

# Portland cement clinker 生成反應

崔 相 紇

<漢陽大學校 教授>

## The reaction of the formation of portland cement clinker

Sang Heul, Choi(Han Yang University)

### ABSTRACT

In this paper, the reaction of the formation of portland cement clinker is reviewed.

1. When the specimen is heat-treated, the glassy phase melt with increasing temperature, and the starting materials are dissolved into the melt.

After the melt is saturated on these components,  $C_3S$  crystallized out from the melt. The reaction is thought to be controlled mainly by the diffusion in the liquid phase.

2. The viscosity of the melt increases with the addition of  $C_2S$ ,  $C_3S$ , alkali etc., but decreases with  $CaO$ , small quantity of  $TiO_2$ ,  $MgO$ , and  $BaO$ .

The relationship between the viscosity and reciprocal absolute temperature could not be accepted as linear over a wide temperature range.

3. The influence of admixture on the reaction of formation and the characteristics of cement is also discussed.

### I. 緒 言

Portland cement clinker 生成反應은 液相을 수반하고 複雜하다. 즉 液相生成 이전의 반응은 固相反應이나 液相生成 이후의 반응은 液相을 매개로 한 반응이다<sup>(1)</sup>.

山口, 內川 및 河村<sup>(2)</sup>는 顯微鏡 觀察로서 液相媒介로서의 alite의 생성을 보고하고 있으며

1. 崔相紇, 漢陽大 論文集, III, 379(1970)
2. 山口悟郎, 內川浩, 河村繁雄, 日窯協, 70, 209 (1962)

Rumyantsev<sup>(3)</sup>는 溶解, ion 移動 및 結晶化의 三段階의 經過를 갖고 高溫 顯微鏡으로 clinker 鑛物의 溶解를 研究하였다.

著者<sup>(1,4,5,6)</sup>도 portland cement clinker 生成의 主要 素反應인 融液 존재하에서의 CaO와 2CaO·SiO<sub>2</sub>로부터 3CaO·SiO<sub>2</sub>를 生成하는 反應, clinker 融液에의 成分鑛物의 溶解, 融液을 隨伴하는 固體反應의 일례로서 portland cement clinker 生成反應에 대하여 보고한 바 있다.

하되 少量添加物이 cement clinker 生成反應 및 cement 物性에 미치는 영향에 대하여도 많은 연구가 행하여지고 있다.

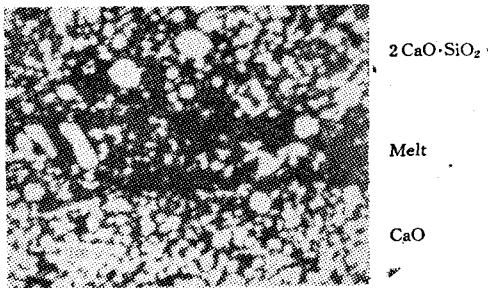
本稿에서는 clinker 生成反應機構, clinker 融液의 粘性, 反應速度 및 이들에 미치는 二·三 添加物의 영향에 對하여 검토하였다.

## II. 反應機構

Portland cement clinker의 燒成에 있어서는, 원료가 加熱됨에 따라 粘土의 脫水, 石灰石의 分解, 脫水粘土와 CaO와의 사이에 固相反應에 의하여 2CaO·SiO<sub>2</sub>, 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이 生成한다. 1300°C 이상에서 融液이 生成되고 그 融液中에 CaO 및 일부 2CaO·SiO<sub>2</sub>는 溶解 상호 擴散하고, 過飽和 融液에서 3CaO·SiO<sub>2</sub>는 生成한다.

반응은 1450°C에서 거의 完結되며, 이것이 冷却될 때 液相에서 다시 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등 結晶化가 일어난다.

山口 등<sup>(2)</sup>은 3CaO·SiO<sub>2</sub>의 生成反應은 液相을 매개로 한 反應으로서 液相中에 溶解한 calcium ion과 silicate ion이 2CaO·SiO<sub>2</sub> 固溶體 부근에서 만나 3CaO·SiO<sub>2</sub>를 生成하며 反應速度는 이들 ion의 擴散速度에 의하여 律速된다고 하였다.



