

시멘트 클링커에 있어서 alkali와 SO₃의 상호작용

정해문* · 최상홀

(한양대학교 무기재료공학과)

1. 서 론

1824년 Joseph Aspdin에 의해 발명된 포틀랜드 시멘트는 현대에 들어서 그 수요의 증가와 함께 값의 견고한 건설재료로서 부동의 위치를 구축하고 있다. 석회석, 점토, 규석, 산화철 원료 등을 적당한 비율로 배합, 미분쇄하여 예열기를 거쳐 rotary 킬른으로 보내져 약 1,450°C의 고온에서 소성한 후 cooler로 급냉하여 클링커를 제조하고, 이 클링커에 약 3~5%의 석고를 첨가해 미분쇄하면 포틀랜드 시멘트가 된다. 이 포틀랜드시멘트 클링커는 Cao, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃의 4대 주요 성분으로 이루어져 있고, 이들의 반응으로 생성되는 주요 수경성 화합물은 C₃S*, C₂S*, C₃A*, C₄AF* 등이며, 이 외에 MgO, SO₃, alkali, chloride 등과 같은 미량성분으로 구성되어 있다. 이러한 미량성분들은 시멘트 광물의 생성반응은 물론 킬른 내의 coating 유발 등 시멘트 킬른 운전조작뿐만 아니라 시멘트 품질에도 많은 영향을 끼치고 있다.^{1,2)}

연료비의 상승으로 인해 열소비가 작고 양산효과가 큰 건식공정으로, 또한 oil shock 이후 주연료 원도 석탄으로 전환되면서, sulfate와 alkali의 양이 증가하고 있고, 이 sulfate와 alkali의 제거는 경제적·기술적으로 힘든 문제이다.³⁾

포틀랜드시멘트 클링커 제조공정은 최종광물인 C₃S를 제조하는 과정이라고 할 수 있다. C₃S는 시멘트 킬른내에서 약 1,250°C 이상에서 생성되는 클링커 용액의 개재하에 고상반응으로 미리 생성된 C₂S와 석회석의 탈탄산으로 생긴 CaO가 확산반응

에 따라 생성된다고 알려져 있다.⁴⁾

시멘트 클링커에서의 소성성을 좌우하는 요인으로는 원료의 광물학적·화학적 조성, 원료의 입자 분포 및 균질성과 치밀성 등 입자적 조성, 소성온도·가열속도·소성시간 등 열처리 과정, 액상의 최초 출현온도, 액상의 양, 액상의 점도 및 표면장력 등 액상형성에 관련된 요인, 킬른내의 분위기, 연료의 조성 및 석탄의 경우 입도분포 등 매우 다양하고 복잡하다.⁵⁾ 이렇게 많은 요인들중 순수한 C₃S의 생성반응에서의 미량성분의 영향을 고찰해 보는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다. 연료나 원료중의 미량성분이 존재하게 되면 클링커 용액의 표면장력과 점도 등과 같은 물리적인 성질은 물론, 용액의 생성량과 출현온도 등이 변하여 C₃S 생성반응에 영향을 미치게 된다고 알려져 있다.^{6,7)}

필자 등은 C₃S 생성반응과 미세조직에서 alkali가 존재하지 않을 때 SO₃의 영향을 검토하였고,⁸⁾ 과잉의 SO₃가 소성성을 저하시키는 mechanism에 대하여 고찰한 바 있다.⁹⁾ 또한 alkali sulfate의 영향을 K₂SO₄와 Na₂SO₄를 선택하여 알아보았는데¹⁰⁾ 실제로 시멘트 원료중에는 alkali sulfate로서 혼입이 되지 않고 원료중의 alkali나 CaSO₄, 연료중의 S로 첨가되므로 이들 alkali와 SO₃와의 상호작용을 고찰해 보는 것이 실질적이라고 할 수 있다.

지금까지 클링커 소성성 측면^{6,7)} 과 수화활성 측면^{1,3,11,12)}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 oxide로는 K₂O와 Na₂O, SO₃원으로는 SO₃의 기상분위기라고 할 수 있는 (NH₄)₂SO₄를 선택해 고찰하여 보았다.

