

시멘트 크링카 鑛物의 相平衡

崔 相 紘

〈漢陽大學校教授·工博〉

1. 포틀랜드 시멘트 광물의 상평형

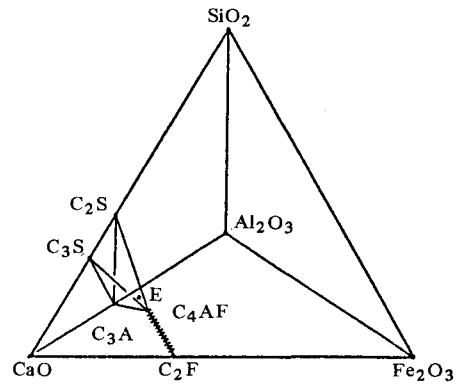
시멘트 소성에 관련된 상평형 관계에 대하여는 예로부터 많이 연구되어 왔다.^{1~4)} 포틀랜드 시멘트 크링카는 석회질 원료, 점토질 원료, 규석 원료 및 산화철 원료를 분쇄·혼합하여 만든 원료 조합물을 약 1,450°C에서 소성하여 제조한 것이므로 그 화학 조성은 CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃ 및 SiO₂가 전체의 95% 이상을 차지하고 있다. 따라서 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ 4성분계를 알면 크링카 화합물의 생성에 관련된 평형 관계를 알 수 있다.

그 중에서도 C₃S, C₂S, C₃A 및 C₄AF (ferrite 고용체)의 네 화합물이 결정상으로 생성하는 조성 영역이 중요하다. <그림-1>은 이 4성분계에서 각 화합물의 조성 관계를 보인 것인데 처음부터 3차원적으로 생각하기는 힘들므로 먼저 2성분계부터 알아보기로 한다.

2. CaO-SiO₂ 2성분계

CaO-SiO₂ 2성분계에는 CS, C₃S₂, C₂S와 C₃S의 네 화합물이 존재하고 있는데 그 중 실온에서의 수경성 화합물로는 C₂S와 C₃S로서, 이들은 포틀랜드 시멘트에서 가장 중요한 화합물이다. <그림-2>는 CaO-SiO₂ 2성분계 상태도이다.

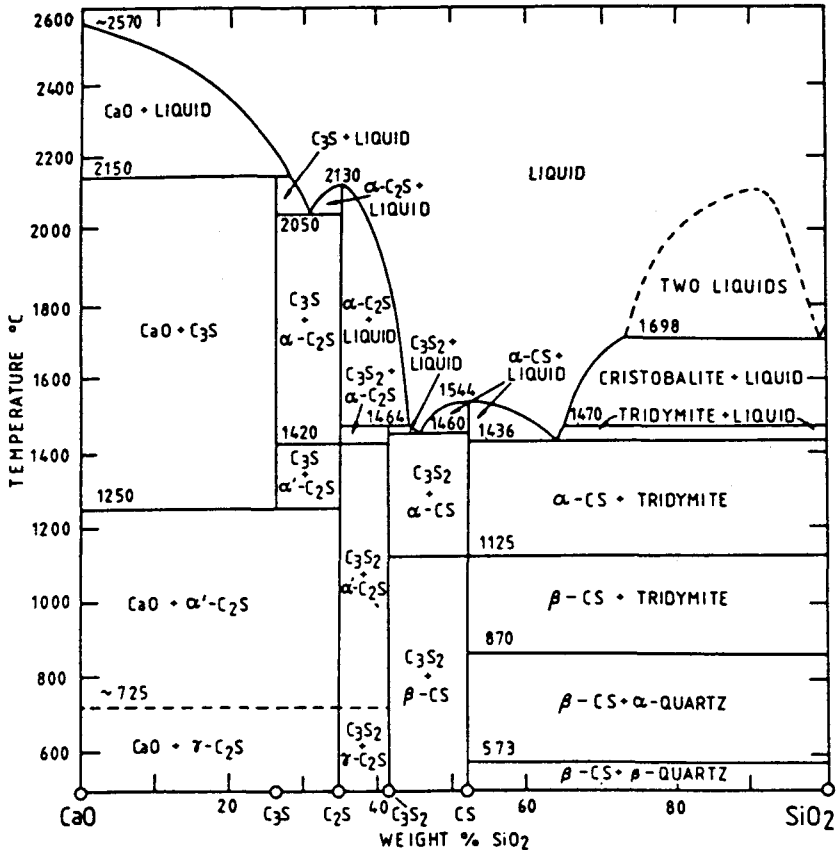
CaO-SiO₂ 2성분계 원료로부터 이 수경성 화합물을 합성하는 것은 가능하나 CaO/SiO₂의 비가 2 이



