Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 25, No. 3, pp. 207 ~ 216

C_3S의 生成反應 및 特性에 미치는 黃酸鹽의 影響

金 炳 權 · 崔 相 訖* · 韓 基 成
仁荷大學校 無機材料工學科
*漢陽大學校 無機材料工學科
(1988年 2月 22日 接受)

Effect of Sulphate on the Formation of C_3S and Its Properties

Byung-Kwon Kim, Sang-Heul Choi * and Ki-Sung Han
Dept. of Ceramic Eng., Inha University
*Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang University
(Received February 22, 1988)

요 약

C_3S의 생성반응과 특성에 미치는 SO_3의 영향을 클린커중에서의 반응물질의 확산, C_3S의 결정크기 변화 및 조성변화 등을 통하여 구명하였다.

2.0 % 미만의 SO_3를 첨가하였을때 C_3S의 생성은 양호하였으나 2.0 % 이상이 첨가되면 오히려 C_3S의 생성이 억제되었다.

융액내로의 Si 성분의 확산계수는 약 $3.6 \sim 4.2 \times 10^{-7}$ cm^2/sec 이었으며 SO_3의 함량이 증가함에 따라 미소하게 감소하였으나 크게 영향을 받지 않는것으로 보인다.

1.0 % 이상의 SO_3를 첨가한 클린커에서 생성된 C_3S의 크기는 점점 조대해지는 경향이 있었다. 또한 클린커 조성에 SO_3의 양이 증가할수록 융액 조성중의 CaO는 감소하고 SiO_2는 증가하였으며 따라서 C_3S의 생성이 저하하는 것은 CaO 성분이 융액내로의 용해 및 물질이동이 저해되기 때문이라 생각된다.

ABSTRACT

Effect of SO_3 on the formation of C_3S and its properties were investigated through studies for diffusion of reacting component, the size variation of C_3S and compositional change of the phases in the clinker.

When less than 2.0% of SO_3 was added to the clinker composition, the formation of C_3S was enhanced, however, addition of more than 2.0% of SO_3 rather restrained the reaction remarkably.

The diffusion coefficient of Si into the melt was about 3.6-4.2 x 10^{-7} cm^2/sec and it was slightly decreased with the amount of SO_3.

The crystal size of C_3S formed in the clinker was grown gradually according to the amount of

SO_3, when more than 1.0% of SO_3 was added. With increasing of SO_3 content in the clinker composition of CaO and decreasing of SiO_2 were found in the melt of the clinker. Consequently, it is considered that the decreasing of C_3S formation is caused by dissolution and transportation of CaO component into liquid phase is interrupted.

1. 緖 論

포틀랜드 시멘트 클린커의 主組成鑛物인 C_3S의 生成反應은 비교적 낮은 온도에서 固相反應으로 生成된 C_2S와 未反應의 CaO가 온도상승에 따라 生成된 酸化物들의 共融組成融液 중으로 溶解 擴散하여 석출하는 反應으로서 融液相의 존재는 이 반응에서 매우 중요한 구실을 한다.[1~3]

주된 시멘트 原料인 石灰質, 粘土質鑛物 및 酸化鐵原料들 내에는 소량의 알칼리酸化物, MgO, SO_3 등의 附隨成分들이 포함되어 있다. 클린커反應을 좌우하는 요인으로는 原料의 燒成反應性, 調合原料의 化學組成, 粉末度, 加熱條件 등으로 SO_3, MgO, 알칼리酸化物등의 영향도 상당히 큰 요인으로 작용하고 있으며, 특히 SO_3는 融液相의 生成溫度를 상당히 낮추어 줄뿐 아니라 融液의 粘度와 表面張力을 감소시키는 것으로 알려져 있다.[4,5] 表面張力의 감소는 液相의 wetting 을 증진시켜 反應을 촉진시키며 한편 粘度감소에 따라 이온擴散이 용이하므로 反應촉진을 가져올 것으로 보이나 低溫에서 溶融된 黃酸鹽의 液相은 SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 및 CaO의 4 成分으로 된 클린커融液과는 서로 섞이지 않고 分離되는 성질을 가지는 것으로 알려져 있고[6,7] 따라서 실제적인 物質移動特性이 달라져 CaO와 C_2S 간의 擴散反應에 의한 클린커反應 촉진효과를 모든경우에 적용하기는 어렵다.[8] 또한 SO_3는 C_2S의 生成을 촉진하고 β-modification 을 安定化하는데 기여하며[9], 燒成反應 과정에서 CaO를 固定시키는 中間相이 生成되기도 하여 클린커反應의 최종단계인 C_3S 生成反應에 영향을 미치게 된다.[5,10]

이러한 SO_3의 클린커生成反應에 미치는 영향에 대하여 많은 硏究가 행해지고 있으나 그들은 1族 혹은 2族의 陽이온이 結合된 형태 또는 MgO, K_2O, Na_2O 등 다른 成分들이 混在하고 있을때의 複合的인 영향을 연구한 것들이 대부분이다.

本 硏究에서는 SO_3에 結合된 陽이온의 영향을 배제하기 위하여 비교적 낮은 온도에서 陽이온이 분해되어 氣化하는 黃酸암모늄을 SO_3 源으로 사용하였다. 合成한 클린커에 대하여는 X線回折分析, 化學分析, 反射顯微鏡觀察, SEM-EDS 元素分析, Si의 擴散係數 計算등을 통하여 SO_3 含量에 따른 클린커反應, 특히 C_3S의 生成反應에 미치는 영향을 究明하고 生成鑛物의 特性을 검토 하였다.

