

Portland Cement Clinker 融液의 結晶生成

韓 基 成

<仁荷大學校教授>

1. 緒 論

Portland cement 의 主要 4 成分인 CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 및 SiO_2 는 큰의 最高溫度領域에서 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系의 相平衡狀態에 이른다. 이때 結晶質物質로서 C_3S 와 C_2S 가 生成되고 融液質物質로서는 C_3A 와 C_4AF 가 生成된다. 融液相의 量은 약 20~30%이며 이것은 固體粒子間에 中間膜을 形成하여 物質移動을 용이하게 하고 燒結反應을 촉진한다.^{1, 2)}

Clinker 안에 존재하는 融液의 量을 定量하는 것은 상당히 어려운 일이며 이 融液이 冷却過程중에 나타내는 結晶化現象에 대해서도 아직 究明되지 않는 많은 問題點들이 있다. clinker 融液으로부터 結晶化되는 것으로서는 C_3A 와 ferrite 등을 들 수 있으나 冷却條件의 차이와 融液중에 함유되는 微量成分의 종류와 量에 따라서도 여러가지 다른 結晶化現象을 나타낸다.

여기서는 대표적인 結晶化條件³⁾으로서

i) 平衡結晶化(equilibrium crystallization)

ii) 等溫結晶化(isothermal crystallization)

方法 등을 택하였으며 clinker 液相의 組成은 Lea와 Parker⁴⁾가 발표한 cement clinker 中에서의 融液組成을 基本으로 하여 여기에 微量成分으로서 MgO 와 Na_2O 의 量을 달리하여 添加함으로써 그들의 영향도 검토하였다.^{5, 6)}

急冷過程에서 結晶化되는 proto- C_3A ³⁾는 Na_2O 의 存在하에서 生成이 용이하였고 극히 제한된 溫度範圍(650°~750°C)에서 아직까지 報告되지 않았던 rhombohedral phase 가 나타남⁵⁾을 알았으며 Eubank⁷⁾의 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系에서의 熔融性狀에 차이가 있음을 확인하였다.⁶⁾

2. Clinker 融液의 組成과 調製

Portland cement clinker 의 融液成分으로서 Lea와 Parker⁴⁾가 發表한 바 있는 基本組成에 MgO 와 Na_2O 의 量을 달리한 각종試料의 組成을 <表-1>에 표시하였다.

<표-1> Chemical composition of simulated clinker liquids

Sample number.	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Na ₂ O
1	54.80	22.70	16.50	6.00	—	—
2	50.50	23.90	14.70	5.90	5.0	—
4	48.90	23.15	14.24	5.71	5.0	3.0
7	53.80	22.70	16.50	6.00	—	1.0
8	53.76	22.25	16.17	5.88	—	2.0
9	53.16	22.02	16.01	5.81	—	3.0
10	51.70	23.25	16.90	6.15	—	2.0
12	51.80	22.70	16.50	6.00	—	3.0
13	50.80	22.70	16.50	6.00	—	4.0

순수試藥으로 調製한 이들 調合物을 白金도가니에 넣어 1,450°C의 電氣爐 안에서 완전히 熔融되어 균일한 유리質이 될때까지 몇번 되풀이하여 熔融시켰으며 이것을 빨리 들어내어 즉시 冷水中에 白水도가니의 아래부분을 잠기게하여 도가니속의 融液이 固化된 유리質物質이 되도록 하였다. 이 生成物은 暗褐色의 유리質이었으며 X-線回折分析과 光學顯微鏡으로 均一한 유리質임을 확인하였다. 이들 유리質 試料를 적당한 粉末度로 갈아 여러가지 冷却條件에서의 結晶化와 熱分析 等の 實驗을 하였다.

3. 示差熱分析에 대한 考察

示差熱分析에 의한 결과는 <表-2>에 표시하였으며 그중 試料番號 1과 9에 대해서는 그들의 대표적인 특징을 <그림-1>에 나타내었다.