〈그림-1〉 The system CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂

상인 화합물의 소성은 매우 힘들다. 화학 조성이 같더라도 소성 온도에 따라 상조성이 바뀐다. 즉 CaO : SiO₂ = 3 : 1인 원료 조합물을 가열할 경우 C₃S가 생성되기는 하나 CaO와 C₂S의 혼합물이 되는 경우도 있으며 C₃S를 얻기 위해서는 1,250°C 이상의 온도에서 소성하여야 하는데 실제로는 더 높은 온도가 필요하다. 또 2,050°C 이상에서 액상이 생성되는데 액상을 수반하지 않은 고상 반응은 반응 속도가 아주 느리다. 그러나 실제 시멘트 제조시에는 시멘트 원료에 여러 다른 성분이 함유되어 있으며 비교적 낮은 온도에서 용액이 생성되어 크링카 생성 반응을 돕는다.

C₃S는 1,250~2,150°C에서 안정하다. 1,250°C 이하에서는 불안정하여 C₂S와 CaO로 분해되나 그 분해 속도는 아주 느리며 또 불순 성분이 고용되면



〈그림-2〉 The system CaO-SiO₂.⁴⁾

안정화되므로⁵⁾ C₃S를 상온까지 냉각시키는 것은 문제되지 않는다.

C₂S는 냉각할 때 725°C 이하에서는 γ-C₂S로 전이하며 dusting 현상이 일어난다.

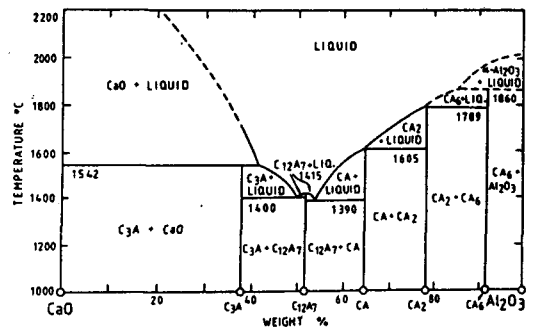
CS나 C₃S₂는 어느 것도 실온에서는 물과 반응을 하지 않는다.

3. CaO-Al₂O₃ 2성분계

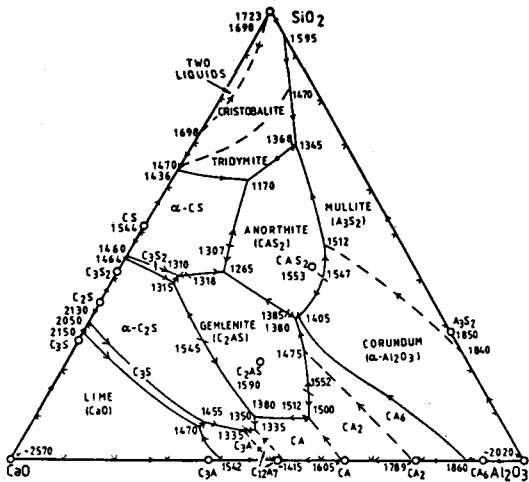
CaO-Al₂O₃ 2성분계에 대해서도 많은 연구가 행하여졌으나 몇몇 견해차도 있다. 이 계에는 CA₁₁, CA₂, CA, C₁₂A₇과 C₃A의 화합물이 존재하는데 그 중에서 C₃A는 포틀랜드 시멘트의 주요 화합물의 하나이다. 〈그림-3〉은 CaO-Al₂O₃ 2성분계 상태도이다.

CaO는 고융점 산화물이나 Al₂O₃의 함량이 증가하면 그 융점이 급격히 낮아지고 CaO : Al₂O₃의 비

가 3 : 1보다 Al₂O₃가 많아지면 1,542°C 이하에서는 C₃A와 액상이 생성하고 1,400°C 이하에서는 C₃A와 CA의 혼합물이 된다. C₃A는 1,542°C 이상에서는 CaO와 액상으로 된다. C₃A는 포틀랜드 시멘트 화



〈그림-3〉 The system CaO-Al₂O₃ modified by the presence of small amounts of H₂O and O₂, and thus representing the behaviour in air of ordinary humidity.⁴⁾

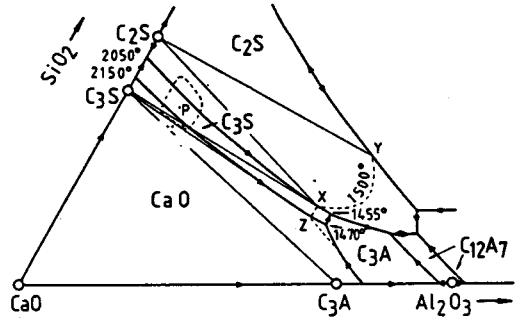


〈그림-4〉 The system CaO-Al₂O₃-SiO₂.⁴⁾

합물 중 수화 속도가 제일 빠르다.

