

3CaO·SiO₂의 構造轉移에 미치는 BaSO₄의 影響

徐 一 榮 · 崔 相 紇

漢陽大學校 窯業工學科

(1974年 4月 19日 接受)

The Effect of Barium Sulfate on the Structural Transformations in Tricalcium Silicate

Il-Young Seo and Sang-Heul Choi

Department of Ceramic Engineering, Han-Yang University

ABSTRACT

Miscibility of barium sulfate in tricalcium silicate was investigated by firing 3CaCO₃·SiO₂ mixture containing barium sulfate at 1530°C. Added amount of barium sulfate to the mixture was zero to 5 mole % with intervals of 1 mole %. Lattice parametres were also calculated.

Results were as follow;

1) Dissolution of barium sulfate in tricalcium silicate does not alter the symmetry in room temperature, but influences it's polymorphic transition forms, temperatures and thermal effects; modification triclinic II is stabilized in room temperature.

2) Barium sulfate dissolves about up to 2 mole% in tricalcium silicate and more than this amount, tricalcium silicate formation is inhibited.

3) Unit cell volume of tricalcium silicate is slightly decreased with dissolution of barium sulfate, mainly because of contraction in c axis.

1. 序 論

Portland cement clinker의 主된 鑛物인 C₃S*와 그의 solid solution인 alite는 cement 鑛物中 가장 많은 polymorph를 가지고 있으며, 결정구조의 미묘한 變化로 그들간의 轉移관계는 매우 複雜하다. C₃S와 alite의 polymorphism에 對한 研究는 Jeffery^{1,2)} 이후 많은 報告³⁻⁶⁾가 있었으며, Bigare⁷⁾, Guinier⁸⁾ 등에 依하여 綜合檢討되어 여섯가지 polymorph간의 轉移관계를 說明하고 있다. 이들 polymorph는 添加成分에 依해 各

form이 常溫에서 安定化되며 그들의 構造的인 關係가 水和特性과 密接한 關係를 가지게 된다. 添加成分이 C₃S 結晶格子內에 固溶되면서 생겨지는 이러한 効果는 固溶이온의 物理, 化學的 性質뿐아니라 그 量에 따리 서도 크게 달라지게 되는데, C₃S 結晶格子內에 固溶되어 固溶體를 形成하는 이온들은 一般적으로 固溶限界 以下에서는 불완전고응으로 인한 결정결함으로 水和力이 增加된다.

Boikova⁹⁾는 Cr₂O₃의 C₃S에 대한 固溶量은 1.5wt. % 以下며 그 以上에서는 C₃S의 分解를 일으켜 free-CaO를 유리시키며 β-C₂S를 安定化시키고 MgO는 C₃S에 固溶되어 이러한 分解를 防止하는 効果가 있다고 하였

* C₃S: 3CaO·SiO₂

다. Kondo 및 Yoshida¹²⁾는 C_3S 및 alite¹³⁾에서 Ti^{4+} 는 Si^{4+} 의 0.13mole을 置換하고 格子를 膨脹시키며 常溫에서 高溫型을 安定化시키고 Mn^{2+} 은 C_3S 에 0.06mole 까지, alite에는 0.08 mole까지 溶解되어 C_3S 는 高溫型으로 alite는 低溫型으로 된다고 하였다.

MgO , ZnO , GeO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 등의 C_3S 에 對한 固溶限界, 高溫變態의 安定性에 對하여 Hahn, Woermann 및 Eysel¹⁴⁾ 등의 研究가 있고 Toropov¹⁵⁾는 C_3S 構造에서 陽이온과 陰이온의 置換에 對하여 研究하였다.

本研究에서는 前報¹²⁾에 이어 C_3S 에 對한 $BaSO_4$ 의 固溶에 對하여 X線回折分析, 熱分析, 化學分析 등으로 檢討하였다.

1. 實驗

1 出發物質

本實驗에서 使用한 出發物質은 前報¹²⁾와 同一한 것을 使用하였다.

