시멘트化學 ❶

포틀랜드 시멘트와 주요 水硬性 化合物

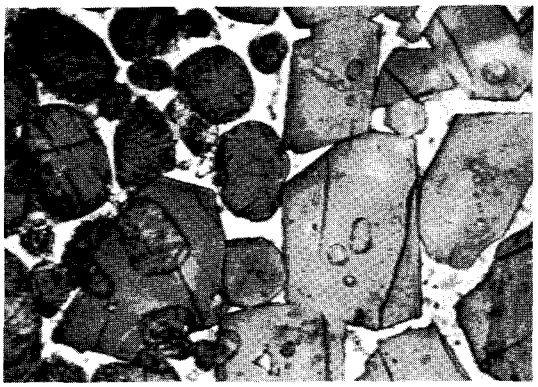
崔 相 屹
〈漢陽大學校敎授 · 工博〉

1. 포틀랜드 시멘트 크링카

포틀랜드 시멘트 크링카를 구성하는 화합물에 대한 연구는 여러 측정기기의 개발과 함께 많은 진전을 보였다.[1,2] 1882년 A. E. Törnebohn에 의하여 편광현미경에 의한 크링카 관찰로 alite, belite 등이 명명된 이래 1930년대의 F. M. Lee, T. W. Parker 등에 의한 상평형 관계 연구와 크링카 광물의 화학조성 연구 및 합성 등 크링카에 대한 많은 연구는 크링카 광물 연구의 기초를 이루었으며 1950년대의 T. W. Jeffery에 의한 결정구조 연구를 시작으로 1960년대 말에서 1970년대에 이르는 A. Guineir, M. Regourd, G. Yamaguchi, I. Maki 등의 연구로 크링카 광물들의 온도변태, 고용변태, 변태전이에 따른 결정구조의 변화와 이에 따른 수화활성 등이 밝혀지고 있다.

포틀랜드 시멘트 크링카의 성분은 대략 CaO 67 %, SiO_2 22%, Al_2O_3 5%, Fe_2O_3 3% 및 기타 성분으로 그들이 구성하는 주광물상은 C_3S가 주성분인 alite, C_2S가 주성분인 belite, C_3A가 주성분인 aluminate상 및 C_4AF로 대표되고 있는 ferrite 상과 그 외에 alkalisulfate, calcium oxide 등이 약간 존재한다.

〈그림-1〉의 반사현미경 사진에서 6각형 모양의 결정이 alite이고 둥근 모양의 결정이 belite이며 alite와 belite의 결정 사이를 메우고 있는 것이 간극상(interstitial phase)으로, 밝게 보이는 부분이



〈그림-1〉 **Polished surface of Portland cement clinker**

ferrite상(ferrite phase)이며 어둡게 보이는 부분이 알루미네이트상(aluminate phase)인데 급냉한 크링카에는 이 간극상에 상당량의 유리상(glass phase)도 포함되어 있다.

2. Alite

포틀랜드 시멘트 크링카에서 가장 많은 양을 차지하고 있는 alite는 C_3S를 주성분으로 한 고용체로서 액상을 통한 고상반응으로 크링카 생성반응의 최종 단계에서 생성한다.[3] 순수한 C_3S에는 triclinic

* 시멘트화학의 관례에 따라 다음과 같이 약기한다.
$3CaO \cdot SiO_2 \rightarrow C_3S$
$2CaO \cdot SiO_2 \rightarrow C_2S$
$3CaO \cdot Al_2O_3 \rightarrow C_3A$
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \rightarrow C_4AF$ 등