C₁₂A₇은 보통 습도의 공기 중에서 쉽게 합성된다. 대기 중에서 합성하여 1,360~1,390°C에서 급냉한 것은 무수물이나 재가열함에 따라 수분을 흡수하여 950°C에서 약 1.3%의 수분을 갖는다. 온도가 올라가면 무수물이 되는데 1,400°C 영역의 융점까지 수분이 빠져나간다. 관련 상으로는 C₁₁A₇·CaF₂가 있는데 초속경 시멘트 같은 특수 시멘트에 나타난다.

CA는 알루미나 시멘트의 주성분이다. C₃A, C₁₂A₇

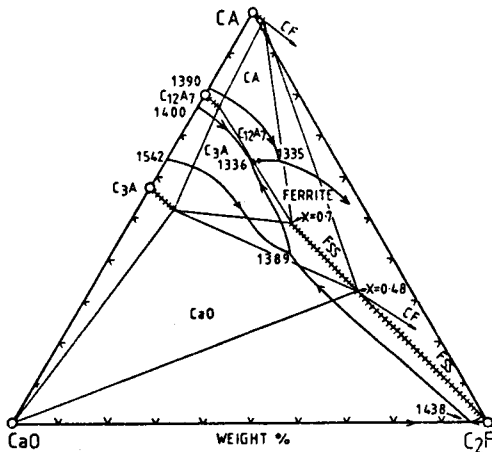


〈그림-5〉 Part of the system CaO-Al₂O₃-SiO₂, illustrating the formation of Portland cement clinker.⁴⁾

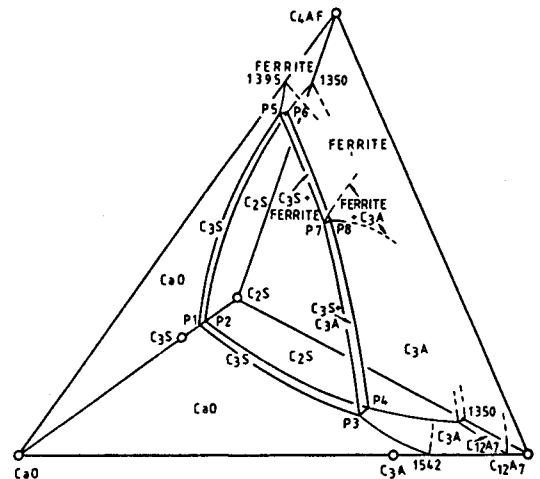
과 CA는 상온에서 물과 급격히 반응하나 Al₂O₃가 더 많은 CA₂는 물과 천천히 반응하며 CA₆는 물과 반응하지 않는다. 그러나 CA₂를 합성하여 수화시킨 다음 재소성하여 얻은 CA₂는 수화 활성이 크다.⁶¹

4. CaO-Al₂O₃-SiO₂ 3성분계

2성분계는 온도-조성 관계를 쉽게 평면으로 도시할 수 있으나 3성분계는 간단하지 않다. CaO, Al₂O₃, SiO₂ 세 조성은 3성분 3각형으로 나타내고 온도축은 입체화하여야 하므로 지도의 등고선처럼 나타낸다(〈그림-4〉).



〈그림-6〉 Part of the system CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃. Hatched lines indicate solid solutions. Ferrite phase compositions are indicated by the quantity x, which relates to the formula Ca₂(Al_xFe_{1-x})₂O₅.⁴⁾



〈그림-7〉 The pseudosystem CaO-C₂S-C₁₂A₇-C₄AF, showing the primary phase volume of C₃S.⁴⁾ For details of invariant points P1-P8, see Table 1.

