

Alinite Cement

최 상 흘 · 안 상 욱*

〈한양대학교 무기재료공학과〉 〈동양중앙연구소〉

1. 서 론

포틀랜드 시멘트는 160여 년간 일반적인 수경성 시멘트로서 이용되어 왔다. 그간 새로운 시멘트 개발에 관한 시도가 있었으나, 아직은 포틀랜드 시멘트를 구성하는 전형적인 상들을 바꾸려는 연구가 그다지 많이 진행되지 않고 있다.

최근 새로운 시멘트 재료로서의 시도로 주목받고 있는 것으로는 MDF 시멘트 및 DSP 시멘트 등 Advanced Cement Based Materials의 개발이라든가 저발열 시멘트, 저온 소성 시멘트 등을 들 수 있다^{1, 2)}. Alinite cement는 Usbeck에 있는 Achan-garan 공장에서 개발한 시멘트로서³⁾, 이 시멘트에서 주요 광물은 alinite로 저온 소성으로 주목되고 있는데, 많은 Cl 함량으로 철근 부식의 문제를 안고 있다.

여기에서는 저온 소성 시멘트 개발의 일환으로 alinite 시멘트에 대하여, 그 주광물인 alinite의 조성, 구조 등 특성과 지금까지 연구된 alinite 시멘트, 그리고 fluorine alinite의 함성과 그로부터 만든 시멘트의 수화 반응에 대하여 논하고자 한다.

2. Alinite

Alinite 시멘트를 구성하고 있는 주 클링커 광물은 Mg와 Al을 함유하고 있는 고염기성 calcium chloride silicate인 alinite이다.

Ilyukhin 등⁴⁾은 alinite의 구조로 Ca polyhedra

의 3종류의 다른 형태로 이루어진 framework내에 독립된 aluminosilicate tetrahedra를 보여주고 있다(Fig. 1). 그들은 구조분석을 통하여 alinite의 이상적인 식으로서 $Ca_{11}(Si_{0.75}Al_{0.25})_4O_{18}Cl$ 을 제시하였다.

Noudelman 등⁵⁾은 alinite에 적어도 4종류의 변태(γ, β, α, a)가 존재한다고 제안하였다.

Alinite의 특징은 산소 vacancy 그리고 그들과 다른 원자 vacancy들과의 결합 등에 의한 결합이

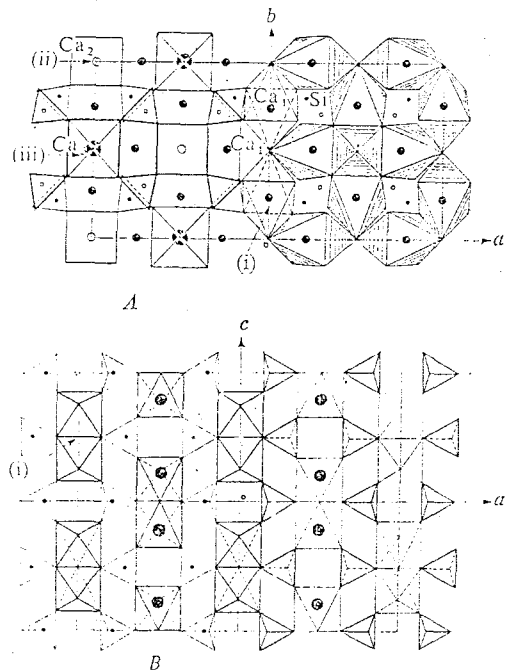
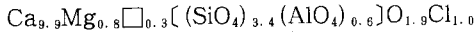


Fig. 1. The structure of alinite-general features.

많다는 것이다. 낮은 소성온도(1000~1100°C), 빠른 결정화, 좋은 분쇄성, 그리고 물과의 상호작용이 좋다.

Bikbaou³⁾와 Kurdowski 등⁶⁾은 alinite의 생성 반응을 연구하였다. 생성된 alinite clinker는 60~80wt%의 alinite, 10~30wt%의 β -C₂S, 5~10%의 Ca₆Al₇O₁₆Cl과 2~10wt%의 Ca₂Fe₂O₅를 함유하고 있었다³⁾.

Lampe 등⁷⁾은 Mg를 함유하고 있는 CaCl₂ flux로부터 alinite를 합성했는데 여기에서 Mg는 alinite의 필수 불가결한 성분으로 생각하였다 (Table 1). 그가 제시한 alinite의 조성식은 아래와 같다.



