

C₃A 生成過程에서의 C₁₂A₇ 과 OH 基의 影響

韓 基 成

〈仁荷大學校 教授〉

1. 緒 論

C₃A는 포틀랜드시멘트 중 여러가지 클린커鑛物中の 하나로 약 10% 정도 존재하며 시멘트의 凝結時間과 初期水和反應에 큰 영향을 미치게 한다. 또 C₃A에 적당량의 石膏를 혼합한 것은 팽창성의 ettringite를 生成하므로 콘크리트의 膨脹材로 이용하기도 한다.

시멘트클린커 중에서의 C₃A는 原料중에 함유되어 있는 알칼리分 특히 Na₂O가 소량 固熔되어 들어감으로써 結晶構造를 다르게 하고 水和特性에도 변화를 가져오게 한다.¹⁾

순수한 C₃A를 合成하기 위해서는 CaO와 Al₂O₃의 몰비가 3:1이 되도록 순수한 原料의 組成化合物을 약 1,365°C에서 오랜 시간 燒成後徐冷하여 얻는 것이 일반적인 방법이다.

여기서는 C₃A의 合成을 sol-gel 方法에 따라 시도해 보았으며 이 方法으로는 原料를 液體狀態에서 分子的인 次元으로 均일하게 混合시킬 수 있으므로 反應物을 상당히 낮은 溫度에서 合成될 것이란 점에 착안한 것이다.

그러나 CaO와 Al₂O₃ 成分으로 C₃A를 合成하는 과정에서는 準安定性 化合物인 C₁₂A₇를 生成하게 되고, 또 이것은 燒成霧圍氣中이나 原料 자체내에 존재하는 水分에 따라 크게 영향을 받는 것이기 때문에 C₁₂A₇의 結晶特性^{2,4)} 物理的特性⁵⁾ 및 反應機構⁶⁻⁸⁾ 등에 대한 研究가 많이 있다.

sol-gel 方法에 의한 C₃A 合成에서는 原料處理를 溶液中에서 하게 되고 자체내에 水分을 상당

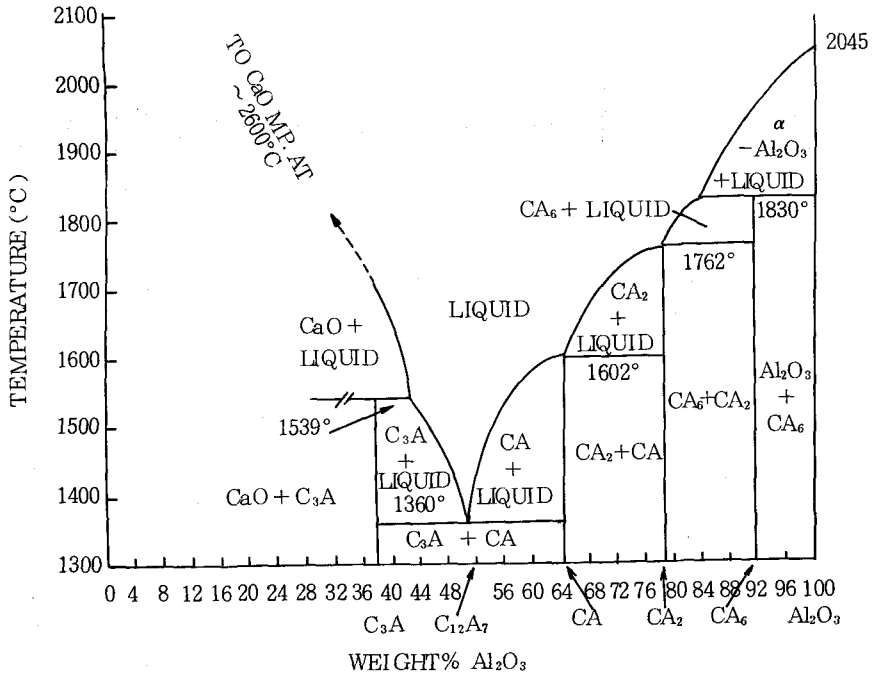
히 함유하고 있음으로 C₃A 合成에 영향을 미치게 될 것이 예상되며 또한 空氣中에서의 乾燥窒素霧圍對下에서의 燒成에 있어 다른 결과를 나타낼 것이 예상된다.

