

## Calciumsilicate의 生成反應에 미치는 $SO_3$ 의 影響(Ⅱ)

林應極·朴炳哲

서울대학교 大學院 無機材料工學科

(1983年 12月 30日 接受)

### Effect of $SO_3$ on Calciumsilicate Formation (Ⅱ)

Eung-Keuk Lim and Byung-Chul Park

Dept. of Inorg. Mater. Eng. Seoul National Univ

(Received 30 December, 1983)

#### ABSTRACT

In this study a comparative investigation for the effect of  $K_2SO_4$  and  $CaSO_4$  on the decomposition of  $C_3S$  was made.

When pure  $C_3S$  which was synthesized in the laboratory was mixed with  $K_2SO_4$  and oxides such as  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ , and  $Fe_2O_3$ , and then reburned at the temperature range between  $1350^\circ C$  and  $1450^\circ C$ , no decomposition occurred. But when  $CaSO_4$  and  $Fe_2O_3$  were added to  $C_3S$  and then reburned at below  $1300^\circ C$ ,  $C_3S$  was partly decomposed to  $C_2S$  and  $CaO$ , composing  $2C_2S \cdot CaSO_4$ .

When  $CaSO_4$  and  $Al_2O_3$  were added,  $C_3S$  was entirely decomposed to  $C_2S$  and  $CaO$  at  $1300 \sim 1400^\circ C$ , but it was not decomposed at  $1450^\circ C$ .

#### 1. 서 론

전편의 논문<sup>1)</sup>에서 보고한 바와 같이  $C_3S$ 의 생성반응에 미치는 sulphate의 영향 중,  $K_2SO_4$ 는  $C_3S$ 의 생성반응에 별로 영향이 있는 것으로 나타난 데 반해서  $CaSO_4$ 는  $C_3S$ 의 생성반응을 억제시켰다.

$CaSO_4$ 의 첨가시  $C_3S$ 가 생성되지 않았던 원인은 두 가지 측면에서 고려해 볼 수 있다.

첫째, 전편에서 보고된 바와 같이 처음부터  $CaSO_4$ 가  $C_3S$ 의 생성을 억제하여  $C_3S$ 가 생성되지 못하였다고 볼 수도 있고, 둘째로는 이미 생성되어 있는 기존  $C_3S$ 가  $CaSO_4$ 로 인하여 분해되었다고 생각할 수도 있다.

Cutt와 Smith<sup>2,3)</sup>는  $CaSO_4$ 와  $Al_2O_3$ 가 공존하던  $C_3S$ 보다  $C_2S$ 를 안정화시킨다고 보고하였으며, Glasser<sup>4,5)</sup>는  $1025 \sim 1210^\circ C$ 의 온도범위에서 순수한  $C_3S$ 의 열분

해를 측정하여 time-temperature-transformation curve를 작성하였으며, 이 때  $Al_2O_3$ 는 분해효과가 거의 없었으나,  $Fe_2O_3$ 는 분해를 상당히 촉진시켰으며,  $MgO$ 는 분해를 지연시키는 것으로 나타나고 있다.

그는 이 들 산화물이 첨가된 클링커의 free CaO 함량을 측정하여  $C_3S$ 의 분해를 설명하였다.

Scholze와 Hildebrandt<sup>6)</sup>는 Silico sulphate와 Aluminosulphate 등의 화합물의 생성 및 분해에 대한 연구에서 oxide와 sulphate간의 생성되는  $C_3S$ 의 생성 분해 및 물성에 대해 보고하고 있다.

그런데 Okorokov<sup>7)</sup>등은 Sulphate의 종류에 따른 Calcium Silicate의 안정성에 대한 연구중에서,  $SO_4^{2-}$ 가 존재하지 않는 경우에는  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ 등의 oxide는 Calcium Silicate 생성에 영향이 있었으나,  $SO_4^{2-}$ 가 존재할 경우는  $Al_2O_3$ 가  $Al_2(SO_4)_3$ 로 되면서  $\beta-C_2S$ 를 안정화시키지만,  $Fe_2O_3$ 는  $\beta-C_2S$ 의 안정화에 기여하지

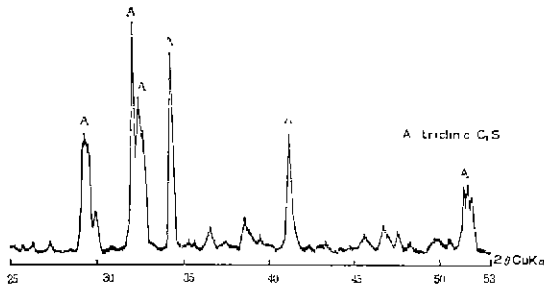


Fig. 1. XRD pattern of triclinic C<sub>3</sub>S

Table 1. Composition of samples with C<sub>3</sub>S, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and various oxides (unit : wt%)