<Fig-1> 3CaO·SiO<sub>2</sub> formed in the melt (Open nicol) (heated at 1450°C for 120 min)<sup>(4,5)</sup>

CaO-融液-2CaO·SiO<sub>2</sub>境界面에서의 反應機構를 검토하기 위하여 CaO와 2CaO·SiO<sub>2</sub>의 錠劑 사이에 clinker glass相을 끼운 CaO-glass-2CaO·SiO<sub>2</sub> 積層으로된 sandwich 試片을 加熱處理 후 急冷하여 X線回折, 反射顯微鏡 및 偏光顯微鏡 관찰 및 electron probe microanalyzer (EPMA)로 分析 검토한 결과, 中間의 融液層에 3CaO·SiO<sub>2</sub>가 生成하였음을 보여 주었다<sup>(4,5)</sup>.

즉, 融液의 존재 하에서 2CaO·SiO<sub>2</sub>와 CaO의 反應은, 먼저 溫度上昇에 의하여 glass相이 녹아 融液으로 되고, 그 融液中에 出發物質인 2CaO·

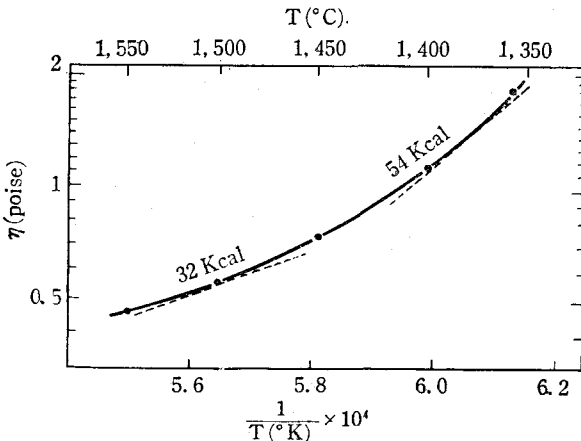
3. P. F. Rumyantsev, 5th Int. Symp. Chem. Cement, SP 1-38, Tokyo (1968); Proceedings, 111
4. R. Kondo and S. Choi, 5th Int. Chem. Cement, SP-98, Tokyo (1968); Proceedings, 163
5. 近藤連一, 崔相紇, 日窯協, 78, 14 (1970)

SiO<sub>2</sub>와 CaO가 溶解하며 상호 擴散하고, 融液의 組成이 生成物인 3CaO·SiO<sub>2</sub>에 대하여 過飽和되고, 그 融液中에서 3CaO·SiO<sub>2</sub>가 生成한다.

<Fig-2>는 CaO-2CaO·SiO<sub>2</sub>-4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の 加熱時에 있어서의 融液의 濃度變化 經路로, 예를 들면 glass 組成의 점 T의 融液中에 CaO 또는 2CaO·SiO<sub>2</sub>가 溶解하면 溶解經路는 각기 T-CaO, T-2CaO·SiO<sub>2</sub>에 따라 변화하고, 온도가 1450°C에 이르렀다면 濃度는 等溫線과의 交點으로 될 것인데, 실제에는 成分間의 擴散 係數의 差에 의하여 等溫線上的 점 C<sub>1</sub>과 D<sub>1</sub>으로 된다. CaO와 2CaO·SiO<sub>2</sub>가 融液과 공존하는 경우는 C<sub>1</sub>과 D<sub>1</sub> 組成의 融液은 상호 擴散하고, 계속 CaO와 2CaO·SiO<sub>2</sub>가 溶解함에 의하여 양자의 表面에 접한 液의 濃度는 等溫線을 따라 변화하고 드디어 C<sub>3</sub> 및 D<sub>3</sub>로 된다. C<sub>3</sub>와 D<sub>3</sub>의 濃度는 3CaO·SiO<sub>2</sub>의 飽和濃度에 상당하는 C<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>에 비하여 過飽和이므로 용액중에서 3CaO·SiO<sub>2</sub>를 析出하고 定常狀態로 된다.

