

크링커중의 SO₃ 함량이 시멘트의 품질 및 미세구조에 미치는 영향

이 의 학 · 전 준 영 · 김 도 균*

〈현대시멘트(주) 단양공장〉

1. 서 론

포틀랜드시멘트 크링커는 CaO, SiO₂, Al₂O₃ 및 Fe₂O₃의 주요성분으로 이루어져 있으며, 이외에 MgO, alkali(K₂O, Na₂O), SO₃ 등의 미량성분으로 구성되어 있다. 시멘트의 생성반응과 수화에 미치는 요인은 매우 다양하고 복잡적이므로 간단하게 설명할 수 없으며, 광물조성비, 부수광물의 종류 및 함량, 크링커 광물의 결정형태 등 여러 가지 측면에서 많은 연구가 계속되고 있다. 포틀랜드시멘트의 소성공정 중 크링커 생성반응을 좌우하는 요인은 원료의 반응성 및 소성성, 소성조건, klin내의 분위기 등의 요인이 가장 크지만, SO₃를 비롯한 MgO, alkali의 영향도 큰 요인으로 작용하고 있다.

크링커중의 SO₃는 시멘트 광물의 생성반응은 물론 크링커 용액의 생성온도를 저하시켜 kiln내의 coating 유발 등 시멘트 kiln 운전 조작에도 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며, 또한 크링커 생성반응시 SO₃ 성분은 크링커 용액의 점도 및 표면장력에 영향을 미쳐 크링커 광물의 존재상태, 결정크기에 영향을 미치게 되어 시멘트 물성변화를 가져온다.¹⁾

크링커중의 SO₃가 크링커중에 유입되는 형태는 점토질 원료중의 sulfate 및 pyrites로부터의 유입과 연료로 사용되는 oil, coal 및 cokes중의 sulfur의 산화로 생성된 SO₃가 크링커 광물중에 고용되는 두가지 형태를 생각할 수 있다.

Bucchi²⁾는 미량성분으로 SO₃가 첨가될 때 광화제로 작용하여 용액상의 생성온도를 낮추어 주고 용액의 표면장력 감소로 액상의 젖음성을 증

진시켜 반응성을 향상시키며 점도 감소에 따른 이온확산을 가속화시켜 반응속진을 가져온다고 하였다. Akhmedov³⁾ 등은 CaSO₄가 C₂S 주위에 (C₂S)_n · CaSO₄의 반응층(reaction rim)을 형성함으로써 C₂S와 CaO 반응성을 방해하여 C₃S의 생성을 억제한다고 보고하였다. Strunge 등⁴⁾은 크링커내에서 SO₃ 함량이 증가함에 따라 포틀랜드시멘트의 초기 응결속도에 많은 영향을 미친다고 하였고 또한 크링커 소성시 SO₃가 많아지면 alite량은 감소하고 belite량이 증가하며 간극질에 alite나 belite보다 더 많은 유향을 고용한다고 하였다. 또한 과량의 황산염이 함유된 경우 Al₂O₃와 복합적으로 작용하여 C₃S의 생성을 억제하고 C₂S을 안정화시키는 역할을 한다는 보고도 있다.⁵⁾ Glasser⁶⁾는 1350°C에서 크링커와 sulphate 액상의 상이 서로 섞이지 않고 분리된다는 사실을 현미경관찰과 액상의 화학분석을 통해 밝혔다.

따라서 본 연구에서는 당공장에서 사용되는 주·부원료를 사용하고, SO₃와 밀접한 관계에 있는 alkali 함량을 일정한 상태로 유지한 상태에서 크링커중의 SO₃ 함량을 변화시키고자 혼합원료에 SO₃원으로 CaSO₄를 첨가하여 크링커 광물의 미세구조와 시멘트 물성측면에서 크링커중의 SO₃ 성분의 한계치를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 크링커의 조합 및 합성

포틀랜드시멘트 크링커를 합성하기 위하여 출발원료로 당공장에서 사용하고 있는 석회석, 경

주·부원료 화학성분

<표 1>

구분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig-loss	Na ₂ O	K ₂ O
석회석	11.46	2.39	0.95	45.39	2.12	0.04	37.26	-	0.51
경석	50.25	18.00	6.62	2.32	1.95	0.51	16.49	0.09	2.00
슬래그	33.40	14.52	2.38	42.54	6.12	1.46	0.75	0.16	0.38
철광석	7.55	9.29	56.21	17.93	3.64	0.41	7.70	0.30	0.07

혼합원료 배합비

<표 2>

배합비 (%)				Modulus			화학성분			
석회석	슬래그	철광석	경석	LSF	SM	IM	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
89.85	3.53	1.62	5.00	95	2.45	1.64	14.07	3.57	2.18	42.78