2. 實 驗

2.1 出發 原料

클린커의 合成에는 特級 및 1級의 $CaCO_3$(Kanto) SiO_2(Junsei), Al_2O_3(Fisher), Fe_2O_3(Chamaleon)와 SO_3 原으로는 $(NH_4)_2SO_4$(Katayama)를 사용하였다.

2.2 SO_3의 添加量을 달리한 클린커의 合成

SO_3의 첨가량에 따른 클린커鑛物, 특히 C_3S의 生成反應 및 특성을 보기 위하여 Table 1과 같은 調合比로 原料를 配合한 후 1000℃에서 1시간 煅燒하고 1050 kg/cm^2로 加壓成形하여 1400℃에서 1시간 燒成하여 클린커를 合成하였다. 이때 LSF = 92, SM = 2.2 및 IM = 1.2(A-I 계열)와 IM = 2.0(A-II계열)의 두종류로 하였다.

2.3 Si의 擴散係數測定을 위한 出發物質의 合成

가) C_2S의 合成

$CaCO_3$와 SiO_2를 2 : 1 몰비로 混合한 후 1000℃에서 1시간 煅燒하고 500 kg/cm^2로 加壓成形한 후

Table 1. Chemical Composition of Raw Mix with Different Amount of SO_3.

(wt %)

Composition / Sample No.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SO_3
A-1-(0)	22.61	5.61	4.67	67.10	0
A-1-(0.5)	22.50	5.58	4.65	66.77	0.5
A-1-(1.0)	22.38	5.55	4.62	66.45	1.0
A-1-(1.5)	22.27	5.53	4.60	66.10	1.5
A-1-(2.0)	22.16	5.50	4.58	65.78	2.0
A-1-(3.0)	21.93	5.44	4.53	65.10	3.0
A-11-(0)	22.47	6.81	3.41	67.31	0
A-11-(0.5)	22.36	6.78	3.39	66.97	0.5
A-11-(1.0)	22.24	6.74	3.38	66.64	1.0
A-11-(1.5)	22.13	6.71	3.36	66.30	1.5
A-11-(2.0)	22.02	6.67	3.34	65.96	2.0
A-11-(3.0)	21.80	6.60	3.31	65.29	3.0

1400 ℃ 에서 3시간 燒成하여 $\gamma-C_2S$ 를 合成하였다.

나) 클린커 融液固化物 의 合成

SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 와 $CaCO_3$ 를 共融組成인 SiO_2 = 6.0 wt %, Al_2O_3 = 22.7 wt %, Fe_2O_3 = 16.5 wt %, CaO = 54.8 wt % [11] 의 比率로 調合하여 1400 ℃ 에서 3시간 熔融시킨 후 水中에서 急冷시켜 glass 相으로 固化시킨 시료를 분쇄하여 사용하였다.

다) C_3S 의 合成

위에서 얻은 C_2S와 $CaCO_3$ 를 1000 ℃ 에서 煅燒하여 얻은 CaO를 1 : 1 몰비가 되도록 配合하고 클린커 融液固化物을 一定比率로 하여 SO_3 의 含量을 변화시켜 Table 2 와 같이 배합하였다. 配合한 시료는 1050 kg/cm^2 로 加壓成形하고 1400 ℃ 에서 30분간 소성하여 C_3S 를 合成하였다.

Table 2. Composition of Starting Materials for Preparation of C_3S Compound.

(wt %)

Composition / Sample No.	C_2S	CaO	*Melt	SO_3
1	56.58	18.42	25.00	0
2	56.30	18.33	24.87	0.5
3	56.01	18.24	24.75	1.0
4	55.73	18.14	24.63	1.5
5	55.45	18.05	24.50	2.0
6	54.88	17.87	24.25	3.0

* Melt : 6.0 SiO_2 + 22.7 Al_2O_3 + 16.5 Fe_2O_3 + 54.8 CaO (wt %)

2.4 實驗 方法

1) X線回折分析

合成한 클린커들에 대하여는 生成된 結晶相의 확인을 위하여 Philips PW 1710 의 X線回折裝置를 이용하여 X線回折分析을 하였다. 측정조건은 CuK_α (Ni filter) ; 40 KV 25 mA, 走査速度 ; 3°(2θ)/min , full scale ; 1000 cps 로 하였다.

2) 化學分析

合成한 클린커 및 C_3S 에 대하여 遊離石灰含量 및 殘留 SO_3 含量을 分析 하였다.

分析은 KSL-5120 [12] 의 포틀랜드 시멘트의 化學分析方法에 따랐다.

3) 클린커의 組織觀察 및 EDS 元素分析

合成한 클린커들은 硬化用樹脂를 사용하여 마운팅하고 表面을 잘 硏磨한 후 에칠알콜과 窒酸의 1 : 100 腐蝕液에 약 5초간 부식시켜 微細構造 觀察을 하였고 C_3S 結晶의 平均크기측정, 點數計算方法 [13] 에 의한 定量分析을 하였다. 또한 SO_3 의 固熔狀態, 클린커鑛物의 組成變化 및 C_3S 結晶內의 附隨成分(Al_2O_3 와 Fe_2O_3) 分布狀態를 보기 위하여 SEM 과 EDS 를 이용하여 각 鑛物 및 間隙質相의 微小領域에 대한 成分分析을 하였다.