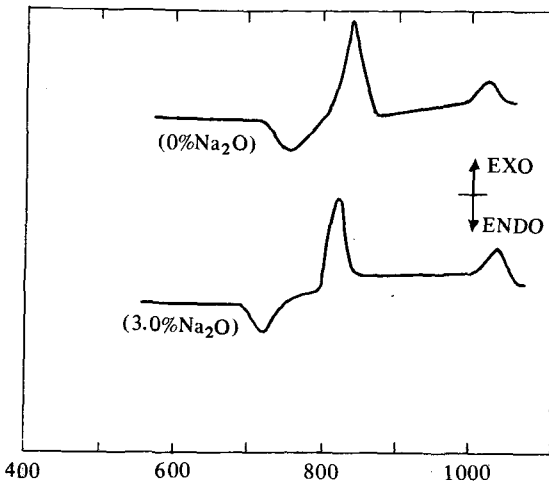
Results of DTA and XRD examination of glasses

<표-2> temperatures in °C

Glass Composition*	Glass Transformation	C ₃ A	Ferrite
1	724-761°	811-859°	944-1023°
2	712-742°	795-850°	1014-1046°
4	676-708°	773-789°	984-1026°
7	706-747°	798-851°	998-1026°
8	692-734°	794-836°	996-1019°
9	683-729°	790-826°	1004-1036°
10	702-738°	788-857°	1000-1028°
13	686-722°	794-843°	1016-1043°

* <표 1>에서 주어진 조성

이들 결과의 일반적인 특징은 첫째 670~760°C 範圍에서 吸熱peak를 나타내었고 이것은 유리의 熱化學的轉移溫度(Tg)에 도달했음을 나타내는 것이고 그 뒤로는 두개

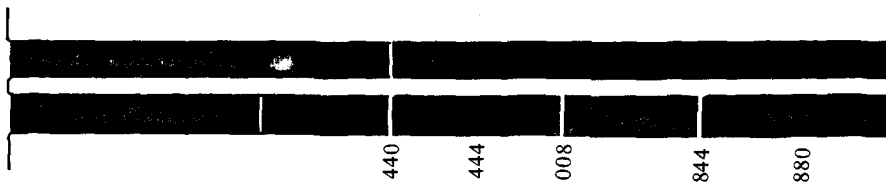


<그림 - 1> DTA traces obtained from glassy clinker liquids

의 發熱 peak 가 나타나며 첫째 發熱 peak 가 나타나는 溫度範圍는 770~859°C, 둘째 것은 940~1046°C 임을 보여준다. 이들 試料가 나타내는 각각의 peak 溫度에서의 生成物을 X-線回折分析으로 확인해 본 결과 吸熱 peak 후의 것에서는 아무런 結晶도 확인할 수 없었으나 첫째 發熱 peak 후의 것에서는 proto-C₃A의 結晶이, 둘째 發熱 peak 후의 것에서는 cubic C₃A와 ferrite의 結晶이 生成되어 있음을 알았다. CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂系의 基本組成에 MgO나 Na₂O를 添加한 것의 結晶化性狀에 현저한 차이는 나타나지 않았다. 그러나 Na₂O의 量을 1.0~4.0%로

증가시켜 감에 따라 유리轉移溫度(T_g)와 C₃A의 結晶生成溫度는 점점 낮아지는 반면 ferrite의 結晶化溫度는 약간씩 올라가고 있음을 나타내었다. 또 여기서 明白하게 나타난 것으로는 첫째 發熱 peak 후의 proto-C₃A가 둘째 發熱 peak 후의 cubic C₃A로의 結晶化가 進展되어 있다는 사실이다. proto-C₃A는 정상적인 cubic C₃A와 X-線回折線에서 큰 차이를 보여주고 있다. <그림 - 2>에서는 Guinier X-線 film에 나타난 이들의 차이를 볼 수 있고 위의 것은 代表的인 proto-C₃A의 X-線 pattern으로서 아래 것의 正常的인 cubic C₃A에서 나타나는 많은 X-線回折線이 proto-C₃A에서는 나타나지 않고 있다.

이 proto-C₃A는 部分的으로 結晶化된 不完全 結晶相으로 볼 수 있으며 結晶化學的인 면에서 더욱 究明해 볼 문제라고 본다.



