

포트랜드 시멘트 크링카 生成反應 機構 및 速度

—Mechanism and Kinetics of
Portland Cement Clinker Formation—

漢陽大學校 工科大學 窯業工學科 助教授

崔 相 紇

本稿의 筆者 崔相紇氏는 1966年 10月부터 1969年 4月까지 2年 7個月동안 日本 東京工業大學 工業材料研究所에서 시멘트工業을 研究한바 있으며 1968年 10月 東京에서 開催된 第5回 國際시멘트化學 「심포지움」에 副論文을 發表한바 있다.

1. 序 言

포트랜드 시멘트 크링카 生成反應에 關한 研究는 많은 先行 研究者에 依하여 行하여 졌으나 그 成分 構造는 勿論 生成過程에 液相이 介在하는等 複雜性에 依하여 그 解明에 難點이 많다. 即 液相 生成以前의 反應은 固相反應이나 液相 生成以後의 反應을 液相을 媒介로 한 反應으로 單純한 固相反應으로 取扱할 수 없다.

本稿에서는 먼저 포트랜드 시멘트 크링카 生成에 關한 研究를 總括하고, 크링카 生成의 重要한 素反應인 融液의 存在下에서 CaO와 CaO·SiO₂로부터 3CaO·SiO₂를 生成하는 反應에 對하여 考察하였다.

2. 시멘트 크링카 生成反應의 概要

시멘트 크링카 生成反應에 關하여는 크링카 成分의 相平衡에 關한 研究와 關聯하여 많은 報告가 있으며 Bouge¹⁾ Lee²⁾ Midgley³⁾ 및 近藤⁴⁾ 등에 依하여 總括된 것도 있다. 即 原料를 燒成하면 溫度의 上昇과 함께 自由水의 증발, 粘土 結合水의 放出, 炭酸칼슘 및 炭酸마그네슘의 分

解, 石灰와 粘土와의 反應이 이어나고, 1000°C 以下에서 이미 12CaO·7Al₂O₃, CaO·Fe₂O₃, 2CaO·SiO₂의 生成이 始作되고 2CaO·Al₂O₃·SiO₂도 生成한다. 1250°C까지는 2CaO·SiO₂는 그 量이 늘어나고 2CaO·Al₂O₃·SiO₂는 分解하여 3CaO·Al₂O₃, 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ 등이 生成한다. 1250°C 以上에서 12CaO·7Al₂O₃, 3CaO·Al₂O₃, 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃, MgO 및 一部 2CaO·SiO₂는 溶融하기 始作하고, 液相의 存在下에서 3CaO·SiO₂의 生成이 始作되고 free-CaO는 減少하고, 1450°C 前後에서 反應은 거의 完結한다 이것이 冷却되면, 液相에서 3CaO·Al₂O₃, 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ 등이 再結晶한다.

山口, 內川 및 河村⁵⁾은 顯微鏡으로 液相에서 의 Alite의 生成을 觀察하고 液相中에 溶解한 「칼슘이온」과 2CaO·SiO₂ 固溶體에서 溶解한 「시리케이티이온」이 서로 液相中을 擴散하여 2CaO·SiO₂ 固溶體근처에서 會合하며 3CaO·SiO₂ 固溶體를 生成하며 그 速度는 이들 이온의 擴散速度에 律速된다고 하였다. Rumyantsev⁶⁾도 溶解, 이온의 移動 및 結晶化의 三段階의 見解를 갖고 高溫顯微鏡으로 크링카鑛物의 溶解를 研究하였

다.

原料에 混入하는 微量成分은 시멘트 燒成工程에서 크링카 鑛物 生成速度, 液相生成過度等에 影響을 주며, 시멘트의 凝結 硬化 및 強發現에도 影響이 미친다. Kurdowski⁷⁾는 1300°C 以下에서의 $3CaO \cdot SiO_2$ 의 生成에 關하여 報告하였으며, 크링카 燒成에서의 CaF_2 의 役割에 對한 Tanka, Sudoh 및 Akaiwa의 研究⁸⁾, 金鎮元의 研究⁹⁾에서는, 크링카 燒成溫度를 낮을 수 있는 可能性을 보여주고 있다.