이 계에는 두개의 3성분 화합물, gehlenite (C_2AS)와 anorthite (CAS_2)가 있으나 포틀랜드 시멘트 크링카에는 존재하지 않는다

$CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 3성분계 상태도는 포틀랜드 시멘트 크링카 형성의 기초를 이해하는데 도움을 준다. 크링카 중 약 90% 이상이 CaO , Al_2O_3 , SiO_2 의 3성분이므로 여기서는 이 세 성분외의 다른 성분(예를 들면 Fe_2O_3)은 일단 무시하고 생각하자. <그림-5>는 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 3성분계 중 CaO 함량이 많은 부분을 확대한 것이다.

시멘트 키른에서 크링카 생성온도(1, 450°C 내외)에서는 원료 혼합물은 부분적으로 용융된다. 전형적인 포틀랜드 시멘트 크링카 조성에 가까운 $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 계 조성은 <그림-5>의 P 점을 둘러싼 영역에 존재한다. 평형이 1, 500°C에서 이루어졌다고 가정하면 이 점은 C_3S , C_2S 및 점 X로 이루어지는 삼각형 안에 있다. 이 조성의 크링카를 냉각했을 때 최종적으로 남는 것은 C_3S , C_2S , C_3A 및 공존 용액상이다.

포틀랜드 시멘트 제조에서는 최종 생성물에서 f- CaO 가 최소가 되고 C_3S 가 많이 생성되는 것이 바람직하다. <그림-5>의 C_3S-Z 선은 크링카 합성 온도에서 이런 실제적인 한계를 정해준다.

5. $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ 3성분계

이 계에는 ferrite 조성의 $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$ 시리즈가 있다. <그림-6>은 $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ 계의 일부를 나타내었다.

C_3A , $C_{12}A_7$, CA 는 모두 약간의 Fe 를 고용한다. Hatched line은 고용체를 나타낸다. 1, 325°C의 평형 상태에서 C_3A 에 대한 Fe_2O_3 의 고용한계는 약 4.5%이다. 철이 치환된 C_3A 와 평형 상태에 있는 ferrite 상은 $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$ 에서 X는 0.48~0.7 사이의 값을 가질 수 있으며 CaO 가 공존하면 0.48로 C_4AF 에 가깝다.

6. $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ 4성분계

이 계는 포틀랜드 시멘트의 네 주요 성분으로 이루어진다. <그림-7>은 이 네 성분 상태도 중에서 포틀랜드 시멘트와 관련이 깊은 $CaO-C_2S-C_{12}A_7-C_4AF$ 계의 평형 상태도이다.

C_3S 는 CaO 의 초정역과 C_2S 의 초정역 사이에 $C_2S-C_{12}A_7-C_4AF$ 면과 거의 평행하게 끼어 있는 얇은 판상으로 존재한다(<表-1> 참조).

C_3S , C_2S , C_3A 및 ferrite의 불변점은 1, 338°C

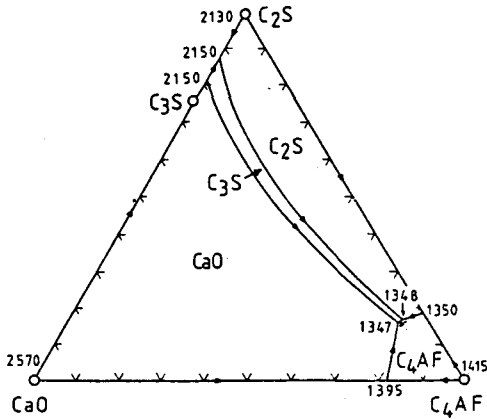
Invariant points involving C_3S in the $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ system and in the same modified by 5% MgO ⁴⁾

<表-1>

Point	Solid phases in addition to C_3S	Liquid composition (weight %)					x in ferrite phase ^a	Type of point ^b	Temp. (°C)
		CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	MgO			
P1	CaO	71.5	—	—	28.5	—	—	P	2150
P2	C_2S	69.5	—	—	30.5	—	—	E	2050
P3	$CaO + C_3A$	59.7	32.8	—	7.5	—	—	P	1470
P4	$C_2S + C_3A$	58.5	32.9	—	8.6	—	—	P	1455
P5	$CaO + ferrite$	52.8	16.2	25.4	5.6	—	0.50	E	1347
P6	$C_2S + ferrite$	52.4	16.3	25.5	5.8	—	0.50	P	1348
P7	$CaO + C_3A + ferrite$	55.0	22.7	16.5	5.8	—	0.50	P	1341
P7	$CaO + C_3A + ferrite$	53.9	21.2	19.1	5.8	—	0.44	P	1342
P7	$CaO + C_3A + ferrite + MgO$	50.9	22.7	15.8	5.6	<5.0	0.47	P	1305
P8	$C_2S + C_3A + ferrite$	54.8	22.7	16.5	6.0	—	0.50	?	1338
P8	$C_2S + C_3A + ferrite$	53.5	22.3	18.2	6.0	—	0.57	P	1338
P8	$C_2S + C_3A + ferrite + MgO$	50.5	23.9	14.7	5.9	<5.0	0.67	P	1301

^a x in formula $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$.