2. 시멘트중에서의 황산염과 알칼리의 영향에 대한 보고들

SO₃와 alkali를 포함한 대부분의 미량성분에 대한 주요 영향¹⁾은 다음과 같이 정리할 수 있다.

- ① 용제작용
 - 최초 액상 출현온도의 하강
 - 용액 점도 변화
 - 용액의 표면장력 변화
 - 결정형태의 변화
- ② 상 관계—클링커 광물의 상대적인 열역학적 안정성이 고용효과에 의해 변화
- ③ 수화활성—고용 혹은 결정 대칭의 효과로 인해 클링커 광물의 반응성의 변화

SO₃도 앞에서의 설명에서와 같이 액상 출현온도를 약 150℃정도 낮추어 주고 액상의 표면장력과 점도를 낮추어 주므로 효과적인 광화제로서의 연구가 많이 진행되어 왔다. alkali는 Stanton¹³⁾이 반응성의 골재와 반응해 구조물의 팽창과 열화를 일으킨다고 보고하면서 그 관심이 높아졌는데 시멘트에 있어서 alkali의 양은 전형적으로 0.3~1.3wt% 정도로서 약 50% 정도가 800~1,000℃ 사이에서 킬른내에서 휘발되고 냉각부분에서 부분적으로 응축되므로 시멘트 제조공정은 물론 시멘트 품질에도 많은 영향을 미친다.³⁾ 이러한 휘발의 정도는 원료, 킬른 형태, 연료의 종류에 따라 달라지게 되는데 SO₃가 존재한다면 우선적으로 alkali sulfate를 생성해 alkali 휘발이 억제된다. alkali sulfate가 되는 정도는 일반적으로는 K가 Na보다 더 크지만, 경우에 따라서는 항상 그렇지만은 않고,³⁾ 더우기 Cl⁻와 F⁻와 같은 할로젠 원소가 존재하면 그 양상은 더욱 복잡해 진다. SO₃/alkali의 몰비에 따라서 K₂SO₄·Na₂SO₄, 3K₂SO₄·Na₂SO₄, 2CaSO₄·K₂SO₄, 2C₂S·CaSO₄, 3CA·CaSO₄와 같은 여러 중간생

성물이 형성되며 이 또한 클링커 생성반응에 중요한 영향을 미친다.⁷⁾ SO₃나 alkali는 각각 클링커 광물에 고용되는데, SO₃는 C₂S와 간극상에 많이 고용되고, alkali 중에서 K₂O는 calcium silicate에, Na₂O는 간극상중 calcium aluminate에 우선 고용된다.^{2, 3)}

SO₃는 gypsum, anhydrite, celestine, barite와 같은 광물로서, sulfur는 연료중의 S와 석회석중의 불순물로 혼입되는데, 석고와 무수석고는 광화제와 alkali 재순환의 modifier로 원료에 첨가되고, 원료와 연료중의 sulfur와 sulfide는 소성과 정중에 sulfate로 산화된다.⁷⁾ SO₃ 함유 계에 대한 기본적인 사항을 보면 alkali가 존재한다면 (K·Na)₂SO₄의 형태로 우선적으로 결합한다.²⁾ 즉 SO₃와 alkali는 F나 Cl등과 같은 할로젠원소가 존재하면 고온에서의 소성반응이 더욱 복잡해지지만,¹⁾ Na, K와 같은 alkali 원소가 존재하면 이들과 우선적으로 결합해 안정한 중성염인 alkali sulfate를 생성한다고 알려져 있다. 즉 SO₃와 alkali가 존재할 때의 첫번째 반응은 alkali sulfate를 우선 생성하는 것인데, 우선 K₂SO₄로 생성되고 미반응의 CaO가 존재하면 나중에 CaSO₄로 반응하여 생성된다. 더 높은 온도가 되면 alkali sulfate는 휘발하고 CaSO₄는 부분적으로 분해한다.⁷⁾ 2CaSO₄·K₂SO₄는 K와 SO₃가 많을 경우 냉각과정중에 생성될 수 있으며 1,011℃까지 안정하다.¹⁴⁾ 또한 3CA·CaSO₄는 약 1,400℃까지 안정한데 alkali 존재시와 낮은 A/F비에서는 생성이 방해된다고 알려져 있다.¹⁵⁾ 2C₂S·CaSO₄는 900℃부터 생성되기 시작하고 1,298℃ 이상의 온도에서 CaSO₄와 1.1 mol%의 CaSO₄를 포함한 α'-C₂S로 분해된다.¹⁶⁾