原料粒子의 크기에 依한 影響에 對하여도 많은 研究者에 依하여 言及되어 있다. Heilmann¹⁰⁾에 依하면 실리카粒子가 粗大하면 燒成이 困難하며, 赤津 및 門奈¹¹⁾도 시리카 粒度가 가장 많은 影響을 준다고 한다. 크링카의 易燒性에 對하여는 Heilmann¹²⁾의 報告 및 多數의 要因을 써서 確率對應法을 應用하여 解析한 近藤¹³⁾의 研究가 있다.

한편 反應速度에 關하여는 梶井, 渡邊¹⁴⁾ Kondo¹⁵⁾ 및 Rumyantsev⁶⁾ 등에 依하여 檢討되었다.

3. 融液의 存在下에서 $2CaO \cdot SiO_2$ 와 CaO 로부터 $3CaO \cdot SiO_2$ 의 生成^{16, 17, 18)}

3-1 出發物質

出發物質은 反應系를 可能한限 單純化시키고 理論的 處理를 簡單히 하기 爲하여 純藥 또는 純藥으로 合成하여 使用하였고 必要에 따라서는 均一粒度의 것을 使用하였다.

A) 酸化칼슘……炭酸칼슘을 充分히 加熱處理

B) 실리카……高純度の 石英砂를 充分히 粉碎, 酸處理한後 水洗하고 水篩하여 10μ 以下の 것을 使用

C) $2CaO \cdot SiO_2$ …… $CaCO_3$ 와 SiO_2 를 $2CaO \cdot SiO_2$ 의 組成으로 調合하고 充分히 濕式混合 한後, 白金접시에 케이크狀으로 넣고 乾燥하여 $1500^\circ C$ 로 4時間 燒成하고 放冷, 다스팅한後 再次 混合 燒成하여 $\gamma-2CaO \cdot SiO_2$ 를 얻고 여기에 安定劑로서 Cr_2O_3 1%를 加하여 燒成하여 $\beta-2CaO \cdot SiO_2$ 를 얻었다.

D) 크링카 그라스相…… SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 및

$CaCO_3$ 를 使用하여 포—트란드 시멘트 크링카 가라스相 組成에 가까운 四成分系混合物組成 (CaO 54.8% Al_2O_3 22.7% Fe_2O_3 16.5% SiO_2 6.0% M.P. $1338^\circ C$)이 되겠금 調合하여 白金坩堝에서 熔融 急冷하여 그라스化 시킨것으로, 高溫顯微鏡으로 融點을 確認하였으며 X線回折 結果는 거의 그라스化 되어 있었다.

Fig 1 出發物質의 X線回折

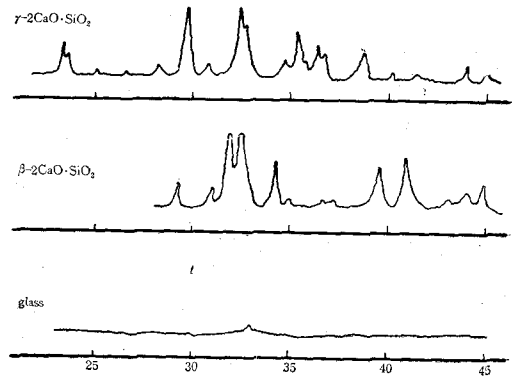


Fig.1 X-ray diffraction pattern of starting material

3-2 CaO —融液— $2CaO \cdot SiO_2$ 境界面反應

CaO —融液— $2CaO \cdot SiO_2$ 境界面에서의 反應機構를 檢討하기 爲하여 出發物質인 CaO 와 $2CaO \cdot SiO_2$ 의 錠劑 사이에 크링카그라스相을 끼운 CaO —그라스— $2CaO \cdot SiO_2$ 積層으로 된 샌드위치試片을 加熱處理하는 方法을 取하였다. 所定溫度에서 一定時間 加熱處理한 試片은 空中 急冷하여 X線回折 反射顯微鏡 偏光顯微鏡 및 EPMA로 線分析하였다.

