

3CaO·SiO₂ 생성반응과 미세조직에 있어서 Alkali Oxide와 SO₃의 상호작용

정해문 · 최상훈

한양대학교 무기재료공학과
(1993년 9월 15일 접수)

Interaction of Alkali Oxide and SO₃ on 3CaO·SiO₂ Formation and Microstructure

H. M. Cheong and S. H. Choi

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University
(Received September 15, 1993)

요 약

C₃S 생성반응과 미세조직에 미치는 알칼리와 SO₃의 상호작용에 대해서 알칼리 원으로 K₂CO₃와 Na₂CO₃를, SO₃ 원으로 (NH₄)₂SO₄를 사용하여 연구하였다. 몰비 SO₃/K₂O=1.43일 때 K₂O와 SO₃가 반응하여 K₂SO₄가 생성되고 이는 산화물 용액과 서로 섞이지 않는 상태로 존재하므로 C₃S 생성반응은 물론 미세조직에도 영향을 미치지 않았다. SO₃/K₂O≤1일 때 생성된 C₃S는 둥글고 크게 성장하였다. Na₂O와 SO₃는 각각 1 wt% 이상 첨가하면 C₃S 생성은 저하되었다. 이는 C₂S가 Na⁺와 SO₄²⁻에 의해 안정화되어 C₃S로의 반응이 진행되지 못하기 때문이다. 하지만 SO₃/Na₂O=1.43일 때 적은 양의 C₃S가 생성되었는데 이는 적은 양의 Na₂SO₄가 생성되어 클링커 용액과 서로 섞이지 않는 상태로 존재하고 따라서 국부적으로 Na₂O와 SO₃가 적은 액상의 부분이 생겨 여기에서 C₃S가 생성된다고 보여진다. 이때 생성된 C₃S는 그 표면이 매우 불규칙하고 거친 모양을 하고 있었고, K₂O-SO₃의 경우보다 더 많은 계재물을 포함하고 있었다.

ABSTRACT

Interaction of alkali oxides and SO₃ on C₃S formation and microstructure was studied using K₂CO₃ and Na₂CO₃ as alkali sources and (NH₄)₂SO₄ for SO₃. When SO₃/K₂O=1.43 as mole ratio, K₂O and SO₃ react to form K₂SO₄, this phase is immiscible with other oxide melt and thus could not affect C₃S formation as well as its microstructure. In a condition of SO₃/K₂O≤1, C₃S crystals were round and grown in a much larger size. With addition of Na₂O and SO₃ by only 1 wt% each, C₃S formation was strongly hindered. Since C₂S was stabilized by Na⁺ and SO₄²⁻, it could not react to give C₃S formation. However in the condition of SO₃/Na₂O=1.43, a little amount of C₃S was formed. It is considered that small amount of Na₂SO₄ was formed, this phase was immiscible with clinker liquid, and then C₃S crystals were formed locally in the liquid part of relatively low Na₂O and SO₃ compositions. These crystals had irregular and rough surfaces and contained more inclusions than those grown from K₂O-SO₃ system.

1. 서 론

포틀랜드 시멘트 클링커 중에 미량으로 존재하는 alkali는 K₂O와 Na₂O로, 원료중에서 혼입이 되는데 이들은 calcium보다 이온 활성도가 크고, 고온 휘발성이 크기 때문에 클링커 생성반응에는 물론, 소성장치에 좋지 않은

영향을 주고 또한 수화시 반응성 골재의 SiO₂와 반응해 구조물을 파괴에까지 이르게 하는 등 많은 영향을 끼치고 있다. K₂O는 calcium silicate 광물에 Na₂O는 간극질 특히 calcium aluminate에 우선 고용되고¹⁾, 클링커 광물에 미치는 영향으로는 용액의 점도 증가²⁾, 3CaO·SiO₂(이하 C₃S 표기) 생성저하³⁾, 2CaO·SiO₂(이하 C₂S 표기) 안정

화³⁾, 클링커 광물의 수화 활성 변화^{5,6)} 등을 들 수 있다. 이러한 alkali는 S나 F, Cl과 같은 성분과 존재하면 고온에서의 소성 반응이 더욱 복잡해지는데⁷⁾, 만일 SO₃와 공존하면 우선적으로 안정한 중성염인 alkali sulfate로서 생성되고 나머지는 클링커 광물에 고용된다⁸⁾.

필자 등⁹⁾은 C₃S 생성반응과 미세조직에 미치는 alkali sulfate의 영향에 대해서 고찰하였는데 실제로 시멘트 원료 중에는 alkali sulfate로서 혼입이 되지 않고 원료 중의 alkali나 CaSO₄, 연료중의 S로 첨가되므로 이들 alkali와 SO₃와의 상호작용을 고찰해 보는 것이 실질적이라고 할 수 있다.

지금까지 클링커 소성성 측면^{10,11)}과 수화활성 측면^{5,6,11,12)}에서 alkali와 SO₃의 상관관계를 연구한 보고들은 많이 있으나, SO₃원료로 대부분 CaSO₄를 사용하였고 S로 인한 관계를 고찰한 예는 많지 않고, 또한 미세구조적 측면에서 고찰한 예도 드물다.

따라서 본 연구에서는 클링커 용액이 존재할 때 클링커 용액으로의 C₂S와 CaO의 확산반응에 의한 C₃S 생성반응과 미세조직에 있어서 alkali oxide와 SO₃의 상호작용을 alkali oxide원료는 K₂CO₃와 Na₂CO₃, SO₃원료로는 SO₃의 기상분위기를 만들어주는 (NH₄)₂SO₄를 선택해 고찰하여 보았다.