Chatterjee 등⁸⁾은 Mg salt의 첨가가 lime combination을 증진시키며 최적 CaCl₂ 양은 6~7%라고 하였다. 또 XRD 분석으로 alinite가 900°C 근처에서 생성하고 1150°C까지 안정하다고 하였다 (Fig. 2).

이러한 구조와 특성을 갖는 alinite를 기초로 한 새로운 시멘트의 개발은 에너지 절감의 가능성을 주고 있다^{9,10)}. 실제로 습식 시멘트 공정에서 1000~1100°C의 소성온도에서 저온 합성법을 사용하면 약 30% 정도의 연료 절감이 이루어진다.

Alinite의 수화에 관한 연구도 행하여 졌다^{11,12)}. Alinite는 C₃S나 alite보다 수화 활성이 좋았다. 수화 28일에 수화도는 97%였고, 모르타르 경화체의 압축강도는 570kg/cm²을 나타내었다 (Table 2).

Alinite는 이러한 좋은 수화활성과 강도를 갖지만, 많은 Cl 함량에 의한 철근의 부식 문제가 발생한다. 4×4×16cm 모르타르 프리즘에 대한 부식 시험에서 대기 중에서 5년 방치된 축 방향으로 노출된 steel bar는 표면이 완전히 부식되었다.

Table 1. Typical conditions for alinite synthesis⁷⁾

Raw mix : 70.7%	CaO, taken as	Calcite
22.5	SiO ₂	Aerosil
3.8	Al ₂ O ₃	Boehmite
3.0	MgO	Magnesia usta
raw mix : flux (anhydrous CaCl ₂) = 70 : 30		

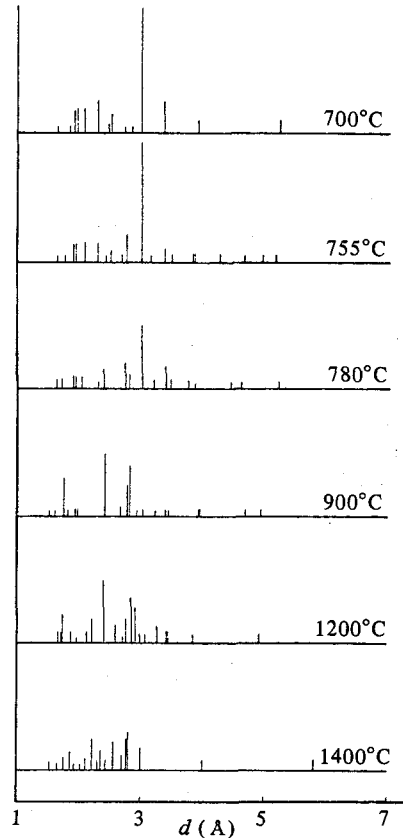


Fig. 2. X-ray powder patterns for alinite asline diagrams.⁸⁾

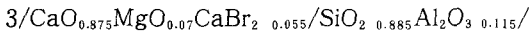
최근에는 steel plant wastes¹³⁾와 waste incineration slags¹⁴⁾를 이용하여 합성한 alinite 시멘트도 보고되고 있다.

한편 Kurdowski¹⁵⁾는 Massazza의 방법¹⁶⁾에 따

Table 2. X-ray analysis of mineral degree of hydration and compressive strength tests¹¹⁾

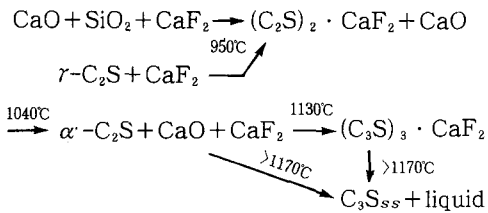
Compound	Degree of hydration, % (numerator), and compressive strength, MPa (denominator) at 0.35 W/C ratio, 293 K, and age (days) in dicated							
	1 hr	3 hr	6 hr	1	3	7	28	90
Alinite	15	33	39	62	74	79	96	100
				22	32	45	57	64
C ₃ S	5	10	15	30	39	45	53	59
				12	21	41	54	58

라,



의 조성으로 1050°C에서 bromide alinite를 합성하였다(Fig. 3). 그는 그 뒤의 연구¹⁷⁾에서 Al₂O₃의 일부분을 Fe₂O₃로 치환 첨가한 몇 가지의 조성으로 alinite를 합성한 후 특성 조사를 행하였다(Fig. 4).

