

시멘트 크링카 광물인 에일라이트 (Alite)

이 승 현 (군산대학교 신소재·나노화학공학부 교수)

포틀랜드 시멘트의 크링카는 석회석, 점토, 규석, 산화철 원료를 적당량씩 배합하여 1,450°C 전후의 고온에서 소성하여 소고한, 직경 1cm 정도 크기의 구상입자의 집합체이다. 그 주성분은 CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃로 4성분의 조합에 의한 시멘트 화합물인 3CaO·SiO₂(이하 C₃S), 2CaO·SiO₂(이하 C₂S), 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃(이하 C₄AF), 3CaO·Al₂O₃(이하 C₃A)가 만들어진다. 그러나 포틀랜드 시멘트 크링카를 구성하고 있는 화합물은 순수하게 네가지 화학성분으로 구성되어 있지 않고, Mg, Na, Fe, K 등의 원소가 고용되어 있다. 그래서 순수한 C₃S에 Mg, Na, Fe, K 등 소량 및 미량원소가 고용되어 있는 것을 에일라이트(Alite)라 한다. C₂S에 고용되어 있는 것을 벨라이트(Belite), C₄AF에 고용되어 있는 것을 페라이트(Ferrite), C₃A에 고용되어 있는 것을 알루미네이트(Aluminate)라 한다. 보통 포틀랜드 시멘트에서 표준적 함유량은 에일라이트 50%, 벨라이트 26%, 알루미네이트 9%, 페라이트 9%이다. 본고에서는 포틀랜드 시멘트에 가장 많이 함유되어 있으며, 시멘트의 성질을 좌우하는 에일라이트에 대해서 알아보기로 한다.