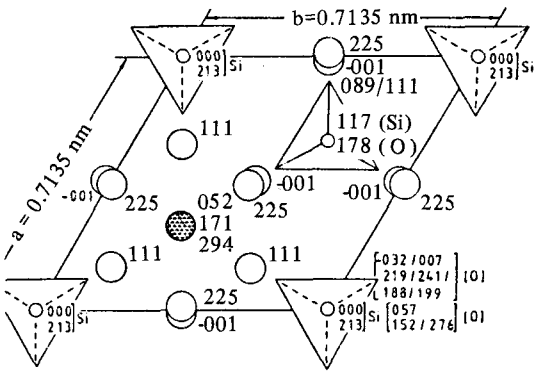
$$T_1 \overset{620^\circ C}{\rightleftharpoons} T_2 \overset{920^\circ C}{\rightleftharpoons} T_3 \overset{980^\circ C}{\rightleftharpoons} M_1 \overset{990^\circ C}{\rightleftharpoons} M_2 \overset{1060^\circ C}{\rightleftharpoons} M_3 \overset{1070^\circ C}{\rightleftharpoons} R$$

(T = triclinic, M = monoclinic, R = rhombohedral)

T_1 T_2 T_3, monoclinic M_1 M_2 M_3, rhombohedral R의 7개 온도 변태가 알려져 있다.

C_3S의 안정영역은 1,250~2,150℃로 1,250℃ 이하에서는 불안정하여 C_2S와 CaO로 분해하나 이 분해반응은 아주 느리므로 C_3S는 상온까지 냉각된다.

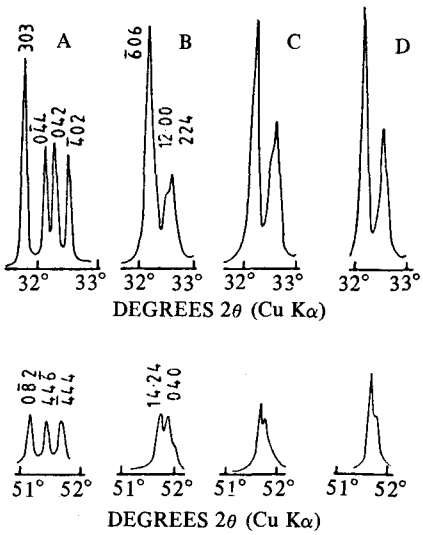
C_3S의 결정구조는 가장 대칭성이 좋은 고온 안전형의 R이 기본이다. 〈그림-2〉는 1,200℃의 R의 결정구조를 나타낸 것이다.[4] C_3S는 Ca^{2+}, SiO_4^{4-} 이온 등으로 구성되어 있는데 단위격자 중에는 3종류의 SiO_4 사면체가 존재하며 SiO_4 사면체 중의 하나의 산소는 약간 편위되어 있고 3종류의 SiO_4 사면체 중 한 종류는 역전되어 있으며 그 비율은 70%이다.



〈그림-2〉 **Crystal structure of the R modification of C_3S,[4] and showing calcium atoms (large, open circles), silicon atoms (small, open circles), oxide ions (large, hatched circle) and oxygen tetrahedra (triangles).**

C_3S의 다른 다형의 결정구조는 R과 유사하며 R의 구조가 약간 이그러진 상태로 상 전이에 따른 에너지 변화는 적은 것이 보통이며 M_3의 존재는 열분석으로 확인되지 않고 고온 현미경으로 복굴절의 온도의존성 등을 조사하여 그 존재가 확인되었다.

〈그림-3〉은 C_3S의 각 변태의 분말 X선 회절 특징 pattern이며[5,6] 〈表-1〉은 단결정법으로 구한 C_3S 다형의 결정학적 성질이다.

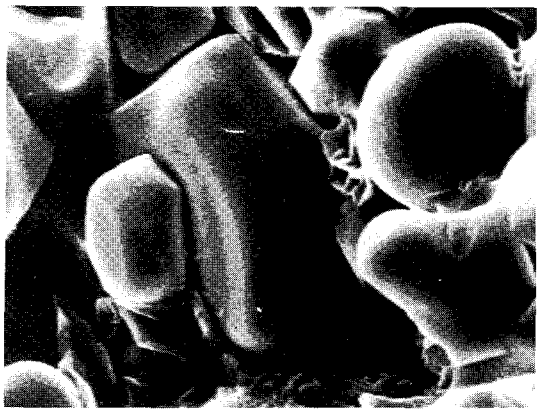


〈그림-3〉 **Portions of XRD powder patterns of (A) the T_1 modification of C_3S at 605°C[5]; (B), (C) and (D) clinkers containing, respectively, M_3, (M_3 + M_1) and M_1 alites[6]**

