

SO₃가 클링커 액상이 존재하는 3CaO·SiO₂ 생성반응에 미치는 영향과 클링커안에서의 존재상태

정해문 · 한기성* · 최상훈
한양대학교 공과대학 무기재료공학과
*인하대학교 공과대학 요업공학과
(1992년 12월 17일 접수)

Effect of Sulfate on the Reaction of 3CaO·SiO₂ Formation in Presence of Clinker Melt and Its Appearance in Clinker

H.M. Cheong, K.S. Han* and S.H. Choi
Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University
*Dept. of Ceramic Engineering, Inha University
(Received December 17, 1992)

요 약

클링커 액상이 존재할 때 C₃S 생성반응에 미치는 SO₃의 영향과 클링커 안에서의 존재상태를 SO₃ 원으로 (NH₄)₂SO₄와 CaSO₄를 택하여 검토하였다. (NH₄)₂SO₄와 CaSO₄로 첨가할 경우 두 경우 비슷한 양상을 보이는데, 첨가량이 1.0 wt%에서는 C₃S 생성반응을 촉진하지만, 2.0 wt% 이상이 되면 C₃S 생성을 방해하였다. C₃S의 생성이 양호한 클링커내의 SO₃의 잔존 한계는 약 1.4 wt% 정도였다. SO₃는 간극에 C₄A₃S̄와 CaSO₄의 상태로 존재하고 있었다. SO₃를 2.0 wt%~4.0 wt% 첨가시 C₃S의 결정이 크게 비데 성장하였는데, 이는 SO₃ 첨가로 인한 클링커 용액의 표면 장력과 점도의 감소로 인해 1400°C 이하의 온도에서 C₃S가 생성하여 온도가 올라가면서 빠른 성장속도로 인해 C₃S의 입자들끼리 같은 결정학 면에서 서로 합쳐졌기 때문으로 보인다.

ABSTRACT

Effect of sulfate on the reaction of C₃S formation in presence of clinker melt and its appearance in clinker were investigated, using (NH₄)₂SO₄ and CaSO₄ as sulfate sources. When (NH₄)₂SO₄ and CaSO₄ were added, both showed the similar results, 1.0 wt% of sulfate could promoted the reaction of C₃S formation, however for its content of more than 2.0 wt%, the formation of C₃S was prevented. Residual limit of sulfate to C₃S formation is about 1.4 wt%. Appearances of sulfate were C₄A₃S̄ and CaSO₄ in interstitial phase. For the addition of (NH₄)₂SO₄ or CaSO₄ of 2.0 wt%~4.0 wt%, C₃S grains showed the hypertrophic growth. We might consider that, because sulfate reduced the surface tension and viscosity of the clinker melt, C₃S crystals were precipitated below 1400°C, and the crystals of C₃S were coalesced and linked in the same crystallographical direction with increasing temperature because of their rapid growth rate.

1. 서 론

3CaO·SiO₂(이하 C₃S로 표기)는 시멘트 클링커 광물 중 가장 많은 양을 차지하고 있고, 시멘트 수화성에도 큰 영향을 미치고 있다. C₃S는 시멘트 킬른에서 클링커 용액의 존재하에 비교적 저온에서 생성된 C₂S와 CaO가 용액에 용해되어 과포화-석출 반응으로 생성된다고 알

려져 있다¹⁻³⁾.

C₃S의 생성반응을 좌우하는 요인은 매우 다양하고 복잡하다. 그 중 미량 성분의 영향도 중요한데, 즉 미량 성분이 존재하게 되면 클링커 용액의 표면 장력과 점도 등이 변하여 C₃S 생성반응에 영향을 미치게 된다^{4,5)}.

실제로 시멘트 원료인 석회석, 점토질 광물, 철광석 등에는 소량의 알칼리 산화물, MgO, SO₃ 등의 성분들이

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials

(wt%)

Sample Name	C ₂ S	CaO [CaCO ₃]	Melt	SO ₃ [(NH ₄) ₂ SO ₄]	SO ₃ [CaSO ₄ ·2H ₂ O]
S-0	56.58	18.42 [32.88]	25.00	—	—
S-1	56.01	18.24 [32.55]	24.75	1.0 [1.65]	
S-2	55.45	18.05 [32.22]	24.50	2.0 [3.30]	
S-3	54.88	17.87 [31.89]	24.25	3.0 [4.95]	
S-4	54.32	17.68 [31.55]	24.00	4.0 [6.60]	
S-6	53.19	17.31 [30.89]	23.50	6.0 [9.90]	
C-1	56.01	17.54 [31.30]	24.75		1.0 [2.15]
C-2	55.45	16.65 [29.72]	24.50		2.0 [4.30]
C-3	54.88	15.77 [28.15]	24.25		3.0 [6.45]
C-4	54.32	14.88 [26.56]	24.00		4.0 [8.60]
C-6	53.19	13.11 [23.40]	23.50		6.0 [12.90]

미량 포함되어 있으며, 특히 SO₃는 연료로 사용되는 석탄에서의 S의 유입으로 혼입되기도 한다. 이러한 SO₃는 시멘트 광물의 생성반응은 물론, 킬른내의 coating 유발 등 시멘트 킬른 운전 조작에도 영향을 미치고 있다. SO₃는 SO₃ 단독으로 존재하기보다는 alkali나 CaO와 결합하고, 시멘트 클링커 생성과정에서 분해, 증발, 응축의 재순환 과정 등으로 복잡한 반응을 일으키고 있다⁶⁾.

Glaser 등⁷⁾은 sulfate 액상은 850°C 이하의 온도에서 생성되나, 이들 공용액상은 CaO, SiO₂의 용해력이 거의 없어 클링커 용액과 서로 immiscible하게 존재한다고 하였다. Gutt와 Smith^{8,9)}는 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂-CaSO₄계의 연구에서, 만일 MgO가 존재하지 않는다면, 작은 양의 SO₃도 C₃S의 생성을 제한하거나 방해한다고 하였고, MgO가 존재한다면 그 효과는 감소하지만 완전히 없어지지는 않고, 특히 alkali와 같은 다른 미량 성분들이 존재하면 상황을 더욱 복잡하게 한다고 하였다.

