

수화-소성법에 의한  $CA_2$  클린커의 합성  
- II. 클린커의 수화특성 -

송태웅\* · 한기성

\*경남대학교 무기재료공학과

인하대학교 무기재료공학과

(1990년 4월 10일 접수)

---

Synthesis of  $CA_2$ -based Clinker by Hydration-Burning Method  
- II. Hydraulic Properties of the Clinker

Tae-Woong Song\* and Ki-Sung Han

\*Dept. of Inorganic Materials Eng. Kyung Nam Univ.

Dept. of Ceramic Eng. Inha Univ

(Received April 10, 1990)

요 약

수화-소성법으로 제조한 활성화  $CA_2$  클린커의 일반적인 수화특성을 미소열량측정, 현탁액 분석, 열중량 분석, 주사전자현미경 관찰 및 X-선 회절분석을 통하여 관찰한 바 그의 수화반응성이 매우 활성화되어 있음을 알았다.

수화발열은 CA 보다 빠르게 나타났으며 현탁액 중의 용해속도는 CA 와 비슷하니  $AH_3$ 의 침전이 매우 신속하여 CA 와 같은 유도기를 나타내지 않았다.

주수화생성물인  $AH_3$ 는 수화초기 부터 생성되었으며 이와 함께 온도에 따라 다른 비율로  $CAH_{10}$ 과  $C_2AH_8$  등이 혼합되어 생성되었고 실온에서  $C_3AH_6$ 는 생성되지 않았다.

ABSTRACT

Hydraulic properties of  $CA_2$ -based clinker synthesized by Hydration-Burning Method was studied by calorimetry, analysis of suspension, thermogravimetry, scanning electron microscopy and X-ray diffractometry

Hydraulic properties of the clinker was so activated that heat of hydration of the clinker evolved faster than that of CA synthesized by conventional method. In suspension of W/C=33, dissolution of the clinker began at nearly same time as that of CA, but precipitation of  $AH_3$  and rise of  $[OH^-]$  occurred fairly faster in the suspension of the clinker than that of CA.

From the beginning of hydration,  $AH_3$  was produced and became a main phase of the hydrate with minor phase of  $CAH_{10}$  and  $C_2AH_8$ , but  $C_3AH_6$  was not produced at ambient temperature.

## 1. 서 론

CA<sub>2</sub>는 水硬性 calcium aluminates 중에서 가장 알루미나 함량이 많고 내화도가 높은 광물이지만 水和反應速度가 CA에 비해 너무 느리기 때문에 내화물용 알루미나시멘트(HAC)의 주광물로 활용되지 못하고 있다. 그러나 현재의 CA를 주광물로 하는 HAC보다 더욱 내화도가 큰 시멘트가 요구됨에 따라 CA<sub>2</sub>를 HAC의 水和性 주광물로 활용할 필요가 있게 되었고 이의 水和反應성을 활성화하기 위하여 水和性이 빠른 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>이나 CA의 첨가로 CA<sub>2</sub>의 水和를 유도하는 방법이나 클린커를 미분쇄하여 표면적을 증가시키는 방법 등이 제안되었다. 그러나 이러한 방법으로는 소극적인 효과를 얻을 수 있거나 효과 여부에 대한 견해가 일치되지 않고 있다<sup>1-3)</sup>.

본 연구의 일환인 前報<sup>4)</sup>에서는 CA<sub>2</sub> 조성의 활성 클린커를 水和-燒成法으로 소성하는 방법에 대하여 검토한 바 있는데 이때 클린커는 미세 다공성의 solid agglomerate<sup>5)</sup> 상태로 얻어졌고 그 분쇄물은 매우 큰 비표면적을 나타내었다. 이렇게 비표면적이 큰 클린커는 용해-석출<sup>6)</sup>의 수화과정에서 입자의 용해가 용이하고 또한 미수화물의 표면에 초기 水和物에 의한 피막형성이 어려워 水和反應의 진행을 용이하게 하는 것으로 보인다.

