

# C<sub>2</sub>S 생성 및 상변태에 미치는 미량성분의 영향

박춘근\* · 홍성윤 · 오희갑

<쌍용중앙연구소>

## 1. 서 론

C<sub>2</sub>S는 포틀랜드시멘트 클링커의 주요 결정광물중의 하나로서 많은 장점을 갖고 있다. 즉, 소성과정에서의 적은 에너지소비, 낮은 수화발열특성, 후기재령에서의 수화물의 물리화학적 안정성 등이다. 이와 같은 특성을 갖는 C<sub>2</sub>S광물이 상대적으로 폭넓게 활용되지 못하는 이유는 초기재령에서의 낮은 수화활성과 클링커링 반응 과정에서의 높은 안정상인 β-C<sub>2</sub>S에서 상온 안정상인 γ-C<sub>2</sub>S로의 상변태특성을 동시에 지니고 있기 때문이다.<sup>1-3)</sup> 소성반응에서의 안정화제의 사용은 클링커광물의 상안정성을 증대시키고 초기재령에서의 수화활성을 높이는 역할을 하는 것으로 보고<sup>4-5)</sup>되고 있으나 C<sub>2</sub>S에 첨가되는 미량성분의 영향에 대한 연구는 그리 활발히 이루어지지 않고 있다. 결정격자내에 도입되는 미량성분의 종류에 따라 β-C<sub>2</sub>S의 상안정성은 각기 다른 양상으로 나타나며 이러한 안정화기구의 차이는 미량성분의 이온정전하량과 이온반경의 비 (Ionic electrovalence / Pauling's radius ratio)와 열역학적인 해석으로 설명될 수 있다.<sup>6-9)</sup>

본 연구에서는 β-C<sub>2</sub>S의 상안정성 및 생성특성에 미치는 미량성분의 영향을 고찰하기 위한 수단으로 B, S, K가 첨가된 β-C<sub>2</sub>S의 결정격자의 변화와 상변태특성 및 미세조직 특성을 살펴 보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1 β-C<sub>2</sub>S의 합성

β-C<sub>2</sub>S를 합성하기 위해서 시약급원료인 CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O를 C<sub>2</sub>S가

되도록 화학양론적으로 조합하여 1000℃ 에서 1 시간동안 탈탄산과정을 거친후 지름 2.0cm정도의 구(球)형태로 성형하여 전기로내에서 소성을 행하였다. β-C<sub>2</sub>S의 소성온도별 생성특성을 고찰하기 위하여 1200, 1250, 1300, 1350, 1400℃의 온도에서 각각 30분간 소성하고 공기중 냉각을 행한후 β-C<sub>2</sub>S의 결정구조변화, 소성성 등을 검토하였다. 또한 냉각조건별 특성을 검토하기 위해 1400℃, 3시간 소성된 β-C<sub>2</sub>S를 냉각속도 300℃ /hr로 로내에서 1400, 1200, 1000, 500℃까지 냉각 후 공기중 냉각을 실시하여 이때의 결정구조변화와 β→γ의 상전이 현상을 관찰하였다. 본 실험에 사용된 C<sub>2</sub>S의 원료조합을 Table 1에 나타내었다. 이때 비교를 위하여 미량성분이 첨가되지 않은 순수 C<sub>2</sub>S를 1400℃, 3hr의 소성조건에서 합성하였다.

### 2.2 시차열분석

소성·냉각중에 일어나는 C<sub>2</sub>S의 상변태 과정을 고찰하기 위하여 시차열분석을 행하였으며 이때 승온 및 냉각속도는 2℃/min 이었다.

### 2.3 X-선 회절분석

소성·냉각과정중에 발생하는 결정상태변화

Table 1. Compositions of mixtures used in the study. (wt. %)

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

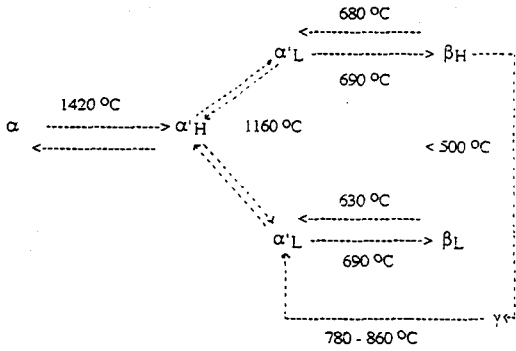


Fig.1 Polymorphic transformations of each C<sub>2</sub>S crystal.

를 파악하고자 X-선 회절분석을 실시하였다. 이때  $\beta$ -C<sub>2</sub>S 결정의 d 값 변화를 측정하기 위해 내부표준물질로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 10% 첨가하였다.