Strunge와 Knöfel 등¹⁰⁾은 시멘트 물성에 미치는 alkali와 sulphur의 영향에 관한 일련의 연구에서, SO₃가 많아지면 alite의 양은 줄어들고 belite의 양이 늘어나며, belite가 alite보다 더 많은 sulphur를 고용한다고 하였고, Maki¹¹⁾도 SO₃가 존재할 때, C₃S는 M₁상으로 안정되며 C₃S 석출의 성장과정을 촉진시키고 과량 첨가되면 C₃S 생성량은 줄어든데 비해 비정상적으로 커진다고 하였다.

지금까지의 대부분의 연구는 SO₃ 원으로서 CaSO₄와 alkali sulfate의 영향을 본 것으로, 원료로서의 sulfate 뿐만 아니라 S로 인한 분위기의 영향도 크지만 이에 대한 연구는 그리 많지 않은 편이다. 본 연구에서는 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂계 클링커 용액이 존재하는 C₃S 생성 반응에서 SO₃ 원으로 CaSO₄와 280°C 이상에서는 암모

니아와 SO₃로 분해하는 (NH₄)₂SO₄를 택하여, SO₃ 분위기에서 SO₃가 반응에 미치는 영향과 클링커내에서의 존재상태를 CaSO₄의 경우와 비교 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

C₂S는 CaCO₃와 SiO₂를 mole비로 2:1로 배합하여 1000°C에서 1시간 탈탄산시킨 다음, 1400°C에서 3시간 소성하고 서냉시켜 얻었다. 클링커 melt는 4성분계 공용 혼합물 조성(CaO 54.8 wt%, Al₂O₃ 22.7 wt%, Fe₂O₃ 16.5 wt%, SiO₂ 6.0 wt%, 공용점 1338°C)으로 조합하여 1450°C에서 3시간 가열 용융한 것을 급냉시켜 분쇄하여 사용하였다. 생성된 C₃S는 γ-C₃S였고, melt는 냉각시 약간의 C₃A가 석출하였으나 거의가 다 유리상이었다. SO₃ 원으로는 시약급의 (NH₄)₂SO₄, CaSO₄·2H₂O를 사용하였다.

2.2. 클링커의 합성

Table 1에 나타난 것같이 C₂S와 CaO의 원으로 CaCO₃를 mole비로 1:1로 배합하고, 이론적인 C₃S 생성량의 25 wt%의 클링커 melt를 혼합한 것을 기본조성으로 하고, 여기에 SO₃ 원을 SO₃ base로 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 6.0 wt% 첨가한 조합물을 충분히 혼합한 다음, 1000°C에서 1시간 하소하고 800 Kg/cm²의 압력으로 가압 성형하여 1450°C로 30분 소성한 후 공기중에 급냉시켜 클링커를 합성하였다. 여기에서 CaSO₄ 첨가의 경우 자체에서 공급되는 CaO양만큼 출발물질에서 CaCO₃를 감량하였다.

2.3. 분석방법

2.3.1. 화학분석

합성한 클링커는 KS L 5120의 분석방법에 따라 free CaO 함량 및 SO₃ 함량을 분석하였다.

2.3.2. X-Ray 회절 분석

합성한 클링커의 생성상과 중간상 분석을 위해 X-ray 회절 분석을 하였다. 또한 클링커내에서의 SO₃의 존재 상태를 알아보기 위해 SM법(salicylic acid-methanol 용액 처리법)¹²⁾으로 처리해 calcium silicate와 free CaO를 용출시켰다. 즉, 클링커 분말 1g을 취하여, salicylic acid 5g을 methanol 40 ml에 용해하여 만든 용액에서 1시간 동안 교반 처리하여 methanol로 충분히 세척하여 남은 잔유물에 대해서 X-ray 회절 분석을 행하였다.

2.3.3. 광학현미경 관찰 및 SEM/EDS 분석

합성한 클링커를 경화용 수지로 mounting하고, 표면을 잘 연마한 후에 에탄올과 질산을 100 : 1로 혼합한 용액에 부식시킨 다음 광학현미경 관찰과 SEM/EDS 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SO₃ 원과 첨가량에 따른 생성물 분석

Fig. 1과 2는 SO₃ 원으로 (NH₄)₂SO₄와 CaSO₄를 각각 0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 6.0 wt% 첨가하여 1450°C 에서 30분 소성하여 얻은 클링커의 XRD 결과이다. 화학조성은 두 경우가 같지만, (NH₄)₂SO₄는 280°C 이상의 온도에서 암모니아와 SO₃로 분해되므로, 원료나 연료중에 포함된 S로 인한 SO₃의 분위기와 같고 CaSO₄는 원료로 CaSO₄가 투입되는 경우라고 생각할 수 있겠는데, 두 경우 비슷한 양상을 보이고 있다. 그림에서 보이는 바와 같이 SO₃를 첨가하지 않았을 경우와 1.0 wt% 첨가시에는 거의 다 C₃S의 peak이지만, 2.0 wt% 첨가시부터 C₃S의 peak가 줄어들면서 CaO의 peak가 나타나기 시작하여 4.0 wt% 첨가했을 때부터는 C₃S의 peak는 거의 보이지 않고 있고, 6.0 wt% 첨가했을 때 CaSO₄와 3(CaO·Al₂O₃)·CaSO₄(이하 C₄A₃S로 표기)의 peak가 보이고 있다.

Fig. 3은 이들 클링커에 대한 화학분석 결과이다. 각

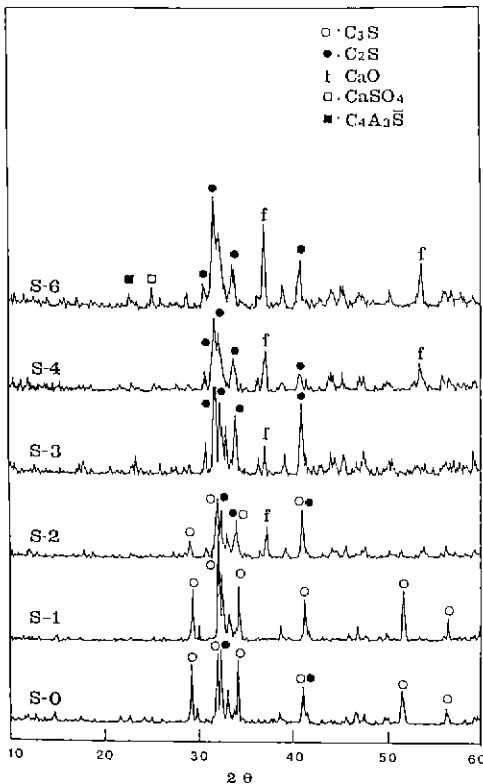


Fig. 1. XRD patterns of the clinkers with (NH₄)₂SO₄ sintered at 1450°C for 30 minutes.