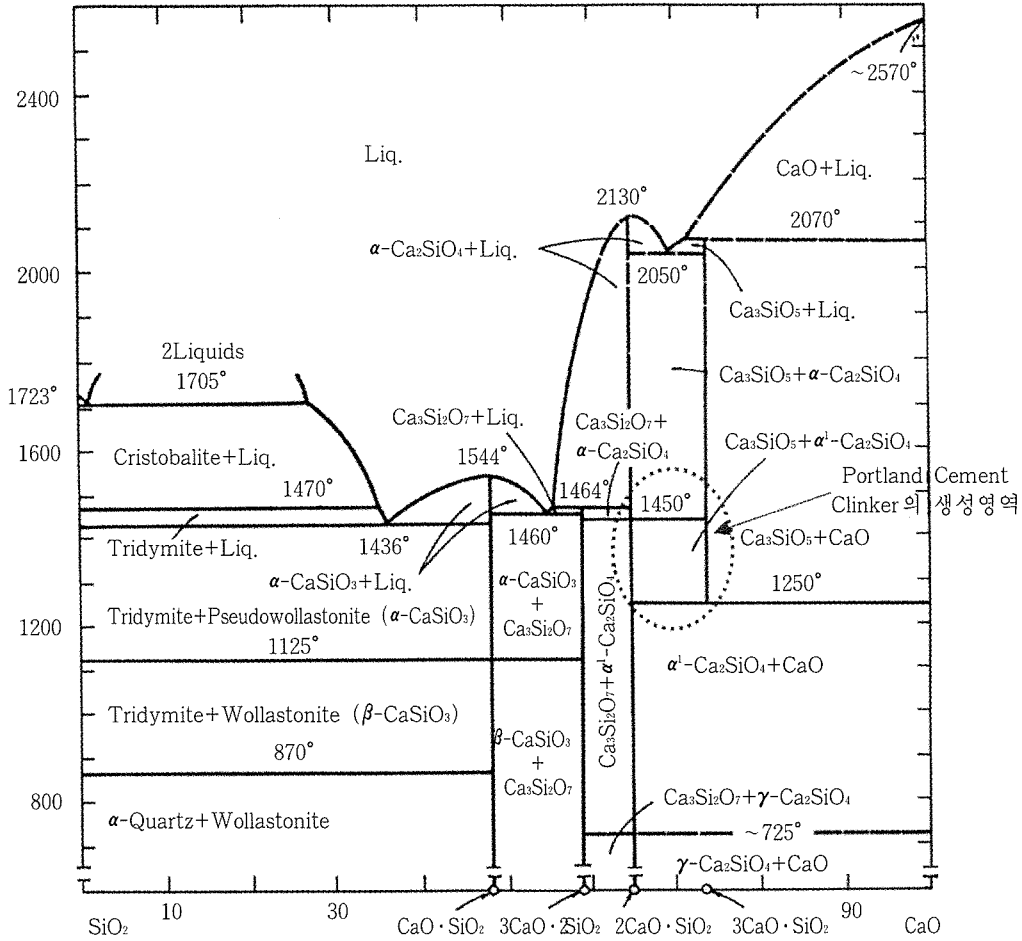
1. 에일라이트가 만들어지는 과정

포틀랜드 시멘트의 크링카가 만들어지는 과정은 액상이 일부 관여하는 고상반응인 것으로 알려져 있다. 특히 C₂S가 C₃S로 변화하는 과정은 1,300°C 이

상의 고온이며, 액상이 계재함으로써 그 생성양은 급증한다. 즉 고상을 구성하고 있는 성분이 용액으로 용해하여 C₃S의 석출이 반복하여 행해지는 것으로 생각되며, 결과적으로 확산이 용액을 통하여 이루어지고 있다. 일반적으로 C₂S로부터 C₃S의 생성 속도는 액상이 많고, C₂S 입경이 미세하고 온도가 높을수록 촉진된다. 실제 시멘트 크링카 생성에서는 일단 고상반응에 의해 C₂S, C₄AF 등이 생성된 다음, 1,300°C 이상의 고온에서 용액이 생성되기 시작하고, 여기에 미반응 CaO와 C₂S가 용해하여 과포화상태로부터 C₃S가 정출된다.

시멘트 크링카의 생성에 가장 관계가 깊은 것이 CaO-SiO₂ 상태도로 <그림-1>에 나타났다. 상태도를 보면 SiO₂ 측으로부터 CS, C₃S₂, C₂S, C₃S의 4종의 다른 화합물이 존재하고 있다. 이 중에서 특히 CaO 측의 C₂S와 C₃S는 불안정한 화합물이며, 물과 신속하게 반응하여 수화물로서 안정하려고 하는 성질을 갖기 때문에 시멘트 화합물로 이용할 수 있다.

CaO는 용점이 2,570°C인 염기성 산화물인데, 산성산화물인 SiO₂와 반응함에 따라 신속하게 용점을 낮추고, 그 과정에서 앞서 언급한 4종류의 CaO-SiO₂계 화합물을 순차적으로 생성한다. 그러나 일정한 용점을 가지고 있는 것은 C₂S와 CS뿐이며 C₃S와 C₃S₂는 고체와 액체로 분해되는 분해용해를 한다. 포틀랜드 시멘트의 크링카 생성영역을 보면, 조성은 C₃S와 C₂S사이, 온도는 1,200~1,600°C의 사이라고 생각하면, 포틀랜드 시멘트의 제조조건은 상당히 좁



