

수화-소성법에 의한 CA_2 클린커의 합성: (III) 클린커소성 중의 미구조 변화

송태웅* · 한기성

*경남대학교 무기재료공학과

인하대학교 무기재료공학과

(1990년 9월 26일 접수)

Synthesis of CA_2 -based Clinker by Hydration-Burning Method: (III) Study on the Microstructural Changes during Clinker Burning

Tae-Woong Song* and Ki-Sung Han

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

Dept. of Ceramic Eng. Inha Univ.

(Received September 26, 1990)

요 약

CA_2 조성의 조합물을 일차소성하고 이를 수화하여 얻은 경화체를 재소성하는 과정에서 시편 중에 발생하는 일련의 미세구조 변화를 구명하였다. 재소성 중에는 고온소결로 일어나는 가속적인 수축과는 무관하게 水和水和의 분해와 calcium aluminates의 재결정으로 인하여 저온부터 몇 단계의 특징적인 수축과 미세구조의 변화가 일어났다. 수화물의 열분해 결과 발생한 미세기공은 calcium aluminates의 재결정으로 모두 소실되거나 수화물 중에 존재하던 gibbsite의 다공성 판상구조는 CA_2 가 생성되는 고온까지 잔존하여 최종 클린커의 구조에 영향을 주었다.

ABSTRACT

Continuous microstructural changes on heating of hardened paste prepared from primary clinker of CA_2 composition was studied. On heating period, several characteristic shrinkages and microstructural changes took place in the specimen due to the dehydration and recrystallization of calcium aluminates without regard to the accelerative shrinkage resulted from sintering. Though micropores formed by dehydration decreased with recrystallization of calcium aluminates, macropores formed by plate-type gibbsite in the hydrates were maintained up to the temperature at which CA_2 becomes main phase and had influence to the microstructure of the final clinker.

1. 서 론

水硬性 calcium aluminates 중 水和反應性이 가장 약한 $CA_2(C : CaO, A : Al_2O_3)$ 를 水和-燒成法으로 活性化하여 알루미나 시멘트의 主鐵物로 활용코자 한 연구^{1,2)}에서는 一次燒成, 一次클린커의 水和 및 클린커燒成의 溫度範圍를 구명하였고 이 클린커의 水和특성이 매우 活性化되어 있음을 확인한 바 있다.

水和-燒成法으로 제조한 CA_2 조성의 클린커가 일반적인 방법으로 고온합성한 동일조성의 클린커에 비하여

水和反應性이 현저히 촉진된 이유는, 이 계가 熔解-析出의 메카니즘으로 水和³⁻⁶⁾한다는 것을 고려할 때 클린커의 微構造적 특성과 관련이 크다고 생각할 수 있으며 이 클린커가 微細多孔性 특성을 갖는 것은 클린커燒成의 출발물질로 水和物을 사용하면서 비롯되는 것이라 할 수 있다. 따라서 클린커의 微構造 특성을 이해하기 위해서는 水和物을 가열할 때 온도의 상승에 따른 微構造의 변화를 저온부터 연구할 필요가 있다. 이때 熱分解產物간의 단계적인 반응에 의해 차례로 生成되는 CA 및 CA_2 는 상태도상의 온도⁷⁻¹⁰⁾보다 훨씬 낮은 950°C 및 1100°C 부

근부터 각각 생성되기 시작하므로 이들 광물의 생성이 다孔隙 熱分解産物의 微構造 변화에 미치는 영향은 매우 클 것으로 생각한다. Criado 등¹¹⁾은 CA와 α -alumina로부터 CA_2 및 CA_6 가 생성되는 반응을, dilatometer를 써서 시료의 팽창 수축을 측정하는 방법으로 연구한 바 있으며 dilatometry는 위와 같은 영향을 검토하는데 유용한 방법이 될 수 있을 것이다.