2.4 전자현미경 관찰

미량성분에 따른  $\beta$ -C<sub>2</sub>S 결정의 미세조직 특성을 파악코자 주사전자현미경을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 순수 C<sub>2</sub>S결정의 상변태

C<sub>2</sub>S 결정은 소성·냉각과정을 거치면서 여러

Table 2. Crystal parameters of various polymorphs of Dicalcium Silicate crystal (Guinier camaram, after Barnes 1983)

Temp. (°C)	Forms	Crystalline parameters				* S/G (g/cm <sup>3</sup> )
		a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta$ (°)	
1500	$\alpha$	5.526	-	7.307	90	2.94
1250	$\alpha'H$	5.593	9.535	6.860	90	3.11
1000	$\alpha'L$	11.184	18.952	6.837	90	3.14
650	$\beta$	5.554	6.813	9.421	93.6	3.20
20	$\gamma$	5.084	6.773	11.237	90	2.94

\* Specific gravity

At temperature 1420°C  $\alpha \rightleftharpoons \alpha'H$

At temperature 1176°C  $\alpha'H \rightleftharpoons \alpha'L$

At temperature 667°C  $\alpha'L \rightleftharpoons \beta$

At temperature 534°C  $\beta \rightleftharpoons \gamma$

주) H : High temperature form

L : Low temperature form

동질이상 변태를 거친다. C<sub>2</sub>S 결정은 크게는 고온형 결정 ( $\alpha, \beta$ 형)과 저온형 결정 ( $\gamma$ 형)으로 나뉘며 각 동질이상 다형은 고유의 변태온도와 결정학적 특성을 갖는다. (Fig1, Table 2)

본 실험에서 제조된 순수한 C<sub>2</sub>S 조합물의 결정변화상태를 시차열분석에 의하여 관찰한 결과 C<sub>2</sub>S의 조합물은 소성과정중에 CaCO<sub>3</sub>의 분해반응을 거쳐 최종적으로 C<sub>2</sub>S 결정이 합성되며 합성된 C<sub>2</sub>S 결정을 서서히 냉각하면 결정격자의 재배열과 관계 있는 4개의 발열피크를 관찰할 수 있게 된다.(Fig. 2) 각 온도에서의 흡열피크가 나타내는 의미는 다음과 같으며 Barnes의 결과<sup>7)</sup>와 일치함을 알 수 있다.

3.2  $\beta$ -C<sub>2</sub>S의 상안정성

예비실험을 통하여 첨가량이 결정된 미량성분 (B, S, K)에 의한  $\beta$ -C<sub>2</sub>S의 상변태 특성결과를 Fig.3에 나타내었다. 반응의 평형상태를 유지하기 위해 소성시 승온속도 및 냉각시 냉각속도를 2°C/min로 하여 반응간의 상변태를 관찰한 결과 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 시편은 상온까지 안정한  $\beta$ -C<sub>2</sub>S를 유지한 반면 K<sub>2</sub>O나 SO<sub>3</sub>를 첨가한 시편에서는 냉각과정에 따라  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ 의 변태과정을 거치는 불안정한 상태를 보이고 있다. 이는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가에 의한 C<sub>2</sub>S전이 활성화에너지가 K<sub>2</sub>O나 SO<sub>3</sub>첨가 경우보다 높아  $\beta \rightarrow \gamma$ 의 전이가 용이하게 일어나지 않기 때문이다. C<sub>2</sub>S 결정격자에 고용되는 미량성분은 그 종류에 따라 격자치환모드가 다르며 다음과 같은 방식으로 고용된다.

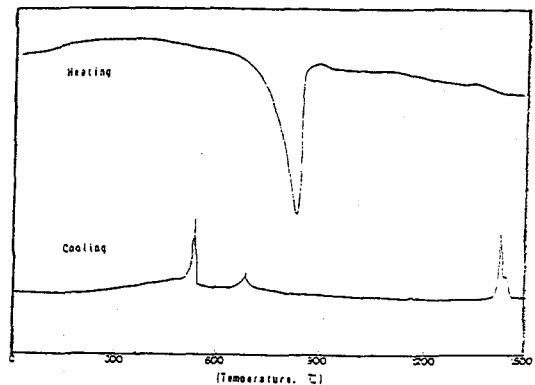
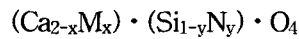


