

β형 Dicalcium Silicate 광물의 상 안정성 및 미세구조변화

박 춘 근

쌍용중앙연구소

(1997년 7월 29일 접수)

Microstructure and Phase Stability of β-Dicalcium Silicate

Choon-Keun Park

Ssangyong Research Center, Taejon 305-345, Korea

(Received July 29, 1997)

요 약

Dicalcium Silicate는 상온에서부터 1420°C 이상의 고온까지 온도에 따라 여러 가지의 안정된 결정구조를 갖는다. 여러 결정구조중 시멘트 중에는 β형의 dicalcium silicate가 가장 안정한 구조로 존재하는데 이 구조는 시멘트 제조시 출발원료에 존재하는 미량성분들에 의해 고온뿐만 아니라 상온에서도 안정한 구조를 갖게 한다. 본 실험에서 사용한 K₂O, SO₃, B₂O₃는 β형 dicalcium silicate를 상온에서 안정화시키는 효과가 있었으며 B₂O₃의 효과가 제일 크게 나타났다. 냉각조건을 달리하여 고온안정형 β형에서 상온안정형 γ형으로 전환하는 반응에 미치는 영향 검토 결과 B₂O₃가 첨가되었을 경우 구조변화에 따라 나타나는 dusting 현상이 거의 없었고, SO₃가 K₂O 비해서 상변이가 적게 나타났다. 또한 냉각제시 온도가 낮아짐에 따라 상변이 현상이 심하게 나타났고 이때 고온안정형 β형의 결정크기는 작게 나타났다.

ABSTRACT

Dicalcium silicate has many polymorphs according to temperature. β-dicalcium silicate which exists in cement is stabilized by minor components derived from raw materials regardless of temperature, such as high temperature and room temperature. K₂O, SO₃ and B₂O₃ are effective stabilizers for β-dicalcium silicate at room temperature. B₂O₃ was the most effective stabilizer. Transformation from β to γ phase causes dicalcium silicate to change volume, resulting in dusting phenomenon. When B₂O₃ was used the phase transformation is the least than any other stabilizers. In addition, the starting temperature of quenching influences phase transformation: low temperature of quenching presented much phase transformation and decreased size of parameter of β-dicalcium silicate.

Key words :Dicalcium silicate, Stabilizer, Phase transformation, K₂O, SO₃, B₂O₃

1. 서 론

C₂S*는 포틀랜드 시멘트 클링커의 주요 결정광물중의 하나로서 많은 장점을 갖고 있다. 즉, 소성과정에서의 적은 에너지 소비, 낮은 수화발열 특성, 후기재령에서의 수화물의 물리 화학적 안정성 등이다. 이와 같은 특성을 갖는 C₂S 광물이 상대적으로 폭넓게 활용되지 못하는 이유는 초기재령에서의 낮은 수화활성과 클링커링 반응과정에서의 고온 안정상인 β-C₂S에서 상온 안정상인 γ-C₂S로의 상변태 특성을 동시에 지니고 있기 때문이다.¹⁾
^{*)} 소성반응에서의 안정화제의 사용은 클링커 광물의 상 안정성을 증대시키고 초기 재령에서의 수화활성을 높이

는 역할을 하는 것으로 보고^{4,5)} 되고 있으나 C₂S에 첨가되는 미량성분의 영향에 대한 연구는 그리 활발히 이루어지지 않고 있다. 결정에 도입되는 미량성분의 종류에 따라 β-C₂S의 상 안정성은 각기 다른 양상으로 나타나며 이러한 안정화 기구의 차이는 미량성분에 의한 영향이다.

