

포틀랜드시멘트의 소성반응

1. 클린커 소성반응의 화학평형과 속도

본장에서는 포틀랜드 시멘트 클린커 조성의 고온에 있어서, 상평형 및 클린커화합물의 생성반응의 속도론을 다룬다. 클린커의 화학성분은 주성분으로 CaO, SiO₂, Al₂O₃ 외에, 소량의 Fe₂O₃, MgO 그리고 미량의 알칼리와 SO₃이다. 전 화학조성을 조정하여 미분쇄한 원료를 거대한 로터리 킬른에서 고온소성하면, 약 25%의 용액이 생성하여 반응이 촉진된다. 생성상은 열역학적인 상평형관계에 의해서 정해진다. 결정상과 용액이 평형상태에 가까운 상태로, 또는 일부의 용액은 냉각되어 결정화하여 킬른으로부터 배출된다. 클린커는 다공질의 괴상 또는 분상으로, 수경성 결정상의 혼합물이며, 석고와 혼합, 분쇄되어 시멘트로 된다.

전장에서 기술한 것과 같이, 클린커 소성 프로세스는 화학조성과 소성온도를 좁은 범위로 제어해 나가면서 연속조업된다. 본장에서는 그와 같은 소성 프로세스에 관한 평형론과 속도론을 물리화학적 혹은 열역학적으로 설명한다.

2. 화학조성과 상조성

포틀랜드 시멘트 클린커의 주된 화학조성은 지구표면에 가장 많이 존재하는 산화물이다. 킬른 중에서 이들의 산화물과 반응하여 수경성 화합물로 된다. 주된 화합물은 alite(C₃S), belite(C₂S), aluminat 상(C₃A) 및 ferrite 고용체(C₄AF or C₂A-C₂Fss)로 소량의 MgO, CaO, 황산알칼리가 공존한다(표 1.2참조).

표 2.1 포틀랜드 시멘트(ASTM규격)의 평균적 화학조성(%)

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄ *
TYPE I **	50	25	12	8	4
TYPE II	45	30	7	12	4
TYPE III	60	15	10	8	4
TYPE IV	25	50	5	12	3.2
TYPE V	40	40	4	10	3.2

* 통상은 CaSO₄·2H₂O로서 클린커에 혼합한다.

** 캐나다의 규격(CSA)에서는, I, II, III, IV, V 대신에 10, 20, 30, 40, 50로 칭한다.

ASTM에 의해서 규정되고 있는 5종류의 포틀랜드 시멘트의 화합물 조성을 표 2.1에 나타낸다. Type I 이 가장 널리 사용되고 있는 보통 시멘트로, 전생산량의 80%

이상을 차지한다. TypeⅡ는 중용열, 중용내황산염으로 규정되고 있다. TypeⅢ은 조강 시멘트, TypeⅣ는 저열 시멘트, TypeⅤ는 내황산염 시멘트이다. 표 2.1에 나타낸 5종류의 포틀랜드 시멘트외에, 고로슬래그 시멘트(portland blast-furnace slag cement), 포틀랜드 포졸란 시멘트(portland pozzolan cement)등이 있으며, 포틀랜드 시멘트를 포졸란성 물질과 혼합한 시멘트이다. 알루미나 시멘트는 내화재료로서 사용되는 수경성 시멘트이다.

유럽 각국에서 규격화되고 있는 시멘트를 표 2.2에 나타낸다. 어느 나라에서도 미국이나 캐나다와 동일한 품질의 시멘트가 규격화되고 있다. 표 2.2의 가운데에서 각국의 맨 윗란은 어느 것이나 ASTM Type I 과 동질의 시멘트이다. 영국의 규격은 ASTM과 비슷하지만, 독일, 프랑스에서는 혼합시멘트를 활용하는 것에 의해서 특수 용도를 커버하고 있다.

표 2. 2 프랑스, 독일, 영국에 있어서 주요한 시멘트와 조성(wt%)

약 칭	명 칭	약 호	클린커	슬래그	포졸란	필러
프랑스						
P	Portland artificial	CPA	>97			<3
P.Co.	Portland compose	CJP	>65		<35	
BLF	Du haut fourneau	CHF	22~40	75~60		<3
BLF	Laitier au clinker	CLK	<20	>80		<3
독일(서독)						
P.	Portland	PZ	100			
P.SI.	Eisenportland	EPZ	65~94	35~6		
P.Po.	Trass	TrZ	60~80		40~20	
BLF	Hochofen	HOZ	20~64	80~36		
SR-P	Portlandzement mit hohem Sulfatwiderstand	HS(PZ)	100			
SR-BLF	Hochofenzement mit hohem Sulfatwiderstand	HS(BLF)	<30	>70		
LH	Mit niedriger Hydratationswarmer	NW				
영국						
P	Ordinary Portland	OP	100			
P	Rapid-hardening Portland	RHPP	100			
BLF	Portland Blastfurnace	PBLF	>35	<65		
SR-P	Sulphate-resisting P.	RHP	100			
LH-P	Low heat Portland	LHP	100			
LH-P	Low heat P.Blastfurnace	LHPBLF	50~100	50~90		

3 상평형

클린커 소성중에 진행하고 있는 반응은 상평형도를 사용해서 정리할 수 있다. 클린커 소성에 관련된 상평형 관계에 관해서는, 옛부터 많은 연구성과가 모아져 있으며 이용되고 있다.

