

광화제 첨가가 포틀랜드 시멘트의 Tricalcium Silicate 생성에 미치는 영향

김인태 · 이창봉 · 김운호
한국과학기술연구원 정밀요업연구소
(1991년 12월 6일 접수)

Effects of Mineralizer Addition on the Formation of Tricalcium Silicate in Portland Cement

In-Tae Kim, Chang-Bong Lee and Yoon-Ho Kim

Fine Ceramic Laboratory, Korea Institute of Science and Technology

(Received December 16, 1991)

요 약

MgO, CaSO₄ 및 CaF₂ 첨가가 클링커 소성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 소성시편의 free-CaO 함량 및 C₃S 생성량을 정량분석하고 C₂S에 존재하는 미량성분을 분석하였다. 이 결과 CaSO₄는 클링커 소성능을 저하시키고 C₃S 생성을 억제하며 MgO의 첨가는 CaSO₄의 C₃S 생성 억제 효과를 완화시키는 것으로 밝혀졌다. 또한 MgO는 CaSO₄+CaF₂의 C₃S 생성 촉진 효과를 크게 향상시켰다. 이렇게 MgO의 존재가 C₃S 생성에 중요한 이유는 Mg가 C₃S 주위에 sulphate 화합물들의 rim 생성을 억제하여 C₂S+CaO→C₃S 반응을 촉진하기 때문이라 여겨진다.

ABSTRACT

Effects of MgO, CaSO₄, and CaF₂ addition on the formation of clinker minerals in portland cement have been investigated by measuring the amounts of free-CaO and C₃S in the fired specimens and analyzing the Mg and S concentration in C₃S and C₂S. It was found that CaSO₄ inhibited C₃S formation but MgO addition offset this effect of CaSO₄. MgO addition also enhanced the mineralizing effect of CaSO₄+CaF₂, resulting in the acceleration of C₃S formation. It was suggested that Mg might inhibit the formation of sulphate compounds rim around C₂S and thus C₂S+CaO→C₃S reaction was facilitated.

1. 서 론

포틀랜드 시멘트는 일반적으로 3CaO·SiO₂(C₃S), 2CaO·SiO₂(C₂S), 3CaO·Al₂O₃(C₃A) 및 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃(C₄AF)의 4대 광물로 구성되어 있는데 이들 중 C₃S는 그 수화특성 및 강도발현특성이 포틀랜드 시멘트의 일반적인 특성과 거의 같으며, 따라서 포틀랜드 시멘트의 특성은 C₃S 생성량에 의해 결정된다.

이와 같이 포틀랜드 시멘트의 특성에 중요한 C₃S 생성량은 제조공정, 사용원료의 조성, 소성온도 등의 많은 요인들에 의해 좌우되는데, 근래에는 소량의 광화제를 첨가하여 보다 낮은 온도에서 높은 C₃S 생성량을 얻으려는 연구가 활발하다. 소량의 광화제를 첨가하여 클링커 소성온도를 낮추려는 노력은 1900년대 초반부터 시작되

었는데, 대표적인 광화제로는 CaF₂¹⁻³⁾가 있다. Budnikov 등³⁾의 연구에 의하면 포틀랜드 시멘트에 2~4%의 CaF₂를 첨가하면 1200°C에서도 C₃S가 생성된다고 하였다. 1900년대 후반부터 CaF₂+CaSO₄ 광화제 조합을 첨가한 포틀랜드 시멘트의 소성에 대하여 많은 연구가 행해졌으며⁴⁾, 그 결과 1350°C에서도 약 50% 정도의 C₃S 함량을 가진 클링커를 얻었다. 한편 박병철⁵⁾의 연구에 따르면 SO₃는 C₂S 주위에 sulphate 화합물로 구성된 reaction rim을 만들어 C₃S 생성을 억제하나, MgO+CaSO₄ 광화제 조합에서는 이러한 C₃S 생성억제 효과는 없다고 하였다.