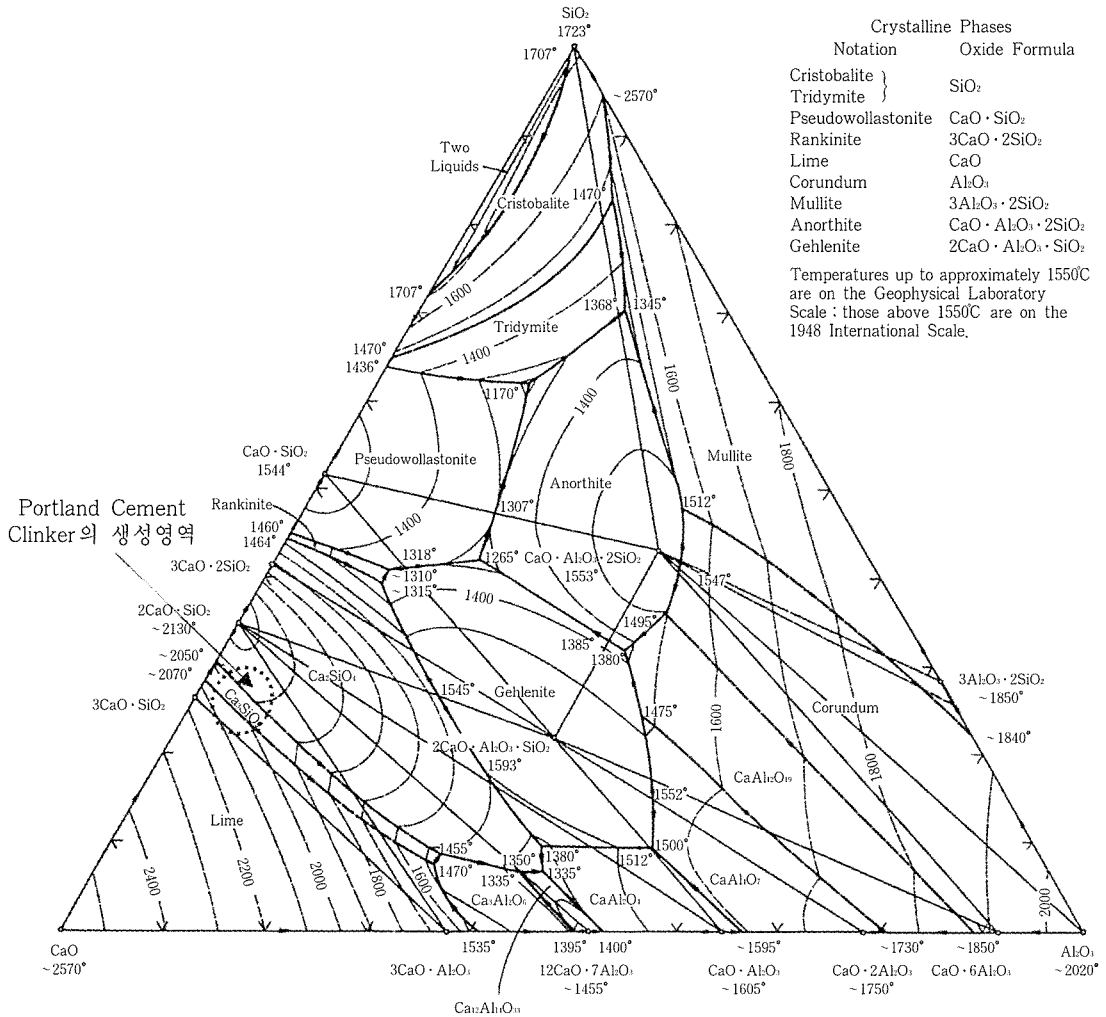
〈그림-1〉 CaO-SiO₂ 상태도

은 범위에 한정되어 있다는 것을 알 수 있다. 그러나 실제로는 불순성분의 고용이나 유리상 등의 영향에 의해 이 생성영역은 상당히 달라진다.

이 영역에서 CaO가 SiO₂측으로 조금 벗어나면 C₃S₂나 CS가 각각 정출된다. 또 낮은 온도측으로 벗어나면 C₃S는 생성되지 않는다. 원료의 성분조정이나 온도제어가 대단히 중요한 기술적인 문제라는 것을 충분히 예측할 수 있다. 이 상태도에서 보면 1,250°C 이하가 되면 C₃S는 C₂S와 CaO로 분해되어 버리는 것을 알 수 있는데, 실제로는 이 분해속도는 매우 느리고, 또한 불순성분의 고용에 의해 안정화되

어 있으므로, C₃S를 상온까지 냉각하는 것은 어렵지 않다.

실제 시멘트 제조에 접근하기 위해서는 CaO-SiO₂계보다 〈그림-2〉의 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 상태도가 훨씬 유리하다. 삼각좌표의 정점에 위치하고 있는 CaO, Al₂O₃, SiO₂ 순수성분은 모두 고용점이며 산의 높이가 가장 높게 되어 있는데 화살표가 나타나는 방향으로 조성이 변화함에 따라 저융점화하여, 중앙은 골짜기처럼 되어 있다. 중간화합물은 그 골짜기 안에 각각 작은 산을 형성하고 있다. 3성분계 화합물은 CAS₂(Anorthite), C₂AS(Gehlenite)가 존재한

