

C₃AH₆를 이용한 Tricalciumaluminate 클링커의 합성

기태경* · 나현엽 · 송태웅

<경남대학교>

1. 서 론

Portland cement 클링커의 부광물인 알루미늄 삼칼슘(tricalciumaluminate, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 이하 C₃A)은 단독의 클링커로 합성할 경우 소량 석고의 혼합만으로 쉽게 ettringite($3\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)로 수화하므로 2클링커 법에 의한 급결 및 초조강시멘트나 팽창, 고강도시멘트와 같은 특수 시멘트용 첨가제로, 또는 시멘트 이외 목적의 CaO-Al₂O₃계 수화물류(순수한 C₃AH₆ 또는 ettringite 등)를 다량으로 얻기 위한 출발물질로 사용될 수 있다. 그러나 C₃A 단미 클링커를 합성하기 위해서는 공융점(eutectic point, 1360°C) 이상에서 일어나는 액상의 생성과 1539°C에서의 CaO와 액상으로의 분해용융 때문에 이 온도보다 적당히 낮은 온도에서 서냉-분쇄-재소성을 수차례 반복해야만 한다.^{1, 2)} 이러한 어려움이 C₃A의 산업적 생산과 다양한 응용을 제약하는 것으로 보이므로 보다 용이한 C₃A 클링커 합성법의 개발은 산업적으로도 중요한 과제라고 생각된다.

시멘트 광물의 합성에 탄산염이나 산화물 원료 대신 수열법이나 일반 수화법으로 만든 일정 조성의 수화물을 클링커 합성의 출발물질로 사용한 예로 hillebrandite를 활용한 C₂S의 합성³⁾이나 Al₂O₃/CaO 몰비 2인 수화물을 활용한 활성화 CA₂ 클링커의 합성⁴⁻⁶⁾을 들 수 있다. 이에 따르면 수화물의 탈수분해 과정과 분해산물 중의 성분 간 반응을 통한 클링커 생성 시에는 천연원료 중의 탄산염이나 산화물 간의 반응에 비하여 훨씬 낮은 온도에서 목적 광물이 합성되며, 광물

상의 결정화도가 낮고 비표면적이 커서, 고온 소결로 얻은 클링커보다 큰 수화반응성을 나타내는 것으로 알려졌다. 이는 수화과정에서 미세한 척도로 균일 혼합된 구성 성분들이 탈수분해에 의해 고도로 활성화된 상태에서 수화물이나 분해산물의 morphology를 반영하는 형해구조(形骸構造, skeletal structure)의 클링커를 합성하기 때문에 나타나는 현상이라고 생각된다.

본 연구에서는 CaO/Al₂O₃의 총 몰비가 3인 수화물을 출발물질로 한 C₃A 클링커의 합성 거동을 究明함으로서 C₃A 클링커의 보다 용이한 산업적 생산에 필요한 기초자료를 얻고자 하였다. 이 때 출발물질로는 선행의 연구 결과⁷⁾에 따라 패류 양식장에서 발생하는 패각과 gibbsite의 혼합물을 1100°C까지 가열한 후 이를 수화하여 얻은 약한 강도의 경화체(주광물: C₃AH₆)를 사용하였으며 수화물의 열분해와 클링커 광물의 생성 과정 및 클링커의 기본적인 수화특성을 광물상과 미구조 변화를 중심으로 관찰하였다.

2. 실험 방법

클링커 합성의 출발물질은 앞의 연구 결과⁷⁾에 따라 경남 통영 매립장에서 채취한 굴 껍질과 공업용 원료로 시판되는 수산화알루미늄으로 CaO/Al₂O₃ 몰비(이하 C/A비) 3이 되도록 만든 조합물을 1100°C까지 가열·급냉하여 CaO, CA 및 CA₂의 혼합물이 되도록 한 후 이를 펠릿 상으로 수화시키는 방법으로 얻었다. 그림 1은 이 수화물의 X선 회절분석 곡선과 전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 이는 강도가 약한 경화체로

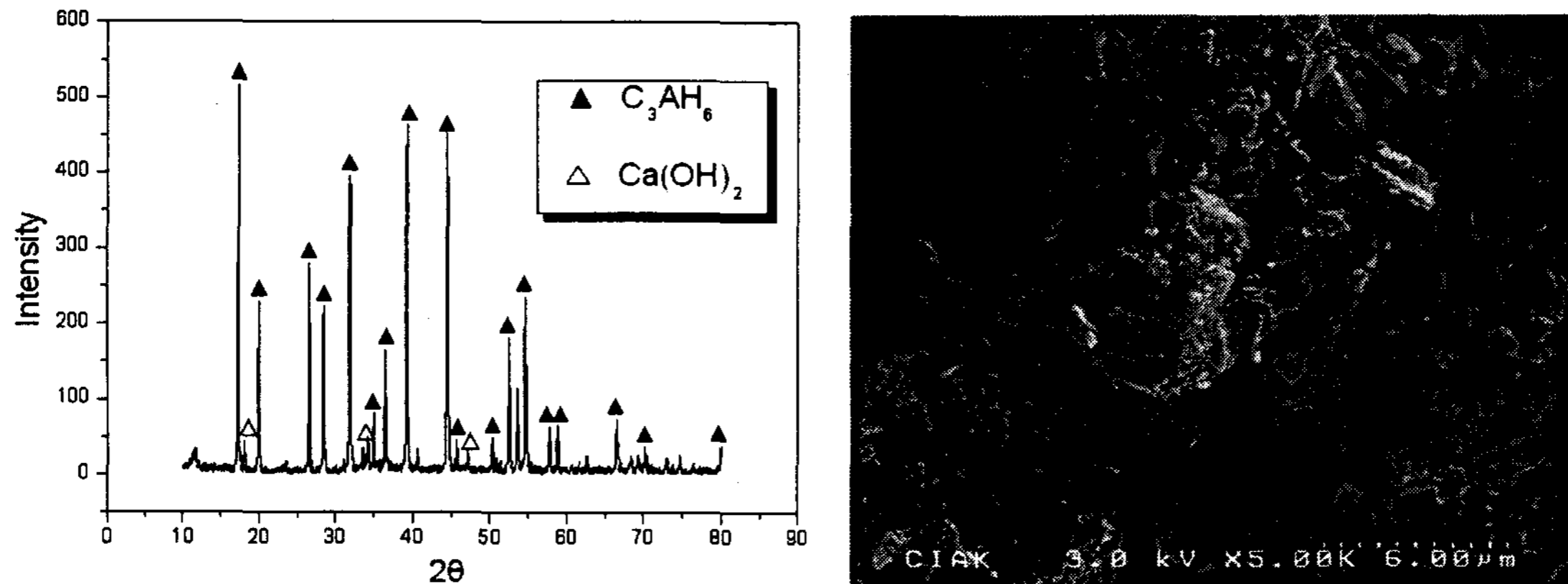


Fig. 1 XRD pattern and SEM microphotograph of starting raw material for preparation of C_3A clinker by hydrate-burning method.