MgO는 포틀랜드 시멘트에 사용되는 천연원료에 항상 소량 함유되어 있으므로 클링커 소성에 상당히 중요한 의미를 가지나 이에 대한 연구보고는 많지 않으며 특히

MgO, CaSO₄ 및 CaF₂가 C₃S 생성에 미치는 상호작용에 대해서는 연구보고가 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 C₃S 생성에 미치는 광화제들의 영향을 MgO를 중심으로 조사하고자한다.

2. 실험방법

본 실험에서는 C₃S 생성에 대한 MgO의 영향을 보다 명확히 조사하기 위하여 모두 GR급 시약인 CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaSO₄ 및 CaF₂를 사용하여 batch들을 조합하였다. 여기서 모든 batch들의 시멘트계수는 LSF=94, SM=2.5, IM=1.5로 고정하였다. 실험에 사용된 batch들의 명칭과 각 batch별 첨가제량은 Table 1에 나타내었다.

각 batch별로 필요한 양만큼의 원료들을 칭량하여 이들을 ball mill에서 12시간 동안 습식혼합 후 건조하였다. 건조된 분말을 950°C에서 2시간 하소한 후 유발에서 잠시 분쇄하고, 이 분말 1g을 1 ton/cm²의 압력으로 지름 1 cm, 두께 0.8 cm 정도의 원판형으로 성형하였다. 성형된 시편들을 승온속도 300°C/hr로 1450°C까지 가열하여 20분간 유지한 후 공기 중에서 급냉하였다.

소성된 시편의 free-CaO 함량을 ethylene glycol법 (KSL 5120)으로 측정하였다. 소성시편의 광물 생성량 및 미량성분 분포를 조사하기 위하여 시편의 파단면을 SiC 연마지로 연마한 후 1 μm alumina powder로 끝마무리

하고 이 표면을 1% HNO₃+99% ethanol 용액으로 10 초간 etching하였다. Etching된 시편면을 광학현미경으로 사진촬영하여 point counting method⁷⁾로 C₃S, C₂S 및 액상량을 정량하였다. 이때 사용된 point의 간격은 0.5 cm였으며 한 시편의 정량을 위해 사용된 총 point 개수는 2,100개였다. Etching된 시편면을 SEM으로 관찰하여 C₃S와 C₂S를 확인하고 이들 상에 존재하는 Mg 및 S 농도를 EDS로 분석하였다

3. 결과 및 고찰

소성된 시편의 CaSO₄ 첨가량에 따른 free-CaO 함량을 Fig.1에 나타내었다. Fig.1과 같이 MgO가 없을 경우 CaSO₄ 첨가량이 증가함에 따라 free-CaO 함량이 크게 증가하므로 CaSO₄는 클링커 소성능을 크게 저하시킨다. 그러나 MgO+CaSO₄ 첨가의 경우에는 free-CaO 함량이 석고 첨가량과 상관없이 거의 일정하였다. 이는 CaSO₄의 소성능에 대한 영향은 MgO에 의해 좌우됨을 보여준다. Fig. 2는 CaSO₄+CaF₂ 조합을 첨가했을 때의 free-CaO 함량 변화인데, 앞의 CaSO₄ 경우보다 free-CaO 함량이 전체적으로 매우 낮으며 특히 CaSO₄ 첨가량이 증가하여도 free-CaO 함량은 거의 변화가 없거나 약간 감소하였다. 그러므로 이 경우 MgO의 유무는 클링커 소성능에 큰 영향을 미치지 않으며, 이는 CaF₂의 첨가로 인하여 CaSO₄의 클링커 소성능 저하 효과가 없어졌음을

