 γ-C₂S의 X선 회절 분석그림을 나타내지만, B3 계열에서는 α'-C₂S와 β-C₂S의 피크가 관찰되고 있다. 이것으로부터 borax가 고온형

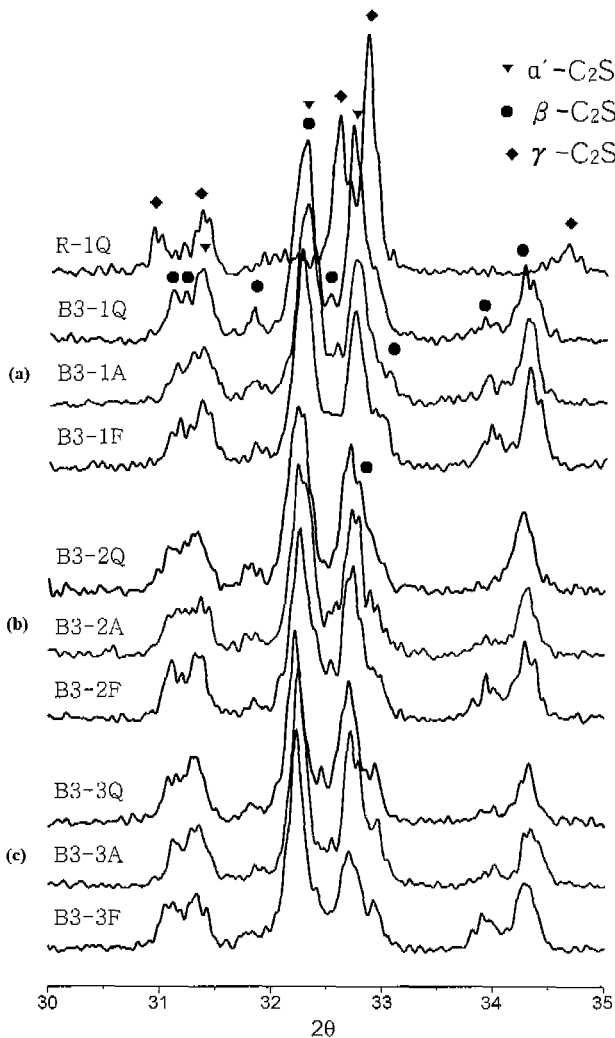


Fig. 4. XRD patterns of the B3 samples fired at (a) 1400°C, (b) 1350°C and (c) 1300°C with various cooling conditions.

C₂S를 상온에서 안정화시켜 γ-C₂S로의 전이를 억제시키는데 효과적이라는 것을 알 수 있으며, 냉각속도가 느려질수록 α'-C₂S 주 피크의 회절강도는 상대적으로 낮아지고, β-C₂S는 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 소성온도의 감소에 따라 고온상(α, α')의 생성이 억제되고, 냉각속도가 느려질수록 β상으로의 전이가 용이함을 알 수 있다. 그러므로 고온상의 형성과 상온에서의 안정화를 위해서 적정 소성온도와 급냉이 요구됨을 알 수 있다.

FT-IR 분석은 KBr disc를 사용하여, wave number range=400~2000 cm⁻¹ 범위에서 조사하였다. Fig. 5는 원료 시료를 1400°C에서 소성하고 아세톤 급냉시킨 것과 3 wt% borax가 첨가된 시료(B3)를 1300°C, 1350°C 및 1400°C에서 소성하고 각각의 소성온도에서 아세톤 급냉, 공냉 및 로냉시킨 클링커의 FT-IR spectra를 나타낸 것이다. R-1Q는 전형적인 γ-C₂S의 형태를 취하고 있다. 그러나, 3 wt% borax가 첨가된 시료(B3)는 515, 850~990, 1249 cm⁻¹ 부