2. 실험방법

2.1. 클링커의 제조

먼저 C₂S와 클링커 용액을 제조하였다. C₂S는 CaCO₃와 SiO₂를 mole비로 2 : 1로 하여 충분히 혼합한 다음, 1400°C에서 3시간 소성하여 500°C 이하까지 서냉시켜 γ -type을 제조하였다. 클링커 용액은 공융점이 1338°C인 4성분계 조성(CaO 54.8 wt%, Al₂O₃ 22.7 wt%, Fe₂O₃ 16.5 wt%, SiO₂ 6.0 wt%)으로 하여 1450°C에서 3시간 가열

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials (weight percent)

Sample Name	C ₂ S	CaO	Melt	K ₂ O	[K ₂ CO ₃]	SO ₃	[(NH ₄) ₂ SO ₄]	Sample Name	C ₂ S	CaO	Melt	Na ₂ O	[Na ₂ CO ₃]	SO ₃	[(NH ₄) ₂ SO ₄]
K1S0	56.01	18.24	24.75			0.00	[0.00]	N1S0	56.01	18.24	24.75			0.00	[0.00]
K1S1	55.45	18.05	24.50			1.00	[1.65]	N1S1	55.45	18.05	24.50			1.00	[1.65]
K1S2	54.88	17.87	24.25	1.00	[1.47]	2.00	[3.30]	N1S2	54.88	17.87	24.25	1.00	[1.71]	2.00	[3.30]
K1S3	54.32	17.68	24.00			3.00	[4.95]	N1S3	54.32	17.68	24.00			3.00	[4.95]
K1S4	53.75	17.50	23.75			4.00	[6.60]	N1S4	53.75	17.50	23.75			4.00	[6.60]
K1S6	52.62	17.13	23.25			6.00	[9.90]	N1S6	52.62	17.13	23.25			6.00	[9.90]
K2S0	55.45	18.05	24.50			0.00	[0.00]	N2S0	55.45	18.05	24.50			0.00	[0.00]
K2S1	54.88	17.87	24.25			1.00	[1.65]	N2S1	54.88	17.87	24.25			1.00	[1.65]
K2S2	54.32	17.68	24.00	2.00	[2.93]	2.00	[3.30]	N2S2	54.32	17.68	24.00	2.00	[3.42]	2.00	[3.30]
K2S3	53.75	17.50	23.75			3.00	[4.95]	N2S3	53.75	17.50	23.75			3.00	[4.95]
K2S4	53.19	17.31	23.50			4.00	[6.60]	N2S4	53.19	17.31	23.50			4.00	[6.60]
K2S6	52.05	16.95	23.00			6.00	[9.90]	N2S6	52.05	16.95	23.00			6.00	[9.90]
K3S0	54.88	17.87	24.25			0.00	[0.00]	N3S0	54.88	17.87	24.25			0.00	[0.00]
K3S1	54.32	17.68	24.00			1.00	[1.65]	N3S1	54.32	17.68	24.00			1.00	[1.65]
K3S2	53.75	17.50	23.75	3.00	[4.40]	2.00	[3.30]	N3S2	53.75	17.50	23.75	3.00	[5.13]	2.00	[3.30]
K3S3	53.19	17.31	23.50			3.00	[4.95]	N3S3	53.19	17.31	23.50			3.00	[4.95]
K3S4	52.62	17.13	23.25			4.00	[6.60]	N3S4	52.62	17.13	23.25			4.00	[6.60]
K3S6	51.49	17.76	22.75			6.00	[9.90]	N3S6	51.49	17.76	22.75			6.00	[9.90]
K4S0	54.32	17.68	24.00			0.00	[0.00]	N4S0	54.32	17.68	24.00			0.00	[0.00]
K4S1	53.75	17.50	23.75			1.00	[1.65]	N4S1	53.75	17.50	23.75			1.00	[1.65]
K4S2	53.19	17.31	23.50	4.00	[5.87]	2.00	[3.30]	N4S2	53.19	17.31	23.50	4.00	[6.84]	2.00	[3.30]
K4S3	52.62	17.13	23.25			3.00	[4.95]	N4S3	52.62	17.13	23.25			3.00	[4.95]
K4S4	52.05	16.95	23.00			4.00	[6.60]	N4S4	52.05	16.95	23.00			4.00	[6.60]
K4S6	50.92	16.58	22.50			6.00	[9.90]	N4S6	50.92	16.58	22.50			6.00	[9.90]

Table 2. Variation of Free CaO Content of the Clinkers Sintered at 1450°C for 30 Minutes with Various K₂O and SO₃ Content

K ₂ O	SO ₃					
	0	1.0	2.0	3.0	4.0	6.0
0	0.20	0.12	2.42	7.15	8.31	8.01
1.0	0.18	0.66	0.42	0.39	0.78	8.04
2.0	0.63	0.42	0.42	0.30	0.36	1.62
3.0	10.32	0.51	0.36	0.30	0.30	0.24
4.0	12.57	4.59	0.42	0.27	0.39	0.27

용융하여 급냉시켜 분쇄하여 사용하였다.

C₂S와 CaCO₃를 mole비로 1:1이 되게 하고, 25 wt%의 클링커 용액을 혼합한 것을 기본조성으로 하고 여기에 alkali oxide원으로서 K₂CO₃와 Na₂CO₃를, SO₃원으로서 (NH₄)₂SO₄를 Table 1과 같이 조합하여 충분히 혼합한 다음 1000°C에서 1시간 동안 탈탄산시키고 800 kg/cm²의 압력으로 pellet을 만들어 1450°C에서 30분간 소성한 후 공기 중에 급냉시켜 클링커를 제조하였다.

2.2. 클링커의 분석

제조한 클링커에 대하여 KS L 5120의 방법으로 화학분석(free CaO, SO₃, alkali oxide 정량)을 하였다 또한 XRD로 생성된 상을 분석하였고, XRD로 C₂S의 정량분석을 외부 표준법으로 표준물질로 α-Al₂O₃을 택하여 분석하였다. 클링커의 미세조직은 광학현미경으로 분석하였고, 클링커 광물의 결정크기는 200배로 촬영한 사진에 grid를 놓고 각 클링커 광물마다 120개의 크기를 재어 평균값으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 생성반응에 있어서의 상호작용

