

## Study on Synthesis of Tricalciumaluminate Clinker by Hydrate-burning Method

Tae Kyung Ki and Tae Woong Song<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials Engineering, Kyungnam University, Masan 631-701, Korea

(Received August 19, 2007; Accepted September 3, 2007)

## 수화물 소성법에 의한 알루민산삼칼슘 클링커의 합성에 관한 연구

기태경 · 송태웅<sup>†</sup>

경남대학교 신소재공학과

(2007년 8월 19일 접수; 2007년 9월 3일 승인)

### ABSTRACT

For the preparation of tricalciumaluminate ( $C_3A$ ) clinker, in traditional clinkering method using oxides and carbonates as a raw material, uneconomical repetition of burning have been necessary to avoid the melting of clinker by eutectic reaction in the system  $CaO-Al_2O_3$ . In this study, special starting raw materials for the clinker burning were prepared from a mixture of oyster shell and aluminium hydroxide by heating to 1100°C and hydrating at 30°C. The starting raw materials, hardened body with weak hydraulic strength, were mainly composed of  $C_3AH_6$  formed by resolution-precipitation mechanism of the system  $CaO-Al_2O_3-H_2O$ . By heating them, relatively pure  $C_3A$  clinker could be obtained by one-time burning at the fairly lower temperature than that of conventional method. The easier formation of  $C_3A$  clinker seemed to be caused by higher compositional homogeneity and stoichiometry of the starting materials, high surface area and crystallographic instability of the thermally decomposed products, and the catalytic effect of decomposed moisture on the early-stage crystallization of calciumaluminates. The basic hydration behavior of the clinker was also confirmed.

**Key words :** Tricalciumaluminate, Clinker burning, Thermal decomposition,  $C_3AH_6$ , Special cement

### 1. 서 론

결정구조가 불안정하여 수화성을 가지는 알루민산삼칼슘(tricalciumaluminate,  $3CaO \cdot Al_2O_3$ , 이하  $C_3A$ ) 클링커는 소량의 석고를 혼합하는 것만으로 쉽게 ettringite ( $3C_3ACaSO_4 \cdot 32H_2O$ )로 수화하므로 2클링커 법에 의한 급결 및 초조강시멘트나 팽창, 고강도시멘트와 같은 특수 시멘트용 첨가제로 사용될 수 있다. 그러나  $C_3A$  클링커를 합성하기 위해서는  $CaO-Al_2O_3$ 계 상태도상의 공용점(eutectic point, 1360°C)에서 일어나는 액상의 생성과 1539°C에서의  $CaO$ 와 액상으로의 분해용융 때문에 이 온도보다 적당히 낮은 온도에서 서냉·분쇄-재소성을 수차례 반복해야만 한다.<sup>1,2)</sup> 이러한 합성상의 어려움이  $C_3A$ 의 산업적 생산과 다양한 용용을 제약하는 것으로 보이므로 보다 용이한  $C_3A$  클링커 합성법의 개발은 산업적으로도 중요한 과제이다.

탄산염이나 산화물 형태의 일반적인 원료 대신 수열법

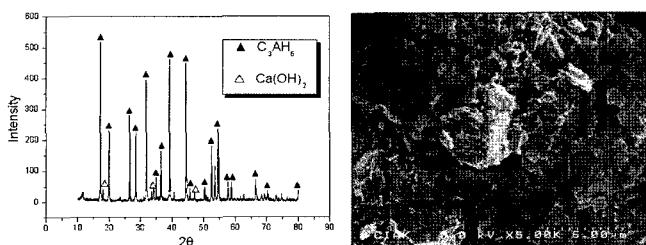
이나 일반 수화법으로 만든 일정 조성의 수화물을 클링커 합성의 출발물질로 사용한 예로 hillebrandite를 활용한  $2CaO \cdot SiO_2$ 의 합성<sup>3)</sup>이나  $Al_2O_3/CaO$  몰비 2인 수화물을 활용한 활성화  $CaO \cdot 2Al_2O_3$ (이하 CA<sub>2</sub>) 클링커의 합성<sup>4,6)</sup>을 들 수 있다. 이에 따르면 수화물의 탈수분해 과정과 분해산물 중의 성분 간 반응을 통한 클링커 생성 시에는 탄산염이나 산화물인 천연원료의 반응에 비하여 훨씬 낮은 온도에서 목적 광물이 합성되며, 광물상의 결정화도가 낮고 클링커의 비표면적도 커서, 천연원료의 고온 가열로 얻은 클링커보다 큰 수화반응성을 나타내는 것으로 알려졌다. 이는 수화물 생성과정에서 구성 성분들이 미세한 척도로 균일 혼합되고, 이의 가열 시에는 탈수분해에 의해 고도로 활성화된 상태를 거치므로 클링커 생성반응이 용이하며, 생성 직후에 급냉한 클링커는 결정화도가 낮고 수화물이나 분해산물의 morphology를 반영하는 형해구조(形骸構造, skeletal structure)를 하여 비표면적도 큰 클링커가 합성되기 때문에 나타나는 현상이라고 생각된다.