Crystal data for the C_3S polymorphs[1]

〈表-1〉

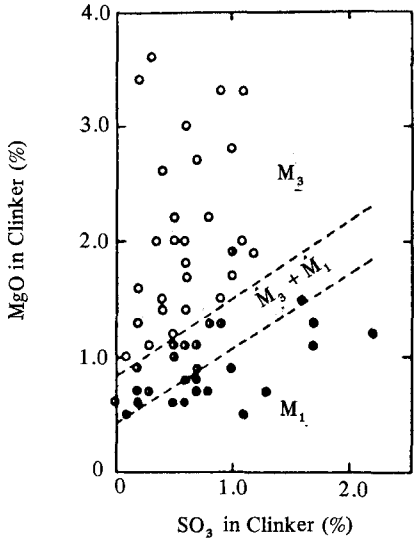
Polymorph	Space group	Cell parameters (*a*, *b*, *c* in nm)						Z
		a	*b*	*c*	α	β	γ	
Pseudostructure	R3m	0.70	–	2.50	–	–	120°	9
R (at 1200°C)	R3m	0.7135	–	2.5586	–	–	120°	9
R (stabilized with Sr)	R3m	0.70567	–	2.4974	–	–	120°	9
M_3 (stabilized with Mg)	Cm	3.3083	0.7027	1.8499	–	94.12°	–	36
T_1	P1	1.167	1.424	1.372	105.5°	94.3°	90.0°	18



〈그림-4〉 **SEM micrograph of clinker Angular alite and round belite crystals**

Alite의 형태는 광학현미경으로 관찰하면 대략 6각 판상으로 보이나 주사전자현미경으로 자세히 관찰하면 측면은 경사진 두 종류의 면으로 되어 있음을 볼 수 있다. 〈그림-4〉는 alite의 주사전자현미경 사진이다.

Alite에는 MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3 등 여러 불순 성분이 고용된다. MgO는 Mg^{2+}가 Ca^{2+}와 치환 고용되며 그 한계는 1,550℃에서 2%, 1,420℃에서 1.5%, 1,300℃에서 0.8%이다. Al_2O_3의 고용한계는 온도에 무관하게 1%이며 $Ca^{2+}+Si^{4+}$에 대하여 $2Al^{3+}$로, $3Si^{4+}$에 대하여 $4Al^{3+}$의 형식으로 치환되면서 남은 한개의 Al^{3+}는 8면체 빈자리에 고용된다. Fe_2O_3의 고용한



〈表-5〉 **Dependence of the polymorphic modification of alite in production clinkers on the MgO and SO_3 contents of the clinker[8)]**

Stabilization of Different Polymorphic Forms of Major Cement Minerals by Foreign Ions[2)]

