

시멘트 크링카중의 C_3S 의 生成과 分解

(The formation and decomposition of tricalcium silicate in cement clinker)

Fvederic P. Glasser

〈英國 Aberdeen 大學校 化學科 教授〉

韓 基 成 (譯)

〈仁荷大學校 無機材料工學科 教授 · 工博〉

- ◆…………譯者 註: 이 論文은 F.P. Glasser 教授 (Department of Chemistry, University of Aberdeen, ……◆
 ◆…………Old Aberdeen, Scotland) 가 1982年 3月 31日 부터 4月 5日 까지 6日間, 韓國窯業學會 ……◆
 ◆…………와 韓國洋灰工業協會 共同招請으로 訪韓 중 4月 3日 雙龍洋灰 東海工場에서의 特別講演한 ……◆
 ◆…………것을 補完, 번역한 것이다. ……◆

I. 緒 論

시멘트 크링카의 特性은 여러가지 要因의 影響을 받게되며 그들 중에는 基本的으로 物理的인 것 (比表面積), 化學的인 것 (凝結促進劑 또는 凝結遲延劑의 含有)과 鑛物學的인 것들이 있다. 시멘트 크링카의 鑛物學的 成分은 적절한 化學成分의 均衡과 큰의 燒成條件에 따라 결정된다. 크링카가 일단 冷却되면 基本的인 鑛物成分은 본질적으로 固定된다. 크링카 鑛物은 몇가지 이유로 중요하다. 시멘트가 물과 反應할 때 크링카 중에 있는 각 鑛物相이 $Ca(OH)_2$ 가 飽和 또는 약간 過飽和된 溶液과 본질적으로는 서로 獨立的으로 反應한다. 따라서 크링카 鑛物로 마련된 페이스트(paste)의 여러가지 物理的 性能을 利用할 수가 있다. 예를 들면 C_3S 相은 시멘트의 初期強度에 크게 기여하는 바람직한 成分이다. 最近의 포틀랜드 시멘트 組成은 50~60%의 C_3S 를 포함하며 이것이 대표적인 比率이다. 본 論文에서는 C_3S 의 生成과 分解를 主題로 하여 다루기로 한다.

C_3S 는 實驗室에서 용이하게 調製할 수 있다. 化學的으로 순수한 $CaCO_3$ 와 SiO_2 를 사용하며 生成物중에 遊離石灰가 存在하지 않게 하

기 위하여 보통 약 $1,550^{\circ}C$ 에서 調合물을 적어도 두번 燒成할 必要가 있다. 이 調製方法은 C_3S 를 全적인 固相反應에 의하여 순수한 相으로 얻을 수 있다는 것을 보여주는 예이며 이 反應의 과정중에 液相은 나타나지 않는다. 그러나 다음과 같은 두가지 이유 때문에 이런 방법으로 C_3S 를 工業的 規模로 製造하는 것은 實用的이 아니다. 첫째 工業的인 原料는 상당한 量의 不純物을 함유하고, 둘째 原料調合物안에 存在하는 不純物은 $1,550^{\circ}C$ 보다 훨씬 낮은 溫度에서 液相을 나타나게 한다. 液相의 生成은 反應을 促進시키게 되므로 유리하다. 일반적으로 液相안에서의 物質移動이 固體중에서 보다 빠르므로 反應速度의 증가를 가져온다. 液相의 存在는 최종적으로 生成될 수 있는 C_3S 의 最大量을 약간 감소시키나 C_3S 의 감소량은 크지 않으며 燒成溫度를 저하시키므로써 에너지와 內張耐火物을 절약하게 되고 이런 면에서 볼 때 不利한 點을 최소화 한다.

生成되는 液相量은 狀態圖를 사용하여 계산할 수 있다. 狀態圖의 數値는 主要成分의 역할을 推測하는데 利用되나 일반적으로 微量成分의 역할을 量的으로 다루는데 이용하기는 어렵다.

일반적으로 A/F比는 熔融反應의 平衡關係를 推론하는데 결정적인 것이나 한편 (A+F)의 總

량은 특정 온도에서 생성되는 融液량을 左右한다. 크링카의 燒結에 관계되는 圖面으로 알려진 특별한 形態의 狀態圖는 A와 F의 역할을 평가할 수 있도록 고안되었다.¹⁾

平衡熱力學은 크링카의 化學的 및 鑛物學的 組成간의 關係를 설명하는데 상당한 進전을 가져왔다. 그러나 平衡을 벗어난 여러가지 예가 일어나고 있으며 燒成技術者의 目標은 비록 크링카가 燒成중에 完全히 組織上으로 또는 鑛物學的으로 平衡에 도달하지는 않았다 하더라도 可能한 限 最低 價格으로 納得할만한 製品을 생산한다는 것이 인식되어야 한다. 따라서 燒結反應의 反應速度論은 중요하다. 燒結反應의 反應速度論은 最近까지 계통적인 연구가 거의 이루어지지 않았다. 燒成技術者들은 數10年 동안 “燒成性(burnability)”에 대하여 관심을 가져왔으나 “燒成性”의 概念은 定量的으로 數式化하기가 쉽지 않다는 것이 오래동안 인식되어 왔다. 化學分析으로 遊離石灰을 測定하는 등의 몇가지 용이하게 測定되는 數值들이 非平衡을 測定하는 방법으로 널리 이용되고 있다.