4) Si 의 擴散係數 計算

먼저 2.3 에서 준비한 C_2S 및 CaO 에 대하여 각각 CILAS 製 Granulometer 715 의 粒度分析裝置를 이용하여 平均半徑을 측정하였다. 合成한 C_3S 는 KSL-5120 에 따라 遊離石灰分을 定量 하였으며 (1)式에 따라 反應率(α)을 구하였다.

$$\alpha = 1 - [\text{free CaO} / \text{total CaO}] \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

Si 의 擴散係數는 Kondo 와 Choi 의 'Depth of dissolved layer' 方法 [16] 에 따라 구하였다.

$$D = (1 - \sqrt[3]{1-\alpha})^2 \bar{r}_0^2 / 2 \cdot \Delta c \cdot t \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

D : 擴散係數

Δc : CaO와 C_2S 界面間의 濃度差 (= 0.001)

t : 燒成 時間 (= 1800 sec)

$\bar{r}_0$: 出發物質의 平均半徑

3. 實驗 結果

3.1 SO_3 添加量 변화에 따른 클린커의 生成反應

Table 1의 각 組成으로 合成한 클린커들에 대한 化學分析 결과 殘留 SO_3 含量 및 遊離石灰含量을 Fig. 에 나타내었다.

첨가한 SO_3 는 燒成후 全量이 클린커내에 남아있지 않고 添加量의 약 80 % 정도가 殘留하였으며 거의 직선적으로 비례하고 있다. 또한 遊離石灰含量은 殘留 SO_3 含量이 1.5 % 미만까지는 1.0 % 미만으로 거의 一定한 수준이나 1.5 % 이상에서는 급격히 증가함을 알 수 있다. 즉, 어느 限界値 이상의 SO_3 添加는 클린커의 燒成性을 저하시키는 것으로 생각된다. Fig. 2의 A-I 계열 클린커들에 대한 X線回折分析 結果에서도 SO_3 添加量이 2.0 % 이상에서 CaO와 C_2S 가 증가하고 C_3S 가 감소하는 경향을 보이고 있다.

Table 3 은 A 계열 試料들에 대한 顯微鏡寫眞을 통한 點數計算方法에 의한 클린커鑛物의 定量結果와 Bogue式에 의한 計算결과를 比較한 것이다. Bogue 式에 의한 클린커組成의 計算은 KSL-5201 [14] 에 따랐다.

本 實驗結果, Bogue 式에 의한 計算値와 顯微鏡觀察

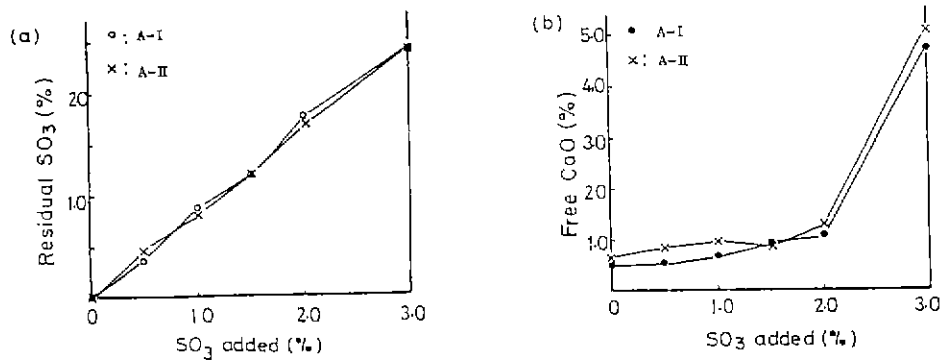

Fig. 1. Content of residual SO_3 (a) and free CaO (b) in A group clinker.

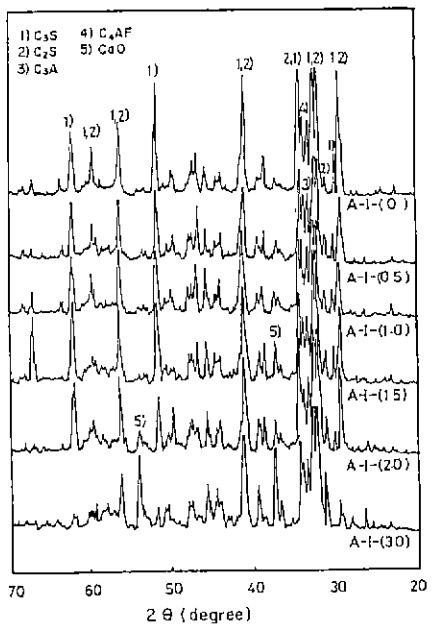

Fig. 2. XRD patterns of A-I group samples.

에 의한 定量結果는 SO_3 含量 증가에 따라 차이가 컸다. 反射顯微鏡觀察에 의한 定量方法은 化學組成의 차이나 다른 結晶의 變形(modification)에 민감하지 않고 試料採取上의 誤差만 배제할 수 있으면 비교적 정확한 方法으로서[15] 여기서는 3회 測定한 平均값으로 SO_3 첨가량이 1.0% 까지는 C_3S 生成量이 약 10% 정도 많으나 2.0%일 때는 감소하고 있는데 이것은 SO_3의 존재가 C_3S 生成에 영향이 큰것을 보이는 것으로 Butt[4]의 結果와도 일치하고 있다.

3.2 Si의 擴散係數

Table 4와 Fig.3에 Si의 擴散係數를 計算하는데 사용한 data 및 結果를 나타내었다.

Si의 擴散係數는 $3.6 \sim 4.2 \times 10^{-7}$ cm^2/sec로서 SO_3 함량이 증가함에 따라 미소하게 감소하는 경향을 나타내고 있다. Butt[4]는 1450℃에서의 SO_3 含量變化에 따른 Si의 擴散係數를 $5 \sim 8 \times 10^{-7}$ cm^2/sec라 하였는데 이것은 燒成溫度, 出發粒子의 크기 등 조성변화에 따라 다른 값을 나타낸 때문이라 생각된다.

3.3 SO_3의 添加에 따른 生成鑛物의 特性

反射顯微鏡觀察 및 SEM-EDS 分析을 통하여 生成

Table 3. Quantitative Analysis of Clinker Minerals in the Samples with Different Amount of SO_3 by Different Methods.