결정 격자내에 도입되는 미량성분의 종류에 따라 β-C₂S의 상 안정성은 각기 다른 양상으로 나타나며 이러한 안정화 기구 차이는 미량성분의 이온 정전하량과 이온반경의 비(Ionic electrovalence/Pauling's radius ratio)와 열역학적인 해석으로 설명될 수 있다.^{6,9)}

본 연구에서는 β-C₂S의 상 안정성 및 생성 특성에 미

치는 미량성분의 영향을 고찰하기 위한 수단으로 B, S, K가 첨가된 β -C₂S의 결정격자의 변화와 상변태특성 및 미세조직 특성을 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1. β -C₂S의 합성

β -C₂S를 합성하기 위해서 시약급 원료인 CaCO₃, SiO₂, B₂O₃, K₂CO₃ 및 CaSO₄ · 2H₂O를 C₂S가 되도록 화학양론적으로 조합하여 1000°C에서 1시간 동안 탈탄산 과정을 거친후 지름 2.0 cm 정도의 구(球) 형태로 성형하여 전기로내에서 소성하였다.

β -C₂S의 소성온도별 생성 특성을 고찰하기 위하여 1200, 1250, 1300, 1350, 1400°C의 온도에서 각각 30분간 소성하고 공기중에서 냉각을한후 β -C₂S의 결정구조 변화, 소성성 등을 검토하였다. 또한 냉각조건별 특성을 검토하기 위해 1400°C, 3시간 소성된 β -C₂S를 냉각속도 300°C/hr로 로내에서 1400, 1200, 1000, 800, 500°C 까지 냉각후 공기중에서 냉각을 하여 이때의 결정구조 변화와 β → γ 의 상전이 현상을 관찰하였다. 본 실험에 사용된 C₂S의 원료 조합을 Table 1에 나타내었다. 이때 비교를 위하여 안정화제가 첨가되지 않은 순수 C₂S를 1400°C, 3 hr의 소성조건에서 합성하였다.

* : 시멘트 국제기호 : C : CaO, S : SiO₂

2.2. 시차열 분석

소성·냉각중에 일어나는 C₂S의 상변태 과정을 고찰하기 위하여 시차열 분석을 행하였으며 이때 승온 및 냉

각속도는 2°C/min 이었다.

2.3. X-선 회절분석

소성·냉각 과정중에 발생하는 결정 상태변화를 파악하고자 X-선 회절분석을 실시하였다. 이때 β -C₂S결정의 d값 변화를 측정하기 위해 내부 표준물질로서 Al₂O₃를 10% 첨가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 순수 C₂S 결정의 상변태

C₂S 결정은 소성·냉각 과정을 거치면서 여러 동질이상 변태를 거친다. C₂S 결정은 크게는 고온형 결정(α , β 형)과 저온형 결정(γ 형) 으로 나뉘며 각 동질이상 다형은 고유의 변태온도와 결정학적 특성을 갖는다(Fig. 1, Table 2).

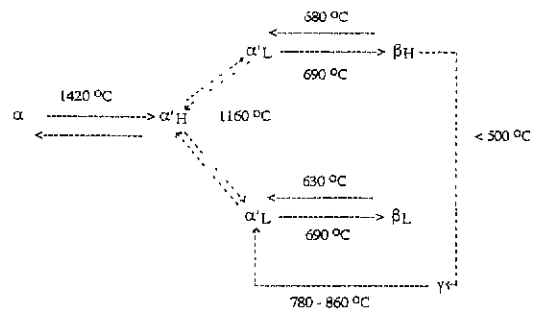


Fig. 1. Polymorphic transformations of each C₂S crystal.

Table 1. Compositions of Mixtures Used in the Study.

(wt. %)

Synthetic form	CaCO ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃	K ₂ CO ₃	CaSO ₄ · 2H ₂ O
β -C ₂ S	77.5	22.0	-	-	-
β -C ₂ S (B)	77.5	22.0	0.7	-	-
β -C ₂ S (K)	74.7	22.3	-	3.0	-
β -C ₂ S (S)	75.5	21.5	-	-	3.0

Table 2. Crystal Parameters of Various Polymorphs of Dicalcium Silicate Crystal. (Gumier camaram, after Barnes 1983)

Temp. (°C)	Forms	Crystalline parameters				* S/G (g/cm ³)
		a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (Å)	
1500	α	5.526	-	7.307	90	2.94
1250	α_H	5.593	9.535	6.860	90	3.11
1000	α_L	11.184	18.952	6.837	90	3.14
650	β	5.554	6.813	9.421	93.6	3.20
20	γ	5.084	6.773	11.237	90	2.94