2. 實驗方法

SiO_2 와 $CaCO_3$ 를 C_3S 組成으로 調合, 充分히 混合하여 化學分析으로 混合度를 檢認한 後, $BaSO_4$ 를 C_3S 에 對한 molar ratio로 0~0.05 範圍에서 0.01간격으로 調合. 混合한 後 加壓成形(700kg/cm²)하고, 이 시편을 白金容器에 넣어 siliconcarbide 電氣爐에서 1050°C로 5時間, 1530°C에서 5時間 유지시킨 後 空氣中 急冷시켜 agate mortar에서 再混合 粉砕하여 같은 조건으로 반복조성, 急冷하여 試片을 얻었다.

燒成이 完了된 試片은 agate mortar에서 微粉碎하여 X線回折, DTA 및 化學分析(free-CaO)으로 檢討하였다.

X線回折分析은 $2\theta=53\sim 50^\circ$, $43\sim 28^\circ$ 의 範圍에서 high scanning speed(2°/min)로, 그중 $2\theta=53\sim 50^\circ$, $33\sim 31^\circ$, $30.5\sim 29^\circ$ 의 peak를 low scanning speed(0.25°/min)로 行하였으며 그밖의 條件은 다음과 같다.

CuK α , 30KV, 15mA, full scale: 500cps,
time constant: 1 sec., slit (OS: 0.4, RS: 0.2, 0.5)
chart speed: low scanning speed時 5mm/min.,
high scanning speed時 20mm/min.,
角度(2 θ)補正用 內部標準試料: Si powder.

DTA는 加熱 및 냉각속도: 10°C/min., 표준시료: $\alpha-Al_2O_3$ 로 行하였고, free CaO 分析은 계량 Franke法에 依하였다.

3. 實驗結果

C_3S 結晶格子 中에의 $BaSO_4$ 의 固溶性 및 固溶限界를 檢討하기 爲히, 燒成試片에 對한 free CaO分析結果를 Fig. 1에, DTA結果를 Fig. 2에 圖示하였으며 X線回折分析을 high scanning speed로 行한 結果는 Fig. 3, low scanning speed로 行한 것은 Fig. 4에 圖示하였다. Fig. 5는 Fig. 4에서 얻어진 結果에 依하여 C_3S 에 $BaSO_4$ 첨가에 따른 d-value의 變化를 나타낸 것이다.

III. 考 察

C_3S 結晶形態는 많은 polymorph를 가지며 그들間的 전이관계는 매우 복잡하다. Pure C_3S 의 가장 高溫型인 rhombohedral에서 常溫安定型인 triclinic으로 전이하기까지 hexagonal 構造의 basal plain 形態가 약간變하며 c축이 미소하게 기울어짐으로써 전체적인 symmetry가 달라지게 되고 그에따라 R→M→T¹²⁾의 轉移를 나타내 준다. 그들의 轉移關係는 Bigare 등¹⁶⁾은 Table 1에서와 같이 6가지 轉移形態로 說明하고 있다.

$BaSO_4$ 를 添加한 경우 Fig. 2의 DTA 結果에서 T II ⇌ T III와 T III ⇌ M I 轉移 peak는 $BaSO_4$ 添加량이 많아짐에 따라 더 낮은 온도로 이동하니 broad하게 되어 가고 있다. M I ⇌ M II 轉移 peak는 無添加, B(1)¹⁷⁾에서 흔적을 보이나 B(2)부터 사라져 버렸다. 이는 정