SO₃와 alkali의 영향으로 먼저 클링커 화합물 생성반응에 미치는 영향으로는 C₃S 생성저하, C₃S 분해 촉진, C₂S의 안정화, 클링커 화합물의 결정형태 변화, sulfate와 alkali 함유의 화합물 생성 등을 들 수 있고, 시멘트 수화과정에서는 수화물의 반응성 및 형태변화, 초기강도의 향상 및 장기강도의 저하, 수축율의 증가, 풍화촉진 등이 보고되고 있다.

3. 실험방법

Table. 1 Chemical Composition of Starting Materials

(wt%)

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]

3.1 클링커의 제조

먼저 C₂S와 클링커 용액을 제조하였다. C₂S는 CaCO₃와 SiO₂를 몰비로 2 : 1로 하여 충분히 혼합한 다음, 1,400°C에서 3시간 소성하여 500°C 이하까지 서냉시켜 r-type을 제조하였다. 클링커 용액은 공용점이 1,338°C인 4성분계 조성(CaO 54.8wt%, Al₂O₃ 22.7wt%, Fe₂O₃ 16.5wt%, SiO₂ 6.0wt%)으로 하여 1,450°C에서 3시간 가열 용융하여 급냉시켜 분쇄하여 사용하였다.

C₂S와 CaCO₃를 몰비로 1 : 1이 되게 하고, 25wt%의 클링커 melt를 혼합한 것을 기본조성으로 하고 여기에 alkali oxide원으로서 K₂CO₃와 Na₂CO₃를, SO₃원으로 (NH₄)₂SO₄를 Table 1과 같이

조합하여 충분히 혼합한 다음 1,000°C에서 1시간 동안 탈탄산시키고 800kgf/cm²의 압력으로 pellet을 만들어 1,450°C에서 30분간 소성한 후 공기 중에 급냉시켜 클링커를 제조하였다.

3.2 클링커의 분석

제조한 클링커에 대하여 KS L 5120의 방법으로 화학분석(유리 CaO, SO₃, alkali oxide)을 하였다. 또한 XRD로 생성된 상을 분석하였고, XRD로 C₂S의 정량분석을 외부 표준법으로 표준물질로 α-Al₂O₃을 택하여 분석하였다. 클링커의 미세조직은 광학현미경으로 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 생성반응에 있어서의 상호작용

각각의 alkali원과 SO₃ 함량을 변화시키면서 1,450°C에서 30분 소성하여 얻은 클링커에 대한 free CaO와 잔존 alkali와 sulfate에 대한 분석결과를 Table 2와 3에 나타냈다. K₂O-SO₃의 경우 단독으로 한쪽만이 3wt% 이상의 과량일 경우와 K₂O와 SO₃가 각각 1.6wt%인 경우, 또한 4.1wt%인 때 free CaO 함량이 높은 값을 나타내었고 나머지 부분에서는 1wt% 미만의 양호한 값을 나타내었다. 한편, Na₂O-SO₃의 경우에는 Na₂O만 2wt% 첨가했을 때까지와 SO₃만 1wt% 첨가했을때만 free CaO가 1wt% 미만의 양호한 소성성을 보였으나 이보다 더 많은 함량에서는 free CaO 값이 높게 나타났다. 다만, Na₂O와 SO₃의 첨가량이 각각 1.1wt%일 때와 2.2wt%일 때 free CaO가 2wt% 미만의 값을 나타내었고, 2.3wt%일 때와 3.3wt%일 때, 그리고 3.4wt%일 경우 5wt% 미만의 값을 보여주고 있다.

