

졸-겔법을 이용한 C_3A 의 생성에 미치는 $C_{12}A_7$ 과 OH기의 영향

金正煥 · 李 銓 · 韓基成
仁荷大學校 無機材料工學科
(1987年 1月 26日 接受)

The Effect of $C_{12}A_7$ and OH Group on the Formation of C_3A by Sol-Gel Method

Jang-Hwan Kim, Jhun Rhee and Ki-Sung Han

Dept. of Ceramic Eng., Inha University

(Received January 26, 1987)

要 約

本 研究에서는 졸-겔법을 이용하여 aluminum-sec-butoxide와 窒酸칼슘으로 C_3A 를 합성할때 C_3A 의 생성에 미치는 $C_{12}A_7$ 과 OH기의 영향에 대하여 검토하였으며 특히, C_3A 를 합성하는 과정에서 반드시 생성되는 中間生成物인 $C_{12}A_7$ 과 OH기의 관계를 규명하기 위하여 空氣窒酸窒素와 乾燥窒素 가스窒酸窒素에서 별도로 熟處理하여 비교하였다. 또한 酸化物混合試料를 燒結시켜 C_3A 를 합성하는 방법도 병행하여 C_3A 생성反應性 및 生成物의 結晶特性을 졸-겔법에 의한 方法과 비교 검토하였다.

그 結果, 低溫(1100, 1200°C)에서 $C_{12}A_7$ 및 C_3A 의 初期生成反應은 졸-겔법으로 調製한 試料가 우수하였으나 高溫(1300, 1400°C)에서 C_3A 의 完全結晶化는 混合酸化物試料가 더 양호하였다.

졸-겔법으로 調製한 試料의 C_3A 로의 完全結晶化反應性이 좋지 않은것은 低溫에서 生成된 $C_{12}A_7$ 중에 소량 결합되어 있는 OH기가 CaO의 擴散結合反應을 방해하기 때문인 것으로 생각된다.

$C_{12}A_7$ 內의 OH기의 영향을 제거하기 위하여 酸素가 제거된 乾燥窒素 가스窒酸窒素에서는 OH기를 가지고 있는 졸-겔법으로 調製한 試料보다 混合酸化物試料가 C_3A 生成反應性에 있어 월등히 우수하였다.

두가지 방법의 試料로부터 얻은 C_3A 의 結晶크기 및 水和反應性은 거의 비슷하였다.

ABSTRACT

The effect of $C_{12}A_7$ and OH group on the synthesis of C_3A by the sol-gel process using aluminum-sec-butoxide and calcium nitrate was studied. C_3A by sol-gel method was compared with C_3A obtained by the conventional method with respect to their reactivity of formation and crystal size.

The sol-gel process for initial formation of $C_{12}A_7$ and C_3A at lower temperature (1100, 1200°C) was superior, but that for complete crystallization of C_3A at higher temperature (1300, 1400°C) was inferior to oxide mixture process.

When heat treated under the atmosphere oxygen-free dried nitrogen to eliminate the influence of OH group in $C_{12}A_7$, the reactivity of C_3A from sol-gel sample incorporated OH group were poor, whereas that from oxide mixture sample showed remarkable effect. The poor crystallization of C_3A at higher temperature is presumed to be due to the fact that incorporated OH group in $C_{12}A_7$ formed at lower temperature might interrupt the diffusion of CaO to $C_{12}A_7$ to form C_3A .

The crystal size and the hydration characteristics of both C_3A obtained by different processes exhibited almost the same results.

1. 緒論

최근 졸-겔법은 유리, 유리纖維, 薄膜, 多孔質固體 및 高純度の 酸化粉未과 같은 無機材料的 제조등 여러방면으로 이용이 되고있다.^{1,2,3)}

無機材料를 제조하는 일반적인 방법은 固體狀態의 原料粉未을 혼합하여 燒結 또는 熔融하는 것으로 純度, 處理溫度, 均質度 등 여러가지 문제점이 있으나 졸-겔법에서는 原料의 정제에 의하여 純度を 높이기 쉽고 成分을 液體狀態에서 分子的인 次元으로 均一하게 혼합시킬 수 있으므로 反應物은 상당히 낮은 溫度에서 燒結, 또는 熔融되어 에너지절약이 가능하며 치밀하고 均質도가 높은 재료를 얻을 수가 있고, 反應容器 외의 反應을 제거할 수 있는 등 다수의 장점이 있다. 그러나 졸-겔법에서는 原料物質의 단가가 높고, 공정기간중의 심한 收縮現象, 氣孔 및 OH基, 炭素의 잔존, 공정의 장기화등 단점이 있다.^{3,4)}