3. 1 머리말

포틀랜드 시멘트 클린커의 화학조성 중 CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂는 전체의 95% 이상을 차지하므로, CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ 계의 상태도를 조사하면, 클린커 화합물의 생성에 관한 평형관계를 알 수 있다. 킬른내는 통상 산화분위기이며, 산화철 성분은 Fe₂O₃이다. 4성분계 상태도 중에서도 C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF(ferrite 고용체)의 4화합물이 결정상으로서 생성하는 조성영역만에 주목하면 좋다. 그림 2.1은 4성분계내에 있어서 각 화합물의 조성의 관계이다. 3차원적으로 생각하는 것은 어려우므로, 우선 단순한 2성분계부터 설명하자.

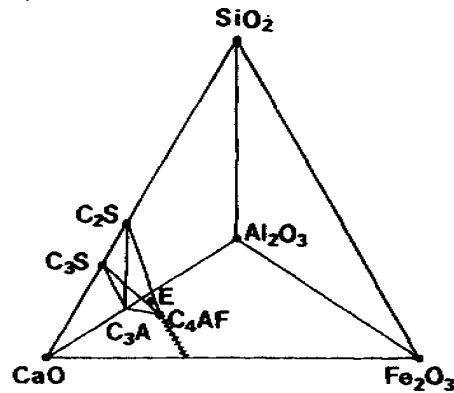


그림 2.1 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ 4성분계 내의 포틀랜드 시멘트의 조성 영역(E는 공정점, 페라이트 고용상은 hatch한 직선, C₃S-C₂S-C₃A-C₄AF의 작은 사면체내가 포틀랜드 시멘트의 영역).

3. 2 CaO-SiO₂ 계

CaO-SiO₂ 2성분계내에는 가장 중요한 클린커 화합물인 C₃S와 C₂S가 포함되어 있다. 그림 2.2는 CaO-SiO₂ 2성분계 상태도의 일부이다. 클린커 소성의 온도조성 영역에 있어서, CaO, C₃S 및 C₂S가 생성한다. C₃S 생성온도의 하한선이 있으며, 그 이하의 온도에서는 CaO와 C₂S로 분해한다. 화학조성이 같더라도 소성온도에 의해서 상조성은 바뀐다. 예를 들면 CaO : SiO₂ = 3 : 1의 원료 혼합물을 소성하면, C₃S만이 생성하는 경우도 있으며, CaO와 C₂S의 혼합물로 되는 것도 있고, 성질은 전혀 바뀌어 진다. 다른 화학성분이 첨가되어 더욱 복잡한 계로 된 경우라도, C₃S를 얻기 위해서는 1250℃ 이상의 온도로 소성할 필요가 있다.

불순물을 포함하지 않는 CaO-SiO₂ 2성분계 원료로부터 수경성 시멘트를 만드는 것은 불가능하지만, CaO/SiO₂ >2의 혼합물은 매우 소성하기 어렵다. 2050℃ 이상으로 되지 않으면 액상이 형성하지 않고, 액상을 전혀 동반하지 않는 고상반응의 속도는 매우 느리다. 또한, 킬른을 이와 같은 고온에서 조작하는 것은 현실적이 아

니다. 다행스럽게도 시멘트 제조에 사용되는 원료는 불순물을 포함하고 있고, 용액 생성은 더욱 저온에서 일어나며, 그대신에 상평형에 관한 고찰은 복잡하게 된다.

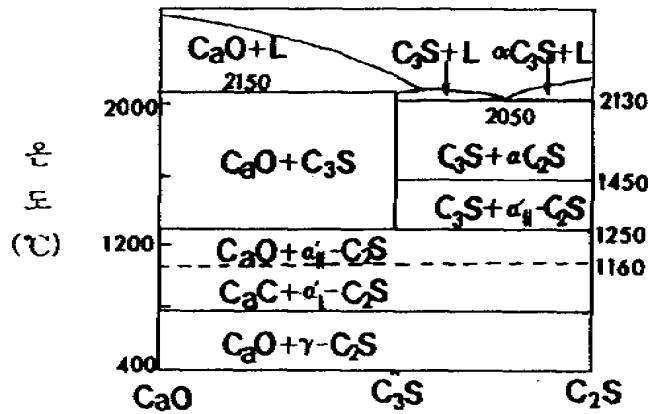


그림 2. 2 CaO-SiO₂ 2성분계내의 CaO함유량이 많은 조성영역의 상평형도.