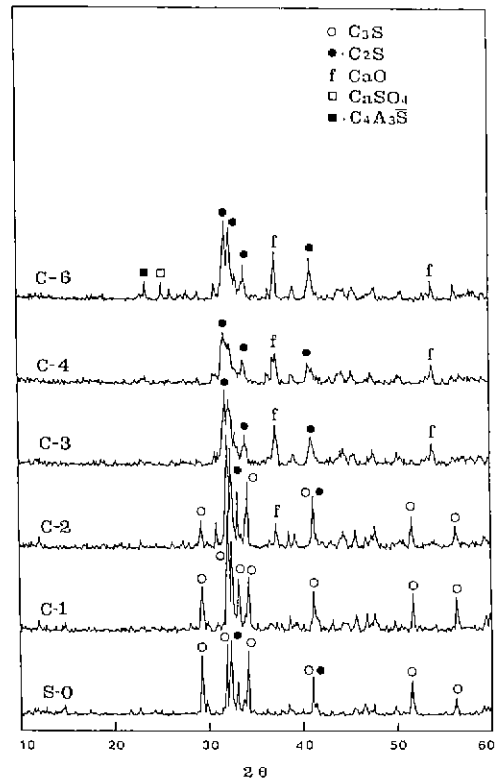


Fig. 2. XRD patterns of the clinkers with CaSO₄ sintered at 1450°C for 30 minutes.

SO₃ 원에 대해 첨가량에 따른 free CaO 함량을 보면, (NH₄)₂SO₄와 CaSO₄ 두 경우 모두, 1.0 wt% 첨가시에는 거의 free CaO가 나타나지 않았으나, 2.0 wt% 첨가시부터 증가하기 시작하였다. 잔존 SO₃ 함량 분석 결과, 잔존량은 첨가량의 약 70~90% 정도로, 거의 다 휘발하지 않고, 클링커내에 대부분 남아 있음을 알 수 있다. 특히 (NH₄)₂SO₄는 단미의 열중량 분석 결과 460°C 이상의 온도에서 1.43 wt%만 남고 모두 휘발했으나, 클링커내에서는 많은 양 고용되어 잔존하고 있음을 알 수 있다.

포틀랜드 시멘트 클링커 생성반응에서 C₃S는 클링커 용액이 존재할 경우 저온에서 생성된 C₂S와, CaO가 클링커 용액상에 용해되어 C₃S로 석출한다¹⁻³⁾. 클링커 용액에 미량의 다른 성분이 존재하게 되면 그 물리적 성질, 즉 표면 장력, 점도 등이 빈하게 된다. Butt와 Timashev 등⁴⁾은 미량 성분을 첨가함에 따른 클링커 용액의 표면 장력과 점도의 변화를 관찰하였다. 이들이 선택한 CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂계의 용액은 본 실험에서 선택한 용액 조성과 같은 것(CaO 54.8 wt%, Al₂O₃ 22.7 wt%, Fe₂O₃ 16.5 wt%, SiO₂ 6.0 wt%, 공융점 1338°C)으로서, 보통 포틀랜드 시멘트 클링커에서의 간극상 melt와 그 조성과 구조가 비슷한, 낮은 중합도의 silicate anion을 함유하는 ionic solution이다. 클링커 용액에 있어서 점도는 Si₃O₇²⁻ ion의 이동도에 기인된다⁴⁾. Bucchi⁵⁾와 Maki 등¹¹⁾은 melt의 점도에 대한 미량 성분의 첨가의 효과는 첨가 원소의 최외각 shell의 전자 배열과 관계가 있는 전기 음성도로 논의될 수 있다고 하였다. 즉 K⁺나 Na⁺와 같이 ion 반경이 크고 전하가 작은 이온은 점도를 증가시키고,

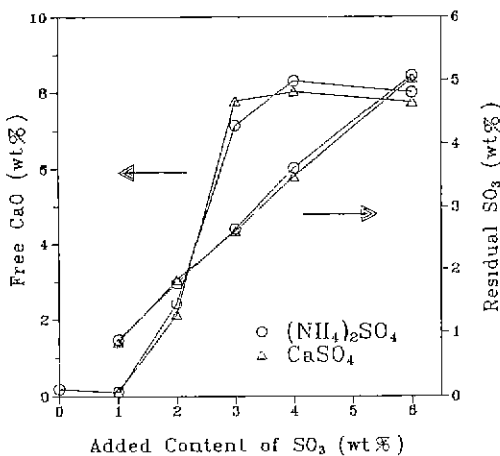


Fig. 3. Free CaO and residual SO₃ content vs. added amount of SO₃ for the clinkers with SO₃ sintered at 1450°C for 30 minutes.

작은 반경과 높은 전하를 갖는 이온은 점도를 감소시킨다. melt의 점도값이 작게 될 때 광화 효과가 커지게 되는데 이는 melt의 점도가, 액상으로의 CaO와 C₂S의 용해에 매우 중요하기 때문이다¹²⁾. 즉, 용액의 점도가 감소하게 되면 CaO와 C₂S의 용해속도가 빨라지게 되므로 C₃S 생성을 촉진시킨다. 또한, 표면 장력은 반응하는 입자 즉 C₂S, CaO와 액상간의 wetting력과 분산성의 척도가 된다.

본 실험에서 SO₃를 1.0 wt% 첨가했을 때의 광화 효과는 SO₃가 첨가됨에 따라 클링커 용액의 표면 장력과 점도를 저하시키기 때문에 SO₃가 첨가되지 않았을 때 (S-0)보다 더 낮은 온도에서 같은 값의 점도와 표면 장력을 갖기 때문이다.