C_3A 化合物은 C_3S , C_2S , C_4AF 化合物과 함께 포틀랜드 시멘트를 구성하는 주요링커 礦物成分중의 하나로서 이 C_3A 를 합성시 $C_{12}A_7$ 은 中間生成物로서 반드시 나타나게 된다.

1915년에 Rankin 등에 의하여 최초로 합성된 $C_{12}A_7$ 은 Roy⁵⁾ 등에 의하여 zeolite 性質을 갖는 것 등이 알려졌으며 여러 연구자들에 의하여 그 特性 등이 연구되어 왔다. 일반적으로, $C_{12}A_7$ 은 融點인 1392°C 부근에서 OH基를 함유하여 $CaO-Al_2O_3-H_2O$ 三成分系의 안정상을 갖는 것으로 알려져 있으며⁶⁾ H_2O 는 觸媒的作用에 의하여 $C_{12}A_7$ 의 생성을 용이하게 하는 작용을 한다고 알려져 있다. 또한 $C_{12}A_7$ 은 분위기중의 水分을 흡수하여 結晶構造 및 屈折率 등이 변화하고 안정화되는 것으로 알려져 있다.⁷⁾

따라서 本 研究에서는 OH基를 다량 함유하고 있는 졸-겔법으로 조제한 試料과 OH基를 거의 함유하고 있지않은 酸化物混合試料를 사용하여 酸素를 제거한 乾燥窒素 가스분위기와 일반 공기중에서 각각 加熱함으로써 $C_{12}A_7$ 의 특성이 C_3A 를 합성하는데 미치는 영

향에 대하여 알아보았다.

2. 實驗方法

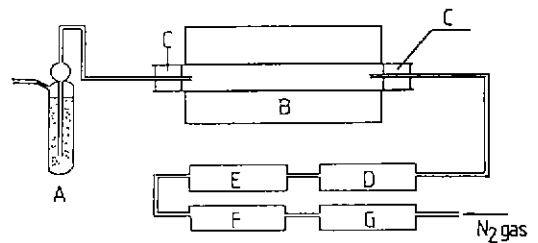
2.1 試料의調製 및 熱處理 裝置

2.1.1 試料의 調製

本 實驗에 사용할 C_3A 의 合成을 위하여 졸-겔법으로 調製한 試料의 合成은 Yoldas^{8,9,10)}의 방법에 따랐으며 $Al(O-sec-C_4H_9)_3$ 를 85°C 이상의 水분으로 加水分解한뒤 여기에 CaO 와 Al_2O_3 가 3:1 몰비가 되도록 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 를 넣고 緩液제로서 0.1N HCl을 $Al(O-sec-C_4H_9)_3$ 1몰에 대해 0.05몰 넣은후 95°C에서 졸 및 겔화하여 110°C에서 건조하였다. 이와같이 제조된 試料를 SG試料라 한다. 또한, 졸-겔법으로 제조된 試料와 비교하기 위한 酸化物混合試料는 特級試藥인 $CaCO_3$ 와 Al_2O_3 를 3:1 몰비로 혼합한 후 1,000°C에서 1시간 脫炭酸하여 이것을 pellet로 成形하였다. 이와 같이 製造된 酸化物混合試料를 OM試料라 한다.

2.1.2 熱處理 裝置

本 實驗을 위한 熱處理裝置는 Fig. 1과 같은 管型



- A : Liquid paraffin
- B : Furnace
- C : Silicon rubber
- D : P_2O_5
- E : Silica gel
- F : $CaCl_2$
- G : Pyrogallol + KOH

Fig. 1. Schematic diagram of tube furnace.

전기로를 사용하였으며 酸素를 제거한 乾燥窒素분위기를 위하여 pyrogallol 과 水酸化칼륨의 혼합수용액을 통과한 후, 염화칼슘, 실리카 겔, P₂O₅를 차례로 통과시켜 乾燥시킨 窒素가스를 로비에 투입하여 사용하였다.