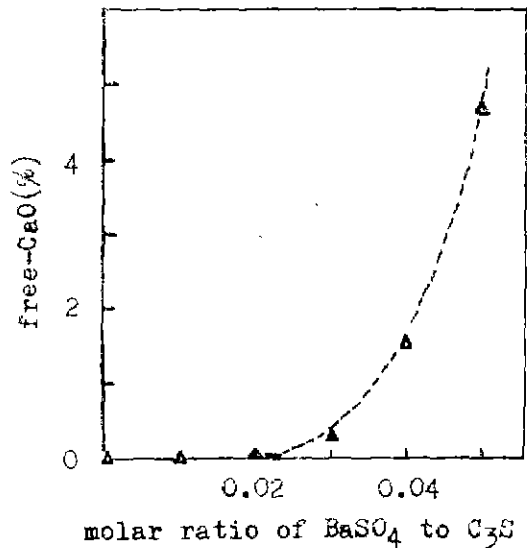


Fig. 1. Free-CaO liberation according to addition of $BaSO_4$ over dissolution limit in $3CaO \cdot SiO_2$.

¹²⁾ R: rhombohedral, M: monoclinic, T: triclinic

¹⁷⁾ 커호프키 예: C_3S 에 對하여 x mole%의 $BaSO_4$ 를 첨가한 것 · B(x)

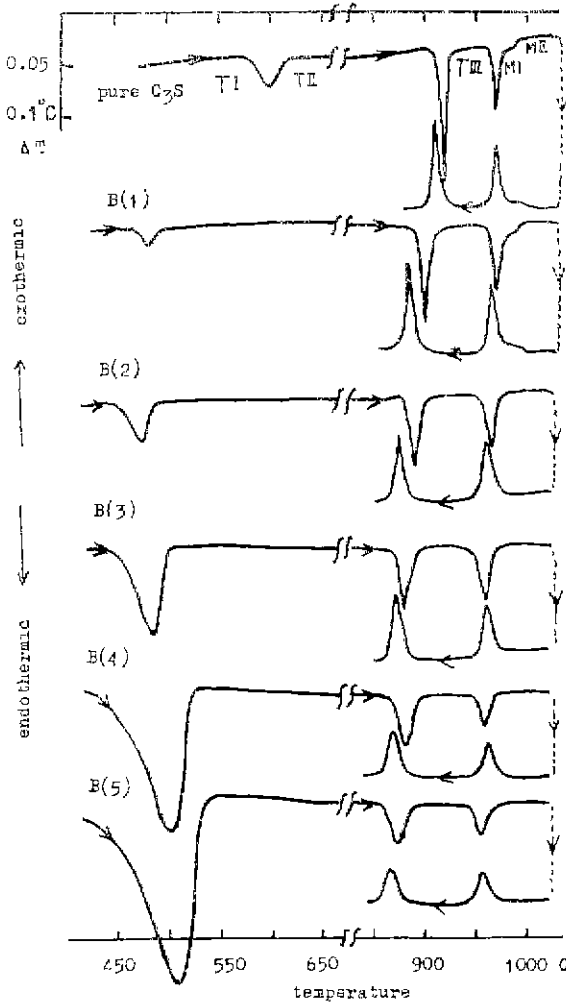


Fig. 2. DTA diagrams of C₃S containing various content of BaSO₄.

치의 분해능과 겹쳐진 peak의 broad化로 T III ⇌ M I 전이 peak와 중복되었다고 생각할 수 있다. T I ⇌ T II 轉移 peak가 BaSO₄ 1 mole% 이상첨가에서 사라지고 500°C 부근에 새로운 peak가 나타나서 첨가량이 증가함에 따라 그 면적이 급격히 증가되어가고 있다. 이 새로운 peak는 free lime 水和物의 脫水 peak로 설명할 수 있으며, 제가열時 나타나지 않으므로 T I ⇌ T II 전이 peak는 아님을 알수있다.