또 약 1050°C의 낮은 온도에서 생성될 수 있는 fluorine alinite가 연구되고 있다. F의 첨가에 의한 C₃S의 형성 온도 저하에 대해서는 많은 연구가 행해졌다^{18, 19)}. 시멘트 원료 중에 F가 존재할 때 calcium silico fluoride 중간상이 알려졌다^{20, 21)}.



그후 Akaiwa²⁴⁾ 등은 C₁₁S₄·CaF₂, Gilioli 등²⁵⁾ 은 C₁₉S₇·2CaF₂에 대하여 보고하였다.

Ludwig 등²⁶⁾ fluorine alinite은 tetragonal로서 950~1100°C에서 안정한데, fluorine alinite는 CaF₂-doped alite보다 낮은 수화활성을 보인다고 하였다. 이러한 강도 저하는 석고 등의 적당한 첨가제의 사용에 의하여 보통의 alite와 같은 강도를 발현할 수 있다.

최 등²⁷⁾은 Massaza 등이 제시한 alinite의 조성식에서 CaCl₂를 CaF₂로 치환하여 원료조합물을 조합한 다음 시차열분석을 하고 1000°C에서 1250°C까

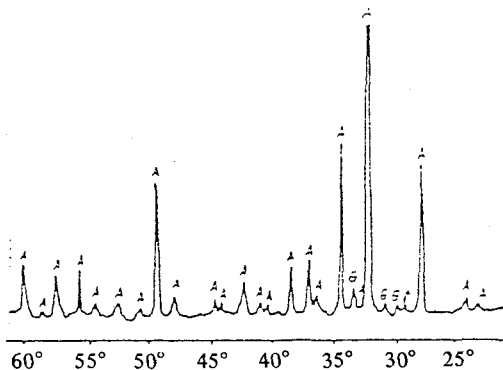


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of bromide alinite.¹⁵⁾

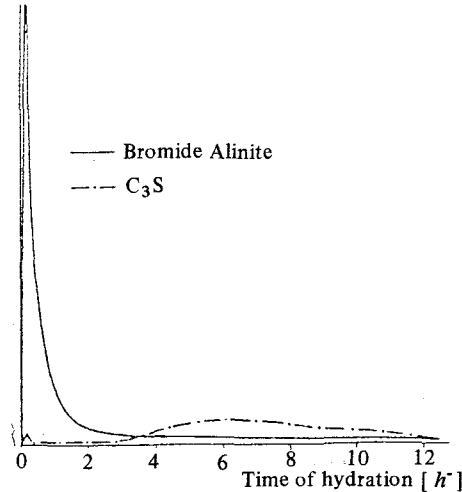


Fig. 4. Microcalorimetric curve of bromide alinite hydration.¹⁶⁾

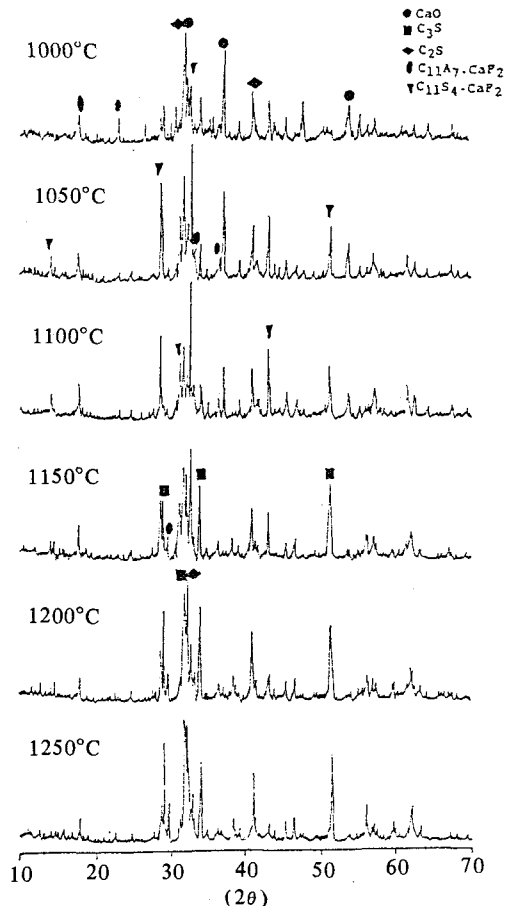


Fig. 5. XRD patterns of clinker at various temperature.

지 50°C 간격으로 소성한 시편의 X-선 회절분석으로 fluorine alinite의 생성과정을 검토하였다.