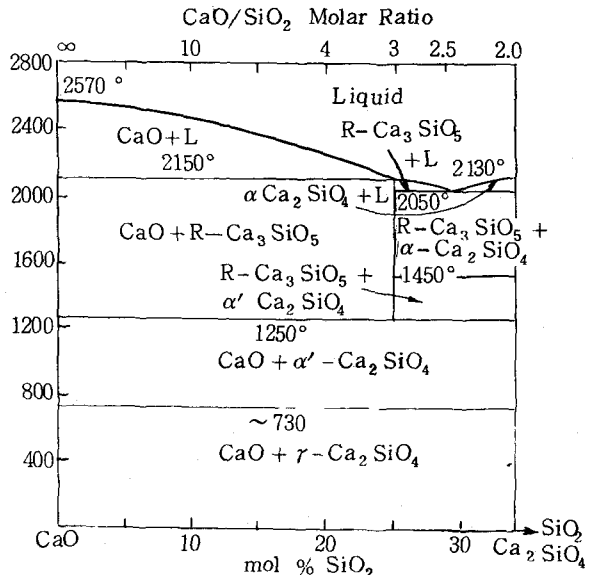
일정한 한정된 조건하에서 이러한 목적을 위한 遊離石灰의 이용은 상당한 理論的인 正當性을 가진다.²⁾

이 論文의 또 하나의 목적은 특히 C_3S 의 生成과 分解에 關係되는 燒結反應의 反應速度論을 究明하는 것이다.

II. C_3S 의 生成

<그림-1>은 $CaO-SiO_2$ 系 狀態圖의 한 部分을 표시한다. 물론 이것은 相平衡圖이다.

C_3S 는 그 組成안에 과량의 CaO 나 C_2S 를 함유하지 않는 本質적으로 固定된 組成을 갖는다. 더우기 C_3S 는 한가지 점에서 例外的이며 그것은 熱力學的 安定의 下限을 갖는다는 것이다. 平衡狀態에서는 約 $1,250^\circ C$ 이하에서 CaO 와 C_2S 의 같은 몰(mol)의 混合物로 固體狀態에서 分解한다. 시멘트 製造者에게는 다행하게도 $1,250^\circ C$ 이하에서의 分解速度가 비교적 느리다는 것이다. 그렇기는 하나 $1,250^\circ C$ 이하에서의 C_3S 의 難解性은 全적으로 反應速度論의 現



<그림-1> 특히 Ca_3SiO_5 (C_3S)의 熱的安定性을 표시하는 $CaO-SiO_2$ 系 狀態圖의 一部分

狀이며 冷却되는 크링카로부터 熱을 抽出토록 함으로써 점진적인 徐冷이 이루어지도록 하였고 그것은 分解를 좀더 促進시키는 것 같다.

한편으로는 C_3S 의 部分的인 分解에 따르는 人力에너지 一部를 回收하려고 하는데 다른 한편으로 C_3S 를 만들기 위해서 더 많은 에너지를 系안에 도입하는 것은 명백히 불합리한 일이다.

다른 成分이 함유하게 되면 C_3S 의 安定關係를 變化시키게 된다. 이때 다른 成分들은 이 反應에 參與하는 하나나 그 이상의 相에 可溶性이어야 한다. 시멘트중의 일반적인 成分들은 CaO 와 SiO_2 以外에 Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO 및 알칼리分이고 $1,450^\circ C$ 에서 약간의 Mg 를 除外하고는 CaO 에 거의 熔解되지 않을 것이다.

C_2S 와 C_3S 에 대한 Al 과 Fe 의 熔解性은 여러 研究者들에 의하여 연구되어 왔다. 置換量은 定量的으로 아주 적은 量(약 0.5重量% 이하)이다. 이것은 예상 밖의 일 이 아니다. Al 과 Fe 는 Ca^{2+} 에 쉽게 置換되는 것 같지 않고 또한 電荷의 差 때문에 Si^{4+} 에도 어느 特定量이 置換될 것 같지 않다. 어느 적당한 電荷-補償 機構(compensation mechanism)의 결핍은 많은 固熔의 發生을 實質적으로 不可能하게 한다.

약간의 알칼리分 특히 K^+ 가 C_2S 안에 置換되

는 것은 可能할 것이다. 그러나 文獻에서는 이들 置換量에 대해서 일정하지가 않다. 더우기 대부분의 시멘트에서 어쨌든 Mg가 소량 함유되어 있고 C_3S 나 C_2S 에 다같이 잘 溶解되지 않는다. 즉 C_3S 에 관련된 安定性에 미치는 크링카 調合物에 보통 함유되어 있는 다른 主成分의 影響은 미미하다.