본 연구에서는 水和-燒成法으로 합성한 CA<sub>2</sub> 조성의 클린커를 가지고 水和熱 측정, 水和시간에 따른 水和生成物の 분석과 미구조 관찰, 물-시멘트 현탁액에서의 용액의 전기전도도 및 pH 변화와 현탁액의 미구조 변화 등을 관찰하여 이들 클린커의 水和특성을 검토하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 클린커의 합성

시약 1급의 CaCO<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 A/C몰비 2가 되도록 조합한 후 소량의 증류수를 가하여 직경 1cm 정도의 pellet를 만들고 이의 건조물을 1300°C까지 가열, 냉각하여 약한 소결체의 1차 클린커를 만들었다. 이를 74μm 정도로 분쇄한 후 W/C=0.7, 35°C의 조건으로 24시간 水和시키고 그 硬化體를 직경 1cm 정도로 조쇄, 상온건조한 후 전기로에서 15°C/min의 승온속도로 1250°C까지 가열, 급냉하여 CA<sub>2</sub> 조성의 클린커를 합성하였다. 이 클린커는 CA<sub>2</sub>를 주광물로 하여 소량의 미반용 알루미나와 CA가 함유된 조성이었으며 74μm 정도로 분쇄한 후의 BET 비표면

적은 4.5m<sup>2</sup>/g 이상의 값을 나타내었다. 한편 A/C몰비 1인 조합물을 일반적인 고온 반복소성법(1450°C, 3회 소성)으로 소성하여 X-선 회절분석 결과 CA의 광물상만을 나타내는 클린커를 합성한 후 이를 74μm 정도 분쇄하여 비교실험용의 CA 시료로 사용하였다.

### 2.2. 水和特性 實驗

클린커 분쇄물의 일반적인 초기 水和특성을 알아보기 위하여 쌍자형 미소열량계를 사용하여 水和發熱특성을 측정하였다. 또한 W/C=33의 현탁액을 만들어 90분까지는 교반하면서, 그리고 그 이후는 정지해둔 상태에서 시간별로 용액의 전기전도도와 pH를 측정하는 한편 현탁액자 또는 침강입자를 채취하여 아세톤으로 세척, 水和를 정지시키고 이것을 진공 데시케이터에서 건조한 후 주사전자현미경으로 그 표면을 관찰하였다. 한편 클린커 분쇄물에 W/C=0.5-0.6이 되도록 증류수를 혼합한 후 상대습도 90% 이상의 항온습습기 중에 水和시키면서 일정시간 경과시마다 水和를 정지시킨 시료에 대해 X-선회절분석과 열분석으로 水和生成物을 분석하였고 水和物의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

水和-燒成法으로 합성한 활성 CA<sub>2</sub> 클린커 분쇄물의 水和發熱特性은 Fig.1과 같은 20시간까지의 총 발열량이 약 80cal/g 정도로서 누적 水和熱은 CA와 거의 같은 상태이나 30°C의 水和시 2시간 30분을 중심으로 水和發熱곡

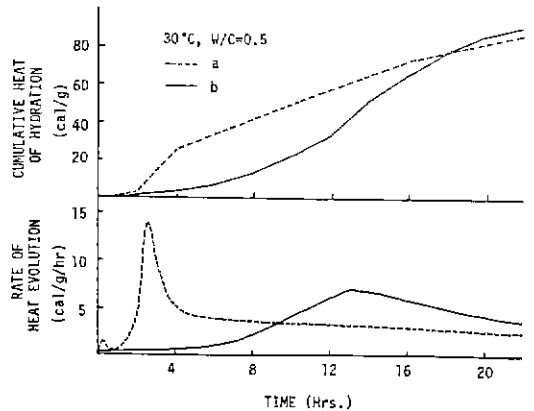


Fig.1. Characteristics of heat evolution for hydration of activated CA<sub>2</sub>-based clinker (a) and CA (b).