<그림 - 2> Comparison of X-ray powder diffraction patterns of proto-C₃A(top) and ordinary cubic C₃A (bottom)

4. 等温結晶化에 대한 考察

<표-1> 組成의 調製유리 粉末을 白金箔紙에 싼 다음 0.25, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 時間씩 각각 700°, 800°, 900°, 950°, 1000°, 1100°, 1200°C에서 加熱함으로써 結晶化를 시켰고 이들을 X-線回折과 光學顯微鏡으로 結晶生成物을 同定하였다. 그 결과를 요약하면 모든 유리試料는 轉移溫度 以上에서 結晶化가 시작된다. Tg와 900~950°C 사이에서는 언제나 C₃A가 첫 結晶相으로 生成되었다. 試料番號 4에서는 例外的으로 rhomboidal 相이 나타났는데⁵⁾ 이에 대해서는 別項에서 설명하기로 한다. 950°C 이상의 溫度에서 특히 5~10 時間에 結晶相은 거의 平衡狀態에 이르고 유리質이 없어진 것을 光學顯微鏡으로 확인할 수 있었다. Na₂O의 含量이 增加함에 따라서 廣範圍한 溫度에서 proto-C₃A가 生成되는 경향이 있었고 900°C에서는 長時間 이것이 存在하고 있었다. 그러나 Na₂O를 全然 包含하지 않은 試料(No.1)는 특수하게 正常的인 cubic C₃A만 보여줄 뿐 proto-C₃A는 나타나지 않았다.

5. 平衡結晶化에 대한 考察

平衡結晶化란 유리試料를 1400°C에서 再熔融시킨 다음 空氣中에 放置하여 溫度가 700°C까지 低下하는 동안에 結晶化를 시키는 것이다.³⁾ 유리粉末試料를 白金箔紙에 싸서 耐火벽돌속에 넣고 電氣爐안에서 加熱한 후 一定時間이 지난 다음 그대로 꺼내어 空氣中에서 冷却시켰다. 벽돌속에 있는 試料의 溫度變化狀態를 알기 위하여 thermocouple을 벽돌속 試料 가까이에 꽂고 이것을 strip chart recorder에 連結하였다. 또한 試

<표-3>

Results of dynamic cooling experiments

Composition:	1	2	7	8	10	9	12	13
Subsidiary oxides	None	5%MgO	1%Na ₂ O	2%Na ₂ O	2%Na ₂ O	3%Na ₂ O	3%Na ₂ O	4%Na ₂ O
Cooling time (Min.)								
0.3	{ C, + tr. F	{ tr. C, + tr. F	P	P	p*	p*	p*	p*
2	C, F	C, F	C, F	C, F	C*, F	T*, F	T*, F	T*, F
5	C, F	C, F	C, F	C, F	C*, F	C*, F	C*, F	C*, F
12	C, F	C, F	C, F	C, F	C*, F	C*, F	C*, F	C*, F
15	C, F	C, F						

Notes and Abbreviations : Compositions are given in <표-1>. C=C₃A, F=ferrite, P=proto-C₃A, p*=proto-ortho-C₃A, T*=transitional-ortho-C₃A, tr.=trace, +=air-quenched(slightly faster water quenching gave proto-C₃A without ferrite).

料의 冷却時間을 여러가지로 變化시키기 위해서는 耐火벽들의 두께를 달리하여 調節하였으며 0.3, 2, 5, 12, 15分(1400°C에서 700°C까지 冷却되는 時間) 등으로 調節할 수 있었다. 이들 冷却試料를 X-線回折分析으로 同定한 결과는 다음 <표-3>과 같다.

여기서도 C_3A 가 먼저 結晶化를 하고 뒤에 ferrite가 나타남을 볼 수 있다. No. 1組成으로부터 結晶化된 C_3A 는 cubic相으로서, 水冷을 했을때나 低温(~700°C)에서 結晶化시켰을때 나타났던 proto- C_3A 의 경우와 다른 現象을 나타내었다. 그러나 Na_2O 가 1.0% 이상인 때는 proto- C_3A 가 용이하게 나타났고 더구나 Na_2O 가 2.0% 이상인 경우에는 orthorhombic C_3A 가 結晶化되었음을 보여준다. C_3A 의 orthorhombic相은 X-線回折分析에서 主peak의 splitting 現象으로 알 수 있다.⁸⁾ proto相은 急冷時에 쉽게 生成되는 경향이었고 Na_2O 가 2.0% 이상일 때는 orthorhombic相으로 된다. 冷却時間이 길어질 수록 transitional相을 거쳐 cubic相으로 結晶化함을 알 수 있었다. 等温結晶化에서는 Na_2O 가 약 4.0%일 때 orthorhombic相이 나타났으며, Maki⁹⁾도 SiO_2 가 orthorhombic C_3A 의 metastable한 生成을 促進한다고 발표한 바 있다.