Fig. 5는 합성한 시편의 XRD 분석결과이다. $C_{11}S_4 \cdot CaF_2$ 는 1050~1150°C에서 주 peak를 보이고 있으며, C_3S 는 1150°C에서 부터 생성하고 있다. Fig. 6은 각 온도에서의 f-CaO의 양으로 1100°C에서 급격한 감소를 보인다.

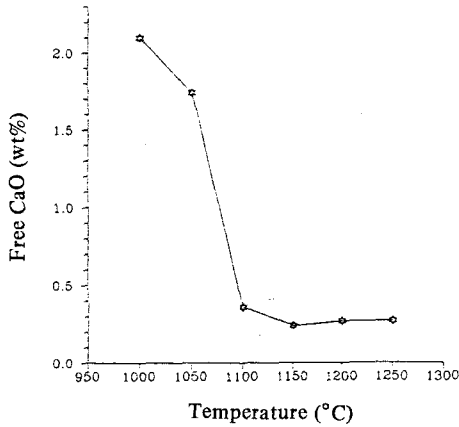


Fig. 6. Contents of free CaO at various temperature

3. Fluorine Alinite Cement의 시제²⁷⁾

원료조합물을 1200°C에서 1시간 소성하여 fluorine alinite 클링커를 합성하였다. 얻어진 클링커의 X-선 회절도 및 SEM 사진은 Fig. 7과 같으며, 그 화학조성은 $CaO=67.2\%$, $SiO_2=23.1\%$, Al_2O_3

$=7.7\%$, $F=1.6\%$, $f-CaO=0.3\%$ 였다. 이 클링커를 SAM 법 및 KOSH 법으로 처리하여 그 잔류분에 대한 X-선 분석결과로 부터 이 클링커는 C_3S , C_2S , $C_{11}S_4 \cdot CaF_2$ 와 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 로 이루어져 있음을 알 수 있다.

이 클링커에 석고를 가하여 Blaine는 비표면적 $4300cm^2/g$ 로 분쇄하여 시멘트를 만든 다음 수화반응을 검토하였다. Fig. 8은 클링커만의 수화물의 X-선 회절분석과 SEM 사진으로 수화 1일에 C_3AH_6 가 약간 보이고 있으며 3일에는 $Ca(OH)_2$ 가 많이 생성되고 있다. Fig. 9는 석고를 6% 가한 경우로 수화 1일에는 ettringite가 생성되고 있고 3일에는 $Ca(OH)_2$ 의 생성과 ettringite가 줄어들면서 mono-sulphate가 많아지다가 7일과 28일에는 $Ca(OH)_2$ 와 monosulphate만이 보이고 있다. 석고의 일부를 반수석고, 무수석고로 바꾸었을 경우도 생성시기 및 양에는 다소 차이가 있으나 비슷한 양상을 보이고 있다.

Fig. 10은 이들 시멘트의 수화열 측정결과로, 석고를 가하지 않은 경우 수화직후 클링커 성분의 용해, $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 의 수화에 의한 calcium aluminat hydrate의 형성 등에 기인한 발열과 C_3AH_6 의 생성에 기인한 두번째 발열을 보인다. 클링커에 석고를 6% 가한 경우 첫번째 발열후 곧 ettringite 형성에 의한 발열, 그리고 mono-sulphate로의 전이, 새로 생성되는 ettringite 등에 의한 발열이 보인다.

전체적인 수화반응을 살펴볼 때 28일 수화시에도

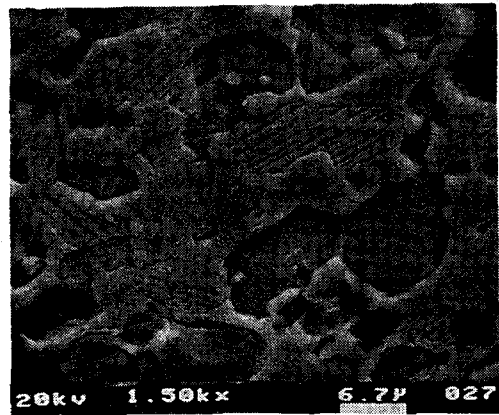
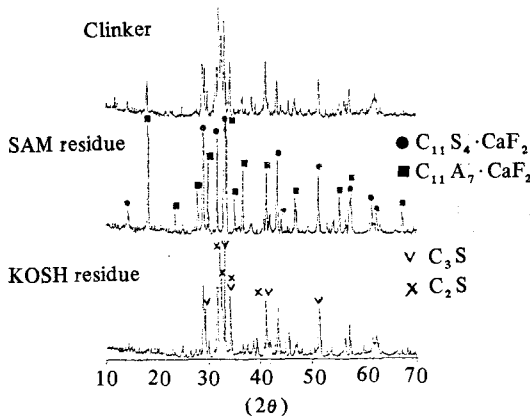


Fig. 7. XRD patterns of clinker, SAM and KOSH residue, and SEM micrograph of clinker.

