

시멘트 크링카 광물인 벨라이트(Belite)

이 승 현 (군산대학교 신소재·나노화학공학부 교수)

벨라이트(β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 약해서 β - C_2S , β -규산이석회)는 포틀랜드 시멘트의 구성광물 중에서 2번째로 함유량이 많은 상이다. 벨라이트는 천천히 물과 반응하는 상으로 재령 28일까지는 시멘트 페이스트의 강도에 크게 기여하지 못한다. 그러나 장기강도에 대한 기여도는 에일라이트($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 약해서 C_3S , 규산삼석회)보다 크며, 수화반응 종료까지 발생하는 수화열량은 시멘트 크링카 구성광물 중에서 제일 적다. 수화생성물은 에일라이트 수화생성물과 같으나 수화반응으로 생성되는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 양은 적기 때문에 에일라이트보다 최종강도가 크다.

최근 국가적으로 거대 SOC 프로젝트의 추진, 장대교량, 초고층 건축물 등의 특수 구조물의 건설이 늘어나고 있다. 이러한 추세에 따라 기존의 포틀랜드 시멘트로 만족시킬 수 없는 특성들 즉 고강도, 저발열, 고유동 등의 특성이 요구되고 있다. 이러한 요구특성에 맞는 시멘트로서 포틀랜드 시멘트 중 벨라이트 광물의 함량을 40% 이상(보통 포틀랜드 시멘트는 약 26% 함유)으로 높게 조절하여 제조되는 저열 포틀랜드 시멘트(ASTM type IV)가 사용되고 있다. 본 에서는 최근 주목을 받고있는 시멘트 구성광물인 벨라이트의 특성에 대해서 알아보기로 한다.

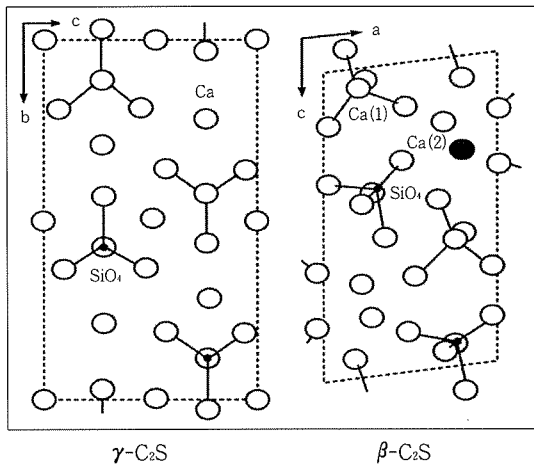
1. 벨라이트의 구조

가장 작은 규산이온은 SiO_4 사면체가 그대로 독립 음이온으로 된 SiO_4^{4-} 이온이며, 그 O/Si비는 4이다.

금속이온과 이온결합에 의해 Ca_2SiO_4 (벨라이트)와 같은 산소산염을 만든다. 이와 같은 형태의 규산염을 Orthosilicate라고 부른다. Ca_2SiO_4 는 조성식이 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 이기 때문에 C_2S 로 약칭되고 있다. 그 시성식 Ca_2SiO_4 로부터 이해할 수 있는 바와 같이, 구조내에는 SiO_4^{4-} 원자단이 명확하게 나타나는 산소산염으로, 결정배열이 다른 α - C_2S , α' - C_2S , β - C_2S , γ - C_2S 의 4종의 결정구조가 알려져 있다. 이들 C_2S 의 여러 결정구조는 O^{2-} 의 충전배열의 차이에 의해 발생하는 것으로, Mg_2SiO_4 형과 β - K_2SO_4 형의 2가지 구조로 대별할 수 있다. 그중에서 γ - C_2S 만이 Mg_2SiO_4 형이고, 그밖의 C_2S 의 결정구조는 모두 β - K_2SO_4 형으로 되어 있다.