각각의 alkali 원과 SO₃ 함량을 변화시키면서 1450°C에서 30분 소성하여 얻은 클링커에 대한 free CaO 분석 결과를 Table 2와 3에 나타냈다. K₂O-SO₃의 경우 단독으로 한쪽만이 3wt% 이상의 과량일 경우와 K₂O와 SO₃가 각각 1, 6 wt%인 경우, 또한 4, 1 wt%일 때 free CaO 함량이 높은 값을 나타내었고 나머지 부분에서는 1 wt% 미만의 양호한 값을 나타내었다. 한편, Na₂O-SO₃의 경우에는 Na₂O만 2 wt% 첨가했을 때까지와 SO₃만 1 wt% 첨가했을 때만 free CaO가 1 wt% 미만의 양호한 조성성을 보였으나 이보다 더 많은 함량에서는 free CaO값이

Table 3. Variation of Free CaO Content of the Clinkers Sintered at 1450°C for 30 Minutes with Various Na₂O and SO₃ Content

Na ₂ O	SO ₃					
	0	1.0	2.0	3.0	4.0	6.0
0	0.20	0.12	2.42	7.15	8.31	8.01
1.0	0.18	1.86	6.96	7.35	5.52	9.00
2.0	0.24	6.00	1.71	4.50	6.24	8.04
3.0	11.04	11.82	9.21	3.06	4.44	8.82
4.0	14.64	13.95	12.48	10.38	7.80	8.34

높게 나타났다. 다만, Na₂O와 SO₃의 첨가량이 각각 1, 1 wt%일 때와 2, 2 wt%일 때 free CaO가 2 wt% 미만의 값을 나타내었고, 2, 3 wt%일 때와 3, 3 wt%일 때, 그리고 3, 4 wt%일 경우 5 wt% 미만의 값을 보여주고 있다.

Fig. 1과 2는 Table 2와 3의 free CaO값을 컴퓨터 처리하여 반응 표면 분석(Response surface analysis)¹³⁾하여 나타난 반응 표면도이다. K₂O-SO₃와 Na₂O-SO₃ 각각의 경우 결정계수(Coefficient of determinant)가 0.79 93과 0.8219로서 각 alkali 함량과 SO₃ 함량을 독립변수로 하고 free CaO양을 이 두 변수에 대한 종속 변수로 한

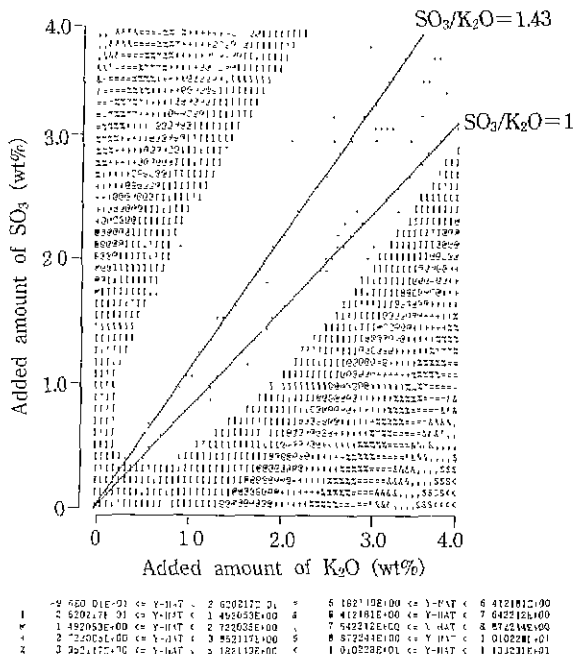


Fig. 1. Response surface plotting of free CaO content of the clinkers sintered at 1450°C for 30 minutes with various K₂O and SO₃ content.

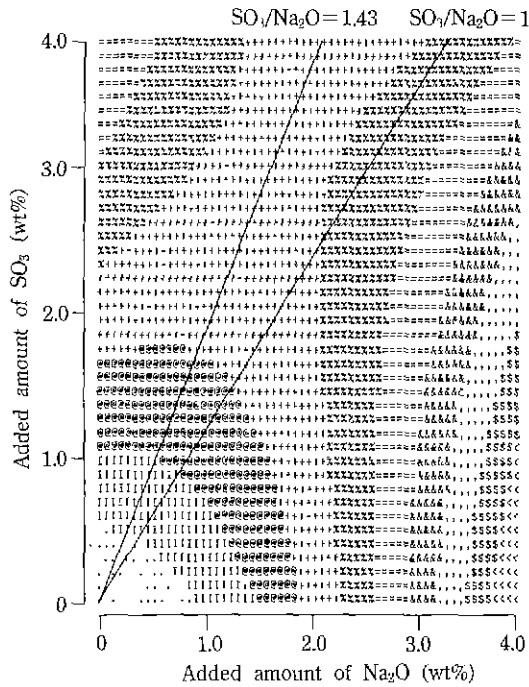


Fig. 2. Response surface plotting of free CaO content of the clinkers sintered at 1450°C for 30 minutes with various Na₂O and SO₃ content.

회귀방정식은 의미가 있다고 할 수 있다. Fig. 1에서 SO₃/K₂O=1.43인 직선을 중심으로 K₂O와 SO₃가 2 wt% 이내에서 양호한 소성성을 보여주고 있다. Fig. 2의 Na₂O-SO₃ 경우에는 각각의 첨가량이 1 wt% 미만에서만 소성성이 양호하고 몰비로 SO₃/Na₂O=1.43인 직선을 따라서는 free CaO값이 5 wt% 미만으로 다른 부분에 비해서 비교적 적은 양을 보이고 있다. 두 경우 반응의 양상은 매우 다르게 나타났으나, 소성성이 양호한 SO₃/alkali의 관계는 1.43 정도의 값을 보여주고 있다.