A) X線回折

試片을 境界面에 平行한 斷面으로 切斷하면서 CaO , 融液層, $2CaO \cdot SiO_2$ 各部를 X線回折에 依하여 生成物을 同定하였다.

第2回 (A)는 加熱處理前이고 (B)는 $1450^\circ C$ 120min 加熱處理한 試片의 例로서 中間의 融液層에 $3CaO \cdot SiO_2$ 의 生成이 보인다.

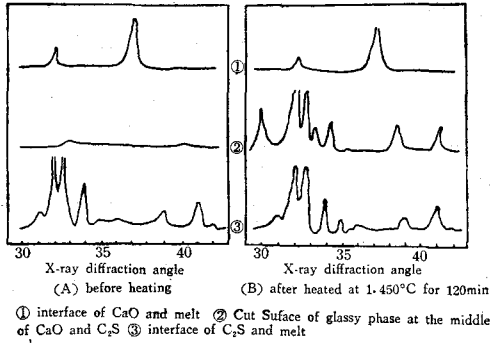
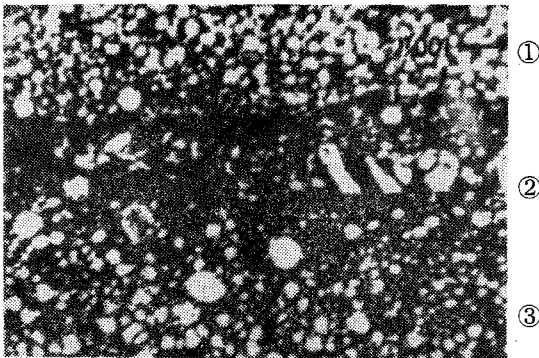


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of sandwich specimen

B) 光學顯微鏡觀察

試片을 境界面에 垂直으로 切斷하여 CaO—融液— $2CaO \cdot SiO_2$ 斷面을 鍊磨「엿칭」하여 反射顯微鏡으로 觀察하고 한편 그 斷面의 薄片에 依한 偏光顯微鏡觀察을 行하였다.

第3回は 1450°C 120min 加熱處理한 試片의 例로서 (A)는 CaO—融液層— $2CaO \cdot SiO_2$ 全域을 보이고 (B)는 融液層에 6角形狀의 $3CaO \cdot SiO_2$ 의 生成을 보이고 있다.



(A) ① $2CaO \cdot SiO_2$ ②Melt ($3CaO \cdot SiO_2$ formeo)



(B) $CaO \cdot 3CaO \cdot SiO_2$ formed in the melt

Fig.3 $3CaO \cdot SiO_2$ formed in the melt (open nicol) (heated at 1450°C for 120min.)

C) 反應境界層의 各成分의 濃度分布

試片을 境界面에 垂直으로 切斷하여 斷面을 鍊磨, 카—본燕着하여 EPMA線分析으로 反應層에 있어서의 Ca, Si, Al 및 Fe의 濃度分布를 調査하였다.

第4圖는 亦是 1450°C 120 min 加熱處理한 試片의 例로서 右側은 CaO側, 左側은 $2CaO \cdot SiO_2$ 側으로 그 中間層인 融液層에 $3CaO \cdot SiO_2$ 의 生成을 보이며 그 組成은 거이 理論值에 一致하고 있다. 또 Al 및 Fe는 거이 同量식 $2CaO \cdot SiO_2$ 및 $3CaO \cdot SiO_2$ 에 固溶하고 있으나 그 固溶量은 $2CaO \cdot SiO_2$ 편이 조금 많다. H는 氣孔인데 Si量이 많은 것은 鍊磨時「카—보란담」이 氣孔에 끼어든 때문이다.