6. Phase X에 대한 考察

<표-1>의 No. 4組成 融液의 白金도가니를 水中急冷시켜 얻은 유리는 X-線回折分析과 光學顯微鏡 관찰을 한 결과 微細한 proto- C_3A 의 痕跡을 인정할 수 있었다. 이 유리를 原子吸光分析과 炎光分析(Na) 方法으로 分析하여 얻은 결과를 調合成分値와 함께 <표-4>에 표시하였다. 두 數値가 상당히 接近된 결과를 보여준다.

<표-4>

Composition of the glass, Wt%

	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Na ₂ O
Calculated	48.90	23.15	14.24	5.71	5.0	3.0
By analysis	49.26	23.36	14.78	6.22	n. d.	2.74

<표-5>

Phases present after devitrification

Temp. °C	Time h	Phases Present*	Temp. °C	Time h	Phases Present*
650	5	CaO + C ₃ A	700	5	CaO + C ₃ A + X
650	20	CaO + C ₃ A + X	700	10	C ₃ A + X + CaO
675	5	CaO + C ₃ A + X	800	1.0	C ₃ A
675	20	CaO + C ₃ A + X	800	5	C ₃ A
700	0.5	C ₃ A	900	0.25	C ₃ A
700	1.0	C ₃ A	900	1.0	C ₃ A + C ₄ AF

* The C₃A was proto-C₃A

이 유리 試料를 白金箔紙에 싸서 여러가지 溫度에서 時間을 달리하여 等溫 結晶化實驗을 한 결과 비교적 低溫인 650~700°C 領域에서 이제까지 報告된 바 없는 새로운 結晶相(phase X라 함)이 다른 相들과 함께 혼합되어 존재함을 알아내었다.⁵⁾ 加熱溫度와 加熱時間의 조건을 달리함에 따른 phase X의 生成關係를 다음 <표-5>에 표시하였다.

이 phase X는 X線分末回折分析으로 同定되었다. 또한 電子回折分析에 의하여 unit cell의 結晶相을 同定하고 結晶數值들을 計算하였으며 이들을 <표-6>에 표시하였다.

<표-6>

X-ray powder data for phase X

Indexed on a rhombohedral unit cell with $a_H = 10.61$, $c_H = 26.18 \text{ \AA}$.
Glass, devitrified for 20 h at 675°C.

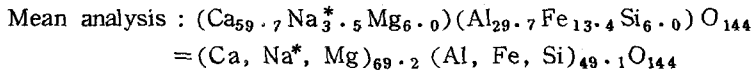
$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	I	hk. ℓ	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$	I
8.697	21	{ 00.3 10.1	8.727 8.670	2.105 2.081	8 12
5.310	6	11.0	5.305	1.954	15
4.335	5	{ 00.6 20.2	4.363 4.335	1.876 1.824	9 5
3.748	4	20.4	3.760	1.769	7
3.357	5	{ 11.6 21.2	3.370 3.357	1.733 1.567	7 4
3.064	6	{ 21.4 30.0	3.068 3.063	1.531 1.450	15 12
2.889	49	{ 00.9 20.7 21.5 30.3	2.909 2.900 2.894 2.890		
2.653	100	{ 20.8 22.0	2.665 2.652		
2.537	36	{ 22.3 31.1	2.538 2.537		
2.502	5	{ 30.6 31.2	2.507 2.502		
2.289	11	{ 10.11 31.5 40.1	2.304 2.291 2.288		

Phase X의 結晶化는 극히 制限된 範圍의 條件에서 生成되었으며 生成量도 少量인 것이 顯微鏡으로 觀察되었다. 따라서 phase X相은 融液으로부터 proto-C₃A, cubic C₃A로 段階的으로 結晶化 되어가는 初期生成物로서 매우 不安定한 狀態의 中間結晶相으로 간주된다. cubic C₃A의 unit cell 原子配位數는 Ca₇₂Al₄₈O₁₄₄이며 phase X相을

< 표-7 >

Results of CORA analyses of phase X.