Fig.2 Formation and phase transformation of pure C<sub>2</sub>S

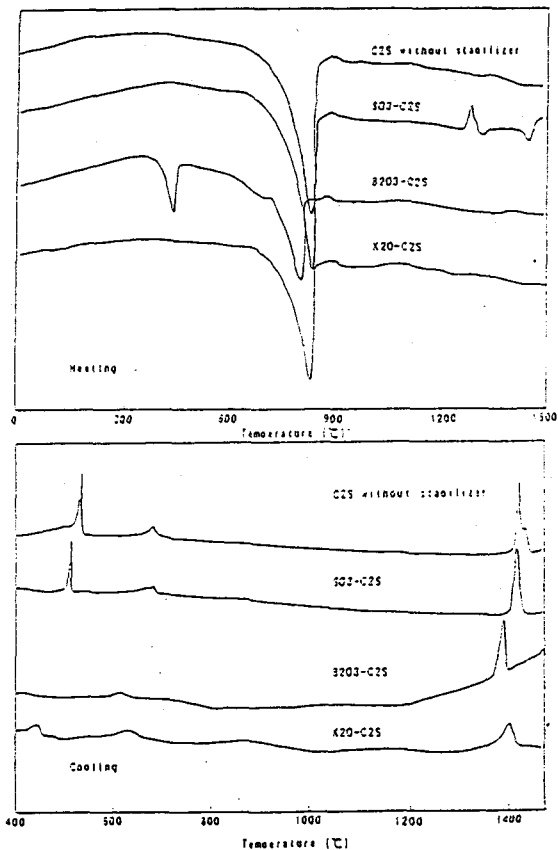


Fig.3 Phase transformation of C<sub>2</sub>S stabilized by various stabilizers

본 실험에 사용된 미량성분중 B, S는 Si<sup>4+</sup> 위치에, K는 Ca<sup>2+</sup> 위치에 치환된다. 미량성분의 종류에 따른 이온반경의 차, 치환모드에 따른 극성(Polarization)차는 격자결합을 야기한다. 이러한 상황을 열역학(E=U-TS)적으로 해석하면 외부이온의 결정격자내 도입은 엔트로피를 증가시켜 C<sub>2</sub>S의 상변태에 관련된 자유에너지를 낮추는 역

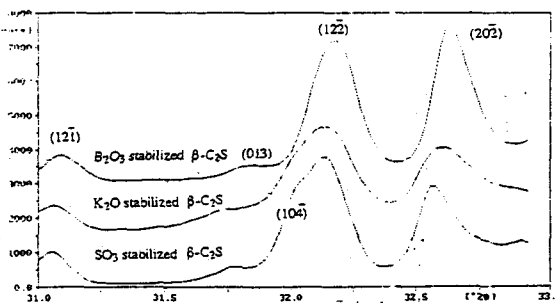


Fig.4 XRD patterns of C<sub>2</sub>S stabilized by stabilizers (1400°C for 3hrs, and cooled by air blow)

할을 하지만 한편으로는 격자 뒤틀림을 일으켜 C<sub>2</sub>S 결정상태를 불안정하게 하는 내부에너지를 증가시킨다. 따라서 미량성분의 도입에 의해서 엔트로피의 증가보다 격자뒤틀림에 의한 내부에너지의 증가가 더욱 클 경우에는 냉각속도를 충분히 크게하지 않는 한 계(system)의 자유에너지의 증가를 초래하여 C<sub>2</sub>S의 상안정성이 저해를 받는다. 본 실험에서와 같이 냉각속도가 충분히 느린 조건에서 첨가된 미량성분의 종류에 따라 C<sub>2</sub>S의 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 미량성분에 따라 β-C<sub>2</sub>S의 안정화 효과가 크게 차이가 났으나 공기중 냉각을 실시한 경우에는 본 실험에서 사용된 미량성분 모두가 β-C<sub>2</sub>S를 안정화시키는 효과를 보였다. 이는 미량성분중 B를 제외하고는 β-C<sub>2</sub>S의 안정화에 냉각속도가 매우 중요한 역할을 하고 있음을 시사하는 것이다. Fig.4에 각종 미량성분에 의해 안정화된 β-C<sub>2</sub>S의 X-선 회절도를 나타내었다.

### 3.3 미량성분에 의한 β-C<sub>2</sub>S 생성특성

#### 3.3.1 소성온도의 영향

미량성분이 첨가된 C<sub>2</sub>S조합물의 소성온도에 따른 소성성 및 결정구조 변화를 Table 3에 나타내었다. SO<sub>3</sub>를 첨가한 시편에서는 낮은 온도(1200°C)에서도 반응이 이루어져 f-CaO 값이 1%이하가 된 반면 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 1350°C, K<sub>2</sub>O는 1400°C에 이르러 f-CaO의 값이 1% 이하가 되었다. 또한 β-C<sub>2</sub>S 결정에서 (122)면의 d값 변화를 보면 SO<sub>3</sub> 첨가시편은 1200°C부터 2.78 Å의 일정한 수준을 유지하고 있으나 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O 첨가시편은 소성온도 증가에 따라 d 값이 2.78 Å로 수렴하는 것을 알 수 있다.