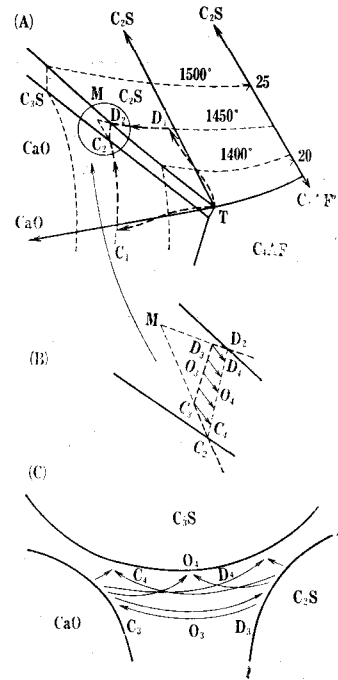
### III. Clinker glass相 融液의 粘性

融液의 粘性은 化學反應의 速度, 結晶成長速度, 溶解



<Fig-3> Temperature dependence of the viscosity of the melt<sup>(4,6)</sup>

6. 崔相紘, 近藤連一, 日窯協, 78, 77 (1970)

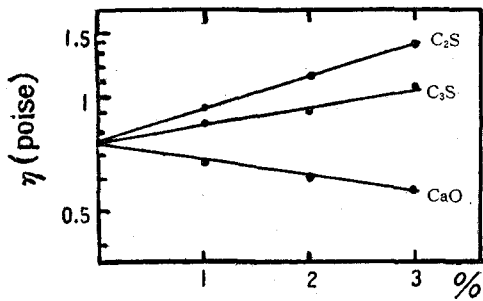


<Fig-2> Detail of the high 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> portion of the system CaO-2CaO·SiO<sub>2</sub>-4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A), (B) and schematic illustration of the concentration difference and diffusion paths in the melt (C)<sup>(4,5)</sup>

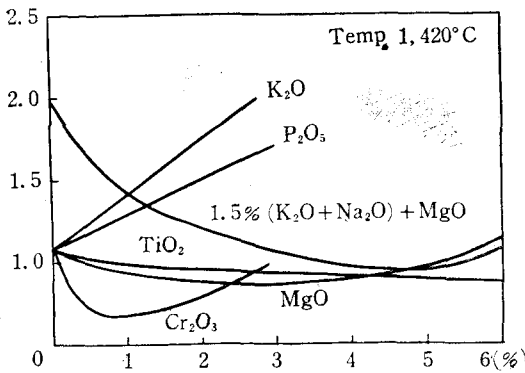
速度 등에 영향을 미치며 融液의 組成, 構造 등과도 밀접한 관계가 있다.

Clinker glass相은 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 CaCO<sub>3</sub>를 사용하여 portland cement clinker glass相組成에 가까운 四成分系 混合物組成 (CaO 54.8%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 22.7%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16.5%, SiO<sub>2</sub> 6.0%, M.P. 1338°C)이 되겠금 調合하여 白金坩堝에서 熔融 急冷하여 glass化시킨 것이다<sup>(4,6)</sup>.

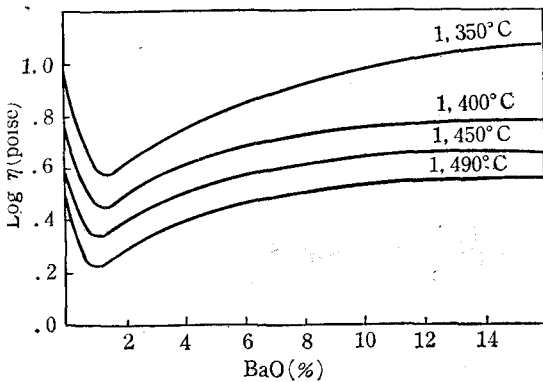
<Fig-3>은 1350°~1550°C까지의 粘度測定 結果로서 溫度依存性を 보이고 있다.



<Fig-4> Viscosity isotherms<sup>(4,6)</sup>



<Fig-5> Viscosity isotherms<sup>(9)</sup>



<Fig-6> Viscosity isotherms<sup>(11)</sup>

溫度變化에 따른  $\log \eta$ 와  $1/T$ 의 관계는 넓은 범위에서는 直線關係가 성립되지 않는다. 이와 같은 現象은 Sychev, Zozulya, Shtefan 및 Ivantsova<sup>(13)</sup>에 의하여  $\text{CaO} \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  共融混合物에 대해서도 보고 되었다.

圖中 數字는 좁은 온도 범위에서 직선으로 간주하여 活性化 energy를 구한 것인데, 온도 변화에 따른 活性化 energy의 변화는 熔融體中에 結合의 弱化, 破壞 등 구조의 변화가 일어났다고 생각된다.