*Specific gravity

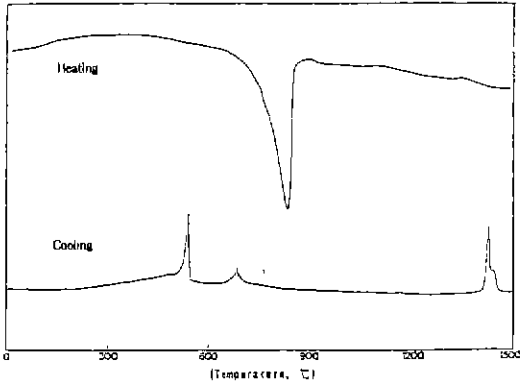
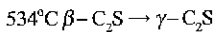
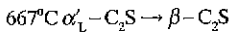
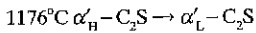
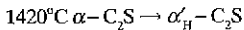


Fig. 2. Formation and phase transformation of pure C₂S.

본 실험에서 제조된 순수한 C₂S 조합물의 결정변화상태를 시차열분석에 의하여 관찰한 결과 C₂S의 조합물은 소성과정 중에 CaCO₃의 분해반응을 거쳐 최종적으로 C₂S 결정이 합성되며 합성된 C₂S 결정을 서서히 냉각하면 결정 격자의 재배열과 관계있는 4개의 발열피크를 관찰할 수 있게 된다(Fig 2). 각 온도에서의 흡열피크가 나타내는 의미는 다음과 같으며 Barnes의 결과⁷⁾와 일치함을 알 수 있다.



주) H: 고온안정형, L: 저온안정형

3.2. β-C₂S의 상안정성

예비실험을 통하여 첨가량이 결정된 미량성분(B, S, K)에 의한 β-C₂S의 상변태 특성 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 반응의 평형상태를 유지하기 위해 소성시 승온 속도 및 냉각시 냉각속도를 2°C/min 로하여 반응간의 상 변태를 관찰한 결과 B₂O₃를 첨가한 시편은 상온까지 안정한 β-C₂S를 유지한 반면 K₂O나 SO₃를 첨가한 시편에서는 냉각과정에 따라 α→β→γ의 변태과정을 거치는 불안정한 상태를 보이고 있다.

이는 B₂O₃ 첨가에 의한 C₂S 전이 활성화 에너지가 K₂O나 SO₃ 첨가 경우보다 높아 β→γ의 전이가 용이하게 일어나지 않기 때문이다. C₂S 결정 격자에 고용되는 미량성분은 그 종류에 따라 격자 치환모드가 다르며 다음과 같은 방식으로 고용된다.

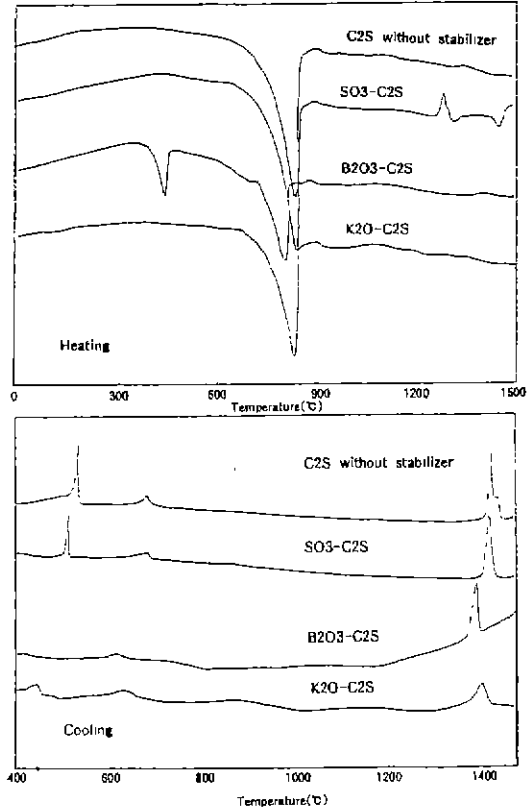
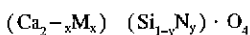