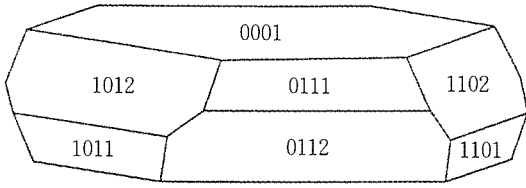


〈그림-2〉 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 상태도

다. 이 상태도에 표시되어 있는 화합물의 생성영역은 액상을 냉각하면 결정이 석출되기 시작하는 초정역을 나타내고 있다. 시멘트 크링카의 생성영역은 〈그림-2〉 안에 나타낸 바와 같이 좁은 범위에 있지만, 실제 크링카의 생성영역은 초정면보다도 조금 더 아래쪽에 있으며 1,500~1,800°C에서 C₃S, C₂S, C₃A의 공존영역을 나타내고 있다. 이 부근에서 CaO, SiO₂, Al₂O₃의 양비나 그밖의 성분의 양이 크링카내의 시멘트 화합물의 양비에 커다란 영향을 미

친다.

석회석에서 나온 CaO와 점토에서 나온 SiO₂의 고상반응은 1,100°C 정도부터 활발해져서 먼저 α'-C₂S가 생성된다. CaO의 양이 충분하면 1,200°C에 이르러 모든 SiO₂가 C₂S로 된다. C₂S는 1,300~1,400°C에서 C₂S와 CaO의 고상반응으로 생성되기 시작하는데, 불순성분의 일부가 용해함으로써 다소간의 액상이 생성되지 않는 한 그 반응속도는 매우 느리다. CaO-SiO₂계에 Al₂O₃나 Fe₂O₃가 첨가되면



〈그림-3〉 C₃S의 결정 외형

액상 생성온도는 1,260°C까지 저하하여 C₃S의 생성이 촉진된다.

2. 에일라이트의 화학조성과 결정구조

시멘트 크링카 중의 에일라이트는 약 절반을 차지하는 무색의 각진 결정이다. 결정입경을 조사하면 5~60 μ m, 밀도는 3.12~3.19g/cm³의 범위이다. 주사 전자현미경에서 관찰되는 합성 에일라이트는 육각판상에 가까운 결정이 스텝상으로 성장하고 있다. C₃S에는 몇 개의 변태가 알려져 있는데, 어느 것이나 육면체정에 가깝고, 통상적으로는 육방격자(a=7Å, c=25Å)로 표현된다. 그 결정외형은 〈그림-3〉과 같이 저면(0001)면이 크게 성장한 육각판상결정으로 되어 있다. C₃S는 기본조성식을 Ca₁₀₆Si₃₆O₁₈₀으로 나타낼 수 있는데, 분리된 에일라이트의 실험식은 Ca₁₀₆Mg₂(Na_{1/4}K_{1/4}Fe_{1/2})(Al₂Si₃₄)O₁₈₀와 같이 나타낼 수 있다. 이 실험식에는 양이온이 과잉으로 격자점에 들어있는 셈이 되기 때문에, 구조화학적 양론관계를 유지한다고 하면 Ca₁₀₄Mg₂Al(Na_{1/4}K_{1/4}Fe_{1/2})(AlSi₃₅)O₁₈₀로 표시할 수 있다. 에일라이트에 함유된 불순물 가운데 MgO, Al₂O₃ 이외의 성분은 소량이므로, 이들을 무시하고 조성식을 고쳐 쓰면 Ca₁₀₅Mg₂Al(AlSi₃₅)O₁₈₀가 된다.

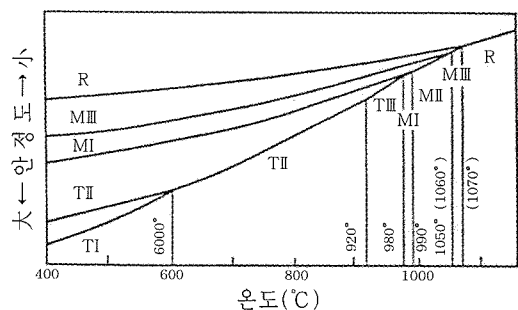
C₃S의 안정영역은 1,250~2,070°C이며, 1,250°C 이하에서는 C₂S와 CaO로 분해되지만 그 분해속도는 대단히 늦기 때문에, 실제로는 C₃S를 상온까지 냉각할 수 있다. 또 분리된 C₃S에는 CaO, SiO₂의 두 성분 이외의 성분이 상당히 공존하고 있기 때문에, C₃S

의 안정영역은 상태도에 나타난 것보다 낮아질 것이다.

