

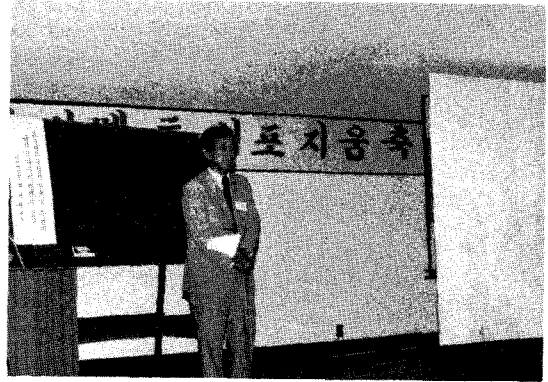
Portland Cement Clinker 融液의 冷却條件에 따른 C_3A 固熔體의 組成變化

韓 基 成

〈仁荷大學校 教授〉

1. 緒 論

Portland cement clinker 融液은 clinker 鑛物 생성에 많은 영향을 미치게 되고^{1,2)} 그 중에서 C_3A 相의 結晶은 Na_2O 의 함유량에 따라서 쉽게 變態가 일어나며 또한 冷却條件에 따라서 準安定型(metastable form)과 安定型(stable form)의 C_3A 相을 가지는 것도 알려지고 있다.³⁾



순수한 C_3A 의 結晶型은 cubic form이지만 Na_2O 를 2.0% 이상 첨가했을 경우에는 orthorhombic form으로 變態를 하고 또 融液狀態에서 急冷을 시키거나 低温(700~950°C)에서 加熱, 結晶化를 시키면 結晶이 불충분하게 발달한 準安定型的 proto- C_3A 相이 생기게 된다.^{3,4)} 그러나 融液을 徐冷시키거나 高温(950~1100°C)에서 加熱, 結晶化시키면 結晶이 잘 발달된 安定型的 C_3A 相이 생긴다.

C_3A 結晶의 構造解析에 대해서는 여러 사람들에 의하여 研究되어 왔으나^{5,6)} 이들 準安定型和 安定型 C_3A 固熔體의 化學組成에 대하여는 별로 알려져 있지 않았다. 여기서는 clinker 融液을 여러가지 條件에서 結晶化시킨 C_3A 相을 分析用電子顯微鏡으로 分析하여 이들의 化學組成, 結晶構造와 固熔mechanism이 어떻게 달라지는가를 어느 정도 알게 되어⁷⁾ 다루어 보았다.

2. 實驗 및 結果

clinker 融液의 基本組成은 Lea와 Parker가 발표한⁸⁾ 바 있는 C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF 간의 共融點組成으로 CaO 54.8%, Al_2O_3 22.7%, Fe_2O_3 16.5%, SiO_2 6.0%를 택하였고 여기에 Na_2O 와 MgO 를 적당량 첨가하여 試料의 組成으로 하였다. 이들 순수 試藥으로 調製한 調合물을 熔融시켜 여러가지 方法으로 冷却시켜 融液固形物을 만들어⁹⁾ 각종 實驗에 사용하였다.

clinker 融液을 平衡에 도달하는 條件으로 結晶化시키면 液相은 사라지고 주로 C₃A 와 Ca-ferrite 의 結晶이 生成되어 stable 한 상태를 나타내나 急冷 또는 低温에서 加熱處理하면 結晶의 生成이 불충분하여 metastable 한 상태를 나타낸다.

〈표-1〉은 clinker의 基本 組成만의 融液을 1200°C에서 10時間 加熱함으로써 얻은 cubic form의 C₃A를 分析한 化學組成值이다. cubic C₃A相의 單位格子의 化學式은 Ca₇₂Al₄₈O₁₄₄이므로⁵⁾ 酸素數 144를 基準으로 하여 化學組成值를 정리하여 보면 이들 結晶의 平均組成의 化學式은 다음과 같다.

I. Ca_{71.1}[Al_{41.6}Fe_{3.3}Si_{2.8}]_{47.7}O₁₄₄

위 式은 C₃A의 結晶構造에 있어서의 酸素 144 原子에 대한 陽이온측의 Ca 72 原子와 4 面體측의 48 原子의 數를 잘 만족시키고 있다.