두 시리즈에 대하여 XRD로 반응 생성물을 분석한 결과, K₂O-SO₃의 경우, free CaO 함량이 1 wt% 이하로 적었던 부분에서 C₃S가 주를 이루었고, free CaO 함량이 많았던 K₂O나 SO₃가 과량이었던 부분에서는 C₂S와 CaO가 주를 이루고 있어 C₃S 생성반응이 이루어지지 않았음을 알 수 있다. K₂O와 SO₃가 각 3 wt% 이상에서 반응생성된 K₂SO₄가 보이고, SO₃가 과량인 부분에서는 CaSO₄와 3(CaO·Al₂O₃)·CaSO₄(이하 C₄A₃S로 표기)상들이 보이는데 이때 3CaO·Al₂O₃(이하 C₃A 표기)가 상대

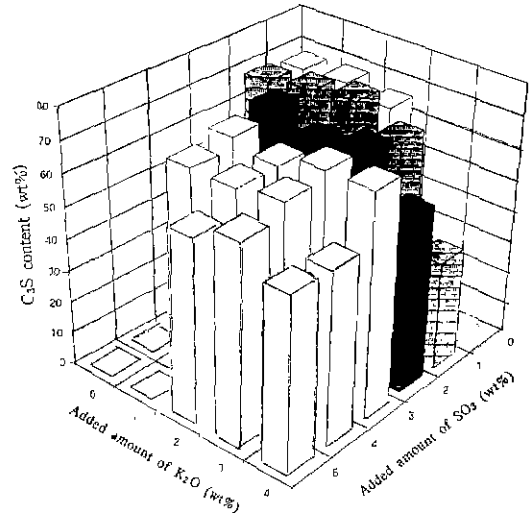


Fig. 3. Variation of C₃S content of the clinkers sintered at 1450°C for 30 minutes with various K₂O and SO₃ content.

적으로 줄어들고 있었다. 또한 생성된 C₂S는 α'과 β형이 혼재되어 있었고, SO₃ 함유 화합물은 몰비로 SO₃/K₂O=1.43인 부근에서는 K₂SO₄, SO₃가 과량일 경우에는 CaSO₄와 C₄A₃S로서 이외에는 다른 상들을 발견하지 못했다.

Na₂O-SO₃의 경우에는 Na₂O의 첨가량이 많아짐에 따라 C₃A의 peak이 커지는 경향이 있고, 앞의 free CaO 분석결과와 일치하여 몰비로 SO₃/Na₂O=1.43 부근에서 약간의 C₃S가 보이고 있다. SO₃가 Na₂O보다 과잉일 경우 K₂O-SO₃의 경우와 마찬가지로 CaSO₄와 C₄A₃S가 보이고, C₂S도 α'과 β형이 혼재되어 있었으며, 반응 생성된 Na₂SO₄는 XRD상으로 동정하기 힘들 정도로 매우 적게 관찰되고 있다.

소성성은 클링커 소성과정중 free CaO를 허용량(대개 1 wt% 미만)까지 감소시키기 쉬운 정도를 나타내는데 Table 2와 3에서 이러한 소성성의 척도로서 free CaO 함량을 나타내었으나 포틀랜드 시멘트 클링커의 소성과정은 결국 최종광물인 C₃S를 제조하는 과정이라고 할 수 있는데, C₃S의 생성량과 free CaO의 함량과는 반드시 일치하지는 않으므로 두 시리즈에 대하여 생성된 C₃S를 XRD를 이용하여 정량분석하였고, 그 결과를 Fig. 3과 4에 나타내었다. 그 결과 free CaO 함량이 적은 양호한 소성성을 보인 것들이 C₃S의 생성량도 많이 나타났다. 다만 K₂O-SO₃의 경우 전반적으로 K₂O와 SO₃ 함량이 증가함에 따라 C₃S의 생성량이 약간 줄어드는 경향을 보이는 것은

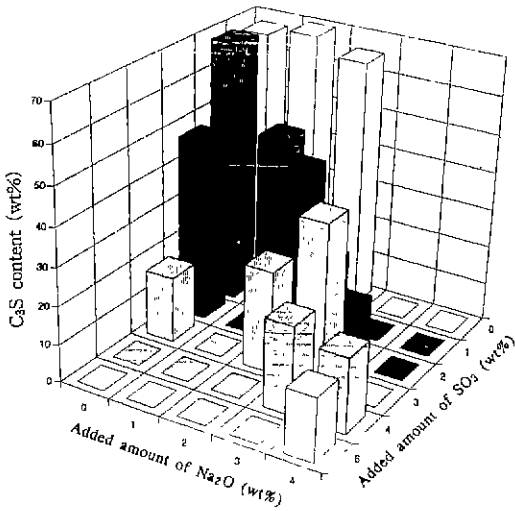


Fig. 4. Variation of C₃S content of the clinkers sintered at 1450°C for 30 minutes with various Na₂O and SO₃ content.

K₂O와 SO₃의 첨가량 때문에 생성되는 C₃S의 절대량이 상대적으로 적기 때문이다.

Fig. 5와 6은 두 시리즈에서 첨가한 alkali oxide와 SO₃ 함량에 대한 alkali 잔존함량을 나타낸 것이다. 두 alkali oxide 모두 alkali oxide 단독 첨가든지 SO₃가 함께 존재할 때든지 80% 이상 잔존하고 있었다. 같은 alkali 함량에서 SO₃의 양이 증가함에 따라 K₂O의 경우보다 Na₂O의 잔존량이 약간씩 많으며, K₂O의 경우에는 SO₃의 첨가량이 많을수록 잔존하는 K₂O의 양이 많으나, Na₂O는 SO₃의 첨가량이 적을수록 잔존하는 Na₂O의 양이 많은 경향을 보이고 있다. 또한 Na₂O만 단독 첨가했을 경우에도 K₂O를 단독 첨가했을 때보다 많은 양이 잔존하고 있었다. K₂O와 SO₃의 첨가량이 몰비로 SO₃/K₂O가 1에 가까운 부분에서는 잔존 K₂O가 많은 것은 K₂SO₄의 생성 때문이다. K₂O의 황산염화(sulfatization)의 정도가 Na₂O보다 더욱 크기는 하지만 K₂SO₄와 K₂O가 Na₂SO₄와 Na₂O보다 더 휘발성이 크고 또한 K₂O는 calcium silicate 증으로 고용되는데, Na₂O는 간극상 특히 C₃A에 쉽게 고용된다. 본 실험에서 보면 생성된 Na₂SO₄의 양이 K₂SO₄보다 적은데도 불구하고 잔존량이 많은 것은 C₂S와 간극상으로 많이 고용된 Na₂O는 휘발이 많지 않은 반면, K₂SO₄를 우선적으로 생성하고 남은 K₂O는 휘발이 쉽게 되기 때문이라고 보인다. 한편 Fig. 7과 8은 잔존 SO₃ 함량을 나타낸 것으로서 SO₃의 잔존률도 80% 이상으로 많은 양 남아 있었다. 또한 같은 SO₃ 함량에 alkali

