

## Modified Belite Cement 구성광물의 생성에 미치는 인산석회 및 중정석의 영향

채우형 · 최상훈

한양대학교 무기재료공학과

(1996년 4월 15일 접수)

### The Effects of $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{BaSO}_4$ on Formation of Modified Belite Cement Minerals

Woo-Hyeong Chae and Sang-Heul Choi

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Hanyang Univ

(Received April 15, 1996)

#### 요 약

인산석회, 중정석을 첨가하여 Modified Belite Cement(MBC)의 주광물인  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  및  $\text{C}_4\text{AF}$ 의 소성반응에 미치는 영향을 연구하였다. 인산석회는  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 를 안정화시켰고,  $\text{C}_4\text{AF}$ 의 형성을 방해하였다. 중정석은  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 의 생성온도를 낮추고,  $\text{C}_4\text{AF}$ 의 형성을 향상시켰다. 두 첨가제는  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 의 생성반응을 방해하였고, MBC 조성 클링커의 소성성을 저하시켰다. 소성된 클링커에서 인산석회의  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 중정석의  $\text{SO}_3$ 가  $\text{C}_2\text{S}$ 에 잘 고용되었고, 중정석의  $\text{BaO}$ 은  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 에 더 잘 고용되었다.

#### ABSTRACT

Phase forming reactions of  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  and  $\text{C}_4\text{AF}$  which are major minerals of modified belite cement were investigated by adding calcium phosphate and barrite. It has been found that calcium phosphate stabilizes  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  phase, while have negative effects on formation of  $\text{C}_4\text{AF}$ . Barrite lowers the forming temperature of  $\text{C}_2\text{S}$  and accelerates the formation of  $\text{C}_4\text{AF}$ . Both additives retard the formation of  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ , and lower the burnability of MBC clinker. It also has been found that  $\text{P}_2\text{O}_5$  and  $\text{SO}_3$  are well-incorporated in  $\text{C}_2\text{S}$ , and  $\text{BaO}$  is well-incorporated in  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ .

**Key words:** Modified belite cement, Calcium phosphate, Barrite

#### 1. 서 론

최근 시멘트 공업에서 고기능성 시멘트로서 Belite계 시멘트가 개발, 실용화되면서, 이 Belite계 시멘트를 부분적으로 보완한 Modified Belite Cement(이하 MBC)에 대한 관심이 높아지고 있다. MBC는 보통 포틀랜드 시멘트(이하 OPC)의 주광물인  $\text{C}_3\text{S}$ 가 없고,  $\text{C}_2\text{S}$ 를 주광물로 하고 여기에 낮은 온도에서 소성이 되는  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 를 함유하는 시멘트로서,  $\text{C}_3\text{S}$ 가 없기 때문에 소성온도가 낮아지고, 원료중의  $\text{CaCO}_3$  함량이 적어지므로, 시멘트 클링커 소성시 발생하는  $\text{CO}_2$  양도 적다. MBC의 일반적인 소

주) 시멘트 화학에서의 관례상 다음과 같이 표기함.

$\text{CaO}$ : C,  $\text{SiO}_2$ : S,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : A,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : F,  $\text{SO}_3$ :  $\bar{\text{S}}$

성온도는 약  $1300^\circ\text{C}$ 이며, 이 온도에서 주광물인  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ 가 안정하게 생성이 된다. 이때 소량의 불순물 성분은 용액의 형성 상태와 클링커의 물리적인 성질을 변화시켜, 클링커의 반응성에 영향을 미친다. 클링커 광물의 고온형의 동질이상을 안정화 시키는 첨가제는 많이 알려져 있으며<sup>1-4)</sup>, 특히,  $\text{C}_2\text{S}$ 의 안정화와 수화에 미치는 첨가제의 효과에 대해서도 많은 연구가 수행되었다<sup>5-8,11-14)</sup>. Chan<sup>11)</sup> 등은  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 를 안정화시키는 첨가제가  $\text{C}_2\text{S}$ 의 입자주위에 비정질상의 형성을 도와 상온으로 냉각시 준안정상태의  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 를 유지하게 된다고 보고한 바 있고, Heur<sup>11)</sup> 등은 구속된 매트릭스를 이루는  $\text{C}_2\text{S}$  입자와 free  $\text{C}_2\text{S}$  입자의 자유에너지는 상당한 차이가 있다고 하였다. 또,  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 의 반응성에 미치는 여