2.2 熱處理

준비된 SG試料와 OM試料를 空氣분위기와 酸素를 제거한 乾燥窒素가스 분위기중에서 1100℃, 1200℃, 1300℃, 1400℃로 각각 熱處理하여 C₃A의 生成에 미치는 영향을 비교 검토하였다. 이때, 1100℃, 1200℃에서는 10時間씩 5회반복 熱處理하였고, 1300℃, 1400℃에서는 C₃A 生成이 완료될때 까지 10時間씩 반복 熱處理하였다. 또한 SG試料는 500℃부터 1000℃까지 100℃ 간격으로 1時間씩 熱處理함으로써 C₃A와 C₁₂A₇의 生成관계를 검토하였다.

2.3 粉末X線 回折分析

각종 加熱處理 試料에 대하여 C₃A 및 다른 化合物의 생성상태를 확인하기 위하여 粉末X線回折에 의한 定性分析을 하였으며 또한 生成된 C₁₂A₇ 및 C₃A의 量的인 관계를 알아보기 위하여 粉末X線回折법에 의한 定量分析을 하였다. 사용한 X線回折裝置는 Philips PW 1710으로서 測定條件은 CuKα (Ni filter) ; 40 KV, 25 mA, scanning speed ; 0.05°(2θ) /sec, chart speed ; 15 mm/min., full scale ; 2,000 CPS로 하였다.

2.3.1 檢量線의 作成

生成된 C₁₂A₇과 C₃A의 量的인 관계를 알아보기 위하여 粉末X線回折법에 의한 定量分析으로 필요한 檢量線을 작성하였다. 標準物質로는 Si를 사용하였으며, C₃A는 2θ 값이 21.6~22.0°사이에서, C₁₂A₇은 18.0~18.4°, Si는 28.3~28.7° 사이에서 나타나는 각각의 回折피이크를 기준으로 하였다. C₃A와 C₁₂A₇의 重量分率을 달리하여 Si의 면적과 함께 C₃A와 C₁₂A₇의 면적을 구한 후 C₃A와 C₁₂A₇에 대한 면적을 Si에 대한 면적으로 나누어 그 값들을 最少自乘法에 의하여 구하고 C₃A와 C₁₂A₇의 重量分率에 따라 作圖하였다.

여기서 사용한 C₃A와 C₁₂A₇은 特級試藥인 CaCO₃와 Al₂O₃를 물비에 맞추어 혼합한 후 열처리하여 合成하였으며 free CaO를 1%이하로 하였다.

2.3.2 粉末X線回折에 의한 定量分析

작성된 檢量線에 따라 加熱溫도와 時間을 달리하였을 때의 C₃A와 C₁₂A₇의 量을 구하였다.

여기서 C₃A의 生成反應性 測定은 定量分析에 의하여 구한 C₃A에 대한 C₁₂A₇의 비로서 나타내었다.

2.4 水和熱 測定

SG試料와 OM試料를 加熱處理한 試料중에서 C₃A

의 生成이 완료된 試料에 대하여 水和反應性을 보기 위하여 水和發熱速度 測定을 하였다. 사용한 裝置는 東京理工製 twin type conduction calorimeter model TCC-2 이고, 試料 0.2 g, 水和溫度 20℃, 試料에 대한 水和用水의 비는 0.6으로 하였다.

2.5 C₃A의 結晶粒徑 測定

生成된 C₃A의 結晶粒子크기를 측정하기 위하여 粉末X線回折法을 이용하였으며 粉末X線回折 피이크의 半價幅을 Scherrer式¹¹⁾에 대입하여 結晶粒子의 크기를 구하였다. 이때 chart speed를 60 mm / min로 바꾸어 측정하였다.

$$C. S. = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \dots\dots \text{Scherrer 式}$$

C. S.: 結晶粒子의 크기 (nm)

λ : CuKα 線의 波長

β : 피이크의 半價幅

θ : 回折角

여기서, CuKα 線의 波長은 0.15418 nm이고, 主피이크인 d = 2.699 (044) 면에서의 回折線의 半價幅으로부터 C₃A 結晶粒子의 크기를 결정하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 C₃A의 合成