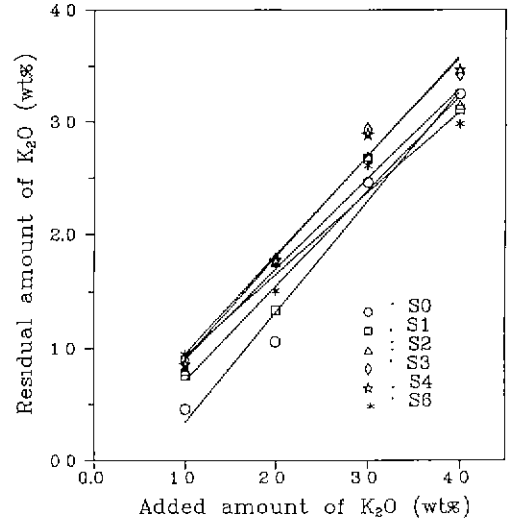


Fig. 5. The change in residual amount of K₂O of the clinkers sintered at 1450°C for 30 minutes with various K₂O and SO₃ content.

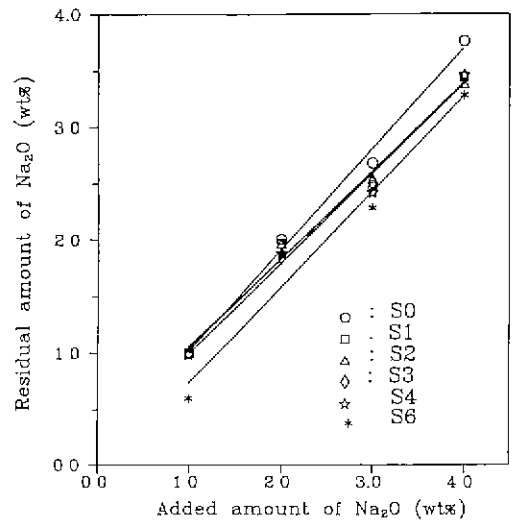


Fig. 6. The change in residual amount of Na₂O of the clinkers sintered at 1450°C for 30 minutes with various Na₂O and SO₃ content.

oxide의 양을 변화시켰을 때 alkali oxide의 양이 증가함에 따라 SO₃의 잔존량도 증가하고 있는 것을 볼 수 있는데, 이도 생성되는 alkali sulfate의 양이 증가하기 때문이다.

Alkali는 calcium보다 이온 반경이 작고 이온 활성화도가 커서 alkali가 원료중으로 도입되면 클링커 용액의 양을

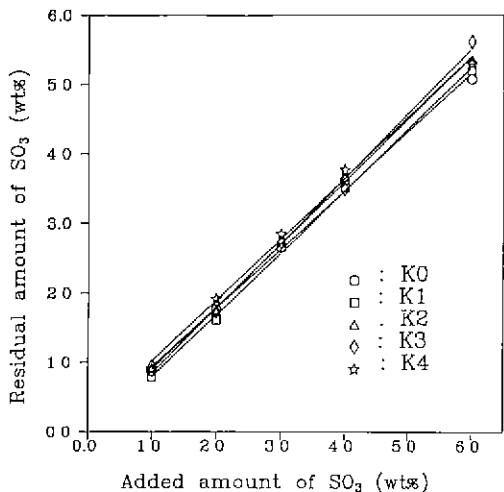


Fig. 7. The change in residual amount of SO₃ of the clinkers sintered at 1450°C for 30 minutes with various K₂O and SO₃ content.

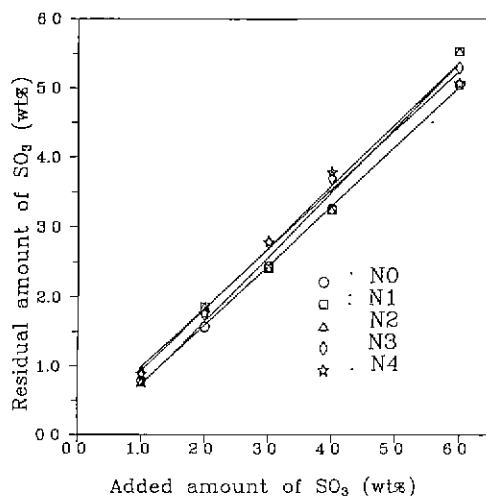


Fig. 8. The change in residual amount of SO₃ of the clinkers sintered at 1450°C for 30 minutes with various Na₂O and SO₃ content.

증가시키고 액상 출현 온도를 낮추어 주지만³⁾, 클링커 용액의 점도를 증가시켜 calcium의 확산을 용이하지 못하게 하므로 결국은 C₃S의 생성을 저하시킨다. K₂O-SO₃의 경우, SO₃의 원으로 CaSO₄를 첨가했다면 K₂O+CaSO₄→K₂SO₄+CaO의 반응과 K₂SO₄+CaSO₄→2CaSO₄·K₂SO₄(calcium langbeinite)의 반응으로 클링커의 소성성이 떨어질 것이라고 예상할 수 있다. 그러나 본 실험에서 K₂O와 기상의 SO₃ 분위기 상에서 SO₃는 우선적으로 K₂SO₄로서 반응생성되고 K₂O가 과잉이라면 클링커 광물에 고용되고 남은 K₂O는 클링커 용액의 점도를 향상시켜 C₃S의 생성을 저하시키고, SO₃가 과잉이라면 CaSO₄가 생성될 것이며 이 CaSO₄가 C₃S 생성에 광화제로 작용할 수 있는 양까지는 C₃S 생성을 촉진시킨다. 따라서 소성성의 측면에서 몰비로 SO₃/K₂O=1.43일 때가 최적이고 한 쪽의 과잉이 2wt%를 넘지 않을 때 C₃S의 생성에 별 영향을 주지 않지만, 생성된 K₂SO₄가 수화시 좋지 않은 영향을 끼치므로 그 최적정량은 수화실험을 통해서 밝혀져야 할 것이다.