Clinker 融液의 粘性에 미치는 添加物의 영향도 검토되었다. Clinker glass相에  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  및  $\text{CaO}$ 를 少量씩 添加 溶解시키면서 粘度를 측정 한 결과  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  및  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 를 첨가한 경우는 添加量이 증가함에 따라 粘度도 증대하고, 그 傾向은  $2\text{Ca}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 편이 크며,  $\text{CaO}$  첨가의 경우는 添加量이 증가함에 따라 粘度는 감소하였다<sup>(4,6)</sup>.

Clinker 融液에 있어서  $\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 의 증가는 粘度를 증대시키고 있으며 같은 傾向을 Vysotskii, Butt, 및 Timashev<sup>(7)</sup>, Budnikov, Entin 및 Belov<sup>(8)</sup>도 언급하고 있다. 한편  $\text{CaO} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ 의 增加는 粘度를 저하시켰다. 또  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  2~3%의 첨가에 의하여 粘度는 감소하고, alkali,  $\text{P}_2\text{O}_5$ 는 粘度를 증대시키는데<sup>(9)</sup>,  $\text{P}_2\text{O}_5$ 보다는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 粘度에 대한 영향이 크다<sup>(10)</sup>. 또 少量의  $\text{BaO}$  첨가는 融液의 粘度를 감소시킨다<sup>(11)</sup>.

7. D. A. Vysotskii, Yu. M. Butt and V. V. Timashev, Chem. Ab., **63**, 1573h (1964)
8. P. P. Budnikov, Z. B. Entin and A. P. Belov, Dokl Akad. Nauk SSSR, **176**, 645 (1967)
9. M. M. Sychev, P. B. Zozulya, M. Shtefan and S. M. Ivantsova, Tsement, **32** [4]5, (1966)
10. N. S. Panina, Yu. Butt and V. V. Timashev, Chem. Ab., **69**, 6965r (1968)

珪酸鹽의 主 구조 단위는 (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup> 四面體로 강한 결합을 하고 있기 때문에 극히 안정하며, 熔融하여도 용이하게 그 구조를 잃지 않고 큰 粘性을 갖는다. 한편 CaO는 ion 결합이기 때문에 融液中에서 용이하게 ion으로 되어 粘性이 저하된다.

### VI. 反應速度

固體反應速度에 대하여는 많은 연구가 있으며 각종 model과 그로부터 誘導된 速度式이 제안되어 있다. Cement clinker 生成反應의 速度는 Kondo<sup>(12)</sup>에 의하여 검토되었으나 融液의 작용은 충분히 검토되어 있지 않으며 Rumyantsev<sup>(3)</sup>도 反應 전체의 速度는 논하고 있지 않다.

Kondo는 石灰石 粘土 slag 등의 調合原料를 燒成하여 反應速度를 측정하여 速度式

$$\{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}\}^N = kt$$

에 적용시킨 결과, 일정 온도에서는 反應初期가 後期에 비하여 N의 값이 적고, N의 값은 1에서 5까지의 분포를 보였다. 이는 2CaO·SiO<sub>2</sub> 生成과 그 후 계속하여 일어나는 3CaO·SiO<sub>2</sub>의 生成 反應에 기인한 것이며 2CaO·SiO<sub>2</sub>와 3CaO·SiO<sub>2</sub>의 生成을 구별하여 취급함이 필요하다고 하였다.

한편 Rumyantsev는 clinker 燒成反應을

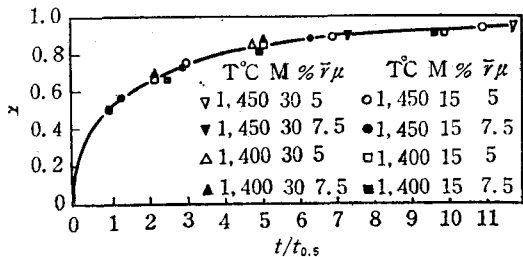
1. 原料礦物과 反應生成物의 clinker 液相에의 溶解
2. Ca<sup>2+</sup>과 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>의 擴散
3. 새로운 相의 結晶化