Fig. 3. Phase transformation of C₂S stabilized by various stabilizers

본 실험에 사용된 미량성분중 B, S는 Si¹⁺ 위치에, K는 Ca²⁺ 위치에 치환된다. 미량성분의 종류에 따른 이온 반경의 차, 치환모드에 따른 극성(Polarization)차는 격자결합을 야기한다. 이러한 상황을 열역학(E=U-TS)적으로 해석하면 외부 이온의 결정격자내 도입은 엔트로피를 증가시켜 C₂S의 상변태에 관련된 자유 에너지를 낮추는 역할을 하지만 한편으로는 격자 뒤틀림을 일으켜 C₂S 결정상태를 불안정하게 하는 내부에너지를 증가시킨다. 따라서 미량성분의 도입에 의해서 엔트로피의 증가보다 격자뒤틀림에 의한 내부에너지의 증가가 더욱 클 경우에는 냉각속도를 충분히 크게하지 않는 한계(system)의 자유에너지의 증가를 초래하여 C₂S의 상안정성이 저해를 받는다.

본 실험에서와 같이 냉각속도가 충분히 느린 조건에서 첨가된 미량성분의 종류에 따라 C₂S의 상안정성 차이가 크게 나는 것은 미량성분마다 격자 내부에너지를 증가시키는 기구가 다르기 때문이며 이 내부에너지는 격자내에 고용되는 미량성분의 분포가 균질할수록 더욱 증가된다. 냉각이 느린 조건에서는 첨가되는 미량성분

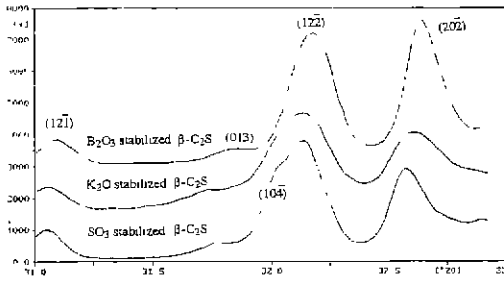


Fig. 4. XRD patterns of C_2S stabilized by stabilizers (1400°C for 3 hrs, and cooled by air blow).

에 따라 $\beta-C_2S$ 의 안정화 효과가 크게 차이가 났으나 공기중 냉각을 실시한 경우에는 본 실험에서 사용된 미량 성분 모두가 $\beta-C_2S$ 를 안정화시키는 효과를 보였다.

이는 미량성분중 B를 제외하고는 $\beta-C_2S$ 의 안정화에 냉각속도가 매우 중요한 역할을 하고 있음을 시사하는 것이다. Fig. 4에 각종 미량성분에 의해 안정화된 $\beta-C_2S$ 의 X-선 회절도를 나타내었다. 각기다른 안정화제에 의해 안정된 $\beta-C_2S$ 는 (122) 및 (202)면의 d값이 다르게 나타나며 특히, K_2O 와 SO_3 에 의해 안정된 $\beta-C_2S$ 는 B_2O_3 에 의해 안정된 $\beta-C_2S$ 에서 볼 수 없는 (104)면의 특성 피크가 나타난다. 이러한 현상은 SO_3 가 K_2O 에 비하여 확연하게 나타나며 (122) 및 (202) 면의 특성 피크의 변화도 크게 나타나 결정형태가 바뀌는 것을 알 수 있다.