Na₂O-SO₃의 경우에는 K₂O-SO₃와는 달리 각각 1wt%만 첨가하여도 소성성이 많이 떨어졌다. Na₂O와 SO₃가 존재하면 우선적으로 Na₂SO₄를 생성한다고 알려져 있는데¹³⁾, 본 실험에서 보면 Na₂O는 간극상에 존재하고 있고 Na₂SO₄가 이론적으로 생성할 양보다 매우 적게 생성된 것으로 보아 Na₂O의 황산염화(sulfatization) 정도는 매우 적고, 따라서 이론적으로 Na₂SO₄가 생성될 몰비 SO₃/Na₂O=1인 부분도 Na₂O와 SO₃가 각각 과량의

상태로 존재하고 있는 것으로 보인다. 필자는 전보에서⁹⁾ Na₂SO₄로서 첨가되면 1wt% 이상만 첨가되어도 C₃S의 생성이 현저하게 저하되었는데, 그 이유로는 Na₂SO₄가 출발물질로 첨가되면 Na₂O와 SO₃로 분해되기는 힘들고 비교적 낮은 온도 약 887°C 정도에서 액상을 형성하여 클링커 용액과 서로 섞이지 않는 상태로 존재하므로 Na₂O로 인한 용액의 점도 증가로 설명이 곤란하고, Na⁺와 SO₄²⁻가 C₂S를 안정화시켜 C₃S 생성이 진행되지 못함을 보고하였다. 또한 기상의 SO₃도 SO₃가 C₃S를 안정화시키고 또한 입자 표면에 SO₃가 농축되어 C₂S가 클링커 용액으로의 용해를 방해받기 때문에 C₃S 생성이 저하된다¹⁴⁾. Na₂O와 SO₃를 각각 3, 3wt% 첨가하였을 경우의 양상이 Na₂SO₄를 1.5wt% 첨가했을 경우와 비슷한 것으로 보아, Na₂O와 SO₃를 각각 3, 3wt% 첨가하였을 경우 생성된 Na₂SO₄의 양은 미량이어서 XRD로 정량분석하기 어려울 정도였지만, 그 양상들을 비교해보면 약 1wt% 정도라고 추정할 수 있겠다. 이 정도의 양도 C₃S의 생성을 저해하는 양이다. 따라서 Na₂O와 SO₃가 함께 존재할 때의 C₃S 생성의 저해현상은 Na₂O가 과잉인 부분에서는 Na₂O로 인한 액상의 점도 증가로 클링커 용액의 질을 떨어뜨리고 또한 C₂S의 안정화로 인하여 C₃S의 생성이 저하되는 것이고, SO₃가 과잉일 때는 SO₄²⁻의 C₂S 안정화와 C₂S 입자 표면에 SO₃가 농축으로 C₃S 생성이 저하된다고 설명할 수 있다. 또한 몰비로 SO₃/Na₂O=1.43인 부근에서는 적은 양이긴 하지만 반응 생성된 Na₂SO₄의 영향과 함께 Na₂O와 SO₃의

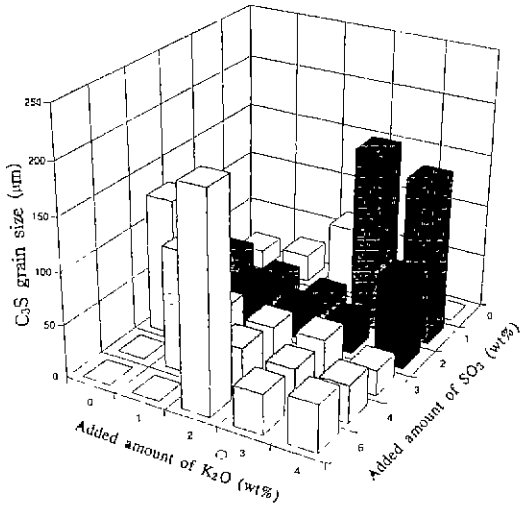


Fig. 9. Variation of C₃S grain size in the clinkers sintered at 1450°C for 30 minutes with various K₂O and SO₃ content.

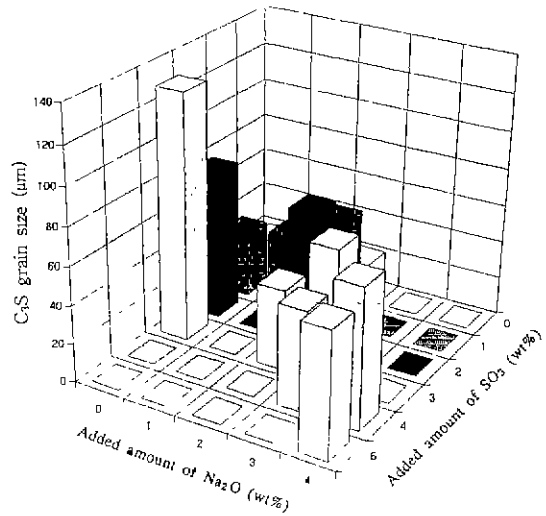


Fig. 10. Variation of C₃S grain size in the clinkers sintered at 1450°C for 30 minutes with various Na₂O and SO₃ content.

영향이 함께 나타나 C₃S의 생성을 저해한다고 생각된다. 그러나 몰비로 SO₃/Na₂O=1.43이 되는 부분에서는 적은 양이긴 하지만 C₃S가 생성되었는데 이 부분에서만 C₃S가 생성되는 이유는 적은 양 생성된 Na₂SO₄가 클링커 용액과 서로 섞이지 않는 상태로 존재하므로⁷⁾ 국부적으로 Na₂O와 SO₃가 적은 액상의 부분이 생길 것이고 이 부분에서 C₃S가 생성된다고 보여진다.