이와 같이 原料를 달리하고, 處理方法을 달리하고, 또한 燒成方法을 달리하였을 때 中間生成物인 C₁₂A₇ 과 OH基와의 影響이 C₃A의 生成에 어떻게 미치는가를 검토해 보기로 한다.

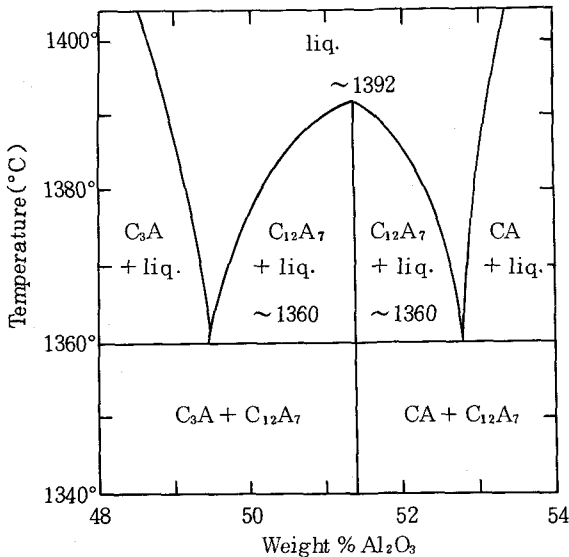
2. Calcium aluminate 의 2成分系 化合物

CaO-Al₂O₃ 系에서 安定性的 calcium aluminate로는 3CaO·Al₂O₃(C₃A), CaO·Al₂O₃(CA), CaO·2Al₂O₃(CA₂) 및 CaO·6Al₂O₃(CA₆) 등 4종류의 化合物이 있다. 이들은 전부 완전 건조된 霧圍氣中에서 分解熔融을 하는 化合物이고 <그림-1>에 CaO-Al₂O₃ 系의 狀態圖를 표시하였다. 그러나 보통 습기를 함유하고 있는 공기 또는 엄격히 수분이 제거되지 않은 분위기하에서는 OH基가 함유된 것으로 생각되는 C₁₂A₇化合物이 生成됨을 볼 수 있으며 이것은 完全熔融化合物이고 이에 대한 상태도를 <그림-2>에 표시하였다.

<그림-1>에서 보는 바와 같이 C₃A는 1,539°C에서 CaO와 CaO 57.2; Al₂O₃ 42.8(wt.%) 組成의 液相으로 分解熔融한다. CA는 1,602°C에서 CA₂와 CaO 36; Al₂O₃ 64(wt.%) 組成의 液相으로 分解熔融하며 CA₂는 1,762°C에서 CA₆와 CaO 22; Al₂O₃ 78(wt.%) 組成의 液相으로 分解熔融하고 CA₆는 1,830°C에서 α-Al₂O₃와



<그림 - 1> 완전 건조된 분위기하에서의 CaO - Al₂O₃ 계 상태도^{5,6)}



<그림 - 2> 보통습기를 함유하는 공기분위기에서 C₁₂A₇의 완전용융을 나타내는 상태도^{5,6)}

CaO 16; Al₂O₃ 84(wt. %) 組成의 液相으로 分解熔融된다.

<그림 - 2>에서 표시한 바와 같이 C₁₂A₇은

1,392°C에서 보통습기의 공기 중에서는 완전용융하고 건조공기 중에서는 1,374°C에서 CA와 液相으로 分解熔融한다.