〈表-2〉

C_3S	C_2S	C_3A	Aluminoferrite phase
T_I (triclinic) C_3S can be stabilized by Cr_2O_3 (up to 1.4%); Fe_2O_3 (0.9%); Ge_2O_3 (0.9%); Al_2O_3 (0.45%); MgO (0.55%); ZnO (0.8%); etc. T_{II} (triclinic) C_3S can be stabilized by Fe_2O_3 (1.1%); Ge_2O_3 (1.9%); Al_2O_3 (1.0%); MgO (1.4%) and ZnO (1.8%). M_I (monoclinic) C_3S can be stabilized by MgO (2%) and ZnO (2.2%). M_{II} (monoclinic) can be stabilized by ZnO (4.5%) and R by ZnO (5%).	α-phase by $Ca_3(PO_4)_2$ or $CaNaPO_4$ and also with alkali oxides and Al_2O_3 or Fe_2O_3. α′-phase by SrO (20%) or BaO (20%) or K_2O (4%). β-phase is stabilized by B_2O_3 (≤0.5%) and by PO_4^{3-}, VO_4^{3-}, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, etc., and also by alkalies, Na_2O or K_2O (0.17-0.27%). γ-phase is stable at room temperature but 0.5% Fe_2O_3 addition makes it free from phase impurity.	Cubic C_3A is obtained by the addition of Na_2O (up to 1.9%). Orthorhombic C_3A is obtained by the addition of (3.7 to 4.6%) Na_2O. Tetragonal C_3A is obtained by the addition of 5.3% Na_2O. Pseudotetragonal C_3A is obtained by the addition of K_2O. Orthorhombic C_3A can also be obtained by the addition of 4.1% SiO_2 + 2.9% K_2O + 2.3 MgO + 1.0% Fe_2O_3. Monoclinic C_3A– by the addition of Na_2O (4.6-5.7%).	The ferrite phase is represented by C_2 (A, F) in which there is complete miscibility between C_2F and hypothetical "C_2A" up to C_4AF. C_4AF and C_6A_2F are the common compositions encountered in cement. The ferrite phase contains a high percentage of foreign ions as impurity.

Typical compositions of phases in Portland cement clinkers (weight per cent)

〈表-3〉

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	Mn_2O_3	Fe_2O_3
Alite	0.1	1.1	1.0	25.2	0.2	0.0	0.1	71.6	0.0	0.0	0.7
Belite	0.1	0.5	2.1	31.5	0.2	0.1	0.9	63.5	0.2	0.0	0.9
Aluminate											
(cubic)	1.0	1.4	31.3	3.7	0.0	0.0	0.7	56.6	0.2	0.0	5.1
(orthorhombic)	0.6	1.2	28.9	4.3	0.0	0.0	4.0	53.9	0.5	0.0	6.6
(low Fe)	0.4	1.0	33.8	4.6	0.0	0.0	0.5	58.1	0.6	0.0	1.0
Ferrite	0.1	3.0	21.9	3.6	0.0	0.0	0.2	47.5	1.6	0.7	21.4
Ferrite (low Al)	0.1	2.8	15.2	3.5	0.0	0.0	0.2	46.0	1.7	0.7	29.8

Crystal data for the dicalcium silicate polymorphs[1)]

〈表-4〉

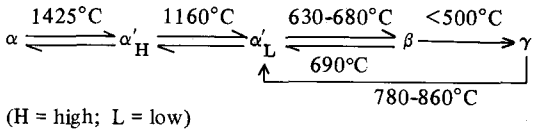
Polymorph	Cell parameters (lengths in nm)				Space group	Z
	a	*b*	*c*	Angle		
α	0.5579		0.7150	γ = 120°	P31c	2
α'_H	0.949 (3 x 0.548)	0.559	0.685		Pcmn	4
α'_L	2.0871 (3 x 0.6957)	0.9496	0.5600		$Pna2_1$	12
β	0.5502	0.6745	0.9297	β = 94.59°	$P2_1/n$	4
γ	0.5081	1.1224	0.6778		Pbnm	4

계는 1.1%로 $Ca^{2+}+Si^{4+}$에 대하여 $2Fe^{3+}$가 치환된다. Al_2O_3와 Fe_2O_3가 함께 고용할 때는 그 중 하나의 고용한계는 다른 것의 존재로 감소된다. C_3S에 불순성분이 고용되면 고온 변태가 상온까지 지속된다. 〈表-2〉는 C_3S의 안정화에 필요한 안정제의 양을 보여주고 있으며[7] 〈그림-5〉는 MgO와 SO_3의 함량에 따른 alite의 다형 변형 의존성을 보여주고 있다.[8] 또 SO_3 양의 증가는 alite 결정의 이상성장을 일으키며[9] 적당량 이상의 SO_3는 alite의 생성을 억제한다. 순수한 C_3S는 73.7%의 CaO와 26.3%의 SiO_2로 되어 있으나 포틀랜드 시멘트 중의 alite에는 CaO와 SiO_2 이외에도 MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3, alkali 등 여러 불순물을 함유하고 있으며 주로 M_1과 M_3로 되어 있다. 〈表-3〉은 대표적인 조성을 나타낸 것이다.