서 직경 6-10 μ m 크기로 생성된 C_3AH_6 가 주광물을 이루고 있고, 이 큰 결정들의 표면이나 사이에는 소량의 $Ca(OH)_2$ 와 비정질 Al_2O_3 가 혼재되어 있어 몰비로 3:1인 CaO 와 Al_2O_3 성분의 혼합 상태는 시료 전체에 걸쳐 매우 미세적인 척도로 균일하게 분산되어 있다고 할 수 있는 상태임이 확인되었다. 이 원료 수화물의 열분석 시험을 통한 수화상의 분해 거동과, 가열 온도 상승에 따른 광물상과 미세구조의 변화를 관찰하여 클링커 합성의 최적 온도를 결정하였으며, 최종 C_3A 클링커는 출발 수화물을 이 온도까지 전기로에서 가열·급냉하는 방법으로 제조하였다. 한편으로는 수화물이 아닌 폐각과 수산화알루미늄의 생 원료 조합물에 의한 클링커 합성 시험을 실시하여 C_3A 생성 여부를 비교·검토하였다. 마지막으로, 수화물 소성법으로 합성된 C_3A 클링커를 분쇄하여 단미 상태 및 2수석고 첨가 상태로 수화시킨 후 수화물의 광물상과 미세구조를 관찰하여 기본적인 수화특성을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 생 원료 조합물의 소성 반응

CaO/Al_2O_3 몰비가 3인 생 원료 조합물을 여러 온도까지 열처리, 급냉한 시료의 X선 회절분석 결과와, 1100 $^{\circ}C$ 이상에서 소성한 클링커의 전자현미경 사진을 <그림 2>와 <그림 3>에 각각

나타내었다. 이 결과로부터 폐각의 $CaCO_3$ 는 90 $^{\circ}C$ 까지 잔존하나 1000 $^{\circ}C$ 에서는 전량이 탈탄산되어 CaO 로 전환되며 수산화알루미늄의 Al_2O_3 성분은 약 300 $^{\circ}C$ -400 $^{\circ}C$ 에서의 gibbsite의 분해 이후 이 온도까지 계속 비정질 상태로 그대로 존재함으로써 $CaO-Al_2O_3$ 계 광물은 생성되지 않음을 알 수 있다. 1100 $^{\circ}C$ 부터는 CaO 표면에서의 비정질 Al_2O_3 와의 반응으로 인해 $CaO \cdot 2Al_2O_3$ (이하 CA_2), $CaO \cdot Al_2O_3$ (이하 CA)와 같은 $CaO-Al_2O_3$ 계 광물이 생성되기 시작하고, 1200 $^{\circ}C$ 에부터는 $C_{12}A_7$ 도 생성되면서 CaO 결정의 표면은 평활성을 잃고 이들 광물로 덮이는 것이 관찰된다. 1300 $^{\circ}C$ 가 되면 CA_2 와 CA 는 CaO 와의 반응으로 인해 소멸되면서 $C_{12}A_7$ 의 증가와 함께 목적광물인 C_3A 가 처음으로 나타나며 이 때 클링커의 미세구조는 원래의 CaO 결정이 불록불록한 표면을 가진 반응 층에 의해 더욱 두껍게 에워싸인 모습을 보인다. 이 온도까지의 반응 과정을 정리하면, CaO 결정 표면에서의 비정질 Al_2O_3 와의 반응에 따라 CA_2 와 CA 가 차례로 생성되고, 이것들과 CaO 의 계속된 반응으로 $C_{12}A_7$ 과 C_3A 가 차례로 생성되면서 온도의 상승에 따라 반응 층은 CaO 결정의 내부로 두터워져 C_3A 의 생성 양이 증대되는 과정이라고 고찰된다. 그러나 그림 3의 사진 D에서 볼 수 있는 바와 같이 온도가 더 올라가면 급격한 액상의 생성으로 인해 C_3A 를 주광물로 하는 클링커는 얻을 수 없음을 알 수 있다. 이러한 이유는, 다량의 미반