준비된 SG試料를 600℃에서 1時間 가열하였을 때 C₁₂A₇의 生成이 시작되었고, 1000℃에서 30時間 가열함으로써 C₃A가 生成되기 시작함을 알 수 있었다. OM試料는 1000℃에서 10時間 가열하였을 때 C₁₂A₇이, 1100℃에서 10時間 가열함으로써 C₃A의 生成이 시작되었다. 이들을 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

SG試料와 OM試料를 공기중과 酸素를 제거한 乾燥窒素가스분위기중에서 각각 1100℃, 1200℃, 1300℃, 1400℃로 加熱時間을 달리하여 熱處理한 후, C₃A와 C₁₂A₇의 量的인 관계를 알아보았다. 이때 C₃A의 生成反應性은 粉末X線回折에 의한 定量分析法으로 작성한 Fig. 4의 檢量線을 사용하여 C₁₂A₇과 C₃A의 비로써 나타내었으며 Fig. 5, Fig. 6, Fig. 7, Fig. 8에 표시하였다.

먼저 비교적 낮은溫度인 1100℃, 1200℃에 있어서 는 Fig. 5와 Fig. 6에서 보는바와 같이 SG試料의 反應性이 OM試料보다 월등히 우수함을 나타내고 있다. 그러나, Fig. 6에서와 같이 가열횟수를 거듭할수록, 즉 1200℃에서 30시간 가열후부터는 오히려 OM試料의 反應性이 좋아지고 있음을 알수있으며, 한편으

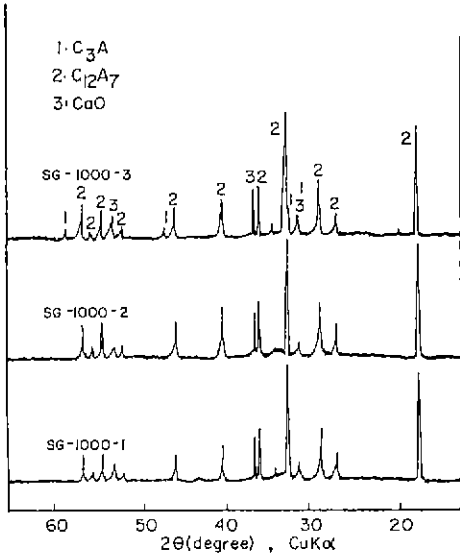


Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns of SG samples heated at 1000°C with various heating time. For 10 hours (SG-1000-1), for 20 hours (SG-1000-2) and for 30 hours (SG-1000-3).

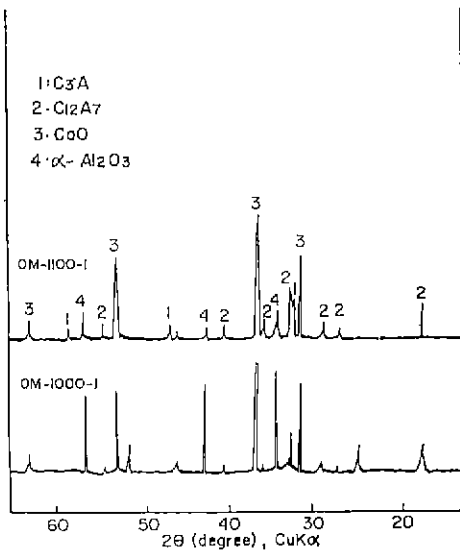


Fig. 3. Powder X-ray diffraction patterns of OM samples heated at 1000°C and 1100°C for 10 hours respectively.

로, 酸素를 제거한 乾燥窒素 가스분위기에서는 1100°C에서 20時間 가열이후, 1200°C에서는 10時間 가열이후부터 SG試料와 OM試料가 거의 동일한 反應性

을 나타내고 있음을 알 수 있다.