Sample No.	C <sub>3</sub> S	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	85.0	10.0		2.5	2.5
2	85.0	10.0			5.0
3	85.0	10.0		5.0	
4	85.0	10.0	5.0		
5	90.0	10.0			

Table 2. Composition of samples with C<sub>3</sub>S, CaSO<sub>4</sub> and oxides (unit : wt%)

Sample No.	C <sub>3</sub> S	CaSO <sub>4</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	85.0	10.0		2.5	2.5
7	85.0	10.0			5.0
8	85.0	10.0		5.0	
9	85.0	10.0	5.0		
10	90.0	10.0			
11	85.0	10.0	2.5	2.5	

못한다고 보고하였다.

이렇게 볼 때 SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>와 Al의 공존지는 C<sub>3</sub>S 보다 C<sub>2</sub>S가 안정하게 되었으나, Gutt와 Smith<sup>23)</sup>에 따르면, 다시 여기에 MgO가 첨가되면 C<sub>3</sub>S가 생성된다고 보고한 점들을 돌이켜 볼 때 Sulphate와 oxide 종류에 따른 C<sub>3</sub>S의 분해저동은 체계적으로 추적해 볼 필요가 있는 것으로 사료된다.

Gutt와 Smith는 1400°C의 일정한 온도에서만 C<sub>3</sub>S의 분해를 측정하였으며 Glasser는 Sulphate가 함유되지 않는 산화물의 영향만 관찰하였으나, C<sub>3</sub>S의 분해는 산화물의 종류뿐 아니라 온도의 영향도 상당할 것으로 생각된다.

본 연구에서는 산화물의 종류별 온도별에 따른 C<sub>3</sub>S의 분해특성을 광범위하게 규명하고자 우선 순수한

C<sub>3</sub>S를 합성하고, 여기에 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 CaSO<sub>4</sub>등의 Sulphate와 MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>등의 산화물을 첨가하여 1200~1450°C의 온도범위에서 재소성하여, C<sub>3</sub>S가 C<sub>2</sub>S와 CaO로 분해되는지의 여부를 규명하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 순수한 C<sub>3</sub>S의 제조

CaO와 SiO<sub>2</sub>를 2 : 1 mol 비율로 조합하여 1400°C에서 3시간 소성하여 γ-C<sub>2</sub>S를 제조하고 여기에 CaO를 1 : 1 mol 비율로 혼합하여 1450°C에서 8시간 소성후 분쇄하고 다시 8시간 소성하여 XRD 분석을 한 결과 Fig. 1과 같이 모두 triclinic C<sub>3</sub>S의 peak만을 나타내고 있어 C<sub>3</sub>S가 잘 합성되었음을 알 수 있다.

### 2.2 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 각종 산화물의 첨가에 따른 C<sub>3</sub>S의 분해 실험

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 각종 산화물이 혼합첨가될 때 C<sub>3</sub>S의 분해 특성을 보기 위하여 Table 1과 같이 C<sub>3</sub>S와 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 양을 일정하게 하고 여기에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 및 MgO를 첨가하여 시료를 조합하였다.

조제된 시료는 1350°C 및 1450°C에서 각각 1시간씩 유지하여 소성하고, 공기중에서 급냉하여 각각 free CaO, SO<sub>3</sub>의 함량을 습식분석과, XRD 방법으로 분석하였다.

이 때 No. 1 시료는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합 첨가하였으므로 C<sub>3</sub>S가 C<sub>2</sub>S와 CaO로 분해될 때 생성되는 CaO가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>등과 반응하여 소량의 C<sub>3</sub>A와 C<sub>4</sub>AF 등의 2차 생성물이 형성되게 된다. 따라서 이 시료를 Salicylic acid-methanol로 처리하여 Calcium Silicate분을 용해추출하고, 그 잔분만을 가지고 다시 XRD 분석을 하였다.

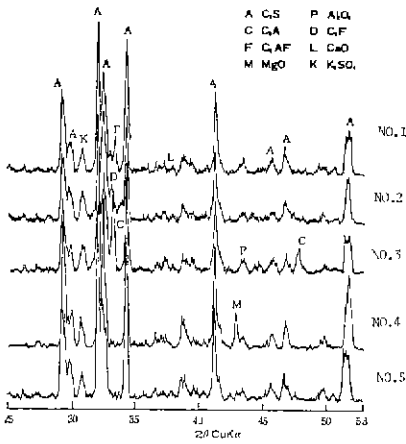
### 2.3 CaSO<sub>4</sub>와 각종 산화물 첨가에 따른 C<sub>3</sub>S의 분해 실험

CaSO<sub>4</sub>와 각종 산화물을 C<sub>3</sub>S에 혼합 첨가할 때 C<sub>3</sub>S 분해 특성을 보기 위하여 2.2에서와 같은 방법으로 시료를 조합하였으며, 그 조합비는 Table 2와 같다.

