

# Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 화합물에 대한 Sodium 과 Potassium 치환의 상호의존작용

신 규 연

〈雙龍 中央研究所〉

## 1. 서 론

시멘트 성분 중의 하나인 C<sub>3</sub>A 는 초기 수화과정에서 물과의 높은 활성도와 불순물의 영향에 의하여 본래의 결정 구조가 쉽게 변화되는 것으로 잘 알려져 있다.

일반적으로 제품화된 클린커의 알루미늄네이트상에서는 불순물이 포함되어 있으므로 순수한 C<sub>3</sub>A 의 결정형인 cubic form

이외에도 Na가 치환고용되어 나타나는 orthorhombic, monoclinic 등과 같은 결정형을 볼 수 있다.

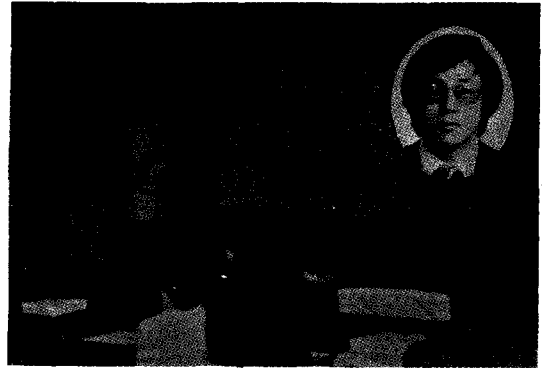
이와같은 Na 치환에 따른 C<sub>3</sub>A 의 polymorphous의 결정 구조를 비롯한 그들의 composition - structure - property 등에 관한 최근의 연구 결과가 Paris Symposium<sup>1)</sup>에서 종합적으로 보고하고 있다.

그러나 C<sub>3</sub>A 에 Na가 치환고용된 보고는 다수 있으나 multiple-ion이 치환 고용될 때 일어나는 결정변태 등에 관해서는 소수의 보고(2, 3)가 있을 뿐이다. 간혹 제품화된 클린커 내의 알루미늄네이트상에서 multiple-ion이 치환된 데이터를 얻을 수는 있으나 이들에서는 체계적으로 클린커의 bulk 조성이 변화된 데이터를 얻을 수는 없다.

본고에서는 C<sub>3</sub>A 결정 구조에 Na가 치환고용되는 과정에서 K가 존재하여 동시에 치환될 때 일어나는 결정 변태 및 그 고용함량한계 등에 대하여 다루었다.

## 2. 실험 방법

일반적으로 알카리에 관한 실험은 소성중 알카리휘발에 따른 어려움이 있으므로 알카리휘발을 막기 위하여 봉합된 백금캡슐 등을 비롯한 여러가지 방법이 기존하고 있다.



필자는 먼저 순수한  $C_3A$ 를  $1,350^\circ C$ 에서 합성한 후 여기에  $Na_2CO_3$ 와  $K_2CO_3$ , 그리고 화학량적 균형을 유지하기 위하여 계산된 양만큼의  $Al_2O_3$ 를 첨가. 에틸 알코올하에서 혼합시킨 후 건조시켜 상당한 압력을 주어 각 batch들을 원통형 pellet으로 성형, 백금도가니에 넣고 시료의 윗부분은 백금종이로 덮어서 예비 실험으로 정하여진  $1,200^\circ C$ 에서 소성하였다. 이때의 소성유지 시간은 optical microscopy, X-ray power diffraction으로 batch가 균질하다고 판단될 때까지 0.5-5 시간 사이에서 행하였는데 여기에서 batch가 균질하다는 것은 미량의 유리질, 실투화된  $C_3A$  또는 2차결정상 등이 없는 상태를 말한다. 또한 일부 시료들은 화학분석장치가 부착된 KRATOS CORA형 전자현미경으로 화학분석을 하였는데 CORA분석은 전체적으로 Al 함량을 상수로 가정하여 K/Al과 Ca/Al 비로 측정하였다. 이때 Na는 원자량이 작고 휘발성이 강하여 기기상에서 무지각하므로 계산상으로 산출하였다. 그리고 소성된 모든 batch들의 bulk 조성은 AA와 flame photometry (Na와 K)로 분석하였다.