(%)

Amount of SO_3	Method		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
0	Bogue		49.9	27.4	6.4	15.3
	Micro-scope	A-I	58.4	20.0	21.6(melt)	
		A-II	56.0	23.6	20.4(melt)	
0.5	Bogue		50.0	27.0	6.1	15.3
	Micro-scope	A-I	50.6	22.6	26.8(melt)	
		A-II	59.2	21.8	19.0(melt)	
1.0	Bogue		48.2	28.1	6.1	15 3
	Micro-scope	A-I	62.9	20.8	16.3(melt)	
		A-II	64.1	19.9	26.0(melt)	
1.5	Bogue		46.2	29.6	6.4	14.8
	Micro-scope	A-I	59.6	29.2	11.2(melt)	
		A-II	51.5	33.4	15.1(melt)	
2.0	Bogue		42.4	32.4	6.3	14.8
	Micro-scope	A-I	41.2	46.7	12.1(melt)	
		A-II	44.0	42.6	13.4(melt)	
3.0	Bogue		40.8	30.0	6.2	14.6
	Micro-scope	A-I	30.3	56.5	13.2(melt)	
		A-II	27.1	59.3	13.6(melt)	

된 클린커鑛物, 특히 C_3S 結晶의 特性과 融液相의 組成變化 및 反應進行에 따른 組織의 발달상태를 究明하였다.

Fig. 4 는 A-1 계열 클린커의 反射顯微鏡寫眞이다. SO_3 가 첨가되지 않은 경우 20～40 μm 의 C_3S 結晶이 고르게 分布되어 있으며 비교적 큰(30～50 μm) C_2S 結晶이 관찰되고 있다. 한편 SO_3 를 함유한 클린커들에서는 SO_3 의 첨가량에 따라 불규칙한 모양으로 점점 크게 성장하였으며 그안에 소량의 氣孔이나 CaO 를 내포하고 있음을 볼 수 있다.

Table 4. Data for Calculation of Diffusion Coefficient of Si Ion.

SO_3 %	Total CaO	Free CaO	α
0	68.96	1.05	0.984
0.5	68.40	1.31	0.981
1.0	67.85	1.65	0.976
1.5	67.28	1.65	0.975
2.0	66.78	1.65	0.975
3.0	65.70	1.89	0.971

$$\alpha = 1 - \frac{\text{Free CaO}}{\text{Total CaO}}$$

$$D_{Si} = \frac{(1-\sqrt[3]{1-\alpha})^2 \cdot \bar{r}_0^2}{2 \cdot \Delta C \cdot t}$$

ΔC : Concentration difference between CaO and C_2S interface. (= 0.001)
t : Sintering time (= 1800 sec)
$\bar{r}_0$: Average radius of staring materials (= 16.4 μm)

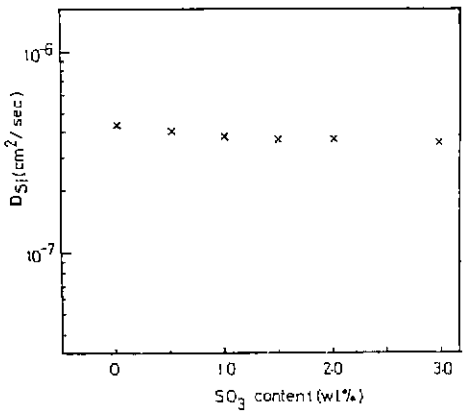

Fig. 3. Diffusion coefficient of Si ion at 1400 ℃.

Fig. 5 는 生成된 C_3S 結晶의 平均크기를 나타낸 것으로서 SO_3 含量이 증가함에 따라 40 μm 에서 약 100 μm 까지 크게 成長하였다.

Fig. 6 은 SO_3 를 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때, 클린커組織의 발달상태를 보여주고 있다. SO_3 를 첨가하지 않은 경우 燒成初期부터 C_3S 結晶이 고르게 분포되어 生成되고 있으며 시간이 경과함에 따라 정상적으로 成長하였으나 2 % 의 SO_3 가 첨가된 경우에는 클린커反應 초기에 CaO 結晶들을 中心으로 C_3S 結晶들이 둘러싸여 있으며 이들 C_3S 는 CaO 의 物質移動을 저해하는 것으로 보인다.

한편 走査電子顯微鏡과 EDS 를 이용하여 SO_3 의 含量變化에 따른 각 試料들의 融液相의 조성변화를 관찰하였고 生成된 C_3S 結晶의 化學組成 및 附隨成分 含有量의 변화를 분석하였다.

Fig. 7 에 각 試料의 SEM 사진 및 元素分析을 행한 微小領域의 부위를 나타내었으며 Table 5 에 각 부위의 元素分析 결과를 나타내었다.

Table 5 에서 SO_3 의 含量이 증가함에 따라 融液組成중의 CaO 含量이 약 1.5～2.0 % 정도 낮아지고 상대적으로 SiO_2 含量이 증가함을 알 수 있으며 이것은 顯微鏡觀察로도 확인한 바와 같이 CaO 가 融液중으로 溶解, 擴散되지 못하고 未反應 상태로 남아있는 결과로 여겨진다. 또한 SO_3 成分은 클린커鑛物 모두에 固熔되어 있으며 C_3S 에의 固熔量은 SO_3 첨가량에 관계없이 일정수준(0.30～0.55 %) 이며 C_2S 와 融液에는 SO_3 첨가량이 많으면 固熔量도 증가한다.

Fig. 8 은 SO_3 의 含量을 달리 하였을때 C_3S 結晶내의 CaO 와 SiO_2 량의 변화를 보이고 있다. SO_3 의 含量이 증가함에 따라 C_3S 結晶내의 CaO 成分은 증가하고 SiO_2 는 감소하고 있음을 볼 수 있다.