C₃S에는 8개의 결정형태가 있다. 삼사정의 TI, TII, TIII, 단사정의 MI, MII, MIII, 능면체 R의 합계 7종의 변태가 알려져 있다. 순수한 C₃S를 가열하면 TI은 620°C에서 TII로 전이하고, TII는 920°C에서 TIII, TIII는 980°C에서 MI, MI은 990°C에서 MII, MII는 1,050°C에서 MIII, MIII는 1,070°C에서 R로 전이한다. 이와 같은 C₃S의 상태도를 〈그림-4〉에 나타냈다. 삼사정(T), 단사정(M)은 모두 고온 안정형인 능면체정(R)가 조금 비뚤어진 구조이고, T와 T사이, M과 M사이의 결정 전이에 따른 에너지의 출입은 극히 적다.

C₃S에 불순성분이 미량 고용되면 전이가 도중에 멈추고, 고온 변태를 상온에서 얻을 수 있다. 불순물로서 MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃의 3성분이 C₃S에 고용되어, 고온형이 안정화 된다. MgO를 포화량(1,550°C)까지 고용시키면, MI을 상온까지 냉각할 수 있지만 고용량이 적으면 TI, TII로 된다. Al₂O₃, Fe₂O₃는 각각 단독으로는 MI을 안정화에 효과가 없지만, MgO와 조합하여 첨가하면 MI을 안정화시킬 수 있다.

포틀랜드 시멘트 크링카내의 에일라이트는 MI, MIII가 주체이며, 드물게 R, TII가 함유되어 있다. 로터리 키른(Rotary Kiln)내에서 고온으로 충분히 소성하면, C₃S내에 불순성분이 포화량 들어가 고용되면서 결정성도 향상된다. 따라서 급냉해도 저온형 변태로의 전이가 억제되어 비뚤어진 M상으로 되므

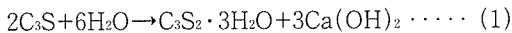


〈그림-4〉 C₃S의 상태도

로, 수화강도가 커진다.

3. 에일라이트의 수화

에일라이트의 수화가 완전히 종료되었을 때의 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있으나, 수화기구에 대해서도 많은 설이 있는데, 특히 수화초기의 유도기가 논의의 중심이 되고 있다. 현재 에일라이트의 수화에는 두가지 가설이 있다.



첫번째의 가설을 보면, C_3S 는 물과 접촉하면, Ca^{2+} 와 SiO_4^{4-} 를 방출하면서 급속히 용해된다. 이것이 최초의 발열이다. C_3S 의 용해에 의해 액상속의 Ca^{2+} 는 과포화현상을 나타내며, 곧바로 가수분해를 일으켜 $H_2SiO_4^{2-}$ 를 함유한 불안정한 $Ca(OH)_2$ 가 석출되기 시작한다. Ca^{2+} 의 농도증가는 CaO/SiO_2 비가 낮은 반고상막을 만들고, 가장 바깥쪽에 Ca^{2+} 를 화학흡착한다. 액상속에 존재하는 SiO_4^{4-} 는 $Ca(OH)_2$ 의 핵생성을 억제하는 효과가 있다. C_3S 표면의 CaO/SiO_2 비가 낮은 막은 점차 그 두께가 증가하면서 내부의 C_3S 층에서 Ca^{2+} 가, 외부의 액상층에서 H_2O 가 각각 속도는 느리지만 상호 확산하여 액상속의 Ca^{2+} 농도를 증가시켜 간다.

수화초기의 에일라이트 표면의 CaO/SiO_2 비 변화를 보면, 최초의 30초 동안에 Ca^{2+} 의 용해에 의해 CaO/SiO_2 비는 2.3으로 저하하지만, 1분 후에는 Ca^{2+} 의 화학흡착에 의해 몰비는 2.8로 증가한다. 유도기간 중 몰비는 점차 저하해 가지만, 이것은 Ca^{2+} 의 용출에 의해 미수화 C_3S 의 가장 바깥쪽에서 나온 낮은 몰비 CaO/SiO_2 층의 두께가 증가하기 때문이라고 생각되고 있다. 그리고 액상속의 Ca^{2+} 농도가 최고치에 도달하면 유도기는 끝나고, 제2발열이 점차 시작되며, 액상속에서 C-S-H상과 $Ca(OH)_2$ 의 핵생성반응이 신속하게 일어난다고 생각된다.