이것은 SG試料가 溶液狀態로 반응, 凝化하여, 反應粒子的 微粒化와 고도의 均質混合性 때문인 것으로 생각되며 더우기, SG試料는 자체내에 OH기를 함유하고 있어 $C_{12}A_7$ 의 생성을 촉진시킴과 더불어 C_3A

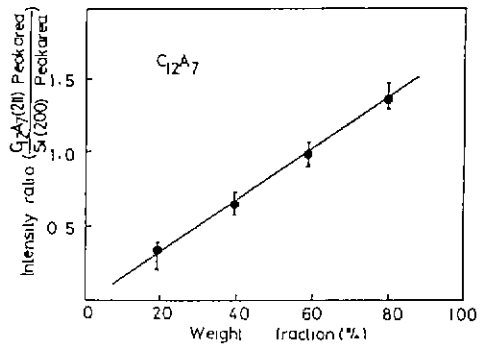
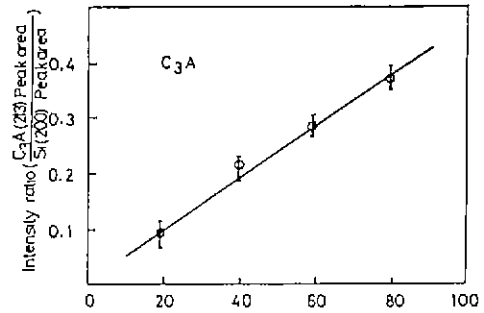


Fig. 4. Calibration curves for the quantitative analysis of $C_{12}A_7$ and C_3A by powder X-ray diffraction.

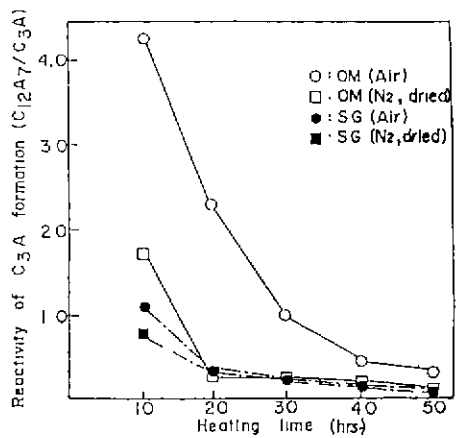


Fig. 5. Reactivity of C_3A formation with various heating time at 1100°C.

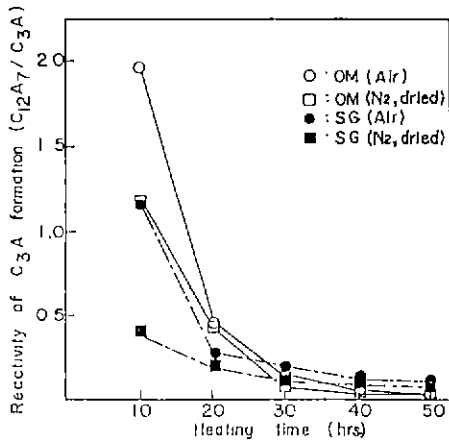


Fig. 6. Reactivity of C₃A formation with various heating time at 1000°C.

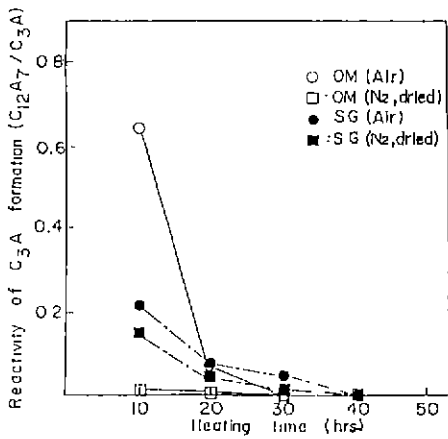


Fig. 7. Reactivity of C₃A formation with various heating time at 1300°C.