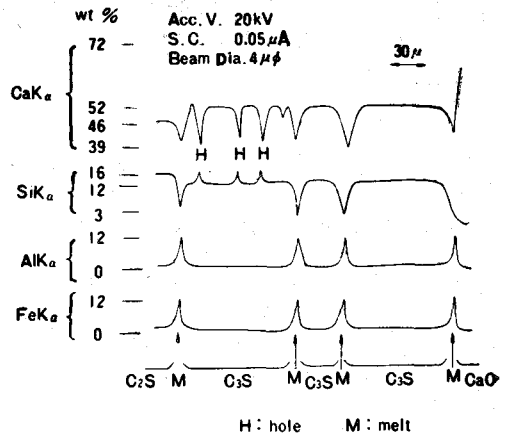


Fig.4 Concentration distribution in sandwich specimen by line analysis of EPMA (heated at 1450°C for 120min.)

3-3 反應機構

融液의 存在下에서 CaO와 $2CaO \cdot SiO_2$ 의 反應에서는 먼저 溫度上昇에 依하여 그라스相이 녹아 融液으로 되고 그 融液中에 出發物質인 CaO와 $2CaO \cdot SiO_2$ 가 녹아 相互擴散하고 融液의 組成이 生成物인 $3CaO \cdot SiO_2$ 에 對하여 過飽和에 이르고 그 融液中에서 $3CaO \cdot SiO_2$ 는 生成한다.

加熱時 融液의 濃度變化를 CaO— $2CaO \cdot SiO_2$ — $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ 系를 써서 說明하면(第5圖), 가령 그라스組成의 點 T의 融液中에 CaO 또는 $2CaO \cdot SiO_2$ 가 溶解하면 溶解經路는 各已

直線 T-CaO, T-2CaO·SiO₂에 따라 變化하고 溫度가 1450°C에 達했다면 濃度는 等溫線과의 交點이 될 것이나 實際에는 成分間의 擴散係數의 差에 依하여 等溫線上的 點 C₁ 및 D₁으로 된다. CaO와 2CaO·SiO₂가 融液과 共存하는 경우 C₁과 D₁ 組成의 融液은 서로 擴散하고 계속

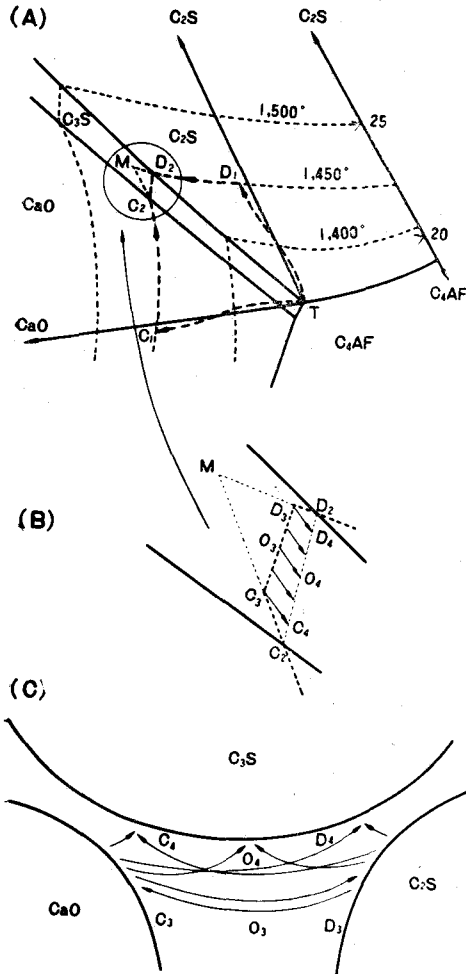


Fig.5 Detail of the high 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ portion of the system CaO-2CaO·SiO₂-4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃ and the schematic illustration of the concentration difference and diffusion paths in the melt.