의 세 과정의 복합으로 보고, 실험적으로 얻어진 溶解速度로부터 clinker 生成反應速度式으로 다음 식을 제시하였다.

$$V_k = \frac{A}{D} e^{-E/RT}$$

融液을 수반하는 경우 前記 反應機構에 의거 2CaO·SiO<sub>2</sub>와 CaO로부터 3CaO·SiO<sub>2</sub>의 生成反應 速度를 검토하기 위하여 純藥으로 이들 出發物質을 合成, 調合하여 燒成한 試片에 대하여 f-CaO 측정으로 反應速度를 구하여 reduced time scale 法으로 plot한 결과는 <Fig-7>과 같다<sup>(4,5)</sup>.

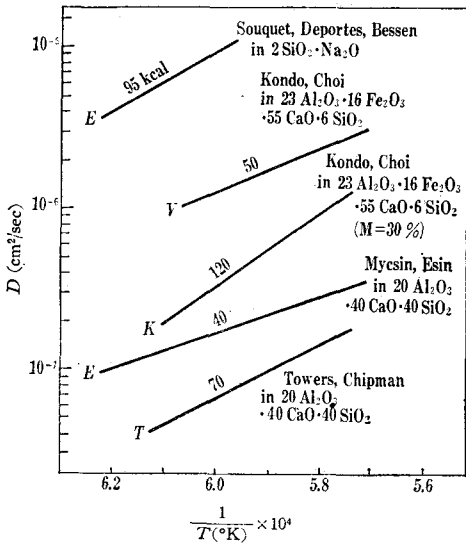
반응 速度는 溶解粒자를 둘러 싸는 擴散層의 濃度勾配에 비례한다고 보고, 擴散斷面積으로 溶解粒자의 表面積을 취할 경우



<Fig-7> Fraction of reacted part vs. reduced time<sup>(4,5)</sup>

11. I. I. Kholin, Yu. S. Malinin and S. B. Entin, Silikat Tech., 12, 340 (1961)

12. R. Kondo, 4th Int. Symp. Chem. Cement, II-S-6, Washington, D. C. (1960); Proceedings, 107 (1962)



<Fig-8> Diffusion coefficient of silicon in melts<sup>(4,6)</sup>

하여 1500°C에서 약  $5 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ 의 값을 얻었다.

<Fig-9>는 1450°C 燒成試片의 X線回折分析의 일례이다. 시간 경과와 함께 f-CaO의 감소와  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 의 생성을 보이고 있다.

Glass相을 함유하는  $\text{CaO}$  및  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  調合物的 燒結體에 있어서 收縮率은 시간의 n乘에 비례하여 증대하며 하나의 變曲點을 가지고 그 變曲點은  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 의 生成反應이 거의 完結되는 시기와 일치하며, 초기는 反應物質과 反應生成物의 燒結 및 반응에 의한 효과, 후기는 反應生成物에 의한 효과로 보이며, 후기의 n의 값은 약 1/3로 Kingery에 의한 融液內 擴散律速의 경우에 상당한다. 또 細孔徑 分布는 대부분 7~10 $\mu$  附近에 집중되고 있다.

液相이 공존하는 경우의 燒結에서 固相과 液相의 量比가 重要因子의 하나이나 液相生成溫度,

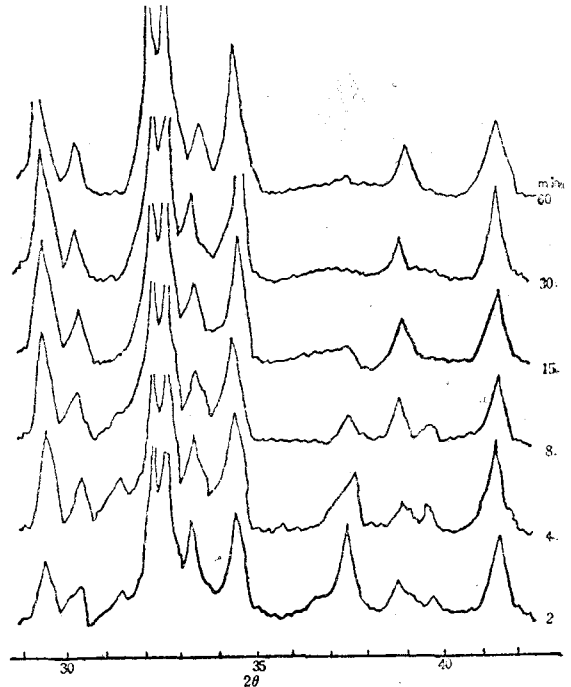
$$\left\{1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right\}^2 = \frac{2D \cdot \Delta C}{r^2} t$$