먼저 γ - C_2S 의 구조를 <그림-1>에 나타내었다. 이 구조는 상온에서 안정한 사방정($a=5.081 \text{ \AA}$, $b=11.224 \text{ \AA}$, $c=6.778 \text{ \AA}$)이며, 그 배열은 O^{2-} 의 육방최밀충전 틈사이의 4배위 위치에 Si^{4+} 가 들어가, 독립한 SiO_4^{4-} 이온을 만들고 있다. 6배위 위치에 Mg^{2+} 가 들어가면 Mg_2SiO_4 (Forsterite)가 되고, Ca^{2+} 가 들어가면 γ - Ca_2SiO_4 (γ - C_2S)가 된다. 이 구조는 대칭성이 좋은 안정한 구조이기 때문에, γ - C_2S 는 Forsterite와 같이 수화성을 나타내지 않아서, 시멘트 화합물로는 부적당하다. 그러나 β - C_2S 는 포틀랜드 시멘트 내에 존재하는 가장 일반적인 C_2S 의 결정형태이고, 단사정에 속하며, β - K_2SO_4 형의 배열을 취한다.

β - K_2SO_4 형의 특징은 O^{2-} 의 배열이 Mg_2SiO_4 형 만큼 대칭성이 좋지 않다는 것이다. 그 때문에 단위격



〈그림-1〉 C₂S의 구조

자의 O²⁻ 배열의 틈사이에 4배위 위치, 8배위 위치, 10배위 위치가 각각 4개씩 존재하여, Mg₂SiO₄ 형에 비하여 커다란 양이온을 수용할 수 있다는 것이다. 즉, 〈그림-1〉과 같이 4배위 위치에는 Si⁴⁺가 들어가 SiO₄⁴⁻로 되고, 8개의 Ca²⁺ 중 4개는 SiO₄⁴⁻의 맞은편 쪽과 반대쪽에 2개씩 나뉘어 Ca(1)O₁₀ 배위를 구성하고, 나머지 4개는 SiO₄⁴⁻ 사이에서 Ca(2)O₈ 배위를 구성한다. β-C₂S에서 Ca-O의 평균 원자간 거리는 γ-C₂S의 Ca-O에 비하여 현저히 크고, 그만큼 불안정하여 수화하기 쉬운 성질을 가지고 있다. β-C₂S는 상온에서 불안정하지만, 포틀랜드 시멘트 크링카내에서 생성되는 β-C₂S는 원료중의 Al₂O₃, Fe₂O₃, 알칼리 등이 미량 고용되어, 보다 안정하다.

2. 벨라이트의 결정구조의 변화

벨라이트는 온도에 따라 4가지의 결정구조가 알려져 있다. 4가지는 고온측에서부터 α-C₂S, α'-C₂S, β-C₂S, γ-C₂S의 4종이며, α'-C₂S는 다시 α'H-C₂S(고온형)와 α'L-C₂S(저온형)로 나누어지는데, 이들의 구조상의 차이는 극히 적다. 이중 시멘트 크링카 구성광물은 β-C₂S이다.

C₂S의 전이관계는 다음 〈표-1〉과 같이 정리할 수

〈표-1〉 C₂S의 전이관계

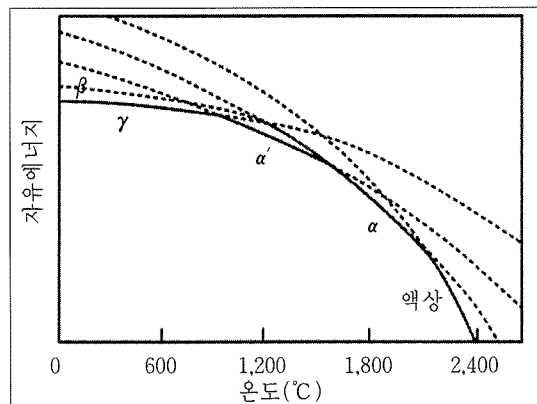
~700°C	1,160°C	1,450°C	2,130°C
γ-C ₂ S	→ α'L-C ₂ S	⇌ α'H-C ₂ S	⇌ α-C ₂ S
(사방)	(사방)	(사방)	(육방)
~500°C ↘ ↗ 680°C			
β-C ₂ S			
(단사)			

있다.