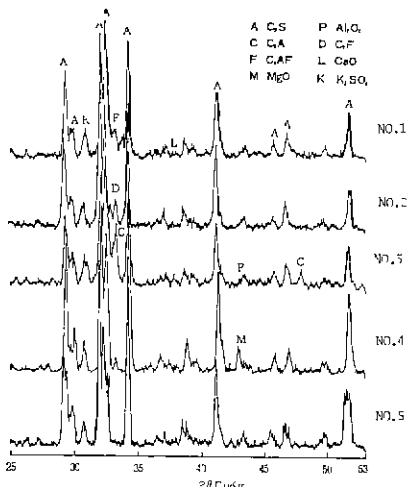
조제된 시료 No. 6~10은 120°C에서 1450°C까지 50°C 간격으로 각 온도에서 1시간씩 유지하여 소성한 다음 공기중에서 급냉한 다음, free CaO, SO<sub>3</sub>를 2.2의 실험방법으로 분석하였으며, No. 11은 CaSO<sub>4</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시에 C<sub>3</sub>S가 생성억제된다는 현상을 MgO가 막아준다는 점을 고려한 것으로, 1350°C와 1400°C에서 각각 1시간씩 가열하여 free CaO, SO<sub>3</sub>의 함량을 측정하고 XRD 분석을 하였다.

**Table 3.** Analysis of free CaO and SO<sub>3</sub> in C<sub>3</sub>S with K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and various oxides burned for 1 hr at each temperature.

Sample No.	Temp. (°C)		free CaO		SO <sub>3</sub>	
	1,350	1,450	1,350	1,450	1,350	1,450
1	1.4	1.0	4.5	4.1		
2	1.5	1.3	4.5	4.0		
3	1.4	1.1	4.7	4.1		
4	1.3	1.1	4.7	4.1		
5	1.7	1.2	4.1	4.2		



**Fig. 2.** XRD patterns of samples at 1,350°C for 1 hr.



**Fig. 3.** XRD patterns of samples burned at 1,450°C for 1 hr.

### 3. 실험 결과

3.1 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 각종 산화물의 첨가에 따른 C<sub>3</sub>S 분해

2.2에서의 실험방법에 따른 free CaO 및 SO<sub>3</sub>의 함량 측정 결과는 Table 3와 같다.

이 때 소성된 시료의 XRD 회절도 및 클링커 광물 분석결과는 Fig. 2, Fig. 3, Table 4에 표시하였다.

Fig. 2에서 볼 때 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 첨가시 C<sub>3</sub>S의 분해는 찾아 보기 어려웠다.

Fig. 3에도 역시 C<sub>3</sub>S의 분해는 일어나지 않으므로, C<sub>3</sub>S의 Peak가 발달하고 있으며, free CaO의 Peak는 나타나지 않는다.

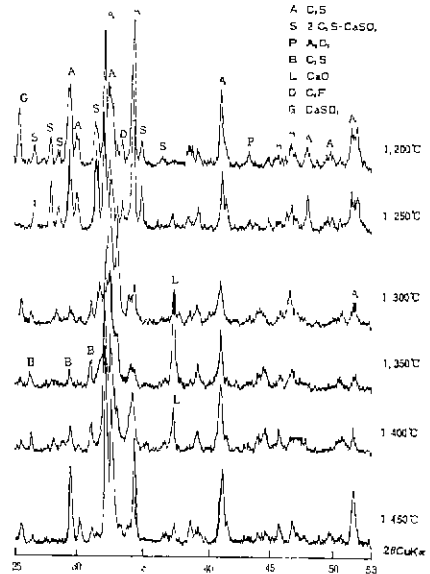
3.2 CaSO<sub>4</sub>와 각종 산화물의 첨가에 따른 C<sub>3</sub>S의 분해

2.3에서의 실험방법에 따른 free CaO 및 SO<sub>3</sub>의 함량 측정결과는 Table 5, Table 6과 같다.

이 때 소성된 시료의 XRD 회절도 및 클링커 광물 분석결과는 Fig. 4, 5, 6, 7, 8, 9 및 Table 7과 같다.

Fig. 4에는 CaSO<sub>4</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가, 첨가된 경우로서 1300~1400°C에서 C<sub>3</sub>S가 C<sub>2</sub>S와 CaO로 분해되며 1200, 1250°C에서는 분해된 C<sub>3</sub>S가 2C<sub>2</sub>S·CaSO<sub>4</sub> 및 2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 합성되고 있다.