한편 Fig. 4의 low scanning speed에 의한 X線回折圖에서 BaSO₄ 1 mole% 이상 첨가로 (221)과 (2 $\bar{2}$ 1), (224)과 (2 $\bar{2}$ 4)面の 回折 peak가 거의 겹치는 것 같으나 이는 상치의 분해능때문이라 생각되며, (620)과 (6

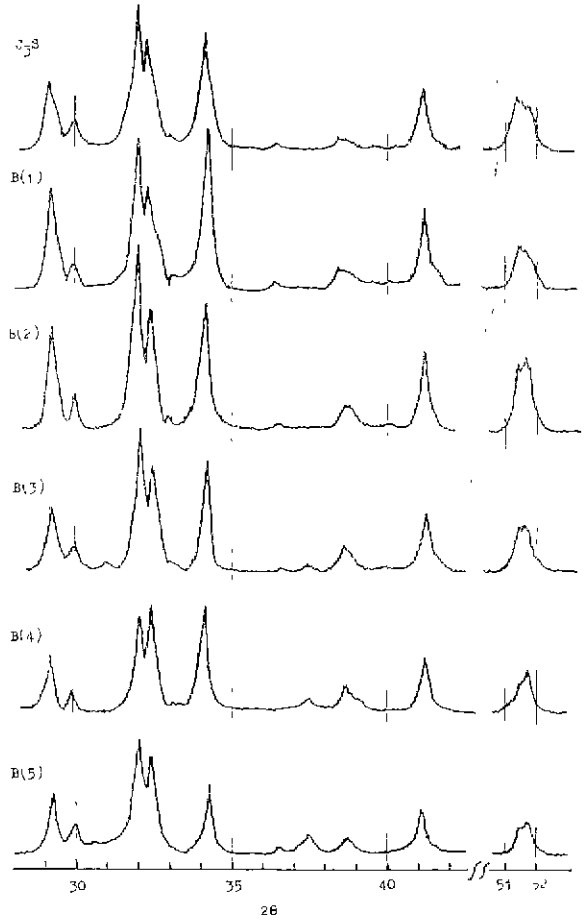


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of C₃S containing various content of BaSO₄; scanning speed, 2 degree/min.

20)회절선의 splitting은 symmetry 變化가 없다는 것을 의미한다. 이는 Fig. 2의 DTA curve에서 triclinic 轉移 peak (T II ⇌ T III, T III ⇌ M I)의 存在에서도 명확히 알수 있다. 즉 BaSO₄가 C₃S 結晶格子中에 固溶되면서 熱間轉移形態와 轉移溫度 및 thermal effect에는 영향을 미치나 symmetry의 變化는 없다.

Fig. 1에서 BaSO₄ 첨가량에 따라 CaO의 유리된 량은 2 mole% 이상에서부터 급증되고 있으며, Fig. 5의 面間隔 변화에서도 2mole% 이상에서는 거의 變化가 없다. 결정격자中에 다른 成分이 固溶되면 격자크기를 변화시킬 수 있으나 固溶限界이상에서는 영향을 주지 못하므로 BaSO₄의 C₃S에 대한 固溶量은 2 mole% 이하라고 말할 수 있으며, 固溶量이상의 첨가는 C₃S 生成을 억제하여 free CaO를 유리시키고 있다. 이것은 前報²¹⁾와 잘 일치된 결과다.