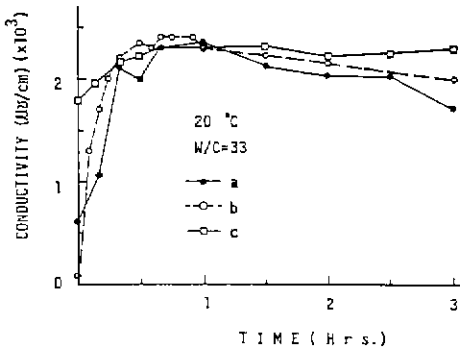
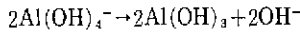
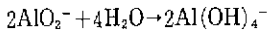
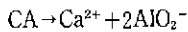


Fig. 2. Changes in conductivity of the suspension of activated CA<sub>2</sub>-based clinker(a), CA(b) and commercial HAC of 80%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grade(c) measured at mixing operation for first 1.5 hours and at settling state after 1.5 hours.

선의 peak를 나타내어 발열시간이 CA보다도 월등히 빠르게 나타나 이의 수화반응성이 매우 활성화되어 있음을 알 수 있다. Fig. 2 및 3에는 클린커 분쇄물에 W/C=33이 되도록 물을 가하여 만든 현탁액에서 시간경과에 따라 측정된 용액의 전기전도도 및 [OH<sup>-</sup>]의 변화를 각각 나타내었다. 용액의 전기전도도 상승은 calcium aluminates의 용해에 따른 이온강도의 증가를 뜻하는데<sup>6)</sup> 이는 저 W/C의 paste가 아닌 현탁액에서도 시료간의 비교나 정성적인 해석에 사용될 수 있을 것이며 Fig. 2의 결과에서 활성화 CA<sub>2</sub> 클린커는 용해속도가 빠른 CA와 별 차이를 나타내지 않음을 알 수 있다. CA의 수화중에는 calcium aluminates의 解離로 형성된 aluminate 이온의 가수분해에 의해 다음과 같이 Al(OH)<sub>3</sub>가 생성되면서 현탁용액의 [OH<sup>-</sup>]가 상승하는 것으로 알려져 있으며 이 또한 초기용해의 해석에 응용되고 있다<sup>7,8)</sup>.



현탁액의 pH 측정결과에서 CA와 시판 HAC(알루미나 80% 급)는 다같이 물과의 혼합 후 한동안 [OH<sup>-</sup>]에 별 변화를 보이지 않았다. 이들시료에서 [OH<sup>-</sup>]의 급증은 10시간 정도 경과된 후에 나타났는데 이는 CA의 수화발열시기와 일치하며 Wells, Fujii 등의 보고에서 CA 수화의 유도기에 해당하는 것으로 보인다<sup>7,9-13)</sup>. 그러나 활성화 CA<sub>2</sub> 클린커는 Fig. 3에서와 같이 물과 혼합한 후 30분 정도 지

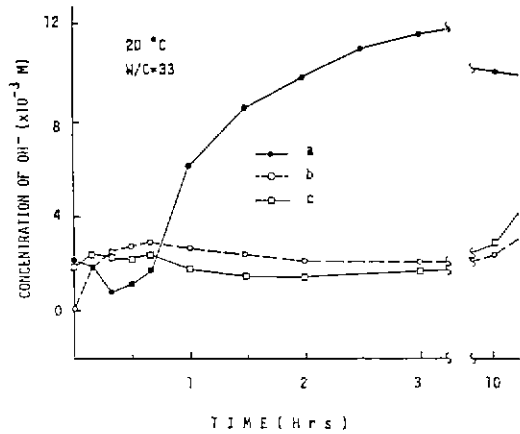


Fig. 3. Changes in [OH<sup>-</sup>] of the suspension of activated CA<sub>2</sub>-based clinker(a), CA(b) and commercial HAC of 80%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grade(c) measured at mixing operation for first 1.5 hours and at settling stage after 1.5 hours.