시멘트 크링카의 소성온도 1,450°C는 α'H-C₂S 또는 α-C₂S의 안정영역인데, 냉각함에 따라 α'-C₂S → β-C₂S → γ-C₂S의 변화과정을 거친다. 이때 각 상의 비중은 α'L-C₂S의 3.44, β-C₂S의 3.28에서 일거에 γ-C₂S의 2.96으로 변하기 때문에, 10%의 급팽창을 일으켜, 결정이 파괴되고, 그 결과 시멘트 크링카는 미분말화가 된다.

이와 같은 현상을 Dusting이라고 한다. 이 변화에는 CaOX 다면체의 열수축에 의한 변형과 Ca²⁺의 이동에 의한 SiO₄ 사면체의 회전 때문에 커다란 체적변화가 일어난다. 앞에서 언급한 γ-C₂S는 Mg₂SiO₄형으로, 그 결정배열은 대칭성이 높고 안정하여 수화성을 나타내지 않기 때문에, 시멘트 화합물로서는 바람직하지 않다.

〈그림-2〉는 C₂S의 결정구조 변화를 온도-자유에너지를 나타내고 있다. 고온 안정형 α-



〈그림-2〉 C₂S 종류에 따른 자유에너지 변화

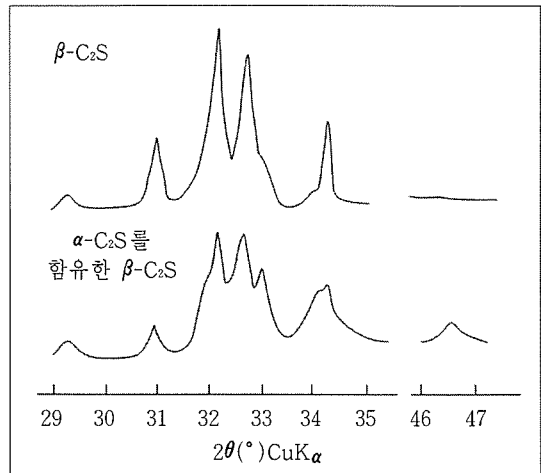
C₂S를 그대로 생각하면 α'-C₂S를 거쳐, 저온형인 γ-C₂S가 되어버린다. 그래서 포틀랜드 시멘트의 제조에서 크링카의 주성분이 준안정상인 β-C₂S가 되도록 Rotary Kiln으로부터 1,200°C 정도에서 배출된 크링카를 60~80°C까지 일시에 급냉하는 것이다. β-C₂S의 구조에서 Ca²⁺는 8배위와 10배위에 위치하고, 그 배위형태는 비대칭이며, 격자 찌그러짐이 크다. 따라서 수화성이 풍부하여 시멘트 화합물로서 우수한 성질을 나타내는 것이다. β-C₂S를 가열하면 안정상 γ-C₂S로 전이한다.

3. 포틀랜드 시멘트 중의 벨라이트

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. 1,100~1,400°C에서 생성된 α'-C₂S는 생각하면 빠르게 γ-C₂S로 전이하여 Dusting 현상을 나타낸다. 그러나 1,400°C 이상의 액상 공존하에서 소성된 α-C₂S는 생각하여도 Dusting 하지 않는다. 이들은 고온에서 안정한 α-C₂S가 일부 불순성분을 고용하여 저온에서 준안정상인 β-C₂S로 변화하기 때문이다.