러가지 미량 원소들의 영향에 대한 연구도 보고되고 있다<sup>5,10,12).</sup>

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 C<sub>2</sub>S 안정화 효과와 C<sub>2</sub>S의 미세구조, 수화물, 강도발현의 관련성도 연구되었으며<sup>7),</sup> 수산화아파타이트 (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH)를 첨가하였을 때 C<sub>2</sub>S의 형성반응 연구에서, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 1.42% 이상 첨가되면 β와 α'-C<sub>2</sub>S가 안정화되고 수화가 활발해지는 것이 보고되었다<sup>12).</sup> 인산염은 중합체를 만들기 쉽다는 점에서 규산염과 유사한 성질이 있지만, (SiO<sub>4</sub>)<sup>4-</sup>는 3차원적으로 연결이 되어 안정하나, (PO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>는 3정점에서만 연결되어 화학적인 저항성이 약하고 액상형성이 용이하다. BaO와 SO<sub>3</sub>도 C<sub>2</sub>S 생성 촉진효과가 있다<sup>8).</sup> 0.5%의 BaO로 β-C<sub>2</sub>S가, 11.2%의 BaO로 α'-C<sub>2</sub>S가 안정화될 수 있으며, BaSO<sub>4</sub>도 β-와 α'-C<sub>2</sub>S를 안정화시키고, C<sub>3</sub>S의 생성을 억제하는 것이 보고되었다<sup>9).</sup> 이러한 첨가제들은 클링커 용액상의 형성온도, 점도, 표면장력을 변화시켜 클링커 광물의 열역학적인 안정성을 변화시키고, 이로 인해 최종적으로 클링커광물의 수화반응성을 변화시키게 된다.

본 연구에서는 첨가제로서 인산석회와 중정석을 사용할 때, MBC 클링커의 주성분인 C<sub>2</sub>S의 안정화효과와 이에 따른 다른 구성광물인 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$  및 C<sub>4</sub>AF의 소성의 영향을 알아보기 위하여, 이들 클링커 광물 각각에 대하여 소성온도에 따른 생성반응을 검토하고, C<sub>2</sub>S-C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$ -C<sub>4</sub>AF 3성분계 클링커에 대하여 첨가제에 따른 소성상태를 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발원료

주원료로서 시약급의 CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 CaSO<sub>4</sub>와 첨가제로서 시약급의 인산석회(CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)와 중정석(BaSO<sub>4</sub>)을 사용하였다.

### 2.2. 각 클링커 광물의 소성 및 분석

순수한 C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$ , C<sub>4</sub>AF의 생성반응에서 인산석회와 중정석의 첨가의 영향을 알아보기 위하여, 각 클링커 광물의 조성비율로 원료를 혼합하고, 각 조성마다 첨가제를 가하지 않은 시료와 인산석회 3%를 첨가한 시료, 중정석 3%를 첨가한 시료를 각각 준비하여, 전기로를 사용하여 1000°C에서 하소하고, 1050~1350°C의 온도 범위에서 1시간 소성한 후, C<sub>2</sub>S는 물을 분무하는 방법으로 수냉하였고, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$ 와 C<sub>4</sub>AF는 공기중에서 급냉하였다. 소성온도별로 얻어진 각 시료에 대하여 KS에 준하는 방법으로 free CaO 분석을 하였다. 또, 내부표준

물질로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(d=2.085)를 30% 혼합한 후, 느린 주사속도 (2θ : 0.5°/min)의 XRD분석으로 β-C<sub>2</sub>S(d=2.794), C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$ (d=3.757) 및 C<sub>4</sub>AF(d=2.635) 피크의 강도변화를 비교하여 상대적인 광물의 형성정도를 비교하였다.

### 2.3. C<sub>2</sub>S-C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$ -C<sub>4</sub>AF 3성분계 클링커의 소성 및 분석

MBC 클링커조성의 원료조합물의 소성에 첨가제가 미치는 영향을 알아보기 위하여 MBC의 조성을 C<sub>2</sub>S 60%, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$  20%, C<sub>4</sub>AF 20%의 광물조성으로 설정한 원료를 조합하고, 여기에 첨가제를 가하지 않은 시료와 인산석회 3%를 첨가한 시료, 중정석 3%를 첨가한 시료를 각각 준비하여, 전기로를 사용하여 1000°C에서 하소하고, 1050~1350°C의 온도범위에서 1시간 소성한 후 공기중에서 급냉하고, 소성온도별로 얻어진 각 시료에 대하여 free CaO 분석을 하였다. 또 1300°C에서 1시간 소성한 클링커에 대해서는 XRD, SEM 및 EPMA 분석을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 온도증가에 따른 각 클링커 광물상의 생성