CaO와 2CaO·SiO₂가 溶解함에 依하여 兩者의 表面에 接한 液의 濃度는 等溫線에 따라 變化하고 終극에는 C₃ 및 D₃로 된다. C₃ 및 D₃의 濃度는 3CaO·SiO₂의 飽和濃度에 該當하는 C₂ 및 D₂에 比하여 過飽和임으로 融液中에서 3CaO·

SiO₂를 析出하고 定常狀態에 到達한다.

한편 融液에 出發物質인 CaO와 2CaO·SiO₂의 溶解現象을 二段「데프리카」法에 依하여 電子顯微鏡 관찰, 反射顯微鏡 관찰 및 EPMA로 調査하고 溶解速度에 對하여 檢討한 結果 溶解는 主로 融液內擴散에 依하여 支配되는 것으로 推定되었다.¹⁹⁾ 第6圖는 融液에 溶解하는 CaO 界面의 一部이고 第7圖는 溶解깊이와 時間과의 關係로 溫度, 融液量, 溶解粒子의 粒徑의 影響을 比較하고, 參考로 先行研究者의 文獻值^{6, 21)}도 실었다

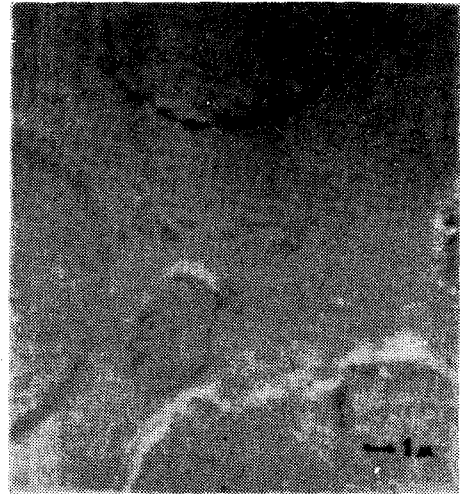
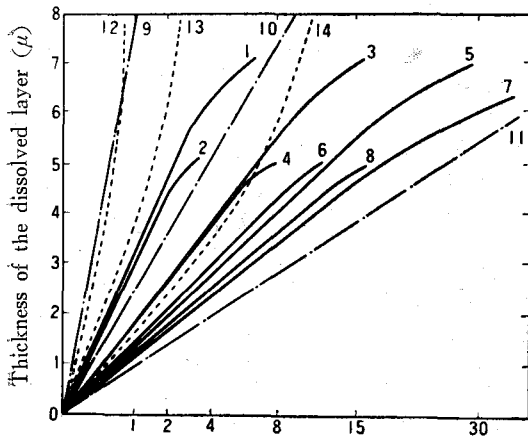


Fig.6. CaO particles dissolved in the melt (heated at 1450°C for 30min.)

3-4 反應速度

CaO와 2CaO·SiO₂로부터 3CaO·SiO₂의 生成反應速度는 그라스相을 含有하고 3CaO·SiO₂ 組成으로 되겠음 調査한 試料를 錠劑로 하고 加熱, 燒成, 急冷하여 얻은 試片을 이소프로필 알콜과 아세로醋酸 에질을 溶媒로 하는 改良 Franke 法에 依한 Free CaO의 定量으로 求하였다. 試料의 調査는 먼저 同一粒徑의 CaO와 2CaO·SiO₂로 된 A組, 粒徑이 다른 CaCO₃와 2CaO·SiO₂로 된 B組로 나누고 그라스量은 15% 및 30%加하였다. 燒成은 1450°C, 1400°C로 2, 4, 8, 15, 30 및 60分間 行하였고 加熱爐는 自動溫度 制御가 되는 堅型電氣爐로 試片을 白金箔製의 小型容器에 넣어 白金線으로 매달고 急熱急冷이 自由롭게 하였다. 燒成試片은 X線回折로 生成物의 同定도 하였다.