Fig. 1과 2는 Table 2와 3의 free CaO 값을 켄

Table.2 Variation of Free CaO Content and residual alkali and SO₃ Content of the Clinkers Sintered at 1,450°C for 30 minutes with Various K₂O and SO₃ Content.

SO ₃ \ K ₂ O							
	0	1.0	2.0	3.0	4.0	6.0	
0	[f-CaO]	0.20	0.12	2.42	7.15	8.31	8.01
	[K ₂ O]						
	[SO ₃]		0.88	1.77	2.65	3.62	5.07
1.0	[f-CaO]	0.18	0.66	0.42	0.39	0.78	8.04
	[K ₂ O]	0.46	0.76	0.80	0.90	0.86	0.95
	[SO ₃]		0.79	1.61	2.66	3.51	5.20
2.0	[f-CaO]	0.63	0.42	0.42	0.30	0.36	1.62
	[K ₂ O]	1.06	1.34	1.76	1.78	1.78	1.51
	[SO ₃]		0.90	1.73	2.76	3.66	5.35
3.0	[f-CaO]	10.32	0.51	0.36	0.30	0.30	0.24
	[K ₂ O]	2.46	2.67	2.69	2.93	2.89	2.61
	[SO ₃]		0.94	1.73	2.73	3.49	5.61
4.0	[f-CaO]	12.57	4.59	0.42	0.27	0.39	0.27
	[K ₂ O]	3.25	3.11	3.15	3.43	3.47	2.98
	[SO ₃]		0.91	1.92	2.85	3.77	5.30

퓨터 처리하여 반응표면 분석(Response surface analysis)¹⁷⁾ 하여 나타난 반응 표면도이다. K₂O-SO₃와 Na₂O-SO₃ 각각의 경우 결정계수(Coefficient of determinant)가 0.7993과 0.8219로서 각 alkali 함량과 SO₃ 함량을 독립변수로 하고 free CaO 양을 이 두 변수에 대한 종속 변수로 한 회귀방정식은 의미가 있다고 할 수 있다. Fig. 1에서 몰비로 K₂O/SO₃=0.7인 직선을 중심으로 K₂O와 SO₃가 2wt% 이내에서 양호한 소성성을 보여주고 있다. Fig. 2의 Na₂O-SO₃ 경우에는 각각의 첨가량이 1wt% 미만에서만 소성성이 양호하고 몰비로 Na₂O/SO₃=0.70인 직선을 따라서는 free CaO 값이 5wt% 미만으로 다른 부분에 비해서 비교적 적은 양을 보이고 있다. 두 경우 반응의 양상은 매우 다르게 나타났으나, 소성성이 양호한 alkali/SO₃의 관계는 0.70 정도의 값을 보여주고 있다.

두 시리즈에 대하여 XRD로 반응생성물을 분석한 결과, K₂O-SO₃의 경우, free CaO 함량이 1wt% 이하로 적었던 부분에서 C₃S가 주를 이루었고,

Table.3 Variation of Free CaO Content and residual alkali and SO₃ Content of the Clinkers Sintered at 1,450°C for 30 minutes with Various Na₂O and SO₃ Content.

SO ₃ \ Na ₂ O							
	0	1.0	2.0	3.0	4.0	6.0	
0	[f-CaO]	0.20	0.12	2.42	7.15	8.31	8.01
	[Na ₂ O]						
	[SO ₃]		0.79	1.57	2.44	3.26	5.05
1.0	[f-CaO]	0.18	1.86	6.96	7.35	5.52	9.00
	[Na ₂ O]	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	0.60
	[SO ₃]		0.76	1.86	2.41	3.24	5.53
2.0	[f-CaO]	0.24	6.00	1.71	4.50	6.24	8.04
	[Na ₂ O]	2.00	1.96	1.96	1.84	1.88	1.86
	[SO ₃]		0.76	1.86	2.41	3.24	5.53
3.0	[f-CaO]	11.04	11.82	9.21	3.06	4.44	8.82
	[Na ₂ O]	2.68	2.48	2.54	2.50	2.42	2.28
	[SO ₃]		0.90	1.76	2.78	3.70	5.29
4.0	[f-CaO]	14.64	13.95	12.48	10.38	7.80	8.34
	[Na ₂ O]	3.76	3.44	3.38	3.44	3.46	3.28
	[SO ₃]		0.89	1.77	2.79	3.79	5.07