나서 부터 급격히 [OH<sup>-</sup>]가 상승되어 CA에서와 같은 진유도기를 보이지 않고 있다. 이러한 수화특성은 비교적 저온에서 합성된, 비표면적이 큰 CA<sub>2</sub>클린커가 가지는 특성일 것으로 보이는데 그 이유는 용해-석출의 수화 메카니즘에서 비표면적이 큰 입자는 용해에 유리한 한편 CA<sub>2</sub>의 용해시에는 CA의 용해시보다 다량의 aluminate 이온이 생성되어 AH<sub>3</sub>의 침전도 용이할 것이기 때문이다. 또한 비표면적이 크기 때문에 일반 CA의 수화에서와는 달리 침전된 AH<sub>3</sub> gel이 미수화입자를 완전히 피막하기도 어려울 뿐만 아니라 CA<sub>2</sub>의 stoichiometry가 CA와 다르기 때문에 CA의 수화시에 물과의 직접반응으로 입자표면에 형성되는 것으로 알려진 CAH<sub>10</sub>의 intrusion hydrate layer<sup>7)</sup>가 형성되기 어려운 점도 신속한 수화의 이유로써 들 수 있을 것이다.

이때 현탁액으로 부터 채취한 입자의 표면상태를 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 물과 혼합한 후 2시간이 경과된 CA 입자(사진 b, 위)는 원만하게 굴곡이 진 매끄러운 표면을 나타내고 있는 반면 같은 시간의 활성화 CA<sub>2</sub> 클린커(사진 a, 위)에서는 매우 다공성인 입자의 주위에 이미 수화물(배향성이 있는 밝은 부분)이 싸이는 모습이 관찰되고 있다. 이때 미용해 부분(거칠고 어두운 부분)은 내부로 통하는 많은 pore들과 함께 매우 섬세한 morphology를 유지하고 있었고 시간이 경과해도 이 표면은 수화물로 완전 피복되지 않은 채 여전히 많

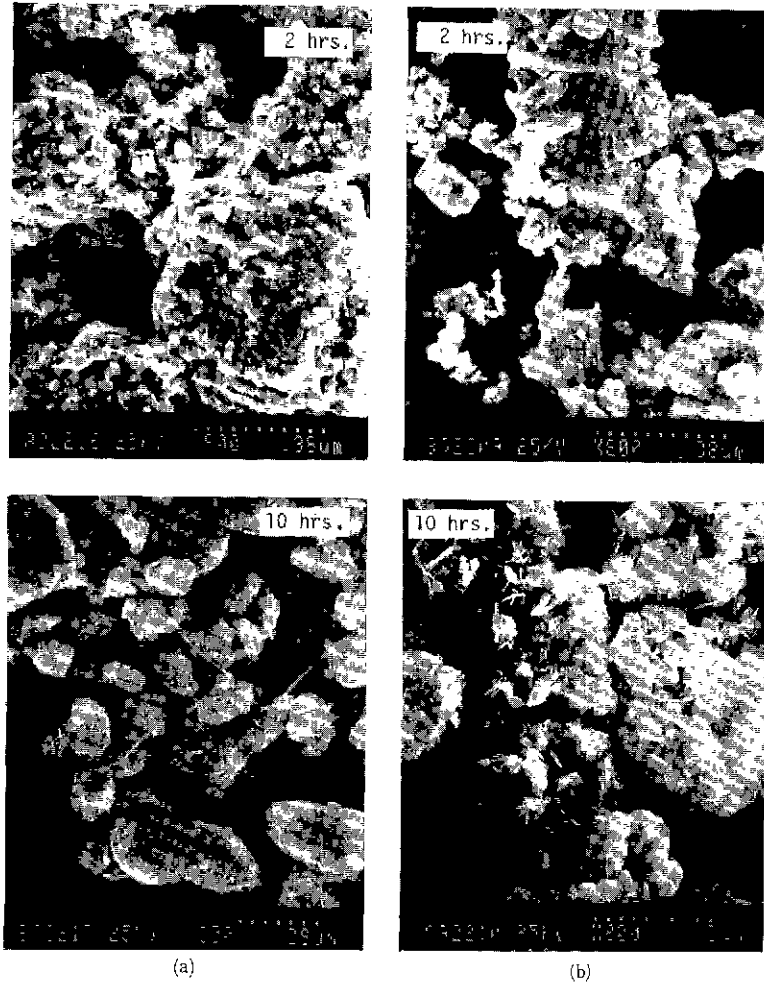


Fig. 4. SEM micrographs for the particles of activated  $CA_2$ -based clinker(a) and CA (b) hydrated with  $W/C=33$  at  $20^\circ C$  for various periods.