Time (root scale) (min)		T°C			
—	Cooper & Kingery	Rumyantsev	—		
T°C	M%	$\bar{r}\mu$	T°C		
(1)	1,450	30	7.5	(9)	1,480
(2)	1,450	30	5	(10)	1,410
(3)	1,400	30	7.5	(11)	1,350
(4)	1,400	30	5		
(5)	1,450	15	7.5	(12)	1,450
(6)	1,450	15	5	(13)	1,400
(7)	1,400	15	7.5	(14)	1,350
(8)	1,400	15	5		

Fig. 7 Thickness of dissolved layer vs. time of heat-treatment

第 8 圖((A) A 組, (B) B 組)는 結果를 圖示한 것으로, 反應速度는 그라스相이 많고 粒徑이 작고 溫度가 높을 수록 增大하고 있다. 또 $\bar{r}2CaO \cdot SiO_2 > \bar{r}CaCO_3$ 의 경우는 初期에, 逆의 경우는 後期에 빨라지고 있다.

出發物質이 μ 크기의 粉末粒子로 되고 融液에 溶解擴散하여 過飽和의 融液中에서 生成物이 析出함에 依하여 反應이 進行되고 融液內 擴散이 律速인 反應에서, 反應速度는 溶解粒子를 둘러싸고 있는 擴散層의 濃度均配에 比例하고 또 擴散斷面積을 溶解粒子의 表面積으로 假定할 경우 Fick의 第一法則으로부터 Jander 式과 同一型의 다음식이 얻어진다.

$$(1 - \sqrt[3]{1 - \alpha})^2 = \frac{2D \cdot \Delta C}{r^2} t = kt$$

上式에 위의 實驗値를 reduced time scale 法,

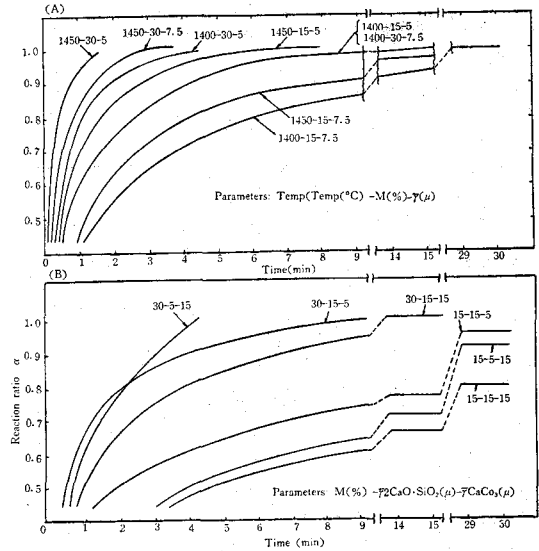


Fig. 8 Fraction of reacted part vs. reaction time (A) A-Group (B) B-Group

t/t 0.5~ α 에 依하여 適用시켜 보았다(第 9 圖). 即 $F(\alpha) = 0.0426 (t/t 0.5)$

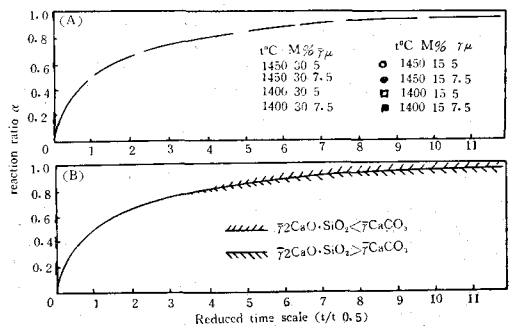


Fig. 9 Fraction of reacted part vs. reduced time (A) A Group (B) B Group

擴散律速의 式은 大概의 경우 初期反應에는 맞으나 이와같이 反應率 90%以上까지 成立하

는 것은 놀랄만하다.