본 연구에서는  $CaO/Al_2O_3$ 의 총 몰비가 3인 수화물을 얻은 후 이를 출발물질로 한  $C_3A$  클링커의 합성 거동을 구명함으로서  $C_3A$  클링커의 보다 용이한 산업적 생산에 필

<sup>†</sup>Corresponding author : Tae Woong Song

E-mail : twsong@kyungnam.ac.kr

Tel : +82-55-249-2695 Fax : +82-55-248-5033



**Fig. 1.** XRD pattern and SEM microphotograph of starting raw material for the preparation of  $\text{C}_3\text{A}$  clinker by hydrate-burning method.

요한 기초자료를 얻고자 하였다. 이 때 출발물질로는 선행의 연구 결과<sup>7)</sup>에 따라 패류 양식장에서 발생되는 패각과 gibbsite의 혼합물을  $1100^\circ\text{C}$ 까지 가열한 후 이를 수화하여 얻은 약한 강도의 경화체(주광물:  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ , 이하  $\text{C}_3\text{AH}_6$ )를 사용하였으며 수화물의 열분해와 클링커 광물의 생성 과정 및 클링커의 기본적인 수화특성을 광물상과 미구조 변화를 중심으로 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

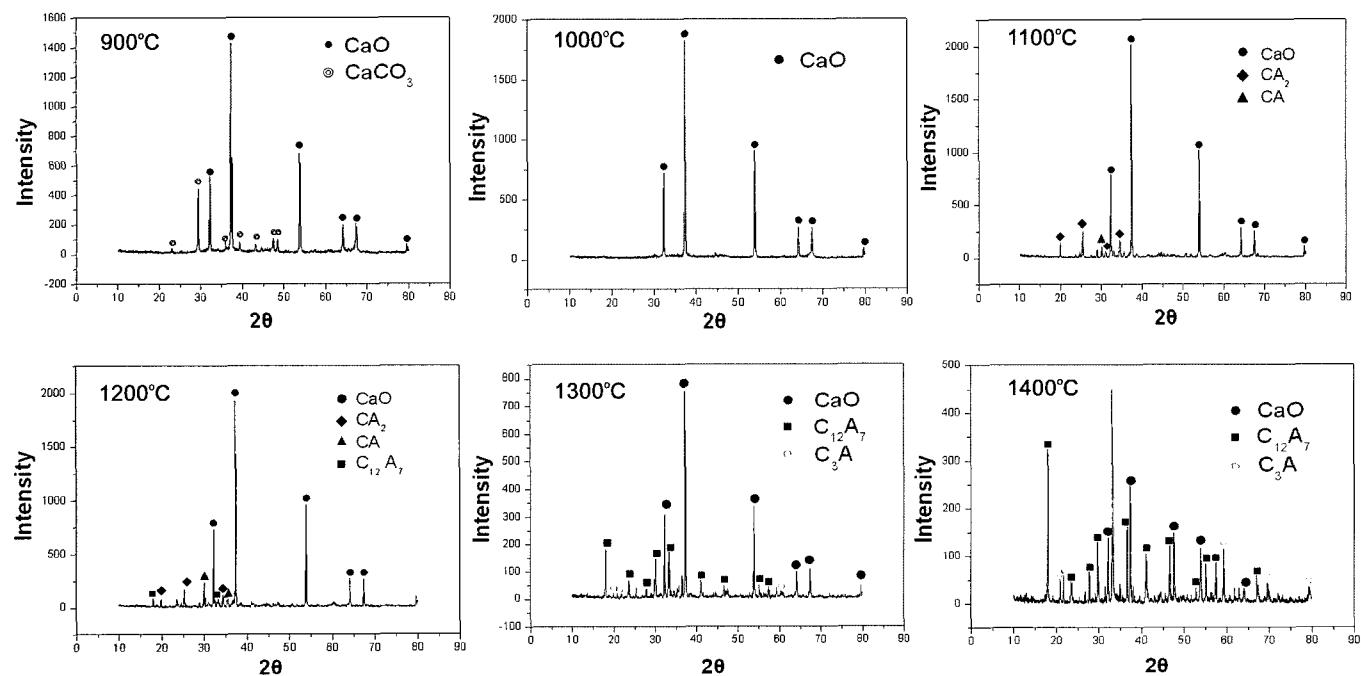
클링커 합성의 출발물질은 앞의 연구 결과<sup>7)</sup>에 따라 경남 통영 매립장에서 채취한 굴 껍질과 공업용 원료로 시판되는 수산화알루미늄으로  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비(이하 C/A비) 3이 되도록 만든 조합물을  $1100^\circ\text{C}$ 까지 가열금냉하여  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (이하 CA) 및  $\text{CA}_2$ 의 혼합물이 되도록 한 후 이를 펠릿 상으로 수화시키는 방법으로 얻었다. Fig. 1은 이 수화물의 X선 회절분석 곡선과 전자현미경 사진을 나