Table 1. Designations and Composition of Batches

Designation of Batches	Batch Composition (wt.% in clinker base)						
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaSO ₄	CaF ₂
R	68.8	22.8	5.3	3.6	—	—	—
RG2	66.6	22.5	5.3	3.6	—	2.0	—
RG4	65.0	22.3	5.3	3.5	—	4.0	—
RG6	63.3	22.0	5.2	3.6	—	6.0	—
RG2F.8	66.0	22.4	5.3	3.5	—	2.0	0.8
RG4F.8	64.4	22.1	5.2	3.5	—	4.0	0.8
RG6F.8	62.8	21.8	5.2	3.5	—	6.0	0.8
M	66.9	22.3	5.3	3.5	2.0	—	—
MG2	65.2	22.1	5.2	3.5	2.0	2.0	—
MG4	63.6	21.8	5.2	3.4	2.0	4.0	—
MG6	62.0	21.5	5.1	3.4	2.0	6.0	0.8
MG2F.8	64.7	21.9	5.2	3.5	2.0	2.0	0.8
MG4F.8	63.1	21.6	5.1	3.4	2.0	4.0	0.8
MG6F.8	61.5	21.3	5.0	3.4	2.0	6.0	0.8

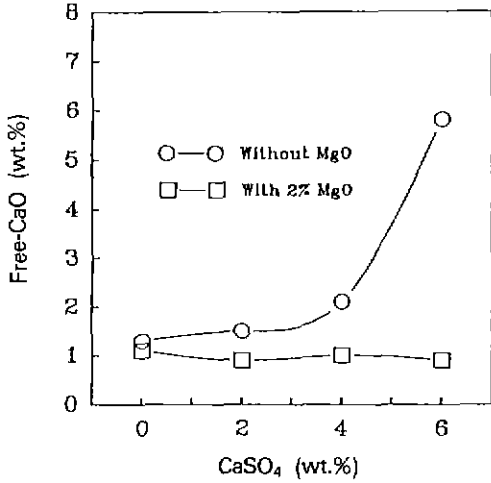


Fig. 1. Contents of free-CaO as a function of gypsum and MgO.

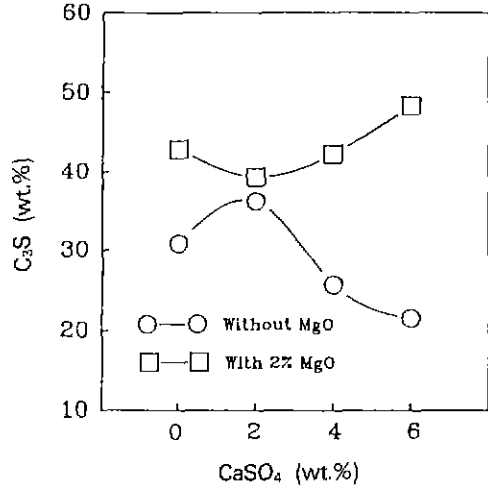


Fig. 3. C₃S formation as a function of gypsum and MgO.

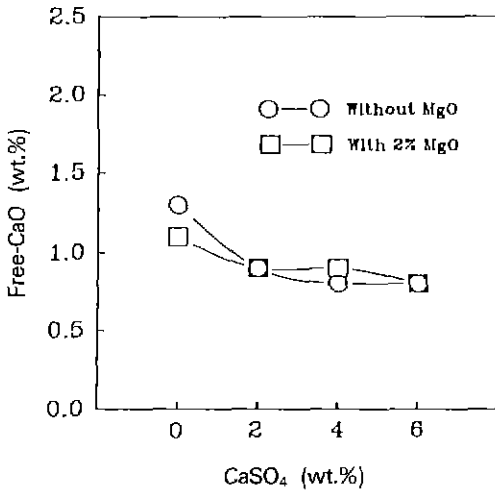


Fig. 2. Contents of free-CaO as a function of gypsum and MgO (Samples with 2, 4, and 6% gypsum contain 0.8% CaF₂).