출발물질의 화학조성

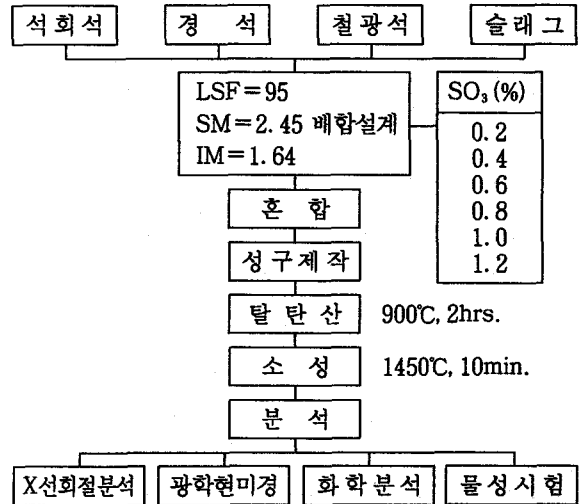
<표 3>

(wt%)

Sample Name	혼합원료	SO ₃ [CaSO ₄ · 2H ₂ O]
S-0	100.0	-
S-1	99.8	0.2[0.43]
S-2	99.6	0.4[0.86]
S-3	99.4	0.6[1.29]
S-4	99.2	0.8[1.72]
S-5	99.0	1.0[2.15]
S-6	98.8	1.2[2.58]

석, 슬래그, 철광석을 사용하였으며, 그 화학성분을 <표 1>에 나타내었다. 크링커 합성에 있어서 각 원료의 조합에는 실제 공장생산 조성을 이룬도록 LSF(Lime Saturation Factor)=95%, SM(Silica Modulus)=2.45, IM(iron Modulus)=1.64가 되도록 조합원료의 배합중량비를 <표 2>와 같이 석회석 89.85%, 슬래그 3.53%, 철광석 1.62%, 경석 5.00%로 배합하였다. 여기에 크링커중의 SO₃ 함량 변화에 따른 특성을 관찰하기 위하여 혼합원료에 SO₃원으로 純正化學(日本)社의 순도 99.5%의 CaSO₄ · 2H₂O를 <표 3>과 같이 SO₃ base로 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2wt%로 등간격 첨가하였다.

혼합된 원료를 지름 약 1cm 정도의 성구로 제작하고 110°C dry oven에서 2시간 건조후 900°C 전기로에서 2시간 탈탄산시키고, 탈탄산된 성구를 800°C에서 1450°C까지 12°C/min.으로 승온하



<그림 1> 실험공정 Flow Chart

고 1450°C에서 10분간 유지시킨 후 800°C까지 13°C/min.으로 냉각시키고 전기로에서 꺼내서 공냉시켜 크링커를 제조하였다. 크링커의 소성공정 및 이에 따른 시험조건은 <그림 1>에 나타내었다.

2.2. 분석

① 화학분석

합성한 크링커는 KS L 5120의 분석방법에 따라 free CaO, SO₃, Na₂O, K₂O 등을 분석하였다.

② X선 회절분석

합성한 크링커에 대하여 생성된 결정상을 확인하기 위하여 RIGAKU(日本)社의 D-MAX 2200 X선 회절분석기를 사용하여 분석을 실시하였다. 측정조건은 Cu K α , 40kv, 40mA, 주사속도 2.0°/min.로 하였으며 측정범위는 2 θ : 26~56°로 분석하였다.

③ 광학현미경 관찰

소성된 각 크링커를 선별하여 경화성 수지로 mounting하고 경면이 되도록 연마하고 연마면에 대하여 5% NH₄Cl 용액으로 에칭한 후 LEITZ(독일)社의 DM RXP 광학현미경을 사용하여 배율 \times 500으로 크링커 광물의 결정성 및 결정크기를 관찰하였다.

④ 물성시험

SO₃ 첨가량 변화에 따른 특성을 규명하고자 분쇄성, 응결, 압축강도(3, 7, 28日) 등의 물성을

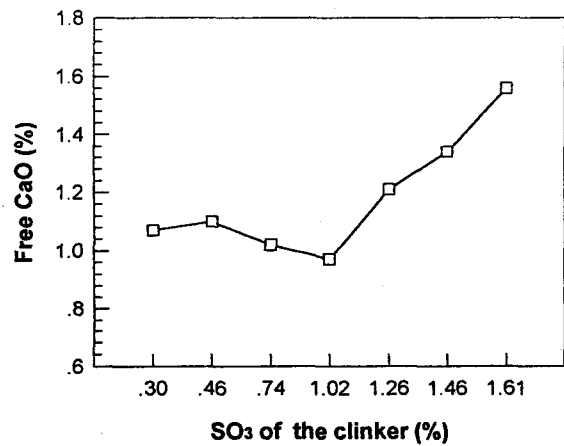
측정하여 SO₃의 최적치를 도출하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SO₃ 첨가량에 따른 생성물분석