3.3. 미량성분에 의한 $\beta-C_2S$ 생성 특성

3.3.1. 소성온도의 영향

미량 성분이 첨가된 C_2S 조합물의 소성온도에 따른 소성성 및 결정구조 변화를 Table 3에 나타내었다. SO_3 를 첨가한 시편에서는 낮은 온도(1200°C) 에서도 반응이 이루어져 f-CaO 값이 1% 이하가 된 반면 B_2O_3 는 1350°C, K_2O 는 1400°C에 이르러 f-CaO의 값이 1% 이하가 되었다. 또한 $\beta-C_2S$ 결정에서 (122) 면의 d값 변화를 보면 SO_3 첨가 시편은 1200°C부터 2.78 Å의 일정한 수준을 유지하고 있으나 B_2O_3 , K_2O 첨가 시편은 소성온도 증가에 따라 d값이 2.78 Å로 수렴하는 것을 알 수 있다.

이 결과는 소성온도 변화에 따른 f-CaO값의 결과와 일치되는 것으로 $\beta-C_2S$ 의 합성시 SO_3 첨가가 소성측면에서 가장 효과적인 것을 알 수 있다. Fig. 5에 소성온도 별에 따라 미량성분에 의해 안정화된 C_2S 의 X-선 회절도를 나타내었다. 안정화제 종류에 따라 $\beta-C_2S$ 생성온도가 달라지게 된다. 즉, B_2O_3 , K_2O , SO_3 모두 C_2S 생성에 광화제역할을 하고 있지만 SO_3 의 경우가 다른 안정화제와 비교하여 저온에서 확연한 $\beta-C_2S$ 의 피크가 발현됨에 따라 제일 활발하게 $\beta-C_2S$ 생성되고 있음을 알 수 있다.

Table 3. Change of Crystal Structure and f-CaO Content as a Funtion of Sintering Temperature.

Specimens	Temperature (°C)	d of $\beta-C_2S$ (Å)*	f-CaO (%)
K_2O 3%	1200	2.7840	1.9
	1250	2.7935	1.7
	1300	2.7920	1.6
	1350	2.7942	1.5
	1400	2.7961	0.7
SO_3 3%	1200	2.7923	0.5
	1250	2.7817	0.2
	1300	2.7825	0.2
	1350	2.7821	0.2
	1400	2.7805	0.2
B_2O_3 0.7%	1200	2.7779	12.7
	1250	2.7771	6.5
	1300	2.7798	2.3
	1350	2.7813	0.2
	1400	2.7811	0.2

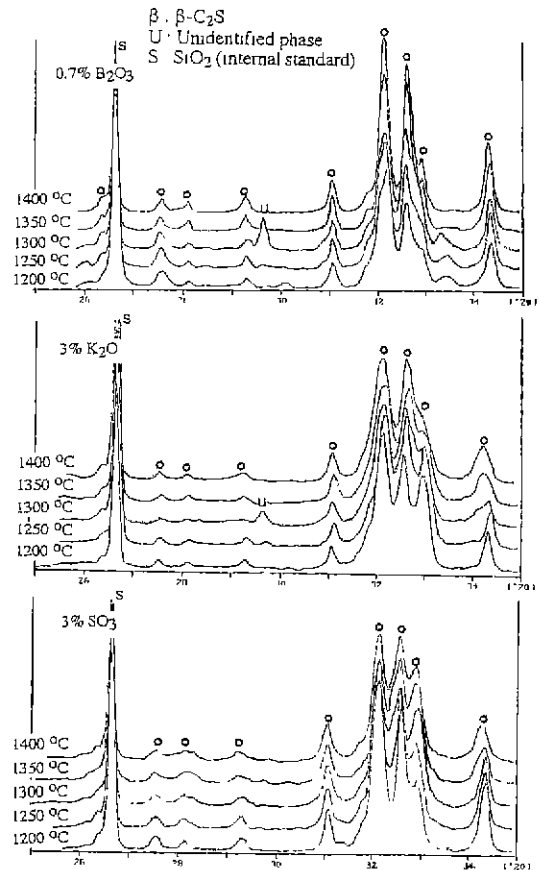


Fig. 5. XRD patterns of C_2S stabilized by stabilizers as a function of temperature.

Table 4. Structural Changes of β-C₂S Crystal and Dusting Phenomena as a function of Start of Cooling Temperature.