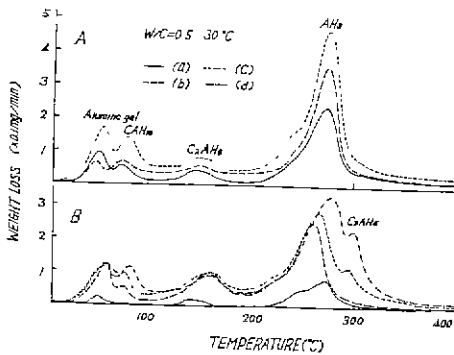


Fig. 5. DTG curves of activated  $CA_2$ -based clinker (A) and CA (B) hydrated with  $W/C=0.5$  at  $30^\circ C$  for 1(a), 2(b), 6(c) and 12(d) hrs.

은 부분이 노출되어 있었으며 입자는 전체적으로 등골고 작은 형태로 변화하였다. 한편 CA의 현탁액에서  $[OH^-]$ 가 급증한 직후에 채취한 입자(사진 b, 아래)에서는 둥근 형태로 입자를 둘러싸고 있던 초기 수화물의 많은 부분이 파괴되면서 6각 판상의 수화물이 다량 생성되는 것을 관찰할 수 있었으며 이것과 같은 시간에 채취한  $CA_2$  클린커 현탁액 중의 입자(사진 a, 아래)는 수화물만의 응집체로 보이는 작고 둥근 형태를 나타내고 있었고 그 용액은 혼합 3시간 후와 거의 비슷한 높은  $[OH^-]$ 를 유지하고 있었다. 이러한 현탁액의 관찰 결과는 저  $W/C$ 의 실제 수화물에서는와는 많은 차이가 있겠지만 수화-경화  $CA_2$  클린커가 CA와 달리 유도기가 짧은 용해-석출의 메커니즘으로

水和함을 의미하는 것으로 해석된다.

Fig 5 및 6에는 활성 CA<sub>2</sub> 클린커와 CA 시료를 30°C에서 W/C=0.5로水和시킨 시료의 DTG 및 XRD 시험결과를 각각 나타내었다. 이들 결과에서 두 시료의水和生成物들은 알루미늄 겔 65-70°C, CAH<sub>10</sub> 75-85°C, C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> 150-160°C, AH<sub>3</sub>: 270-280°C 및 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>: 290-300°C의 범위에서 분해되었는데 여기까지 온도에서水和시킨 시료의 분석결과, AH<sub>3</sub>는 모든水和온도에서 생성되었고, 대체적으로 20°C 이하의水和에서는 CAH<sub>10</sub>과 C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>이, 30°C 이상에서는 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>가 잘 나타나고 있으며 25°C 정도에서는 이들水和物이 다같이 생성되는 경향을 보였다. 이와 같이 CA<sub>2</sub>의水和物은 그相의 종류나 생성온도가 CA의水和物과 거의 동일하였으나 CA에서는 수화 4시간 정도 부터 다량의 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>가 생성되는 반면 활성 CA<sub>2</sub>의水和에 있어서는 대략 35°C 이하의 실온범위에서水和온도나 시간에 관계없이 언제나 AH<sub>3</sub>가 주된水和生成物를 이루고 여기에 온도에 따라 다른 비율로 CAH<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>이 공존하였으며 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>는 잘 나타나지 않았다. 한편 50-130 (autoclave水和)°C에서 실시한 별도의水和 실험 결과에 의하면 CA<sub>2</sub>나 CA에서 다같이 AH<sub>3</sub>와 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>만이 생성되었으나 CA보다 CA<sub>2</sub> 쪽이 AH<sub>3</sub>의 생성량이 훨씬 많았다. 이러한 AH<sub>3</sub>는 Fig.5 및 6과 같이水和 초기 부터 생성됨으로서 활성 CA<sub>2</sub> 클린커의 빠른水和反應性은 주로 AH<sub>3</sub>의 생성에 기인되는 것으로 보인다.水和物중의 AH<sub>3</sub>의 정량에는 B. EL Jazaili 이 방법에<sup>14)</sup> 따라 semi-isothermal derivative TG를 사용하였는데 그 결과 활성 CA<sub>2</sub> 클린커水和시의 AH<sub>3</sub>의 생성량은 온도가