〈표 3〉의 조성으로 1450°C에서 10분간 소성하여 얻어진 크링커에 대한 화학분석 결과를 〈표 4〉에 나타내었다. 화학분석결과 CaSO₄를 SO₃ base로 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2% 첨가함에 따라 크링커중의 SO₃ 함량이 비례적으로 증가하고 있으며, CaSO₄를 첨가하지 않은 S-0의 SO₃ 함량은 0.30%로서 이것은 출발 부원료인 슬래그(1.46%), 경석(0.51%), 철광석(0.41%)으로부터 유입된 것이며, SO₃원을 1.2%까지 첨가함에 따라 크링커중의 SO₃ 함량은 1.61%까지 증량되었다. 또한 CaSO₄ 첨가에 따라 Modulus는 큰 변화가 없었으며 K₂O(약 0.74)와 Na₂O(0.10)도 일정하게 유지된 것을 확인하였다. 당공장에서 크링커중의 평균 Total alkali 함량은 0.60~0.65% 범위로 alkali 함량이 낮은 편으로 본 실험에 사용된 혼합원료 및 크링커의 alkali 함량이 공장현실에 적합한 것으로 보인다.

크링커중의 SO₃ 함량변화에 따른 크링커의 f/CaO 함량을 〈그림 2〉에 도시하였다. 크링커의 SO₃ 함량변화에 따른 유리석회량을 보면 크링커의 SO₃ 함량이 1.02%까지는 유리석회량이 0.97~1.1%로 소성성이 대체로 양호한 편이지만, 1.02% 이상 존재할 경우 유리석회량이 증가하여 크링커의 생성반응이 좋지 않았다. 이것은 크링커 생성반응시에 SO₃가 적당량 존재하면 광화제로 작용하여 크링커 용액상의 생성온도를 낮추고



〈그림 2〉 크링커중의 SO₃ 함량변화에 따른 유리석회량

CaSO₄ 첨가에 따른 크링커의 화학성분

〈표 4〉

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	T'alkali	I/L	F/CaO
S-0	21.58	5.47	3.31	64.05	3.83	0.30	0.73	0.10	0.58	0.27	1.07
S-1	21.46	5.54	3.30	64.21	3.60	0.46	0.74	0.10	0.59	0.19	1.10
S-2	21.32	5.40	3.26	64.36	3.38	0.74	0.73	0.10	0.58	0.21	1.02
S-3	21.18	5.40	3.24	64.52	3.27	1.02	0.75	0.10	0.59	0.17	0.97
S-4	21.08	5.42	3.26	63.74	3.72	1.26	0.75	0.10	0.59	0.16	1.21
S-5	20.90	5.36	3.22	63.89	3.58	1.46	0.74	0.09	0.59	0.31	1.34
S-6	20.80	5.48	3.26	64.21	3.27	1.61	0.73	0.10	0.58	0.26	1.56

No.	MODULUS			광 물 조 성			
	LSF	SM	IM	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
S-0	93.79	2.46	1.65	53.90	21.51	8.90	10.06
S-1	94.37	2.43	1.68	54.55	20.68	9.10	10.03
S-2	94.39	2.46	1.66	56.43	18.87	8.80	9.91
S-3	95.19	2.45	1.67	57.37	17.76	8.83	9.85
S-4	94.38	2.43	1.66	54.11	19.92	8.85	9.91
S-5	95.45	2.44	1.66	55.98	18.00	8.76	9.79
S-6	95.09	2.38	1.68	55.75	18.13	9.01	9.91

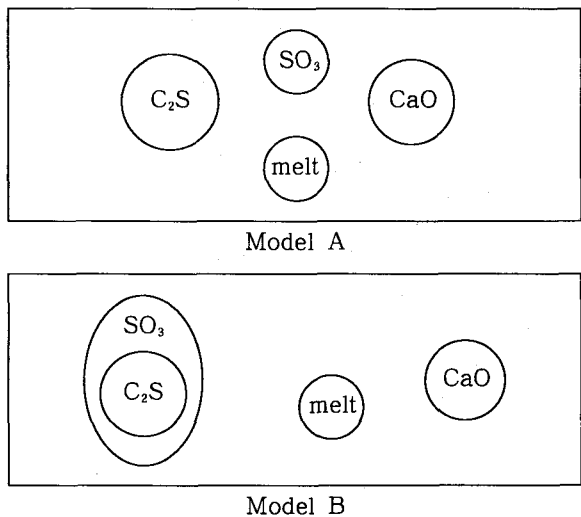
용액의 표면장력 감소로 액상의 젖음성을 증진시켜 반응성을 향상시키고, 점도감소에 따른 이온 확산을 가속화하여 반응촉진을 가져온 것으로 생각된다.