Fig. 5 경우 CaSO<sub>4</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시에는 C<sub>3</sub>S의 분해가 나타나지 않으며 1200°C, 1300°C에서는 역시 2C<sub>2</sub>S·CaSO<sub>4</sub>가 나타나고 있다.



**Fig. 4.** XRD patterns of sample (No. 6) with C<sub>3</sub>S, CaSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> burned for 1 hr.

Table 4. XRD analysis of C<sub>3</sub>S with K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and various oxides burned for 1 hr at each temperature

No.	Temp (°C)	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	C <sub>2</sub> F	f-CaO	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Remark
1	1,350	###			##		+	###	+	+		Triclinic C <sub>3</sub> S
	1,450	###	+		+		+	###	+	+		Monoclinic C <sub>3</sub> S
2	1,350	###				##	+	###		##		Monoclinic C <sub>3</sub> S
	1,450	###				##	+	###		##		"
3	1,350	###	+	##			##	###	+			Triclinic C <sub>3</sub> S
	1,450	###	+	##			##	###	+			Mono+Tri C <sub>3</sub> S
4	1,350	###						###			###	Monoclinic C <sub>3</sub> S
	1,450	###						###			###	"
5	1,350	###					+	###				Triclinic C <sub>3</sub> S
	1,450	###					+	###				"

Remark + : very little      ## : little  
 # : medium                ### : much  
 ### : very much

Table 5. Analysis of free CaO in C<sub>3</sub>S with CaSO<sub>4</sub> and various oxides burned for 1 hr at each temperature (unit : wt%)

No.	Temp. (°C)					
	1,200	1,250	1,300	1,350	1,400	1,450
6	3.0	5.7	8.4	10.2	9.8	2.0
7	1.9	4.2	0.6	1.4	1.0	1.8
8	1.0	1.0	0.5	10.4	10.5	4.7
9	1.6	1.5	0.9	2.7	4.4	5.2
10	1.1	1.0	0.7	2.1	2.8	3.6
11	—	—	—	1.2	1.7	—

Table 6. Analysis of SO<sub>3</sub> in C<sub>3</sub>S with CaSO<sub>4</sub> and various oxides burned for 1 hr at each temperature (unit : wt%)

No.	Temp. (°C)					
	1,200	1,250	1,300	1,350	1,400	1,450
6	5.7	5.8	5.6	4.0	3.4	3.1
7	5.8	5.8	5.3	4.4	3.3	2.0
8	5.8	5.7	5.4	4.2	3.3	1.9
9	5.9	5.9	5.2	3.9	1.0	0.1
10	5.8	5.7	5.3	3.6	1.6	Tr
11	—	—	—	4.5	3.3	—

Fig. 6 에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 의해 1300~1400°C에서 C<sub>3</sub>S의 분해가 현저하여 free CaO가 급증하고 있으며 1200°C에서 2C<sub>2</sub>S·CaSO<sub>4</sub>의 발달은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시에 비해 현저히 미약하다.

Fig. 7에서 CaSO<sub>4</sub>와 MgO가 첨가된 경우에는 C<sub>3</sub>S

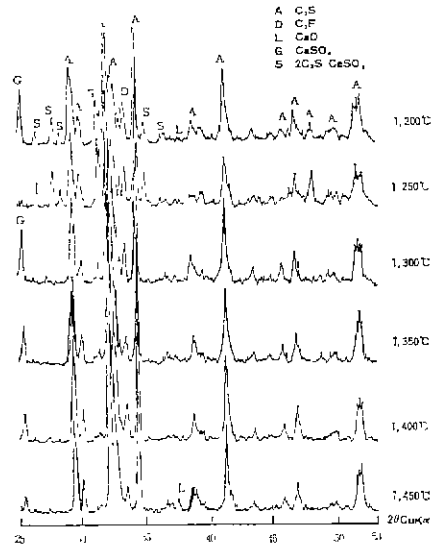


Fig. 5. XRD patterns of samples (No. 7) with C<sub>3</sub>S, CaSO<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> burned for 1 hr.

의 분해가 일어나지 않으며 C<sub>3</sub>S에 MgO가 고용되면 free CaO의 결핍이 일어나고 있다.

Fig. 8에는 산화물의 첨가없이 CaSO<sub>4</sub>만 단독 첨가된 경우에 C<sub>3</sub>S의 분해는 미약하며 1450°C에서 나타나는 free CaO의 peak는 CaSO<sub>4</sub>의 분해에 기인한 것이며 51.7°의 C<sub>3</sub>S의 peak가 3개로 split된 것을 보면 C<sub>3</sub>S는 triclinic 상태 그대로 존재함을 알 수 있다.

Fig. 9는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 경우에 C<sub>3</sub>S가 분해되었지만 MgO가 첨가됨으로써 C<sub>3</sub>S의 분해는 억제되었고 C<sub>3</sub>S는 alite로 전환되어 있다.