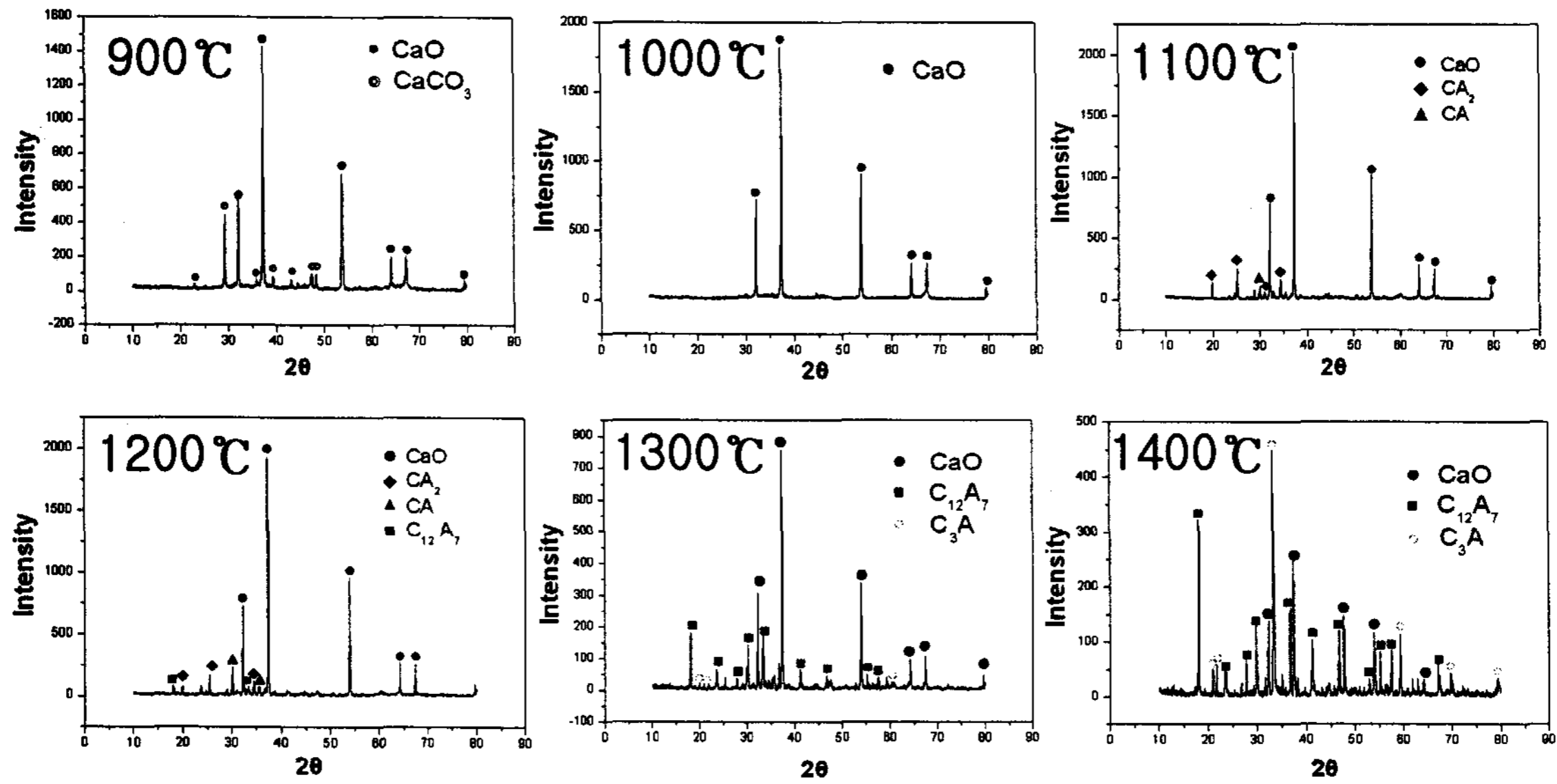


Fig. 2 XRD patterns of clinkers prepared by normal clinking method at various temperatures.

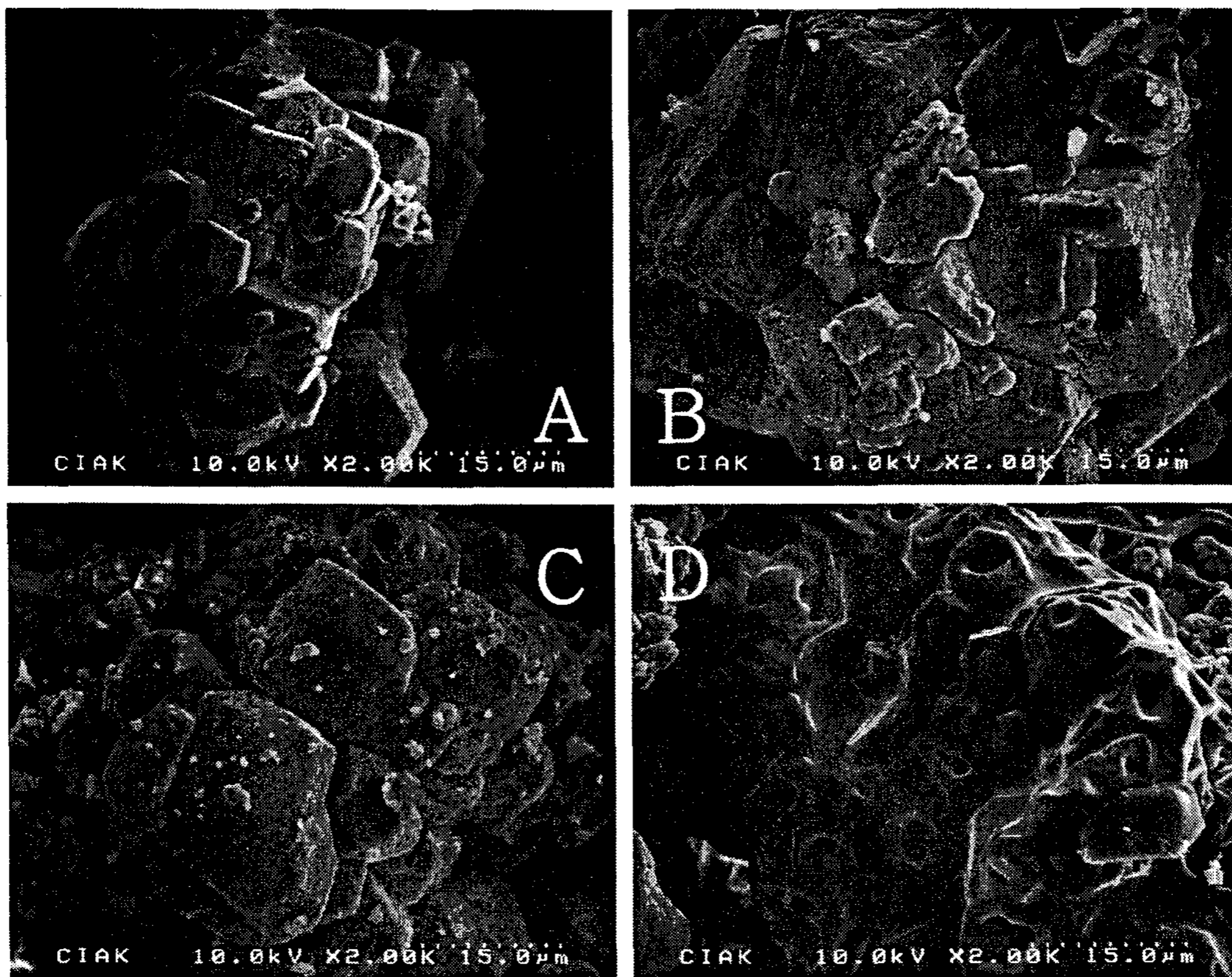


Fig. 3 SEM microphotographs of clinkers prepared by normal clinking method at (A) 1100, (B) 1200, (C) 1300 and (D) 1400°C.

용 CaO가 남아 있는 상태에서는 생성물의 평균 조성이 목적조성(C₃A)보다 많은 alumina를 함유하고 있으므로 상태도^{1, 2)}상의 C₃A와 C₁₂A₇의 공용조성 범위에 들기 때문인 것으로 사료된다. 1400°C 가열 후 급냉한 시료의 XRD 결과는 이러한 공용반응으로 인해 생 원료 조합물의 단회소성으로는 C₃A 클링커를 만들 수 없음을 잘 보여주고 있다.

3.2 수화물 소성법에 의한 C₃A클링커의 생성

3.2.1 수화물의 열분해 반응

<그림 4>는 C₃AH₆를 주광물로 하는 출발물질의 열분석 결과를 나타낸 것이다. 이 결과로부터 우선 C₃AH₆의 열분해는 2 단계로 일어남을 알 수 있는데 309°C의 흡열 피크는 주 탈수반응에 의한 것이고 442°C의 흡열 피크는 주 탈수반응 중 전이된 C₃AH_{1.5}의 분해에 의한 것으로 생각되며 이는 그동안 알려진 C₃AH₆의 분해 거동²⁾과 거의 일치된다. 출발 원료의 XRD pattern(그림 1)에서 보이던 Ca(OH)₂는 그 양이 매우 적어서 열분석으로는 분해 거동이 추적되