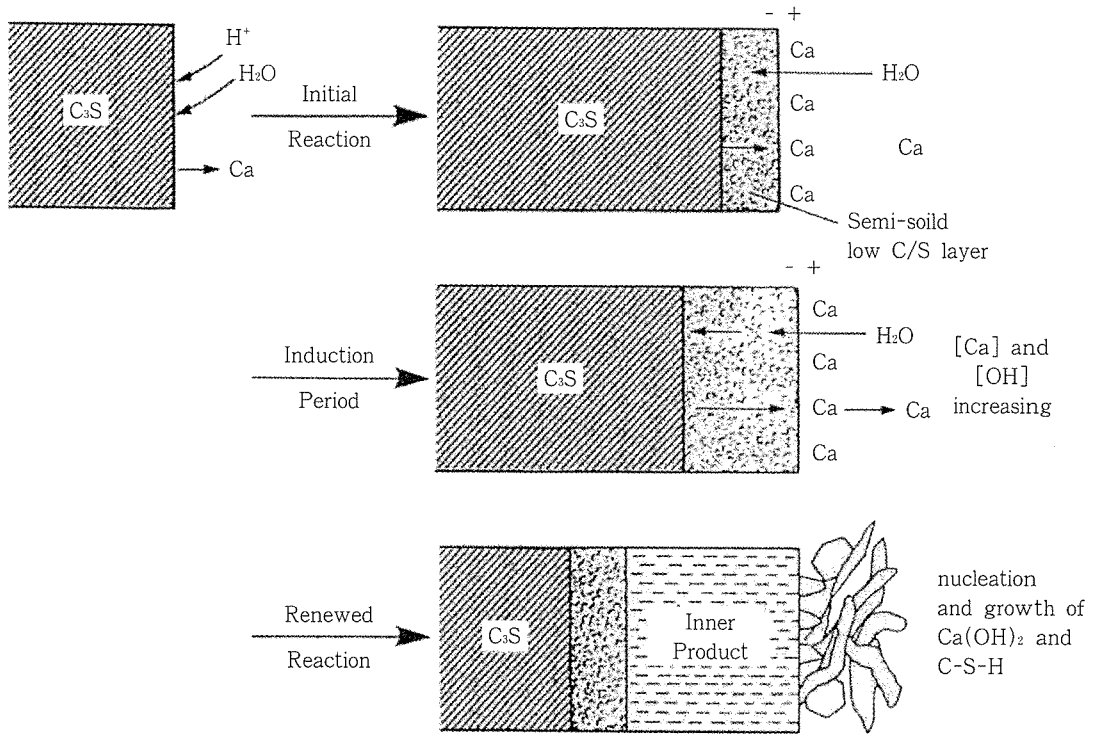
C-S-H상은 저결정성이어서 X선 회절법으로는 그 구조를 알 수 없다. 현재로는 규산이온을 트리메

칠실린 유도체로 변환시켜 분리정량하는 방법이 행해지고 있다. 이 방법에 따라 C-S-H상의 구조를 조사해 보면, Ca^{2+} 농도 저하와 함께, 수소규산이온이 점차 중합하여 $Si_2O_7^{6-}$ 를 거쳐 세상의 $(SiO_3)_n^{2n-}$ 로 변화해 간다.

유도기 후의 C-S-H상의 생성은 C_3S 입자 내부로 끼어들어간 내부 생성층과 액상으로부터 석출된 외부 생성층의 2가지로 나눌 수 있다. 즉, 물의 침입과 함께 낮은 몰비 CaO/SiO_2 반고상막은 더욱 C_3S 내부로 들어감과 동시에 내부 생성층을 형성한다. 내부의 C_3S 에서 유리된 Ca^{2+} 의 일부는 도중에 내부 생성층에 머물러, 반응하여 CaO/SiO_2 비를 높이고, 통과한 이온은 외부 생성층을 성장시킨다. 이 반응은 C_3S 입자가 완전히 소멸될 때까지 계속되며, 최종적으로 CaO/SiO_2 비는 약 1.5로 되고, 생성물은 C-S-H(II)와 $Ca(OH)_2$ 로 된다. 이상 기술한 C_3S 의 수화기구를 표현하면 <그림-5>와 같이 된다.