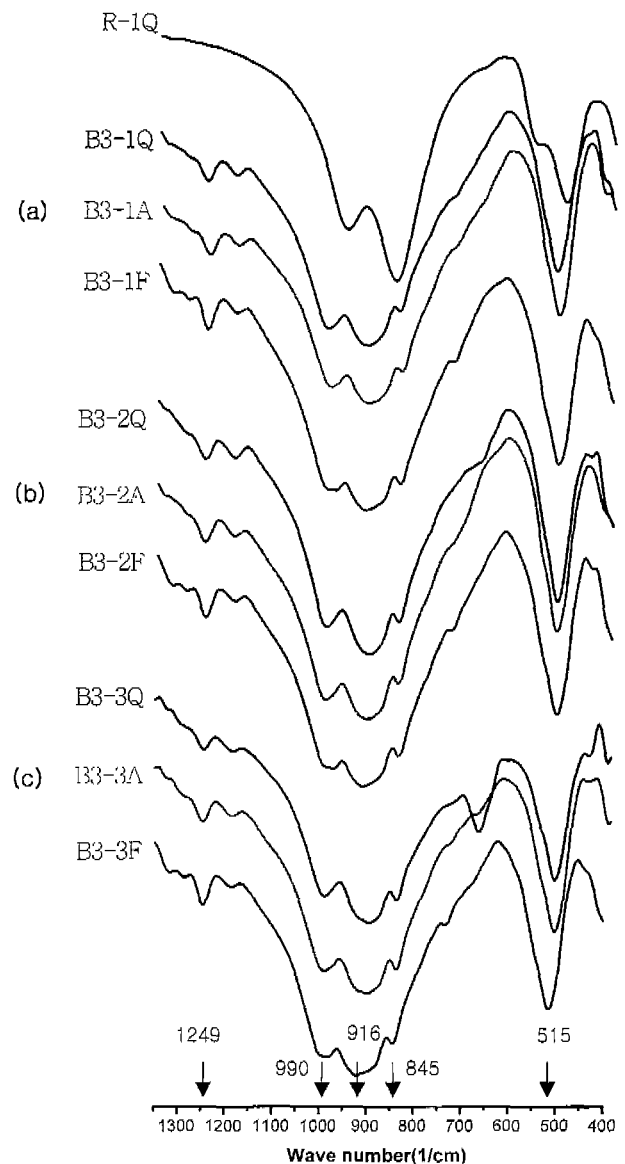


Fig. 5. FT-IR spectra of the borax-free samples and the B3 samples fired at (a) 1400°C, (b) 1350°C and (c) 1300°C with various cooling conditions.

근에서 β형과 α'형의 전형적인 spectra를 나타낸다. 특히, α'형의 특징인 1100~1250 cm⁻¹의 wave number 범위에서 피크가 나타났으며, 이것은 Ghosh,¹⁵⁾ Trivino¹⁶⁾등의 보고와 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다.

시멘트 클링커에서 벨라이트는 원형결정에 서로 약 60°로 교차하는 선들의 그룹으로 구성된 type I과 평행선 group으로 구성된 type II 그리고 불규칙한 모양을 한 결정들로 구성된 type III가 있다.¹⁷⁾

Fig. 6은 1300°C, 1350°C 및 1400°C에서 소성하고 각각의 소성온도에서 아세톤 급냉, 공냉 그리고 로냉의 세 가지 방법으로 냉각시킨 클링커의 미세구조를 관찰한 주사전자현