지 않았다. <그림 5>는 출발물질을 여러 가지 온도까지 가열한 후 급냉한 시료의 광물상을 나타낸 것으로서, C₃AH₆의 열분해 직후부터 C₁₂A₇이 생성되어 400°C 가열 시료에서는 주 결정상이 됨을 분명히 보여주고 있다. 이로부터, 생 원료 혼합물을 출발원료로 한 앞의 3.1항의 실험에서는 1200°C가 되어야 생성되기 시작한 C₁₂A₇이 수화물의 소성 시에는 현저히 낮은 온도에서 생성되는 것을 확인할 수 있다. 이는 생 원료 혼합물에서의 산화물간의 반응과는 달리 수화물의 열분해 산물간의 반응이 C₁₂A₇의 생성에 매우 유리함을 뜻하며, 이러한 원인으로는 분해산물의 결정화학적 불안정성과 반응 성분간 혼합상태의 미시적 균일성 외에도 분해산물의 고 비표면적이 크게 작용했을 것으로 보인다. 이는 <표 1>에 나타낸 바와 같이 열분해 온도 구간에서 출발물질의 비표면적이 급상승함으로서 반응 표면의 증가와 반응의 용이성을 증진시킬 것이기 때문이다. 이 온도에서 시료 내에 존재하는 미반응 CaO는 XRD pattern으로 보아 비정질 상태로 존재하나 C₃AH_{1.5}의 분해로 생긴 물과 반응하여 일시적으로 소량의 Ca(OH)₂를 생성했다가 다시 탈수분해하여 600°C가 되면 CaO 결

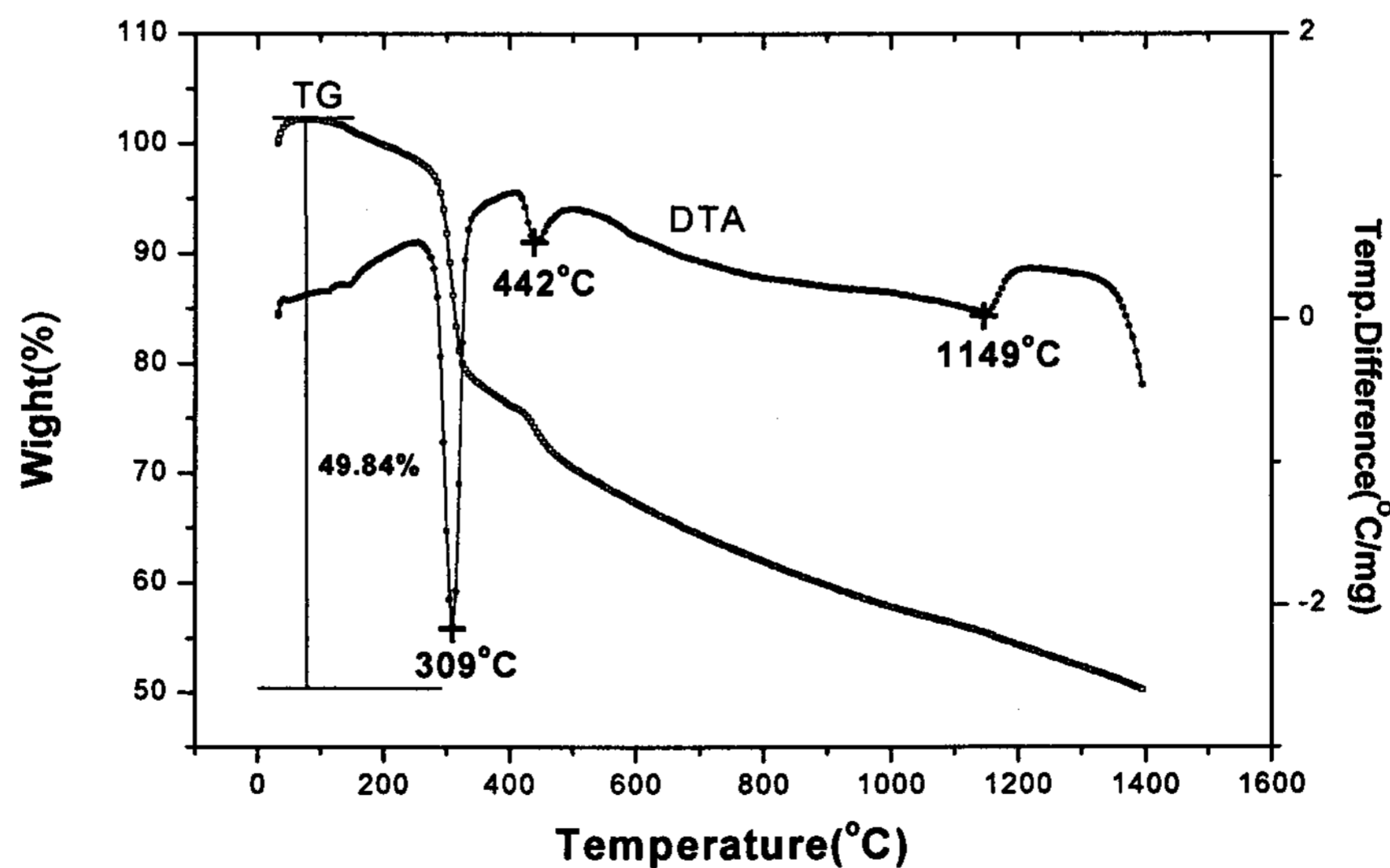


Fig. 4. DTA/TG curve of starting raw material for preparation of C₃A clinker by hydrate-burning method.