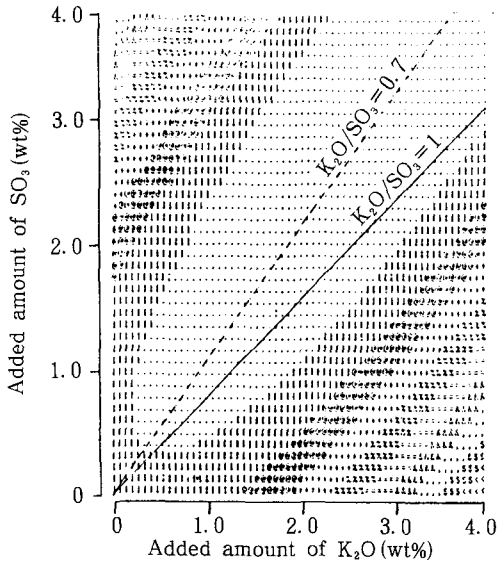


Fig. 1 Response surface plotting of free CaO content of the clinkers sintered at 1,450°C for 30 minutes with various K₂O and SO₃ content.

free CaO 함량이 많았던 K₂O나 SO₃가 과량이었던 부분에서는 C₂S와 CaO가 주를 이루고 있어 C₃S 생성반응이 이루어지지 않았음을 알 수 있다. K₂O와 SO₃가 각 3wt% 이상에서 반응생성된 K₂SO₄가 보이고, SO₃가 과량인 부분에서는 CaSO₄와 C₄A₃S̄ 상들이 보이는데 이 때 C₃A가 상대적으로 줄어들고 있었다. 또한 생성된 C₂S는 α'과 β형이 혼재되어 있었고, SO₃ 함유화합물로는 폴비로 K₂O/SO₃=0.70인 부근에서는 K₂SO₄, SO₃가 과량일 경우에는 CaSO₄와 C₄A₃S̄로서 이외에는 다른 상들을 발견하지 못했다.

Na₂O-SO₃의 경우에는 Na₂O의 첨가량이 많아짐에 따라 C₃A의 peak가 커지는 경향이 있고, 앞의 free CaO 분석결과와 일치하여 폴비로 Na₂O/SO₃=0.70 부근에서 약간의 C₃S가 보이고 있다. SO₃가 Na₂O보다 과잉일 경우 K₂O-SO₃의 경우와 마찬가지로 CaSO₄와 C₄A₃S̄가 보이고, C₂S도 α'과 β형이 혼재되어 있었으며, 반응생성된 Na₂SO₄는 매우 적게 관찰되고 있다.

alkali는 calcium보다 이온반경이 작고 이온 활성도가 커서 alkali가 원료중으로 도입되면 클링커 용액의 양을 증가시키고 액상 출현온도를 낮추어 주

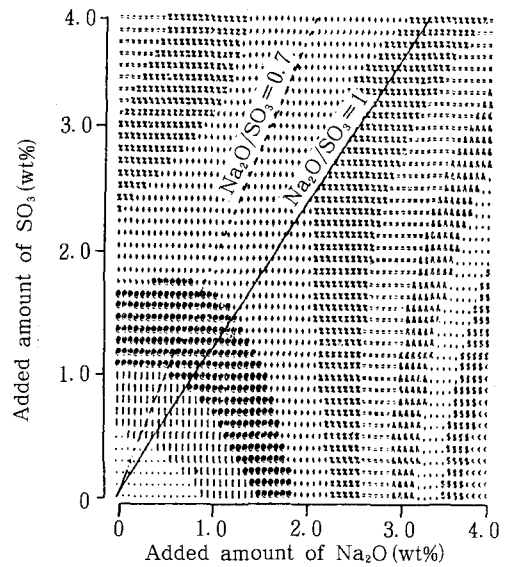


Fig. 2 Response surface plotting of free CaO content of the clinkers sintered at 1,450°C for 30 minutes with various Na₂O and SO₃ content.