Glasser⁶⁾이 보고한 크링커 용액과 sulphate 액상이 서로 섞이지 않는다는 사실로부터 C₃S의 생성반응에 참여하는 sulphate의 역할을 모식화하면 <그림 3>과 같다.

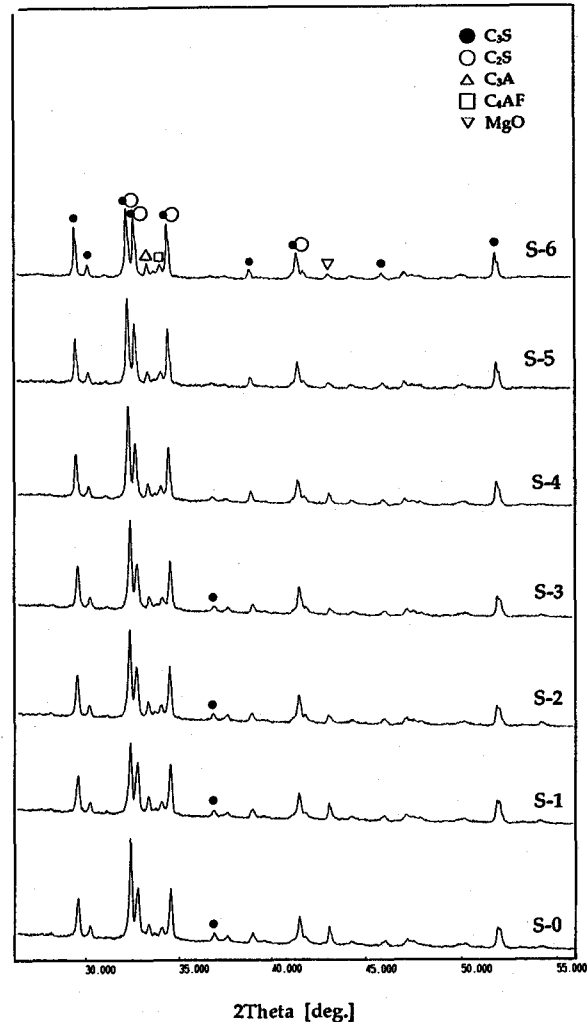
Model A, B 어느 경우에도 SO₃와 크링커 용액은 서로 섞이지 않고 있다. Sulphate 액상과 C₂S 사이의 wetting을 고찰해 보면 model A는 C₂S에 sulphate 액상이 wetting되지 않아 C₂S와 CaO는 용액을 통한 확산이 가능하므로 C₃S의 생성에 영향이 없는 반면, model B는 sulphate 액상과 용액이 서로 섞이지 않으면서도 C₂S와 CaO의 반응을 방해하므로 C₃S의 생성을 억제시킨다.

위와 같은 가정을 근거로 하여 SO₃가 과량으로 존재할 때는 첨가된 CaSO₄가 C₂S 주위에 불안정한 sulphate 반응층을 형성하여 C₂S와 CaO의 반응을 방해하여 C₃S의 생성을 억제하여 f/CaO 함량이 증가하는 것으로 사료된다. 따라서 크링커 생성반응에 악영향을 주지 않는 SO₃의 고용한 계량은 f/CaO 함량이 1.0% 정도인 약 1.0% 이하인 것으로 사료된다.