이러한 結論은 많은 실제적인 연구에 의해서 뿐만 아니라 結晶化學과 相律의 연구에 의해서 구명되어 왔다. 그러나 CaO 와 C_2S 에 비하여 C_3S 의 安定性을 지배하는 에너지발란스(energy balance)는 오히려 예민함으로 不純物의 存在는 무시할 수 있다는 結論에는 주의를 기울여야 하며 그것은 固熔의 제한성 때문이다. 물론 弗素의 경우에는 예외이다.

燒結過程중에서의 液相의 存在는 적당한 溫度範圍에서 C_3S 의 生成을 유도하는 融劑로서 작용한다. 融液의 가장 뚜렷한 作用은 固體粒자를 둘러싸고 濕潤시키는 일이다. 다행히 融液은 대부분의 보통 크링카의 原料粒자에 대하여 낮은 表面張力を 가짐으로 그들을 아주 效果的으로 濕潤시킨다. 종래의 크링카 組織은 잘 분리되어 있고 C_3S 와 C_2S 의 비교적 큰 結晶은 C_3S 와 페라이트(ferrite)의 미세한 粒子로 된 間隙質안에 묻혀 있다. C_3A 와 페라이트 部分은 高溫에서는 融液이었고 크링카의 冷却過程에서 融液의 結晶化가 이루어진다. 融液이 固體粒자들의 주위를 둘러싸고 濕潤시킴으로써 物質移動을 용이하게 하는 媒體를 계속적으로 공급할 수 있다. 液相을 통하여 物質이 擴散하는 基本公式는 다음과 같다.

$$J = L \frac{\Delta v}{\Delta X}$$

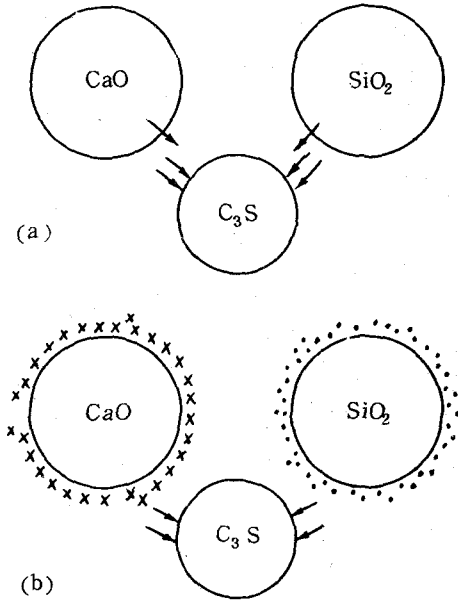
여기서 J 는 擴散係數 L 에 比例하는 擴散流量(反應速度), v 는 反應物質 境界에서의 化學 포텐셜의 차이 그리고 X 는 境界 간의 거리이다.

이 간단한 公式의 실제적인 結論은 단순하지가 않다. 液相에 있어서의 擴散係數 v 값은 아마도 溫度의 影響을 많이 받을 것이다. 그러나 v 값을 직접 測定하기는 實驗적으로 매우 어려운 점이 있다.

같은 溫度에 있어서 液相의 粘度와 擴散係數

의 測定值간에 단순한 관계가 있느냐 하는데 대해서 자주 論議가 되어 왔다. 그러나 아직 이 결론에 대한 정당성은 없고 다만 概略的인 가정으로 남아있을 뿐이다. 따라서 시멘트 크링카 融液의 移動性은 主成分에 대해서 조차 完全히 이해되지 못하고 있다. 더구나 微量成分은 液相안에 잘 凝縮될 것이므로 이들의 擴散特性은 달라지게 된다. 燒結에 있어서의 速度制限段階(rate-limiting step)는 融液을 통하여 化學的 實體의 擴散으로 정하여진다고 보통 생각하고 있다. 만약 광범위한 反應을 實驗한다면 速度制限은 몇몇의 경우에서만 보게 된다. 다른 경우에 있어서는 固體粒자들의 溶解速度가 速度制限段階로서 나타나며 이들 두 경우에 일어날 수 있는 可能性을 <그림-2>에 표시 하였다.

또한 그 成分이 飽和狀態인 融液과 接觸하고 있는 다른 固體表面들이 왜 그렇게 광범위하게 다른 速度로 溶解되어야 하는지에 대해서도 모르고 있다. 어떤 경우에 있어서는 顯微鏡觀察



<그림-2> 反應物質로 부터 C_3S 가 形成되는 二次元 模型

(a) 速度制限段階를 나타내는 融液(熔融物)을 통과하는 擴散現象.

(b) CaO 가 많은 融液(\times 표), SiO_2 가 많은 融液(\bullet 표) 또는 양쪽 모두의 未反應表皮層이 形成됨으로써 融液중 反應物質 중의 하나의 溶解가 억제됨.

로 불활성의 이유가 保護膜의 形成때문이란 것을 보여주기도 한다. 예를 들면 불충분하게 混合한 原料調合物로 얻은 크링카에서 CaO 結晶群이 C₃S 매트릭스(matrix) 안에 묻혀 있는 것을 볼 수도 있다. C₃S는 明白히 CaO 粒子가 주위에 생성되어 그들을 둘러싸고 融液이 CaO에 대하여 不飽和된 狀態일지라도 融液과의 反應을 방해한다. 이러한 경우에 있어서 擴散은 固體 C₃S의 保護膜을 통하여 일어나게 되고 CaO의 溶解에서 速度制限段階를 이룬다.