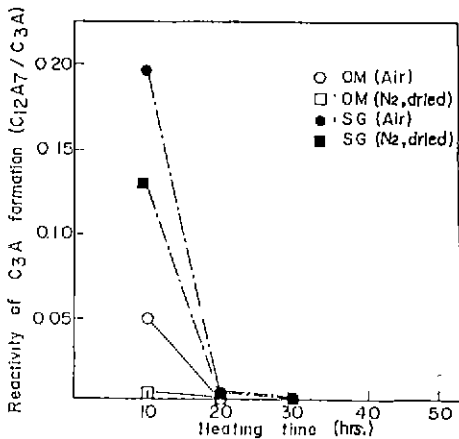


Fig. 8. Reactivity of C₃A formation with various heating time at 1400°C

의 생성도 촉진되는 것에 기인하는 것으로 생각된다. 또한, 가열횟수를 거듭할수록 OM試料의 반응성이 좋아지는 것은 SG試料 자체내에 함유하고 있는 OH基와 C₁₂A₇이 결합하여 C₁₂A₇을 안정화 시킴으로써⁹⁾ C₃A의 생성을 방해하기 때문인 것으로 생각되며, 酸素를 제거한 乾燥窒素 가스분위기에서의 反應結果는 生成되는 C₁₂A₇이 OH基와의 결합이 이루어지지 않아 C₃A의 생성이 방해되지 않기 때문인 것으로 생각된다.

이와같이 OM試料의 反應성이 SG試料보다 우수해지는 경향은 C₃A의 생성이 완료되는 1300, 1400°C에서는 더욱 두드러져 Fig. 7, Fig. 8에서 보듯와 같이 OM試料는 1300°C에서 30時間, 1400°C에서는 20時間 만에 C₃A의 생성이 완료되어 1300°C에서 40時間 1400°C에서 30時間인 SG試料보다 反應성이 훨씬 우수함을 알 수 있다. 더우기 酸素를 제거한 乾燥窒素 분위기하에서의 加熱反應성은 SG試料보다 OM試料가 결정적으로 효과적임을 알 수 있다. 이것은 역시 試料 자체내 혹은 분위기중에 있는 OH基의 유무에 따라 C₁₂A₇의 안정화에 기인하기 때문인 것으로 생각된다.

본래 CaO와 Al₂O₃가 反應하여 C₃A가 生成되는 反應過程에서 C₁₂A₇은 中間生成物로 반드시 生成되며 C₁₂A₇은 zeolite와 유사한 構造를 가지고 보통 濕氣가 존재하는 분위기인 950~1350°C에서 물이 分子狀態로 결합해 들어가 CaAl₁₄O₃₂(OH)₂의 組成을 나타내고 結晶構造 및 屈折率 등을 변화시켜 安定화하는 것으로 알려져 있다.^{7,12)} 따라서 600°C에서 이미 C₁₂A₇ 생성이 시작되는 SG試料의 우수한 반응성은 C₃A의 생성도 초기加熱段階에서 시작되었으나 각 가열 온도 모두에서, C₁₂A₇/C₃A의 비가 0.4 이하에서의 反應성은 극히 분량하여, 이것은 生成된 C₁₂A₇중에 CaO가 확산되어 들어가 C₃A가 生成되는 反應에서 C₁₂A₇이 OH基와 결합하여 安定화함으로써 C₃A의 生成이 상당히 妨해를 받기 때문인 것으로 생각된다.

C₁₂A₇ 중에 OH基의 영향을 배제하기 위한 乾燥窒素 가스분위기에서의 加熱도 SG試料에서는 자체내에 함유되어있는 OH基에 의하여 C₁₂A₇이 安定화되어 있기 때문에 C₃A 生成反應성은 큰 효과를 나타내지 못한 것으로 보이며 이와 반대로 OH基를 거의 결합하고있지 않은 OM試料는 극히 효과적인 反應성을 나타내는 것으로 생각된다.

3.2 合成한 C₃A의 特性

SG試料에서 合成한 C₃A와 OM試料에서 合成한 C₃A를 twin type conduction calorimeter로 水和發熱速度를 측정하고 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

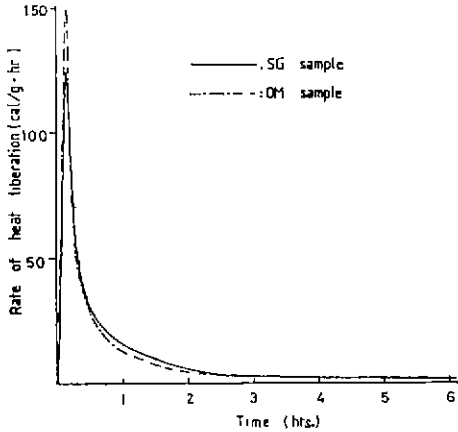


Fig. 9. Conduction calorimetric curves for the hydration of C_3A compound from SG and OM samples.