<그림 4>는 CaSO₄를 첨가하여 얻어진 크링커에 대한 X선 회절분석결과이다. SO₃ 함량이 1.02%까지는 뚜렷한 변화가 나타나지 않았지만



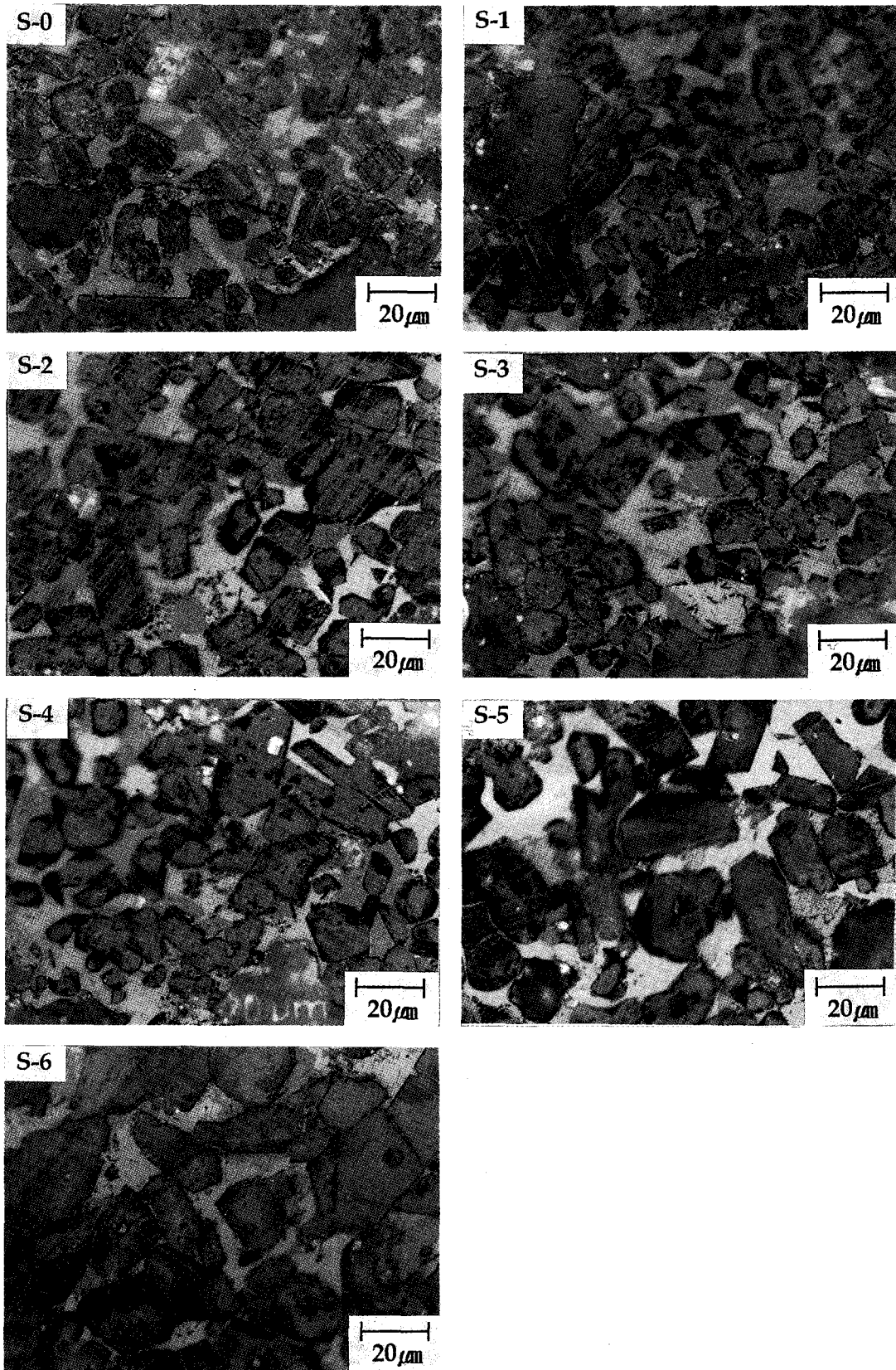
<그림 3> 크링커 용액과 sulphate 액상간의 반응 모식도



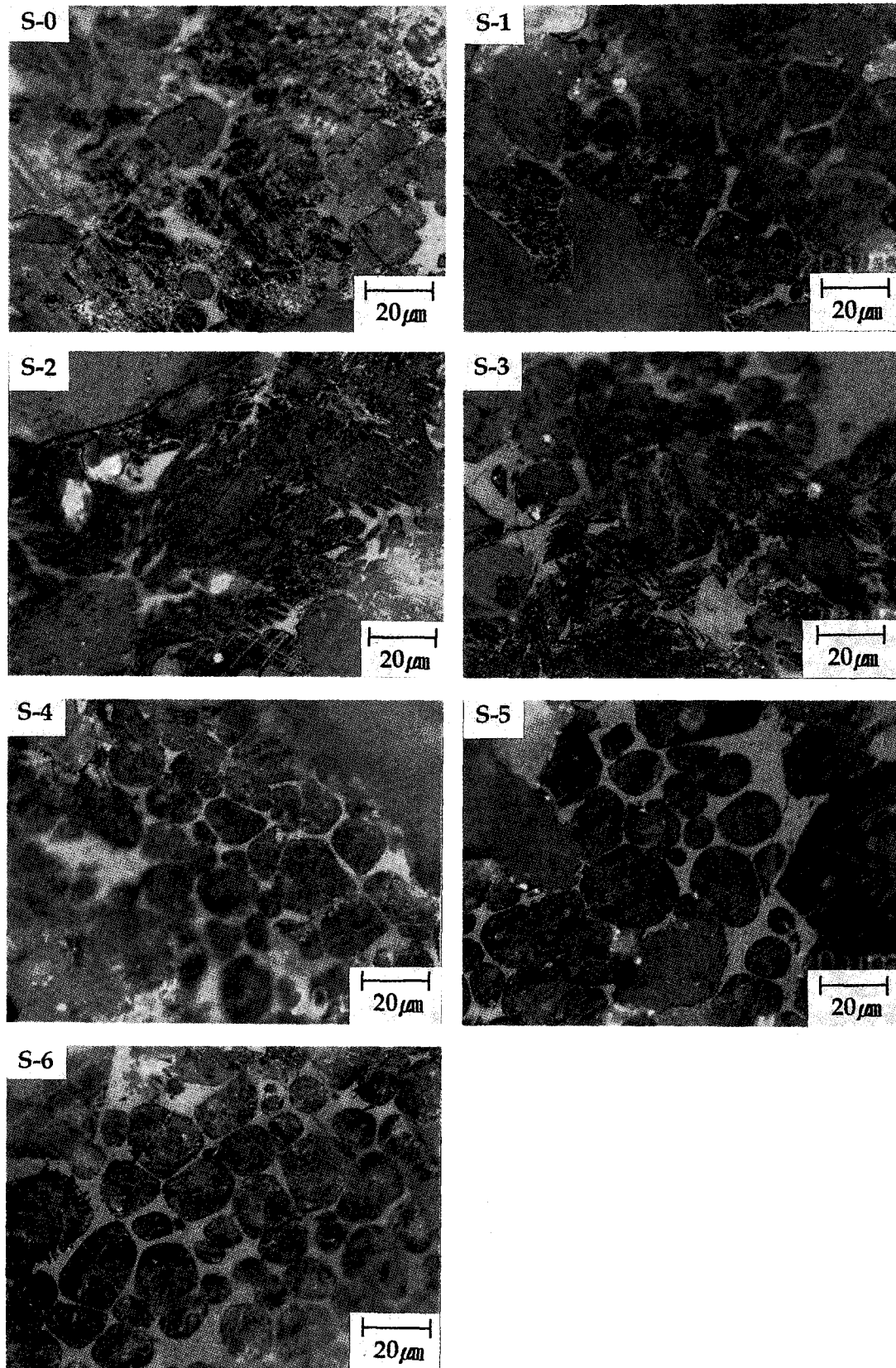
<그림 4> SO₃ 함량변화에 따른 크링커의 X선 회절분석결과

SO₃ 함량이 1.26%이상으로 됨에 따라 C₃S의 intensity가 조금 감소하고 있다. 또한 S-0, 1, 2, 3에 존재한 C₃S peak가 S-4, 5에서는 나타나지 않았다. 이는 크링커 소성시 SO₃ 함량이 증가하면 C₃S량은 줄어들고 C₂S량은 증가하며 간극질에 C₃S나 C₂S보다 더 많은 SO₃를 고용하기 때문인 것으로 사료된다.

<그림 5>에 SO₃ 함량변화에 따른 크링커중의 C₃S의 광학현미경 사진을 나타내었다. CaSO₄ 첨가량이 증가함에 따라 C₃S 결정은 각진 형태에서 점차 둥근 형태의 결정으로 변하는 경향이 있으며 그 양도 감소하고 있다. CaSO₄를 첨가하지 않은 S-0(크링커의 SO₃ 함량 0.30%)의 경우 C₃S의 평균결정크기는 5~10μm 정도이며, SO₃ 함량이 0.46~1.01%에서는 C₃S의 결정크기는 10