이러한 例들은 燒結反應의 過程이 언제나 간단한 理論에 따라 일어나지 않는다는 것을 보여주는 것이다. 그렇기는 하나 잘 混合되고 적절하게 配合된 原料의 調合物에 있어서는 C₃S를 生成시키게 하는 대부분의 擴散은 液相을 통하는 物質移動으로 일어나게 될 것이다. 이미 기술한 바와 같이 微量成分은 液相안에 凝縮되기 쉽고 따라서 그 特性이 바뀔 可能性이 높아진다.

融液의 成分을 그들의 作用에 따라서 融劑(fluxes)와 鑛化劑(mineralizers) 또는 두가지 作用을 다하는 것으로 나누는 것이 좋다. 그러나 두 用語가 互換성이 있는 것은 아니다. 融劑는 그것을 가하지 않았을 때 얻을 수 있는 溫度보다 낮은 溫度에서 融液을 生成하고 擴散係數의 값을 바뀌게 한다. 한편 鑛化劑는 融劑로서 作用할 뿐 아니라 C₃S 生成을 위한 熱力學的 驅動力(thermodynamic driving force)을 變化시킨다.³⁾

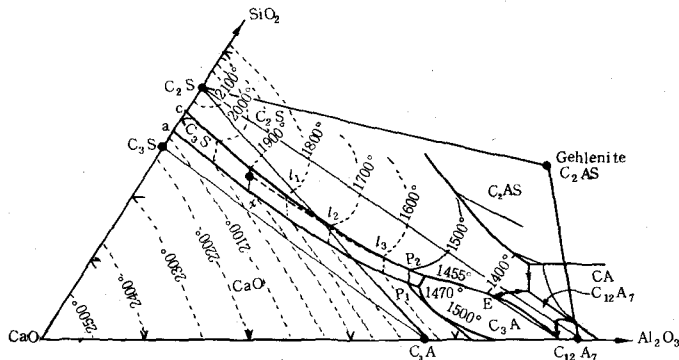
어떻게 그러한 物質들을 알 수 있을까? 正鑛

化劑는 ① 다른 結晶相에 비하여 C₃S에 대한 우선적인 溶解性을 나타낼 것이고 ② C₂S와 CaO에 비하여 C₃S의 熱力學的 安定性的 下限을 저하시키며 ③ 關聯系에서의 C₃S의 初晶域의 幅을 증가시킨다. 正鑛化劑의 예로는 CaF₂, CuO 및 ZnO 등이 있다. 한편 어떤 物質은 負鑛化劑로서 作用하며 소량의 B₂O₃와 알칼리 등은 이들의 例이다. 負鑛化劑는 C₃S에 비하여 CaO나 C₂S(또는 양쪽)에 우선적으로 용해하고 C₃S의 安定性的 下限을 높이며 關聯系에서 C₃S 初晶域의 幅을 감소시킨다.

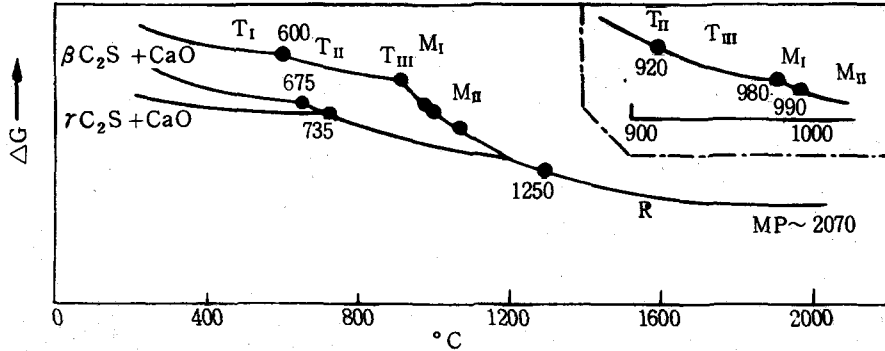
시멘트 燒成에 있어서 融劑의 이용은 비교적 잘 알려져 있기는 하나 鑛化劑는 주의하여 使用하여야 하며 각 鑛化劑의 特殊作用에 대하여 면밀한 시험을 하여야 한다. 鑛化劑가 C₃S 生成에 반드시 유리하지 않다면 가치가 없는 것이다. 그것은 그들의 作用이 유리할 수도 또는 不利할 수도 있기 때문이다.

Al₂O₃는 유리한 鑛化作用을 한다. <그림-3>은 CaO-Al₂O₃-SiO₂系 狀態圖의 關聯부분을 표시한 것이다. C₃S의 初晶域은 연속된 一變數曲線으로 경계가 지워져 있다. 이들 중 두 曲線 즉 曲線 CaO-C₃S-L(a-P₁)과 曲線 C₃S-C₂S-L(C-P₂)가 주목할 만한 것이다.