Fig. 9 는 SO_3 의 固熔에 따른 C_3S 結晶內의 Al_2O 와 Fe_2O_3 량의 변화를 보이고 있다. SO_3 의 固熔은 Al_2O_3 와 Fe_2O_3 의 固熔量을 약간 감소시키고 있다. 이것은 C_3S 의 큰 成長速度가 다른 성분의 固熔量을 낮추어 주는 것이라 생각된다.

4. 考 察

시멘트 클린커 生成反應에서 添加劑는 시멘트鑛物에 置換固熔 되어 그들의 結晶構造에 영향을 미칠뿐 아니라 클린커 融液相의 성질도 변화시켜 反應成分의 液相을 통한 擴散反應에도 영향을 미친다. 添加物의 영향은 그 添加量에도 좌우되며 적정 첨가량은 固熔限界 以上이다.[4,5]

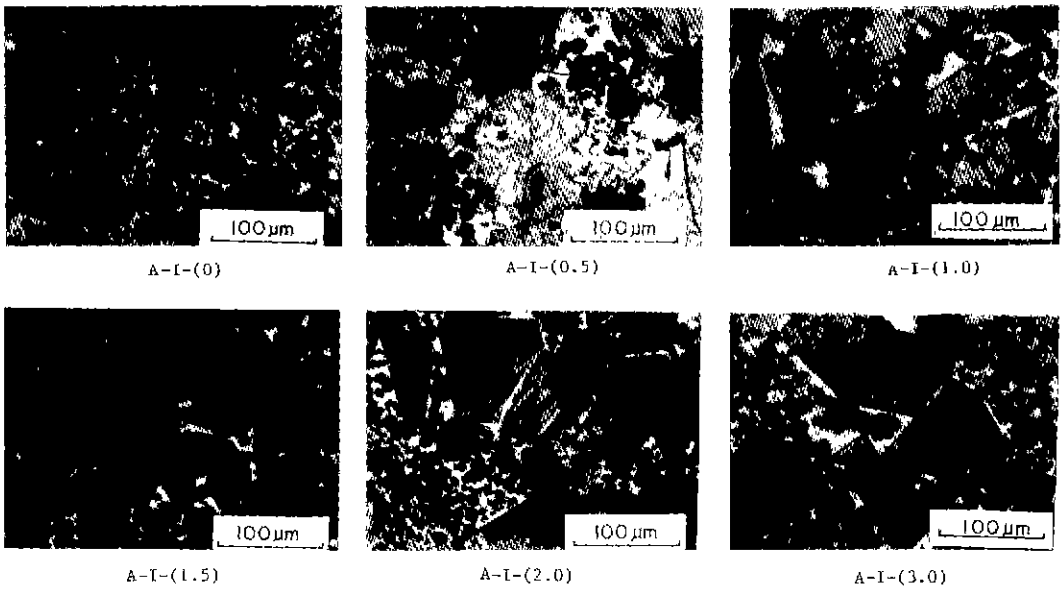

Fig. 4. Optical micrographs of A group samples. ( ) : Amount of SO_3 added to the samples.

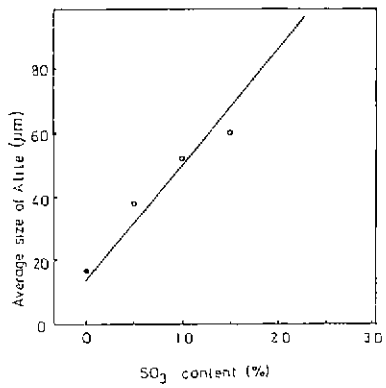

Fig. 5. Variation of average size of alite crystal with different content of SO_3 in the clinker.

$CaSO_4$ 를 첨가한 경우 添加量, 燒成溫度 및 燒成時間은 상관관계가 있었으며 적정량의 첨가는 클린커의 燒成溫度를 약 100℃ 정도 낮출수 있으나 과량의 첨가는 오히려 C_3S 의 生成을 방해한다.[17]

本 實驗에서도 A 계열 클린커들에 대한 遊離石灰分析, X線回折分析 및 클린커鑛物의 定量결과로 부터 소량의 SO_3 가 첨가되면 좋은 鑛化劑로 작용하여 C_3S 의 生成反應을 돕지만 과량으로 첨가되면 燒成性이 저하되고 C_3S 의 生成量은 감소하며 C_2S 의 生成量이 증가함을 알수 있었다.

1300℃ 이상의 溫度에서의 클린커反應은 擴散支配反應으로서[2,3,8] 反應物質 즉 Ca 및 Si 의 融液內로의 溶解, 擴散特性이 중요하다. Si 의 擴散係數를 구한 결과 SO_3 의 含量증가에 따라 미소하게 감소하나 큰 차이를 보이지 않았다. 즉, SO_3 의 함량증가에 따른 Si 의 확산계수 변화가 C_3S 의 생성저해에 그다지 큰 영향을 미치는 것이라고 생각되지는 않는다.

Strunge, Knöfel[18] 등은 SO_3 가 첨가된 클린커내에서는 間隙質融液의 粘度저하, 表面張力저하, 組成변화 및 이온의 移動度변화 등 物理的, 化學的 변화는 融液의 平衡을, C_3S 의 核生成이 저하되고 結晶成長率이 높아지는 準安定領域으로 이동시킨다고 하였다. 본 실험에서 Table 5의 EDS 元素分析 결과 SO_3 의 첨가량에 따라 融液組成에서 CaO 含量은 감소하고 SiO_2 含量이 증가하는 쪽으로 변화되었다. 融液組成중의 CaO 의 감소는 C_3S 의 核生成이 不利해 짐을 짐작할 수 있게 한다.