본 연구에서는 水和-燒成法으로 CA_2 의 活性化 클린커를 합성할 때 燒成단계에서 일어나는 微構造의 변화과정을 확인하기 위하여 一次클린커의 水和物을 여러가지 온도까지 가열, 급냉한 후 그 破斷面의 微構造를 관찰하였으며 이 熱分解-再結晶 과정에서의 水和水의 탈수, 氣孔의 변화 및 시료의 수축특성을 구명하여 微構造변화를 해석코저 하였다. CA_2 의 結晶성장은 최종 클린커 중의 CA_2 와 일반합성법으로 만든 클린커 중의 CA_2 의 結晶크기를 측정, 비교하는 간단한 방법으로 검토하였다.

2. 실험방법

一次클린커의 水和物은 전보¹⁾의 결과에 따라서, 시약 1급의 $CaCO_3$ 와 Al_2O_3 를 가지고 Al_2O_3/CaO (몰비)=2가 되도록 조합한 pellet를 1,300°C까지 전기로에 가열하여 一次클린커를 얻고 이의 분쇄물을 W/C=0.7, 40°C의 조건에서 24시간 水和시킨 후 직경 3 cm 정도의 크기로 파쇄하여 상온에서 건조하는 방법으로 제조하였다.

클린커燒成 중의 微構造 변화를 관찰하기 위하여 一次클린커 水和物을 여러가지 온도까지 가열한 후 급냉한 시료의 破斷面을 SEM으로 관찰하는 한편 mercury intrusion porosimeter를 사용하여 氣孔의 상태를 측정하였다. 또한 클린커燒成 중에 일어나는 시료의 팽창 수축특성을 관찰하기 위하여 一次클린커 水和物을 상온부터 1400°C까지 가열할 때 발생하는 길이변화량을 TMA (dilatometer)로 측정하였는데 이때 시료내의 각종 물질변화에 기인되어 일어나는 수축온도구간을 명확하게

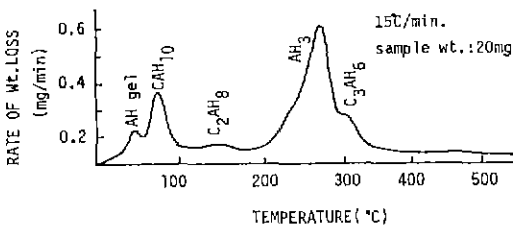


Fig. 1. Derivative TG curve of hydrated primary clinker.

하기 위하여 단위시간당의 길이변화량(derivative TMA)을 측정하였다. 한편 저온부에서 水和水의 분해로 일어나는 수축온도구간의 해석을 위하여, 水和物을 가지고 클린커燒成시와 동일한 가열조건으로 derivative TG를 실시하였다. 비교시험용으로 $CaCO_3$ 와 Al_2O_3 의 조합물을 1,450°C에서 3회 燒成하여 합성한 일반 CA_2 클린커와 본 실험에서 합성한 活性化 클린커 중에 생성된 CA_2 結晶의 크기를 偏光顯微鏡法 및 XRD peak broadening법으로 측정하여 비교 검토하였다.

이상의 실험에서 각종 가열조작의 승온속도는 15°C/min으로 동일하게 하였다.

3. 결과 및 고찰

一次클린커는 전보¹⁾의 XRD 시험결과 CA가 主鑛物로, CA_2 가 副鑛物로 생성되어 있고 여기에 미반응 α -alumina가 소량 혼합된 상태였으며 이의 水和物은 열분석 시험 결과 Fig. 1과 같이 AH_3 를 主鑛物로 하고 소량의 C_3AH_6 , C_2AH_8 , CAH_{10} 및 alumina gel이 혼합되어 있었다. 여기에서 gibbsite의 양은 semi-isothermal DTG법¹²⁾으로 정량한 결과 약 70% 정도였다. 이 水和物을 여러가지 온도까지 가열한 후의 XRD 결과¹³⁾는 Table 1과 같다. Fig. 2는 1차 클린커의 水和物과 이를 여러 온도까지 가열, 급냉한 시편의 破斷面 사진을 나타낸 것이며 Fig. 3은 이 가열 시편들의 mercury intrusion porosimetry 결과를, Fig. 4는 이들 水和物의 dilatometry 결과를 나타낸 것이다. 가열하기 전의 一次클린커 水和物의 破斷面(Fig. 2의 a)은 plate type gibbsite¹³⁾인 AH_3 가 골격을