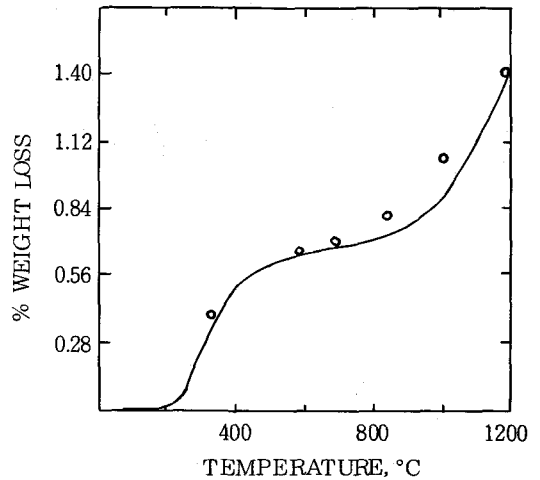
3. C₁₂A₇의 特性

Nurse⁵⁾ 등에 의하면 C₁₂A₇에 대한 종합적인 研究에서 많은 것을 제시해 주고 있다. C₁₂A₇은 보통 습기를 함유하고 있는 空氣중의 電氣爐 분위기인 930~1,350°C 溫度範圍에서 H₂O가 可逆平衡狀態로 들어간다. 이것은 단지 表面에서만 的 영향이 아닌 것은 單位胞의 크기, 密度 그리고 屈折率등에 영향을 주고 있는 것으로부터 알 수 있다. 약 950°C에서 C₁₂A₇의 構造중에 OH基가 존재한다는 것은 赤外線分光에 의하여 알 수 있었고 水分의 吸收가 최대일 때 構造式은 Ca₁₂Al₁₄O₃₂(OH)₂로 나타내고 있다. 또한 C₁₂A₇을 용융함으로써 OH基를 완전히 제거시키고 완전 無水物인 C₁₂A₇을 만들 수 있는지를 확실하지가 않다.

C₁₂A₇의 物理的 特性에 대하여 Nurse⁵⁾ 등이

研究·整理한 것을 <표-1>에 표시하였다. 여기서는 C₁₂A₇ 試料를 제조하는데 있어 試料 A는 水分이 없는 乾燥窒素분위기하에서 1,500 °C로 熔融한 후 1,000 °C에서 徐冷하고 常溫까지 冷却한 것이며, 試料 B는 空氣中에서 熔融, 徐冷한 다음 1,000 °C의 過熱蒸氣에 露出시키고 常溫으로 冷却한 것이다. 이 製造方法이 다른 두 C₁₂A₇ 사이에는 密度, 屈折率, 單位胞의 길이 및 空氣中에서의 重量의 增減 즉 水分의 吸收量등에서 확실히 차이가 있음을 확인하였다.

Roy²⁾ 등의 발표에 의하면 C₁₂A₇이 일정한 물의 分壓下에서 특정 溫度에 대하여 對比的으로 水分을 脫水 또는 吸收하게 되고 이러한 舉動은 構造의인 변화없이 일어나 zeolite와 같은 역할을 한다고 하였다. 다음 <그림-3>에는 이들의 실험결과로서 물의 分壓을 P_{H₂O}; 16 mm로 固定하고 溫度를 여러가지로 變動시킬 때 물의 吸收 및 脫水를 recording balance로 測定하여나



<그림-3> 昇溫速度 3°C/min.로 加熱時 C₁₂A₇의 recording balance data. (P_{H₂O}; 16 mm)²⁾

타낸 것이다. 이때 昇溫速度는 3°C/min.로 하였고, 測定溫度點에서는 數時間 유지시킨 뒤에 試料의 比較重量을 표시한 것이다. 이때 水分의 함량에 따라 C₁₂A₇의 屈折率과 格子常數등과 관련이 있음을 보여주었다.