Maki 와 Goto[19] 는 시멘트 클린커내의 alite 相의 구성이 원료의 化學組成과 間隙質融液 으로부터의 結晶化 kinetics 에 크게 영향을 받으며 過飽和度가 높은 融液으로부터는 결정화가 빠르게 일어나 작고 對稱性이 양호한 M_3*1) 結晶이 生成되고 과포화도가 낮은 融液으로부터는 頻度數가 적고 불규칙적인 모양을 갖는

*1) M_3 : monoclinic type Ⅲ

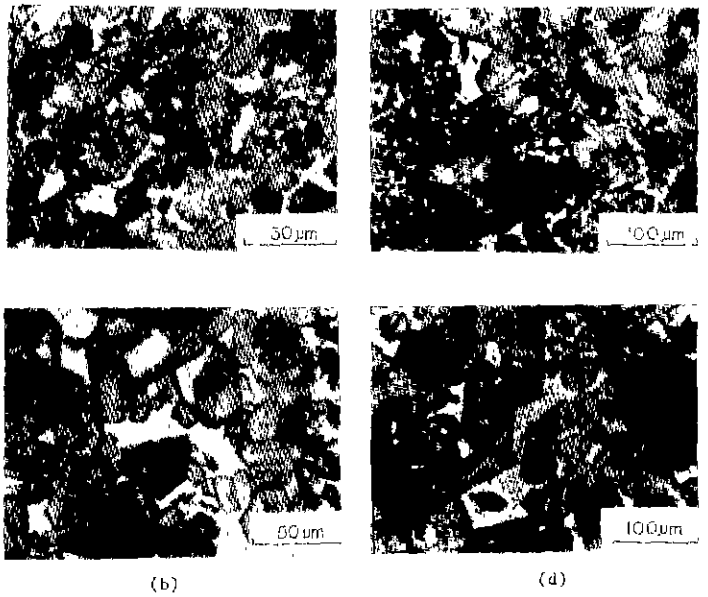

Fig. 6. Development in the microstructure of clinkers with different content of SO_3 and sintering time.
(a) Without SO_3, 5min. (b) Without SO_3, 120 min.
(c) With 2 % SO_3, 5 min. (d) With 2 % SO_3, 120 mn.

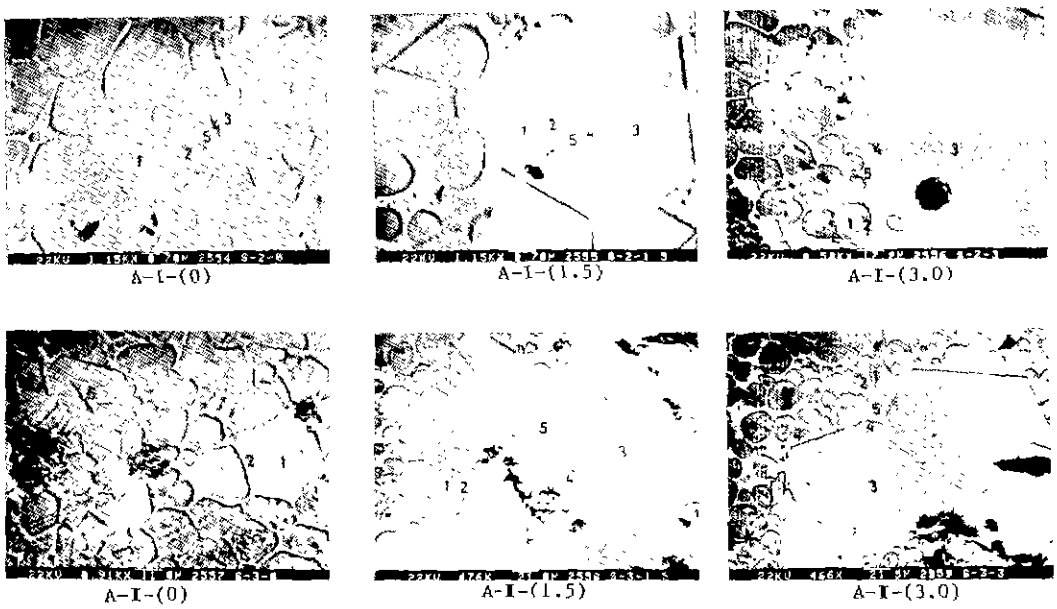

Fig. 7. SEM photographs and position of EDS analysis for A group samples.

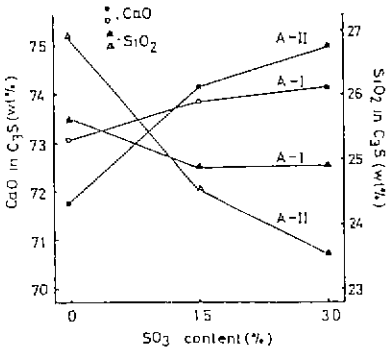

Fig. 8. Variation of CaO and SiO_2 content in C_3S crystals when different content of SO_3 was added to A group samples. (by EDS)

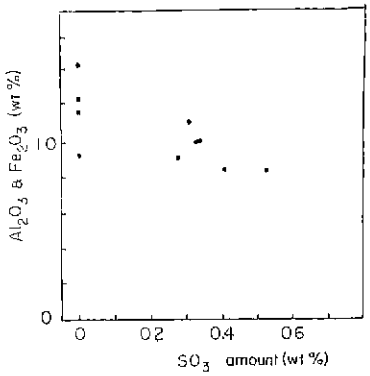

Fig. 9. Variation of Al_2O_3 and Fe_2O_3 content vs. SO_3 amount incorporated in C_3S.