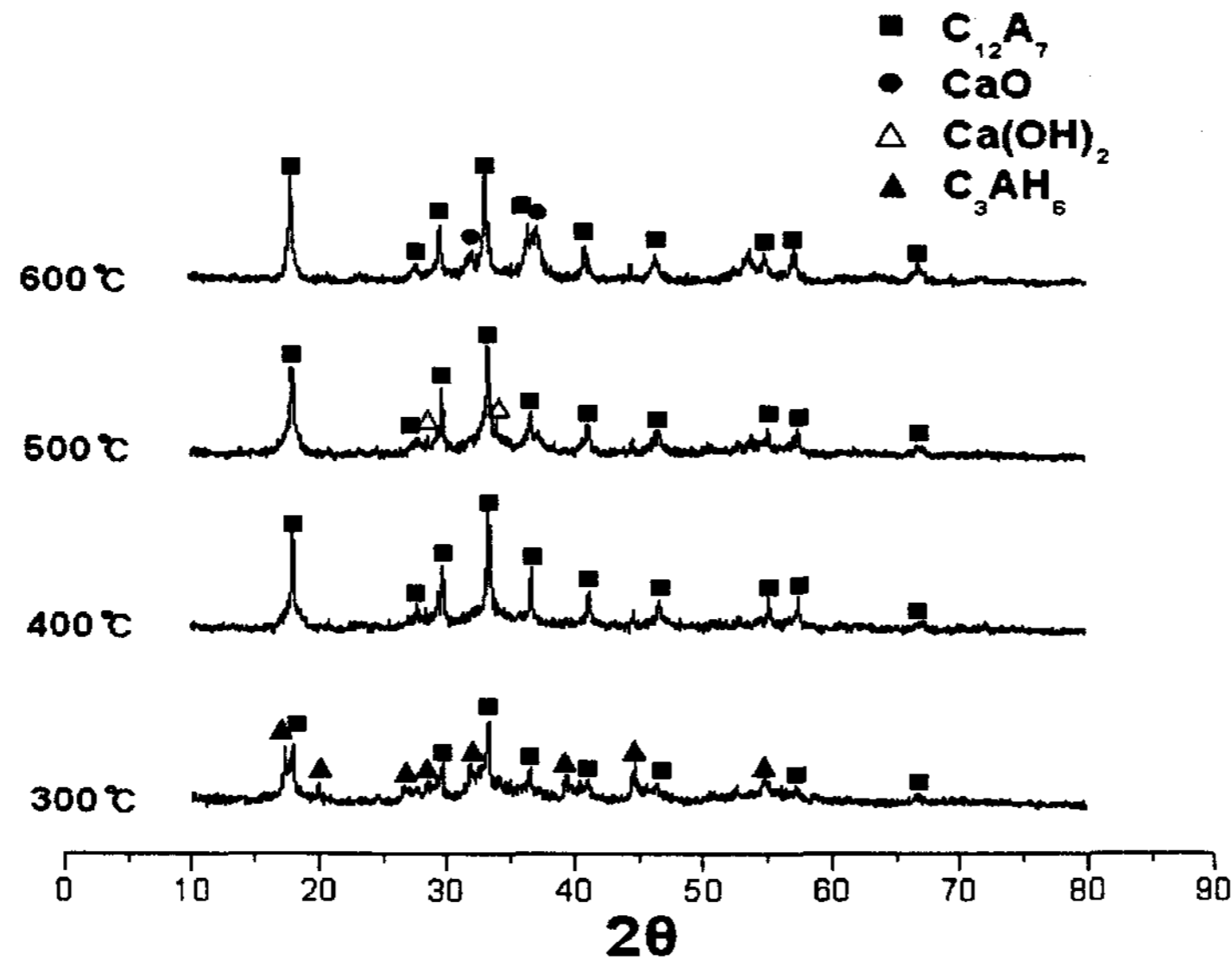


Fig. 5. XRD patterns of samples obtained from starting raw materials after heating to various temperatures.

Table. 1. Specific Surface Area of Heated Products Prepared by Hydrate-burning Method at Various Temperatures

Heating temperature(℃)	Room temp.	500	700	800	1050	1150
BET(m ² /g)	0.9946	6.1127	20.8367	14.0659	6.5873	1.6570

정므로 변함으로서 열분해가 완료된 시료는 C₁₂A₇과 CaO에 소량의 비정질 상이 혼합된 상태로 된다. 그 이상으로 온도를 올리면 XRD pattern 상으로 볼 때 비정질 상이 점차 사라지고 결정상의 peak가 좀 더 발달하는 점 외에는 광물상에는 아무런 변화도 없음이 확인되었다.

3.2.1 Tricalciumaluminate 생성 반응

<그림 6>은 클링커 제조의 출발물질인 수화물을 1000-1150℃ 구간에서 50℃ 간격으로 온도차를 두고 가열, 급냉하여 얻은 클링커들의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 이로부터 1000℃ 가열 시료는 비정질 상을 거의 포함하지 않는 C₁₂A₇과 CaO의 혼합물임을 알 수 있다. 원래의 출발조성으로부터 계산한 이들의 중량비는 이론적으로 약 2.75:1이며 이는 전량이 반응하면 C₃A 단미의 클링커가 합성되는 비율이다. 가열 온도

를 1100℃까지 올려도 XRD pattern은 이 상태로 아무런 변화 없이 지속되지만 1150℃에서는 중간상의 생성이 없이 일거에 C₃A로 변한 것을 알 수 있다. 즉, 앞의 3.1에서 생 원료 조합물을 출발원료로 한 실험의 경우 CA₂와 CA의 생성과 소멸을 거쳐 최종적으로는 C₁₂A₇, C₃A 및 CaO가 혼재된 클링커 밖에 얻을 수 없었던 것에 비교하면, 여기에서는 C₃A 생성 거동이 전혀 다를 것을 보여준다. C₃A가 일제히 생성된 1150℃는 이미 <그림 4>의 DTA 곡선에서 변곡점(1149℃)으로 나타나 있으며 이 온도는 열분해 과정에서 생성된 C₁₂A₇과 CaO의 반응으로 C₃A가 합성되는 특정 온도임을 알 수 있다. <그림 7>은 위와 같은 네 가지 클링커의 전자현미경 사진으로서, 이를 확대 관찰한 결과 1000℃ 시료에서는 직경 수십 nm급의 무수한 연결 기공으로 이루어진 미세 다공체가 수화물의 윤곽을 가진 덩어리 형