만약 시멘트 크링카가 막 最高燒結溫度에 도달했다고 생각할 때 크링카는 不均一한 組成으로 되어있기 쉽다. 石灰가 많은 부분은 曲線 a-P₁에 따라 融液組成을 갖게 될 것이고 SiO₂가 많은 부분은 曲線 C-P₂에 따르는 融液組成을 갖게 된다. Ficks의 第2法則에 의하면



<그림-3> CaO-Al₂O₃-SiO₂系 狀態圖의 液狀溫度에서 液狀溫度(a-c-P₁-P₂)에서의 C₃S의 영역



〈그림-4〉 C_3S 의 여러가지 變態를 표시하는 自由에너지와 溫度와의 관계

이를 不均一性이 擴散에 의하여 사라질 速度는 組成에서 두 成分간의 차이에 비례한다.

유감스럽게도 이 潛在鑛化作用을 평가하기 위해서 適當한 微量成分을 가한 系와 가하지 않은 系 사이에서 測定되는 正確한 比較를 할 수 있는 數値가 準備되어 있지 않다. 그러나 만약 이러한 數値들을 얻을 수 있다면 주요 成分과 關聯되어 作用하는 微量成分의 鑛化潛在力의 더욱 定量的인 모습을 얻을 수 있을 것이다.

시멘트 調合原料 안에 함유하고 있는 微量成分은 常溫에서 얻는 C_3S 의 여러가지 變態에 상당한 影響을 미친다. 燒結溫度에서 C_3S 의 結晶形은 菱面體(rhombohedral)이다. 溫度가 떨어짐에 따라서 중요한 分解가 일어날 것으로 생각되지는 않으며 C_3S 의 菱面體 結晶形이 점차적인 變形을 일으키게 한다.

〈그림-4〉에서는 여러가지 變態가 지속되는 溫度範圍를 표시한다. 이들 變態는 두 種類의 族 즉 單斜晶族(monoclinic family, M)과 三斜晶族(triclinic, T)으로 나눈다. 약간의 變異體에 대해서는 M_I , M_{II} 와 같이 數字를 붙여 표시하였다. 일반적으로 比較적 순수한 C_3S 는 常溫에서 三斜晶變態의 하나로 變형하는 傾向이 있고 한편 固熔量이 증가하거나 急冷을 하면 결국에는 쉽게 單斜晶變態를 가지며 混入量이 많을 경우에는 菱面體相을 常溫에서도 얻을 수 있다. 시멘트가 凝結하는 동안에 C_3S 의 여러 變態가 물과 상당히 다른 速度로 反應한다는 確實한 實驗結果가 발표되지 않고 있다. 물론 비슷한 것을 比較한다는 것은 어려운 일이다. 根本적으로 같은 化學成分과 缺陷量을 갖

는 두 多像變態(polymorphic variants)의 反應性의 차이를 比較할 수가 없는 경우가 적지 않으므로 특성이 다른 多像變態를 얻기 위해서는 보통 混入劑(dopant)의 種類와 量을 바꾸는 것이 必要하다. 反應性에 있어서 납득할 만한 차이가 제시되어야 하겠지만 어떤 특정 變態가 生産工場 크링카에서 일어날 수 있도록 조절한다는 것은 아직 確實하지 않다.

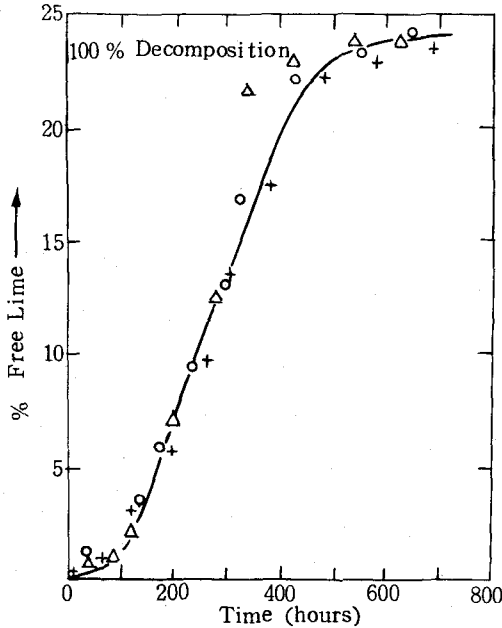
그러나 이것은 앞으로 多數의 研究를 할 분야이다.

Ⅲ. C_3S 의 分解

크링카가 冷却될 때는 C_3S 가 分解될 수 있다는 可能性을 생각해야 한다.

1978년 이전의 文獻에는 C_3S 分解의 反應速度論에 대한 약간의 산발적인 연구가 있을 뿐이다. 이들 文獻들은 C_3S 分解에 대한 포괄적인 것을 이해하기에는 불충분하였고 더우기 옛 文獻중의 몇몇 數値는 상세하게 比較하기 어려워 分解速度에 대하여 충분히 납득할 수 없었다.