(NH₄)₂SO₄와 CaSO₄를 2.0 wt% 이상 첨가한 경우 급격히 소성성이 낮아지므로 소성성의 향상을 위하여 각각의 SO₃ 원에 대해 2.0 wt%와 3.0 wt% 첨가한 시료를 1450°C에서 각각 60분, 120분으로 소성시간을 늘려 보았다. 이에 대한 화학분석 결과는 Fig. 4에 나타냈다. (a)의 2% 첨가의 경우 각각의 SO₃ 원에 대해 소성시간을 60분 이상으로 소성했을 경우 미반응 CaO는 줄어들어 C₃S가 많아지며, 120분 소성시에는 거의 free CaO가 나타나지 않은 반면, (b)의 3.0 wt%의 경우 120분까지 소성하여도 free CaO는 5.3 wt% 이상을 나타내었다. 또한 (a)와 (b) 두 경우 소성시간을 증가시킴에 따라 잔존 SO₃의 양도 조금씩 감소하고 있다. 물론, 소성온도를 더 올린다면 소성시간을 더욱 늘리면 SO₃의 휘발에 의해 소성성은 향상될 것이지만, free CaO가 1.0 wt% 미만으로 되었던, SO₃ 2.0 wt% 첨가하여 1450°C에서 120분 소성하였을 때의 잔존 SO₃의 함량이 1.4 wt%였던 것으로 보아, 클링커 용액이 존재할 때 소성성이 양호한 상태에서의 C₃S가 생성되는 SO₃의 잔류 한계는 본 실험결과 약 1.4 wt% 이하가 되어야 할 것이라고 생각된다.

3.2. 클링커내에서의 SO₃의 존재상태

각 클링커 광물에 대한 SO₃의 고용상태를 알아보기 위해 point EDS 분석을 한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. SO₃는 첨가량이 많아질에 따라 고용량이 증가하였고, 그 고용량은 간극상, C₂S, C₃S의 순으로 많았다.

또한 SO₃의 클링커내에서의 존재상태를 알아보기 위해 1450°C에서 30분간 소성한 클링커를 sahclyic-methanol 용액으로 처리한 잔유물의 XRD 분석결과를 Fig. 6, 7에 나타내었다. calcium silicate상들이 완전히 용출되지 않아 C₂S와 C₃S의 peak가 보이기는 하지만, (NH₄)₂SO₄와 CaSO₄의 두 경우 모두 SO₃ 첨가량이 증가함에 따라

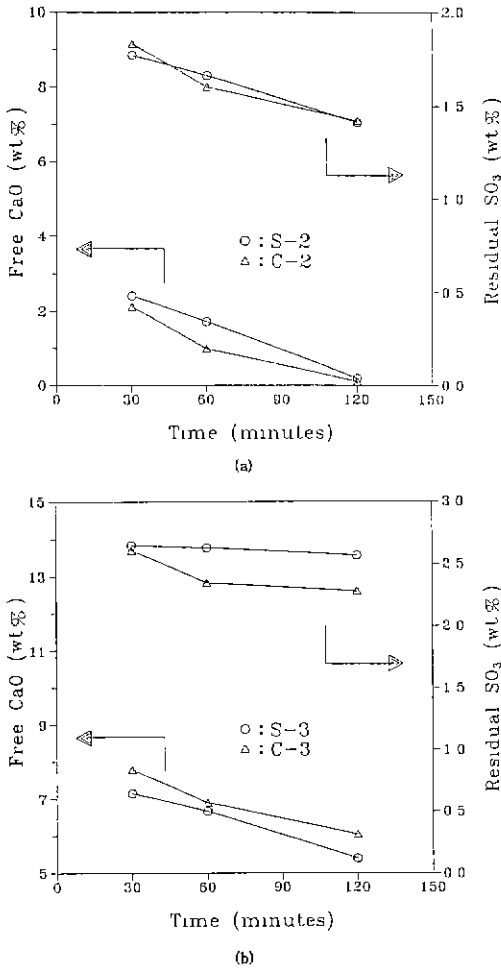
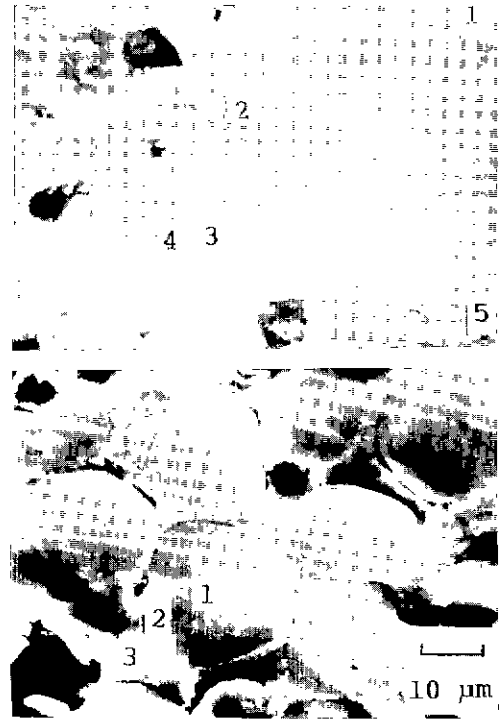


Fig. 4. Free CaO and residual SO₃ content of the clinkers with SO₃ sintered at 1450°C for various holding time.

C₄A₃S̄와 CaSO₄의 peak가 나타나고 있고, C₄A₃S̄의 생성으로 인해 C₃A의 peak가 줄어드는 것을 볼 수 있는 반면, C₄AF의 peak에는 별 변화가 없는 것을 볼 수 있다. 이 결과에서 보면 SO₃가 각 클링커 광물에 고용 한계량 이상 첨가되면 C₄A₃S̄와 CaSO₄의 상태로 존재함을 알 수 있다. C₄A₃S̄는 1000°C에서 하소한 분말의 XRD 결과에서도 확인이 된 것으로 보아 1000°C 정도의 온도에서 이미 생성되었다는 것을 알 수 있다. 다만 (NH₄)₂SO₄나 CaSO₄의 두 경우 출발물질의 화학조성은 같은데도 불구하고 CaSO₄를 첨가한 경우가 C₄A₃S̄나 CaSO₄의 양이 많은 것은, (NH₄)₂SO₄ 경우 280°C 이상에서 분해된 SO₃가 CaO와 1000°C 이상에서 결합해서 CaSO₄를 생성하는 반면, CaSO₄는 출발물질에서 그대로 첨가되었기 때문



Sample No.	Point No.	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃
S-2	1	75.18	23.77	0.69	1.17	0.23
	2	73.94	22.65	1.56	1.27	0.58
	3	63.43	30.06	2.98	1.51	2.01
	4	63.09	29.74	2.38	2.65	2.15
	5	63.73	2.69	16.67	15.05	4.82
C-4	1	62.74	27.30	2.56	3.05	2.98
	2	60.10	29.94	2.38	tr.	3.57
	3	58.19	1.95	11.64	21.35	6.69

Fig. 5. SEM micrographs and EDS analysis of S-2 and C-4 samples.