타낸 것이다. 이는 강도가 약한 경화체로서 직경  $6\text{--}10\ \mu\text{m}$  크기로 생성된  $\text{C}_3\text{AH}_6$ 가 주광물을 이루고 있고, 이 큰 결정들의 표면이나 사이에는 소량의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 비정질  $\text{Al}_2\text{O}_3$  가 혼재되어 있어 몰비로 3:1인  $\text{CaO}$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  성분의 혼합 상태는 시료 전체에 걸쳐 매우 미시적인 척도로 균일하게 분산되어 있다고 할 수 있는 상태임이 확인되었다. 이 원료 수화물의 열분석 시험을 통한 수화상의 분해 거동과, 가열 온도 상승에 따른 광물상과 미세구조의 변화를 관찰하여 클링커 합성의 최적 온도를 결정하였으며, 최종  $\text{C}_3\text{A}$  클링커는 출발 수화물을 이 온도까지 전기로에서 가열금냉하는 방법으로 제조하였다. 한편으로는 수화물이 아닌 패각과 수산화알루미늄의 생 원료 조합물에 의한 클링커 합성 시험을 실시하여  $\text{C}_3\text{A}$  생성 여부를 비교 검토하였다. 마지막으로, 수화물 소성법으로 합성된  $\text{C}_3\text{A}$  클링커를 분쇄하여 단미 상태 및 2수석고 첨가상태로 수화시킨 후 수화물의 광물상과 미세구조를 관찰하여 기본적인 수화특성을 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 생 원료 조합물의 소성 반응

$\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비가 3인 생 원료 조합물을 여러 온도까지 열처리, 금냉한 시료의 X선 회절분석 결과와,  $1100^\circ\text{C}$  이상에서 소성한 클링커들의 전자현미경 사진을 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다. 이 결과로부터, 패각의  $\text{CaCO}_3$ 는  $900^\circ\text{C}$ 까지 잔존하나  $1000^\circ\text{C}$ 에서는 전량이 탈탄산되어  $\text{CaO}$ 로 전환되며 수산화알루미늄의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  성분은 약  $300^\circ\text{C}$ -



**Fig. 2.** XRD patterns of clinkers prepared by normal clinkering method at various temperatures.

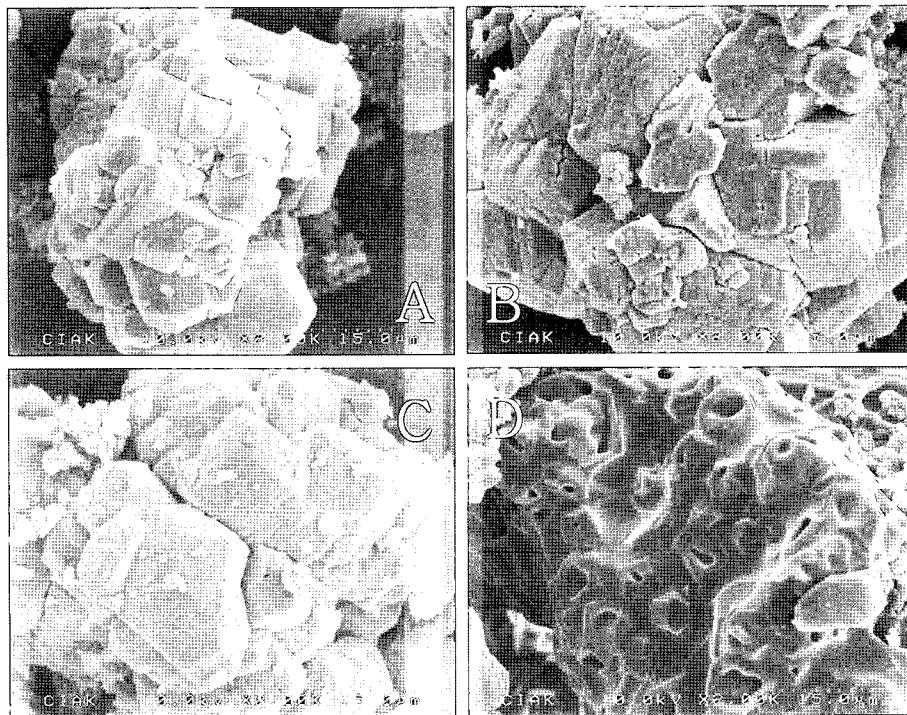


Fig. 3. SEM microphotographs of clinkers prepared by normal clinkering method at (A) 1100, (B) 1200, (C) 1300, and (D) 1400°C.