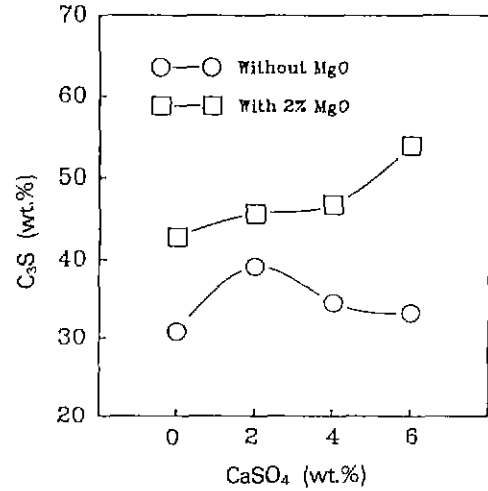


Fig. 4. C₃S formation as a function of gypsum and MgO (Samples with 2, 4, and 6% gypsum contain 0.8% CaF₂).

의미한다. 이러한 결과는 CaSO₄+CaF₂ 조합이 클링커 소성능 향상에 매우 효과적이라는 Moir³⁾의 연구결과와 잘 일치한다.

본 연구에서는 각 첨가제들이 C₃S 생성에 미치는 상호작용을 현상학적으로 조사하기 위하여 클링커 광물상량을 광학현미경으로 정량분석하였다. Fig. 3은 CaSO₄ 및 MgO+CaSO₄ 조합에서의 C₃S 생성량 변화를 나타낸 것이며, Fig. 4는 CaSO₄+CaF₂ 및 MgO+CaSO₄+CaF₂ 조합에서의 C₃S 생성량 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3에서

광화제가 전혀 포함되지 않은 batch(MgO=0 and CaSO₄=0)의 시편과 MgO만이 첨가된 batch(MgO=2 and CaSO₄=0)의 시편들을 비교하면, MgO가 첨가된 시편의 C₃S 생성량이 10% 이상 높음을 알 수 있다. 이렇게 MgO가 C₃S 생성을 촉진하는 이유는, C₃S는 C₂S와 미반응 CaO가 액상을 매개로한 확산반응에 의해 생성되는데⁸⁾ MgO의 첨가는 이러한 액상의 생성온도를 낮출 뿐 아니라 그 점도도 낮추기 때문이라고 여겨진다. 즉 C₃S-C₂S-C₃A계의 최저 eutectic 용점이 1455°C 인데 비

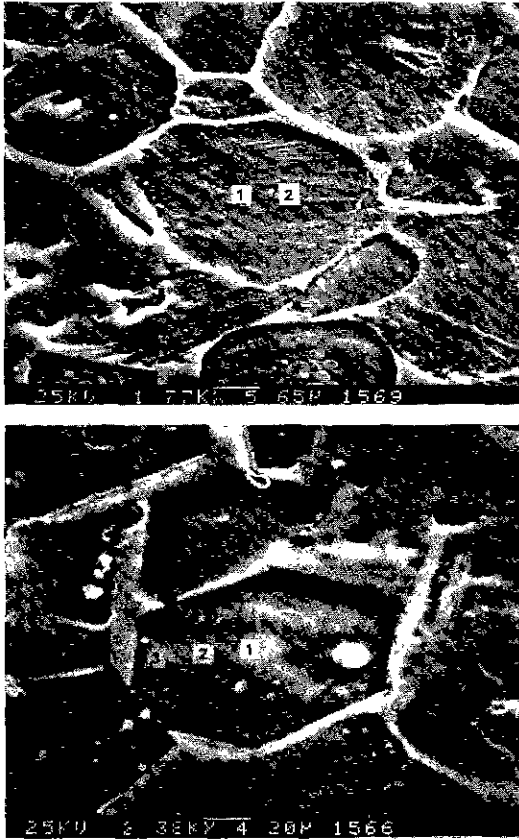


Fig. 5. Scanning electron micrographs of fired clinkers of MG4F.8 batch, (a) C₂S and (b) C₃S.