액상이 존재하면 반응속도가 현저하게 촉진된다. 물질이동을 촉진할 용액의 형성은 클린커 소성에 있어서 바람직하며, Al₂O₃ 및 Fe₂O₃의 주 역할은 용액형성온도의 저하이다. 따라서, Al₂O₃ 및 Fe₂O₃는 액상 및 고상의 양자에 영향을 미치며, 반응평형과 반응속도의 양쪽을 변화시킨다.

3. 3 CaO-Al₂O₃-SiO₂계

그림 2.3에 나타난 CaO-Al₂O₃-SiO₂계 상태도에는 규산칼슘과 알루미늄산칼슘이 포함되어 있으며, CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ 계 상태도를 사용하는 것보다도 알기 쉽게 설명할 수 있다. 3성분계 상태도는 그림 2.3과 같이 삼각 좌표상에 그려지며, 파선은 각 결정상의 초정영역의 경계선이다. 초정영역이 접하여 만나는 2가지의 결정상은 용액과 더불어 공존하는 것이 가능하며, 액상조성은 경계선에 따라서 변화한다. 이와 같은 관계에 있는 결정상의 조성점 끼리는 실선으로 이어져 있으며, 이 실선을 alkemade선이라고 부른다. 3개의 경계선의 교점은 불변점이라고 부르며, 여기에서 3가지의 결정상이 용액상과 공존한다. CaO, C₃A, C₃S의 3결정은 1470°C에서 용액과 공존한다. 클린커의 화학조성은 3각형 C₃S, C₂S, C₃A의 가운데에 있으므로 클린커를 냉각했을 때에 마지막에 남는 용액은 1455°C에서 C₃S, C₂S, C₃A와 공존하는 용액이다. 이 불변점은 3성분계 공정점이다. 최후의 용액이 결정화한 후는 C₃S, C₂S, C₃A가 전 화학조성으로부터 대수 계산에 의해 구해지는 양비로 생성하고 있는 셈이다.

클린커 중의 약 92%가 CaO, Al₂O₃, SiO₂이므로, 이 평형상태도에 의한 설명은 알기 쉽고 기본적인 틀림도 없다. Fe₂O₃등의 성분은 최종 생성물을 크게는 변화시

키지 않고, 액상생성의 온도를 저하시키는 효과를 나타낸다.

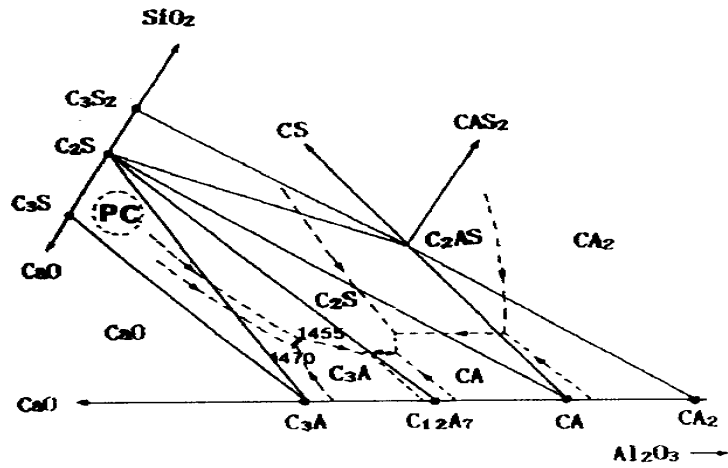


그림 2. 3 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 3성분계의 상태도.

3. 4 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 계

그림 2. 3, 2.5에 나타낸 상태도에 의해서 Fe₂O₃의 역할을 이해 할 수 있다. 그림 2.4는 결정상의 관계를 나타내는 그림이며, hatch한 선은 고용체의 존재를 나타내고 있다. “C₄AF”는 C₂F와 C₆A₂F를 등 member로 하는 고용체이다. 그림 2.5에는 각 결정상의 초정영역의 경계선이 그려져 있다. C₃A와 ferrite 고용체는 1389 ~ 1310°C의 온도범위에서 용액과 공존한다. 먼저 기술한 CaO-Al₂O₃-SiO₂계의 용액 형성온도와 비교해서 상당히 낮은 것을 알 수 있다.