^b E = eutectic; P = peritectic.



〈그림-8〉 The system CaO-C₂S-C₄AF.⁴⁾

로 용액과 공존하며 그때 용액 조성은 CaO 54.8%, Al₂O₃ 22.7%, Fe₂O₃ 16.5% 그리고 SiO₂ 6.0%이다. 원료 조합비를 가열하면 1,338°C에서 녹기 시작하고 그후 용액량은 많아져 곧 15~25%까지 이르는데 최종 용액량은 온도와 Al/Fe 비에 따라 변한다.

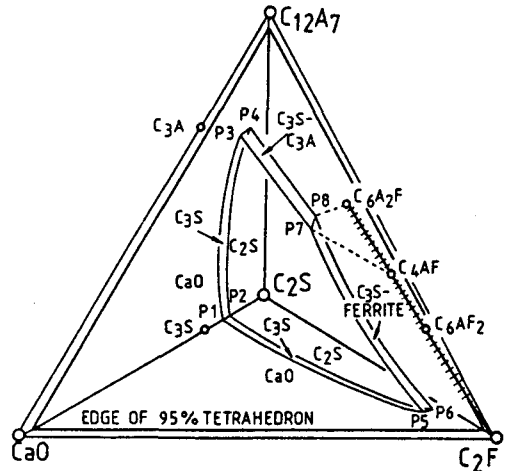
Ferrite 상을 C₄AF라 가정하고 CaO-C₂S-C₄AF 계에 대하여 보면(〈그림-8〉) 이 상태도는 〈그림-5〉의 CaO-Al₂O₃-SiO₂계의 CaO가 많은 부분과 닮았는데 C₃S의 영역은 CaO와 C₂S 사이의 길다란 영역이다.

크링카 소성 반응에서는 용액 공존하에 CaO와 C₂S가 반응하여 C₃S가 생성하고 냉각시 용액은 C₃A와 ferrite가 석출하면서 C₃S, C₂S, C₃A와 ferrite의 공정점에서 결정화한다.

7. 기타 성분

포틀랜드 시멘트 크링카에는 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ 4성분 외에도 alkali, 황산염, MgO 등의 성분이 소량씩 함유되어 있는데 상평형 관계는 크게 변화하지 않는다. 이들 성분은 일부는 결정상에 고용하고 일부는 용액 중에 들어간다. 주요 크링카 상 속에 MgO가 고용되는 양은 alite에 0.5~2%, belite에 0.5%, aluminat에 1.4%, ferrite에 3.0% 정도이다. 〈그림-9〉는 MgO의 존재를 고려한 상태도이다.

Alkali와 황산염은 둘다 크링카 상에 나타날 수



〈그림-9〉 The pseudosystem CaO-C₂S-C₁₂A₇-C₂F modified by the presence of 5% of MgO, showing the phase volume of C₃S and tie lines for the ferrite phase, the compositional range of which is represented by the hatched line.⁴⁾ For details of invariant points P1-P8, see Table 1.

있다. 그러나 이들은 서로 결합하여 alkali 또는 potassium calcium sulphates를 형성하는 경향이 있다. Calcium aluminate sulphate는 팽창 시멘트 등 특수 시멘트의 성분이다.

〈REFERENCES〉

- 1) R.H.Bogue, "The Equilibria of Clinker Components", The Chemistry of Portland Cement, Reinhold Pub. Co. (1955).
- 2) J.H.Welch, "Phase Equilibria and High Temperature Chemistry in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ and Related System", The Chemistry of Cement, Ed. H.F.W. Taylor, Academic Press (1964).
- 3) F.M.Lee, "Cement Components and their Phase Relations", The Chemistry of Cement and Concrete, Edward Arnold Ltd. (1970).
- 4) H.F.W.Taylor, "High Temperature Chemistry", Cement Chemistry, Academic Press (1990).
- 5) 최상훈, 시멘트, No. 122, 20 (1991).
- 6) T.W.Song, S.H.Choi, K.S.Han, "Activation of Hydraulic Properties of the Compound CaO·2Al₂O₃", Calcium Aluminate Cement, Ed. R.J. Mangabhai, 372, E & F.N.Spon (1990). ▲