Table 5. Analysis of Composition of Calcium Silicate Crystals and Melt for A group Samples by EDS.

Sample No.	Position	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3
A-I-(0)	C_2S-1	65.75	32.30	1.65	1.30	tr
	2	65.86	31.18	1.05	1.91	•
	C_3S-3	73.20	25.36	0.50	0.95	•
	4	73.38	25.36	0.45	0.81	•
	melt-5	65.43	5.38	9.05	20.13	•
A-I-(1.5)	C_2S-1	65.88	30.02	1.05	1.29	1.76
	2	65.25	29.01	1.30	1.80	1.64
	C_3S-3	73.75	24.84	0.49	0.61	0.31
	4	72.57	24.31	1.05	1.71	0.91
	melt-5	65.38	5.39	9.63	17.49	1.57
A-I-(3)	C_2S-1	65.69	29.58	1.05	1.52	2.16
	2	67.14	28.35	1.04	1.39	2.09
	C_3S-3	73.85	24.95	0.44	0.48	0.28
	4	71.64	21.53	1.61	4.56	0.65
	melt-5	64.17	6.66	7.36	16.57	4.98
A-II-(0)	C_2S-1	65.57	34.80	0.90	0.74	tr
	2	63.94	34.21	0.96	0.89	•
	C_3S-3	71.76	27.31	0.55	0.38	•
	4	71.28	27.53	0.69	0.49	•
	melt-5	73.05	5.88	12.57	8.05	•
A-II-(1.5)	C_2S-1	67.45	28.88	1.08	0.92	1.67
	2	67.19	29.33	0.97	1.01	1.50
	C_3S-3	74.15	24.49	0.55	0.48	0.33
	4	74.36	24.38	0.50	0.35	0.41
	melt-5	71.91	4.48	0.36	12.49	0.76
A-II-(3)	C_2S-1	66.71	30.64	0.60	0.52	1.53
	2	67.46	27.72	1.28	1.50	2.03
	C_3S-3	75.07	23.50	0.56	0.53	0.34
	4	74.84	23.73	0.48	0.7	0.58
	melt-5	71.23	7.51	8.32	10.36	2.57

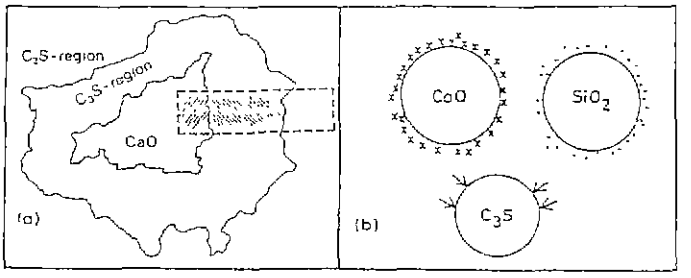

Fig. 10. Two dimensional models to interpret the inhibition of solution and transportation of CaO into melt.[8,20]
(a) Effect of product rim (b) Effect of unreacted layer

M_I*2) 結晶이 生成된다고 하였다.

SO_3 는 液相의 生成溫度를 낮추어 약 1250℃ 부근에서 부터 液相이 生成되기 시작하며 따라서 CaO 成分에 대해 비교적 낮은 過飽和度 혹은 局部的인 過飽和가 형성되어 C_2S 와 CaO 結晶群의 인접부에 M_I의 C_3S 結晶이 生成된다.[6] 이러한 사실은 Fig.6의 (c)에서 잘 나타나고 있다. 이때 CaO 結晶들을 둘러싸고 生成된 C_3S 結晶群은 CaO 의 物質移動을 저해하는 層으로 작용하여 외부의 融液의 CaO 에 대하여 不飽和상태 일지라도 C_3S 結晶群 내부의 CaO 가 용해되어 移動하는 것을 방해하게 된다.[20] 더구나 첨가된 SO_3 는 酸化物融液과 섞이지 않고 凝集되기 쉬우므로 이러한 국부적인 현상이 발생되고 따라서 C_3S 의 生成에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

소량의 SO_3 는 融液相의 生成溫度저하와 함께 粘度를 낮춰주어 酸化物의 融液內로의 擴散을 빠르게 하여 CaO 와 C_2S 가 融液內로 溶解되고 擴散하여 C_3S 를 生成하는 反應을 돕지만[4] 첨가량이 과다하면 間隙質融液의 粘度는 상당히 낮아져 CaO 의 溶解는 빨라지나 表面張力의 감소가 커지게 되어 분해된 CaO 粒子들의 融液內로의 分散性을 저하시켜 C_3S 의 核生成을 저하하며 일부 過飽和度가 높은 곳에서 生成된 C_3S 結晶은 再結晶成長을 하게된다.[5]

Fig.4 에서 2.0% 이상의 SO_3 를 첨가하였을 때 融液內에 溶解되지 않은 未反應상태의 CaO 結晶이 잔존하고 있음을 볼 수 있으며 따라서 C_3S 의 生成은 저해되는 것으로 생각된다. 즉, 과량의 SO_3 를 첨가하였을 때 C_3S 生成의 저하는 Fig.10 에 제시된 Christensen[8] 과 Glasser[20] 가 제안한 生成物層의 作用 및 表面張力감소 때문에 未反應層이 형성되고 融液內 CaO 의 飽和度 감소에 기인한다는 두 모델로서 설명될 수 있다.