〈표-2〉

Chemical composition of C₃A.
Crystallized from the melt during slow cooling (~20 min) from 1350° to ~750°C. The melt had the composition CaO=50.8, Al₂O₃=22.7, Fe₂O₃=16.5, SiO₂=6.0, Na₂O=4.0 (wt. %).

Number of atoms per 144 oxygens.*

Na	Ca	Al	Fe	Si
7.86	66.33	37.95	6.93	3.21
5.65	67.03	40.04	5.19	3.15
2.83	70.16	35.58	6.86	4.24
3.57	70.17	36.00	6.23	4.36
6.77	69.70	37.77	5.21	3.22
7.07	69.11	37.14	6.03	3.30
10.27	67.94	37.41	5.51	3.27
8.70	67.36	39.33	5.16	2.78
3.03	68.99	37.11	6.79	3.82
7.54	65.49	36.88	5.38	5.67
6.20	69.08	38.71	5.12	3.03
8.71	70.07	38.73	4.98	2.00
6.52	68.50	37.70	5.78	3.50
2.38	1.66	1.35	0.75	0.93

〈표-1〉

Chemical composition of C₃A crystallized 10h at 1200°C from the composition CaO=54.8, Al₂O₃=22.7, Fe₂O₃=16.5, SiO₂=6.0 (wt. %).

Number of atoms per 144 oxygens.*

Ca	Al	Fe	Si
72.03	41.87	3.04	2.31
71.53	38.84	3.18	4.72
71.51	42.97	2.98	1.78
67.02	44.44	3.46	2.57
73.42	39.81	3.95	2.47
71.10	41.59	3.32	2.77
2.41	2.28	0.40	1.13

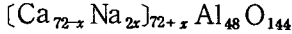
*values in italics show the means and standard deviations, respectively.

〈표-2〉에는 clinker의 基本 融液組成에서 CaO 함량의 4%를 Na₂O로 置換한 melt를 충분히 熱力學的 平衡에 도달할 수 있도록 徐冷하여 結晶化시킨 C₃A相의 化學組成을 표시하였고 이들의 平均組成의 化學式은 다음과 같다.

II. [Ca_{68.5}Na_{6.5}]_{75.0}[Al_{37.7}Fe_{5.8}Si_{3.5}]_{47.0}O₁₄₄

Na₂O를 포함하는 orthorhombic form의 C₃A相에서 高配位측에서의 原子數는 72.0을 훨씬 초과하고 있으며 Fe와 Si成分의 I式 보다 상당히 증가하고 있다. 이것은 다음 式에 따르고

있으며



I 式과 II 式은 서로 직접적으로 비교할 수는 없지만 II 式에서의 Fe와 Si 成分의 증가는 Na 成分의 첨가 때문이 아니고 冷却過程의 차이에서 오는 것이라 본다.

冷却過程의 영향은 <표-2>와 같은 組成의 melt를 急冷하여 얻은 結晶을 分析한 結果인 <표-3>에서 잘 반영되고 있다. 이러한 急冷條件下에서 얻은 結晶은 proto orthorhombic C₃A相이었고 平均 組成의 化學式은 다음과 같다.



4 面體쪽의 結合數는 II, III 式 다 같이

<표-4>

Chemical composition of proto- C₃A. Crystallized for 1 h at 800°C from an undercooled liquid having the composition CaO = 50.5, MgO = 5.0, Al₂O₃ = 23.9, Fe₂O₃ = 14.7, SiO₂ = 5.9 (wt %).

Number of atoms per 144 oxygens.*

Mg	Ca	Al	Fe	Si
6.65	60.67	30.29	13.14	5.81
5.92	60.64	30.51	13.30	5.86
4.87	67.60	27.32	13.51	5.14
6.76	63.54	29.00	12.56	5.67
4.90	65.28	28.57	13.11	5.65
4.14	69.08	26.57	13.96	4.99
5.98	65.83	27.85	12.90	5.53
3.79	71.47	25.85	13.71	4.70
3.82	73.36	24.16	14.19	4.65
5.29	61.58	27.87	13.10	7.84
5.96	65.50	28.55	12.61	5.40
7.18	61.69	28.92	12.62	6.41
5.44	65.53	27.96	13.23	5.64
1.11	4.05	1.73	0.53	0.82

<표-3>

Chemical composition of proto-C₃A. Crystals were grown by allowing a melt having the composition CaO= 50.8, Al₂O₃=22.7, Fe₂O₃=16.5, SiO₂=6.0 Na₂O =4.0 to cool from 1450° to 800°C in approximately 20 sec.