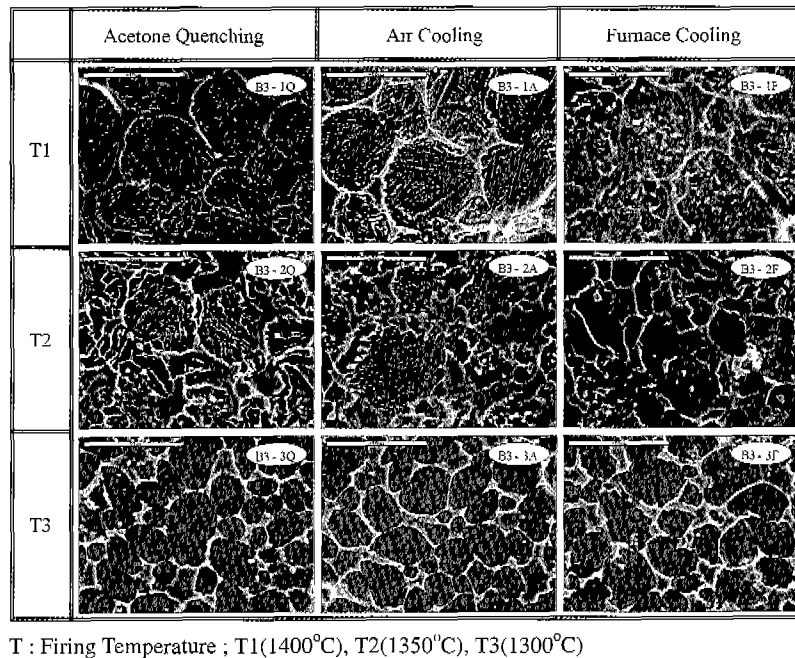


Fig. 6. SEM micrographs of the B3 samples fired at 1400°C, 1350°C and 1300°C with various cooling conditions.

미경사진이다. B3-1Q와 B3-1A 그리고 B3-2Q와 B3-2A는 $\alpha \rightarrow \alpha'$ 로 전이할 때 나타나는 약 60°로 교차하는 선들의 그룹(multi-directional lamella)으로 구성된 type I¹⁸⁻²⁰⁾ 구조를 취하고 있으며, B3-1F는 lamella가 존재하지 않는 type III 구조를 취하고 있다. 이러한 현상은 α' 상이 α 상에 비하여 불순물 성분의 고용량이 적기 때문에 포화에 달한 불순물이 α 상과 α' 상의 경계에 석출되어진 것으로 생각되며 이렇게 석출된 선들의 그룹은 냉각과정에 의하여 불순물 층이 그대로 남아있게 된 것으로 보여진다.³⁾ 특히, 불규칙한 모양의 type III 구조는 포정공정이라는 가정에 의해 설명될 수 있다.¹⁷⁾

B3-2F, B3-3Q, B3-3A 및 B3-3F에서는 $\alpha \rightarrow \beta$ 로 전이시 나타나는 평행선 그룹으로 구성된 type II β -C₂S의 전형적인 구조를 취하고 있다. 이와 같은 결과는 Fig. 4의 X선 회절 분석그림에서 소성온도의 감소에 따라 고온상(α , α')의 생성이 억제되고, 냉각속도가 느려질수록 β 상으로의 전이가 용이하게 나타난 것과 잘 일치하고 있음을 보여준다.

4. 결 론

Active belite cement clinker 제조시 안정제로서 3 wt% borax를 사용하였으며, 1300°C, 1350°C, 1400°C에서 소성하고, 각각의 소성온도에서 냉각속도를 달리하여 제조하였다. 이때 소성온도의 변화와 냉각속도의 변화가 α/α' -C₂S의 생성에 미치는 영향을 조사 검토하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. Borax가 첨가된 시료는 소성온도와 냉각속도에 따른 free-CaO 분석에서 0.07%~0.14%의 범위로 낮게 나타났기 때문에, 소성은 원활히 이루어졌다고 할 수 있다. 또한 free-CaO는 소성온도의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내며, 1350°C 이상에서는 냉각속도가 느릴수록 감소한다.
2. Borax가 첨가되지 않은 시료(R)는 1400°C에서 소성하고 급냉시킨 시료도 γ 상으로 전이되어 dusting 현상을 나타내었다. 그러나, borax가 첨가된 시료(B3)는 모든 소성조건과 냉각조건에서 γ 상으로의 전이는 나타나지 않았다.
3. 1400°C에서 소성·냉각된 모든 시료와 1350°C에서 소성하고 급냉과 공냉시킨 시료는 α 상을 나타낸다. 특히, 1400°C에서 소성된 시료 중 로냉한 시료는 type III belite 구조를 나타내지만 나머지는 type I belite 구조를 나타낸다. 1350°C에서 소성하고 로냉한 시료와 1300°C에서 소성된 모든 시료는 type II belite 구조를 나타내는 β 상을 나타내었다.