Table 1. Mineral Composition of Hydrated Primary Clinker Measured by Relative Peak Intensity of XRD After Heating at Various Temperature¹⁾

| Heating temp. (°C) | $C_{12}A_7$ | CA | CA_2 | Al_2O_3 |
|--------------------|-------------|-----|--------|-----------|
| 500 | X | — | — | XXX |
| 700 | XXXX | — | — | XXX |
| 950 | XXX | v | — | XXX |
| 1100 | X | XXX | X | XX |
| 1200 | — | X | XXXX | X |
| 1350 | — | v | XXXXX | v |
| 1450 | — | — | XXXXX | — |

v: very very weak, X: very weak, XX: weak, XXX: medium, XXXX: strong, XXXXX: very strong

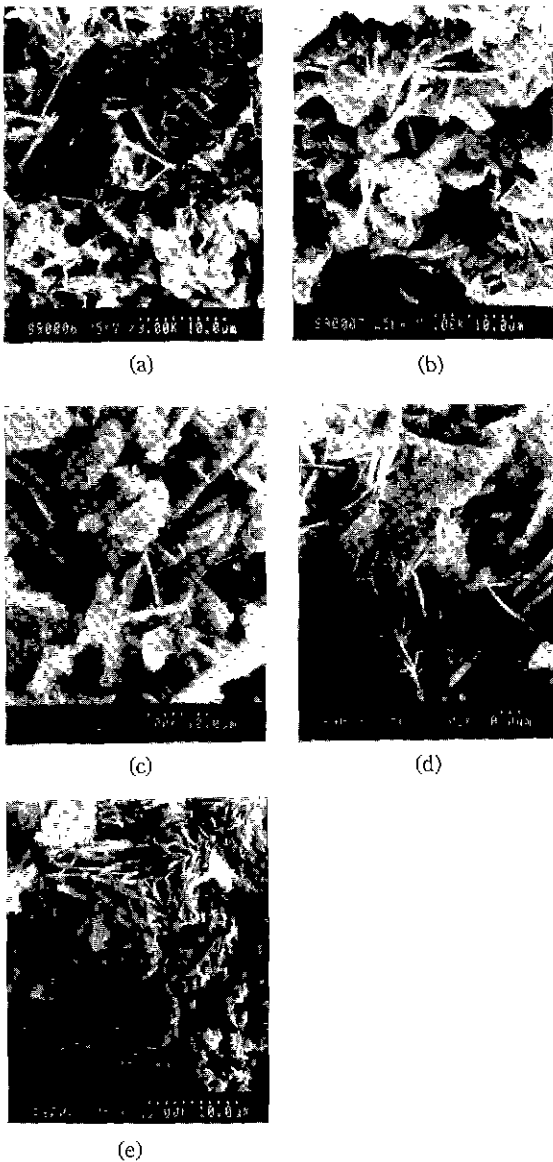


Fig. 2. SEM micrographs of fracture surface of (a) hydrated primary clinker and its dehydrates after heating to (b) 500, (c) 750, (d) 950 and (e) 1250 °C.

이루는 다공성 구조의 틈 사이에 다른 수화물이 존재하는 상태를 나타내고 있다.

이러한 수화물의 미세구조와, 이를 여러 온도까지 열처리한 후의 미세구조간에는 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 하나의 중요한 관련성이 있는 것을 알 수 있다. 즉 최초의 수화물에서 볼 수 있는 판상구조가 열분해 후의 시편이나 높은 온도로 가열한 시편에서도 대부분 유지되고 있다는

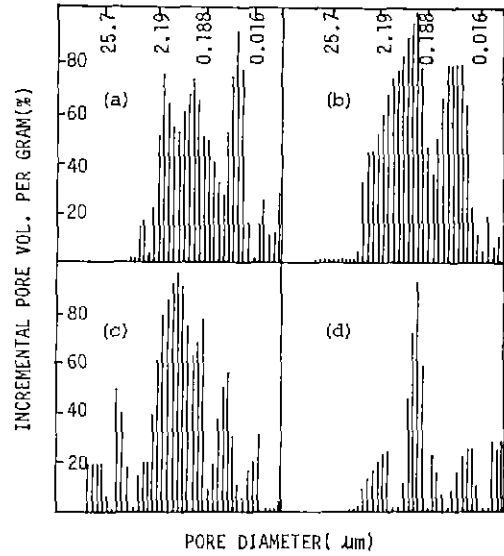


Fig. 3. Incremental pore volume - pore diameter diagram of (a) hydrated primary clinker and its dehydrates after heating to (b) 500, (c) 950 and (d) 1250 °C.