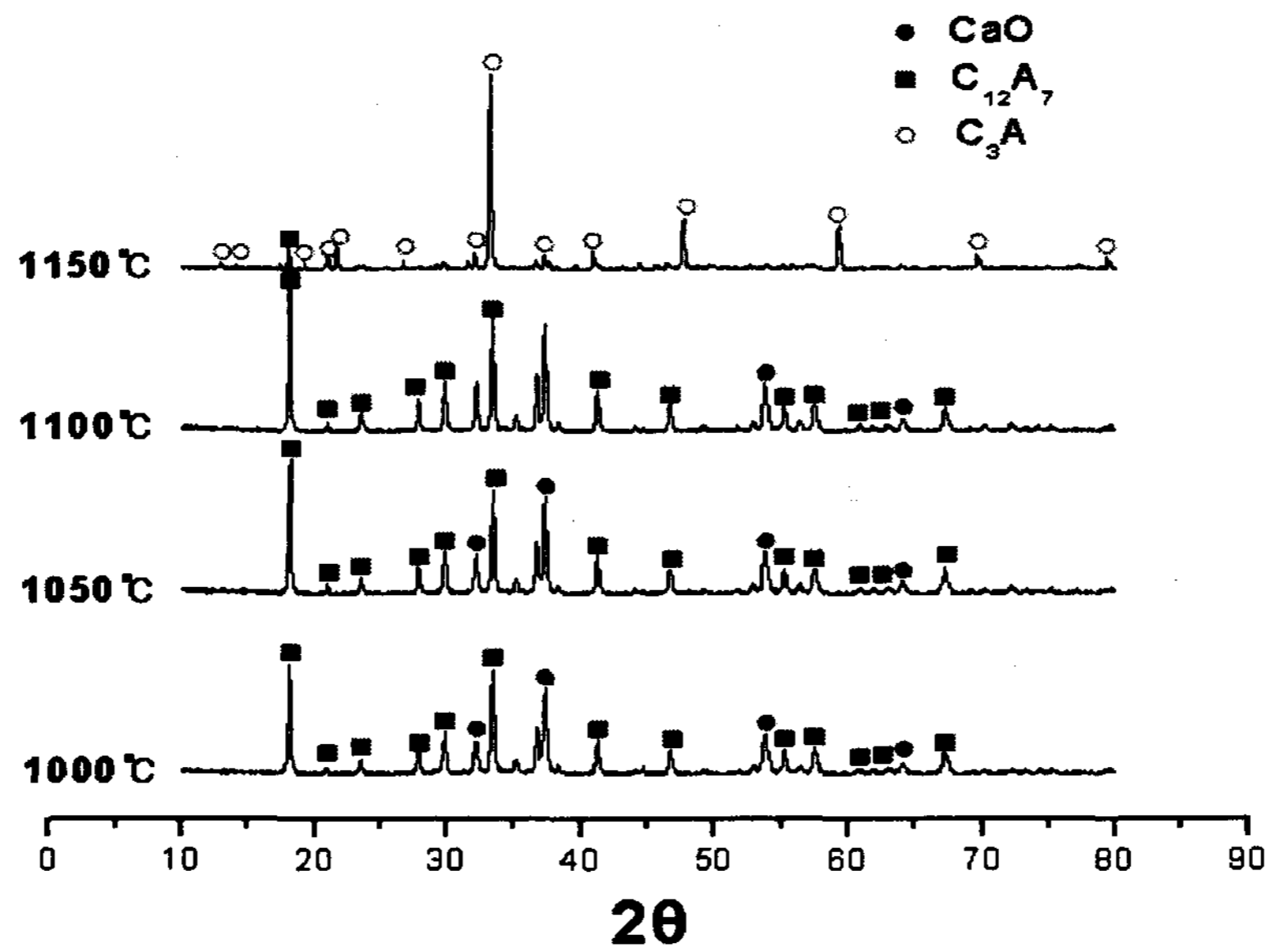


Fig. 6. XRD patterns of clinkers prepared by hydrate-burning method at various temperatures.

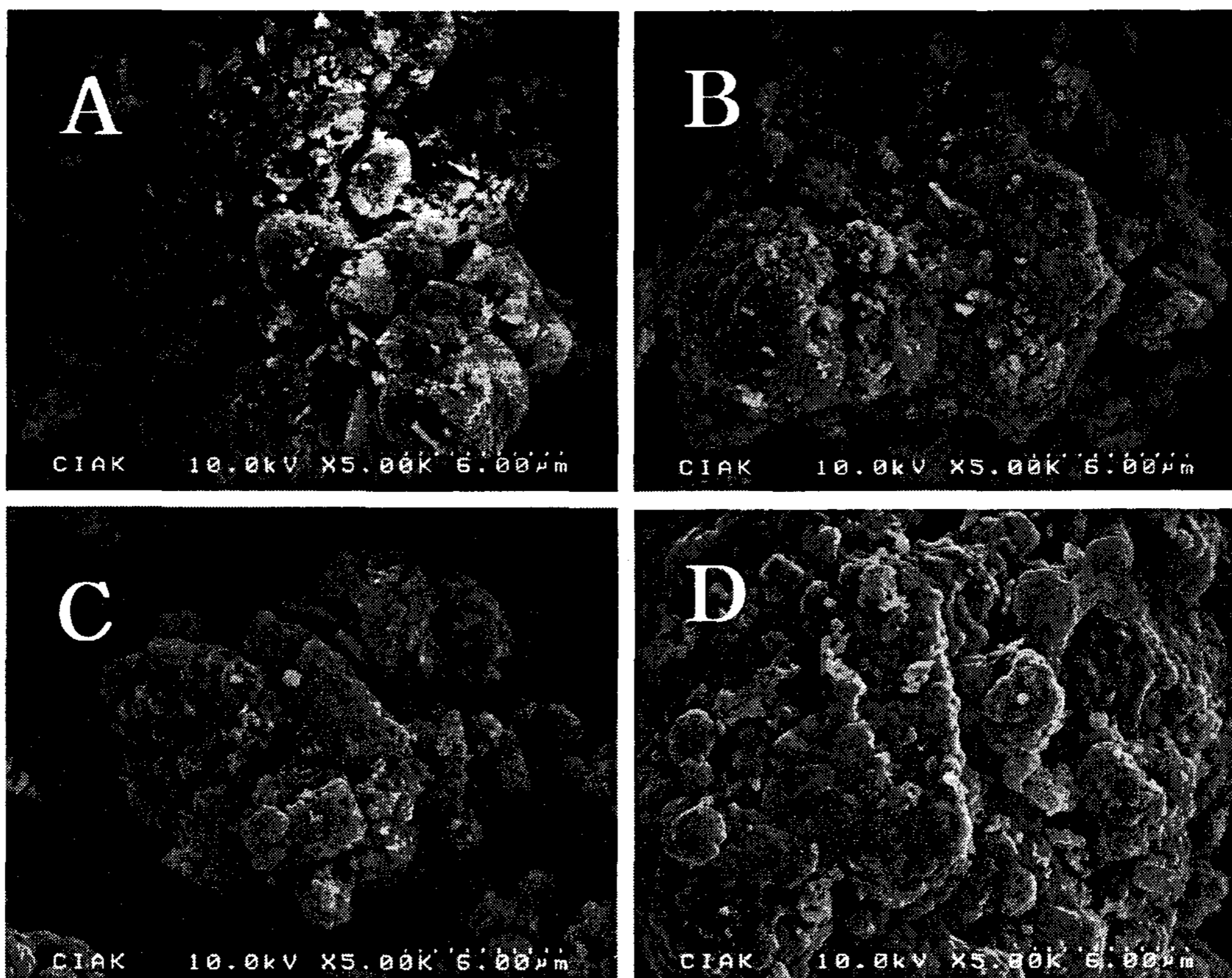


Fig. 7. SEM microphotographs of clinkers prepared by hydrate-burning method at (A)1000, (B)1050, (C)1100 and (D)1150 °C.

태로 존재함을 알 수 있으며 1050°C에서는 연결 기공의 직경이 300-600nm로 급격히 증대하고 solid agglomeration⁸⁾이 진행되어 solid 부분이 두터워지는 변화를 보이고 있다. 온도가 더 상승함에 따라 이러한 변화가 계속되면서 전체적인 형태는 수화물의 윤곽을 차츰 잃어가지만 이러한 solid agglomerate 구조는 C₃A가 급격히 생성된 1150°C까지도 유지됨을 알 수 있다. 이 과정에서 클링커의 비표면적은 앞의 <표 1>에 서와 같이 급감하나 그 morphology가 다량의 액상이 게재된 듯한 solid agglomerate 구조를 유지하므로 약 100 μ m 정도의 분쇄물은 15000 cm²/g 이상의 높은 비표면적을 나타내었다.