Specimens	Start of cooling temp. (°C)	d of β-C ₂ S (Å)	Dusting phenomena
K ₂ O 3%	1,400	2.7848	None
	1,200	2.7847	Much
	1,000	2.7840	"
	800	2.7834	"
	500	2.7811	"
SO ₃ 3%	1,500	2.7811	None
	1,200	2.7815	Little
	1,000	2.7817	"
	800	2.7819	"
	500	2.7827	"
B ₂ O ₃ 0.7%	1,400	2.7813	None
	1,200	2.7817	Almost none
	1,000	2.7811	"
	800	2.7813	"
	500	2.7811	"

이는 Table 3에 나타낸 소성온도별 미반응 CaO 량 변화 결과와 일치하고 있다.

3.3.2. 냉각조건에 의한 영향

냉각조건에 따른 β-C₂S의 결정변화를 연구하기 위하여 안정제를 첨가한 시편을 1400°C에서 3시간 동안 소성한 후 냉각속도 300°C/hr로 소성로 안에서 1400, 1200, 1000, 800, 500°C까지 냉각하였다.

위의 온도로 로내에서 냉각된 시편들은 로 밖으로 꺼내어져 air blow에 의해 최종적으로 급냉되었다. 각각 냉각온도에 의한 결정구조의 영향은 Table 4에 나타낸 바와 같다.

K₂O를 첨가한 시료는 1400°C의 고온에서 급냉한 경우, 고온 안정상(β-C₂S)에서 상온 안정상인 γ-C₂S로의 전이에 의해 발생하는 dusting 현상이 나타나지 않았다. 그러나 냉각 시작온도가 1200°C 이하로 낮게 되면 dusting 현상이 매우 심하게 나타났다. 또한, 냉각 시작온도가 낮아짐에 따라 결정면 (122)의 d 값이 감소되는 현상을 보인다. SO₃를 첨가한 시편들도 역시 1400°C 고온에서 냉각되면 dusting 현상이 나타나지 않으나 냉각온도가 저하되면 dusting 현상이 나타난다. 결정 구조 변화 역시 K₂O의 경우와는 달리 냉각시작온도가 저하될수록 결정 파라미터의 d값이 증가된다. B₂O₃에 의해 안정화된 시편들은 1400°C 고온에서는 전혀 dusting 현상이 나타나지 않았고 온도가 저하되어도 거의 dusting 현상은 나타나지 않았다. 결정 격자변화는 냉각 시작온도와 무관하게 거의 일정한 값을 보였다.

이는 β-C₂S가 γ-C₂S로 상변이가 일어날 때 결정내에 존재하는 안정화제의 크기와 전하의 영향으로 결정구조

가 변하기 때문이다.

C₂S 결정 내에서의 이들 첨가제의 역할을 고온에서 (Ca_{2-x}M_x) · (Si_{1-y}N_y) · O₄ 구조내의 양이온들과 치환하여 상온에서 안정한 상태가 되도록 한다. 즉, B³⁺와 S⁶⁺는 Si⁴⁺와 치환하고 K⁺는 Ca²⁺와 치환된다.

치환하는 과정에서 안정화 역할은 치환하는 원자의 반경 및 전하(polarization)가 큰 영향을 미친다. K₂O를 안정화제로 사용한 시료의 경우 냉각시작온도가 저하됨에 따라 안정화제의 역할이 감소되고, 결정에 존재하여 β-C₂S를 안정화 시키던 K는 밖으로 빠져나가게 된다. 이때 β-C₂S의 결정구조가 변하게 되고 부피변화가 일어나 클링커가 파괴되는 dusting 현상이 일어나고, β-C₂S 결정구조의 parameter인 (122) 면에서의 d값이 작아지는 변화가 일어난다. 반면에 SO₃의 경우는 냉각시작온도의 영향이 K₂O의 경우보다 덜 민감하다. 그 결과 낮은 냉각 시작온도에서도 dusting 현상이 K₂O에 비교하여 작다. 결정구조 변화는 냉각시작온도가 저하되어 dusting 현상이 일어날 때 고전하의 S 이탈에 따라 (122)면의 d값이 커진다. B₂O₃의 경우에는 B의 이온반경이 작고 3가의 양이온을 갖고 있기 때문에 매우 견고하게 β-C₂S 결정내에서 화학적으로 결합하고 있어 냉각에 따른 환경 및 에너지의 변화에 민감하게 반응하지 않는다. 그 결과 결정구조의 (122)면 d값 또한 안정한 값을 나타내고 있다.