이다. 즉, (NH₄)₂SO₄의 경우에는 SO₃가 저온에서 먼저 C₂S에 고용이 되고, 약 1000°C 이상의 온도에서 CaO와 SO₃가 반응해 CaSO₄를 생성한 것이지만, CaSO₄의 경우에는 CaSO₄의 상태로 클링커 광물에 고용되기는 힘들고, 고용이 되기 위해서는, 용액으로 용해되어 Ca²⁺와 SO₄²⁻로 해리가 된다고 하면 CaSO₄가 CaO와 SO₃로 분해되어야 하는데 용액은 1250°C 이상의 온도에서 생성되고 분해는 1100°C 이상의 온도에서 이루어지므로, 분해되기 이전인 1000°C 정도의 온도에서 melt 성분의 calcium aluminate 성분과 CaSO₄가 반응해 C₄A₃S̄를 형

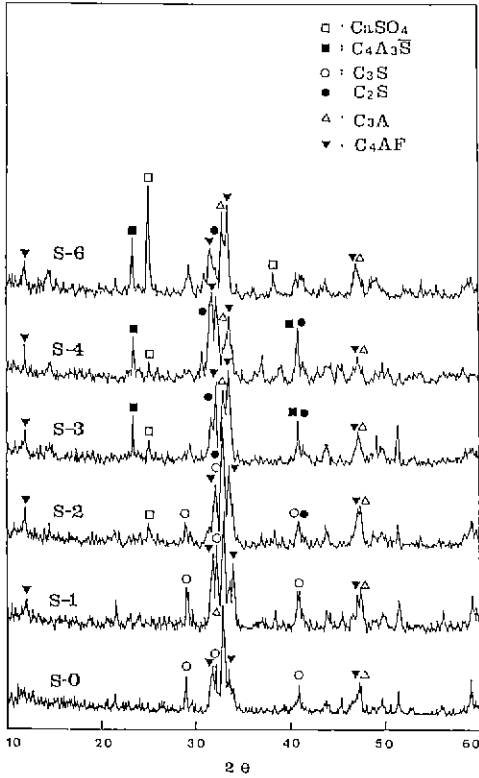


Fig. 6. XRD patterns of the residue after salicylic-methanol treatment of the clinkers with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$.

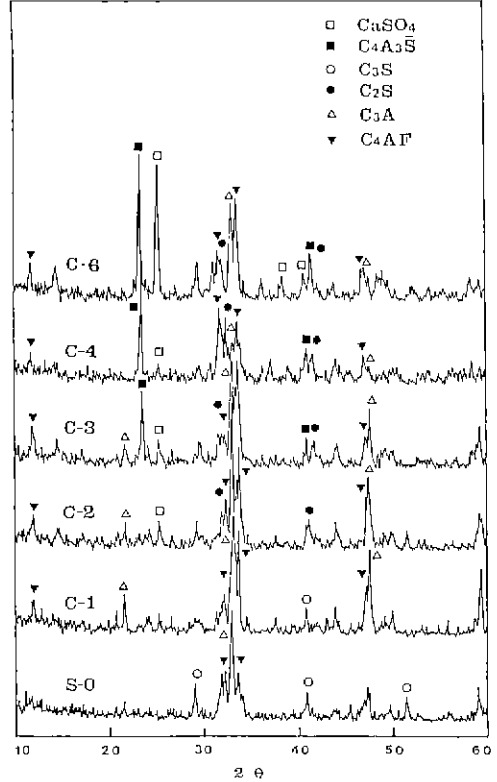


Fig. 7. XRD patterns of the residue after salicylic-methanol treatment of the clinkers with CaSO_4 .

성한다고 보여진다.

따라서 간극상에는 melt의 modifier로서 network의 전하 불균형을 최소화하는 한도까지 SO_3^{2-} 가 고용되고 그 한계가 넘어서면 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ 나 CaSO_4 와 같은 형태로 결합된다고 보여지며, calcium silicate에는 Ghose와 Barnes가 보고한 대로¹⁵⁾ 전하로 보았을 때 SiO_3^{4-} 자리에 SO_3^{2-} 가 치환 고용된다고 여겨진다.

3.3. SO_3 첨가에 따른 클링커 광물의 미세구조 분석

Fig. 8과 9는 각각 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 와 CaSO_4 를 첨가하여 1450°C 에서 30분 소성하여 얻은 클링커에 대한 광학현미경 사진이다. SO_3 를 첨가하지 않은 S-0의 경우 $10\ \mu\text{m}$ 의 각주상의 C_3S 입자가 비교적 고르게 분포되어 있고 간극에는 전형적인 C_3A 와 C_4AF 의 상들이 보이고 있다. 앞의 XRD 결과와 마찬가지로 광학현미경 분석 결과도 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 와 CaSO_4 의 두 경우 같은 양상을 보이고 있는데, 1.0 wt% 첨가했을 경우 S-0보다 C_3S 가 조금 더 성장한 반면, 2.0, 3.0과 4.0 wt%의 경우에는 C_3S 가 $80\ \mu\text{m}$ 이상, 큰 것은 $150\sim 200\ \mu\text{m}$ 정도로 불규칙한 표면을

가지면서 비대하게 성장하였다. Fig. 8의 (c), (d), (e)와 Fig. 9의 (b), (c)의 불규칙한 표면을 갖는 C_3S 의 입자모양을 보면 입자들끼리 서로 함치된 듯한 모습과 입자내에 간극질과 CaO 가 포함되어 있는 모양을 볼 수 있다. 이 경우, SO_3 첨가량이 증가하면서 전체적으로 C_3S 의 입자수는 현격하게 줄어들었고, 특히 3.0 wt%와 4.0 wt%의 경우 소성물의 외부쪽, 즉 표면쪽에만 매우 거대한 $150\ \mu\text{m}$ 이상의 C_3S 가 적은 양 보이고(Fig. 8(e)와 Fig. 9(c)), 안쪽에는 C_3S 가 전혀 보이고 있지 않는데(Fig. 9(d)), 이는 클링커의 내부보다는 외부쪽에서 더 많은 양의 SO_3 가 휘발하기 때문이 이렇다고 생각된다. 따라서 앞의 Fig. 4의 결과와 함께 볼 때 소성온도를 올린다고 소성시간을 길게 하는 등의 소성조건을 변화시킨다고 할 때 클링커내에 잔존하고 있는 SO_3 의 함량이 어느 한계 이하에서 C_3S 가 생성된다는 것을 알 수 있다. 즉 클링커내의 잔존 SO_3 함량이 C_3S 의 생성을 좌우하는 인자라는 사실을 알 수 있다.