400°C에서의 gibbsite의 분해 이후 이 온도까지 계속 비정질 상태로 그대로 존재함으로서 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 광물은 생성되지 않음을 알 수 있다. 1100°C부터는 CaO 표면에서의 비정질 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와의 반응으로 인해 CA<sub>2</sub>, CA와 같은 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 광물이 생성되기 시작하고, 1200°C부터는 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(이하 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>)도 생성되면서 CaO 결정의 표면은 점차 평활성을 잃고 이들 광물로 덮이는 것이 관찰된다. 1300°C가 되면 CA<sub>2</sub>와 CA는 CaO와의 반응으로 인해 소멸되면서 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>의 증가와 함께 목적광물인 C<sub>3</sub>A가 처음으로 나타나며, 이 때 클링커의 미세구조는 원래의 CaO 결정이 볼록볼록한 표면을 가진 반응 층에 의해 더욱 두껍게 에워싸인 모습을 보인다. 이 온도까지의 반응 과정을 정리하면, CaO 결정 표면에서의 비정질 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와의 반응에 따라 CA<sub>2</sub>와 CA가 차례로 생성되고, 이 것들과 CaO의 계속된 반응으로 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>과 C<sub>3</sub>A가 차례로 생성되면서 온도의 상승에 따라 반응 층은 CaO 결정의 내부로 두터워져 C<sub>3</sub>A의 생성 양이 증대되는 과정이라고 고찰된다. 그러나 Fig. 3의 사진 D에서 볼 수 있는 바와 같이 1400°C에서는 클링커가 급격히 용융되기 시작하는데, 이 때 급냉한 클링커는 XRD pattern 상 다량의 CaO와 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>이 공존하여 아직은 C<sub>3</sub>A의 생성량이 크게 미흡함을 알 수 있다. 이러한 액상 생성의 이유는, 다량의 미반응 CaO가 남아 있는 상태에서는 생성물의 평균조성이 목적조성(C<sub>3</sub>A) 보다 많은 alumina를 함유하고 있으므로 상태도<sup>1,2)</sup>상의 C<sub>3</sub>A와 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>의 공용조성 범위에 들기 때문인 것으로 사

료된다. 이상의 결과는 이러한 공용반응으로 인해 생 원료 조합물의 단회 소성으로는 C<sub>3</sub>A 클링커의 합성이 매우 어렵다는 것을 잘 보여주고 있다.

### 3.2. 수화물 소성법에 의한 C<sub>3</sub>A클링커의 생성

#### 3.2.1. 수화물의 열분해 반응

Fig. 4는 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>를 주광물로 하는 출발물질의 열분석 결과를 나타낸 것이다. 이 결과로부터 우선 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>의 열분해는 2 단계로 일어남을 알 수 있는데 그동안 알려진 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>의 분해 거동<sup>2)</sup>에 의하면, 309°C의 흡열 피크는 주 탈수반응에 의한 것이고 442°C의 흡열 피크는 주 탈수반응 중

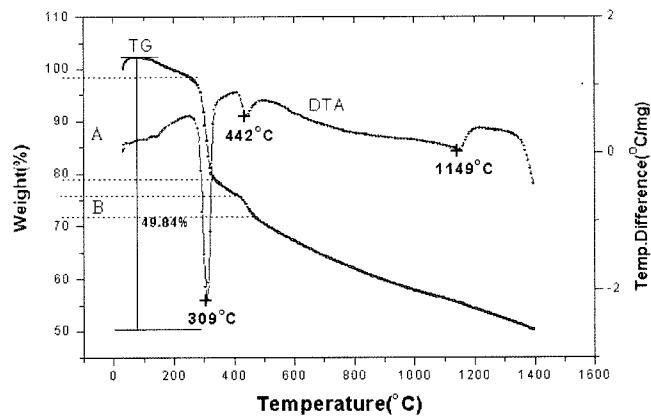


Fig. 4. DTA/TG curve of starting raw material for the preparation of C<sub>3</sub>A clinker by hydrate-burning method.

**Table 1.** Specific Surface Area of Heated Products Prepared by Hydrate-burning Method at Various Temperatures

Heating temperature (°C)	Room temperature	500	700	800	1050	1150
BET (m <sup>2</sup> /g)	0.9946	6.1127	20.8367	14.0659	6.5873	1.6570
Related reaction	Thermal decomposition			Volume contraction		Crystallization of C <sub>3</sub> A

전이된 C<sub>3</sub>AH<sub>1.5</sub>의 분해에 의한 것으로 생각된다. 출발 원료의 XRD pattern(Fig. 1)에서 보이던 Ca(OH)<sub>2</sub>는 그 양이 매우 적어서 열분석으로는 분해 거동이 추적되지 않았다. Fig. 5는 출발물질을 여러 가지 온도까지 가열한 후 금냉한 시료의 광물상을 나타낸 것으로서, C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>의 열분해 직후부터 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>이 생성되어 400°C 가열 시료에서는 이것이 주 결정상이 됨을 분명히 보여주고 있다. 즉, 생 원료 혼합물을 출발원료로 했던 앞의 3.1항의 실험에서는 1200°C 가 되어야 생성되기 시작한 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>이 수화물의 소성 시에