<표-1> 12CaO·7Al₂O₃의 物理的 特性

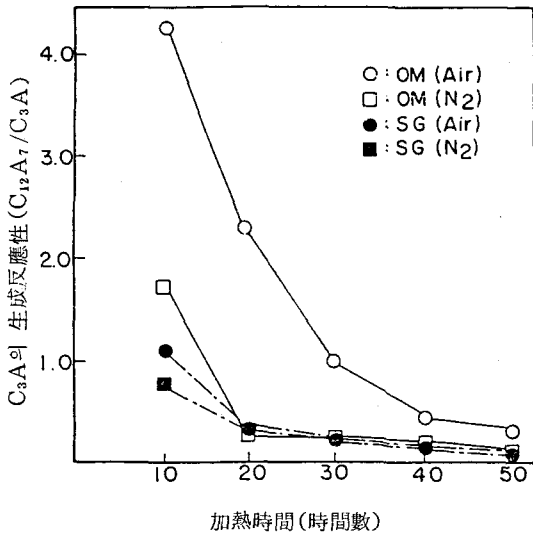
| | 試料 A | 試料 B |
|---------------------------|---|---|
| 製造方法 | 水分이 없는 乾燥窒素분위기하에서 1,500 °C로 熔融하고 1,000°C에서 徐冷한 다음 常溫으로 冷却함. | 空氣中에서 熔融시키고 徐冷함. 1,000°C에서 過熱蒸氣에 露出시키고 常溫으로 冷却함. |
| 密度(g.cm ⁻³) | 2.68 | 2.73 |
| 屈折率 | 1.609 ± 0.001 | 1.619 ± 0.001 |
| 單位胞길이 (Å) | 11.9880 ± 0.0002 | 11.9747 ± 0.0002 |
| 空氣中 950°C에서 重量增加 | ~1.3 % | - |
| 空氣中 950~1,350°C 사이에서 重量減少 | ~0.8 % | ~0.8 % |
| OH基 | 흔적만 인정됨 | 확실히 존재함 |
| 化學構造式 | Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ | Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₂ (OH) ₂ |

4. C₃A 生成過程에서의 C₁₂A₇과 OH基의 영향

C₃A를 合成할 때 CaO源과 Al₂O₃源을 3:1 몰비로 均일하게 混合하고 加熱處理를 하게 되면 中間生成物로서 C₁₂A₇이 첫째 단계로 生成되고 여기에 CaO가 擴散되어 들어감으로써 최종 단계로 C₃A가 生成하게 된다.

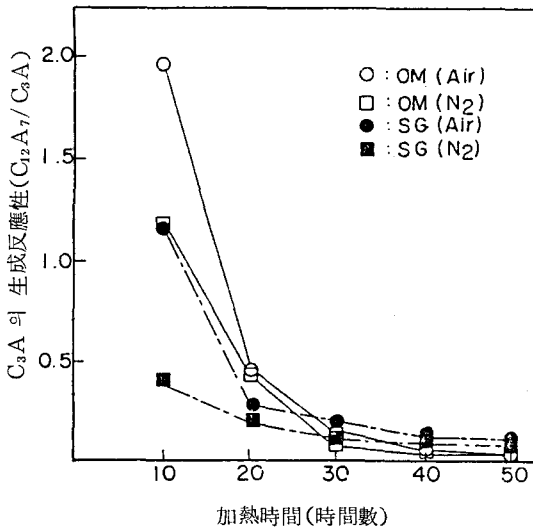
여기서는 C₃A를 製造하기 위한 原料의 種類와 製造方法을 다르게 하였고 이들 다른 試料에 대하여 熱處理方法을 달리 할 때에 C₃A의 生成에 미치는 C₁₂A₇과 OH基와의 影響에 대하여 검토하였다.