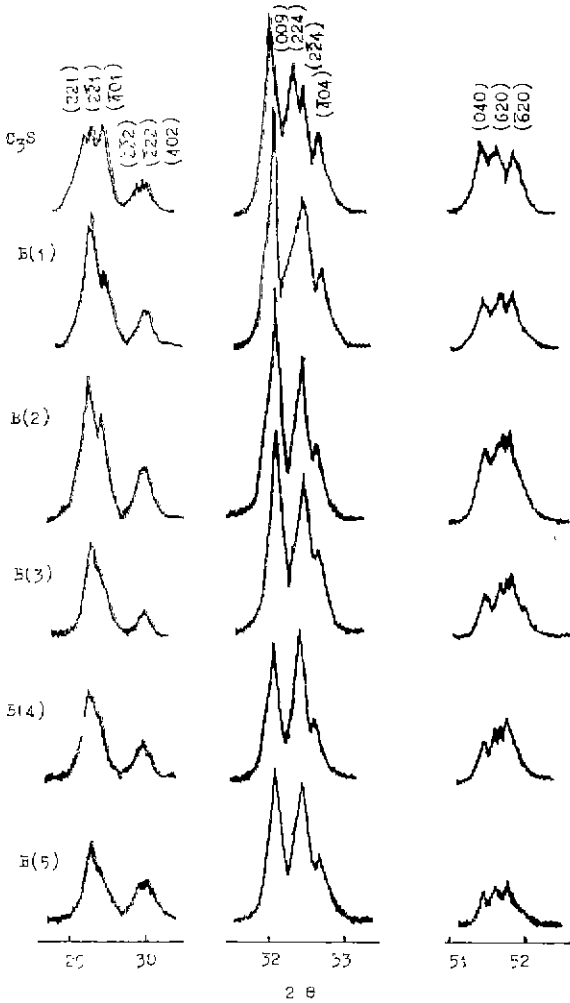


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of C_3S containing various content of $BaSO_4$; scanning speed: 0.25 degree/ min.

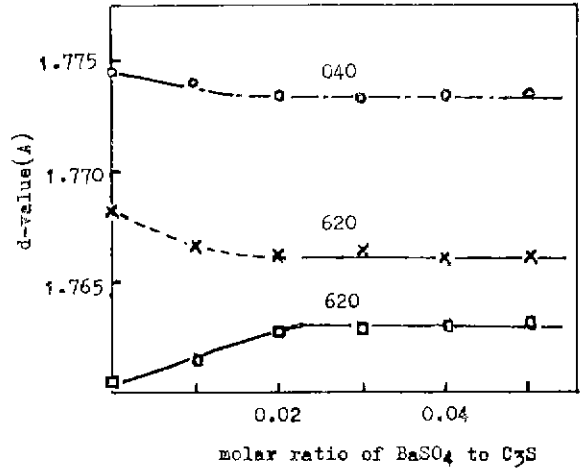


Fig. 5. Changes in d-values with the content of $BaSO_4$ in C_3S .

Table II는 Fig. 4의 X線回折結果로부터 計算된 格子常數이며, 이들 값으로부터 計算된 各面의 面間隔과 實測値는 잘 일치되었다. $BaSO_4$ 가 고용되어 含量에 따라 角β 및 γ가 점차 高角度(90°)쪽으로 이동하는 것은 (221)과 (221), (224)과 (224) 및 (620)과 (620) 面의 回折線이 점차 가까워지는 것에 의하며, 또 a축 위에서 약간의 팽창 및 b축 위에서 약간 수축하는 경향이 있으나 주로 c축상의 수축으로 單位格子의 부피가 약간 감소하고 있다. 이 結果는 $BaSO_4$ 의 影響因子가 매우 복잡하여 解析하기 어려우며, Ba^{+2} 과 Ca^{+2} 의 치환고용만으로는 설명하기 곤란하다.

Table 1 Characteristic properties of transitions in pure $3CaO-SiO_2$.

transition temp. (°C)	characteristic effects		allotropic form	space group
	X-ray	DTA		
1050	change of symmetry, continuous deformation of cell	no peak	R	R3m
990	no change of symmetry, change of cell volume	very small reversible peak	M II	C_{1m1}
980	change of symmetry, change of cell volume, superstructure	strong reversible peak	M II	C_{1m1}
920	no change of symmetry, no change of supercell volume	strong reversible peak	T III	C_1
600	no change of symmetry, small deformation of cell, possibly second superstructure	broad reversible peak	T II	C_1
			T I	C_1

Table II. Lattice constants of pure C₃S and C₃S containing BaSO₄.

	a(A)	b(A)	c(A)	α	β	γ	volume of unit cell (Å ³)
pure C ₃ S	12.198	7.104	25.095	90°	89°44'	89°44'	2174.55
B(1)	12.202	7.099	25.064	90°	89°50'	89°47'	2170.99
B(2)	12.210	7.093	25.056	90°	89°52'	89°51'	2169.74

IV. 結 論

BaSO₄의 C₃S에 對한 固溶性 및 熱間轉移形態에 미치는 影響을 검토한 結果는 다음과 같다.