<그림 5> SO₂ 함량변화에 따른 크링커중의 C₃S의 광학현미경 사진



〈그림 6〉 SO_3 함량변화에 따른 크링커중의 C_2S 의 광학현미경 사진

~20 μm 정도로 결정성은 양호한 편이었다. 그러나 SO_3 함량이 1.26% 이상 존재하면 C_3S 의 결정크기는 30~40 μm 으로 거대해지며 50 μm 이상으로 과성장한 결정도 관찰된다.

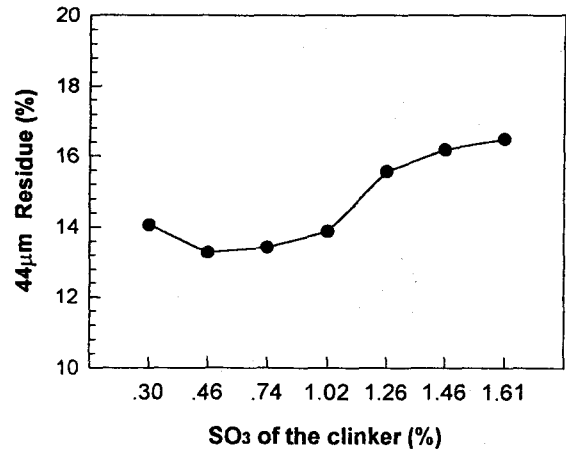
〈그림 6〉에 SO_3 함량변화에 따른 크링커중의 C_2S 의 광학현미경 사진을 나타내었다. SO_3 함량이 0.30~0.74%에서는 전체적으로 C_3S -rich phase로 C_2S 는 특유의 둥근 결정형태를 이루지 못하고 secondary belite의 형태인 finger type으로 존재하며 그 양도 극히 제한되어 있다. SO_3 함량이 그 이상으로 증가함에 따라 C_2S 의 양이 증가하여 고르게 분포하는 경향을 나타내고 둥근 결정형태를 보이며 결정크기는 10~20 μm 정도이고 결정성은 양호한 편이다.