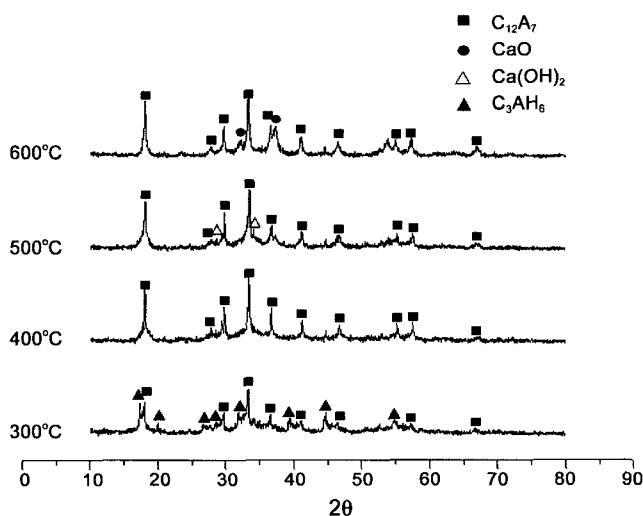


Fig. 5. XRD patterns of samples obtained from starting raw materials after heating to various temperatures.

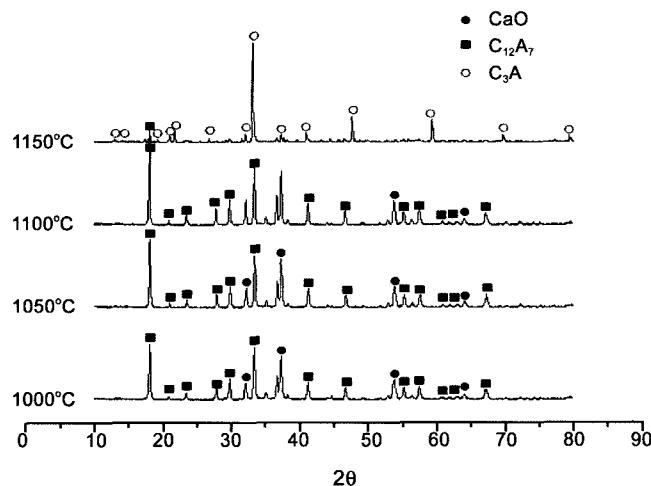


Fig. 6. XRD patterns of clinkers prepared by hydrate-burning method at various temperatures.

는 현저히 낮은 온도에서 생성됨으로서 수화물의 열분해 산물간의 반응이 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>의 생성에 매우 유리함을 알 수 있다. 이러한 원인은 출발물질이 거의 순수한 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>이기 때문에 CaO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분은 거의 분자적 척도로 균질 혼합되어 있으며, 주 탈수반응 직후 이들 성분은 C<sub>3</sub>AH<sub>1.5</sub>의 잔류량을 감안하면 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>의 생성에 적합한 조성비가 될 뿐만 아니라 매우 고활성 상태가 되기 때문이다. 또한 열처리 중의 비표면적 변화를 나타낸 Table 1의 결과를 보면 열분해 온도 구간에서 비표면적 값이 급상승하는 것이 확인되는 점도 반응 표면의 증대로 성분 간 반응성이 극대화된 상태임을 입증하고 있다. 한편 전기로 가열 중 OH<sup>-</sup>가 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>의 결정구조에 1.4%까지 취입되어 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>H에 가까운 조성을 생성하며 이렇게 들어간 OH<sup>-</sup>는 1391.5°C 인 융점에 이르기 까지 온도의 상승에 따라 점차적으로 탈수한다는 연구 결과<sup>10</sup>은 본 실험에서 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>이 400°C라는 매우 낮은 온도에서 합성된 이유로 중요한 단서를 준다. 즉 앞에서 설명한 반응성 극대화 상태에서 시료 내에는 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>에서 탈수된 물이 공존하기 때문에 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>은 OH<sup>-</sup>를 함유한 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>H 상태로 쉽게 생성될 수 있었던 것이다. Fig. 4의 TG 곡선은 이를 입증하는 것으로서, 300°C 부근에서의 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>의 주 탈수반응에 의한 중량감소(A구간)와 C<sub>3</sub>AH<sub>1.5</sub>의 탈수로 인한 440°C 부근의 작은 중량감소(B구간)의 합이 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> 중의 이론적 함수량에 훨씬 못 미치는 것으로 계산되며 이들 분해가 완료된 후에도 온도의 상승에 따라 중량 감소가 계속됨으로서 본 연구에서 400°C부터 생성된 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>은 OH<sup>-</sup>가 함유된 것임을 알 수 있다. 주 탈수반응과 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>의 생성 직후 후 시료 내에 존재하는 미반응 CaO는 XRD pattern과 DTA 곡선으로 보아 비정질 상태의 C<sub>3</sub>AH<sub>1.5</sub>로 존재하였음을 알 수 있는데, 442°C에 이르면 이의 탈수로 생긴 물과 CaO가 다시 반응하여 일시적으로 소량의 Ca(OH)<sub>2</sub>를 생성했다가 마지막으로 600°C가 되면 결정성 CaO로 변환으로서 열분해가 완료된 시료는 주광물인 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>과 소량의 CaO 및 비정질상이 혼합된 상태가 됨을 알 수 있다. 그 이상으로 온도를 올리면 XRD pattern 상으로 볼 때 비정질 상이 점차 사라지고 결정상의 peak가 좀 더 발달하는 점 외에는 광물상에는 아무런 변화도 없음이 확인되었다.