著者들은 처음으로 순수한 C_3S ⁴⁾에 대한 反應速度論의 연구를 시도하였다. 순수한 相의 試料를 제조하는데 미량의 CaO나 C_2S 도 함유되지 않도록 많은 주의를 경주하였다. 이것은 CaO와 C_2S 가 다같이 分解에 대한 觸媒作用을 함으로 중요하다. 〈그림-5〉는 1,175°C에서 等溫加熱할 때의 순수한 C_3S 의 分解曲線을 표시한 것이다. 分解過程은 遊離石灰의 量을 測定함으로써 결정하였고 分解된 C_3S 의 分率에 直



〈그림-5〉 1,175°C에서의 C₃S의 등온분해
(분해된 遊離石灰량을 定量)

接 比例하였다. 이 溫度가 採擇된 것은 分解反應에서 最高率에 加깝기 때문이다. 일반적으로 시멘트 技術者들은 전반적인 溫度範圍에서의 C₃S의 舉動에 관심이 있을 것이나 等溫上의 數値는 分解工程의 特性에 관한 結果로서 검토해 볼 가치가 있는 것이다. 단시간에 있어서의 分解率은 零에 加깝다. 이것은 誘導期로서 그동안에 分解生成物의 核이 生成된다. 核形成段階는 약간의 活性化障壁을 克服해야 하기 때문에 느리고 따라서 核形成은 時間에 관계되는 工程이다. 그러나 일단 충분한 核이 生成되면 급속한 核의 成長이 일어나고 分解速度는 급속히 증가하기 시작한다. 分解曲線의 勾配는 (時間의) 對數 函數로서 기본적으로 直線으로 된다.

그러나 分解後期로 가면서 反應은 다시 느려진다. 이것은 分解生成物이 서로 接觸되기 때문이며 未分解物質의 量이 分解된 量에 비하여 급격히 감소되기 시작하였을때 特徵的으로 일어난다. 그러나 시멘트 化學者들에게는 反應의 초기단계가 가장 관심이 클 것이므로 후기에 대해서는 상세하게 分析할 必要가 없을 것이다.

어떤 특별한 要素가 원인인 것을 除外하고는 모든 C₃S 分解曲線은 〈그림-5〉와 모양이 비슷

하다. 溫度의 變化나 化學成分의 불순물 또는 두가지의 影響때문에 時間의 長短에 따라 曲線의 위치가 달라질 뿐이다. 한가지 특별한 要因으로는 CaO 나 C₂S가 存在할 때의 예를 들 수 있다. 만일 이들이 存在한다면 이들은 이미 生成된 核으로 作用하게 될 것이고 충분한 量이 C₃S와 양호한 物理的 接觸狀態에서 分解作用이 일어나게 되므로 核形成에 요하는 時間의 必要性은 根本的으로 제거될 것이다.

分解曲線은 모두 같은 일반적인 形態를 가지므로 反應速度論은 文獻중에 나와있는 몇가지 數式중의 하나를 기술해도 무방할 것이다. 여기서는 Avrami 式^{5), 6)}을 선정하여 사용하였다.

$$\zeta = 1 - \exp(-kt^n)$$

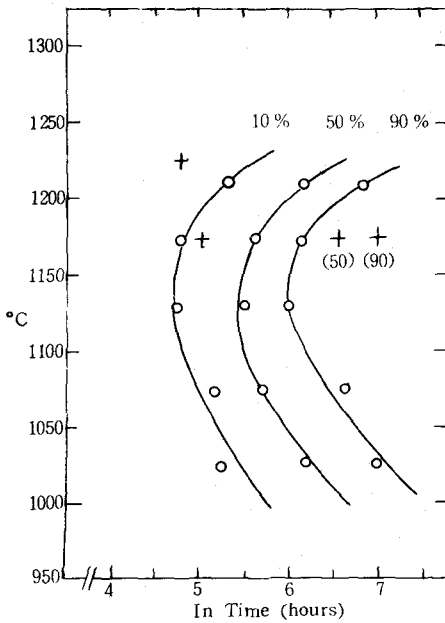
여기서 ζ 는 어느 時間에 있어서의 分解된 부피 分率, t , k , n 은 常數이다. n 의 값은 核形成機構와 관계가 있다. 즉 三次元的 核形成 및 成長에서는 $3 < n < 4$ 이고 二次元的 核形成 및 成長에서는 $2 < n < 3$ 이다. n 의 값은 $\log t$ 에 대하여 $\log \log [1/(1-\zeta)]$ 를 作圖함으로써 결정할 수 있고 n 은 기울기 이다.

순수한 C₃S와 C₃S 固熔體에 대한 모든 數値는 이 方法으로 다루었을 때 그 값은 대표적인 表面調節核形成(surface-controlled nucleation)과 成長反應(growth reaction)의 값 범위안에 있음을 나타내었다. 이것은 分解가 막 시작되었을 때의 結晶을 顯微鏡으로 觀察함으로써 뒷받침되며 分解가 結晶-空氣界面에서 시작된다는 것을 보여준다.

이런 저런 溫度에서의 數値는 標準金屬學의 方法을 이용함으로써 편리하게 표시된 것이다.

이것은 여러 溫度에서의 等溫分解數値를 얻는 것과 分解物質의 어떤 미리 정한 부피 分率에 달할 때까지 걸리는 시간을 측정하는 것을 의미한다. 이 方法에 의한 數値再計算은 T-T-T (time-temperature-transformation) 作圖法으로 알려져 있다. 순수한 C₃S에 대한 T-T-T 作圖는 〈그림-6〉에 표시되어 있으며 10% 分解曲線을 볼 때 약 1,175°C에서 最高率인 것이 1,250°C 이상에서는 급속히 감소하고 1,175°C 이하에서 또한 分解가 느려진다.