SO_3 가 첨가됨에 따라 C_3S 는 multidirectional lamellae 조직을 갖고 있고, SO_3 의 첨가량이 많아질수록 C_2S 의

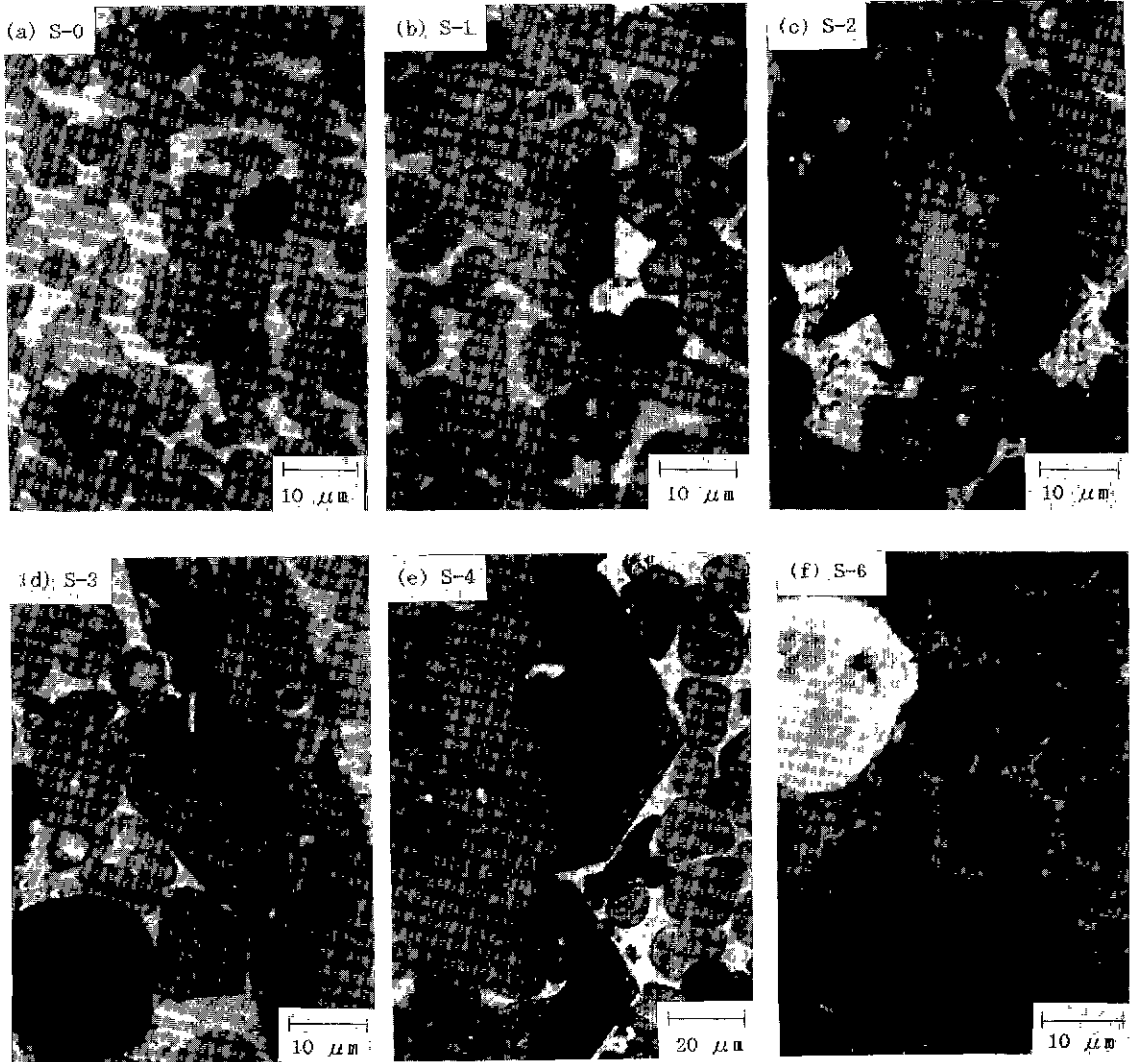


Fig. 8. Optical micrographs of the clinkers with (NH₄)₂SO₄ sintered at 1450°C for 30 minutes.

입자가 서로 합쳐진 모양과 같은 아메바 모양으로 불규칙하게 성장하는 것을 볼 수 있다. 또한, C₂S 입자내에 급냉에 의한 stress 때문이라고 생각되는 microcrack이 보이고 있다. C₂S의 γ-form으로의 전이에 의한 부피 팽창에 의한 경우에도 C₂S 입자내에 microcrack이 생기긴 하지만 그 경우에는 양상이 lamellae 구조를 따라 생긴다고 알려져 있는데⁽⁴⁾ 본 실험에서는 그러한 양상을 현미경으로 관찰하지 못했고, γ-form이 동정되지 않았기 때문에 C₂S 입자내의 microcrack은 SO₃의 첨가에 따른 특징이라기 보다는 급냉에 의해 생긴 것이라고 생각된다.

간극상은, 2.0 wt% 이상 첨가했을 때 SO₃를 첨가하지 않은 S-0와 달리 sulfate계 상 즉 C₄A₃S₃나 CaSO₄라고 보여지는 반짝이는 작은 결정들이 많이 보이고 그 양은 SO₃의 첨가량이 많아짐에 따라 많아지며 C₂S 입자의 표면쪽에도 많이 보이고 있다. 또한 미반응 CaO의 입자들도 보이고 있고, 6.0 wt% 첨가시에는 C₃S의 결정은 보이지 않았다.