크링커중의 SO_3 함량이 1.01% 이하일 때 크링커 용액의 점도 및 표면장력 감소로 이온확산의 촉진 및 젖음성의 증진에 따라 C_3S 의 생성이 촉진되지만 SO_3 함량이 과다(1.26% 이상)할 경우는 C_3S 결정이 불안정하게 성장하여 큰 결정이 작은 결정을 포획함에 따라 거대해지며 그 형태가 불규칙하게 된다. 이와 같이 크링커의 SO_3 함량이 1.0% 이상일 경우 C_3S 생성이 저해되는 요인으로는 C_2S 주위에 CaSO_4 가 반응층(reaction rim)을 형성하여 C_3S 의 생성을 억제하는 것으로 생각된다.

3.2. SO_3 함량변화에 따른 물성시험결과

3.2.1. 분쇄성

〈그림 7〉은 SO_3 함량별 크링커에 대하여 이수석 고를 4.5% 동일하게 첨가하여 blaine 3500 cm^2/g 선으로 분쇄한 크링커에 대한 44 μm 잔사측정결과를 나타내었다. 크링커중의 SO_3 함량이 증가할수록 44 μm 잔사량이 증가하는데 이는 SO_3 가 첨가되었을 때 C_3S 의 미세구조에 관해서 Maki⁷⁾가 보고한 것처럼 SO_3 가 과량으로 존재할 경우 C_3S 석출의 불안정한 성장과정을 촉진하는데 SO_3 가 1% 이상 존재하면 C_3S 는 M1상으로 구성되며 비정상적으로 커지는 것을 확인하였다. 본 실험에서도 SO_3 함량이 1.0% 이상 존재시 C_3S 가 불규칙한 모양으로 비대하게 성장하였는데 마치 합쳐진 듯한 모양이고 이는 빠른 성장속도로 인해 C_3S 입자들끼리 성장하면서 같은 결정학적 방향에서 합쳐졌기 때문이라고 생각된다. 그러므로 SO_3

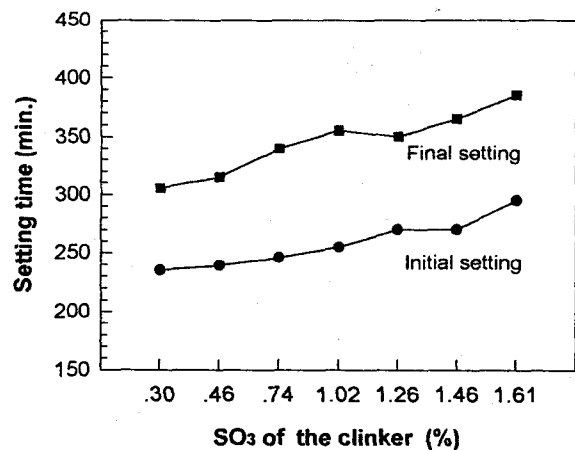


〈그림 7〉 크링커중의 SO_3 함량변화에 따른 시멘트의 44 μm 잔사량

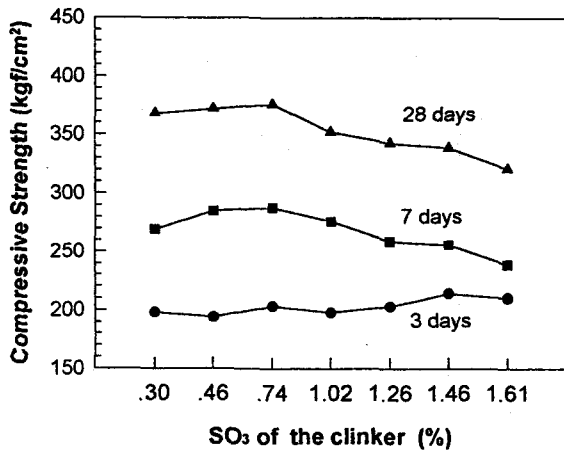
함량이 0.46~1.01%에서 10~20 μm , 1.26% 이상에서는 30~40 μm 인 것으로 보아 결정 성장면의 크기와 잔사는 상호연관성이 있는 것으로 보여진다.