No of Analyses	Results, relative to 1.00 Ca						
	Na*	Mg	Al	Si	Ca	Fe	
4	0.079	0.160	0.470	0.093	1.0	0.218	
3	0.064	0.093	0.532	0.111	1.0	0.222	
2	0.032	0.068	0.335	0.067	1.0	0.215	
2	0.087	0.065	0.533	0.109	1.0	0.225	
2	0.152	0.054	0.569	0.107	1.0	0.235	
2	0.069	0.101	0.500	0.095	1.0	0.214	
2	0.049	0.099	0.501	0.117	1.0	0.219	
2	0.051	0.148	0.470	0.097	1.0	0.207	
3	nil	0.113	0.560	0.106	1.0	0.254	
3	nil	0.110	0.539	0.101	1.0	0.238	
25							
Mean	0.058	0.101	0.501	0.100	—	0.223	
S.D.	0.045	0.037	0.068	0.014	—	0.014	
		Results adjusted to 144 oxygens					
(Mean)	3.45*	6.00	29.69	5.95	59.74	13.40	
(S. D.)	2.51	2.03	2.54	0.59	4.00	0.81	



* Na is probably underestimated.

KRATOS CORA型 電子顯微鏡 分析裝置로 分析한 結果는 < 표-7 > 과 같다.

즉, 여기서 나타난 結果는 平均的으로 $(\text{Ca, Na, Mg})_{69.2} (\text{Al, Fe, Si})_{49.1} \text{O}_{144}$ 로서 Ca 位置에 약간의 Na, Mg가 또한 Al 位置에 Fe, Si가 置換해 들어가 있음을 알 수 있다. 여기서 하나 注目할만한 것은 cubic C_3A 에서는 Ca/Al가 1.5인데 phase X에서는 1.4로서 CaO의 比가 낮다. 그것은 < 표-5 >에서 보는바와 같이 phase X相이 生成되는 條件에서는 遊離된 CaO가 반드시 共存해 있는 것을 볼 수 있는데 이러한 事實 들로서도 이 結晶相이 中間段階의 生成物이라는 것을 알 수 있다.

7. 結 論

Portland cement clinker 融液을 等溫結晶化方法(static cooling method)과 平衡結晶化方法(dynamic cooling method)으로 檢討한 結果 첫 단계로 C_3A 가 용이하게 結晶化하고 그 뒤에 ferrite가 結晶化 하였다.

純粹한 C_3A 의 結晶相은 cubic相이나 Alkali 存在下에서는 orthorhombic, tetragonal, monoclinic相을 갖는 것으로 알려져 있으나 이번 研究에서 急冷條件이나 또는 비

교적 低温(700~950°C)下에 加熱, 結晶化를 시키면 結晶配列이 제대로 이루어지지 않은 proto-C₃A가 生成되며 이것은 Na₂O가 존재할 때 더욱 용이하였다. Na₂O가 2.0% 이상이 되면 急冷할 때 proto-orthorhombic-C₃A가 結晶化한다.

Na₂O와 MgO가 存在할 때 극히 제한된 條件인 650~700°C에서 약 10~20時間 加熱結晶化를 시키면 rhombohedral phase의 아직까지 報告된 바 없는 結晶이 生成됨을 알았다. 이것은 아주 不安定한 中間段階의 結晶生成物이다.

이러한 proto-C₃A 또는 rhombohedral C₃A가 工場에서 生産되는 clinker 안에 존재하리라 보기는 어렵다. 그러나 cement clinker 融液의 結晶生成物인 C₃A가 몇 段階의 結晶化 過程을 거쳐 이루어진다는 것을 확인한 것은 매우 重要한 일이라 하겠다.

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 Concr. Res., **8**, 693 (1978).
- 3) R.M. Herath Banda and F.P. Glasser, Cement Concr. Res. **8**, 665 (1978).
- 4) F.M. Lea and T.W. Parker, Phil. Trans. Royal Soc. (London) Series A **234**, 731 (1934).
- 5) K.S. Han, F.P. Glasser and J.A. Gard, Cem Concr. Res. **10**, 443 (1980).
- 6) K.S. Han, F.P. Glasser, Cem. Concr. Res. **10**, 483 (1980)
- 7) W.R. Eubank, J. Res. Nat. Bur. Stand, (Washington) **44**, 175 (1950).
- 8) M. Regourd, S. Chromy, L. Hjorth, B. Mortureux and A. Guinier, J. Appl. Cryst. **6**, 355 (1973).
- 9) I. Maki, Cement Concr. Res., **9**, 757 (1979)