시멘트 크링카내에 함유된 벨라이트는 그 양이 에일라이트와 비교하면 훨씬 적고, 외형은 특정 결정면을 나타내지 않지만, 결정립 표면에 미세한 많은 줄무늬 모양이 있다. 벨라이트의 기본성분은 C₂S이지만, 몇가지의 다른 성분, CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ 등이 미량 고용되어 있다. C₂S의 기본조성식을 Ca₉₀Si₄₅O₁₈₀으로 나타내면, 시멘트 크링카에서 분리한 벨라이트의 화학식 일예는 Ca₈₅MgAl₂Fe(Na_{1/2}K_{1/2})(Al₃Si₁₂)O₁₈₀이다.

C₂S의 융점은 2,140°C로 C₃S의 분해융점 2,070°C보다 높다. 그러나 C₂S 조성보다도 SiO₂ 성분이 조금이라도 많아지면, 1,464°C 이상에서는 항상 액상을 함유하게 되며, 실제 크링카에는 다른 성분의 상당한 양이 공존하기 때문에, 액상 생성온도는 상태



〈그림-3〉 벨라이트의 X선 회절도형

도에 나타나 있는 것보다 상당히 낮아질 것으로 생각된다. C₂S의 여러 결정구조 중에서 α-C₂S, α'-C₂S, γ-C₂S의 3상은 열역학적으로 안정한 상인데, β-C₂S상은 α'-C₂S상이 과냉각됨으로써 생성된다. 시멘트 크링카는 Rotary Kiln에서 나오면 곧바로 Cooler로 들어가서 급냉되어, α-C₂S→α'-C₂S→β-C₂S의 과정을 거치며, α-C₂S→γ-C₂S로의 전이는 일으키지 않는다.

벨라이트는 상당한 양의 Al₂O₃, Fe₂O₃가 함유되어 있는데, 이들 성분은 C₂S에 미량 고용되어, 고온형의 C₂S를 안정화시키는 능력이 있다. 즉, 고온형인 α상을 급냉하면, 대부분은 저온 준안정형인 β상으로 변화하지만, 실제 크링카내의 벨라이트는 1~40%의 α-C₂S상을 함유하는 것이 많다. α'-C₂S상이 상온까지 남는 것은 아니다.

크링카에서 분리한 벨라이트의 X-선 회절도형을 〈그림-3〉에 나타내었다.

α-C₂S상을 30% 정도 남긴 채, β-C₂S상으로 전이한 벨라이트에서는 2θ 33.0°, 46.5°에서 각각 α-C₂S의 (110)과 (202)의 회절 피크를 볼 수 있다. 벨라이트내에 미량 고용하여 β-C₂S→γ-C₂S 전이를 방지하는 효과가 있는 성분으로는 Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O, B₂O₃, BaO, Cr₂O₃, MnO₂, P₂O₅ 등이 알려져 있다.

벨라이트의 결정립의 표면이나 단면을 현미경으로 관찰하면, <그림-4>와 같은 어떤 각도에서 교차하는 평행선상의 줄무늬 모양을 볼 수 있다. 이들 줄무늬 모양은 벨라이트의 냉각과정에서의 α -C₂S → α' -C₂S 전이와 관계가 있다. 즉, α -C₂S 상에 비해서 α' -C₂S 상은 Al₂O₃, Fe₂O₃ 등 불순성분의 고용량이 적기 때문에, 농축, 포화에 도달한 불순물이 α -C₂S 상과 α' -C₂S 상의 경계면에 석출된다. 더 냉각해가면 α' -C₂S → β -C₂S 전이가 일어나고 α -C₂S 상과 β -C₂S 상의 경계에 불순물층이 그대로 남아 줄무늬 모양이 되는 것이다.