다음에 反應速度定數 k 의 溫度依存性を 計算, 粒徑에 對하여 補正($k = \bar{r}^2 k$)하여 第10圖에 圖示한다. 反應의 결보기 活性化에너지는 融液量이 30%의 경우 約 120Kcal, 15%의 경우는 約 40 Kcal로서 前者의 경우 Rumyantsev⁶⁾의 크링카 融液中之의 CaO, 2CaO·SiO₂, 3CaO·SiO₂의 溶解時의 活性化에너지(約 140Kcal)에 가깝다. 그

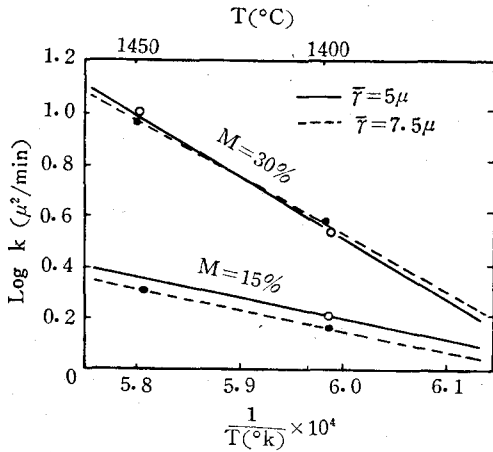


Fig.10 Temperature dependence of the reaction constant

러나 融液의 組成은 溫度에 依하여 若干 變化하고 特히 融液量이 많은 경우는 溫度에 依한 融液量의 變化가 커지고 따라서 이 값은 融液中에 있어서의 物質의 移動뿐 아니라 融液의 狀態와 量의 影響도 多少 含有되었다고 본다.

3-5 크링카 融液內에서의 擴散

이 反應에서 融液內에서의 Si의 擴散이 律速이라 보고 反應速度式에서 Si의 擴散係數를 구하고 다른 文獻值과 比較하였다.

第11圖에서 M=15는 融液 15%의 경우, M=30은 融液 30%의 경우이다. 또 T는 Tower²¹⁾ 및 Chipman에 依한 20 Al₂O₃·40CaO·40SiO₂·Slag 中の Si³¹⁾의 結果이다. 反應速度式에서 얻어진 結果가 限定된 融液量에서의 擴散係數이며 Tower 및 Chipman의 實驗은 融液組成이 다른 點을 考慮하면 이는 近似的으로 잘 一致하고 있다.

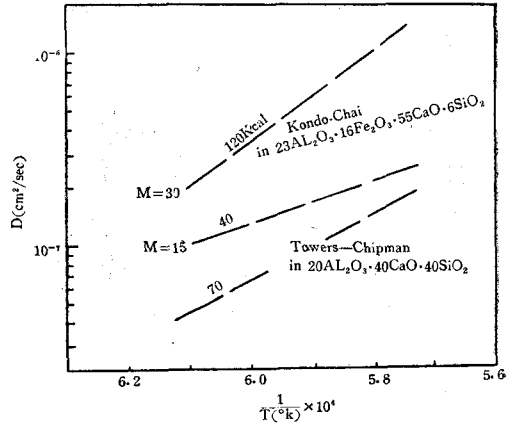


Fig.11 Diffusion coefficient of silicon in melt

4. 燒結體의 收縮 및 細孔徑 分布

그라스相을 含有하는 CaO 및 2CaO·SiO₂ 調合物의 燒結體에서 收縮率은 時間의 n乘에 比例하며 增大하고 하나의 變曲點을 가지며 그 變曲點은 3CaO·SiO₂의 生成反應이 거의 끝났을 時期와 거의 一致한다. 第12圖은 그 一例이다. 初期는 反應物質과 反應生成物의 燒結 및 反應에 依한 效果. 後期는 反應生成物의 燒結에 依한 效果로 보이며, 後期の n의 값은 約 1/3로 Kingery²²⁾에 依한 融液內擴散律速에 該當한다.