SO₃가 첨가되었을 때 C₃S의 미세구조에 관해서 Mak₁는⁽¹⁾ SO₃는 C₃S 석출의 불안정한 성장과정을 촉진하는데, 이는 간극상 melt의 현저한 점도감소 때문이라고 하였고 SO₃가 1.0% 이상 존재하면 C₃S는 M₁상으로 구

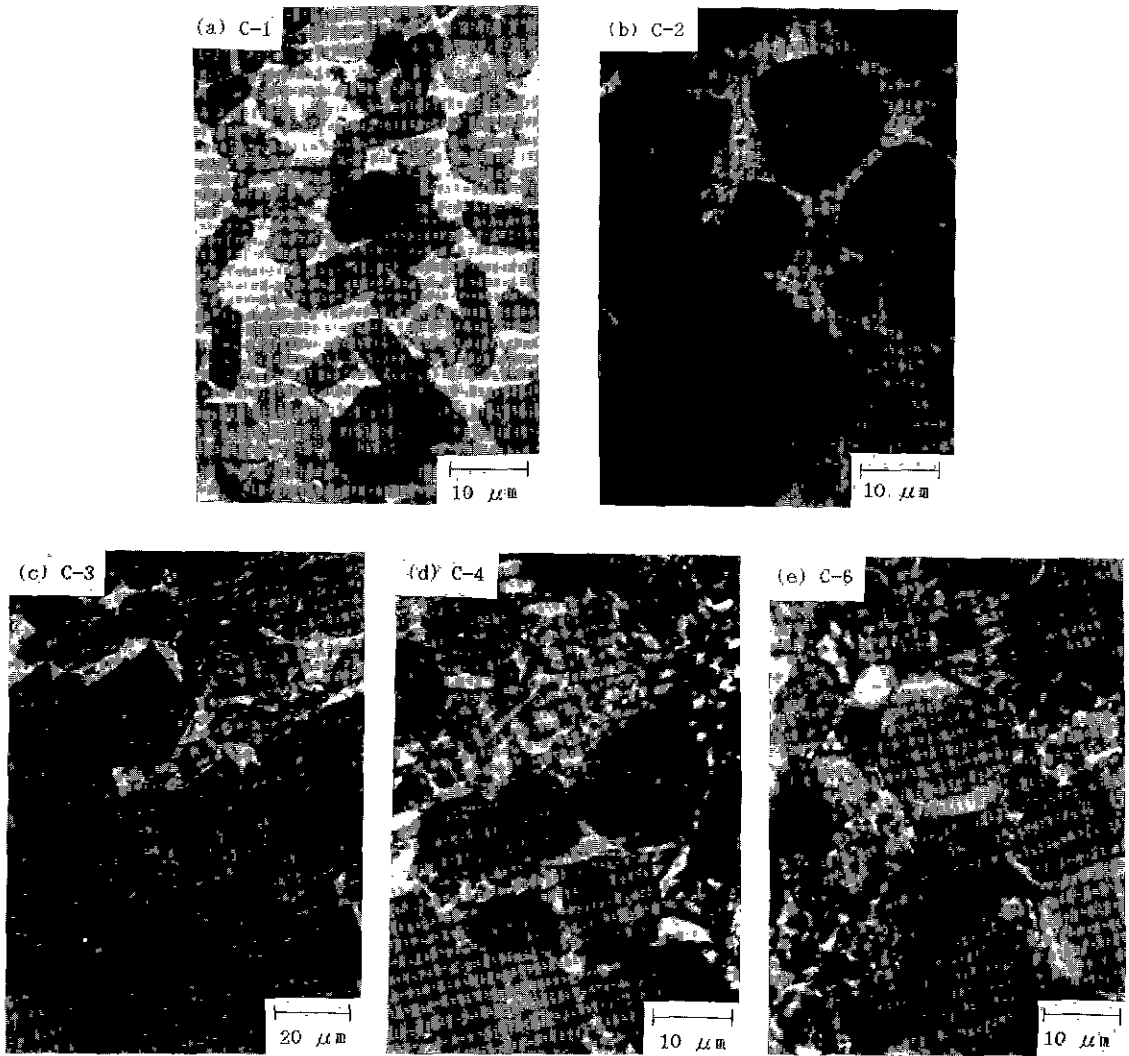


Fig. 9. Optical micrographs of the clinkers with CaSO_4 sintered at 1450°C for 30 minutes.

성되며 비정상적으로 키진다고 하였다. 본 실험에서도 SO_3 를 2.0~4.0 wt% 첨가시 C_3S 가 매우 불규칙적인 모양으로 비대하게 성장하였는데 그 모양이 마치 함쳐진 듯한 모양이고, C_3S 입자내에 간극질과 CaO 등이 포함되어 있었다. 이렇게 비대하게 성장하는 현상을 알아보기 위해 CaSO_4 를 2.0 wt% 첨가한 시료를 1450°C 까지 올리면서 중간상태인 1350, 1400, 1450°C 의 각각의 온도가 되었을 때 급냉시켜 소성물을 광학현미경으로 관찰하여 보았다. 그 결과가 Fig. 10에 나와 있다. 여기에서 보던 1400°C 에서 부분적으로 석출된 입경 30~40 μm 의 C_3S 가 보이고 1450°C 에서는 C_3S 의 입자수가 줄어들면서 40~

80 μm 이상으로 성장하고 1450°C 에서 30분 소성하였을 때는 100 μm 이상으로 성장했음을 볼 수 있다. SO_3 를 첨가하면 표면 장력의 감소로 인해 C_3S 석출이 부분적으로 일어나게 되고 점도가 낮아지므로 낮은 온도에서 C_3S 입자가 석출하게 된다. 온도가 올라가면서 입자수는 줄어들는데 반해 입자의 크기가 계속 커지고 있는데 그 표면이 불규칙한 것으로 보아, 온도가 올라가면서 활성화되어 빠른 성장속도로 인해 C_3S 입자들끼리 성장하면서 같은 결정학적 방향에서 함쳐졌기 때문이라고 생각된다. 이 과정에서 간극질과 CaO 등이 포함되었다고 보여진다.