Number of atoms per 144 oxygens.*

Na	Ca	Al	Fe	Si
5.42	64.40	27.22	14.87	5.40
8.30	65.91	27.55	14.79	5.21
6.48	67.22	27.35	14.40	5.46
7.25	67.38	27.00	14.31	5.52
7.46	69.39	25.39	15.09	5.08
9.03	66.65	27.40	13.97	5.38
7.06	61.10	30.10	16.02	5.10
6.06	71.58	24.07	15.49	5.03
6.99	69.37	26.07	14.42	5.20
8.67	63.79	27.71	15.70	5.38
4.06	59.48	33.03	14.40	5.80
8.84	65.20	28.34	13.99	5.44
11.19	64.91	27.59	13.27	6.10
9.51	69.99	24.60	14.46	5.34
7.59	66.38	27.39	14.66	5.39
1.83	3.36	2.24	0.74	0.29

48 에 가까우며 高配位쪽은 약간 72 를 초과한다. III 式에서의 4 面體쪽의 置換이 두드러져 Fe³⁺가 48 중 31%이고 Si⁴⁺가 11%를 차지하고 있다.

clinker의 基本 融液組成에서 MgO를 5% 置換한 調合의 melt를 800°C에서 1時間 加熱處理함으로써 얻은 結晶은 cubic proto- C₃A相이었고 分析結果 化

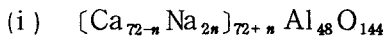
學組成을 <표-4>에 표시하였으며 平均 組成 化學式은 다음과 같다.



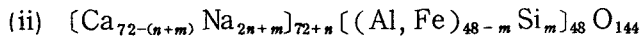
陽이온쪽의 結合은 72와 48에 각각 거의 접근하고 있으나 4面體쪽의 結合중 Fe가 Al³⁺에 대해서 28%, Si가 12%로 유별한 결과를 나타내고 있다.

3. 考 察

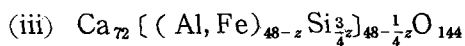
C₃A 結晶의 固熔體에서 Fe成分의 置換이 약간 다른 점이 있기는 하지만 CaO-Al₂O₃-FeO-SiO₂ 系의 相平衡 研究^{10, 11)}에서는 i) 還元條件일 때 Fe²⁺는 C₃A에 잘 固熔되지 않았고 ii) 酸化條件일 때는 Fe³⁺의 最大 固熔量이 약 1300°C에서 약 8%에 달하여 48 四面體쪽에 4개의 Fe³⁺가 結合하였다. 더우기 結晶構造決定에서 다음과 같은 mechanism으로 Na⁺ 이온의 置換이 일어남을 표시하였다.¹²⁾



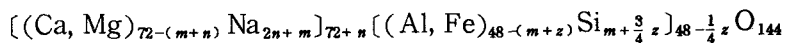
본 實驗의 C₃A 結晶固熔體의 分析結果에서 Na에 의한 Ca의 置換과 Si에 의한 (Al, Fe)의 置換이 같이 일어나는 것으로 보며 이들 mechanism을 다음과 같이 생각할 수 있다.



그러나 分析結果로 보아 C₃A 안에 Na가 固熔되지 않았을 때라도 Si에 의하여 (Al, Fe)의 置換이 가능함을 나타내며 그 mechanism은 다음과 같을 것으로 생각된다.



이와 같은 置換 mechanism 들은 각각 단독으로 일어나는 것으로 볼 수는 없고 특히 Na⁺이 존재할 때 이들 mechanism(i~iii)이 동시에 일어나게 되며 따라서 C₃A 結晶이 固熔體를 形成하는 一般式은 다음과 같을 것으로 생각된다.