#### 3.1.1. C<sub>2</sub>S의 생성

C<sub>2</sub>S 조합원료의 소성에 따른 생성광물의 XRD 분석

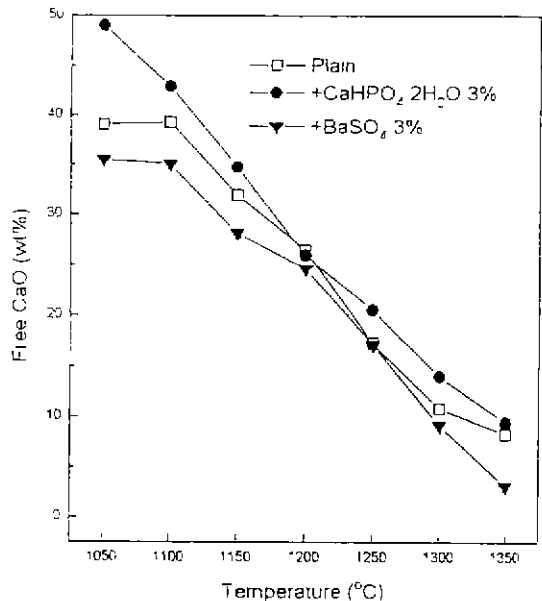


Fig. 1. Changes in free CaO amount with burning temperature in the raw mixtures of C<sub>2</sub>S with or without additives.

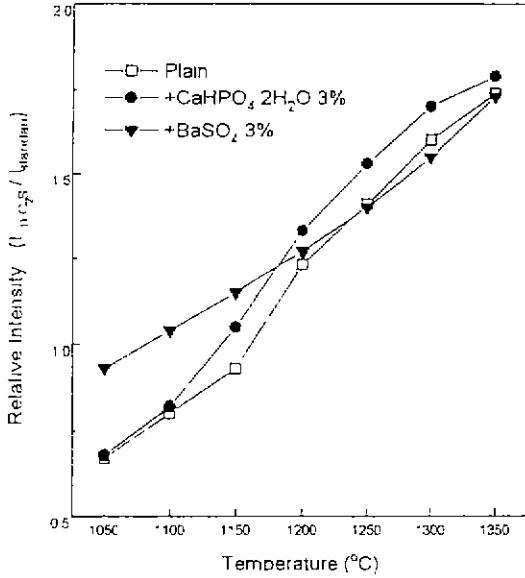


Fig. 2. Changes in XRD peak intensity of  $\beta$ - $C_2S$  with burning temperature in the raw mixtures of  $C_2S$  with or without additives.

결과, 각 온도에서의 소성물에서 나타난 주광물은 첨가제를 가한 것은 대부분이  $\beta$ - $C_2S$ 이며, Plain의 경우  $\beta$ - $C_2S$  이외에  $\gamma$ - $C_2S$ 의 피크가 나타났다. Fig. 1은 free CaO 분석결과이며, Fig. 2는 XRD 분석에서  $\beta$ - $C_2S$  피크를 비교한 결과이다.

인산석회를 첨가한 경우, free CaO의 양은 전체 소성온도구간에서 Plain보다 많으나, XRD 상에 나타난  $\beta$ - $C_2S$ 의 피크는 1150°C 이상에서 더 크게 나타났다. free CaO가 Plain보다 많은 것은 인산석회중에 포함된 CaO 때문일 수도 있으나, free CaO 결과와 비교해 볼 때 그 양의 차이가 크므로 이 경우는 인산석회의 첨가가  $C_2S$ 의 생성반응에 도움이 되지 않는 것으로 보인다. 또,  $\beta$ - $C_2S$  피크가 큰 것은, 인산석회의 첨가가  $\gamma$ - $C_2S$ 로의 전이를 막아  $\beta$ - $C_2S$ 를 안정화시키는 효과가 있기 때문인 것으로 판단된다.  $\beta$ - $C_2S$ 의 안정화는  $C_2S$  입자사이에 액상이 형성될 경우, 이 액상이  $\beta \rightarrow \gamma$  전이시의 부피팽창을 물리적으로 억제함으로써 이루어질 수 있고, 또 용해도가 큰 외부이온이  $C_2S$  내에 고용되면 냉각시  $\beta \rightarrow \gamma$ 의 전이가 느려지므로, 빠른 냉각속도로 전이온도를 통과하면 준안정상의  $\beta$ - $C_2S$ 가 될 수 있다. 인산석회 첨가는 소성온도 증가에 따른 액상의 형성과 인산석회 중의  $P_2O_5$ 의  $C_2S$  내에 고용으로  $\beta$ - $C_2S$ 의 안정화가 잘 이루어진 것으로 보인다.

중정석을 첨가한 경우, free CaO는 전반적으로 Plain

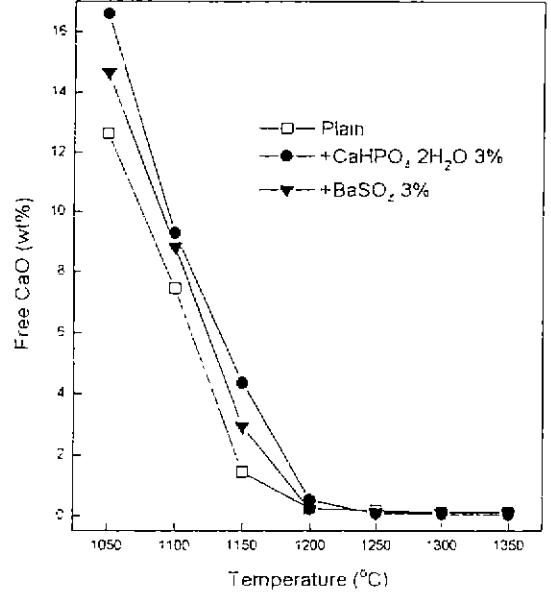


Fig. 3. Changes in free CaO amount with burning temperature in the raw mixture of  $C_4A_3\bar{S}$  with or without additives.