하여 C₃S-C₂S-C₂A계의 최저 eutectic 융점은 1375°C이며⁹⁾, Mg⁺² 이온은 electronegativity가 매우 커서 액상의 점도를 상당히 저하시킨다¹⁰⁾.

Fig. 3에서 CaSO₄의 경우 2% 이상의 첨가량에서는 CaSO₄량이 증가할수록 C₃S 생성량이 줄어드나, MgO + CaSO₄의 경우에는 오히려 CaSO₄량이 증가할수록 C₃S 생성량이 조금씩 증가함을 알 수 있다. 이는 앞에서 언급한 클링커 소성능의 결과와 일치하므로, CaSO₄는 클링커의 소성능을 저하시킬 뿐 아니라 C₃S 생성도 억제하나 이러한 CaSO₄의 영향은 MgO에 의해 좌우된다 하겠다. Glasser¹¹⁾에 의하면 클링커 액상과 sulphate 액상은 서로 섞이지 않으며, 박병철⁹⁾의 연구에서 이러한 sulphate 액상은 주로 C₂S 주위에 wetting되어 (C₂S)_n·CaSO₄의 복합물로 이루어진 reaction rime을 형성하며 이에 따라 C₂S + free-CaO → C₃S 반응을 억제한다고 하였다. 본 연구결과에서 CaSO₄에 의한 소성능 저하 및 C₃S 생성억제 현상은 이러한 이론들과 잘 부합되나,

Table 2. S and Mg Concentration in C₃S and C₂S

Batches	Point	S (wt.%)		Mg (wt.%)	
		C ₂ S	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ S
MG2	1	0.8	0.7	0.8	1.9
	2	0.9	0.6	0.7	1.1
	3	0.8	0.4	0.0	1.3
MG4	1	2.1	0.2	0.0	0.5
	2	2.0	0.2	0.0	0.8
	3	2.2	0.1	0.8	1.0
MG6	1	2.3	0.5	0.7	1.0
	2	2.5	0.0	0.4	1.0
	3	2.2	0.5	0.7	1.3
MG2F.8	1	0.4	0.3	0.0	0.8
	2	0.4	0.3	0.0	1.1
	3	0.2	0.3	0.9	1.0
MG4F.8	1	0.9	0.0	0.4	1.1
	2	0.8	0.0	0.2	1.2
	3	0.7	0.2	0.7	1.6
MG6F.8	1	2.3	0.2	0.0	1.0
	2	2.3	0.2	0.0	1.1
	3	2.0	0.3	0.2	1.6

MgO + CaSO₄ 조합의 경우는 C₃S 생성억제 현상이 일어나지 않으므로 이 이론으로는 설명되지 않는다. 따라서 MgO와 CaSO₄의 상호작용에 대해서는 좀 더 분석해 볼 필요가 있으며 이 논문의 뒷 부분에서는 이 문제를 다루고자 한다.

Fig. 4에서 CaSO₄ + CaF₂의 경우를 보면, CaF₂가 포함되지 않은 batch(Fig. 3)에 비해서는 C₃S 생성량이 약간 많으나 그 차이가 크지 않으며 더우기 MgO가 포함되지 않은 batch에서 CaSO₄ 첨가량이 2% 이상이면 첨가량이 증가할수록 C₃S 생성량이 감소하는 경향을 보인다. 이는 Fig. 2에서 CaSO₄ + CaF₂ 조합의 free-CaO 함량이 CaSO₄ 첨가량과 무관하게 매우 낮은 수준(<1%)을 유지하는 것과는 상당히 다르며, 이는 SO₃ 농도가 높을 때는 CaF₂가 존재하더라도(0.8 wt.%) C₃S 생성이 억제됨을 의미한다. 그러나 MgO + CaSO₄ + CaF₂ 조합의 경우에는 CaSO₄량이 증가할수록 클링커 소성능이 향상될 뿐 아니라 C₃S 생성량도 증가하며, 더우기 다른 경우들에 비해 C₃S 생성량도 매우 높은(45~55%) 편이므로 가장 효과적인 광화제 조합이라 하겠다. 이러한 연구결과로 미루어 볼 때, Kumar 등¹²⁾과 Moir⁹⁾의 연구에서 CaSO₄ + CaF₂ 조합이 C₃S 생성량 증가에 매우 효과적이었던 이유는 그

들의 사용원료에 상당량(0.5~4%)의 MgO가 존재하였기 때문이라고 생각된다.