### 3. 실험 결과

일반식  $Na_x(Ca_{3-x}Na_x)Al_2O_6$ 로  $C_3A$ 에  $Na_2O$ 를 첨가한 경우에는 기존 발표된 문헌과 잘 일치하고 있다. 즉  $Na_2O$ 함량이 증가됨에 따라 2~4 wt. % 범위에서는 cubic과 orthorhombic상이 동시에 존재하며  $Na_2O$ 고함량 범위에서는 orthorhombic과 monoclinic상이 단독으로 존재하는 것을 알 수 있었다.

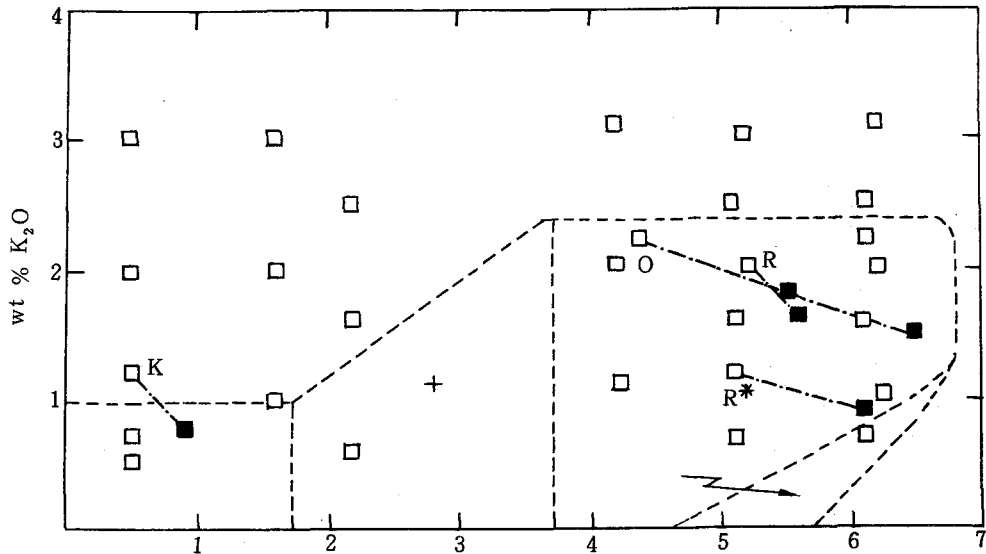
그러나  $C_3A$ 에  $K_2O$ 를 첨가한 경우에는 고용범위한계가 낮게 나타나는데<sup>4)</sup> 여러번의 재현성 실험결과  $1,200^\circ C$ 에서  $C_3A$ 의  $K_2O$ 고용 범위는 1 wt. %를 넘지 못하는 것으로, 그 한계 범위는 0.75~1.0 wt. % 사이에 있다는 것을 알 수 있었으며 결정구조도  $K_2O$ 가 포화상태로 첨가된 경우에는 cubic 상을 유지한다는 것을 확인하였다.

그러나  $C_3A$ 에  $K_2O$ 를 단독으로 첨가했을 때의 고용한계는 낮으나  $Na_2O$ 와  $K_2O$ 를 동시에 첨가한 경우, 즉 Na 존재하에서의 K의 가용성은 증가한다.

<그림-1>은 이와같은 고용조성의 범위와 균질의 한계, single-phase조성을 나타낸 것으로 이때의 화학조성은 고온소성 반응 후 측정된 값들이다.

그림에서 나타나는 바와 같이 K고용범위가 cubic 상에 비교하여 non-cubic 상들에서 증가됨을 알 수 있다. 단 여기에서 non-cubic 상들 형성을 위해서는 Na 존재가 선행 조건으로 따라야 한다.

K, O, R, 과 U 등과 같은 batch들은 좀더 자세한 실험을 하여 보았다. <표-1>은 이들의 계산된 조성과 AA 및 Flame photometry로 분석한 실측정한 조성과의 비교한 값들이다.  $Na_2O$ 함량은 계산치보다 실측치가 약간 높는데 이는  $C_3A$  합성시 사용된



< 그림-1 > Range of homogeneous, mixed alkali C<sub>3</sub>A solid solution

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 불순물로서 Na가 포함되어 있고 또한 소성도중 Na<sub>2</sub>O는 휘발이 거의 없었기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 K<sub>2</sub>O함량은 소성에 의하여 상당량 감소되는 것으로 나타난다. 즉 batch R\*는 R에 비하여 1200°C에서 소성시간을 길게(5시간) 한 경우 인데 Na<sub>2</sub>O의 휘발에 비하여 K<sub>2</sub>O는 상당량 감소되었음을 알 수 있다.