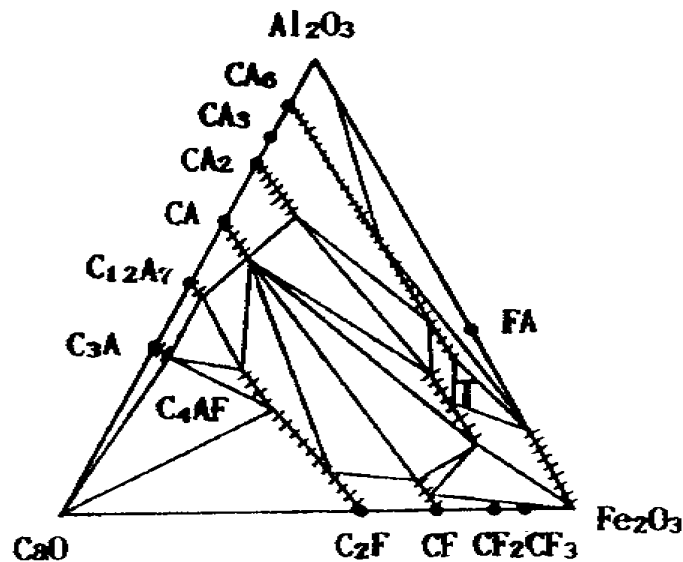


그림 2. 4 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 3성분계의 결정상.

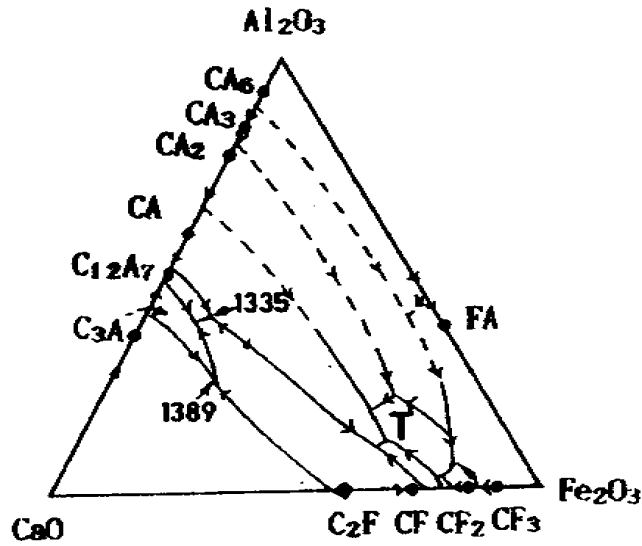


그림 2. 5 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃ 3성분계의 액상관계

3. 5 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ 계

그림 2.6에서 얻어지는 가장 중요한 지식은, CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ 4성분계의 공정점(불변점)이 상당히 저온인 것이다. C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF는 불변점 1338°C에서 용액과 공존하며, 그 때의 용액조성은 CaO = 54.8, Al₂O₃ = 22.7, Fe₂O₃ = 16.5, SiO₂ = 6.0wt%이다.

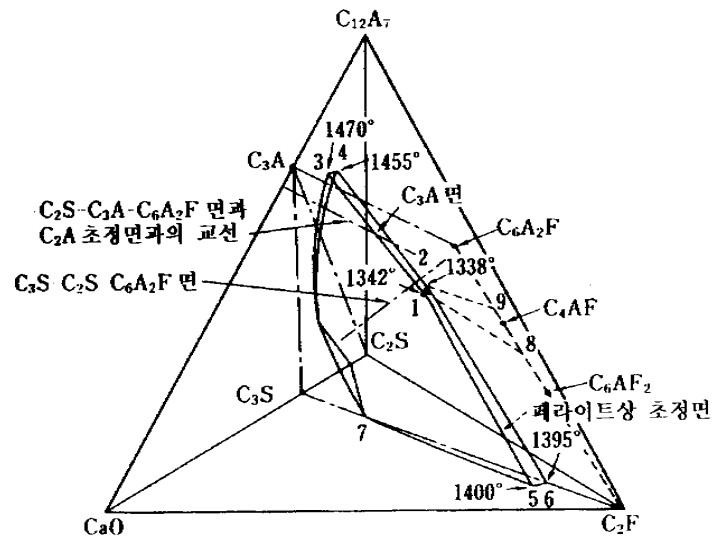


그림 2. 6 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ 4성분계 상태도
(CaO-C₁₂A₇-C₂F-C₂S사면체)

원료 혼합물을 가열하면 1338℃에서 용액이 시작하며, 그후 용액량은 곧 15~25%정도에 도달한다. 최종적인 용액량은 온도와 철률($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 비)에 의해 크게 변하기 쉽다. Fe_2O_3 1~2%넣은 정도에서는 그림 2.3과 비교해서 그다지 변화는 없지만, 10% Fe_2O_3 로 하면 그림 2.7에 나타낸 것과 같이, C_3S , C_2S , C_3A 의 공용점(불변점)은 1400℃까지 내려간다.