SO₃가 클링커 액상이 존재하는 3CaO·SiO₂ 생성반응에 미치는 영향과 클링커인에서의 존재상태

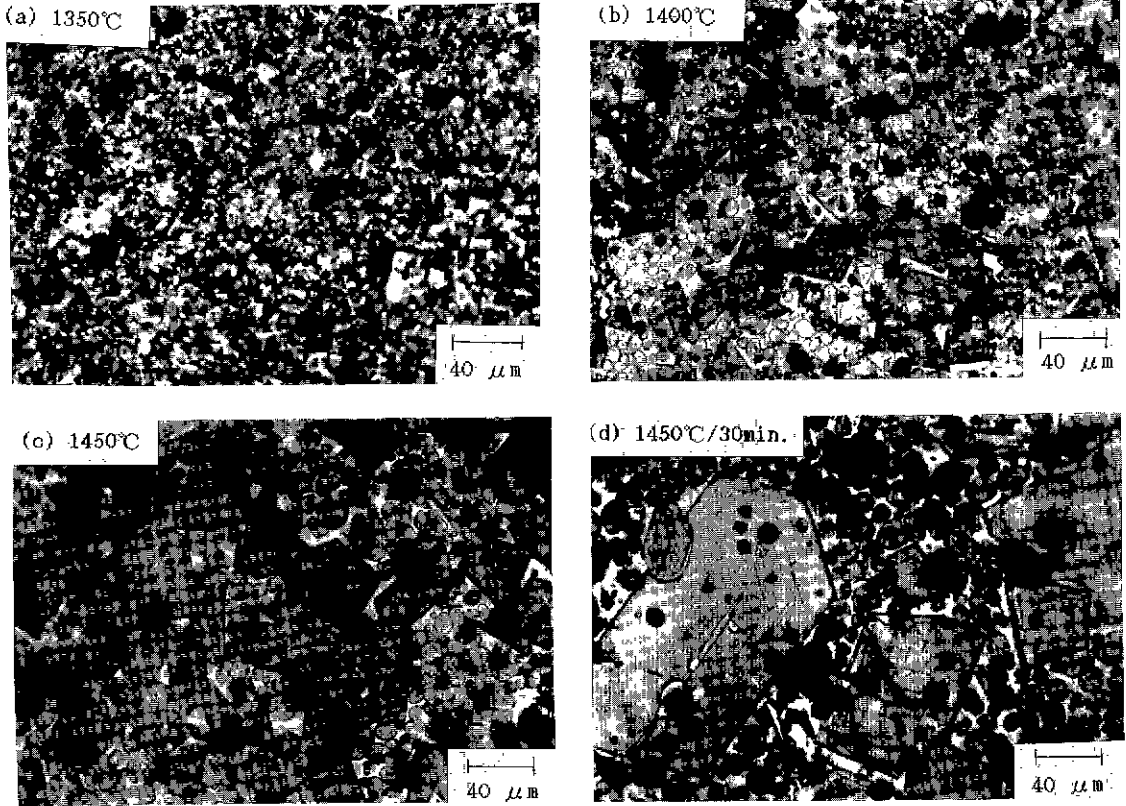


Fig. 10. Optical micrographs of C-2 sample sintered at each temperature.

4. 결 론

클링커 용액이 존재하는 C₃S 생성반응에 미치는 SO₃의 영향과 클링커 안에서의 존재상태를 알아보기 위해 SO₃의 원으로 (NH₄)₂SO₄와 CaSO₄를 선택해 실험한 결과는 다음과 같다.

1. (NH₄)₂SO₄와 CaSO₄로 첨가할 경우 두 경우 비슷한 양상을 보이는데, 첨가량이 1.0 wt%일 때 C₃S 생성반응을 촉진하지만, 2.0 wt% 이상부터 C₃S 생성을 방해하였다. C₃S의 생성이 양호한 클링커내의 SO₃의 잔존 한계는 약 1.4 wt% 정도이다.

2. 두 경우 모두 SO₃는 간극상, C₂S, C₃S의 순으로 고용량이 많았고, 각 클링커 광물에 고용 한계량 이상 첨가되면 간극에 C₄A₃S와 CaSO₄의 상태로 존재하고 있었다.

3. SO₃를 2.0 wt%~4.0 wt% 첨가시 C₃S의 결정이 크게 비대 성장하였는데, 이는 SO₃ 첨가로 인한 클링커 용액의 표면 장력과 점도의 감소로 인해 1400°C 이하의 온도

에서 C₃S가 생성하여, 온도가 올라가면서 C₃S의 입자들끼리 같은 결정학적 방향에서 서로 합치었기 때문으로 보인다.

REFERENCES

1. R. Kondo and S.H. Choi, "Mechanisms 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., **1**, 163 (1968)
2. N.H. Christensen and O.L. Jepsen, "Rate of Alite Formation in Clinker Sandwiches," *Cem. Con. Res.*, **8**, 693 (1978).
3. W. Gutt and W. Nurse, "The Phase Composition of Portland Cement Clinker," 6th Inter. Cong. Chem. Cem, Principal Paper, 3 (1974).
4. R. Bucchu, "Influence of the Nature and Preparation of Raw Materials on the Reactivity of Raw Mix," 7th Inter. Cong. Chem. Cem., Vol. 1, Sub-Theme 1-1

- (1980).
5. Y.M. Butt and V.V. Timashev. "The Mechanism of Clinker Formation Process and Ways of Modification," 6th Inter. Cong. Chem. Cem., 3 (1974).
 6. F.P. Glasser, "The Sulfur Cycle in Cement Kilns," Review of the 34th General Meeting-Technical Session Held in Tokyo, 20, The Cement Association of Japan (1980).
 7. F.P. Glasser and J. Marr. "Sulphates in Cement Clinkering; Immiscibility between Sulphate and Oxide Melts at 1350°C," *Cem. Con. Res.*, **10**, 753 (1980).
 8. W. Gutt and M.A. Smith, "Studies of Role of Calcium Sulphate in the Manufacture of Portland Cement Clinker," *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **67**, 487 (1968).
 9. W. Gutt and M.A. Smith, "Studies of Sulphates in Portland Cement Clinker," *Cem. Tech.*, **2**, 143 (1971)
 10. J. Strunge and D. Knofel, "Influence of Alkalies and Sulphur on the Properties of Cement; Part-I," *Zem. Kal. Gip.*, **38**, 150 (1985); "Part-II," *ibid.*, **38**, 441 (1985); "Part-III," *ibid.*, **39**, 380 (1986); "Part-IV," *ibid.*, **43**, 199 (1990).
 11. I. Maki, "Relationship of Processing Parameters to Clinker Properties; Influence of Minor Components," 8th Inter. Cong. Chem. Cem., Vol. 1, Sub-Theme 1-2 (1986).
 12. K.S. Han, S.H. Choi, S.M. Han, I.Y. Seo, "On the Rapid Hardening Cement (I)," *J. Korean Ceramic Society*, **12** (2), 21 (1975).
 13. A. Ghose and P. Barnes, "Electron Microprobe Analysis of Portland Cement Clinkers," *Cem. Con. Res.*, **9**, 747 (1979).
 14. D.H. Campbell, "Microscopic Examination and Interpretation of Portland Cement and Clinker," Portland Cement Association, p.62 (1986).