擴散斷面積으로 原粒子의 半徑과 溶解粒子의 半徑에 의한 幾何平均 表面積을 relevant surface: 로 한 경우

$$\frac{1}{2} \left\{1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right\}^2 - \frac{1}{3} \left\{1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}}\right\}^3 = \frac{D \cdot \Delta C}{r_0^2} t$$

가 얻어지는데 實驗值들은 전자에 의하여 잘 표현되었다.

또 融液中에서의 擴散이 律速이라고 보고 Si group의 擴散係數를 구하여 보면  $10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$  order로서 다른 방법으로 얻어진 값들과 近似的으로 잘 일치하고 있다(<Fig-8>)<sup>(4,6)</sup>. Christensen과 Simonsen<sup>(13)</sup>도 portland cement clinker중에서의 擴散에 관하여 검토하였으며 Ca-group에 대



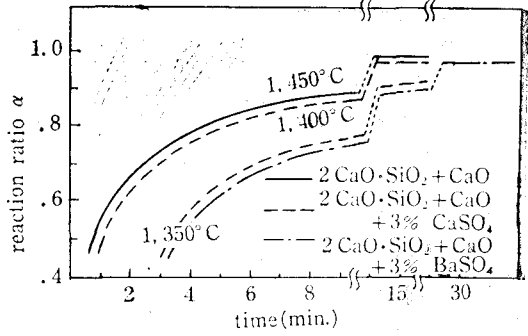
<Fig-9> X-ray diffraction patterns of sintered specimen<sup>(14)</sup> (heated at 1450°C, M=30%,  $\bar{r}=15\mu$ )

13. N. H. Christensen and K. A. Simonsen, J. Am. Ceram. Soc., 53, 361 (1970)

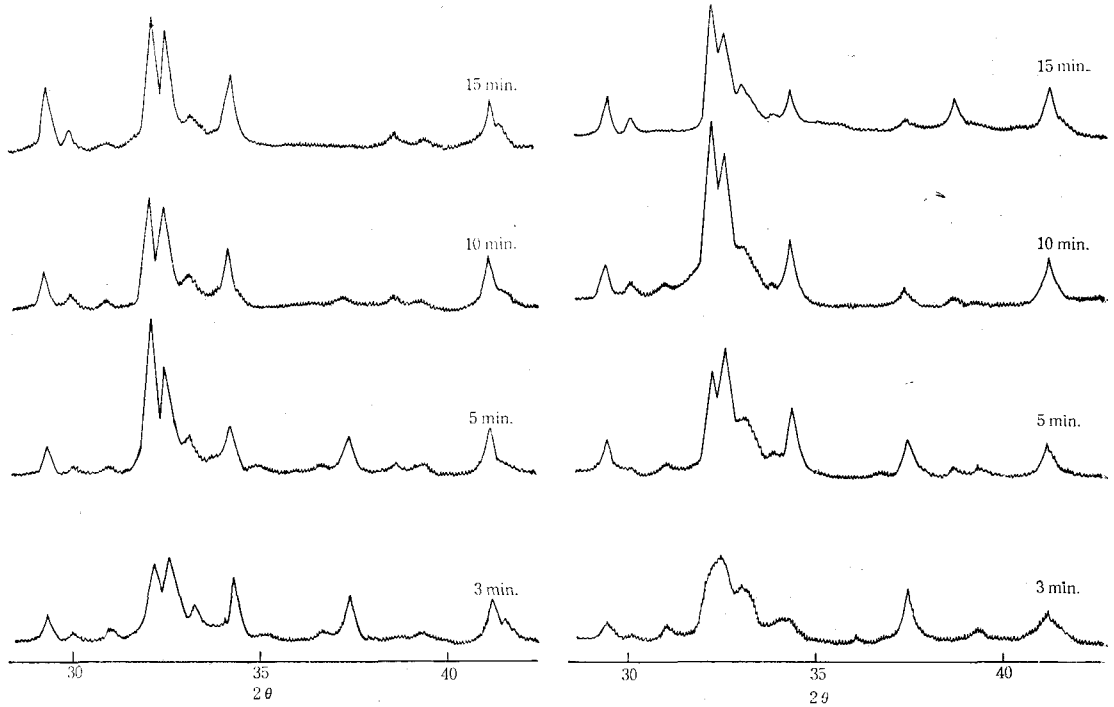
時間, 量 등은 반드시 試料의 化學組成에만 의존하는 것은 아니고 出發物質의 種類, 粒度, 結晶形態 등 영향을 받으므로 실제로 정확히 결정할 수는 없다. 또 液相의 反應性과도 밀접한 관계가 있으며 液相에 대한 固相의 溶解度, 젖음의 정도 등도 영향을 미친다.