試料의 하나는 CaO源으로서 CaCO₃와 Al₂O₃源으로서 Al₂O₃를 3:1 몰비로 均일하게 混合한 후 1,000 °C에서 脫炭酸을 시켜 pellet로 成形하였다(OM 試料). 다른 한 試料는 sol-gel方法을 이용한 것으로 Al₂O₃源으로서는 Al-sec-butoxide를 加水分解시켜 AlO(OH)를 만들어 CaO源으로서 Ca(NO₃)₂·4H₂O를 AlO(OH)와함



OM : 1000℃에서 한시간 탈탄산한 산화물 혼합시료
 SG : 110℃에서 건조한 Sol-gel 시료

<그림-4> 1,000℃에서의加熱時間에 따른 C₃A의 生成反應性



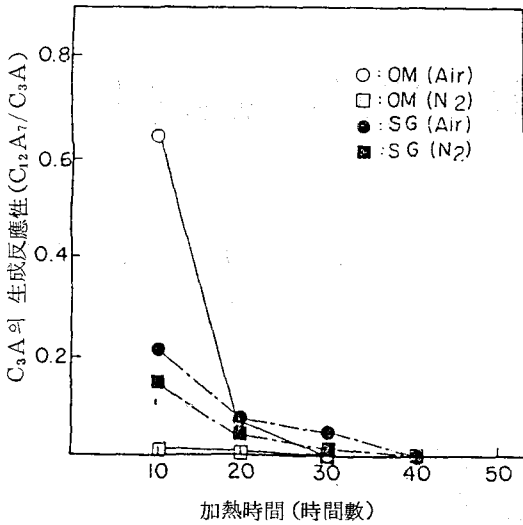
<그림-5> 1,200℃에서의加熱時間에 따른 C₃A의 生成反應性

계 溶液中에서 sol化하여 이를 0.05 배 몰의 0.1 NHCl 로 gel化 하였으며 110℃에서 건조하였 다(SG 試料).

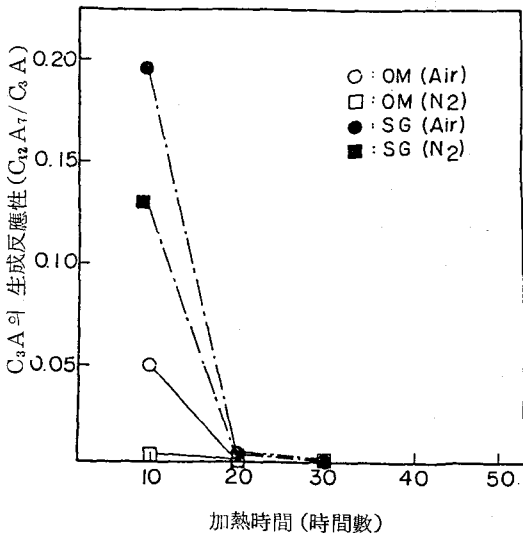
이들 試料를 사용하여 C₁₂A₇ 과 C₃A 의 生成 狀態를 보기 위한 豫備實驗에서 sol-gel 試料는 600℃로 1時間 加熱하였을 때 C₁₂A₇ 의 生成 이 시작되었으며, 1,000℃에서 30時間 加熱하였을 때 C₃A 가 生成되기 시작하였다. 또한 酸化物 混合試料는 1,000℃에서 10時間 加熱하였을 때 C₁₂A₇ 이 1,100℃에서 10時間 加熱하였을 때 C₃A 의 生成이 시작되는 것으로 보아 sol-gel試料쪽이 低溫에서의 反應性은 월등하게 좋은것을 알 수 있었다.