지만,³⁾ 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 폴비로 K₂O/SO₃=0.70일 때가 최적이고 한쪽의 과잉이 2wt%를 넘지 않을 때 C₃S의 생성에 별 영향을 주지 않지만, 생성된 K₂SO₄가 수화시 좋지 않은 영향을 끼치므로 그 최적점량은 수화실험을 통해서 밝혀져야 할 것이다.

Na₂O-SO₃의 경우에는 K₂O-SO₃와는 달리 각각 1wt%만 첨가하여도 소성성이 많이 떨어졌다. Na₂O와 SO₃가 존재하면 우선적으로 Na₂SO₄를 생성한

다고 알려져 있는데,^{1,3)} 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 Na₂O/SO₃=1인 부분도 Na₂O와 SO₃가 각각 과량의 상태로 존재하고 있는 것으로 보인다. 필자의 보고에 따르면 Na₂SO₄로서 첨가되면 1wt% 이상만 첨가되어도 C₃S의 생성이 현저하게 저하되었는데, 그 이유로는 Na₂SO₄가 출발물질로 첨가되면 분해되기 이전에 액상을 형성하여 클링커 용액과 서로 섞이지 않는 상태로 존재하므로 Na₂O로 인한 용액의 점도증가로 설명이 곤란하고, Na⁺와 SO₄²⁻가 C₂S를 안정화시켜 C₃S 생성이 진행되지 못하였기 때문이라고 하였다.⁹⁾ 또한 기상의 SO₃도 SO₄²⁻가 C₂S를 안정화시키고 또한 입자표면에 SO₃가 농축되어 C₂S가 클링커 용액으로의 용해를 방해받기 때문에 C₃S 생성이 저하된다고 하였다.¹⁴⁾ 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 비교해 보면 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 점도향상으로 클링커 용액의 질을 떨어뜨려 C₃S의 생성이 저하되는 것이고, SO₃가 과잉일 때는 SO₄²⁻의 C₂S 안정화와 C₂S 입자 표면에 SO₃가 농축으로 C₃S 생성이 저하된다고 설명할 수 있다. 또한 몰비로 Na₂O/SO₃=0.70인 부근에서는 적은 양이긴 하지만 생성된 Na₂SO₄의 영향과 Na₂O와 SO₃의 영향이 함께 나타난다고 생각된다. 그러나 몰비로 Na₂O/SO₃=0.70이 되는 부근에서는 적은 양이긴 하지만 C₃S가 생성되었는데 이 부분에서만 C₃S가 생성되는 이유는 적은 양 생성된 Na₂SO₄가 클링커 용액과 서로 섞이지 않는 상태로 존재하므로²⁾ 국부적으로 Na₂O와 SO₃가 적은 액상의 부분이 생길 것이고 이 부분에서 C₃S가 생성된다고 보여진다.

두 시리즈에서 첨가한 alkali oxide와 SO₃ 함량

에 대한 alkali 잔존함량의 경우, 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 K₂O/SO₃가 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 silicate중으로 고용되는데 그 고용량이 크지 않은 반면, Na₂O는 간극상 특히 C₃A에 쉽게 고용된다. 본 실험에서 보면 생성된 Na₂SO₄의 양이 K₂SO₄보다 적은데도 불구하고 잔존량이 많은 것은 간극상으로 많이 고용된 Na₂O는 휘발이 쉽지 않은 반면, K₂SO₄를 우선적으로 생성하고 남은 K₂O는 휘발이 쉽게 되기 때문이라고 생각된다. 한편 잔존 SO₃ 함량은 그 잔존률도 80% 이상으로 많은 양이 남아 있었다. 또한 같은 SO₃ 함량에 alkali oxide의 양을 변화시켰을 때 alkali oxide의 양이 증가함에 따라 SO₃의 잔존량도 증가하고 있는 것을 볼 수 있는데, 이도 생성되는 alkali sulfate의 양이 증가하기 때문이다.