Alite는 고온변태일수록 복굴절이 크며 복굴절의 크기를 비교함으로써 고온변태로부터의 전이를 예측할 수 있다. 크링카 중의 alite는 큰 결정일 경우 중심부는 초기의 저온에서 생성한 것이므로 주변부에 비하여 복굴절이 적다. 고온 변태는 저온 변태보다 수화활성이 크다.

3. Belite

크링카 중에서 alite 다음으로 많은 양을 차지하고 있는 belite는 C_2S를 주성분으로 한 고용체로서 alite처럼 다른 성분이 미량 고용되어 있다. 순수한 C_2S에는 α, α′(고온형의 α'_H, 저온형의 α'_L), β 및 γ의 5개 변태가 알려져 있다.



(H = high; L = low)

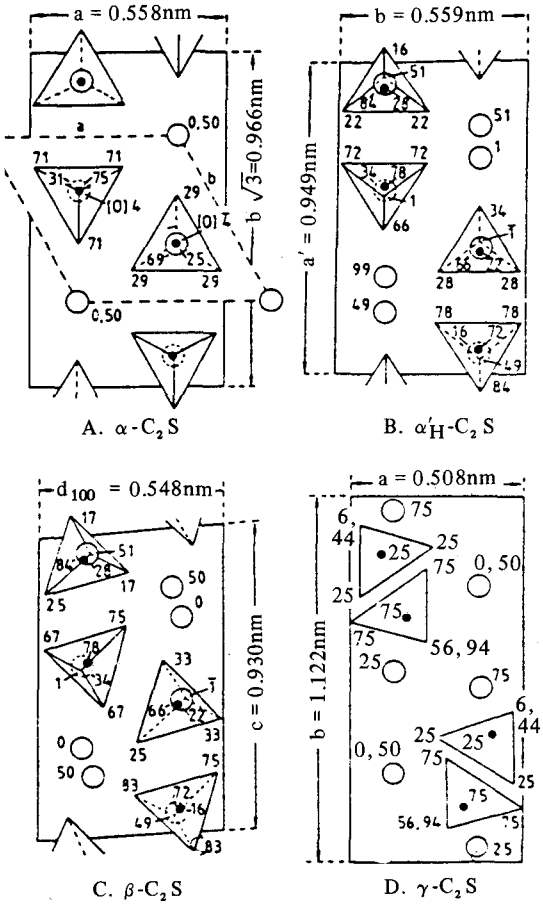
〈그림-6〉은 C_2S 다형의 결정구조를 나타낸 것으로[10] 이 5개의 변태 중 α, α'_H, α'_L, β의 4개는

glaserite (β-K_2SO_4) 형의 구조로서 SiO_4 사면체의 배향의 변화와 Ca^{2+} 이온의 작은 이동으로 α-C_2S 구조로부터 약간 편기되어 있다. 8개의 Ca^{2+} 중 4개는 SiO_4 사면체의 서로 반대쪽에 2개씩 있으며 나머지 4개는 SiO_4 사면체 사이에 있다. γ 형의 구조는 Olivine (Mg_2SiO_4) 형 구조로서 6배위 위치에 Ca^{2+}가 있으며 상온에서 안정한 상태로 물과 반응하지 않는다.

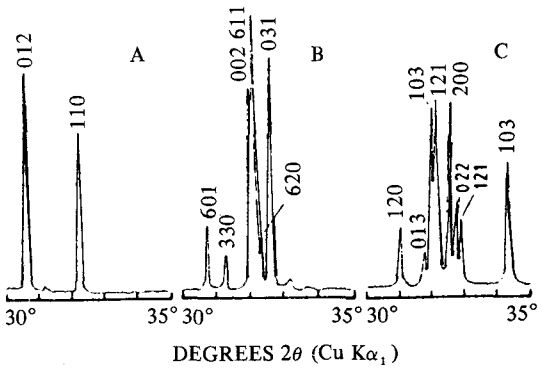
〈그림-7〉은 C_2S의 각 변태의 X선 회절 특징 pattern이며 〈表-4〉는 결정학적 성질이다.