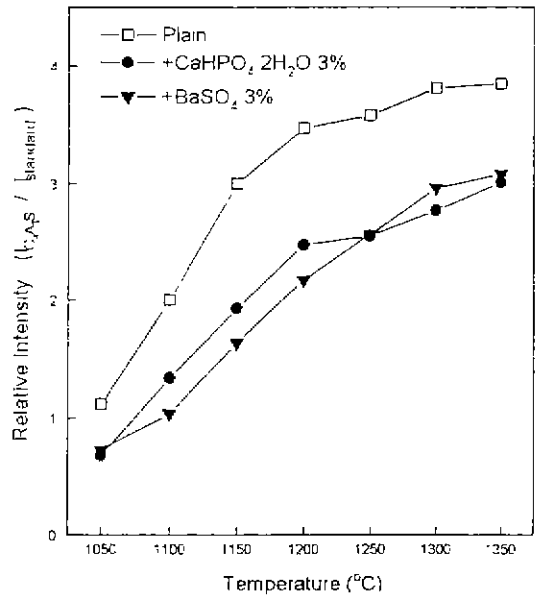


Fig. 4. Changes in XRD peak intensity of  $C_4A_3\bar{S}$  with burning temperature in the raw mixtures of  $C_4A_3\bar{S}$  with or without additives.

보다 적었으며, XRD 분석결과,  $\beta$ - $C_2S$  피크가 1050°C부터 크게 나타나, 중정석의 첨가로  $\beta$ - $C_2S$ 의 안정영역이 낮아지는 것으로 보인다. 즉,  $C_2S$ 에서 용해도가 큰 BaO와

SO<sub>3</sub>의 고용이 β → γ 전이온도를 낮추어, 냉각시 쉽게 β-C<sub>2</sub>S의 준안정상이 유지되는 것으로 판단된다<sup>15)</sup>. 한편, 1250°C 이상에서는 β-C<sub>2</sub>S의 생성상태가 Plain과 비슷하다.

3.1.2. C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄의 생성

Fig. 3과 Fig. 4는 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 조합 원료의 소성온도에 따른 free CaO와 XRD 분석에서 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 피크를 비교한 결과이다.

Free CaO는 1200°C 이하에서는 첨가제를 사용한 시료가 Plain보다 많았고, 1200°C 이상에서는 모두 1% 이하로 나타났다. C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄의 피크는 첨가제를 가한 시료가 Plain보다 약하게 나타났으며, 1200~1300°C의 온도영역에서 Plain에서는 없는 Calcium Aluminate(CA)의 피크가 나타났다(Fig. 5). 이는 첨가제가 없는 경우 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄가 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>로부터 바로 형성이 되나, 첨가제가 있는 경우는 중간과정으로 CA가 먼저 생성되고 이것이 CaSO<sub>4</sub>와 결합하여 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄가 되는 반응(3CA + CaSO<sub>4</sub> → C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄)으로 이루어지기 때문인 것으로 보인다. 한편, 1250°C 이하에는 인산석회를 첨가한 시료가 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄의 형성이 많은 반면, 1250°C 이상에서는 중정석을 첨가한 시료가 더 많은 것은 두 첨가제의 다른 분해온도(인산석회 : 1000°C 이하, 중정석 : 1200°C 이상)<sup>14)</sup> 때문인 것으로 보인다. 결과적으로, 3%의 인산석회와 중정석의 첨가는 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄의 생성을 방해하는 것으로 나타났다.

3.1.3. C<sub>4</sub>AF의 생성

Fig. 6과 Fig. 7은 각각 C<sub>4</sub>AF 조합원료의 소성온도에 따른 free CaO 분석과 XRD 분석에서 C<sub>4</sub>AF 피크를 비교한 결과이다.

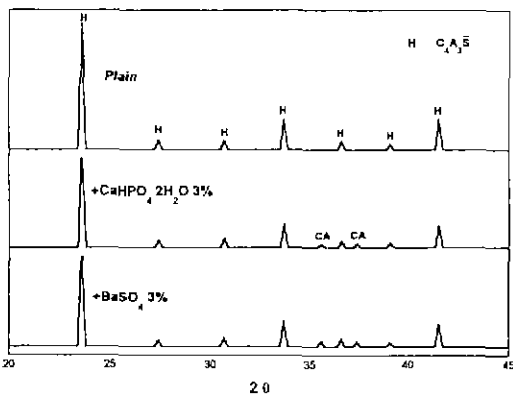


Fig. 5. XRD patterns of each clinkers fired at 1250°C for 1 hr in the raw mixtures of C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ with or without additives.