이 결과는 소성온도 변화에 따른 f-CaO값의 결과와 일치되는 것으로 β-C<sub>2</sub>S의 합성시 SO<sub>3</sub> 첨가가 소성측면에서 가장 효과적인 것을 알 수 있다. Fig.5에 소성온도별에 따라 미량성분에 의해 안정화된 C<sub>2</sub>S의 X-선 회절도를 나타내었다.

Table 3. Change of crystal structure and f-CaO content as a function of sintering temperature.

Specimens	Temperature (°C)	d of $\beta$ -C <sub>2</sub> S (Å)*	f-CaO (%)
K <sub>2</sub> O 3%	1200	2.7840	1.9
	1250	2.7935	1.7
	1300	2.7920	1.6
	1350	2.7942	1.5
	1400	2.7861	0.7
SO <sub>3</sub> 3%	1200	2.7823	0.5
	1250	2.7817	0.2
	1300	2.7825	0.2
	1350	2.7821	0.2
	1400	2.7805	0.2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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

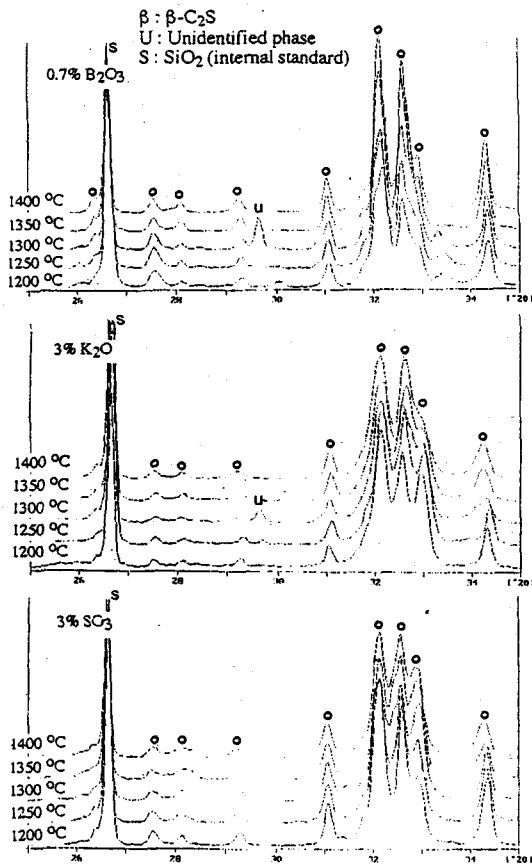


Fig.5 XRD patterns of C<sub>2</sub>S stabilized by stabilizer as a function of temperature.

### 3.3.2 냉각조건의 영향

냉각조건에 따른  $\beta$ -C<sub>2</sub>S의 결정변화를 연구하기 위하여 안정제를 첨가한 시편을 1400 °C에서 3시간동안 소성한후 냉각 속도 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. K<sub>2</sub>O에 의해 안정화된 시료는 1400 °C의 고온에서 냉각이 되면 고온 안정상에서 상온안정상인  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S로의 전이에 의해 결과적으로 발생하는 클링커 분해현상인 dusting 현상이 나타나지 않았다, 그러나 냉각 시작온도가 1200 °C이하로 낮게되면 dusting 현상이 매우 심하게 나타났다. 또한, 결정구조 변화는 냉각 시작온도가 낮아짐에 따라 결정면(122)의 값이 감소되는 현상을 보인다. SO<sub>3</sub>에 의해 안정된 시편들도 역시 1400 °C 고온에서 냉각되면 dusting 현상이 나타나지 않으나 온도가 저하되면 dusting 현상이 나타난다. 결정구조 변화 역시 K<sub>2</sub>O의 경우와는 달리 냉각 시작온도가 저하될수

Table 4 Structural changes of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S crystal and dusting phenomena as a function of start of cooling temperature.

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

특 결정 파라미터의 d 값이 증가된다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의해 안정화된 시편들은 1400°C 고온에서는 전혀 dusting 현상이 나타나지 않았고 온도가 저하되어도 거의 dusting 현상은 나타나지 않았다. 결정 격자 변화는 냉각시작온도와 무관하게 거의 일정한 값을 보였다.