4.2 미세조직에 있어서의 상호작용

Fig. 3에서 보듯이 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 K₂O/SO₃≥1인 부분에서 생성된 C₃S는 반자형의 둥근 모양을 하고 있었다(b). 또한 C₃S가 많이 생성된 몰비 K₂O/SO₃=0.70 부근에서는 간극상의 모양에 별 변화가 없었으나(c), K₂O가 과잉인 경우 K₂O의 고용으로 인한 prismatic C₃A의 상이 보이고 있고(d), SO₃가 과잉일 경우 CaSO₄와 c₄A₃S로 보이는 반짝이는 모양의 간극상을 볼

수 있다(e). 전반적으로 생성된 C_3S 결정안에 inclusion이 많이 발견되고 있다. 또한 K_2O 와 SO_3 가 과잉일 때 보이는 C_2S 는 lamellae 조직을 갖고 있었다.

Na_2O-SO_3 의 경우 free CaO가 1wt% 미만인 부분에서 생성된 C_3S 는 12~20 μm 정도의 크기를 갖고 있었지만, $Na_2O/SO_3=0.70$ 부근에서 생성된 C_3S 는 50~70 μm 정도의 크기를 갖고 있었으며 그 표면은 Fig. 4의 (a)에서 보듯이 매우 불규칙적인 거친 모양을 하고 있었고, 또한 K_2O-SO_3 의 경우보다 C_3S 입자내에 더 많은 inclusion을 포함하고 있었다. K_2O-SO_3 의 경우에는 C_3S 의 합쳐진 모습이 skeletal의 모양을 보이고 있는 반면(Fig. 3(c)), Na_2O-SO_3 의 경우 $Na_2O/SO_3=0.70$ 부근에서 생성된 C_3S 의 모양은 isolated된 모양이 많이 보이는 것으로 보아서(Fig. 4(a)), 비록 많은 양의 C_3S 가 생성되지는 않지만 Na_2O-SO_3 의 경우가 C_3S 가 생성된 후의 결정성장의 속도가 더욱 빠르다는 것¹⁸⁾을 알 수 있다. 간극의 모양은 Na_2O 가 많아짐에 따라 C_3A 가 많아졌음을 볼 수 있고, Na_2O 의 고용으로 인한 prismatic C_3A 가 많이 보이고 있다(b). 생성된 C_2S 는 모두 lamellae 조직을 갖고 있었으나 Na_2O 의 첨가량이 많은 부분에서는 생

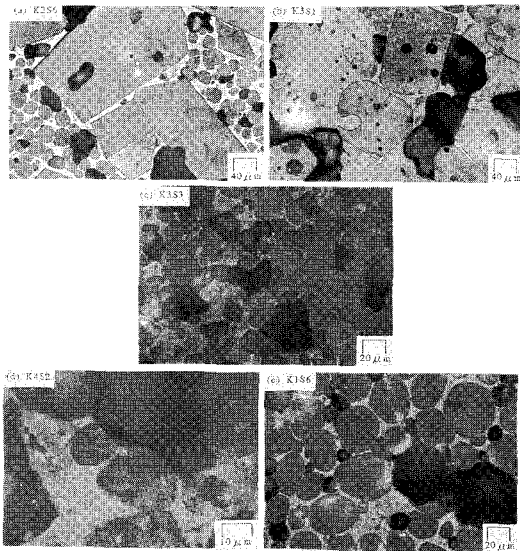


Fig. 3 Optical micrographs of the clinkers sintered at 1,450°C for 30 minutes with various K_2O and SO_3 content.

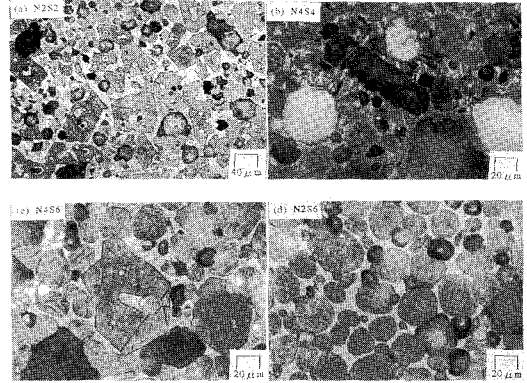


Fig. 4 Optical micrographs of the clinkers sintered at 1,450°C for 30 minutes with various Na_2O and SO_3 content.