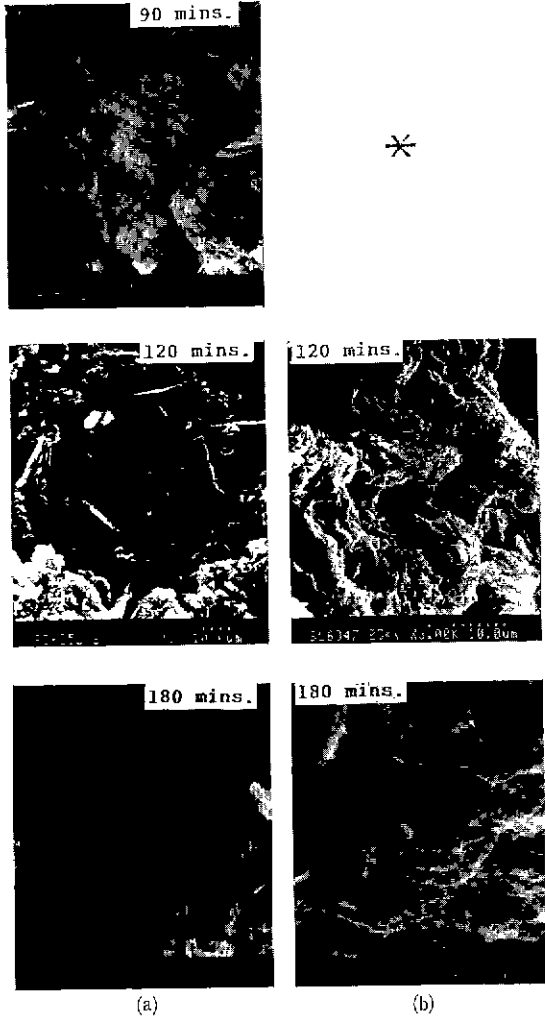


Fig.7. SEM micrographs of the fracture surface for hardened paste of activated CA<sub>2</sub>-based clinker (a) and CA (b) hydrated with W/C=0.5 at 30°C for various periods(\*.could not be obtained as hardened paste within 90 mins.).

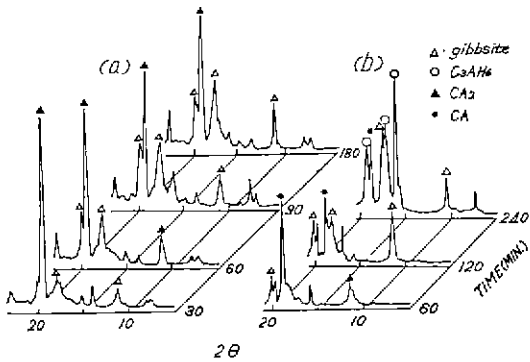


Fig. 6. XRD patterns of activated CA<sub>2</sub>-based clinker (a) and CA(b) hydrated with W/C=0.5 at 30°C for various periods.

높을수록 증가하며 30°C, 6시간水和의 경우 전水和生成物의 70% 정도에 달하였다. 이렇게 AH<sub>3</sub>를 주水和物로 하는硬化體는 calcium aluminate hydrates의 conversion<sup>1)</sup>으로 인한 문제에 대해 보다 안정할 것이며 따라서 CA<sub>2</sub>를 주광물로 하는 cement는 본질적으로 cementing properties가 많이 개선될 것으로 보여 이에 대한 구체적인 연구가 필요하리라 본다. Fig.7에는 물과의 혼합후 일정 시간이 경과된 CA와 CA<sub>2</sub>클린커의 파단면을 나타내었

다. 여기서 확인할 수 있듯이 水和-燒成  $CA_2$ 는 CA 보다 빠른 시간에 硬化조직이 형성되고 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

이상과 같이 水和-燒成法으로 제조하여  $74\mu m$  정도로 분쇄한 활성  $CA_2$ 클린커를 일반적인 방법으로 합성한 CA와 비교 검토한 결과 활성  $CA_2$  클린커의 水和특성은 다음과 같았다.