REFERENCES

1. 이성호, 박동철, 김남호, 최상훈, "석고와 슬래그를 첨가한 Active-Belite Cement의 수화 특성," *요업학회지*, **35**(4), 339-346 (1998).
2. 최연목, 이상수, 김남호, 최상훈, "콜링커 광물 함량 변화시 Modified Belite Cement의 특성," *요업학회지*, **35**(5), 479-485 (1998).
3. 안태호, 박동철, 심광보, 최상훈, "슬래그를 혼합한 고온형 벨라이트 시멘트의 특성," *요업학회지*, **36**(6), 599-603 (1999).

4. 안태호, 박원기, 박동철, 심광보, 최상훈, "슬래그를 혼합한 개량형 벨라이트 시멘트의 특성," *요업학회지*, **36(7)**, 685-690 (1999).
5. J. Stark and A. M ller, "International Development Trends in Low Energy Cement," *Zement Kalk Gips*, **41(4)**, 162-165 (1988).
6. P. Fiere and J. Tirlocq, "Nature and Concentration Effect of Stabilizing Elements on Beta Dicalcium Silicate on its Hydration Rate," *Cem. Conc. Res.*, **13**, 267-276 (1983).
7. B. Zimmer, B. Altrichter and J. Jesenak, "Effect of SO₃ on Formation and Hydraulic Reactivity of Belite," *Cem. Conc. Res.*, **14**, 686-692 (1984).
8. A. Gies and D. Knöfel, "Influence of Alkalis on the Composition of Belite-rich Cement Clinkers and the Technological Properties of the Resulting Cements," *Cem. Conc. Res.*, **16**, 411-422 (1986).
9. K. Suzuki, et. al., "Hydration and Strength α , α' , β -Dicalcium Silicate Stabilized with Na-Al, K-Al, Na-Fe and K-Fe," *Zement Kalk Gips*, **43**, 43-45 (1980).
10. W. Kurdowski, C. M. George and F. P. Sorrentino, "Special Cement," *8th ICCC*, **1**, Sub-Theme 3-3, (1986).
11. V. V. Timashev, "The Kinetics of Clinker Formation : The Structure and Composition of Clinker and Its Phase," *7th ICCC*, **1**, 1-3 (1980).
12. R. Bucchi, "Influence of the Nature and Preparation of Raw Materials on the Reactivity of Raw Mix," *7th ICCC*, **1**, 1-1 (1980).
13. I. Jenic, A. Bezzak and M. Bujan, "Hydration of B₂O₃ Stabilized α' and β Modifications of Dicalcium Silicate," *Cem. Conc. Res.*, **8(2)**, 173-180 (1978).
14. G. C. Lai, T. Nojiri and K. Nakano, "Studies of the Stability of β -Ca₂SiO₄ Doped by Minor Ions," *Cem. Conc. Res.*, **22**, 743-754 (1992).
15. S. N. Ghosh and S. K. Handoo, "Infrared and Raman Spectral Studies.," *Cem. Conc. Res.*, **10**, 771-782 (1980).
16. F. Puertas and F. Trivino, "Examination by Infrared Spectroscopy for the Polymorphs of Dicalcium Silicate," *Cem. Conc. Res.*, **15**, 127-133 (1985).
17. P. W. Brown. "Cement Manufacture and Use," *American Society of Civil Engineers*, 268-285 (1991).
18. M. Moranville-Regourd and A. I. Boikova, "Chemistry, Structure, Properties and Quality of Clinker," *9th ICCC*, New Delhi, India, 29 (1992).
19. G. Yamaguchi and S. Tagaki, "The Analysis of Portland Cement Clinker," *5th ISCC, Tokyo*, **I**, 181-218 (1968).
20. G. W. Groves, "Twinning in β -Dicalcium Silicate," *Cem. Con. Res.*, **12(5)**, 619- 624 (1982).