分解速度에 미치는 特定不純物의 作用도 研



〈그림-6〉 순수한 C_3S 의 여러가지 百分率로의 分解에 대한 時間-溫度-分解 關係圖

究되었다. 연속된 論文^{5), 6)}에서 固熔體에서의 Mg, Al, Na 및 Fe의 역할에 대하여 규명하였다. 不純物로서 Al과 같은 것은 分解를 약간 지연시키는 반면 Fe와 같은 것은 分解를 促進시킨다. Fe는 固熔體중에 함유되는 化學成分不純物중에서 가장 중요한 것이다. 그것은 分解促進劑(Fe)가 遲延劑(Al)와 結合하여 存在할 때 Fe의 促進影響은 遲延劑가 가지는 어떠한 影響도 제거하기 때문이다. 즉 鐵은 固熔體 안에서 分解速度를 左右하는 不純物이고 1,275°C 이하의 溫度에서는 C_3S 固熔體의 뚜렷한 非安定 影響을 나타내게 한다. 이에 대한 이유는 確實히 알려져 있지 않다. Al과 Fe는 다 같이 C_3S 構造안에 용해하여 缺陷을 形成하게 될 것이다. 예를 들면 아마도 있을만한 일이지만 만약 變則均衡(change balance)이 유지된다면 $3SiO^{4+}$ 에 대해서 $4M^{3+}$ ($M=3$ 價이온)이 置換됨으로써 4개의 M^{3+} 이온중의 하나는 間隙質쪽에 억지로 들어가게 될 것이고 거기서 缺陷을 나타내게 될 것으로 생각된다.

그러나 Al과 Fe가 C_3S 안에서 같은 機構로 置換된 것이기는 하나, 하나는 遲延劑로서 다른 하나는 促進劑로서 作用한다. 두 元素가 다

른 結晶化學的 機構에 의하여 置換된다는 明確한 증거를 얻지 못하였고 鐵의 作用에 대한 설명은 다른 곳에서 찾아야 할 것이다.

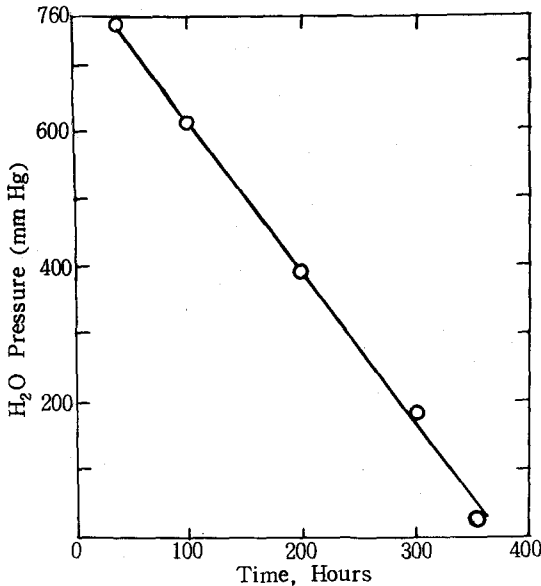
이에 대한 설명은 鐵의 酸化-還元作用에서 추정된다. Al은 시멘트 안에서 단 하나의 안정된 酸化狀態로 存在하나 Fe는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 두 가지 狀態로 存在한다. 특별히 Fe-置換 C_3S 固熔體를 제조하는데 요하는 高溫에서(1,450~1,550°C) Mössbauer 研究結果는 Fe의 상당부분이 Fe^{2+} (2價)狀態로 存在한다는 것을 나타낸다. 두 酸化狀態간의 Fe의 이러한 分布는 固熔體가 酸化條件 즉 空氣霧圍氣에서 제조될 때에도 일어난다. 그러나 어느 固定된 酸素分壓에서 Fe^{2+}/Fe^{3+} 比는 溫度에 따라 달라지고 溫度가 떨어지는데 따라 일어나는 Fe^{2+} 의 Fe^{3+} 으로의 점진적인 酸化는 주로 鐵의 促進效果 때문이다.

Ca^{2+} 에 대하여 置換하게 될 Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 酸化될 때 結晶안에서의 부분적인 變則平衡이 거꾸로 된다. 그리고 C_3S 相의 熱力學的 不安定性和 연관된 이 특별한 不安定성이 급속한 分解를 일으키게 한다.

分解機構는 表面核形成중의 하나이므로 C_3S 와 그 固熔體의 分解速度는 지방적인 大氣의 組成에 따라 影響을 받게 될 것이 예상된다. 높은 溫度에서 水蒸氣를 사용하여 試驗한 바 이와같은 예상과 일치하였고 分解速度는 P_{H_2O} 에 아주 민감하다는 것을 나타냈다. C_3S 의 試料는 같은 溫度로 유지하였고 空氣를 包含하는 일정한 P_{H_2O} 의 氣流를 數mmHg로부터 760 mmHg까지 試料 위에 불어 넣었다.