- 1) 水和發熱이 CA 보다 매우 빠르게 나타나 그 水和反應이 활성화되어 있음을 나타내었다.
- 2) 현탁액 내에서 초기 응해속도는 CA와 비슷하나 물과의 혼합 후 약 1시간이 되기 전부터  $AH_3$ 의 침전으로 인한  $[OH^-]$ 의 증가가 관찰되었으며 CA와 같은 유도기는 나타내지 않았다
- 3) 水和物의 주생성물은 水和 초기 부터 생성되는  $AH_3$ 이고 여기에 온도에 따라 다른 비율로  $CAH_{10}$ 과  $C_2AH_8$ 이 혼합 생성되었으며 실온에서  $C_3AH_6$ 는 생성되지 않았다.

#### REFERENCES

1. C M George, "Industrial Aluminous Cements," p.415 in Structure and Performance of Cements. Applied Science Publishers, London (1983).
2. Akira Nishikawa, Technology of Monolithic Refractories, Toppan Printing Co., Ltd. (1984).
3. K.M. Parker, J.H. Sharp, "Refractory Calcium Aluminate Cement," *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **81**(2) 29-56 (1982)
4. 송태웅, 한기성, "수화-소성법에 의한  $CA_2$ 클린커의 합성-I. 합성에 미치는 온도의 영향," *요업학회지*, **27** (2) 211-218 (1990).
5. G.Y Onoda, Jr., L.L. Hench, "Physical Characterization Terminology," p.35 in Ceramic Processing Before Firing, John Wiley & Sons, Inc., New York (1978).
6. B.R. Currel, R. Grzeskowiak, H.G. Midgley, J. R. Parsonage, "The Acceleration and Retardation of Set High Alumina Cement by Additives," *Cement and Concrete Research*, **17**(3) 420-32 (1987).
7. Kinjiro Fujii, Wakich Kondo, Hisahiro Ueno, "Kinetics of Hydration of Monocalcium Aluminate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(4) 361-64 (1986).
8. V.S. Khotimchenko, V.M. Nikushchenko, "Role of the pH of the Medium and Hydrolysis of Aluminate Ions During Hydration of Calcium Monoaluminate," *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Neorganich. Mat.*, **10**(1) 91-95 (1974).
9. L.S. Wells, "Reaction of Water on Calcium Aluminates," *J. Res. Natl. Bur. Stand (U.S.)*, **1**(5) 951-1009 (1928).
10. L.S. Wells, E.T. Calson, "Hydration of Aluminous Cement and It's Relation to the Phase Equilibria in the System Lime-Alumina-Water," *ibid.* **57**(6) 335-53 (1956).
11. P. Barret, D. Menetrier, D. Bertrandie, "Contribution to the Study of the Kinetics Mechanism of Aluminous Cement Setting. I. Laten Periods in Heterogeneous and Homogeneous Mediums and the Absence of Heterogeneous Nucleation," *Cem. Concr. Res.*, **4**(4) 545-56 (1974).
12. P. Barret, D. Bertrandie, "Solubility of CA and Partially Dehydrated  $CAH_{10}$  in Water," *Int. Congr. Chem. Cem.*, 7th, **3**(V) 134-39, Editions Septima, Paris (1980).
13. B.S Bobrov, "Mechanism of Initial Hydration of Monocalcium Aluminate," *Zh Prikl. Khim. (Leningrad)*, **51**(3) 542-46 (1978).
14. B. EL Jazaili, "The Semi-Isothermal Thermogravimetric Technique and the Determination of the Degree of Conversion of High Alumina Cement Concrete," *Thermochimica Acta*, **21**, 381-89 (1977).