앞에서 CaSO_4 및 $\text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$ 조합의 경우 모두 MgO 유무가 그들의 광화제 효과에 매우 큰 영향을 미치고 있으므로, 이러한 MgO의 영향을 조사하기 위하여 MgO가 포함된 시편들의 C_2S 와 C_3S 에 대하여 EDAX 분석을 행하였다. Fig. 5에서 한 grain에서 세 지점의 조성을 분석한 이유는 grain 내부와 외부에 Mg나 S의 농도 차이가 존재하는지를 알아보기 위함이다. Table 2는 각 batch 소성시편의 Mg, S 정량분석 결과인데 여기서 Mg는 C_3S 에, S는 C_2S 에 각각 편석됨을 알 수 있다. Buccieri의 보고에 의하면 C_3S 는 C_2S 가 액상에 재용해되어 free-CaO와 반응하여 생성된다고 하였으므로, 이러한 Mg와 S의 편석을 다음과 같이 설명할 수 있을 것이다. 즉 SO_3 는 클링커 액상에 섞이지 않으나¹¹⁾ Mg는 액상에 용해되므로, 액상반응을 거치지 않고 생성되는 C_2S 에서는 Mg의 농도가 낮고 액상을 매개로하여 생성되는 C_3S 에서는 S의 농도가 낮은 것으로 판단된다. 그리고 박병철¹²⁾은 reaction rim 이론의 증거로서 C_3S grain 외부에서 S 농도가 grain 내부보다 더 높은 EDAX 분석 결과를 제시하였으나 본 실험에서 이런 농도차이는 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 Mg나 CaSO_4 를 같이 첨가하면, Mg가 C_2S 주위에 생성되는 sulphate 화합물들의 rim¹³⁾ 형성을 억제하여 $\text{C}_2\text{S} + \text{free-CaO} \rightarrow \text{C}_3\text{S}$ 반응을 촉진함을 의미한다.

Table 2에서 $\text{MgO} + \text{CaSO}_4$ 조합과 $\text{MgO} + \text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$ 조합을 비교하면, 후자의 소성시편들에서 S의 농도가 더 낮으며 특히 C_2S 의 경우 이런 현상이 더 뚜렷하다. 또한 Mg의 농도는 MG2~MG6에서 C_2S 의 경우 0.5, C_3S 의 경우 1.1인데 비하여 MG2F.8~MG6F.8에서는 C_2S 의 경우 0.3, C_3S 의 경우 1.2로, C_2S 와 C_3S 에서 Mg의 농도 차이는 CaF_2 가 첨가된 batch에서 더 큼을 알 수 있다. 이는 CaF_2 의 첨가에 기인한 액상 생성량의 증가 및 조성의 변화로 인하여 액상에 대한 Mg의 용해도가 더 커지고, 이에 따라 C_2S 주위에 생성되는 sulphate 화합물들의 rim 형성이 상대적으로 더 억제되었음을 보여준다. 따라서 $\text{MgO} + \text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$ 조합이 클링커 소성능 향상 및 C_3S 생성에 가장 효과적인 이유는 이 광화제 조합에서 sulphate 화합물들의 rim 형성이 가장 억제되기 때문이다. 한편 Kumar¹⁴⁾와 Moir¹⁵⁾의 연구에서 $\text{MgO} + x\% \text{CaF}_2 (x=0.5-1.0)$ 조합보다 $\text{MgO} + x\% \text{CaF}_2 + y\% \text{CaSO}_4 (y=0.5-6.0)$ 조합이 클링커 소성능 향상 및 C_3S 생성에 더 효과적이므로, reaction rim 형성이 억제될 때 CaSO_4 는 광화제 효과를 가진다. 그러므로

앞에서 $\text{MgO} + \text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$ 조합이 매우 우수한 광화제 조합인 또 다른 이유는 이렇게 CaSO_4 가 광화제 효과를 가지기 때문이라고 판단되며, 이 부분에 대해서는 앞으로 더 많은 연구가 요구된다.