인산석회를 첨가한 경우, 1200°C까지는 free CaO가 다른 시료에 비해 많으며 1250°C에서 1% 이하로 감소하였다. C<sub>4</sub>AF의 형성은 1150°C 이하에서는 다른 시료보

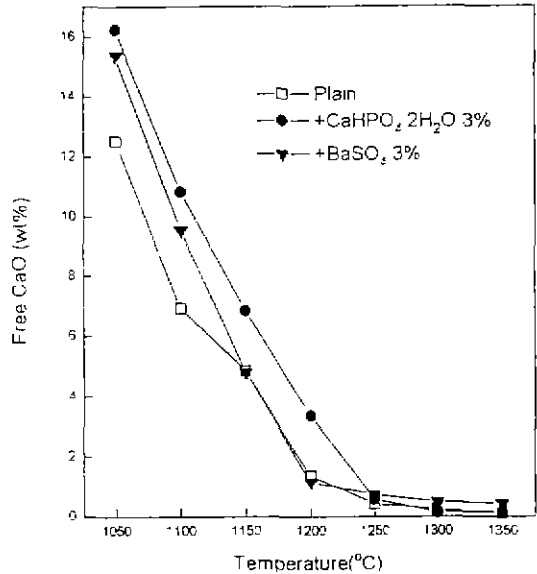


Fig. 6. Changes in free CaO amount with burning temperature in the raw mixtures of C<sub>4</sub>AF with or without additives.

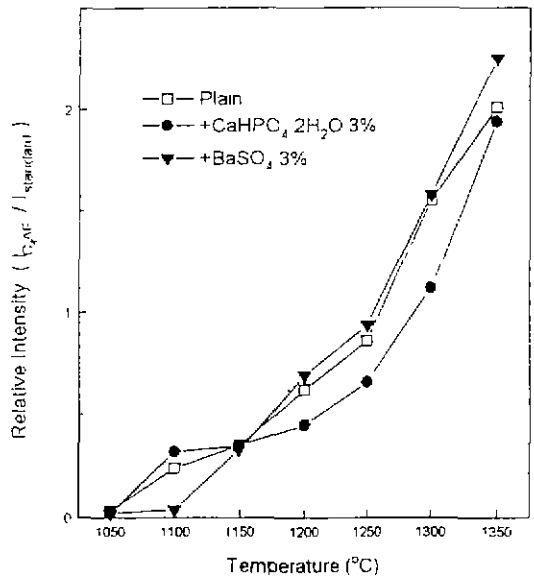


Fig. 7. Changes in XRD peak intensity of C<sub>4</sub>AF with burning temperature in the raw mixtures of C<sub>4</sub>AF with or without additives.

다 크게 나타났으나, 그 이상에서는 적게 나타났다.

중정석을 첨가한 시료는 1150°C 이하에는 Plain보다 free CaO의 잔존량이 많다가 1150°C부터 Plain과 비슷하게 나타났다. 또, 이 온도에서 C<sub>4</sub>AF도 증가하기 시작하여 1300°C까지는 Plain과 비슷한 양상을 보이다가 1350°C에서는 더 커졌다.

C<sub>4</sub>AF의 형성반응은 낮은 온도에서 먼저 C<sub>2</sub>F의 결정 격자로 알루미늄 이온이 얼마간의 액상을 통해 이동함으로써 본격적으로 진행되고, 1350°C 공융점 부근에서 가장 급격히 형성된다<sup>15)</sup>고 볼 때, 액상의 형성이 전체 반응에 가장 큰 영향을 미친다. 인산석회가 C<sub>4</sub>AF의 형성을 돕지 않는 것은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 인하여 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 구조적으로 안정한 Al<sup>3+</sup>+P<sup>5+</sup>O<sub>4</sub>로 되면서 액상형성이 방해받기 때문으로 보인다. 한편, BaSO<sub>4</sub> 첨가의 경우는 1200°C부터 C<sub>4</sub>AF 형성이 증가되었는데, 이것은 BaSO<sub>4</sub>의 융점은 1600°C 부근으로 높으나, 1200°C부터 분해가 시작되는 점으로 미루어<sup>14)</sup>, BaSO<sub>4</sub>의 분해 생성물이 클링커의 액상형성을 돕기 때문인 것으로 보인다.