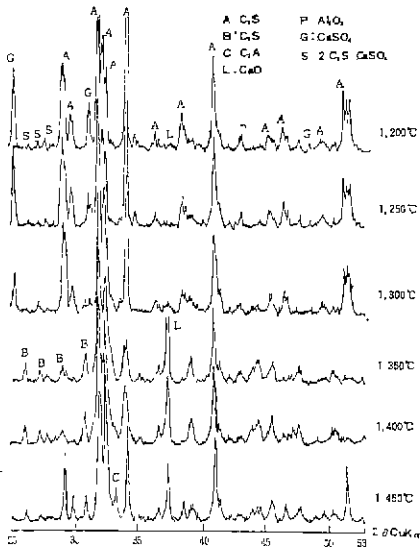


Fig. 6. XRD patterns of sample (No. 8) with  $C_3S$ ,  $CaSO_4$  and  $Al_2O_3$  burned for 1 hr.

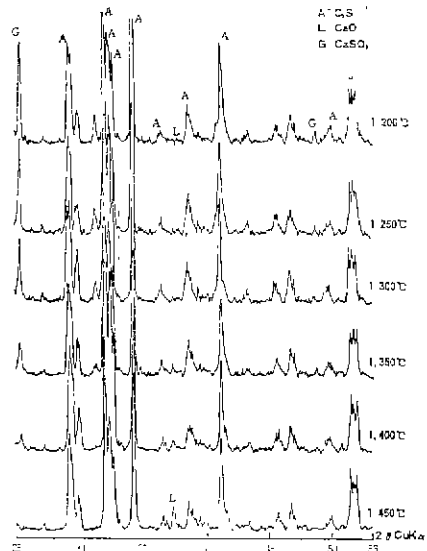


Fig. 8. XRD patterns of sample (No. 10) with  $C_3S$  and  $CaSO_4$  burned for 1 hr.

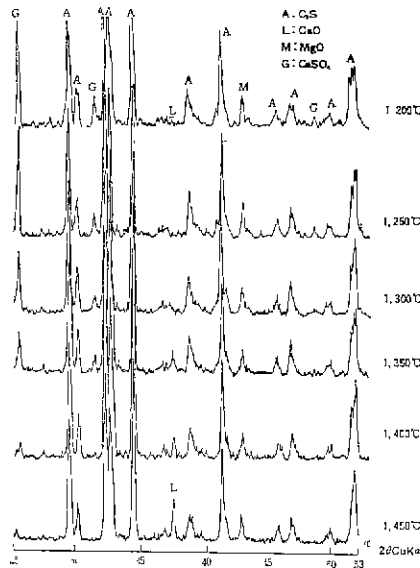


Fig. 7. XRD patterns of samples (No. 9) with  $C_3S$ ,  $CaSO_4$  and  $MgO$  burned for 1 hr.

4. 고 찰

$K_2SO_4$ 와  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  및  $MgO$  등의 각종 산화물을 첨가한 실험에서는 free CaO의 함량이 대부분 1.0~2.0wt. % 수준으로 낮게 나타났으며 Fig. 2, Fig. 3과 Table 4의 분석결과를 볼 때  $C_3S$ 의 Peak가 모두 강하게 나타나고 free CaO의 Peak는 거의 나타나지 않

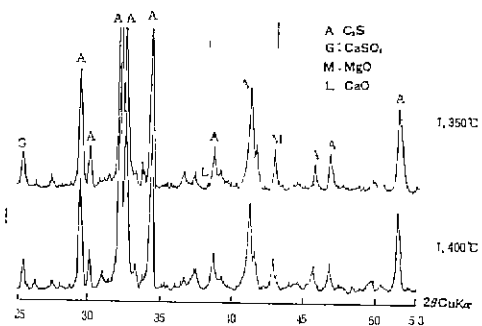


Fig. 9. XRD patterns of sample (No. 11) with  $C_3S$ ,  $CaSO_4$ ,  $Al_2O_3$  and  $MgO$  burned for 1 hr.

는 것으로 보아  $C_3S$ 의 분해는 일어나지 않음을 확인할 수 있었다.

한편  $K_2SO_4$ 를 10wt. % 첨가할 때의  $SO_3$ 의 이론 함량이 4.6wt. %인 점을 감안하면,  $SO_3$ 의 증발은 1450°C에서도 10% 내외로 나타나고 있다.

시료 No. 5(Table 4)에서와 같이  $K_2SO_4$  단독 첨가 시는  $C_3S$ 가 triclinic 형태로 존재하나, 시료 No. 2, No. 4와 같이  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$  등이 첨가 될 때는 이들이  $C_3S$ 에 고용되어 alite로 전환되고 있음을 알 수 있다.