점이다. Achenbach⁽⁴⁾와 Damerell⁽⁵⁾ 등은 gibbsite를 가열하여 생성된 corundum의 미세구조가 원래의 gibbsite 형태를 반영한다고 보고하였는데, Fig. 2의 결과에 의하면 본 실험에서 calcium aluminates의 수화반응으로 생성된 gibbsite가 열분해한 후 주위의 성분과 반응하여 다시 calcium aluminates로 합성되는 과정에서도 이와 같은 경향이 있음을 보여주었다. 여기서 500°C까지 가열한 후에는 DTG 결과에서 보는 바와 같이 결정수는 모두 분해되고 이때 시편에는 비결정 알루미늄과 C₁₂A₇ 그리고 1차 클린커 중에 남아있던 α-alumina가 존재하며 750 °C까지 가열한 후에는 C₁₂A₇의 양이 급증하고 950°C부터는 CA가 생성하기 시작되는 것을 알 수 있었다(Table 1).

결정수가 분해될 때 시편에 나타나는 현상으로는 우선 이는 수화상의 분해로 증량 감소가 있게 되면 이보다 50~100°C 높은 온도에서 이에 대응하는 수축이 일어난다는 점이다. 즉 여러가지 수화물과 생성물의 분해 때문에 수축도 단계적으로 일어나며 150°C 이하에서의 분해 즉 alumina gel, CAH₁₀ 및 C₂AH₃의 분해로 첫번째 수축 온도 구간(Fig. 4의 a)이 생기고 250~300°C 부근에서의 AH₃ 및 C₂AH₆의 분해로 두번째 수축 온도 구간(Fig. 4의 b)이 생기는 것을 알 수 있다. 수화물이 분해된 후 시편은 수축하였지만 그 미세구조는 여전히 수화물의 구조와 같이 틈이 많은 판상 구조로서 매우 bulky한 상태를 유지하며 다만 틈에 존재하던 치밀한 수화물이 다소 없어지고 이와

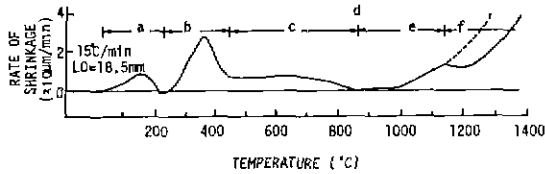


Fig. 4. Derivative TMA (rate of shrinkage) curve for hydrated primary clinker.

함께 Fig. 3에서 보는 바와 같이 직경 $0.6\sim 7\mu\text{m}$ 정도의 큰 기공과 $0.05\mu\text{m}$ 정도의 작은 기공이 모두 증가한 것을 알 수 있다. 여기서 큰 기공은 수화물의 capillary pore로서 板狀構造의 틈에 해당되며 작은 기공은 수화물 중의 gel pore와 熱分解 후 새로 증가된 微細기공인 것으로 생각된다. 이 온도에서는 gibbsite도 熱分解된 후 이므로 板狀조직의 내부기공이 증가되어⁶⁾ 전보¹⁾에서 이때의 BET 비표면적이 약 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 으로서 최대치를 나타내었다.

XRD 결과 C_{12}A_7 는 結晶水분해 직후부터 약 850°C 까지의 가열구간에 生成되는데 이때 시편은 일정한 속도로 완만한 수축이 계속되고 있으며(Fig. 4의 c)이 수축구간에서는 지름 $0.05\mu\text{m}$ 정도의 작은 기공이 많이 감소되었다. 그러나 750°C 로 가열한 시편의 破斷面은 板狀의 표면과 틈 사이에 형태가 일정치 않은 상이 다소 생겨 있는 외에는 아직도 큰 변화를 보이지 않고 있다. 이 구간의 끝부분인 수축속도 0인 온도(Fig. 4의 d)에서는 시료내의 非晶質 CaO 성분이 모두 소모되어 C_{12}A_7 의 生成이 종료되었을 것으로 생각된다. 이 시점에서는 C_{12}A_7 의 주위에 非晶質 또는 結晶質의 Al_2O_3 성분이 풍부한 상태이기 때문에 온도의 상승이 계속되면 다음 단계로서 C_{12}A_7 과 알루미늄이 반응하여 CA를 生成하게 된다.