고온형의 α상을 급냉하면 대부분 저온 준안정형의 β상으로 변화하며 실제의 크링카 중의 belite에는 0~40%의 α상을 함유하기도 하나 α'상이 상온까지 남는 경우는 없다. γ'상은 다른 것에 비하여 치밀하지 못하므로 냉각시 γ로 변화할 때 체적 팽창을 일으켜 분말로 되는데 이 현상을 dusting이라 한다.

Belite는 현미경으로 관찰하면 구형으로 특정의 결정면을 보이지 않는다. 결정 내부에는 미세한 평행선이 나타나는데 이는 냉각시 $\alpha \rightarrow \alpha'$ 전이에 의



〈그림-6〉 **Crystal structures of C_2S polymorphs[10]. Large, open circles represent calcium atoms, small full circles, silicon atoms and triangles, tetrahedra of oxygen atoms.**

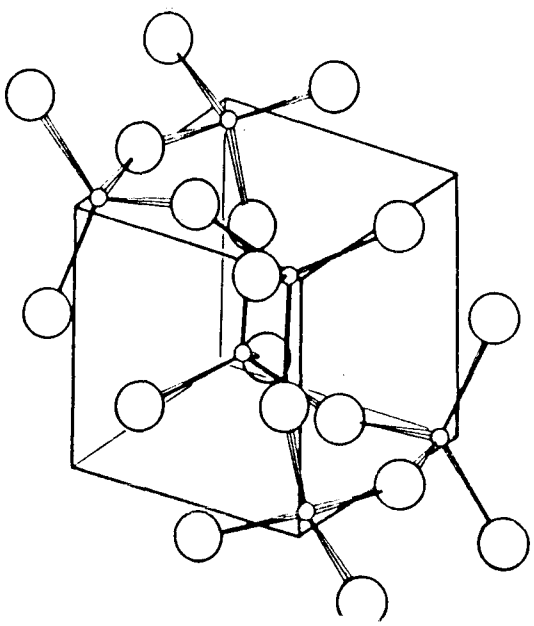


〈그림-7〉 **Portions of XRD powder patterns of (A) α-C_2S at 1500°C, (B) α'_L-C_2S at 1000°C and (C) β-C_2S[11]**

Modifications of the C_3A structure, of general formula $Na_{2x}Ca_{3-x}Al_2O_6$[1]

〈表-5〉

Approximate Na_2O (%)	Compositional range x	Designation	Crystal system	Space group
0–1.0	0–0.04	C_I	Cubic	Pa3
1.0–2.4	0.04–0.10	C_{II}	Cubic	$P2_13$
2.4–3.7	0.10–0.16	C_{II} + O	–	–
3.7–4.6	0.16–0.20	O	Orthorhombic	Pbca
4.6–5.7	0.20–0.25	M	Monoclinic	$P2_1/a$



〈그림-8〉 **Al_6O_{18} ring in the structure of C_3A, showing the situations of the aluminium atoms near to the corners of a cube[12].**

한 것으로 α'상은 α상에 비하여 불순물의 고용량이 적으므로 α상에서 α'상으로 될 때 이 불순물이 α상과 α'상의 경계선에 석출하여 나타난 것이다.

순수한 C_2S는 CaO 65.1%, SiO_2 34.9%이나 크링카 중의 belite 중에는 4~6%의 다른 산화물이 고용되며 대부분이 Al_2O_3와 Fe_2O_3이다. 이들 고용성분은 고온형의 C_2S를 안정화시키는 작용도 하고 있다. $\beta \rightarrow \gamma$ 전이를 막아 주는 효과가 있는 성분으로는 Al_2O_3, Fe_2O_3, Na_2O, B_2O_3, BaO_2, Cr_2O_3, MnO_2, P_2O_5 등이 알려져 있다. 〈表-3〉에 대표적인 조성을 보여주고 있으며 〈表-2〉에 안정제의 양을 보여주고 있다.