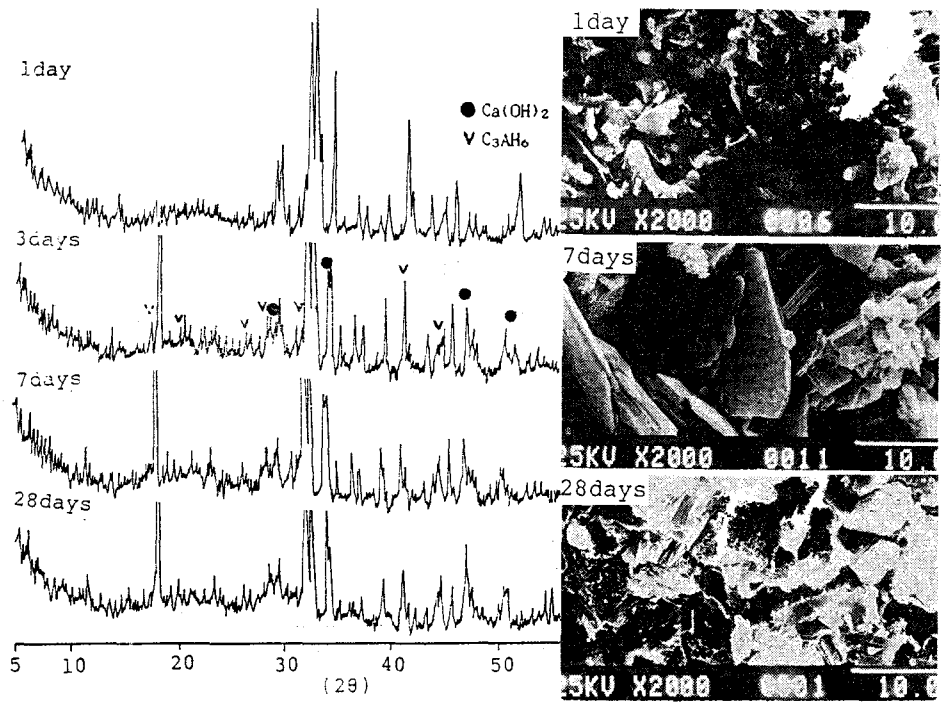


Fig. 8. XRD patterns and SEM micrographs of hydrates (clinker).

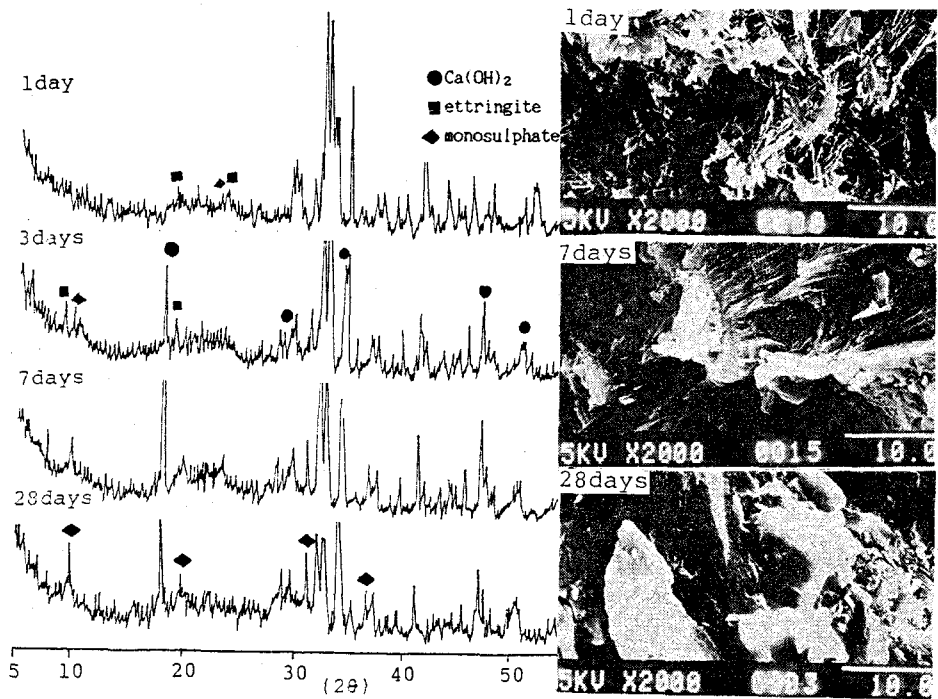


Fig. 9. XRD patterns and SEM micrographs of hydrates (clinker 6% gypsum).