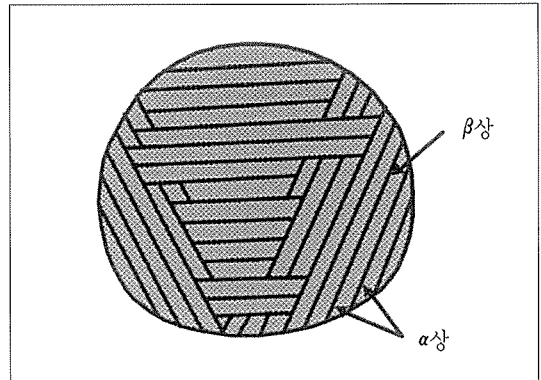
크링카의 소성온도가 낮거나 소성시간이 짧으면 α -C₂S 상의 불순성분 고용량이 적어지고, 충분히 소성하면 고용량이 늘어나고 결정립의 크기도 커진다. 또 α -C₂S → α' -C₂S 전이 부근에서 서냉하면, 고용하고 있던 불순성분이 석출되어 벨라이트는 옅은 황색에서 갈색으로 되는데, 급냉하면 불순성분을 고용한 채 α' -C₂S를 거쳐 β -C₂S 상으로 되기 때문에, 무색 투명한 벨라이트가 얻어진다. 이 경우 β -C₂S 상은 흐트러진 내부에 변형을 갖기 때문에 수화성이 크다.

이와 같이 벨라이트의 결정립의 입경이나 색조는 시멘트의 품질을 결정짓는 중요한 인자가 되고 있다. 즉, 고강도 시멘트를 제조하기 위해서는 크링카를 고온에서 충분히 소성하여 일단 결정성이 높은 고온형을 만들어서 급냉하고, 변형이 큰 불안정한 저온형으로 만든다.

4. 벨라이트의 수화

앞서 언급했듯이 C₂S에는 γ -C₂S, β -C₂S, α' -C₂S, α -C₂S 4가지 결정구조가 있는데, 포틀랜드 시멘트 내에 들어있는 C₂S는 대부분이 β -C₂S로 이루어져 있고, 가끔 α -C₂S, γ -C₂S가 들어가는 수도 있다. β -C₂S는 시멘트 화합물 중에서 수화가 가장 느리며, 장기강도를 지배하고 있다.

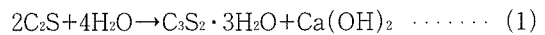
수화가 시작되고 수시간 경과하고나서 현미경으로 보면, 저결정성의 CSH층이 C₂S 입자를 둘러싸



<그림-4> 벨라이트 입자의 줄무늬 모양

고, 그 양을 조금씩 증가시켜가는 모습을 볼 수 있다. 4년 이상 경과한 경화 페이스트를 조사해 보면, 미수화 C₂S가 아직 15%나 남아 있다. 이와 같이 C₂S의 수화속도가 극히 늦고, 유리되는 Ca(OH)₂의 양도 C₃S의 경우에 비해 적지만, 그 수화기구는 C₃S와 유사하다. 우선 C₂S 표면에 H₂O의 흡착이 발생하여, C₂S 입자는 CaO/SiO₂비가 2에 가까운 CSH막으로 둘러싸여 유도기로 들어간다. 뒤이어 Ca(OH)₂와 CSH상의 핵생성과 성장이 일어나, Ca²⁺ 농도의 증가와 함께 CSH막은 그 두께를 증가시켜, 층을 형성함과 동시에 점차로 저 CaO/SiO₂로 변화하여, 12시간 후에는 일단 CSH(I)이 되는데, 최종적으로는 CaO/SiO₂비 1.6~1.8인 CSH(II)로 변화한다.

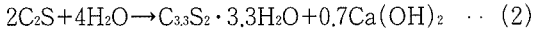
C₂S를 과잉의 물과 함께 불밀로 혼합, 수화시키면, 46일 후에는 완전히 수화가 끝난다. C₃S를 같은 조건으로 수화시켰을 때와 마찬가지로, 최종생성물은 C₃S·3H₂O가 얻어진다. 따라서 반응식은 다음과 같이 된다.