**V. Clinker 燒成에 미치는 添加物의 영향**

添加物의 존재는 clinker 燒成과 cement의 物性에도 영향을 미치고 있다. 예를 들면  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  등의 鑛化作用<sup>(15,16,17,18)</sup>과  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{BaO}$  등의 物性에 미치는 영



<Fig-10> Fraction of reacted part vs. reacted time (melt 30%,  $\bar{r}=15\mu$ )



(A) add.  $\text{CaSO}_4$  3%

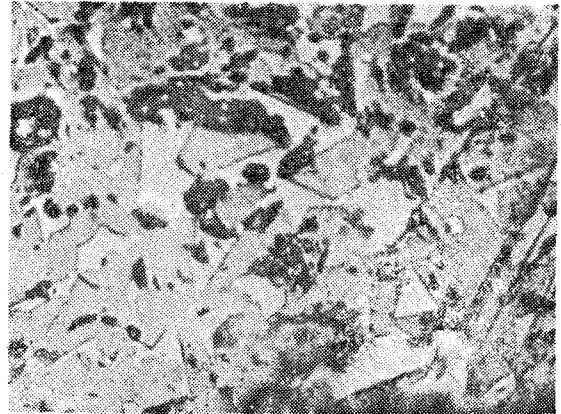
(B) add.  $\text{BaSO}_4$  3%

<Fig-11> X-ray diffraction patterns of sintered specimen<sup>(23)</sup> (melt 30%,  $\bar{r}=15\mu$ , heated at 1400°C)

14. 崔相紘, 窯業會誌, 6 (2), 81 (1969)  
 15. M. Tanaka, G. Sudoh and S. Akiwa, 5th Int. Symp. Chem. Cement, SP 1-75, Tokyo (1968), Proceedings, 122

항<sup>(19,20,21,22)</sup> 등도 검토되었다.

<Fig-10>은 融液 존재하에서  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 와  $\text{CaO}$ 의 反應에서  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ 를 3% 첨가했을 때의 反應率을, <Fig-11>은 이들 試片의 X線 回折, <Fig-12>는 3%  $\text{CaSO}_4$  첨가시의  $1350^\circ\text{C}$  15分 燒成 試片의 反射顯微鏡 사진으로서<sup>(23)</sup>, 無 添加時에 비하여  $50\sim 100^\circ\text{C}$  낮은 溫度에서  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 의 生成을 보이고 있다.



<Fig-12> Refraction microscopic observation of sintered specimen<sup>(23)</sup> (add.  $\text{CaSO}_4$  3%, melt 30%, heated at  $1350^\circ\text{C}$  for 15min.)

16. 金鎮元, 窯業會誌, 6(1), 118 (1969)
17. R. P. Tewari and P. K. Mehta, Ceram. Bull, 51, 461 (1972)
18. 赤津, 池田, 日七技研 XXVII, 85 (1972)
19. M. M. Sichov, 5th Int. Symp. Chem. Cement, SP. 1—94, Tokyo (1968), Proceeding 157
20. Yu. M. Butt, V. V. Timashev and L. I. Malozohn, 5th Int. Symp. Chem. Cement, SP. 1—136, Tokyo (1968), Proceeding 340
21. I. V. Kravchenko, O. K. Aleshina and L. N. Grikevich Chem. Ab., 75, 9514D (1971)
22. Rozanowski and Boleslaw, Chem. Ab., 76, 36985h (1971)
23. 崔相紇, 徐一榮, 發表豫定