이상의 사실로 보아  $K_2SO_4$ 와  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $MgO$  등의 산화물이  $C_3S$ 에 혼합 첨가될 때  $C_3S$ 의 분해 현상은 거의 없었으며  $K_2SO_4$  단독 첨가 시 triclinic  $C_3S$ 로 남아 있던 점을 종합해 볼 때  $K_2SO_4$ 는  $C_3S$ 의 분해에 영향이 없는 것이 입증되었다.

Table 7. XRD analysis of  $C_3S$  with  $CaSO_4$  and various oxides burned for 1 hr at each temperature.

No.	Temp. (°C)	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_4AF$	$C_2F$	$2C_2S \cdot CaSO_4$	f-CaO	$CaSO_4$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	MgO	Remark
6	1,200	###				##	##		###	##			Triclinic $C_3S$
	1,250	##				##	##		###	++			"
	1,300	++	++		##			##	##	+			"
	1,350	+	##	+	++			###	+				"
	1,400	+	##	++	++			###	+				Monoclinic $C_3S$
	1,450	##	+	##	++			++	++				Monoclinic $C_3S$
7	1,200	##				###	##		###				Triclinic $C_3S$
	1,250	##				###	###	+	###				"
	1,300	###				##		+	##				"
	1,350	###				##		+	##				Tri+Mono $C_3S$
	1,400	###				###			++				"
	1,450	###				##		+	++				"
8	1,200	###					+		###	##			Triclinic $C_3S$
	1,250	###					+		###	++			"
	1,300	###							##	+			"
	1,350		##	+				###					
	1,400		###	++				###					
	1,450	##	++	###				##					Monoclinic $C_3S$
9	1,200	###					+		###			###	Triclinic $C_3S$
	1,250	###							###			###	"
	1,300	###						+	###			###	Tri+Mono $C_3S$
	1,350	###						++	##			###	"
	1,400	###						++	++			###	"
	1,450	###						##	+			###	Monoclinic $C_3S$
10	1,200	###							###				Triclinic $C_3S$
	1,250	###						+	##				"
	1,300	###						+	##				"
	1,350	###						+	++				"
	1,400	###						++	+				"
	1,450	##						++					"

Remark + : very little  
 ## : medium  
 ### : very much  
 ++ : little  
 ### : much

그러나  $CaSO_4$  첨가지는  $K_2SO_4$ 의 경우와는 다른 경우가 나타나고 있다. 전편<sup>1)</sup>에서 보고된 바와 같이  $C_3S$ 의 생성실험시  $CaSO_4$ 를 4.0wt. % 첨가하면  $C_3S$ 의 생성이 억제되어 free CaO의 함량이 증가 되었다. 본 실험에서  $CaSO_4$  첨가시  $C_3S$ 의 분해는 free CaO의 함량 분석만으로 설명하기 곤란하다. 왜냐하면  $CaSO_4$  자체가 고온에서 분해되어 CaO가 존재함으로써 Sulphate spurrite ( $2C_2S \cdot CaSO_4$ )의 중간 생성물이 형성되기 때문이다.

시료 No. 6(Fig. 4)은  $CaSO_4$ 에  $Al_2O_3$ 와  $Fe_2O_3$ 를 함께 첨가한 경우이며, 1250°C에서  $Al_2O_3$ 는 그대로 나타나고 있으나  $Fe_2O_3$ 는  $C_3S$  분해시 발생된 CaO와 반응하여  $C_2F$ 가 생성되고 있다. 그런데 1250°C에서  $CaSO_4$ 의 Peak(25.4°, 2θ)가 나타나지 않고 있는데 이는  $C_3S$ 가 분해되어 발생한  $C_2S$ 와  $CaSO_4$ 가 반응하여  $2C_2S \cdot CaSO_4$ 가 합성되어 나타나기 때문이다. 그러나  $2C_2S \cdot CaSO_4$ 는 1298°C에서 분해되기 때문에, 1300°C에서 소성지에는 다시  $C_2S$ 와  $CaSO_4$ 로 분해되어 나타

나고 있다.

1300, 1350, 1400°C에서는 C<sub>3</sub>S의 분해로 2C<sub>2</sub>S·CaSO<sub>4</sub>의 Peak는 나타나지 않지만, C<sub>3</sub>S의 Peak가 감소하고 있으며 대신 C<sub>2</sub>S 및 CaO의 Peak 증가로 보아 역시 C<sub>3</sub>S의 분해가 일어남을 알 수 있으며 CaSO<sub>4</sub>는 온도 증가에 따라 점차 CaO와 SO<sub>3</sub>로 분해되기 때문에 CaSO<sub>4</sub>의 peak는 감소된다. 그런데 한가지 특이한 사실은 C<sub>3</sub>S가 1300~1400°C에서 C<sub>2</sub>S와 CaO로 분해되어 free CaO 분석결과 10.2wt%까지 증가하였지만 1450°C에서는 2.0wt%로 급격히 감소하고 있으며 Fig. 4에 나타난 XRD의 Peak를 보아도 alite의 peak가 강하게 나타났는데, 이는 CaSO<sub>4</sub>에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 경우 1400°C까지는 C<sub>3</sub>S의 분해가 진행되었지만 1450°C에서는 C<sub>3</sub>S가 분해되지 않는다는 사실을 보여주고 있다.