또 하나의 가설은 수화과정에서 C-S-H상이 C_3S 입자 주위에 보호막을 형성하여 연속적인 3종의 C-S-H상이 생성된다고 하는 이론이다. 먼저, 물과 접촉한 직후의 발열반응에서 C_3S 입자표면에 비정질의 C_3SH_n (제1수화물) 막이 생성되어, 그 후의 수화를 억제하는 역할을 하는 유도기가 된다. 유도기중 액상의 Ca^{2+} 농도 상승과 함께 제1수화물은 CaO/SiO_2 비 0.8~1.5이며, 박막상인 제2수화물 C-S-H(I)로 변화해 간다. 유도기중, C-S-H(I)은 반투막이 되어 C_3S 입자를 둘러싸고, 물은 침투하여 안쪽으로 흘러들어가며, 한편, Ca^{2+} 은 바깥쪽으로 확산하는데, Si는 움직이기 어렵기 때문에 막의 안쪽은 Si가 풍부한 용액이 되고, 바깥쪽은 Ca가 풍부한 용액으로 되어 있다. 유도기의 끝에 막은 팽창에 의해 파괴되고, 2가지 용액이 섞여 C-S-H(II)가 생성되는 것으로 생각된다.

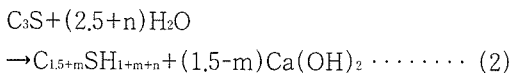
유도기의 존재가 핵생성 억제에 기인하든, 보호막의 형성에 기인하든, 본질적으로는 그다지 큰 차이가 없으며, 실제 수화기구는 2가지 설의 조합이라고 생각되고 있다. 즉, 수화초기에는 불안정한 과포화용



〈그림-5〉 C₃S의 수화반응 기구

액으로부터 불안정한 C-S-H상과 Ca(OH)₂가 석출되고, 수화후기에는 미수화 C₃S입자를 둘러싼 C-S-H막속에서 H₂O ↔ Ca²⁺의 상호확산이 일어나, C-S-H 층은 내부로 층의 두께를 키워가면서 내부의 C₃S를 침식해 간다고 보는 것이 가장 타당할 것으로 생각된다.

C₃S의 수화과정에서 곧바로 생성되는 C₃SH_n, C_{0.8-1.5}SH_{1.0-1.5}로 표현되는 C-S-H(I), C_{1.5-2.0}SH₂로 표현되는 C-S-H(II) 등 조성이 확실하지 않은 몇 개의 저결정성 C-S-H상이 존재하는 것을 알 수 있다. 여기에 W/C를 고려하면, C₃S의 수화반응은 다음과 같이 표현하는 것이 타당할 것이다.



C-S-H(II)는 Tobermorite Gel이라고도 불리는

섬유상 수화물이며, 수화 28일 후에는 직경 0.1μm, 길이 1μm 정도의 크기까지 성장하고, 이들이 엉키고, 또한 쇠상 규산이온끼리 결합함으로써 강도가 발현된다고 말할 수 있다.

한편, C₃S를 완전히 수화시키는데는 어쩌면 1년 이상의 시간을 필요로 할지도 모른다. 그러나 Ball Mill내에서 과잉의 물과 혼합하면서 수화시키면, C₃S 입자표면에 생성된 C-S-H상이 연속적으로 제거되기 때문에, 1~2일 사이에 수화는 완전히 끝난다. 최초의 수화물은 CaO/SiO₂비 1.5 이상의 불안정한 C-S-H(II)인데, 7일 이내에 Afwillite C₃S₂·3H₂O로 결정화 한다.