Fig. 9에서 보면 OM試料의 초기 수와發熱速度가 SG試料보다 약간 크지만, 수와發熱량은 OM試料가 약 146 cal/g, SG試料는 약 142 cal/g으로 거의 같았다.

또한 Scherrer 식에 따라 계산된 結晶粒子的 크기는 OM試料가 약 66~70 nm, SG試料가 약 64nm로서 역시 거의 같은것임을 알 수 있다.

수과熱과 結晶粒子的 크기에 대한 測定結果로부터 두試料에서 合成한 C_3A 의 結晶特性은 거의 같은 것으로 생각된다.

4. 結 論

C_3A 의 생성에 미치는 $C_{12}A_7$ 과 OH기의 영향을 규명하기 위하여 OH기를 다량 함유하고 있는 졸-겔법으로 調製한 試料와 거의 갖고 있지않은 酸化物混合試料를 사용하여 공기중과 乾燥窒素 가스분위기중에서 實驗한 결과, 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) $C_{12}A_7$ 및 C_3A 의 初期生成反應性은 低溫部(1100, 1200°C)에서 졸-겔법으로 調製한 試料가 우수하였으나 C_3A 로의 완전한 結晶化는 高溫部(1300, 1400°C)에서 酸化物混合試料가 良好하였다.

2) 乾燥窒素가스 분위기 중에서 가열처리 效果는 졸-겔법으로 調製한 試料보다 酸化物混合試料에서 가장 뛰어난 結果를 보여주었다.

3) 졸-겔법으로 調製한 試料가 高溫部에서 C_3A 의 生成反應性이 저조한것은 中間生成物인 $C_{12}A_7$ 이 試料자체내에 있는 OH기와 反應하여 安定化 되어있기 때문인 것으로 생각된다.

4) 두가지 方法으로 調製된 試料로부터 얻은 C_3A 의 수와發熱량은 약 145 cal/g, 結晶粒徑은 60~70 nm로 거의 같아 C_3A 의 結晶特性은 차이가 없는 것으로 생각된다.

[謝辭] 본 研究는 財團法人 三千里財團의 研究費 지원으로 이루어졌으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

References

1. Sumio Sakka, K. Kamiya, "Glasses from Metal Alcoholates," *Jour. of Non-Crystalline Solids*, Vol. 42, 403-422 (1980).
2. Helmut Dislich, "Glassy and Crystalline Systems from Gels: Chemical Basis and Technical Application," *Jour. of Non-Crystalline Solids*, Vol. 57, 371-388 (1983).
3. Larry L. Hench and Donald R. Ulrich, "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites," John Wiley and Sons, New York, pp. 15-26 (1984).
4. J.D. Mackenzie, "Glasses from Melts and Glasses from Gels," *Jour. of Non-Crystalline Solids*, Vol. 48, pp. 1-10 (1982).
5. D.M. Roy and R. Roy, "Crystalline Solubility and Zeolitic Behavior in Garnet Phases in the System $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$," *Chemistry of Cement, Proc. 4th. Intl. Symp.*, Washington, 1960, National Bureau of Standards, Vol. 1, 307-314 (1962).
6. R.W. Nurse, J.H. Welch and A.J. Majumdar, "The $12CaO.7Al_2O_3$ Phase in the $CaO-Al_2O_3$ System," *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 323-332 (1965).
7. G.I. Zhmoidin and A.K. Chatterjee, "Conditions and Mechanism of Interconvertibility of Compounds $12CaO.7Al_2O_3$ and $5CaO.3Al_2O_3$," *Cem. and Conc. Res.*, Vol. 14, 386-396 (1984).
8. Bulent E. Yoldas, "Hydrolysis of Aluminum Alkoxides and Bayerite Conversion," *Jour. Appl. Chem. Biotech.*, Vol. 23, 803-809

- (1973).
9. Bulent E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides," *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 54, 289-290 (1975).
 10. Bulent E. Yoldas, "Alumina Gels that from porous Transparant Al_2O_3 ," *Jour. of Mater. Soc.*, Vol. 10, 1856-1860 (1975).
 11. B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction," Addition-Wesley, USA, pp. 281-285 (1978).
 12. J. Jeevaratham, F.P. Glasser and L.S. Dent Glasser, "Anion Substitution and Structure of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$," *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 47, 105-106 (1964).