CA의 生成은 본 실험에서 약 $900\sim 950^\circ\text{C}$ 부터 확인되었는데 이 반응은 수축을 동반하는 것으로 알려져¹⁷⁾ 있다. 따라서 C_{12}A_7 및 알루미늄의 감소와 더불어 시편이 다시 수축하고 있는데(Table 1 및 Fig. 4의 e) 이때에는 破斷面の 板狀構造에도 변형이 생기기 시작하여 다소 굽고 접힌 형태를 볼 수 있다(Fig. 2의 d). 만일 시편의 조성이 CA조성이었다면 C_{12}A_7 과 알루미늄의 반응으로 시작된 수축은 온도의 상승과 더불어 加速되어 결국 CA의 순도가 높은 치밀질 燒結體가 될 것이다(Fig. 4의 점선 참조). 그러나 CA의 生成과 함께 시작된 수축은 加速적으로 지속되지 못하고 곧 減速되어 또 하나의 수축온도구간을 만들고 있다(Fig. 4의 f). 이는 이 시편의 원래 조성인 CA_2 의 生成 때문이다.

CA와 알루미늄으로부터 CA_2 가 生成되는 반응의 연구에서 Criado 등¹⁸⁾은 dilatometer로 시편의 팽창 수축을

측정하는 방법을 응용하였다. 이에 의하면 1100°C 부터 CA와 알루미늄이 가벼운 수축과 함께 凝結되기 시작하여 1200°C 부터는 시편이 팽창하면서 CA_2 가 生成되기 시작한다고 보고하였는데 이는 본 실험의 결과와도 잘 일치되고 있다. 즉 CA가 生成하기 시작한 950°C 부근에서 수축이 일어나 加速적으로 증대하다가 CA_2 가 生成되기 시작한 1150°C 부근에서 다시 減速된다는 점이다(Fig. 4의 f). 그런데 여기서는 XRD 결과 1150°C 이후부터 온도상승에 따라 CA_2 의 生成량이 증가하는데도 수축현상이 계속 減速되지 않고 1200°C 를 넘으면서 다시 加速형으로 전환하는 것을 볼 수 있다. Criado의 보고에서도 1500°C 이상에서 CA_2 의 치밀화로 인해 다시 수축이 일어난다는 것을 지적하고는 있으나 본 시편에서는 이 전환온도가 너무 낮으며 나아가 시편이 실제적으로 팽창하지도 않은 상태에서 심한 수축으로 바뀔 수 있다. 그 이유는, 이 온도에서의 多孔性 板狀構造의 변형이 심하기 때문이라는 것을 생각할 수 있다. 이러한 사실은 1250°C 까지 가열한 후의 破斷面에서 板狀構造의 변형이 매우 심하고 관간의 거리가 $0.5\sim 2\mu\text{m}$ 정도로 밀착되어 있는 상태가 관찰되며 Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 크고 작은 기공들도 다같이 감소된 점으로부터 알 수 있다. 이때 시료 중에는 아직 반응하지 않은 CA와 알루미늄이 소량 공존하는 상태이기 때문에 이를 1300°C 이상으로 계속 가열한다면 CA_2 의 生成량은 더 증가할 것이지만 클린커는 가속적으로 수축하여 多孔性 微構造의 특성을 잃고 치밀한 클린커가 될 것이다. 이렇게 고온가열과 치밀화가 진행될 때 클린커내에서 일어날 수 있는 또하나의 변화는 CA_2 의 結晶성장이다.