4. 결 론

고기능성의 시멘트 주광물로 많이 사용되고 있는 C₂S의 광물생성 및 상온에서 안정화에 미치는 첨가제의 역

할을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첨가제로 사용한 K_2O , SO_3 및 B_2O_3 는 고온 안정상인 $\beta-C_2S$ 중의 Ca 및 Si 양이온과 치환하여 상온에서도 안정하게 하는 효과가 있다. 특히, 첨가제에 의해 안정화가 일어날 때 결정구조의 변화가 일어난다. 본 실험에서 B_2O_3 가 $\beta-C_2S$ 의 상온에서 안정화 효과가 제일 크게 나타났다. SO_3 및 K_2O 도 고온에서 소성된 C_2S 결정구조에 미치는 냉각과정중 냉각조건 영향을 검토한 결과 고온에서 냉각이 시작되는 경우 이들 첨가제의 역할이 크나 냉각 시작온도가 낮은 경우에도 $\gamma-C_2S$ 로의 상변이가 일어난다. 이러한 상변이가 일어나는 동안 상온에서 안정적으로 남은 $\beta-C_2S$ 결정의 구조가 변하게 된다 특히, B_2O_3 가 첨가된 시료는 dusting 현상도 적게 나타나지만 냉각조건이 $\beta-C_2S$ 결정구조 변화에 미치는 영향이 적게 나타난다. 반면에 SO_3 및 K_2O 의 경우에는 냉각조건이 $\beta-C_2S$ 결정을 상온에서 안정화시키는 역할이 상대적으로 작으며 각각의 안정화 역할이 감소될 때 결정구조 변화를 일으키나 냉각 시작온도가 낮아짐에 따라 결정격자 크기도 작아지는 것으로 나타났다.

REFERENCES

1. X. Feng and S. Long, "Investigation of the Effect of Minor Ions on the Stability of $\beta-C_2S$ and the Mechanism of Stabilization," *Cement and Concrete Research*, **16**, 587-601 (1986).
2. F. Puertas, F.P. Glasser *et al.*, "Influence of the Kiln Atmosphere on Manganese Solid Solution in Ca_3SiO_5 and Ca_2Si_4 ," *Cement and Concrete Research*, **19**, 783-788 (1988).
3. D.L. Kantro and C.H. Weise, "Hydration of Various Beta-Dicalcium Silicate Preparation," *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, **62**, 621-626 (1979).
4. K. Fujii and W. Kondo, "Rate and Mechanism of β -Dicalcium Silicate," *Jour. Amer. Ceram. Soc.*, **62**, 161-167 (1979).
5. D. Menetrier and I. Jawed *et al.*, "Surface Studies of Hydrated $\beta-C_2S$," *Cement and Concrete Research*, **10**, 425-432 (1980).
6. H.E. Schwieter, "Stabilization Mechanisms of Calcium Silicates," *Zement Kalk Gyps*, **21**, 359 (1968).
7. N.J. Barnes *et al.*, "Hydration of Portland Cement followed by Si Solid-State NMR Spectroscopy," *Jour. of Mater. Sci. Letter*, **4**, 1293-1295 (1985).
8. P. Fierens and J. Tirloca, "Nature and Concentration Effect of Stabilizing Elements of Beta-Dicalcium Silicate on Its Hydration Rate," *Cement and Concrete Research*, **13**, 267-276 (1983).
9. G.M.M. Bell, J. Benstend and F.P. Glasser *et al.*, "Study of Calcium Silicate Hydrate by Solid State High Resolution ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance," *Advances in Cement Research*, **3**, 23-27 (1990).