이는 β-C<sub>2</sub>S가 γ-C<sub>2</sub>S로 상변태가 일어날 때 결정내에 존재하는 안정화제의 크기와 전하의 영향으로 결정구조가 변하기 때문이다.

C<sub>2</sub>S 결정 내에서의 이들 첨가제의 역할은 고온에서 (Ca<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>) · (Si<sub>1-y</sub>N<sub>y</sub>) · O<sub>4</sub> 구조내의 양이온들과 치환하여 상온에서 안정한 상태가 되도록 한다. 즉, B<sup>3+</sup>와 S<sup>6+</sup>는 Si<sup>4+</sup>와 치환하고 K<sup>+</sup>는 Ca<sup>2+</sup>와 치환한다.

치환하는 과정에서 안정화 역할은 치환하는 원자의 반경 및 전하 (polarization)이 큰 영향을 미친다. K<sub>2</sub>O를 안정화제로 사용한 시료의 경우 냉각시작온도가 저하됨에 따라 안정화제의 역할이 감소되고, 결정에 존재하여 β-C<sub>2</sub>S를 안정화 시키던 K는 밖으로 빠져나가게 된다. 이때 부수적으로 β-C<sub>2</sub>S의 결정구조가 변하게 되는데 dusting이 일어남에 따라 결정구조의 parameter인 (122)면에서의 d값이 작아지는 변화가 일어난다. 반면에 SO<sub>3</sub>의 경우는 냉각시작온도에 K<sub>2</sub>O의 경우보다 덜 민감하다. 그결과 낮은 냉각시작온도에서도 dusting 현상이 K<sub>2</sub>O에 비교하여 작다. 결정구조 변화는 냉각시작온도가 저하되어 dusting 현상이 일어날 때 고전하의 S 이탈에 따라 (122)면의 d값이 커진다. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우에는 B의 이온반경이 작고 3가의 양이온을 갖고 있기 때문에 매우 견고하게 β-C<sub>2</sub>S 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 C<sub>2</sub>S의 광물 생성 및 상온에서 안정화에 미치는 첨가제의 역할을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첨가제로 사용한 K<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub> 및 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 고온안정상인 β-C<sub>2</sub>S에 Ca와 Si의 양이온과 치환하여 상온에서도 안정하게 하는 효과가 있다. 특히, 첨가제에 의해 안정화가 일어날 때 결정구조의 변화가 일어난다. 본실험에서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 β-C<sub>2</sub>S의 상온에서 안정화효과가 제일 크게 나타났다. SO<sub>3</sub> 및 K<sub>2</sub>O도 고온에서 소성된 C<sub>2</sub>S 결정구조가 냉각과정중에 냉각조건에 의한 영향을 검토한 결과 고온에서 냉각이 시작되는 경우 이들 첨가제의 역할이 크나 냉각시작온도가 낮은 경우에는 γ-C<sub>2</sub>S로의 상변태가 일어난다. 이러한 상변태가 일어나는 동안 상온에서 안정적으로 남은 β-C<sub>2</sub>S 결정의 구조가 변하게 된다. 특히, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 시료는 dusting 현상도 적게 나타나지만 냉각조건이 β-C<sub>2</sub>S 결정구조에 미치는 영향이 적게 나타난다. 반면에 SO<sub>3</sub> 및 K<sub>2</sub>O의 경우에는 냉각조건이 β-C<sub>2</sub>S 결정을 상온에서 안정화 시키는 역할이 상대적으로 작으나 각각의 안정화 역할이 감소될 때 결정구조 변화를 일으키나 냉각시작온도가 낮아짐에 따라 결정격자 크기는 반대적으로 나타났다.

#### <참고 문헌>

1. X. Feng and S. Long, Cement and Concrete Research, 16, 587 - 601, 1986
2. F. Puertas, F. P. Glasser et al., Cement and Concrete Research, 18, 783 - 788, 1988
3. D. L. Kantro and C. H. Weise, Jour. Amer. Cerm. Soc., 62, 621 - 626, 1979
4. K. Fujii and W. Kondo, Jour. Amer. Cerm. Soc., 62, 161 - 167, 1979
5. D. Menetrier and I. Jawed et al., Cement and Concrete Research, 10, 425 - 432, 1980
6. H. E. Schwiete, Zement Kalk Gyps, 21, 359, 1968
7. N. J. Barnes et al., Jour. of Mater. Sci. Letter, 4, 1293 - 1295, 1985
8. P. Fierens and J. Tirloca, Cement and Concrete Research, 13, 267 - 276, 1983
9. G. M. M. Bell, J. Benstend and F. P. Glasser et al., Advances in Cement Research, 3 23 - 27, 1990