4. 결 론

MgO , CaSO_4 및 CaF_2 가 클링커 소성에 미치는 영향을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) CaSO_4 는 클링커의 소성능을 저하시키고 C_3S 생성을 억제하나 $\text{MgO} + \text{CaSO}_4$ 조합의 경우 이런 현상은 일어나지 않았다. 또한 Mg는 C_3S 에, S는 C_2S 에 편석되며 C_2S 내부와 외부에 S의 농도차이는 관찰되지 않았다. 따라서 Mg는 C_2S 주위에 생성되는 sulphate 화합물들의 rim 형성을 억제하여 $\text{C}_2\text{S} + \text{free-CaO} \rightarrow \text{C}_3\text{S}$ 반응을 촉진하는 것으로 판단된다.

2) $\text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$ 조합에서도 C_3S 생성 촉진 효과는 MgO에 의하여 좌우되었다. 즉 $\text{MgO} + \text{CaSO}_4$ 보다 $\text{MgO} + \text{CaSO}_4 + \text{CaF}_2$ 첨가가 C_3S 생성을 더 촉진하였다. 이는 CaF_2 의 첨가에 기인한 액상 생성량의 증가 혹은 액상 조성의 변화로 인하여 Mg의 액상에 대한 용해도가 더 높아져 C_2S 주위에 생성되는 sulphate 화합물들의 rim 형성이 상대적으로 더 억제된 것으로 여겨진다.

감사의 글

이 연구는 1989년도 과학기술처 특정연구개발사업비 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. Kuhl, "Addition of Fluorspar to Cement-Mix," *Zement*, **13**, 18-20 (1924).
2. S. Nagai and M. Takahara, "The Effects of Various Fluorides on the Thermal Combination of Portland Cement Raw Mixtures," *J. Soc. Chem Ind Japan*, **39**, 183-184 (1936).
3. P.P. Budnikov, S.M. Royak, and L.A. Kroichuk, "Influence of the Mineralizer on the Production of Highly Active Clinker from Nepheline Rock Industry Waste," *Dokl Akad. Nauk. USSR*, **157**(5), 1206-1207 (1964).
4. S.S. Kumar and S.S. Katarna, "Optimization of Burning Characteristics of Raw Meal for Fuel Economy by Special Mineralize," *World Cem. Tech.*, **12**(4), 279-285 (1981).
5. G.K. Moir, "Mineralized High Alite Cements," *World*

- Cem. Tech.*, 13(10), 374-382 (1982).
6. 박병철, "Calcium Silicate의 생성반응에 미치는 SO_3 의 영향," 서울대학교 박사학위 논문 (1983).
 7. F.A. DeLisle, "Microscopic Analysis of Clinker and Cement," *Cem. Tech.*, 7, 93-99 (1976).
 8. R. Bucci, "Influence of the Nature and Preparation of Raw Materials of the Reactivity of Raw Mix," 7th International Conference on Chemistry of Cement, Vol. 1 (1980).
 9. F.M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete," 3rd Ed., pp. 127, Chemical Publishing Co., New York (1971).
 10. W.A. Klemm and J. Skalny, "Mineralizers and Fluxes in the Clinkering Process," *Cem. Res. Progress*, 259-291 (1976).
 11. F.P. Glasser and J. Marr, "Sulphates in Cement Clinkering: Immiscibility between Sulphate and Oxide Melts at 1350°C," *Cem. Conc Res.*, 10, 753-758 (1980).