### 3.2. C<sub>2</sub>S-C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄-C<sub>4</sub>AF 3성분계에서의 첨가제의 영향

Fig. 8은 클링커 조성을 C<sub>2</sub>S 60%, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 20%, C<sub>4</sub>AF 20%으로 설정한 혼합원료를 각 소성온도에서 소성한 클링커의 free CaO 분석결과이다. Plain과 중정석을 첨가한 시료는 1250°C에서 free CaO가 1% 이하로 되었고, 인산석회를 첨가한 시료는 1300°C에서 1% 이하로 되었다.

인산석회의 첨가시 free CaO가 Plain보다 많은 것으로 보아, 광물 단독의 소성반응 결과와 마찬가지로 MBC 클링커에서도 소성성이 좋지 않음을 알 수 있다. 중정석의 첨가시는 각 클링커광물 단독일 때의 소성반응에서와 마찬가지로 1200°C 이상에서 소성성이 향상되는데 이것은 이 온도 이상에서의 BaSO<sub>4</sub>의 분해반응과 연관이 있는 것으로 보인다.

Fig. 9는 1300°C에서 1시간 소성한 클링커의 XRD 회절도로서, 각 시료에서 β-C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 및 C<sub>4</sub>AF의 주피크가 나타나며, Plain에서 나타나는 γ-C<sub>2</sub>S의 피크는 첨가제를 사용한 시료에서는 나타나지 않으므로 첨가제의 사용으로 3성분계 클링커에서도 β → γ 전이가 억제됨을 알 수 있다.

Fig. 10은 이 클링커의 SEM 사진이다. Plain은 2 μm 정도 크기의 둥근 C<sub>2</sub>S가 균을 이룬 상태로 분포하고 있으며, 육각형의 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄는 7 μm 정도의 크기이다. 인산석회를 첨가한 경우, C<sub>2</sub>S의 형태는 Plain의 경우와 비슷하나, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄는 2 μm 정도의 크기로 작았다. 중정석을

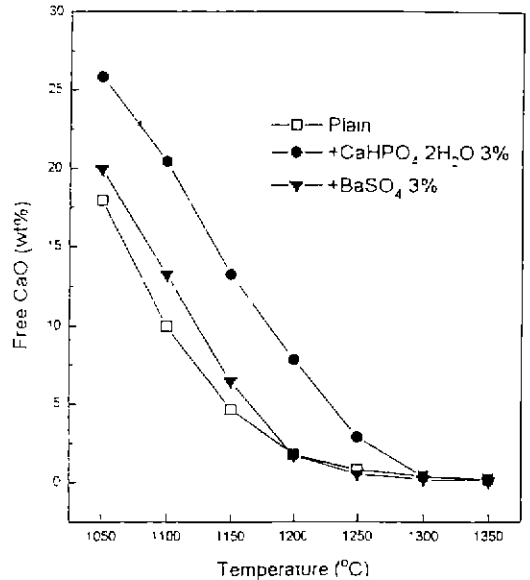


Fig. 8. Changes in free CaO amount with burning temperature in the raw mixtures of MBC clinker with or without additives.

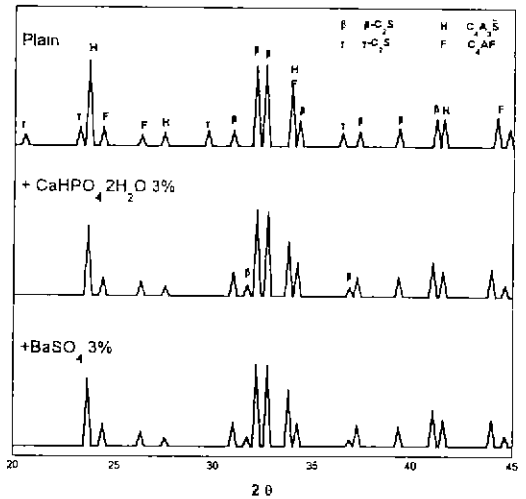


Fig. 9. XRD patterns of MBC clinker with or without additives fired at 1300°C for 1 hr.

첨가한 경우에는 약 5 μm 정도의 C<sub>2</sub>S와 이와 비슷한 크기의 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄가 확인되었으며, C<sub>2</sub>S는 Plain의 경우보다 더 크고 불규칙한 형태였다. 이것은 중정석중의 BaO가 용액의 점도를 증가시킴으로 인해 Ca<sup>2+</sup> 이온의 확산이 억제되기 때문으로 보여진다<sup>16)</sup>. 반면, 첨가제의 사용으로 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄의 크기가 작아지는 것은 중간상인 CA의 생성으로