CA_2 의 結晶크기를 偏光顯微鏡으로 측정한 결과, 일반적인 방법으로 합성한 클린커 중의 CA_2 結晶은 약 $5\sim 20\mu\text{m}$ 의 크기로 측정되었으나 본 실험의 수화-燒成法에서 가장 이상적인 클린커 燒成온도로 밝혀진 1250°C 로 가열한 活性化 클린커 중의 CA_2 結晶은 그 성장이 매우 微細하여 偏光顯微鏡으로의 측정이 불가능하였다. 따라서 이것은 X-ray peak broadening법을 사용하여 측정하였는데 그 결과 약 $0.05\sim 0.1\mu\text{m}$ 정도로서 일반합성 클린커의 100~200분의 1의 크기를 갖는 것으로 나타났다.

이상과 같이 클린커 燒成 중의 微細構造변화는 온도의 상승에 따라 단계적으로 일어나는 結晶水의 분해, calcium aluminates의 再結晶 및 치밀화에 의하여 시료에 계속적으로 발생하는 민감한 부피변화와 함께 진행됨을 알 수 있으며 이러한 시료내의 물질변화와 중량변화 그리고 이에 관련되어 수축온도구간의 관계는 Fig. 5와

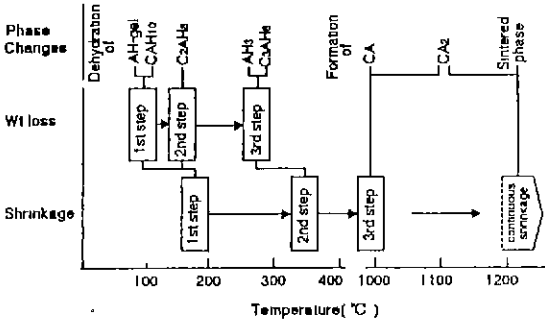


Fig. 5. Relationship among materials change, weight loss and shrinkage of the hydrated primary clinker heated with various temperature.

같이 종합될 수 있을 것이다. 또한 AH₃나 기타 수화물의 분해로 생성된 미세기공은 결국 C₁₂A₇, CA, CA₂ 등이 생성됨에 따라 거의 소실되지만 수화물 중의 gibbsite가 형성했던 판상조직은 고온까지 그 형태를 유지하다가 알루미늄이 다량 소모되는 CA, CA₂의 생성과 함께 비로서 변형되기 시작하기 때문에 그 구조의 영향이 최종 클린커에까지 잔존할 수 있다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 미세구조 변화 과정을 거치기 때문에 1200~1300°C 이하의 저온에서 수화-소성법으로 제조한 CA₂ 조성의 클린커가 일반적인 소성법으로 합성한 클린커보다 다공성 미세구조를 갖는 동시에 생성된 CA₂의 결정크기도 미세한 것으로 보인다.

4. 결 론

이상과 같이 CA₂ 조성의 다량물 1차클린커를 수화시켜 얻은 硬化體를 다시 가열하여 CA₂를 생성시키는 과정에서 일어나는 미세구조의 변화를 구명한 결과 다음과과 같은 특징이 있음을 알았다.

1) 硬化體의 가열 중에는 고온부에서의 치밀화로 인한 가속적인 수축과 무관하게 수화물의 열분해, calcium aluminates의 재합성 때문에 다음과 같이 저온부에서 특징적인 수축이 발생한다.

a. AH gel, CAH₁₀ 및 C₂AH₈의 분해는 150~200°C 사이에서 수축을, AH₃와 C₃AH₆의 분해는 300~400°C 사이에서 수축을 일으킨다.

b. C₁₂A₇의 생성과 함께 대략 850°C 정도까지 완만한 수축을 나타내며 이의 생성이 완료되면 수축은 일시 중단된다.

c. CA의 생성으로 1000°C 부근부터 다시 수축이 시

작되나, 이 수축은 1150°C 정도부터 시작되는 CA₂의 생성반응과 함께 가속하기 시작한다.

2) 수화물의 열분해로 발생되는 미세기공은 calcium aluminates의 재합성에 따라 다시 감소하는데 C₁₂A₇의 생성은 주로 직경 0.05 μm 정도의 작은 기공류를 감소시키고 CA와 CA₂의 생성은 모든 기공을 감소시킨다.