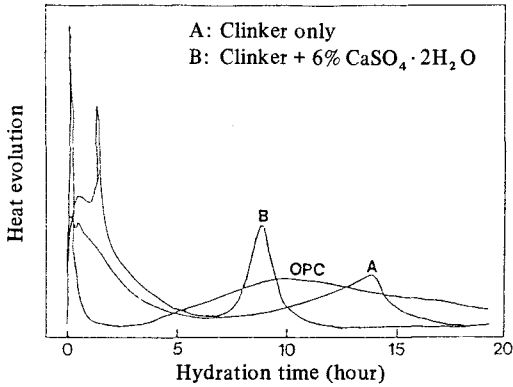


Fig. 10. Heat evolution curves of sample.

미반응물이 남아 있었으며, C-S-H상의 생성이 저조하였다. 이는 수경성이 비교적 낮은 $C_{11}S_4 \cdot CaF_2$ 의 생성에 기인한 것으로 보이며, CaF_2 와 함께 SO_3 를 함께 첨가하는 방안 또는 클링커에 석고량을 증가시키는 방안 등이 검토되어야 하겠다.

〈참 고 문 헌〉

1. 최상훈, 시멘트, No. 115, 8(1989)
2. D. M. Roy, Science, 235, 651(1987)
3. M. Bikbaou, 7th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 4, 371(1980)
4. V. V. Ilyukhin, N. N. Nevsky, M. J. Bickbau and R. A. Howie, Nature, Vol. 269, 397(1977)
5. B. Noudelman, M. Bikbaou, A. Svetsitski and V. Ilyukhine, 7th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 3, V-169(1980)
6. W. Kurdowski and A. Garbacik, 7th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 4, 702(1980)
7. F. V. Lampe, W. Hilmer, K. H. Jost, G. Reck and A. I. Boikova, Cem. Con. Res., Vol. 16, 505(1986)
8. R. K. Agarwal, S. V. Paralkar and A. K. Chatterjee, 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 2, 327(1986)
9. 최상훈, 시멘트, No. 113, 23(1988)
10. J. Stark and A. Muller, Zement-Kalk-Gips, No. 4, 162(1988)
11. M. Y. Bikbaou, 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 2, 352(1986)
12. A. I. Boikova, L. V. Grishchenko and A. I. Domanski, 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 3, 271(1986)
13. Pradip, D. Vaidyanathan, P. C. Kapur and B. N. Singh, Cem. Con. Res., Vol. 20, 15(1990)
14. Chemical abstract, Vol. 112, P249 24788v(1990)
15. W. Kurdowski, Cem. Con. Res., Vol. 17, 361(1987)
16. F. Massazza and C. Gilioli, Il cemento, 2, 101(1983)
17. W. Kurdowski and U. Moryc, Cem. Con. Res., Vol. 19, 657(1989)
18. W. Gutt, Proc. 5th Inter. Symp. Chem. Cement, Vol. I, 93(1969)
19. R. Bucchi, 7th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. I, I-1/3(1980)
20. W. Gutt and G. J. Osborne, Trans. Brit. Ceram. Soc., 65, 521(1966)
21. E. Bereczky, Epitoanyag, 16, 441(1964)
22. 赤岩重雄, 須藤儀一, 田中光男, セメント 技術年報, 20, 26(1966)
23. 赤岩重雄, 須藤儀一, 田中光男, セメント 技術年報, 21, 22(1967)
24. M. Tanaka, G. Sudoh and S. Akaiwa, Proc. 5th Inter. Symp. Chem. Cement, Vol. 1, 122(1969)
25. C. Gilioli, F. Massazza and M. Pezzuoli, Cem. Con. Res., Vol. 9, No. 3, 295(1979)
26. D. Burger and U. Ludwig, 8th Inter. Cong. Chem. Cement, Vol. 2, 372(1986)
27. 1991년도 추계 한국요업학회 발표