3.2. 미세조직에 있어서의 상호작용

Fig. 9와 10은 광학현미경상으로 측정된 C₃S 입자의 평균 크기이다. K₂O-SO₃의 경우에서는 SO₃/K₂O=1.43이 되는 부분에서는 22~44 μm의 크기를 갖는 각주상의 C₃S 결정이 보이고 있다. Fig. 11에서 보이듯이 K₂O나 SO₃가 과잉일 경우에 C₃S가 비대하게 성장하는 경향을 볼 수 있는데 SO₃가 과잉일 경우 그 모양이 불규칙적이긴 하지만 표면이 매끈하게 보이는 반면(a), K₂O가 과잉일 경우 즉 SO₃/K₂O≤1인 부분에서 생성된 C₃S는 반자형의 둥근 모양을 하고 있었다(b). 또한 C₃S가 많이 생성된 몰비 SO₃/K₂O=1.43 부근에서는 간극상의 모양에 별 변화가 없었으나(c), K₂O가 과량인 경우 K₂O의 고용으로 인한 prismatic C₃A의 상이 보이고 있고(d), SO₃가 과잉일 경우 CaSO₄와 C₄A₃S₃로 보이는 반짝이는 모양의 간극상을 볼 수 있다(e). 전반적으로 생성된 C₃S 결정안에 계재물(inclusion)이 많이 발견되고 있다. 또한 K₂O와 SO₃가 과잉일 때 보이는 C₃S는 lamellae 조직을 갖고 있었다.

Na₂O-SO₃의 경우 free CaO가 1 wt% 미만인 부분에서 생성된 C₃S는 12~20 μm 정도의 크기를 갖고 있었던데 반해, SO₃/Na₂O=1.43 부근에서 생성된 C₃S는 50~70 μm 정도의 크기를 갖고 있었으며 그 표면은 Fig. 12의 (a)에서 보이듯이 매우 불규칙적인 거친 모양을 하고 있었고, 또한 K₂O-SO₃ 경우보다 C₃S 입자내에 더 많은 계재물을 포함하고 있었다. K₂O와 Na₂O가 과잉일 경우 생성되는 C₃S의 결정이 크게 성장하는 것은 K₂O와 Na₂O로 인한 용액 점도 상승으로 인해 Ca²⁺와 SiO₄²⁻의 확산이 용이하지 못해 C₃S의 결정이 크게 조대해진다고 보여진다. K₂O-SO₃의 경우에는 C₃S의 합쳐진 모습이 skeletal의 모양을 보이고 있는 반면(Fig. 11 (c)), Na₂O-SO₃의 경우 SO₃/Na₂O=1.43 부근에서 생성된 C₃S의 모양은 isolated된 모양이 많이 보이는 것으로 보아서 (Fig. 12 (a)), 비록 많은 양의 C₃S가 생성된 것 같지만 Na₂O-SO₃의 경우가 C₃S가 생성된 후의 결정성장의 속도가 더욱 빠르다는 것¹⁵⁾을 알 수 있다. 간극의 모양은 Na₂O가 많아짐에 따라 C₃A가 많아졌음을 볼 수 있고, Na₂O의 고용으로 인한 prismatic C₃A가 많이 보이고 있다(b). 생성된 C₂S는 모두 lamellae 조직을 갖고 있었으나 Na₂O의 첨가량이 많은 부분에서는 생성된 C₂S는 lamellae 조직이 잘 발달되어 있으나(c), SO₃가 과잉일 경우 lamellae 조직이 많이 발견되지 않았다(d). 따라서 Na와 K에 의한 C₂S의 고온형 안정화 영향이 SO₃보다 더 크다는 것을 알 수 있다.

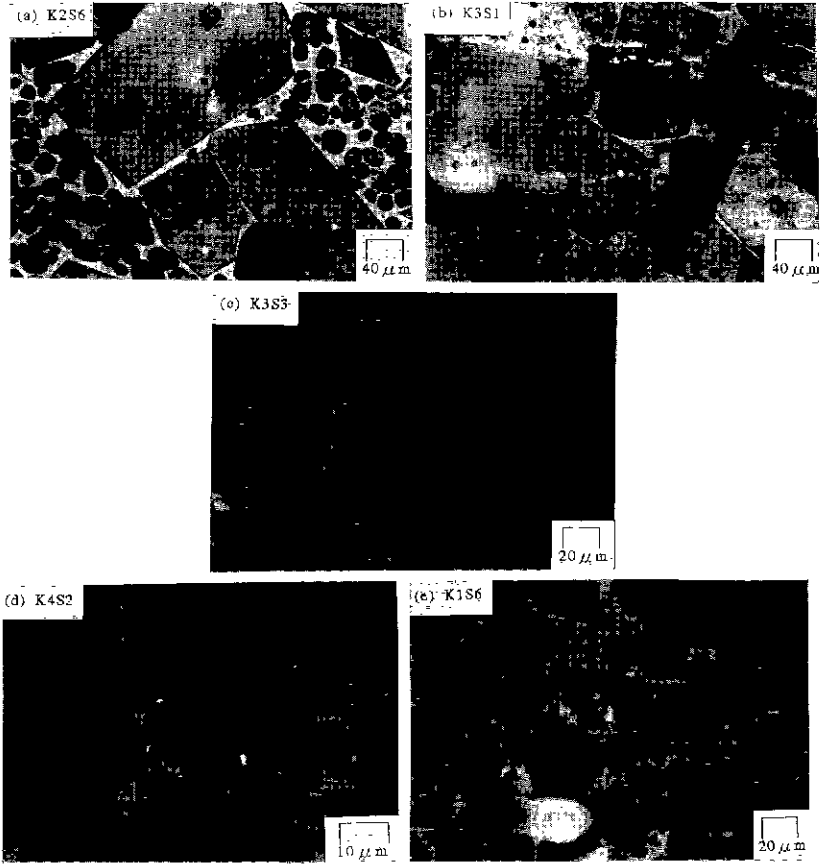


Fig. 11. Optical micrographs of the clinkers sintered at 1450°C for 30 minutes with various K_2O and SO_3 content.