- 1) BaSO₄가 C₃S 結晶格子中에 固溶解에 따라 常溫安定型의 대칭성의 變化는 主가 없으나, 熱間轉移形態와 轉移溫度 및 thermal effect에는 影響을 미치며 常溫安定型은 triclinic II 이다.
- 2) BaSO₄의 C₃S에 對한 固溶限界는 2 mole% 以下이다. 그 以上 量가는 C₃S 生成을 阻害한다.
- 3) C₃S에 BaSO₄ 固溶은 主로 c 軸의 收縮을 일으켜 C₃S 單位格子부피를 감소시킨다.

References

- 1) J.W. Jeffery, "Crystal Structure of Tricalcium Silicate," *Acta Cryst.* 5 (1) 26 (1952); by *Ceram. Abstr.*, 1952, August, p. 150a.
- 2) J.W. Jeffery, "Tricalcium Silicate Phase," *The 3rd I.S.C.C.* London*, 1952, 30(1954); by *Ceram. Abstr.*, 1956, July, p. 139d.
- 3) G. Yamaguchi and H. Miyabe, "Precise Determination of the 3CaO·SiO₂ Cells and Interpretation of Their X-ray Diffraction Patterns," *J. Am. Ceram. Soc.*, 43 (4) 219 (1960).
- 4) E., Woermann, Th. Hahn and W. Eysel, "Chemical and Structural Investigations on the Solid Solutions of Tricalcium Silicate," *Zement-Kalk-Gips*, 16 (9) 370(1963).
- 5) H. Miyabe and D.M. Roy, "Reexamination of the Polymorphism of Ca₃SiO₅," *J. Am. Ceram. Soc.*, 47 (7) 318 (1964).
- 6) A.I. Boikova and N.A. Toropov, "Stoichiometry and Polymorphism of Tricalcium Silicate," *Dokl.*

Akad. Nauk SSSR, 156 (6) 1428 (1964); by *Chem. Abstr.*, 61, 7917 f(1964).

- 7) M. Bigare, A. Guinier, C. Mazieres, M. Regourd, N. Yannaquis, W. Eysel, Th. Hahn and E. Woermann, "Polymorphism of Tricalcium Silicate and Its Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, 50 (11) 609 (1967).
- 8) A. Guinier and M. Regourd, "Structure of Portland Cement Minerals," *The 5th I.S.C.C.*, Tokyo, 1968, 1, 1(1968).
- 9) A.I. Boikova, "The Effect of Chromium Oxide on the Structural Transformations in Tricalcium Silicate," *The 5th I.S.C.C.*, Tokyo, 1968, 1, 234 (1968).
- 10) R. Kondo and K. Yoshida, "Miscibilities of Special Elements in Tricalcium Silicate and Alite and the Hydration Properties of C₃S Solid Solutions," *The 5th I.S.C.C.*, Tokyo, 1968, 1, 262 (1968).
- 11) Th. Hahn, E. Woermann and W. Eysel, "Crystal Chemistry of Tricalcium Silicate Solid Solutions," *The 5th I.S.C.C.*, Tokyo, 1, 61 (1968).
- 12) N.A. Toropov, "Cation and Anion Replacements in Structure of Tricalcium Silicate," *The 5th I.S.C.C.*, Tokyo 1, 49 (1968).
- 13) 徐一榮, 崔相紘, "Portland Cement Clinker 生成反應에 미치는 CaSO₄ 및 BaSO₄의 影響", *窯業學會誌* 11 (1) 27 (1974).
- 14) I.I. Kholin, Z.B. Entin and Yu. S. Malinin, "The Interaction of β-Dicalcium Silicate and Tricalcium Silicate with Barium Oxide," *Nauch. Soobsheniya, Gosudarst. Vsesoyuz. Nauch-Issledovatel. Inst. Tsement. Prom.*, No. 10, 24 (1960); by *Chem. Abstr.*, 55, 18057i (1961).

* International Symposium on the Chemistry of Cement