### 3.2.2. Tricalciumaluminate 생성 반응

Fig. 6은 클링커 제조의 출발물질인 수화물을 1000-1150°C 구간에서 50°C 간격으로 온도차를 두고 가열, 금냉하여 얻은 클링커들의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 이로부터 1000°C 가열 시료는 비정질 상을 거의 포함하

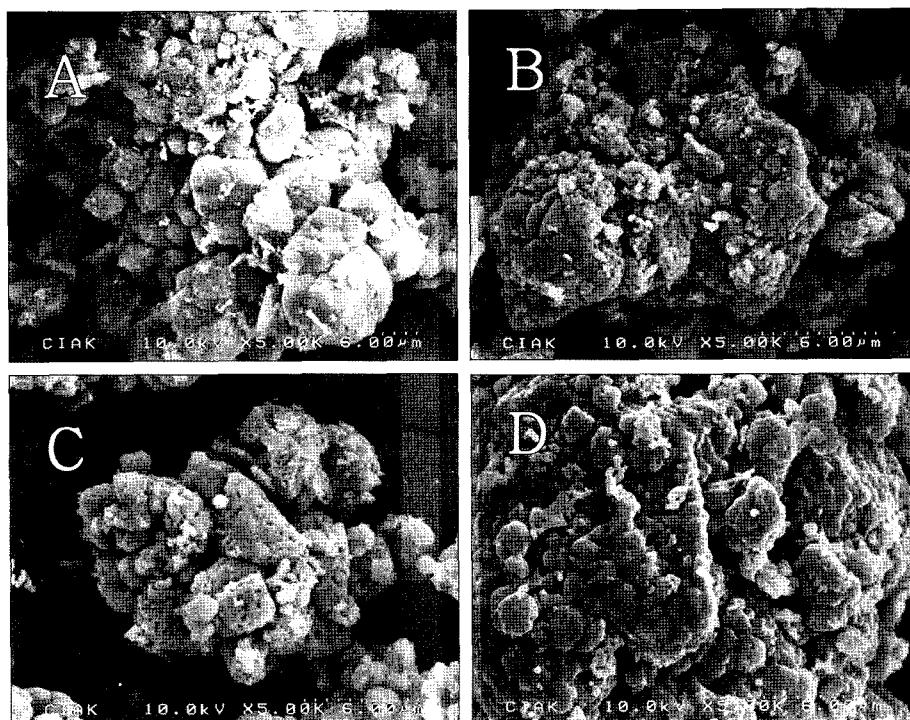


Fig. 7. SEM microphotographs of clinkers prepared by hydrate-burning method at (A) 1000, (B) 1050, (C) 1100, and (D) 1150°C.

지 않는  $C_{12}A_7$ 과 CaO의 혼합물임을 알 수 있다. 비정질상이 하나도 포함되지 않았을 경우, 원래의 출발조성으로부터 계산한 이들의 중량비는 이론적으로 약 2.75:1이며 이는 전량이 반응하면  $C_3A$  단미의 클링커가 합성되는 비율이지만 가열 온도를 1100°C까지 올려도 XRD pattern은 이 상태로 아무런 변화 없이 지속됨으로서 이 온도까지는  $C_3A$  클링커의 생성반응이 일어날 수 없는 온도라고 할 수 있다. 그러나 1150°C가 되면 시료는 중간상의 생성이 없이 일거에  $C_3A$ 로 변한 것을 알 수 있다. 즉, 앞의 3.1에서 생 원료 조합물을 출발원료로 한 실험의 경우  $CA_2$ 와 CA의 생성과 소멸을 거쳐 최종적으로는 1400°C에서  $C_{12}A_7$ ,  $C_3A$  및 CaO가 혼재된 클링커 밖에 얻을 수 없었던 것에 비교하면, 여기에서는  $C_3A$  생성 거동이 전혀 다른 결과를 나타내었다.  $C_3A$ 가 일제히 생성된 1150°C는 앞의 Fig. 4의 DTA 곡선에서 1149°C에 나타난 변곡점(발열반응)을 볼 때  $C_{12}A_7$ 과 CaO의 반응으로  $C_3A$ 가 합성되는 특정 온도임을 알 수 있다.