한편 細孔徑分布는 大部分 7~10μ 附近에 集中되어 있었다.

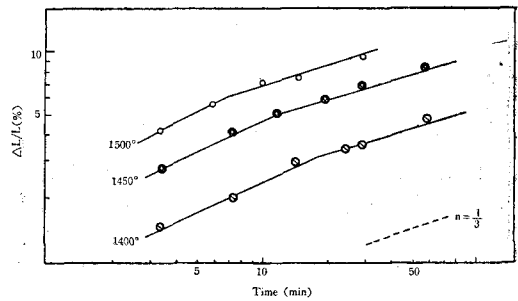


Fig. 12 Shrinkage vs. time of heat treatment ($\bar{r} = 15\mu$)

5. 結 語

포-트랜드 시멘트 크링카 燒成에 있어서 原料가 加熱됨에 따라 粘土의 脫水, 石灰石의 分解, 脫水粘土와 CaO 間의 固相反應에 依하여

$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{FeO}_3$ 등이 생성한다. 1300°C 이상에서 融液이 생성하고 그 融液中에 CaO 및 一部 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 는 溶解 相互擴散하고, 過飽和融液에서 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 는 生成한다. 反應은 1450°C 에서 거의 完結하고 이것이 冷却될때 液相에서 다시 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 등의 結晶化가 이어난다.

反應速度는 Jander 式과 同形式으로 反應末期까지 잘 맞으며 融液內 擴散이 律速으로 推定된다.

文 獻

- 1) R.H. Bogue; the Chemistry of Portland Cement. 2nd. Ed., Reinhold, New York, (1955)
- 2) F. M. Lea; The Chemistry of Cement and Concrete, 2nd. Ed., Edward, London, (1956)
- 3) H.G. Midgley; The Chemistry of Cement, Vol. 1, Edited by H. F. W. Taylor, Academic Press, London and New York, (1964)
- 4) 近藤連一; 窯業工學ハンドブック, 日本窯業協會編, 技報堂, 東京, (1966) (1952)
- 5) 山口悟郎, 内川浩, 河村繁雄; 日本窯業協會誌, 70, 209, (1962)
- 6) P.F. Rumyantsev; 5th Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo, (1968)
- 7) W. Kurdowsk; Silicates Ind., 30(9), 500, (1965)
- 8) M. Tanaka, G. Sudoh and S. Akaiwa; 5th Int. Symp. Chem. Cement, sp-1-75, Tokyo, (1968)
- 9) 金鎮元; 窯業學會總會, 서울, (1969)
- 10) T. Heilmann; 3rd. Int. Symp. Chem. Cement, London, (1952)
- 11) 赤津健, 門奈泉; 日本セメント投術年報, X2 20, (1966)
- 12) T. Heilmann; 4th Int. Symp. Chem. Cement Washintong D.C., (1960)
- 13) 近藤連一; 窯業の研究(II), 408,
- 14) 梶井基彦, 渡邊幸三郎; 日本セメント技術年報 VI, 10, (1952)
- 15) R. Kondo; 4th Int. Symp. Cem. Cement Washintong, D.C., (1960)
- 16) R. Kondo and S. Choi; Vth Int. Symp. Chem Cement, Tokyo, (1968)
- 17) 近藤連一, 崔相紘; 日本化學會 第21年會, 大阪, (1968)
- 18) 近藤連一, 崔相紘; 日本粉體およびセラミックス基礎科學シンポジウム京都, (1968)
- 19) 近藤連一, 崔相紘, 日本化學會 第22年會, 東京 (1969)
- 20) A. R. Cooper, JR., and W.D. Kingery; J. Am Ceram. Soc., 47, 37, (1964)
- 21) H. Tower and J. Chipman; J. Met., 9, 769 (1957)
- 22) W.D. Kingery; J. App-Phys., 30, 301, (1959)