시료 No. 7(Fig. 5)은 CaSO<sub>4</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우로 전체적으로 free CaO가 2.0wt%로 낮은 수준이나 1250°C에서만 독특하게 4.2wt%로 높게 나타나고 Fig. 5의 XRD에서는 이 온도에서만 CaSO<sub>4</sub>의 peak가 나타나지 않고 있다. 그 이유는 CaSO<sub>4</sub>에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가될 때 1300°C 이하에서 C<sub>3</sub>S가 C<sub>2</sub>S와 CaO로 분해되고 이 때 분해된 C<sub>2</sub>S가 CaSO<sub>4</sub>와 결합하여 2C<sub>2</sub>S·CaSO<sub>4</sub>를 형성하기 때문이나 이 2C<sub>2</sub>S·CaSO<sub>4</sub>는 1298°C 이하의 온도에서만 안정하기 때문에 1300°C 이상에서는 다시 CaSO<sub>4</sub>의 Peak가 나타나고 C<sub>3</sub>S의 분해 현상도 나타나지 않고 있다.

시료 No. 8(Fig. 6)은 CaSO<sub>4</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우로 시료 No. 6, No. 7과는 달리 2C<sub>2</sub>S·CaSO<sub>4</sub>는 거의 나타나지 않으므로 1250°C에서도 CaSO<sub>4</sub>의 Peak가 잘 나타나고 있다. 따라서 1300°C 이하에서 free CaO의 함량은 Table 6에서와 같이 모두 낮게 나타나며 C<sub>3</sub>S는 분해되지 않는다. 그러나 1350°C와 1400°C에서는 갑자기 free CaO가 10.0wt% 이상으로 급증하였고, XRD 분석(Table 7)에서 C<sub>3</sub>S의 Peak는 전혀 나타나지 않는 반면에 C<sub>2</sub>S와 free CaO가 상당히 크게 나타났다.

이 점에 대해서는 Gutt와 Smith의 이론과 일치하지만 1450°C에서는 결과가 상당히 다르게 나타나고 있다.

시료 No. 6와 No. 8은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 때문에 C<sub>3</sub>S는 분해될 것이라고 이들은 보고하였지만, 이들의 실험은 1400°C에서 이루어진 결과이었다. 본 실험에서 1450°C에서 CaSO<sub>4</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 경우에는 alite의 Peak가 잘 나타나고 있다. 1400°C 이하의 온도에서는 C<sub>3</sub>S가 분

해되었지만 이보다 온도가 상승되면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 C<sub>3</sub>S에 고용되면서 alite로 전환되어 C<sub>3</sub>S를 안정화시키기 때문에 분해가 억제된 것으로 판단된다.

시료 No. 8(Fig. 6)과 같이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만 첨가된 경우는 free CaO가 10.0wt%이던 것이 시료 No. 11(Fig. 9)에서와 같이 MgO가 첨가 됨으로써 free CaO는 1.2wt%, 1.7wt%로 낮아졌으며 SO<sub>3</sub>는 거의 차이가 없었다. 이 사실은 MgO가 C<sub>3</sub>S의 분해를 억제시킨다는 사실을 확인시켜 주는 것이다. Fig. 9에서와 같이 MgO가 2.5wt% 첨가시 C<sub>3</sub>S의 분해는 억제되고, XRD 분석결과 monoclinic alite의 결정 peak가 나타나며, C<sub>3</sub>S는 찾아볼 수 없었다. 이 때 나타난 free CaO는 CaSO<sub>4</sub>의 분해로 생성된 free CaO로 판단된다.

시료 No. 9(Fig. 7)는 C<sub>3</sub>S에 CaSO<sub>4</sub>와 MgO를 첨가한 경우로, 이 때는 C<sub>3</sub>S의 분해 현상이 전혀 나타나지 않았으며 free CaO는 석고의 분해에 따라 증가하며, 2C<sub>2</sub>S·CaSO<sub>4</sub>와 같은 중간 생성물도 거의 없었으며, C<sub>3</sub>S는 triclinic에서 monoclinic으로 전환되어 MgO의 Peak는 일정하게 나타났는데 이는 MgO가 C<sub>3</sub>S에 고용되면서 C<sub>3</sub>S를 안정화시킴을 의미하고 있다. 특히 MgO 첨가시는 다른 어떤 경우보다도 triclinic C<sub>3</sub>S의 monoclinic alite 전환을 촉진시키고 있으므로 MgO가 고용된 C<sub>3</sub>S는 분해가 억제된다고 볼 수 있다. 이 때의 monoclinic alite와 triclinic C<sub>3</sub>S는 XRD 51.7°에서의 peak의 split 정도도 판단한다.