성된 C_2S 는 lamellae 조직이 잘 발달되어 있으나 (c), SO_3 가 과잉일 경우 lamellae 조직이 많이 발견되지 않았다(d). 따라서 alkali에 의한 C_2S 의 고온형 안정화의 영향이 SO_3 의 경우보다 더 크다는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

클링커 용액이 존재할 때 C_3S 생성반응과 미세조직에 미치는 alkali oxide와 기상의 SO_3 와의 상호작용에 관한 결론은 다음과 같다.

1. K_2O 와 SO_3 가 공존할 경우 몰비로 $K_2O/SO_3=0.70$ 이거나 한쪽의 과잉이 2wt% 이내에서 C_3S 생성에 영향을 미치지 않은 반면, 이보다 과잉일 경우 소성성이 저하하였다. 양호한 소성성을 보인 부분에서는 미세조직에 영향을 미치지 않은 반면, 몰비로 $K_2O/SO_3 \geq 1$ 인 부분에서 생성된 C_3S 는 둥근 모양을 하고 거대하게 성장하였다.

2. Na_2O 와 SO_3 가 공존할 경우 Na_2O 단미로는 2wt% 이하, SO_3 단미로는 1wt% 이하, 함께는 1, 1wt% 미만에서 C_3S 생성에 영향을 미치지 않은 반면, 그 이상이 첨가되었을 경우 소성성이 저하되었다. 몰비로 $Na_2O/SO_3=0.70$ 이 되는 부분에서는 적은 양이긴 하지만 C_3S 가 생성되었는데 이는 적은 양의 Na_2SO_4 가 생성되어 클링커 용액과 서로 섞이지 않는 상태로 존재하고 따라서 국부적으로 Na_2O 가 적은 액상의 부분이 생겨 여기에서 C_3S 가 생성

된다고 보여진다. 이 때 생성된 C₃S는 그 표면이 매우 불규칙하고 거친 모양을 하고 있었고, K₂O-SO₃의 경우보다 더 많은 inclusion을 포함하고 있었다.

〈참 고 문 헌〉

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. 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., Vol. 1, 163, Tokyo (1968).
5. K. M. Moir and F. P. Glasser, "Mineralizers, Modifiers and Activators in the Clinkering Process", 9th Inter. Cong. Chem. Cem., Vol. 1, pp. 125-152, India (1992).
6. S. N. Ghosh, "Advances in Cement Technology", Pergamon Press, pp. 69-113, 1st Ed (1983).
7. Y. M. Butt and V. V. Timashev, "The Mechanism of Clinker Formation Process and Ways of Modification", 6th Inter. Cong. Chem. Cem., 3 (1974).
8. R. Bucchi, "Influence of the Nature and Preparation of Raw Materials on the Reactivity of Raw Mix", 7th Inter. Cong. Chem. Cem., Vol. I, Sub-Theme 1-1, (1980).
9. H. M. Cheong, K. S. Han and S. H. Choi, "Effect of Sulfate on the Reaction 3CaO · SiO₂ Formation in Presence of Clinker Melt and Its Appearance on Clinker", *J. Korean Ceramic Society*, 30 (1), 7-16 (1993).
10. 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).
11. 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*, 31 (10), 871-879 (1993).
12. 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 23th General Meeting-Technical Session Held in Tokyo, 61-65, The Cement Association of Japan (1969).
13. 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).
14. T. E. Stanton, *Proc. Amer. Soc. Civ. Eng.*, 66, 1781 (1940).
15. W. Gutt and M. A. Smith, "Studies of Sulphates in Portland Cement Clinker", *Cem. Thch.*, 2, 143 (1971).
16. N. Fukuda, "Effect of Calcium Sulphate on the Compound Composition Portland Cement Clinker", *Semento Gijustu Nempo*, 15, 26 (1961).
17. W. Gutt and M. A. Smith, "A New Calcium Silicosulphate", *Nature*, 210, 408-409 (1966).
18. 박성현, "현대실험계획법", 대영사, pp. 575-625 (1982).
19. R. M. German, "Liquid Phase Sintering", Plenum Press, p. 113, New York (1985).