<그림-4>와 <그림-5>는 酸化物混合試料와 sol-gel 試料를 蒸氣가 있는 空氣中에서와 乾燥 窒素분위기하에서 加熱處理溫度를 1,100℃와 1,200℃로 하였을 때 加熱時間을 달리함으로써 C₃A 의 生成反應性을 나타낸 것이다. 여기서 生産反應性은 각각의 加熱處理物을 X線回折分析方法으로 C₁₂A₇ 과 C₃A 의 生成量을 定量하고 이들을 C₁₂A₇/C₃A 의 比로서 나타내었다. 여기서는 즉 低溫일 때 短時間일수록 sol-gel 試料의 反應性이 酸化物混合試料보다 월등히 우수함을 나타내고 있다. 그것은 sol-gel 試料가 溶液狀態로 겔化하여 反應粒子的 微粒化와 高度의 均·混合性 때문인 것으로 생각되며 더우기 sol-gel 試料는 자체내에 OH基를 함유하고 있으므로 이것이 C₁₂A₇ 과 C₃A 의 生成을 촉진시키는 것으로 생각된다.⁷⁾ 또한 1,200℃에 있어서는 加熱時間이 길어질수록 sol-gel 試料보다는 酸化物混合試料가 오히려 C₃A 의 生成反應性이 좋은 것을 알 수 있다. 그것은 sol-gel試料에 있어서는 C₁₂A₇ 에 OH基가 結合함으로써 安定化되고 CaO의 擴散反應에 의한 C₃A 의 生成反應을 방해하는 것으로 생각된다. 그리고 乾燥窒素분위기에서의 水分을 제거한 상태에서 加熱할 때 酸化物混合試

기름절약 너나없고 전기절약 밤낮없다



〈그림-6〉 1,300°C에서의 加熱時間에 따른 C₃A의 生成反應性



〈그림-7〉 1,400°C에서의 加熱時間에 따른 C₃A의 生成反應性

料가 sol-gel試料과 거의 같은 反應性을 나타내는 것은 反應狀態에 있어서 OH基의 根源을 제거시켜줌으로써 C₁₂A₇과 OH基의 結合이 이루어지지 않고 C₃A의 生成이 순조로운 때문인 것으로 생각된다.

〈그림-6〉과 〈그림-7〉의 加熱溫度가 1,300°C와 1,400°C의 경우를 보면 전반적으로 酸化物混合試料가 反應性이 우수하였고 특히 乾燥窒素분위기하에서의 C₃A生成反應性은 결정적으로 효과적임을 보여주고 있다. 결국 C₃A生成過程에 있어서 필연적으로 生成하게 되는 C₁₂A₇은 燒成分위기 중에 존재하는 水分 즉, OH基의 영향을 받는다는 것은 결정적인 사실이며 OH基가 존재할 때 C₁₂A₇과 結合함으로써 이의 安定化와 그에 따른 CaO의 擴散反應을 방해하여 C₃A의 生成反應이 저하되는 것으로 생각할 수 있다.

5. 結論

포틀랜드시멘트 클린커鑛物中の 하나인 C₃A에 대하여 基礎的 研究結果의 일부를 다루어 보았다. C₃A가 生成되는 過程에서 中間生成物로 生成되는 C₁₂A₇은 OH基 즉 水分의 영향을 많이 받는다. 그것이 실제 시멘트 生産面과는 별로 問題가 되는 것이 아니지만 우리가 다루고 있는 시멘트化合物들의 未知의 世界를 하나하나 究明해 나간다는 것은 매우 중요한 일이라 생각된다.

〈參考文獻〉

- 1) K. S. Han and F. P. Glasser, *Cem. and Conc. Res.* 10, pp. 483-489 (1980).
- 2) D. M. Roy and R. Roy, *Chem. of Cem.*, 4th Int. Symp. Washington, 1, 307-314 (1962).
- 3) P. P. Williams, *J. Amer. Cer. Soc.*, 51, 531 (1968).
- 4) J. Jeevaratnam, F. P. Glasser and L. S. Dent Glasser, *J. Amer. Cer. Soc.* 47, 105-106 (1964).
- 5) R. W. Nurse, J. H. Welch and A. J. Majumdar, *Trans. Brit. Cer. Soc.*, 323-332 (1965).
- 6) R. W. Nurse, J. H. Welch and A. J. Majumdar, *Trans. Brit. Cer. Soc.*, 409-418 (1965).
- 7) J. A. Imlach, L. S. Dent Glasser and F. P. Glasser, *Cem. and Conc. Res.*, 1, 57-61 (1971).
- 8) G. I. Zhmoldin and A. K. Chatterjee, *Cem. and Conc. Res.*, 14, 386-396 (1984).