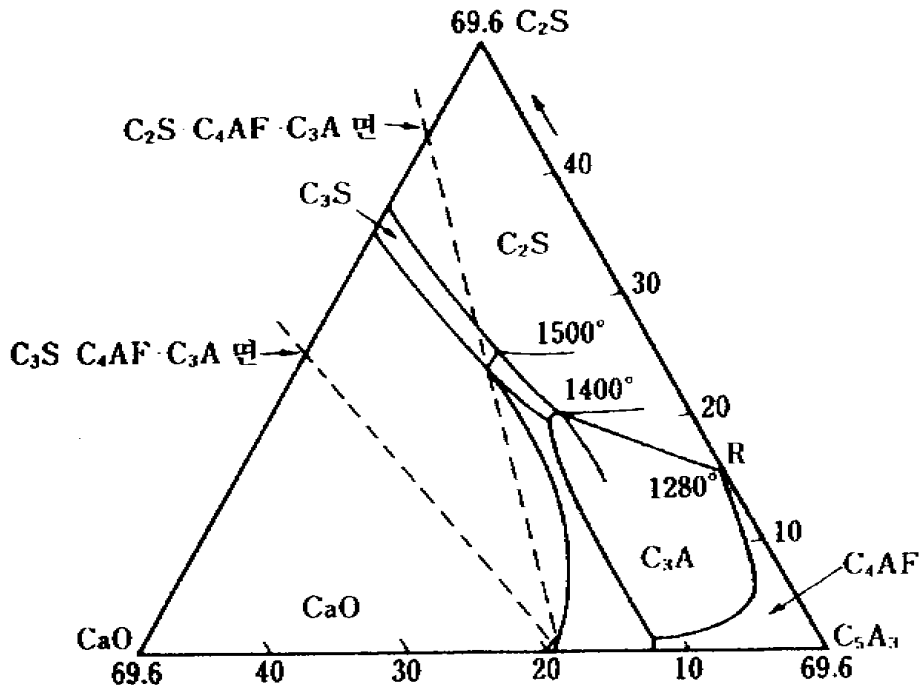


그림 2.7 $\text{CaO}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_5\text{A}_3-\text{C}_4\text{AF}$ 4면체의 C_4AF (10% Fe_2O_3) 단면도.

3.6 용액의 형성

앞에서 기술한 것과 같이, 1338℃에 있어서 용액생성량은 원료 혼합물의 화학조성, 특히 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 비(포틀랜드 시멘트 클린커의 조성범위에서는)에 의해 바뀐다. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 4성분계 상태도로부터, 시판 시멘트의 조성에 있어서 용액 생성량을 계산하면,

$$1338^\circ\text{C의 용액량} = 6.1(\text{Fe}_2\text{O}_3) + (\text{MgO}) + (\text{R}_2\text{O})$$

$$1400^\circ\text{C의 용액량} = 2.95(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2.2(\text{Fe}_2\text{O}_3) + (\text{MgO}) + (\text{R}_2\text{O})$$

$$1450^\circ\text{C의 용액량} = 3.0(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2.25(\text{Fe}_2\text{O}_3) + (\text{MgO}) + (\text{R}_2\text{O})$$

예를 들면 (Al_2O_3)는 클린커 중의 Al_2O_3 함유량(%)이다. (MgO)가 2%이하의 경우에만 윗식은 성립한다. 용액은 냉각과정에 있어서 결정화하여 C_3A 와 " C_4AF "로 된다.

3. 7 그밖의 성분

CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂계에 한해서 설명을 했다. 알칼리, 황산염 마그네시아 등의 불순물이 소량씩 포함되어 있지만, 상평형관계는 크게는 변화가 없다. 이들 성분의 일부는 결정상에 고용하고, 나머지는 용액중에 들어간다. 주요 성분의 조성으로부터 Bogue식에 의한 계산(전장)에서 구한 화합물 조성은 현미경이나 X선 회절법으로 측정된 결과와 비교하면 상당히 다르지만, 이 차이의 원인으로서는 어떠한 인자가 특히 중요한가는 명백하지 않다. 분석정밀도에 문제가 있을는지 모르며, 킬른 온도는 시시각각 변화하고 있으며 원료혼합물도 완전히는 균일하지 않다.

4 주요한 클린커 화합물

평형론적인 설명으로부터 속도론적인 설명으로 옮기기 전에, 각 클린커 화합물에 관해서 기술한다. 클린커 화합물은 어느것도 단순한 상이 아니고 각각 복잡하게 변화하여, 그 때문에 수화활성도 일정하지 않다.