Belite의 색은 냉각속도에 따라 변하는데 급냉일 경우는 무색이나 서냉으로 됨에 따라 황담색에서 갈색으로 진해진다. Belite는 저온변태가 복굴절이 크고 복굴절이 적은 쪽이 수화활성이 크며 γ-C_2S는 상온에서도 거의 수화하지 않는다.

4. 간 극 상

크링카의 온도가 1,300℃ 이상이 되면 액상이 증가한다. 이 액상의 주성분은 CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3로 되어 있는데 이것을 냉각하면 먼저 aluminate상이, 이어서 ferrite상이 alite와 belite 결정 사이에 석출하여 간극상을 형성한다. 또 크링카에는 SiO_2 등 다른 성분도 공존하고 있으므로 glass상이 될 수도 있다. 간극상의 결정은 아주 작아 현미경으로 식별하기는 힘들다.

1) Aluminate상

Aluminate상은 C_3A를 주성분으로 alkali가 미량 고용되어 있으며 그 일부는 황산 alkali로서 존재하고 있다. 간극 물질 중에서도 alkali는 특히 aluminate상에 많이 고용되어 C_3A의 결정 구조를 변화시키고 있다.

순수한 C_3A는 cubic으로 다형은 존재하지 않으며 Ca^{2+}와 $Al_6O_{18}^{18-}$의 식을 갖는 6개의 AlO_4 사면체의 고리로 구성되어 있으며 이 고리들은 일그러져서 Al 원자들이 입방체의 6개 꼭지점 근처에 위치해 있다(〈그림-8〉).[12]

C_3A는 $Ca^{2+} \rightleftharpoons 2Na^+$와 같은 치환 고용, Al^{3+}가 Fe^{3+}와 치환 고용으로 사방정 C_3A로 전이한다. $Ca^{2+} \rightleftharpoons 2Na^+$ 치환으로 $Na_{2x}Ca_{3-x}Al_2O_6$로 되는데 Na_2O가 약 1%(x=0.04)까지는 구조의 변화가 없이 치환되며 치환율이 커지면 구조가 바뀐다(〈表-5〉). 다른 치환체가 없으면 상한선은 5.7%이다. 그러나 SiO_2가 공존하면 $Ca^{2+}+Al^{3+} \rightleftharpoons Na^+ + Si^{4+}$의 치환도 안정화를 높여준다. C_3A에 대한 Fe_2O_3의 고용은 C_2A, C_2F를 잇는 조성이 연속적으로 변화하는 완전고용이다.

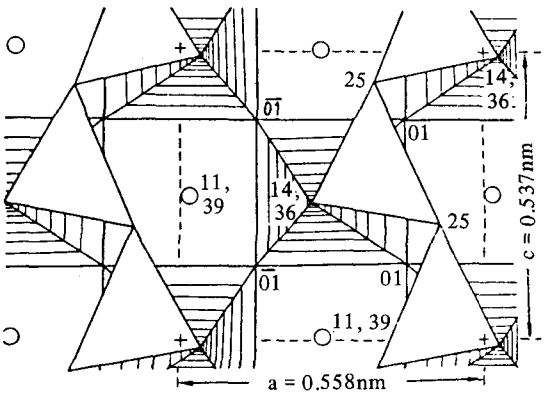
C_3A의 구조에는 O와 M형의 modification외에 proto C_3A modification이 있는데 O와 M은 상온에서는 준안정상이나 급냉으로 얻어지며 proto C_3A는 구조가 흐트러진 결정성이 낮은 것으로 크링카 액상을 급냉이나 낮은 온도에서의 결정화에 의하여 준안정적으로 얻어지는데 치환량이 매우 많으며 예를 들면 Fe/Al의 비가 0.54나 된다.[13]