Fig.8 에서 SO_3 함량에 따른 C_3S 結晶內의 SiO_2 감소는 SO_3 의 첨가로 인해 結晶內의 $(SiO_4)^{-4}$ group 이 $(SO_4)^{-2}$ group 과 置換됨에 따른 결과로 생각된다.[21]

5. 結 論

本 硏究에서는 C_3S 의 生成反應 및 特性에 대하여 첨가된 SO_3 의 영향을 究明 하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1) SO_3 를 1.0 wt% 이하로 添加하였을 때 C_3S 의 生成은 양호 하였으며 2.0 wt% 이상이 첨가되면 오히려 C_3S 의 生成은 억제되었다. 그것은 CaO가 融液內로 溶解, 擴散되는 反應이 저해되기 때문이라 생각된다. 이때, Si 의 擴散係數는 $3.6 \sim 4.2 \times 10^{-7} cm^2/sec$ 로서 SO_3 의 添加量이 증가함에 따라 약간 감소하나 그에 따른 영향은 그다지 크지 않을 것으로 생각된다.

2) 1.0 wt% 이상의 SO_3 를 첨가한 클린커에서 生成된 C_3S 의 크기는 異常的으로 粗大해지고 그 안에 CaO 結晶과 融液成分 등을 내포하며, 結晶內에 Al_2O_3 와 Fe_2O_3 의 含量이 감소한 것으로 보아 結晶成長이 빠른 속도로 이루어진 것으로 생각된다.

3) 添加된 SO_3 는 모든 클린커鑛物에 固熔되며 C_3S 內의 固熔量은 SO_3 첨가량에 무관하게 0.3 ~ 0.55 % 이었고, C_2S 와 融液에는 SO_3 첨가량이 증가할수록 SO_3 의 固熔量도 증가하였다.

〈謝 辭〉

본 硏究는 財團法人 三千里財團의 硏究費 지원으로 이루어졌으며 이에 感謝의 뜻을 表합니다.

*2) M_I : monoclinic type I.

REFERENCES

1. F.P. Glasser, "Kinetics of Cement-Making Reactions", 8th Inter. Symp. Chem. Cem., Vol. 6, Sub-Theme(I), Rie de Janeiro (1986).
2. N.H. Christensen and O.L. Jepsen, "Diffusion in Three-Component Cement Clinkers", *J. Am. Cerm. Soc.*, **54**(4), 208-210 (1971).
3. V. Johansen, "Model for Reaction between CaO Particles and Portland Cement Clinkers", *J. Am. Cerm. Soc.*, **56**(9), 450-454 (1973).
4. Y.M. Butt and V.V. Timashev, "The Mechanism of Clinker Formation Processes and Ways of Modification", 6th Inter. Congr. Chem. Cem., pp.3-64, Moscow (1974).
5. I. Maki, "Relationship of Processing Parameters to Clinker Properties; Influence of Minor Components", 8th Inter. Symp. Chem. Cem., Vol.I Sub-Theme 1-2, Rio de Janeiro (1986).
6. F.P. Glasser and J. Marr, "Sulphates in Cement Clinkering; Immiscibility between Sulfate and Oxide Melt at 1350°C", *Cem. Conc. Res.*, **10**, 753-758 (1980).
7. Y.B. Pliego-Cuervo and F.P. Glasser, "The Role of Sulphates in Cement Clinkering Reaction; Phase Formation and Melting in the System CaO-Ca_2SiO_4-$CaSO_4$-K_2SO_4", *Cem. Conc. Res.*, **7**, 477-482 (1977).
8. N.H., Christensen, "Modeling the Clinker Reaction", Cem. Tech., pp.238-247, June (1981).
9. F. Xiuji and L. Shizong, "Investigation of the Effect of Minor Ion on the Stability of β-C_2S and the Mechanism of Stabilization", *Cem. Conc. Res.*, **16**, 587-601 (1986).
10. Y.B. Pliego-Cuervo and F.P. Glasser, "The Role of Sulphates in Cement Clinkering; Subsolidus Phase Relation in the System CaO-Al_2O_3-SiO_2-SO_3", *Cem. Conc. Res.*, **9**, 51-56 (1979).
11. F.M. Lea and T.W. Parker, "The Quartanary System CaO-Al_2O_3-SiO_2-Fe_2O_3 in Relation to Cement Technology", Build-Res., Tech. Paper No.16, pp.1-51, London (1935).
12. KSL 5120.
13. F. Hofmanner, "Microstructure of Portland Cement Clinker", pp.33-38, Holderbank Management and Consulting Ltd. Switzerland (1975).
14. KSL 5201.
15. M.G. Midgley, D. Rosaman and K.E. Fletcher, "X-Ray Diffraction Examination of Portland Cement Clinker", 4th Int. Symp. Chem. Cem., pp.69-74 (1960).
16. R. Kondo and S. Choi, "Mechanism and Kinetics of Portland Cement Clinker Formation for an Example of the Solid State Reaction in the Presence of Liquid Phase", 5th Inter. Symp. Chem. Cem. Vol. I, 163-171, Tokyo (1968).
17. J. Strunge, D. Knöfel and K. Dreizier, "Influence of Alkalies and Sulphur on the Properties of Cement-Part I", *Zem. Kalk Gips.*, **38**, 150-158 (1985).
18. J. Strunge, D. Knofel and K. Dreizier, "Influence of Alkalies and Sulphur on the Properties of Cement-Part II", *Zem. Kalk Gips*, **38**, 441-450 (1985).
19. I. Maki and K. Goto, "Factors Influencing the Phase Constitution of Alite in Portland Cement Clinker", *Cem. Conc. Res.*, **12**, 301-308 (1982).
20. F.P. Glasser, "The Formation and Decomposition of Tricalcium Silicate in Cement Clinker", 요업재료의 과학과기술, **2**(2), 163 ~ 171(1987).
21. A. Ghose and P. Barnes, "Electron Micropore Analysis of Portland Cement Clinker", *Cem. Conc. Res.*, **9**, 747-755 (1979).