3.2.2. 응결

〈그림 8〉에 SO_3 함량변화에 따른 시멘트의 응결시간 측정결과를 나타내었다. SO_3 와 응결과의 관계는 크링커중의 SO_3 함량이 증가할수록 응결시간은 다소 늦어진다. 크링커 분쇄시 첨가된 석고는 크링커중의 SO_3 함량에 관계없이 4.5%로 동일하게 첨가하였으므로 시멘트중의 SO_3 함량은 크링커중의 SO_3 함량증가에 따라 시멘트에는 더 많은 SO_3 가 존재하게 된다. 이에 따라서 크링커중의 SO_3 함량이 0.30%에서 1.61%로 1.31% 증



〈그림 8〉 크링커중의 SO_3 함량에 따른 시멘트의 응결시간



〈그림 9〉 크링커중의 SO₃ 함량에 따른 압축강도

가함에 따라 초결은 60분, 종결은 70분 지연되고 있다. 이것은 大村敏雄⁹⁾이 보고한 것처럼 크링커중의 SO₃도 첨가석고와 같이 고허산형 calcium sulfoaluminate를 만들어 응결지연작용을 하는 것으로 사료된다.

3. 2. 3. 압축강도

〈그림 9〉는 크링커중의 SO₃ 함량변화에 따른 압축강도를 나타내었다. 크링커중의 SO₃ 함량이 증가함에 따라 초기재령에서는 큰 차이를 나타내지 않으나, 7일, 28일 강도는 크링커의 SO₃ 함량이 0.74%일 때 가장 높은 강도 발현성을 나타내고 그 이상에서는 오히려 현저하게 하락현상을 나타낸다. 이것은 과도한 SO₃ 함량이 존재시 ettringite의 과다성장으로 인한 팽창의 불안정을 야기시켜 후기강도를 하락시키는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 크링커중의 SO₃가 크링커 광물의 미세구조와 시멘트 품질에 미치는 영향성을 알아보기 위하여 당공장 사용원료를 alkali 함량이 일정한 조건에서 SO₃원으로 CaSO₄를 첨가하여 소성한 후 크링커 미세구조와 시멘트 물성 측면에서 크링커중의 SO₃ 함량의 한계치를 검토하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 크링커의 SO₃ 함량이 적을 때는 광화제로서 작용하여 크링커의 생성반응을 촉진하였으나, 크링커의 SO₃ 함량이 약 1.0% 이상이 되면 오히려 크링커의 생성반응을 저해하였다.

2. 크링커중의 SO₃ 함량이 1.0% 이상 존재시 44 μm 잔사량이 증가하는데 이는 불안정한 성장 속도로 인해 C₃S 입자들끼리 같은 결정학적 방향에서 합쳐져 C₃S 입자가 50 μm 이상으로 거대성장하기 때문인 것으로 사료된다.
3. 압축강도 측정결과 초기 재령에서는 크링커의 SO₃ 함량 증가에 따라 큰 변화가 없으나 재령 28일에서는 SO₃ 함량이 약 0.7% 부근에서 가장 높은 강도를 나타내며 그 이상 함유할 경우에는 큰 폭으로 하락하였다. 이것은 ettringite의 과다성장으로 팽창의 불안정을 야기시켜 후기강도를 하락시키는 것으로 사료된다.
4. 크링커내의 SO₃ 함량이 증가함에 따라 C₃S의 감소, C₂S의 증가, 응결의 지연 및 압축강도의 하락 등으로 미루어 크링커중의 SO₃ 함량은 1.0% 이하로 관리하는 것이 적당할 것으로 사료된다.

〈참 고 문 헌〉

1. H. F. W. Talor, "Cement Chemistry", Academic Press, P.92(1990).
2. R. Bucchi, "Influence of the Nature and Preparation of Raw Materials on the Reactivity of Raw Mix" 7th I. C. C. C., Vol. I, Sub-Theme 1-1, (1980).
3. M. A. Akhmedov, "Influence of Sulphate on the Formation of Tricalcium Silicate in Liquid Phase", Uzbeksk Khim. Zh., 10, 8(1967).
4. J. Strunge, D. Knöfel, "Influence of Alkalies and Sulphur on the Properties of Cement. Part I : Effect of the SO₃ Content on the Cement Properties", Zement-Kalk-Gips, 38, 150(1985).
5. W. Gutt, M. A. Smith, "Studies of Sulphates in Portland Cement Clinker", Cem. Tech., Vol. 2, pp. 143(1971).
6. Glasser, F. P., Marr J., "Sulphates in Cement Clinkering; Immiscibility between Sulphate and Oxide melts at 1,350°C", Cem. Conc. Res., Vol. 10, pp. 753(1980).
7. I. Maki, "Relationship of Processing Parameters to Clinker Properties; Influence of Minor Components", 8th I. C. C. C., Vol. 1, Sub-Theme 1-2(1986).
8. 大村敏雄, "クリンカー中のSO₃がセメントの品質におよぼす影響", セメント技術年報, 第18回, pp. 82(1964).