< 표-2 >는 batch들에서 단결성의 화학조성 평균치와 bulk 화학조성을 비교한 값이

< 표-1 > Composition of some alkali-substituted C<sub>3</sub>A solid solution

sample	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	sum	
K {	Calc.	60.47	37.27	0.0	2.26	100.0
	Anal.	62.08	38.28	0.51	1.25	102.12
O {	Calc.	55.36	36.81	3.96	3.87	100.0
	Anal.	57.71	38.37	4.38	2.22	102.68
R {	Calc.	54.40	36.77	4.96	3.87	100.0
	Anal.	56.83	38.41	5.22	2.03	102.49
R* Anal.	57.36	37.88	5.06	1.15	101.45	
U {	Calc.	53.45	36.74	5.95	3.86	100.0
	Anal.	55.96	38.45	6.11	2.21	102.73

R\* had the same calculated composition as R, and underwent the same treatment except for an additional 5 h heating at 1200°C

〈표-2〉 Composition of some alkali-substituted  $C_3A$  solid solutions relative to 48 Al and 144 O.

sample	Ca	K	Na
K (CORA)	70.6 (5.6)	1.06 (0.20)	[1.74]
K (AA)	70.8	1.68	1.06
O (CORA)	64.0 (3.7)	2.11 (0.29)	[13.89]
O (CORA)	64.9 (4.9)	2.47 (0.51)	[11.73]
O (AA)	65.6	3.02	9.03
R (CORA)	64.9 (4.5)	2.40 (0.49)	[11.80]
R (AA)	64.6	2.74	10.75
R* (CORA)	64.9 (4.0)	1.23 (0.34)	[12.97]
R* (AA)	66.0	1.44	10.56
U (CORA)	61.5 (6.9)	1.54 (0.20)	[19.46]
U (AA)	63.5	2.98	12.53

註: CORA = Analysis in transmission electron microscope. AA = by atomic absorption. Values are the number of atoms relative to unit cell (or pseudocell) contents of  $[Al_{48}O_{144}]^{144}$ . Values in ( ) are standard deviations. Sodium (CORA) was determined by difference (square brackets). The CORA analyses are means of 10 determinations, and batch 0 was analyzed from two separate subsamples, 10 determinations each.

다. 이때 사용된 batch들의 내부균질도는 CORA로 확인하였고, 또한 Na와 K의 상대원자량으로부터 일어나는 차이점을 제거하고 비교를 용이하게 하기 위하여  $C_3A$ 의 cubic unit cell (pseudocell) 원자배위수  $Ca_{72}Al_{48}O_{144}$ 를 기준으로 하여 화학분석값을 재계산하였다.

표에서 CORA에 의한 K 측정치가 Flame photometry에 의한 bulk 분석의 K값보다 낮은 경향을 나타내는데 이는 분석상의 오차, CORA 측정시 전자광선에 의한 K의 휘발, 또는 일부 분리된 상들에서 K의 선택적인 축적 등으로 일어날 수 있다고 생각되나 시간에 따른 포타시움 시그널이 합리적으로 규칙성 있게 존재하는 것으로 보아 K의 휘발은 오차의 중요한 요인은 아닌 것으로 분석된다. K함량에서의 차이점은 Flame photometry 분석결과와 비교할 때 CORA 측정치의 표준편차를 감안하면 서로 잘 일치하는 것으로 보아 이들 두개의 data set는 서로 확신할 수 있었다. 다만 CORA에 의한 계산치 Na는 Ca와 K로부터 계산값이므로 실측치보다 높게 나타났다.

〈표-3〉은 내부표준물질로  $\alpha-Al_2O_3$ 를 사용 powder data의 최소자승법에 의하여 unit cell parameter의 측정값을 나타냈다.

표에 나타낸  $C_3A$ 는 batch들로부터 얻는 값들을 확인하기 위하여 불순물인 Na가 전혀 없는 특급시약인 CORA- $Al_2O_3$ 를 사용하여 합성한 시료이다.

표에 나타낸 결과와 같이 이들 모두의  $a_0$ 값이 기 발표된 문헌<sup>5)</sup>들의 cubic과 orthorhombic상들과 일치하고 있음을 보여주고 있다.