이상의 결과처럼 생 원료의 조합물이 아닌 수화물을 출발물질로 할 때 비교적 저온에서 한번의 소성으로 C₃A 클링커가 용이하게 생성되는 이유는 다음과 같이 고찰된다. 우선 CaO/Al₂O₃ 몰비 3인 혼합물의 1100°C 열처리로는 CaO와 CaO-Al₂O₃계 광물의 불균질 혼합물이 얻어지지만, 이 분쇄물을 수화시켜 CaO-Al₂O₃계의 용해-석출과정으로 얻은 C₃AH₆ 중심의 수화물은 생 원료의 물리적 분쇄와 혼합으로는 이를 수 없는 균질한 조성의 물질이 된다. 이러한 수화물의 가열 시에는 CaO의 생성과 함께 열분해산물의 물리적 미분화, 결정학적 불안정성 및 탈수된 수분의 축매 효과에 의한 C₁₂A₇의 급속한 생성과 이로 인한 분해 지연의 반복된 과정이 C₃AH₆ 입자 내부로 진행되면서 C₁₂A₇과 CaO의

미시적 차원의 균질 혼합물을 만들며, 이 과정은 고상 반응에서의 물질 확산 과정에 준하는 효과를 내기 때문에 어느 온도에 이르러 일시에 C₃A를 생성하여 비교적 낮은 온도에서의 1회의 소성으로 C₃A 클링커가 합성될 수 있었던 것으로 사료된다.

이와 같은 수화물 소성법을 활용한 시멘트 광물의 합성은 두 번의 열처리를 필요로 하지만 그 온도가 비교적 낮고, 중간 수화물이나 최종 클링커의 분쇄가 매우 용이하며 수화물 형태의 산업 폐기물을 원료로 활용할 가능성도 있다고 보인다. 또한 일반의 고온 소성법으로는 얻기 어려운 미구조와 물성을 가진 클링커를 얻는 데에도 활용될 수 있을 것으로 사료되므로 이 분야의 보다 구체적인 연구를 통하여 C₃A 이외의 클링커 합성에도 응용을 확대해 나갈 필요가 있다고 사료된다.

3.4 C₃A 클링커의 수화반응성

위와 같이 수화물 소성법으로 합성된 C₃A 클링커를 100 μ m 이하로 분쇄한 후 물/분말 비 1.0의 물과 혼합하여 12시간 동안 양생한 시료의 XRD pattern과 전자현미경 사진을 <그림 8>에 나타내었다. 이 결과에 따르면 본 실험에서 얻은 C₃A 클링커는 물과 급속히 반응하여 거의 순수한 C₃AH₆로 이루어진 약한 경화체를 형성함으로써 전형적인 C₃A의 수화 거동⁹⁾을 나타내는

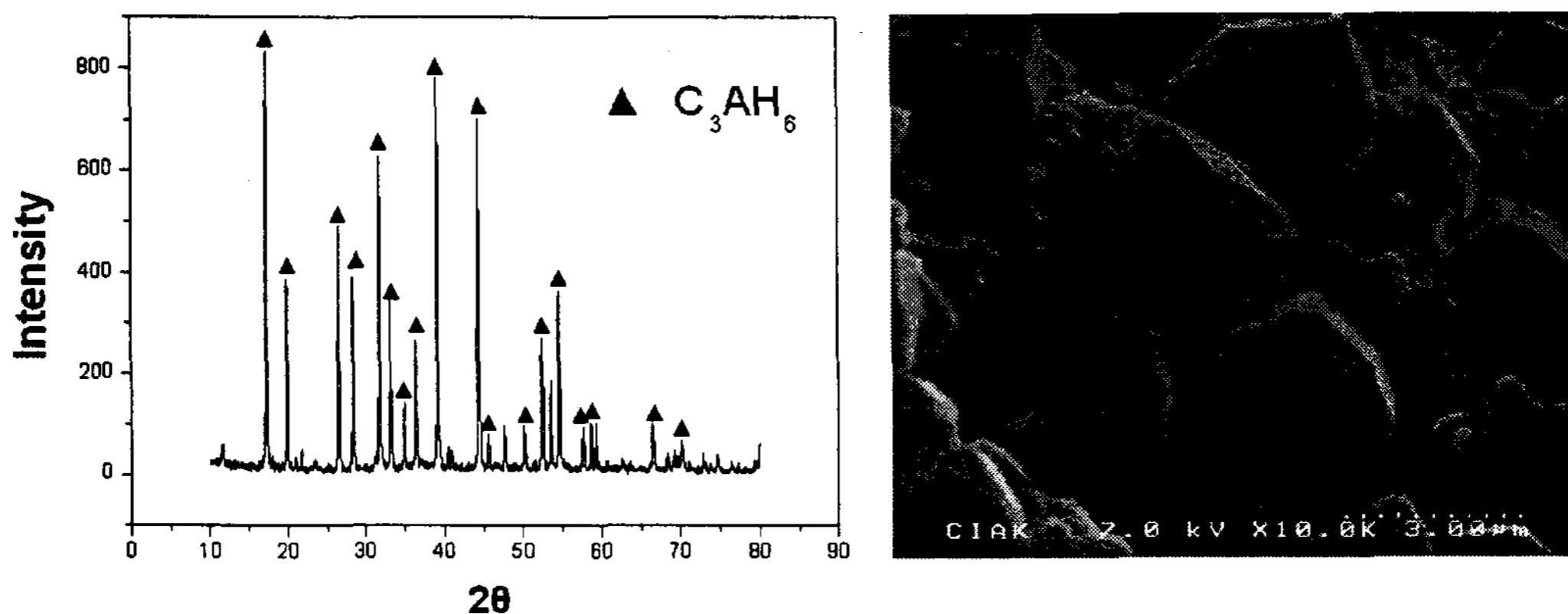


Fig. 8. XRD pattern and SEM microphotograph of hardened paste prepared by hydration of C₃A clinker. W/P=1.0, 12 hours.