Fig. 7은 1000°C부터 50°C 간격으로 1150°C까지 열처리한 네 가지 클링커 시료의 전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 이를 확대 관찰한 결과 1000°C 시료에서는 직경 수십 nm급의 무수한 연결 기공으로 이루어진 미세 다공체가 출발물질의 윤곽을 가진 덩어리 형태로 존재함을 알 수 있으며 1050°C에서는 연결기공의 직경이 300-600 nm로 급격히 증대하고 solid agglomeration<sup>8)</sup>이 진행되어 solid 부분이 두터워지는 변화를 보이고 있다. 온도가 더 상승

함에 따라 이러한 변화가 계속되면서 전체적인 형태는 수화물의 윤곽을 차츰 잃어가지만 이러한 solid agglomerate 구조는  $C_3A$ 가 급격히 생성된 1150°C 까지도 유지됨을 알

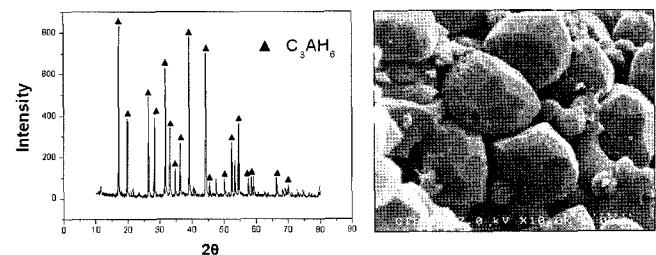


Fig. 8. XRD pattern and SEM microphotograph of hardened paste prepared by hydration of  $C_3A$  clinker. W/P=1.0, 12 h.

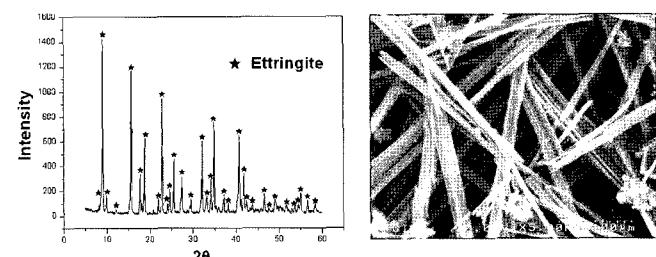


Fig. 9. XRD pattern and SEM microphotograph of hydrate prepared from  $C_3A$  clinker with addition of calcium sulphate dihydrate by high-solution hydration. W/P=595, 12 h.

수 있다. 이 과정에서 클링커의 비표면적은 앞의 Table 1에서와 같이 급감하나 최종 클링커의 morphology가 solid agglomerate 구조를 유지하므로 약 100  $\mu\text{m}$  정도의 분쇄물은 15000  $\text{cm}^2/\text{g}$  이상의 높은 비표면적을 나타내었다.

이상의 결과처럼 생 원료의 조합물이 아닌 수화물을 출발물질로 할 때 비교적 저온에서 한 번의 소성으로  $\text{C}_3\text{A}$  클링커가 용이하게 생성되는 이유는 다음과 같이 고찰된다. 우선 출발물질의 제조과정에서,  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비 3인 혼합물을 1100°C로 열처리하면  $\text{CaO}$ 와  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 계 광물의 불균질 혼합물이 얻어지지만, 이의 분쇄물을 수화시키면  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 계의 용해-석출과정에 의해 거의 순수한  $\text{C}_3\text{AH}_6$ 가 얻어지므로 생 원료의 물리적 분쇄와 혼합으로는 이를 수 없는 조성상의 고 균질화를 이룰 수 있다. 이러한 수화물의 가열 시에는 수화수의 열분해에 따른 시료의 물리적 미분화, 결정학적 불안정화 및 탈수된 수분의 촉매 효과에 의해 열분해와 동시에  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ 이 생성되어 미결합  $\text{CaO}$ 와 고 균질 혼합 상태를 유지하게 되는 반응이  $\text{C}_3\text{AH}_6$  입자의 표면에서부터 일어나 내부로 진행된다고 생각된다. 이 과정은 고상 반응에서의 물질 확산에 필요한 에너지를 최소화하는 효과를 내기 때문에 시료의 온도가 1150°C에 이르면 일시에  $\text{C}_3\text{A}$ 를 생성할 수 있는 것으로 사료된다.

이와 같은 수화물 소성법을 활용한 시멘트 광물의 합성은 두 번의 열처리를 필요로 하기는 하지만 그 온도가 일반적인 방법에 비하여 매우 낮고, 중간 수화물이나 최종 클링커의 분쇄도 매우 용이하며 일반의 고온 소성법으로는 얻기 어려운 고 비표면적의 클링커가 얻어지므로  $\text{C}_3\text{A}$  클링커의 새로운 제조방법으로 실용화 될 수 있을 것으로 판단된다.