4. 1 C₂S

제 3성분을 포함하지 않는 C₂S에는 그림 2.8과 같은 다형이 있다. 실온에 있어서 안정한 상은 γ 상이며, 수화활성이 없는 것으로 알려져 있다. 시멘트 중에서는 Al, K, V, Cr등이 고용하여, 고온상이 실온에서도 안정화된다. 통상은 약 650°C에서 α' 상에서 준안정상의 β 상이 생성한다. Ca²⁺이온의 배위수는 γ 상에서는 6이지만, 다른 상에서는 6보다 크고, 배위수의 대소가 수화활성의 대소에 관계한다고 생각되고 있다.

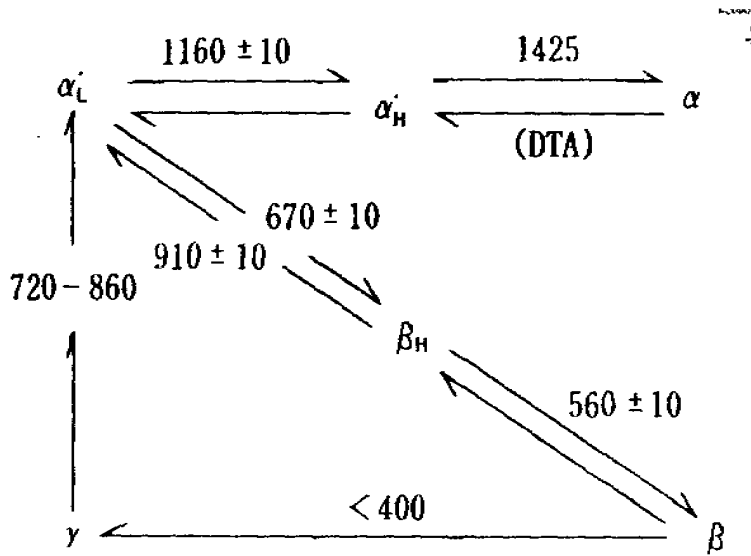
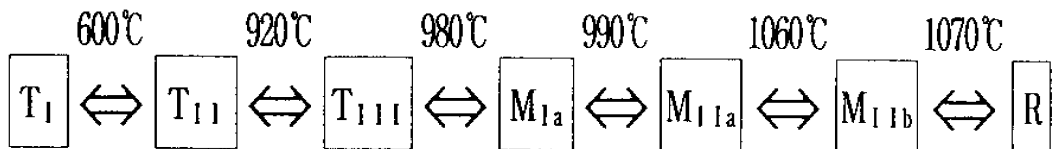


그림 2. 8 순수한 C₂S 다형의 전이온도(°C).

4. 2 C₃S

고온 X선 회절의 측정에 의해, 표 2.3과 같은 7종류의 다형이 발견되고 있다. 최고온상은 능면체정계상이며, 이 구조를 조금 변형시키는 것만으로 그 밖의 상으로 된다. 클린커 중에는 Mg, Al외에 Cr, Sr, Cd, Cu, Mn, Ti, Ba, Y등이 고용되고 있다.

표 2.3 C₃S의 다형



4. 3 C₃A

순수한 C₃A는 등축정계상으로 다형은 아니다. Na₂O를 고용하면, 등축정계의 2상과 사방정계의 3상과 단사정계의 1상, 합쳐서 6종류의 다형을 만든다.

4. 4 C₄AF

클린커중의 ferrite상은 C₄AF조성에 가까운 사방정계의 고용체이지만, 클린커의 Fe₂O₃ 함유량이 낮으면 C₆A₂F 조성에 가깝다.

4. 5 끝맺음

이상으로 기술한 4종류의 주요화합물외에 MgO, CaSO₄, Na₂SO₄, K₂SO₄, K₂SO₄, CaSO₄등이 소량씩 생성된다.

원료나 소성조건의 차이에 의해, 각 화합물의 생성상황은 복잡하게 변화한다. 예를 들면 킬른내의 산소 분압이 C₃S와 C₂S의 생성량비에 영향을 주며, 환원분위기에서 생성하는 Fe²⁺는 C₃S와 비교해서 C₂S를 안정화한다. 각 화합물의 조성과 수화활성등의 성질과의 관계를 명백하게 기술 할 수는 없다. 불순물을 고용한 Alite는 순수한 C₃S와 비교해서, 일반적으로는 수화활성이 크다. 그러나, 격자 결함이나 공존하는 황산 알칼리 등이 수화반응에 미치는 영향이 오히려 크다.

5 클린커 소성반응의 속도론

속도론은 평형론과 더불어 중요하다. 원료 혼합물의 화학조성이 변화하면 고상반응의 속도가 변화하지만, 그 이상으로 용액형성의 온도가 바뀌는 것에 의해 확산속도 등에 미치는 영향이 현저하다. 화학조성이 일정하면, 비표면적, 입경분포, 균일성 등이 속도를 결정하는 인자로 된다(Roy, 1981).