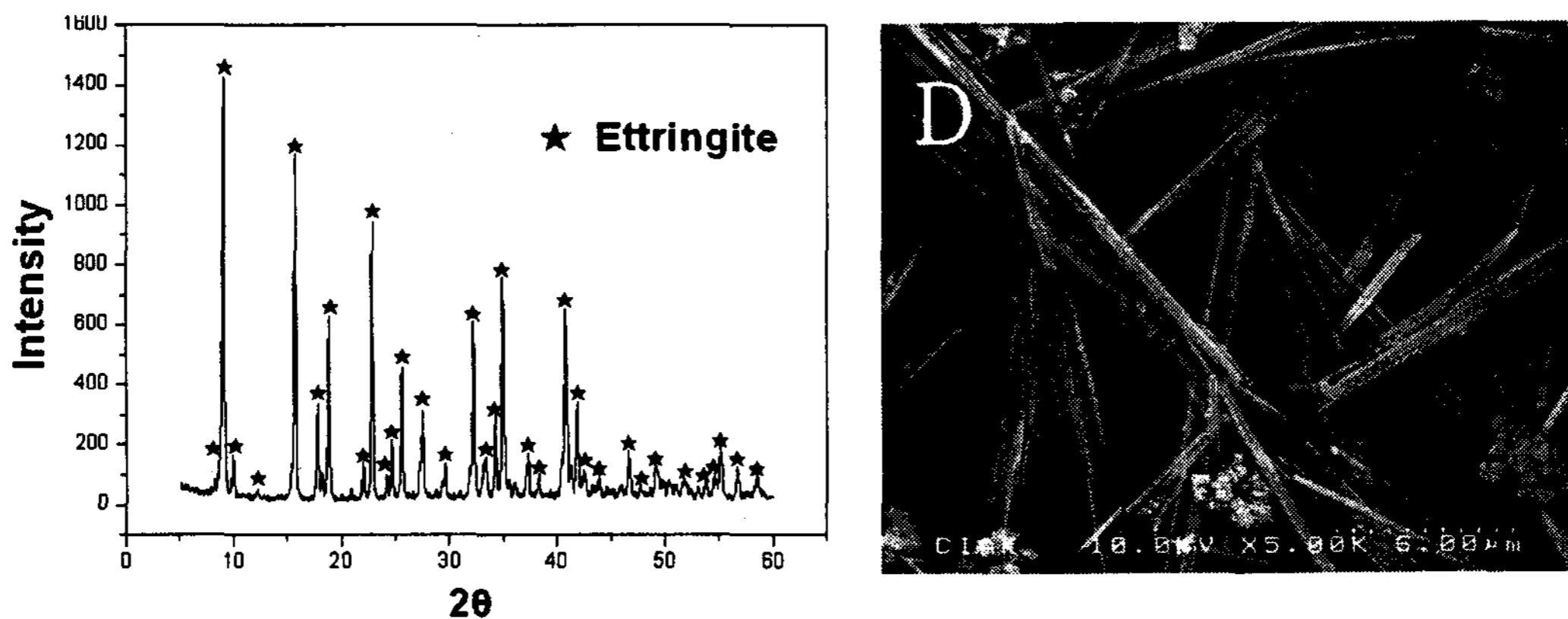


Fig. 9. XRD pattern and SEM microphotograph of hydrate prepared from C_3A clinker with addition of calcium phosphate by high-solution hydration. W/P=595, 12 hours.

것이 확인되었다. 이 때 경화체에 CAH_{10} 이나 C_2AH_8 등의 저온형 수화물이 나타나지 않고 C_3AH_6 만 생성되었는데 이는 클링커의 반응성이 커서 물과의 혼합 직후부터 paste의 온도가 급상승하였고 클링커광물의 CaO/Al_2O_3 몰비가 3이기 때문에 이 계에서 가장 안정한 C_3AH_6 의 결정이 거의 순수하게 생성된 것이라고 할 수 있다. 한편 클링커에 소량의 석고를 혼합하여 수화반응을 확인하고자 한 실험에서 얻어진 수화상은 <그림 9>에 나타낸 바와 같이 결정성이 좋은 거의 순수한 ettringite로 확인되며 이 역시 전형적인 C_3A 의 수화거동¹⁰⁾ 때문임을 알 수 있다. 이 ettringite는 현탁액 수화 후 여과하여 분리된 상으로 얻은 것이나, 클링커와 2수석고의 혼합물을 분쇄한 후 paste 상으로 수화시킬 때에도 조합비와 W/P에 따라 형태를 달리하는 거의 순수한 ettringite의 응집 조직이 얻어졌으며 이 때 본 실험에서 제조한 C_3A 클링커는 타 연구¹⁰⁾에 비하여 ettringite 생성 속도가 매우 빠른 것으로 나타났다.

이상과 같이 C_3AH_6 중심의 수화물을 클링커 조성의 출발물질로 하여 제조한 C_3A 클링커의 기본적인 수화반응성을 시험한 결과, 클링커는 수화반응성이 크고 C_3A 의 전형적인 용해-석출과정을 통하여 전형적인 수화물을 생성함이 확인되었다.

4. 결론

C_3AH_6 를 주 광물로 하는 CaO/Al_2O_3 몰비 3의 수화물을 소성하여 비교적 저온의 단회 소성으로 거의 순수하고 수화반응성이 큰 알루미늄산삼칼슘 클링커의 합성이 가능하였다.

출발물질의 열분해 거동과 C_3A 의 생성 거동을 구명하고 최종 클링커의 기본적인 수화 거동을 확인한 결과, 알루미늄산삼칼슘의 용이한 생성은 $CaO-Al_2O_3$ 계의 용해-석출 수화 기구를 이용하여 얻은 출발물질의 우수한 화학양론성과 성분 균질성, 그리고 클링커 조성 중의 수화물의 탈수와 관련된 현상들에 기인하였으며, 최종 클링커의 미세구조와 물성은 중간 열분해 산물의 morphology에 영향을 받았다.

< REFERENCES >

1. H. F. Taylor, "The Chemistry of Cement," pp. 55-59, Academic Press (1964)
2. F. M. Lea, "The chemistry of Cement and Concrete," Chemical Publishing Company, Inc, pp. 48-52 (1971)

3. H. Ishida, K. Sasaki and T. Mitsuda, "Low-Temperature Synthesis of β -Ca₂SiO₄ from Hillebrandite," J. Am. Ceram. Soc., Vol. 75, No. 9, pp. 2427-2432 (1992)
4. T. W. Song, K. S. Han, "Synthesis of CA₂-based Clinker by Hydration-Burning Method -I. Effects of Temperature on Synthesis," J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 27, No. 2, pp. 211-218 (1990)
5. T. W. Song, K. S. Han, "Synthesis of CA₂-based Clinker by Hydration-Burning Method -II. Hydraulic Properties of the Clinker," J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 27, No. 3, pp. 383-388 (1990)
6. T. W. Song, K. S. Han, "Synthesis of CA₂-based Clinker by Hydration-Burning Method -III. Study on the Microstructural Changes during Clinker Burning," J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 28, No. 10, pp. 751-756 (1991)
7. T. K. Ki, T. W. Song, "Study on Preparation of C₃AH₆ Using Oyster Shell," Journal of Advanced Materials, The Institute for Advanced Materials, Vol 18, pp. 55-59 (2006)
8. G. Y. Onoda, L. L. Hench, "Physical Characterization Terminology", p.35 in Ceramic Processing before Firing, John Wiley and Sons Inc., New York (1978)
9. F. M. Lea, "The chemistry of Cement and Concrete," Chemical Publishing Company, Inc, pp. 204-219 (1971)
10. L. Black, "Hydration of tricalcium aluminate(C₃A) in the presence and absence of gypsum-studied by Raman Spectroscopy and X-ray diffraction," J. Mater. Chem., Vol. 16, pp. 1263-1272 (2006)