### 3.3. $\text{C}_3\text{A}$ 클링커의 수화반응성

위와 같이 수화물 소성법으로 합성된  $\text{C}_3\text{A}$  클링커를 100  $\mu\text{m}$  이하로 분쇄한 후 물/분말 비 1.0의 물과 혼합하여 12시간 동안 양생한 시료의 XRD pattern과 전자현미경 사진을 Fig. 8에 나타내었다. 이 결과에 따르면 본 실험에서 얻은  $\text{C}_3\text{A}$  클링커는 물과 급속히 반응하여 거의 순수한  $\text{C}_3\text{AH}_6$ 로 이루어진 약한 경화체를 형성함으로서 전형적인  $\text{C}_3\text{A}$ 의 수화 거동<sup>9</sup>을 나타내는 것이 확인되었다. 이 때 경화체에  $\text{CAH}_{10}$ 이나  $\text{C}_2\text{AH}_8$  등의 저온 형 수화물이 나타나지 않고  $\text{C}_3\text{AH}_6$ 만 생성되었는데 이는 클링커의 반응성이 커서 물과의 혼합 직후부터 paste의 온도가 급상승하였고 클링커광물의  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비가 3이기 때문에 이 계에서 가장 안정한  $\text{C}_3\text{AH}_6$ 의 결정이 직접 생성된 것이라고 할 수 있다. 한편 클링커에 소량의 석고를 혼합하여 수화반응을 확인하고자 한 실험에서 얻어진 수화 상은 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 결정성이 좋고 거의 순수한 ettringite로 확인되며 이 역시 전형적인  $\text{C}_3\text{A}$ 의 수

화 거동<sup>10</sup>때문임을 알 수 있다. 이 ettringite는 현탁액 수화 후 여과하여 분리된 상으로 얻은 것이지만, 클링커와 2수석고의 혼합물을 분쇄한 후 paste 상으로 수화시킬 때에도 조합비와 W/P에 따라 형태를 달리하는 거의 순수한 ettringite의 웅집 조직이 얻어졌으며 이 때 본 실험에서 제조한  $\text{C}_3\text{A}$  클링커는 타 연구<sup>10</sup>에 비하여 ettringite 생성 속도가 매우 빠른 것으로 나타났다.

이상과 같이  $\text{C}_3\text{AH}_6$  중심의 수화물을 클링커 소성의 출발물질로 하여 제조한  $\text{C}_3\text{A}$  클링커의 기본적인 수화반응성을 시험한 결과, 클링커는 수화반응성이 크고  $\text{C}_3\text{A}$ 의 전형적인 용해-석출과정을 통하여 정상적인 수화물을 생성함이 확인되었다.

## 4. 결 론

패각과 수산화알미늄으로  $\text{C}_3\text{AH}_6$ 를 주광물로 하는 수화물을 만든 후 이를 출발물질로 하여 비교적 저온에서의 단회 소성으로 거의 순수하고 수화반응성이 큰 알루민산삼칼슘 클링커의 합성이 가능하였다.

출발물질의 열분해 거동과  $\text{C}_3\text{A}$  생성 거동을 구명하고 최종 클링커의 기본적인 수화거동을 확인한 결과,  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 계의 용해-석출 메커니즘을 이용하여 얻은 출발물질의 우수한 화학양론성과 성분 균질성, 그리고 클링커 소성 중의 수화수의 탈수 과정에서 동반되는 몇 가지 현상에 기인하여 알루민산삼칼슘의 생성이 매우 용이했던 것으로 확인되었다.

클링커는 열분해 산물의 미구조에 영향을 받아 높은 비표면적의 다공성을 나타내며 수화 반응은 전형적인  $\text{C}_3\text{A}$ 의 수화 거동과 일치하였다.

## Acknowledgement

본 연구는 2006학년도 2학기 경남대학교 교내 학술진흥 연구비의 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. H. F. Taylor, "The Chemistry of Cement," pp. 55-9, Academic Press 1964.
2. F. M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete," pp. 48-52, Chemical Publishing Company, Inc, 1971.
3. H. Ishida, K. Sasaki and T. Mitsuda, "Low-Temperature Synthesis of  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  from Hillebrandite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** [9] 2427-32 (1992).
4. T. W. Song and K. S. Han, "Synthesis of CA<sub>2</sub>-based Clinker by Hydration-Burning Method-I. Effects of Temperature on Synthesis," *J. Kor. Ceram. Soc. (in Korean)*, **27** [2] 211-18 (1990).

5. T. W. Song and K. S. Han, "Synthesis of CA<sub>2</sub>-based Clinker by Hydration-Burning Method-II. Hydraulic Properties of the Clinker," *J. Kor. Ceram. Soc. (in Korean)*, **27** [3] 383-88 (1990).
6. T. W. Song and K. S. Han, "Synthesis of CA<sub>2</sub>-based Clinker by Hydration-Burning Method-III. Study on the Microstructural Changes during Clinker Burning," *J. Kor. Ceram. Soc. (in Korean)*, **28** [10] 751-56 (1991).
7. T. K. Ki and T. W. Song, "Study on Preparation of C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> Using Oyster Shell," *Journal of the Institute for Advanced Materials*, Kyungnam University, **18** 55-9 (2006).
8. G. Y. Onoda and L. L. Hench, "Physical Characterization Terminology," p. 35 in *Ceramic Processing before Firing*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1978.
9. F. M. Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete," pp. 204-19, Chemical Publishing Company, Inc, 1971.
10. L. Black, "Hydration of Tricalcium Aluminate(C<sub>3</sub>A) in the Presence and Absence of Gypsum-Studied by Raman Spectroscopy and X-ray Diffraction," *J. Mater. Chem.*, **16** 1263-72 (2006).