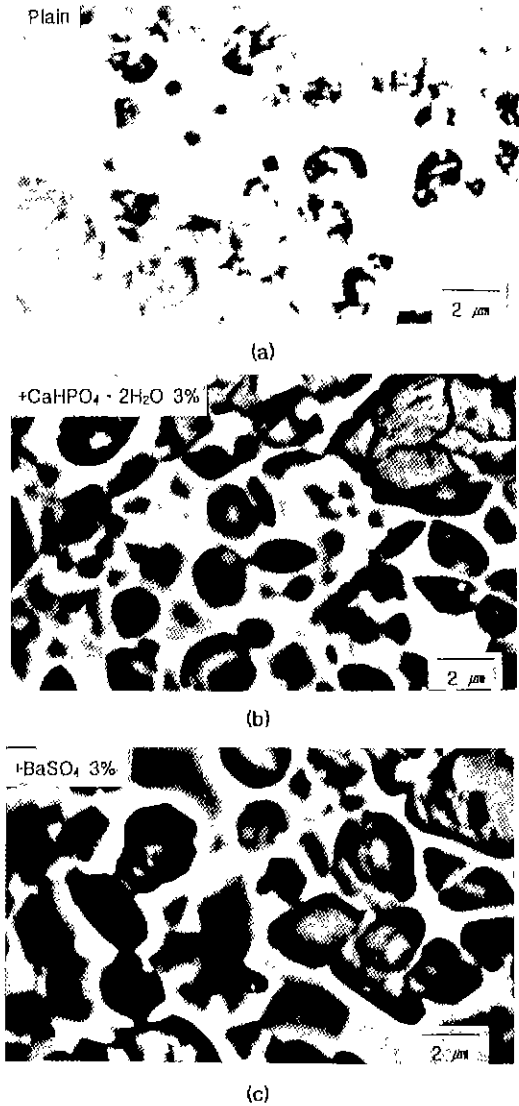


Fig. 10. SEM micrographs of MBC clinkers fired at 1300°C for 1 hr.: (a) Plain, (B) + CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 3%, (c) + BaSO<sub>4</sub> 3%.

C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄의 형성이 지연되고, 이때 미반응 CaSO<sub>4</sub>의 일부가 용액이나 다른 광물에 고용되기 때문으로 보여진다.

Table 1은 각 클링커 중의 C<sub>2</sub>S 상에 대한 EPMA 결과이다. Plain은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 많이 고용된 C<sub>2</sub>S의 고용체로 되어 있다. 인산석회를 첨가한 시료에서는 3.14%의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 C<sub>2</sub>S에 고용되어 있고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 고용량은 Plain보다 적고, SiO<sub>2</sub>도 Plain보다 적게 나타났다. 중정석을 첨가한 시료는 BaO의 고용량이 1.69%이었고, SO<sub>3</sub>는 1.52%로 다른 것에 비해 고용량이 많았다. 이러한

Table 1. Chemical Compositions of C<sub>2</sub>S Phases.

	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO
Ideal	65.11	34.89	—	—	—	—	—
Plain	59.96	35.52	2.49	0.62	1.41	—	—
CP3	63.26	30.72	1.30	0.60	0.98	3.14	—
BS3	61.12	33.42	1.21	1.52	1.01	—	1.69

CP3: + CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 3%      BS3: + BaSO<sub>4</sub> 3%

Table 2. Chemical Compositions of C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ Phases.

	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	BaO
Ideal	36.76	50.12	13.12	—	—	—	—
Plain	36.87	47.86	13.13	1.96	0.20	—	—
CP3	37.09	47.46	12.69	2.00	0.56	0.20	—
BS3	34.47	46.50	12.69	1.95	0.71	—	3.68

CP3: + CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 3%      BS3: + BaSO<sub>4</sub> 3%

고용은 같은 사면체 구조를 갖는 SiO<sub>2</sub>와 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>의 치환고용과, CaO와 BaO간의 치환 때문인 것으로 보인다.

Table 2는 각 클링커 중의 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 상에 대한 EPMA 결과이다. 합성된 클링커에서의 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 상들은 이상적인 결정 조성파 비교시 CaO와 SO<sub>3</sub>의 양은 비슷하나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 적었다. 인산석회를 첨가한 경우, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 C<sub>2</sub>S에서 보다 적게 고용되었으며, 다른 성분들도 Plain이나 중정석 첨가시료와 비교해 보면 함량의 차이가 크지 않은 것으로 보아 인산석회의 첨가로 인한 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 미구조의 직접적인 영향은 적은 것으로 보인다. 중정석을 첨가한 경우, BaO가 3.68%로 C<sub>2</sub>S에서 보다 고용량이 더 많았다. 이 경우 CaO의 양은 다른 것에 비해 적고, SO<sub>3</sub>의 양은 다른 시료와 비슷하므로, Ba<sup>2+</sup>와 Ca<sup>2+</sup>의 치환이 이루어진 것으로 보인다.