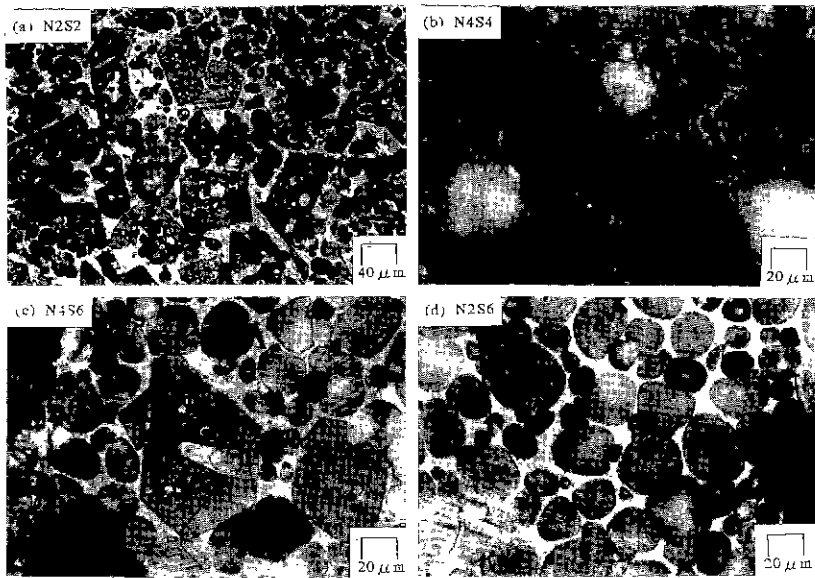


Fig. 12. Optical micrographs of the clinkers sintered at 1450°C for 30 minutes with various Na_2O and SO_3 content.

4. 결 론

클링커 용액이 존재할 때 C₃S 생성반응과 미세조직에 미치는 alkali oxide와 기상의 SO₃와의 상호작용에 관한 결론은 다음과 같다.

1. K₂O-SO₃의 경우 몰비로 SO₃/K₂O=1.43이거나 한 쪽의 과잉이 2 wt% 이내에서 C₃S 생성에 영향을 미치지 않은 반면, 이보다 과잉일 경우 소성성이 저하하였다. 양호한 소성성을 보인 부분에서는 미세조직에 영향을 미치지 않은 반면, 몰비로 SO₃/K₂O≤1인 부분에서 생성된 C₃S는 둥근 모양을 하고 거대하게 성장하였다.

2. Na₂O-SO₃의 경우 Na₂O 단미로는 2 wt% 이하, SO₃ 단미로는 1 wt% 이하. 합계는 1, 1 wt% 미만에서 C₃S 생성에 영향을 미치지 않은 반면, 그 이상이 첨가되었을 경우 소성성이 저하되었다. 몰비로 SO₃/Na₂O=1.43이 되는 부분에서는 적은 양이긴 하지만 C₃S가 생성되었는데 이는 적은 양의 Na₂SO₄가 생성되어 클링커 용액과 서로 섞이지 않는 상태로 존재하고 따라서 국부적으로 Na₂O와 SO₃가 적은 액상의 부분이 생겨 여기에서 C₃S가 생성된다고 보여진다. 이때 생성된 C₃S는 그 표면이 매우 불규칙하고 거친 모양을 하고 있었고, K₂O-SO₃의 경우보다 더 많은 계재물을 포함하고 있었다.

REFERENCES

1. M. Moraville-Regourd and A.I. Voikova, "Chemistry, Structure, Properties and Quality of Clinker," 9th Inter. Cong. Chem. Cem., Vol. 1, pp. 3-45, India (1992).
2. Y.M. Butt and V.V. Timashev, "The Mechanism of Clinker Formation Process and Ways of Modification," 6th Inter. Cong. Chem. Cem., 3, Moscow (1974).
3. I. Jawed and J. Scalny, "Alkalies in Cement: A Review I, Forms of Alkalies and Their Effect on Clinker Formation," *Cement and Concrete Research*, 7, 719-730

- (1977).
4. K.M. Moir and F.P. Glasser, "Mineralizers, Modifiers and Activators in the Clunkering Process," 9th Inter. Cong. Chem. Cem., Vol.1, pp. 125-152, India (1992).
5. Y. Ono, T. Hidaka and M. Shirasaka, "On the Influence of Na₂O, K₂O and MgO on the Development of Strength of Portland Cement Mortar," Review of the 23rd General Meeting-Technical Session Held in Tokyo, 61-65, The Cement Association of Japan (1969).
6. B. Osbaek and E.S. Jons, "The Influence of the Content and Distribution of Alkalies on the Hydration Properties of Portland Cement," 7th Inter. Cong. Chem. Cem., Vol. 2, pp. 135-140, Paris (1980).
7. F.P. Glasser, "The Sulfur Cycle in Cement Kilns," Review of the 34th General Meeting-Technical Session Held in Tokyo, 20-24. The Cement Association of Japan (1980).
8. H.W.W. Pollit and A.W. Brown, "The Distribution of Alkalies in Portland Cement Clinker," 5th Inter. Symp. Chem. Cem., Vol. 1, pp. 322-333, Tokyo (1980).
9. H.M. Cheong, K.S. Han and S.H. Choi, "Effects of K₂SO₄ and Na₂SO₄ on 3CaO·SiO₂ Formation and its Microstructure," *J. Korean Ceramic Society*, 30(10), 871-879 (1993).
10. T.F. Newkirk, "Effect of SO₃ on Alkali Compounds of Portland Cement Clinker," *J Res N.B.S.*, 47(5), 349-356 (1951).
11. B. Osbaeck, "The Influence of Alkalies on the Strength Properties of Portland Cement," *Zement Kalk Gips*, 32(2), 72-77 (1979).
12. F.W. Locher, "Setting and Early Strength of Cement," *ibid.*, 26(2), 53-62 (1973).
13. 박성현, "현대 실험 계획법," 대영사, pp. 575-625 (1982).
14. H.M. Cheong, K.S. Han and S.H. Choi, "The Mechanism of 3CaO·SiO₂ Prevention in Presence of Excess SO₃," *J. Korean Ceramic Society*, 30(7), 527-534 (1993)
15. R.M. German, "Liquid Phase Sintering," Plenum Press, p.113, New York (1985).