3) 수화물 구조의 특징인 gibbsite의 판상구조는 탈수분해 후에도 비교적 고온까지 bulky한 형태를 유지하며 CA 및 CA₂의 생성과 함께 변형하기 시작하나 1250°C 정도까지 가열한 시료에는 그 형태가 잔존하여 다공성 미세구조를 이룬다.

4) 수화생성물을 가열하여 열분해시키고 이로부터 calcium aluminates를 생성시키는 방법으로 1250°C까지 소성한 클린커 중의 CA₂ 결정은 그 크기가 약 0.05~0.1 μm 정도로서 일반소성법으로 합성한 클린커 중의 CA₂에 비해 결정의 크기가 매우 미세하다.

감사의 글

이 논문은 1990년도 경남대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. 송태웅, 한기성, "수화-소성법에 의한 CA₂ 클린커의 합성-I. 합성에 미치는 온도의 영향," *요업학회지*, **27**(2), 211-218 (1990).
2. 송태웅, 한기성, "수화-소성법에 의한 CA₂ 클린커의 합성-II. 클린커의 수화특성," *요업학회지*, **27**(3), 383-388 (1990).
3. P. Barret, D. Menetrier, D. Bertrandier, "Contribution to the Study of the Kinetic Mechanism of Aluminous Cement Setting. 1. Latent Periods in Heterogeneous and Homogeneous Mediums and the Absence of Heterogeneous Nucleation," *Cem. Concr. Res.*, **4**(4), 545-556 (1974).
4. P. Barret, D. Bertrandier, "Solubility of CA and Partially Dehydrated CAH₁₀ in Water," *International Congress on Chemistry of Cement*, 7th, 3, 134-139, Editions Septima, Paris (1980).
5. Kinjuro Fujii, Wakich Kondo, Hisahiro Ueno, "Kinetics of Hydration of Monocalcium Aluminate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(4), 361-364 (1986).
6. K.M. Parker, J.H. Sharp, "Refractory Calcium Aluminate Cements," *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **81**(2), 29-56 (1982).
7. R.W. Nurse, J.H. Welch, A.J. Majumdar, "System CaO-Al₂O₃ in a Moisture-free Atmosphere," *Trans*

- Brit. Ceram. Soc.*, **64**(9), 409-418 (1965).
8. F.M. Lea, C.H. Desch, *The Chemistry of Cement and Concretes*, 2nd Ed., Edward Arnold, London, 52 (1956).
 9. A. Auriol, G. Hauser, J.G. Wurm, *Phase Diagrams for Ceramists*, Am. Ceram. Soc. Inc., Fig. 232 (1964).
 10. M. Rolin, H.T. Pham, "Phase Diagram of Mixtures not Reacting with Molybdenum," *Rev. Hautes Temp. Refract.*, **2**, 175-179 (1965).
 11. E. Criado, D.a. Estrada, S. De Aza, "Dilatometric Study of the Formation of CA_2 and CA_6 in Cements and Refractory Concretes," *Bull. Sp. Ceram. Glass. Soc.*, **15**(5), 319-321 (1976).
 12. B. El Jazali, "The Semi-isothermal Thermogravimetric Technique and the Determination of the degree of Conversion of High Alumina Cement Concrete," *Thermochimica Acta*, **21**, 381-389 (1977).
 13. A. Nishikawa, *Technology of Monolithic Refractories*, Toppan Printing Co., Ltd., 83-101, 156-177 (1984).
 14. H. Achenbach, "Thermal Decomposition of Synthetic Hydrargillite," *Chem Erde*, **6**, 307-356 (1931).
 15. V.R. Damerell, F. Hovorka, W.E. White, "Surface Chemistry of Hydrates," *J Phys. Chem.*, **36**, 1255-1267 (1932).
 16. K. Wefers, "Nomenclature, Preparation, and Properties of Aluminum Oxide, Oxide Hydroxides, and Trihydroxides," p.13-22 in *Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook*. The American Ceramic Society Inc. (1990).
 17. J.E. Kopanda, G MacZura, "Production Process, Properties and Applications for Calcium Aluminate Cements," p.171-183 in *ibid.*