4. 맺는 말

보통 포틀랜드 시멘트는 에일라이트가 시멘트 경

화체의 특성을 좌우한다고 하여도 과언이 아닐 정도로 가장 중요한 광물이다. 에일라이트의 주성분인 C₃S는 온도에 따라 결정구조가 다른 7가지의 변태가 있다. 이중 우리가 이용하는 것은 고온 안정상인 MI과 MIII이다. 즉 고온 안정상인 MI과 MIII를 상온까지 안정화시켜 이용하는 것인데, 안정화에는 불순물이 필수적이다. 최근에 시멘트 산업은 순환사회 구축을 위해 산업 부산물 및 폐기물을 원료나 연료로 사용하고 있다. 산업 부산물 및 폐기물에는 시멘트 크링카 제조에 필요한 네가지 성분 이외에 다른

성분도 함유하고 있으므로 에일라이트의 결정생성과 고온 안정상에도 영향을 미친다. 특히 시멘트 크링카의 성분 중에서 Al₂O₃ 성분의 함유량이 점점 많아지는 경향이 있다. 이러한 시점에 에일라이트에 대해 다시 한번 생각해 보는 것도 의미가 있을 것으로 생각된다. 그리고 본 내용은 시멘트재료화학(Y. Arai 저, 장복기 외 3인 공역, 전남대학교 출판부)와 Cement & Concrete Encyclopedia(Japan Cement Association)에서 인용하였다. ▲

시사 용어 해설

▶ 미수거래

최근 주가 전망이나 시황분석 관련 기사를 보면 악재(惡材)의 하나로 '미수거래'를 자주 거론한다. 미수거래란 어떤 거래방식일까? 미수거래에서 미수를 한자로 쓰면 '未受'다. 즉, 받지 못한 돈이란 뜻이다. 아파트의 매매과정을 보면 고객은 먼저 계약금을 낸 뒤 해당 아파트의 법적인 관계 등을 모두 따져본 다음 입주할 때 잔금을 치른다. 주식거래도 마찬가지로인데, 계약금에 해당하는 것이 '위탁증거금'이다. 위탁증거금 비율은 정해져 있지만 통상 주식매매대금의 20~40% 선에서 결정된다. 주식을 사려고 하는 고객이 증권사에 위탁증거금을 내고 주식 매매계약을 체결하면, 잔금을 치르는 결제일은 사흘 뒤가 된다. 결제일에 고객이 나머지 잔금을 내지 않으면 증권사 입장에서 그 돈이 미수금(未受金)이 된다. 그럼 미수거래는 뭘까? 설명을 위해 편의상 거래 날짜는 D1~D5일, 위탁증거금 비율은 20%라고 가정해 보자. 100만원을 가진 A씨가 D1일 위탁증거금 20만원을 내고 100만원어치 주식을 산 뒤, 결제일인 D3일에 나머지 80만원을 결제하는 것은 통상적인 주식거래 과정이다. 반면 20만원밖에 없는 B씨도 D1일에 위탁증거금 20만원을 내고 100만원어치 주식을 살 수 있다. A씨와 달리 B씨는 위탁증거금을 냈다가보다는 투자수익을 극대화하기 위해 80만원어치를 외상구매한 셈. 또 잔금을 결제할 수 있는 방법은 당연히 자기가 산 주식을 되파는 것뿐이다. B씨와 같은 거래행태를 따로 부르기 위해 '미수거래'라는 말이 생겼다. 미수거래는 주가 상승기에 주로 나타난다. 주가가 10%만 올라도 B씨는 자기가 가진 투자금 20만원의 5배인 100만원어치의 주식을 샀기 때문에 잔금 80만원을 치르고 30만원을 챙길 수 있다. 20만원이 30만원으로 불었으니 투자수익률은 50%나 된다. 그러나 D2일부터 계속 주가가 하락하면 B씨에게는 악몽이 된다. 원금 생각 때문에 주식을 팔고 싶지 않아도 결제일인 D3일까지 증권사에 잔금 80만원을 입금하지 않으면 증권사는 이날 발생한 미수금 회수를 위해 의무적으로 이튿날인 D4일 장이 열리자마자 B씨 주식을 시장에 내다판다. 이를 '반대매매'라고 부른다. 미수거래가 늘면 증권사의 미수금도 늘어나고, 미수금이 늘면 그만큼 시장에 매물로 나와야 하는 주식 물량이 많다는 것을 의미한다. 주가 하락기에 하락을 가속화하는 주 요인이 되는 것이다.