시료 No. 10(Fig. 8)은 C<sub>3</sub>S에 CaSO<sub>4</sub>를 첨가하여 소성한 것으로 이 경우에도 C<sub>3</sub>S의 분해는 나타나지 않았다. 단지 CaSO<sub>4</sub>만 분해되며 free CaO를 증가시킨 것으로 보아 CaSO<sub>4</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 공존하는 경우만 분해가 일어난다는 사실이 확인되었고 이 경우는 1450°C에서도 C<sub>3</sub>S는 triclinic 형태로 나타난 점을 보아 CaSO<sub>4</sub>의 SO<sub>3</sub>는 C<sub>2</sub>S에 고용이 되지 않고 독자적으로 존재하는 것으로 보인다.

## 5. 결 론

1) 10wt%의 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 5wt%의 MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 산화물을 C<sub>3</sub>S에 첨가하여 소성한 때 C<sub>3</sub>S가 분해되지 않는다.

2) 10wt%의 CaSO<sub>4</sub>와 5wt%의 MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 산화물 첨가시는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 공존할때만 C<sub>3</sub>S가 분해되며 분해온도는 1300~1400°C이고 1450°C에서는 C<sub>3</sub>S가 그대로 남아 있다.

3) 5wt%의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 10wt%의 CaSO<sub>4</sub> 첨가시 1300°C 이하의 온도에서 C<sub>3</sub>S를 분해시켜 2C<sub>2</sub>S·CaSO<sub>4</sub>(Su1p-

hate spurrite)의 생성을 촉진시킨다. 그러나 1300°C 이상의 온도에서는  $2C_3S \cdot CaSO_4$ 는 불안정하여  $C_3S$ 와  $CaSO_4$ 로 분해되므로  $C_3S$ 의 분해는 일어나지 않는다.

4)  $MgO$ 는  $C_3S$ 를 alite로 안정화시켜  $C_3S$ 의 분해를 방지하고 triclinic  $C_3S$ 를 monoclinic  $C_3S$ 로 전환시킨다.

5)  $CaSO_4$ 와  $C_3S$ 의 반응은 극히 미약하고  $SO_3$ 는  $C_3S$ 에 고용되기 어려우며  $CaSO_4$  단독 첨가는  $C_3S$ 를 분해시키지 않는다.

참 고 문 헌

1) 林應極, 朴炳哲, "Calciumsilicate의 生成反應에 미치는  $SO_3$ 의 影響(I)" *I. Korean. Ceram. Soc.* **20**(4), 217~304 (1983)  
 2) Gutt, W., Smith, M. A. "Studies of Role of Calcium Sulphate in the Manufacture of Portland Cement Clinker" *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **67** (10), 487~509, (1968)  
 3) Gutt, W. et. Smith, M. A. "Studies of Sulp-

hates in Portland Cement Clinker" *Cem. Technol* **2**, 143151, (1971)  
 4) Mohan, K., Glasser, F.P., "The Thermal Decomposition of  $Ca_3SiO_5$  at Temperatures below 1250°C, 1, pure  $C_3S$  and the Influence of excess CaO or  $Ca_2SiO_4$ " *Cem. Concr. Res.*, **7**, 1~8, (1977)  
 5) Mohan, K., Glasser, F.P., "The Thermal Decomposition of  $Ca_3SiO_5$  at Temperature below 1250°C II The Influence of Mg, Fe, Al and Na Oxides on the Decomposition" *Cem. Concr. Res.*, **7** 269~276 (1977)  
 6) Scholze, H. Hildebrant, U. "Compounds Containing Carbonate and Sulphate in Cement Manufacture" *Zem-Kalk-Gips*, **23** (12) 579~80(1975)  
 7) Okorokov, S. D. Golyngo-Vol'fson, S. L. Korneev V. I., "Study on the Stable Phases of Calcium Silicates" *Tr Leningr Tekhnol Inst im Lonsoveta* Vol. 56, 93, (1960)

Microprocessor-controlled Grinder/Polisher.

이것은 크기가 작은 요입체 시편을 완전히 마이크로 프로세스에 의해 연마하는 장치이다. Diamond Grinding, Diamond Polishing 단계 등을 미리 프로그램하면 이 기계가 자동적으로 압력, 회전속도, 다이아몬드와 윤활제의 분산등을 조절하게 된다.

(*Am. Cer. Soc. Bull.*, **62**(12), 1983)