이상 합성된 클링커의 C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 상에 대한 SEM 관찰과 EPMA 분석 결과, C<sub>2</sub>S에는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, BaO와 SO<sub>3</sub> 모두 잘 고용되며, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄에는 BaO가 더 잘 고용됨을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

MBC 구성광물인 C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ 및 C<sub>4</sub>AF 각각에 대해 3%의 인산석회, 중정석을 첨가하여 생성반응을 조사한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 인산석회 첨가시 C<sub>2</sub>S의 소성성이 저하되나, γ-C<sub>2</sub>S로의 전이가 억제되어 β-C<sub>2</sub>S의 안정화 효과가 나타났다. 중정석 첨가시 C<sub>2</sub>S의 소성성이 향상되었으며, β-C<sub>2</sub>S의 생성온도가 낮아졌다.

2.  $C_4AF$ 의 생성은 인산석회 첨가시 저하되나, 중정석 첨가시는 향상되었다.

3. 두 첨가제는 모두  $C_4A_3\bar{S}$ 의 생성을 방해하였다. 이는 첨가제가 중간 생성물인 Calcium Aluminate의 생성을 촉진하여  $C_4A_3\bar{S}$ 의 형성을 지연하기 때문인 것으로 생각된다.

4. MBC 클링커 조성물에서 첨가제의 사용으로  $\beta \rightarrow \gamma$  전이가 나타나지 않았다.  $1300^\circ\text{C}$ 에서 소성한 MBC 클링커 상의 미세구조 분석 결과, 인산석회의  $P_2O_5$ , 중정석의  $SO_3$ 가  $C_2S$ 에 잘 고용되었고, 중정석의  $BaO$ 는  $C_4A_3\bar{S}$ 에 더 잘 고용되는 것으로 나타났다.

## REFERENCES

1. I. Nettleship, K.G. Slavick, Y.J. Kim, and W.M. Kriven, "Phase Transformation in Dicalcium Silicate: III, Effects of Barium on the Stability of Fine-grained  $\alpha_1'$  and  $\beta$  Phases," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(10), 2628-2634 (1993).
2. D.M. Roy, and S.O. Oyefesobi, "Preparation of Very Reactive  $Ca_2SiO_4$  Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(3-4), 178-180 (1977).
3. M. Gawlicki, and W. Nocun-Wczelik, "Influence of Thermal Treatment on the Transition of  $\beta \rightarrow \gamma$ - $C_2S$ ," *Proc. 7th Int. Cong. Chem. Cem.*, **2**, 161-165 (1980).
4. C.J. Chan, W.M. Kriven, and J.F. Young, "Physical Stabilization of the  $\beta$  to  $\gamma$  Transformation in Dicalcium Silicate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(6), 1621-1627 (1992).
5. A. Gies, D. Knofel, and M. Bujan, "Influence of Alkalies on the Composition of Belite-rich Cement Clinkers and the Technological Properties of the Resulting Cement," *Cem. Conc. Res.*, **16**(3), 411-422 (1986).
6. I. Jenic, A. Bezjak, and M. Bujan, "Hydration of  $B_2O_3$  Stabilized  $\alpha'$  and  $\beta$  Modifications of Dicalcium Silicate," *Cem. Conc. Res.*, **8**(2), 173-180 (1978).
7. B. Matkovic, V. Carin, R. Halle, and J.F. Young, "Dicalcium Silicates Doped with Phosphates," *Proc. 8th Int. Cong. Chem. Cem.*, **2**, 276-281 (1986).
8. B. Ziemer, and B. Altrichter, "Effect of  $SO_3$  on Formation and Hydraulic Reactivity of Belite," *Cem. Conc. Res.*, **14**(4), 686-692 (1984).
9. I.F. Xiuji, and Z. Yufeng, "Research on an Early Strength Cement Containing High Content of Iron," *Proc. 8th Int. Cong. Chem. Cem.*, **2**, 285-292 (1986).
10. S.I. Ivashchenko, "Cement Based on Modified Portland and Sulfoaluminate-Belite Clinkers," *Proc. 9th Int. Symp. Chem. Cem.*, **2**, 222-26 (1992).
11. A.H. Heuer, N. Claussen, and W.M. Kriven, "Stability of Tetragonal Zirconia Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(12), 642-50 (1982).
12. M. Matkovic, V. Carin, T. Gacesa, and R. Halle, "Reactivity of Belite Stabilized by  $Ca_5(PO_4)_3OH$ ," *Proc. 7th Inter. Cong. Chem. Cem.*, 1-189 (1980).
13. B. Matkovic, and J.F. Young, "Influence of  $BaSO_4$  on the Formation and Hydration Properties of Calcium Silicate: I, Doped Dicalcium Silicates," *Ceramic Bulletin*, **60**(8), (1981).
14. 李鍾根, 無機材料原料工學, pp. 221-222, 半島出版社, 1985.
15. R.H. Bogue, The Chemistry of Portland Cement, pp. 331, 377, Reinhold Publishing, 1955.
16. R. Bucchini, "Influence of the Nature and Preparation of Raw Materials on the Reactivity of Raw Mix," *Proc. 7th Inter. Cong. Chem. Cem.*, **1**, 1-1 (1980).