순수한 C_3A는 CaO 62.3%, Al_2O_3 37.7%로 되어 있는데 calcium과 aluminium의 상당량이 치환되어 불순 산화물량은 cubic에 대하여 약 13%이고 orthorhombic modification에 대하여 약 20%이다. 이에 상당하는 Na_2O의 양은 cubic 형에 대해 약 1%이고 orthorhombic 형에 대하여 2~4%이

Crystal data for ferrite phases in the series $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$ [1)]

〈表-6〉

x	Unit cell parameters (nm)			Space group	X-ray density (kg m^{-3})
	a	b	c		
0	0.55980	1.47687	0.54253	Pcmn	4026
0.285	0.5588	1.461	0.5380	Ibm2	3862
0.36	0.5583	1.458	0.5374	Ibm2	3812
0.50	0.55672	1.4521	0.5349	Ibm2	3732
1	0.541	1.445	0.523	Ibm2(?)	3480



〈그림-9〉 **Crystal structure of C_4AF and showing calcium atoms (open circles), (Al, Fe)O_4 tetrahedra (triangles) and (Fe, Al)O_6 octahedra (hatched squares)[14)].**

다. 〈表-3〉은 대표적인 조성이다.

2) Ferrite 상

Ferrite상은 $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$ $0<x<0.7$의 연속 고용체로서 보통 C_4AF로 나타내고 있는 C_2A-C_2F계 고용체이다. 크링카 중에서 ferrite상의 조성은 생성조건에 따라 다르나 대개는 C_6AF_2~C_6A_2F 사이에 존재한다. 〈그림-9〉는 $0.33<x<0.7$ 범위에서의 구조를 보이고 있는데[14)] perovskite와 유사한 꼭지점을 공유하는 팔면체의 층과 사면체 고리로 이루어지고 이들 다면체에 둘러싸인 큰 공간에 Ca가 있다. 〈表-6〉은 여러 조성의 결정의 물성을 보이고 있다.

크링카에서 ferrite 상의 조성은 C_4AF (CaO 46.1%, Al_2O_3 21%, Fe_2O_3 32.9%)와 다르며 약 10%의 다른 산화물을 함유하고 있는데 Fe의 일부는 Mg^{2+}와 또 Si^{4+}와 Ti^{4+}도 치환되어 있다. 〈表-3〉은 대표적인 조성 예이다.

〈REFERENCES〉

1) H. F. W. Taylor, Cement Chemistry, Academic Press (1990).
2) P. Barnes, Structure and Performance of Cement, Appl. Sci. Publishers (1983).
3) R. Kondo, S. H. Choi, 5th Inter. Symp. Chem. Cement (1986).
4) F. Nishi, Y. Takeuchi, Zeit. Krist. **168**, 197 (1984).
5) M. Regourd, Rev. Mater. Constr. (620) 167 (1967).
6) I. Maki, K. Kato, Cem. Conc. Res. **12**, 93 (1982).
7) S. N. Ghosh, Advances in Cement Technology, 291 Pergamon Press (1983).
8) I. Maki, K. Goto, Cem. Conc. Res. **12**, 301 (1982).
9) K. S. Han, S. H. Choi, S. B. Cho, S. Y. Hong, J. H. Kim, 2nd NCB Inter. Seminar Cem. Build. Material (1989).
10) S. Udagawa, K. Urabe, T. Yano, M. Natsume, Yogyo Kyokai Shi, 88, 285 (1980).
11) M. Regourd, A. Guinier, 6th Inter. Cong. Chem. Cement (1974).
12) P. Mondal, J. W. Jeffery, Acta, Cryst. **B31**, 689 (1975).
13) K. S. Han, J. A. Gard, F. P. Glasser, Cem. Conc. Res. **11**, 79 (1981).
14) A. A. Colville, S. Geller, Acta. Cryst. **B27**, 2311 (1971).