표 2. 4 클린커 소성반응의 각 과정

(1) 점토 → 탈수점토 + H ₂ O(g)	분해반응
(2) CaCO ₃ → CaO + CO ₂ (g)	하소(탈탄산)
(3) CaO + 탈수점토 → C ₂ S + 알루미늄산칼슘	고상반응
(4) C ₂ S + CaO + 용액 → C ₃ S + 용액	액상반응
(5) CaO + 석영(SiO ₂) + 용액 → C ₂ S + 용액	액상반응

클린커 소성의 반응과정을 표 2.4에 정리했다. SiO₂ 및 Al₂O₃원으로서 점토가 널리 이용되는 것은, 탈수분해반응에 소비하는 에너지양은 많지만, 비표면적이 크므로 반응성이 높기 때문이다.

5. 1 고상반응

표 2.4중의 처음 3식은 고상반응이다. 식 (3)의 반응은 용액을 생성하는 이전의 반응으로, 고체내의 확산에 의해 반응이 진행하므로, 반응률은 그다지 크게 되지 않는다. 주생성물은 C₂S이지만, C₂S와 탄산칼슘, 황산칼슘 혹은 불화칼슘과의 복염도 소량 생성한다.

5. 2 액상반응

알칼리나 황산염등이 소량의 준안정한 용액을 형성하면, 반응은 그때까지보다도 빨리 진행하게 된다. 그러나, 본격적으로 클린커반응이 진행되는 것은 1400℃이상으로 승온하여, 15~25%의 C-A-F계 용액이 생성하고 나서 부터이다. 용액성분은 CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃ 외 저융점 성분과 소량의 SiO₂이다. F는 극소량 넣는 것만으로

반응을 크게 촉진한다. 이것은 용액형성온도 및 용액의 점성이 저하되기 때문이다 (Sarkar등, 1980).

CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ 4성분계의 공정용액에 미치는 다른 성분의 영향을 조사하기 위해서, CaO=57, Al₂O₃=22.6, Fe₂O₃=12.9, SiO₂=12.9wt%의 용액에, 4성분의 합계0.9mol에 대하여, 그림 2.9에 나타낸 각 성분을 산화물, 탄산염 또는 암모늄염의 형태로 0.1mol 넣어서, 이하의 실험을 했다(Timashev, 1980).

그림 2.9에 나타낸 것과 같이 s-원소를 첨가하면, 용액의 점성은 K > Ba > Sr > Ca > Mg의 순으로 첨가성분의 염기성이 약할수록 점성저하가 크다. p-원소의 경우도 Al > Pb > B > S > Cl > F의 순으로 산성도가 증가하면 점성은 저하한다. d-원소에서 이온퍼텐셜이 낮을수록, 즉 Mo > W > V > Cr > Ti > Mn > Fe > Co > Cu > Ni > Zn > Cd의 순으로 산성이 약할수록 점성이 낮다. Cation의 전장강도(Z/r^2)로 정리할수 있다. s- 및 p-원소에서 전장강도와 클린커 소성반응 촉진작용과의 사이에 직선적인 관계가 있다고 말해지고 있다. 반응촉진의 주된 원인은 용액의 점성저하이다.

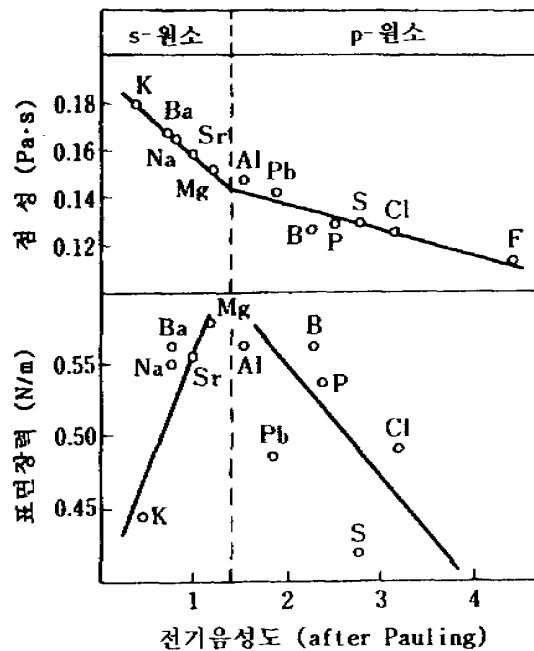


그림 2.9 s- 및 p-원소가 클린커 용액의 점성과 표면장력에 미치는 영향.

CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ 계 공정 용액의 점성의 활성화 에너지 E_η는 364kJ/mol이다. s-원소는 염기도가 강할수록 E_η를 크게 감소시켜, Mg는 317kJ/mol, K는 193kJ/mol로 된다. 전이금속의 Cr, Ni, Mo, Mn, V, Cu, W, Ti, Co는 113~155kJ/mol의 범위이다. 복수의 원소가 조합된 경우의 효과에 가성성은 없다. 표면

장력의 변화는 복잡하다(그림 2.9). 이것은 표면장력이 용액전체의 조성, 구조보다도 표면층의 조성, 구조에 의해 결정되기 때문이다.

표 2.5에 C-A-F-S계 용액중에 있어서 1450 ~ 1525℃의 온도범위에 있는 주성분의 확산계수를 나타낸다. 확산계수는 고온일수록 커진다. 용액중의 구조공극의 크기는 1.1 ~ 1.15 Å라고 하며, 각 cation의 유효반경과 비교하면서 표 2.5의 수치를 검토하면, 확산메카니즘을 이해 할 수 있다. Ca이온의 유효반경은 약 1 Å으로, 공극경보다 작으므로 확산계수는 크다. 이것에 대하여, Fe, Al, Si의 확산계수가 작은 것은 음이온으로서 확산하는 것을 시사하고 있다. SiO_4^{4-} , FeO_4^{5-} 등의 큰 이온은 회전운동에 의해 위치를 움직이면서 이동하지 않고서는 안된다.

표 2.5 클린커 용액성분의 확산계수(m^2/s)

Ca	$(5.31 \sim 8.55) \times 10^{-9}$
Fe	$(5.70 \sim 14.2) \times 10^{-10}$
Al	$(2.35 \sim 7.10) \times 10^{-10}$
Si	$(4.73 \sim 15.8) \times 10^{-11}$

5. 3 액상반응과 소결

우선 처음에 CaO 및 C_2S 가 열분해 반응과 고상반응의 생성물로서 생성된다. 그 후 용액은 입자표면을 적시고 세공을 메우며, CaO, C_3S , C_2S 의 3고상과 상호작용을 시작한다. 용액내 확산속도가 C_3S 의 결정성장속도를 지배한다. 1450℃에 있어서 C_2S 의 용액으로의 용해속도는 $1.94 \sim 2.18 \times 10^{-8} \text{ m/sec}$ 이지만, CaO의 용해속도는 $6.10 \sim 8.34 \times 10^{-8} \text{ m/sec}$ 로 C_2S 의 약 3배이다. 활성화 에너지의 대소관계는 용해속도의 역으로 된다. 확산속도에 의해 반응속도가 정해지는 경우에는 ;

$$x^2 = kt$$

x는 생성한 C_3S 의 두께, t는 반응시간, k는 반응속도계수 (cm^2/sec)이다. 용액량(10~30%)이 많을수록, 혹은 반응속도가 높을수록, 반응속도 계수는 크다.

클린커 덩어리의 형성에 관해서 기술하자. 평형용액의 존재하에서 클린커 덩어리가 형성하는 프로세스는 다음과 같은 3단계로 진행된다. (1) 입자의 용결과 재배열, (2) 용해, 석출(정출)반응에 의한 응집괴의 치밀화, (3) 냉각에 동반하는 용액의 결정화 혹은 고화.

초기단계에 있어서 입자재배열과 용결은 표면장력이 크고(0.5~0.6 N/m), 점성이 낮은(0.1~0.2Pa·s)용액의 점착작용과 피소성물의 자중에 의한 압밀작용에 의한 것이다. 용해정출단계에서는 C_3S 가 생성하지만, 클린커의 치밀화도 진행된다. 클린커의 수축속도는 중기 소결속도식에 잘 맞으며, 가장 이동도가 작은 SiO_4^{4-} 의 C_3S 핵으로의 확산이 속도결정단계로 되어있다. 클린커 내부에서는 냉각속도가 느리므로, 결정화가 진행하기 쉽다. 냉각속도가 너무 느리면, C_3S 가 C_2S 와 CaO로 분해하여 버린다.

생성하는 용액은 충분히 낮은 점성으로, 높은 표면장력이 아니면 안된다. 저점성

은 C₃S 생성을 빠르게 하기 때문에, 고표면장력은 클린커 과형성을 위해 필요한 성질이다.

6 끝맺음

포틀랜드 시멘트 클린커 소성의 프로세스와 화학반응에 관해서, 평형론과 속도론을 기술했다. CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ 의 4성분의 평형 상태도에 의해 최종적인 생성상뿐만 아니라, 중간적 혹은 국부적으로 생성하는 상의 관계를 알았다. 미량성분의 작용에 관해서도 간단히 기술했다. 미량성분이 용액의 점성이나 표면장력에 미치는 영향을 일반화하기 위해서, 이온퍼텐셜, 전장강도, 전기음성도 등에 관련시켜서 기술했다. 최후로 클린커 소성에 있어서 용액의 점성, 표면장력의 중요성을 정리했다.