〈그림-7〉은 1,025°C에서 P_{H_2O} 와 50% 分解가 되는 時間과의 關係를 표시한다. 여기서는 直線의인 關係에 있는 것을 볼 수 있다. 實驗 溫度가 너무 높아(20°C에서 일어날 것으로 보이는) 水和生成物을 얻을 수 없을 것임에도 水蒸氣는 분명히 粒子表面과 反應한다. 예상되는 이 反應의 機構는 結合이 끊어지고 再配置가 이루어 지도록 하는 것이다.

〈그림-8〉은 이러한 機構를 提案해 본 것이다. 사실 이러한 分解로부터 얻은 結晶相(CaO 와 C_2S)은 H_2O 의 存在로 反應率이 현저하게



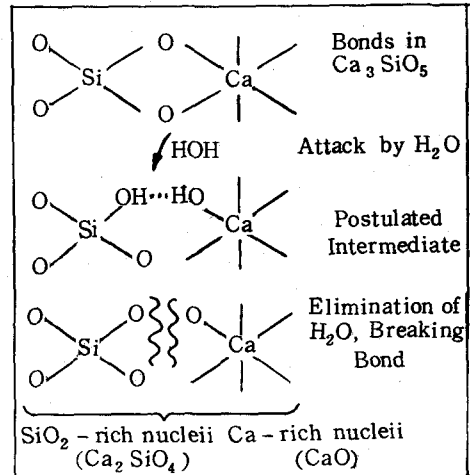
〈그림-7〉 1,050°C 에서 순수한 C_3S 의 50% 분해에 대한 시간과 수증기 압력과의 관계

높아지기는하나 H_2O 가 없을 때 얻은 것들과 동일하였다.

우리는 또한 용융알칼리황산염이 분해율을 높인다는 것을 발표하였다. 용융상은 적어도 $K_2SO_4 - Na_2SO_4 - CaO - Ca_2SiO_4$ 共融點(800 ~ 850°C)의 溫度를 저하시키게 할 것이므로 알칼리황산염은 급속한 분해가 일어날 수 있는 溫度範圍를 상당히 넓힐 수 있다.⁷⁾

IV. 要約 및 結論

C_3S 의 生成과 分解에 關하여 近年에 많은 연구가 이루어져 왔다. 關聯系와의 相平衡을 나타내는 平衡연구는 反應速度論의 연구에 의하여 補完되어 왔다. 이 反應速度論의 연구는 完成되자면 아직도 요원하며 검토되어야 할 모든 變動要因들이 많이 實驗되지 않고 있다. 더구나 實驗室에서 이루어진 研究는 제한된 範圍에서만 커튼 안에서 物質의 작용을 試驗해 볼 수 있다. 시멘트 生産者들은 實驗室研究에서 얻은 數値를 어떻게 “實際現場”의 狀況에 가장 유리하게 이용할 수 있는가를 평가할 수 있어야 하고 또한 實驗室研究에서 얻은 유리한 다른 要素들을 가려낼 수 있어야 한다.



〈그림-8〉 固體 C_3S 가 分解되어 CaO 와 C_2S 로 될 때 H_2O 가 結合을 절단하는 역할의 模式圖

시멘트工業은 실제적인 挑戰에 직면하고 있다. 燃料의 週期的인 過多에도 불구하고 最近 10年間의 일반적인 傾向은 에너지價의 상승과 石油燃料 缺乏의 증가를 기록하게 될 것이다.

만약 시멘트 製造者가 그들의 시장을 계속 보유하자면 계속 에너지 競争을 하지 않으면 안 될 것이다. 너무나 오래동안 燒成工程에서 일어나는 反應의 어떤 特徵은 파악하기 어려운 상태로 남아있다.

그러나 이제 만약 시멘트 製造工程에서 基本的인 變化가 일어나고 값이 비싼 裝置와 革新이 合理的으로 이용된다면 燒成工程의 物理·化學的 要因들을 철저히 구명해 낼 수가 있을 것이다. 反應速度論은 燒結段階의 중요한 部分을 解明해 낼 것이다.

〈參考文獻〉

- 1) R.M. Herath Banda and F.P. Glasser, Cement and Conc. Res. **3**, 319-324 (1978).
- 2) R.H. Bogue, Ind. Engineering Chem. (Analyt. edition) **1**(4) 192(1929); see also F.M. Lea' "The Chemistry of Cement and concrete" 3rd ed. Ed. Arnold (London), 115-117 (1970).
- 3) E.S. Jøns, Cement and Conc. Res. **10**, 103-6 (1980).
- 4) K. Mohan and F.P. Glasser, Cement and Conc. Res. **2**, 1-8 (1977).
- 5) K. Mohan and F.P. Glasser, Cement and Concrete. Res. **7**, 269-276 (1977).
- 6) K. Mohan and F.P. Glasser, Cement and Conc. Res. **7**, 379-384 (1977).
- 7) Y.B. Pliego-Cuervo and F.P. Glasser, Cement and Conc. Res. **9**, 573-581 (1979). ♣♣