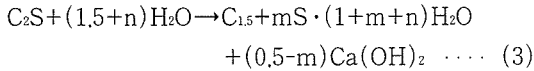
위의 반응을 생성 CSH상의 CaO/SiO₂비가 시간에 따라 변화하는 C₂S 페이스트의 수화에 적용하기 위해서는, 다음과 같이 고쳐 쓸 필요가 있다.

페이스트의 수화 후기단계에서는, 25°C에서 W/C 비 0.7로 하면 CSH(II)의 CaO/SiO₂비는 약 1.65가

된다. 따라서,



이것을 임의의 시간과 W/C비에 적용할 수 있는 일반형으로 고치면, 다음과 같이 나타낼 수 있다.



γ -C₂S 상 이외의 C₂S는 벨라이트로서 B₂O₃, Al₂O₃, Fe₂O₃ 등의 미량성분을 고용함으로써, 고온변태가 상온에서 안정화된 것이며, 이들의 수화속도와 경화체의 강도는 안정제의 종류나 성질에 따라 현저하게 영향을 받는다.

수화열의 크기는 γ -C₂S < β -C₂S < α' -C₂S < α -C₂S의 순서라고 알려져 있다.

6. 맺는 말

최근 시멘트 광물중의 벨라이트 성분을 증가시킴으로써, 콘크리트의 온도상승 억제, 장기 강도증진 및 유동성을 향상시켜 매스콘크리트, 대형 교량하부, 대형 수처리 시설 및 지하구조물 등에 사용하려는 경향이 늘어나고 있다. 이러한 시점에서 시멘트 구성광물인 벨라이트의 기본적인 특성에 대해 다시 한번 생각해 보는 것도 매우 의미있는 일이라고 생각된다.

그리고 본 내용은 시멘트재료화학(Y. Arai 저, 장복기 외 3인 공역, 전남대학교 출판부)과 콘크리트재료화학(M. Kawamura, S. Chatterji, 森北 出版社) 등에서 인용하였다. ▲

시사 용어 해설

▶ 킬러 애플리케이션

나침반, 금속활자, 도르래, 안경, 증기기관, 자동차, 백열전구, 전화, 아스팔트, 엘리베이터, 원자탄, 컴퓨터, 인터넷 등등. 이들의 공통점은 무엇일까. 원래 의도했던 사용 목적을 훨씬 뛰어넘어 사회를 변화시킬 정도로 막대한 영향력을 미쳤다는 것이다. 이러한 혁신적인 상품이나 발명품을 통틀어 '킬러 애플리케이션(Killer Application)'이라고 한다. 줄여서 '킬러 앱(Killer App)'이라고도 한다. 구체적으로는 등장하자마자 다른 경쟁 제품을 몰아내고 시장을 완전히 재편할 정도로 인기를 누리는 상품이나 서비스를 의미한다. 이 용어는 1999년 미국 노스웨스턴대학교의 교수이자 변호사·컨설턴트인 래리 다운스(Larry Downes)와 비즈니스 전문지 편집장인 춘카 무이(Chunka Mui)가 공동으로 저술한 같은 제목의 저서를 통해 알려졌다. 킬러 애플리케이션은 시장에 나오자마자 산업을 변화시키고 시장을 재편해 경쟁 제품을 완전히 몰아냄으로써 초기에 투자한 비용을 수십배 이상으로 회수할 수 있다. 킬러 애플리케이션 하나만 제대로 개발하면 소위 '대박'을 터트리게 된다. 기업이나 정부가 킬러 애플리케이션을 자주 언급하는 것도 이 때문이다. 킬러 애플리케이션 창출을 위한 기술역량 강화는 정부의 중점 추진과제로 자리잡았다. 기업들도 중장기적으로 성장엔진을 킬러 애플리케이션에서 찾는데 사활을 걸고 있다. 전문가들은 머지 않은 장래의 킬러 애플리케이션으로 스트리밍 미디어와 시스템온칩, 복합칩, 제3세대 무선통신, 나노테크놀러지, 생명과학기술(BT) 등을 꼽고 있다.