알칼리와 함께 부수해서 Si가 作用하는 이유는 Si成分이 없는 試料에서는 일반적으로 알칼리이온이 들어가야 될 빈자리가 빨리 채워지지 않기 때문이다. Fe와 Si가 Al을 많이 置換하는 결과에서 cubic과 orthorhombic 固熔體간의 경계가 Na₂O가 존재한다는 간단한 要因만으로 이루어지는 것 같지는 않다. 이번 研究에서 어떤 確定的인 關係를 유도하기는 불가능하지만 準安定性이 증가할 경우에 proto-C₃A 結晶의

生成이 용이하고 Fe와 Si의 固熔量이 증가하며 常溫에 있어서 쉽게 orthorhombic 結晶의 固熔體를 이루는 것을 알게 되었다. 이러한 사실은 Na_2O 를 2.0%만 함유하는 融液組成으로 부터 orthorhombic proto- C_3A 를 結晶化시킴으로써 實證되었다. 이러한 結論은 이미 발표한 結果³⁾와도 대체로 일치되며 여러사람들이 얻은 C_3A 의 orthorhombic相을 安定化시키는데 필요한 Na_2O 의 最少量에 관한 結論^{13, 14)}을 설명하는 데도 도움이 될 것이다.

C_3A 에 대한 廣範圍한 準安定 固熔體의 존재로 부터 몇가지 結論을 얻게 된다. 첫째 C_3A 안에 Fe와 Si를 많이 固熔시킨다는 것은 clinker 融液을 結晶化시킴으로써 얻을 수 있는 ferrite와 C_2S 의 生成量을 감소시키고 또한 필연적으로 ferrite와 C_2S 의 生成可能性을 저하시킨다. 이러한 觀點에서 볼 때 clinker 鑛物組成의 測定에는 위에서 다른 問題들을 고려해야겠고 C_3A 안에 Fe와 Si의 固熔量이 전연 없거나 아주 적다고 생각하는 一般의인 計算方法의 결과는 修正이 되어야 할 것으로 본다.

유감스럽게도 Fe와 Si成分이 많은 C_3A 固熔體의 cell dimension은 실질적으로 C_3A 自體와 同一하므로 固熔體의 x-ray d spacing으로 複合固熔體의 特性을 측정하기는 곤란하다. 그러나 C_3A 의 反應性은 固熔範圍와 性質에 따라서 많은 영향을 받게 될 것으로 본다.

앞으로 계속해서 clinker 融液의 冷却過程 중에 일어나는 結晶化 反應을 研究해 나가야 할 것으로 보며 이때 일어나는 複雜한 事項을 究明해야 할 것이다.

參 考 文 獻

- 1) N.H. Christensen, J. Amer. Cer. Soc. 60, 54; 293 (1977).
- 2) N.H. Christensen, O.L. Jepson and V. Johansen, Cement and Concr. Res., 8, 693 (1978).
- 3) K.S. Han, F.P. Glasser, Cement & Concr. Res., 10, 483 (1980).
- 4) R.M. Herath Banda and F.P. Glasser, Cem. & Concr. Res., 8, 665 (1978)
- 5) P. Mondal and J.W. Jeffery, Acta Cryst. B 31, 689 (1975).
- 6) F. Nishi and Y. Takeuchi, Acta Cryst. B31, 1169 (1975).
- 7) K.S. Han, J.A. Gard and F.P. Glasser, Cem. & Concr. Res., 11, 79 (1981).
- 8) F.M. Lea & T.W. Parker, Phil. Trans. Royal Soc. (London) Series A 234, 731 (1934).
- 9) 한기성, 제 9 회 시멘트 심포지움, 36 (1981).
- 10) J.A. Imlach and F.P. Glasser, Trans. Brit. Ceram. Soc., 70, 227 (1971).
- 11) J.A. Imlach and F.P. Glasser, Trans. Brit. Ceram. Soc. 72, 221 (1973).
- 12) 牧巖, 日本시멘트 技術年報 24, 19 (1970)
- 13) M. Regourd, S. Chromy, L. Hjorth, B. Mortureux and A. Guinier, J. Appl. Cryst., 6, 355 (1973).
- 14) 牧巖, 西正明, 杉村隆, 日本窯業會誌, 79, 241 (1971).