〈표-3〉 Unit cell parameters of C<sub>3</sub>A and some alkali substituted C<sub>3</sub>A solid solutions

sample	symmetry	a	b	c (Å)
C <sub>3</sub> A	Cubic	15.2675 (.0019)	—	—
K	Cubic	15.2676 (.0010)	—	—
O	Orthorhombic	10.8698 (.0064)	10.8719 (.0110)	15.1317 (.0058)
U	"	10.8684 (.0096)	10.8753 (.0164)	15.1431 (.0086)
R*	"	10.8698 (.0120)	10.8664 (.0204)	15.1235 (.0107)

註: The values in ( ) are standard deviations.

이상과 같은 분석데이터와 X-ray diffraction에서 얻어진 결과들을 결합시키면 다음과 같은 결론을 정리할 수 있다.

(1) cubic-C<sub>3</sub>A에 K<sub>2</sub>O 고용범위는 1wt. % 이하로서 0.75-1.0wt. % 사이에 고용범위 한계점이 있다.

(2) orthorhombic-C<sub>3</sub>A와 monoclinic-C<sub>3</sub>A에 K<sub>2</sub>O고용범위는 2wt. % 이상을 고용시킬 수 있으며 대략 2.0-2.5wt. % 범위이다.

(3) 평형조건하에서 C<sub>3</sub>A의 low-symmetry polymorphs가 형성되기 위해서는 최소한 약 2 wt. % 이상의 Na<sub>2</sub>O치환이 요구되며, Na 부재하에서는 K<sub>2</sub>O의 고용만으로는 결정변태가 일어나지 않으며 cubic-C<sub>3</sub>A결정구조를 유지한다.

(4) unit cell (pseudocell)의 산소 144에 대한 양이온(Ca+Na+K)의 수는 72를 넘게 나타날 수 있는데 본실험에서는 알카리 이온이 치환될 수 있는 Ca를 감안할 때 고용체 cubic-C<sub>3</sub>A와 orthorhombic-C<sub>3</sub>A 결정구조한계치와 일치한다.

(5) 고용체 cubic-C<sub>3</sub>A와 orthorhombic-C<sub>3</sub>A의 unit cell parameter는 K함량과는 무관하게 나타난다.

#### 4. 고 찰

본실험 결과는 K가 cubic상보다는 low-symmetry 상들에서 좀더 가용성이 있다는 것을 말하고 있다.

그러므로 비교적 클린커내에 Na와 K의 함량이 풍부하여 orthorhombic상이 형성된

$C_3A$ 에서는 Na와 K가 상호간에 교감하여 알카리의 농도가 농축되리라 생각되는데, 이에 관해서는 최소한 평형조건하에서는 Na와 연관되어 K가 orthorhombic 상을 안정시키는 것으로 행동한다는 것을  $C_3A$  고용체상에 관한 문헌에서 보고하고 있다.

그러나 cubic과 orthorhombic 상 구조는 서로 다르므로 치환되어 들어가는 이온발생의 허용도가 다른것은 인정할 수 있으나 알카리가 점유할 수 있는 위치의 크기나 정전기적 균형은 매우 비슷하므로 왜 orthorhombic 상의 cubic 상에 K의 가용성이 높게 나타나는지에 대해서는 의문이 남는다. 이점에 대해서는 좀더 숙고해 볼 필요성을 느끼며 본실험 결과만 가지고서는 다음과 같이 말할 수 있겠다.

클린커에 존재하는 광물상들간의 알카리 분배는 Na/K 비와 같은 Na와 K의 함량에 의해서 좌우되는 것 같다.

Na와 K가 비교적 풍부할 경우에는, 특히 Na가 orthorhombic- $C_3A$ 를 형성할 조건일 경우에는  $C_3A$ 가 알카리를 전부 함유할 수 있으나 Na/K비가 낮고 그리고 cubic- $C_3A$ 가 발달되면 K는 다른 광물상의 결정 구조 특히  $C_2S$ 에 고용되어 들어가는 것 같다.

#### 참 고 문 헌

1. Y. Takeuchi, F. Nishi and I. Maki, 7th Intl. Congress on the Chemistry of Cement (Paris), Vol. 4, 426-431 (1980)
2. F.C. Lee, H.M. Banda and F. P. Glasser, Cem. Concr. Res., 12, 237-246 (1982).
3. I. Maki, Cem. Concr. Res., 4, 87-97 (1974).
4. A. E. Moore, Mag. Conc. Res., 18, No. 55, 59-64 (1966).
5. F. C. Lee and F. P. Glasser, J. Appl. Cryst., 12, 407-410 (1979).

(英文版은 Cem. Concr. Res. 1. 135-140 (1983) 参照)