

알루미나 시멘트

崔 相 紆

〈漢陽大學校教授·工博〉

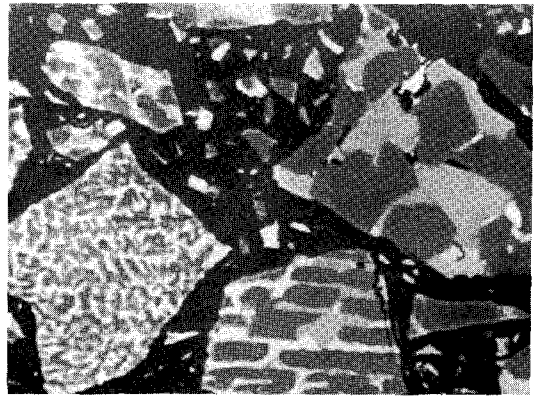
1. Calcium Aluminate Cement

알루미나 시멘트는 주요 구성 광물로 calcium aluminate $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 를 주로 하는 calcium aluminate cement의 일반적 호칭이다. 알루미나 시멘트는 황산염에 대한 내화학적 특성을 갖는 시멘트를 찾으려는 연구에서 개발된 것으로 프랑스의 Lafarge사의 J. Bied가 1908년에 특허를 얻었다. 이 시멘트는 석회석과 bauxite를 코크스와 함께 용융하여 만들어져 Ciment Foudu라 불리었다.

알루미나 시멘트는 화학적 저항성 외에도 조강성과 내화성을 갖고 있으며 보통포틀랜드 시멘트의 28일 강도가 24시간이면 발현되어 한때 one day cement라고 불리기도 할 정도의 조강성 시멘트로써 애용되기도 하였으나 현재는 주로 적절한 내화골재와 혼합하여 내화 castable을 만드는 등 내화 시멘트로서 쓰이고 있다. 또 다른 재료와 혼합하여 grouting이나 비슷한 용도에 쓰이기도 한다. <그림-1>은 알루미나 시멘트의 주광물인 CA의 현미경 사진이다.

2. 화학 및 광물조성

알루미나 시멘트는 보통 bauxite와 같은 알루미나질 원료와 석회석을 원료로 하여 1,450~1,600°C에서 용융시켜 만들며 어떤 것은 소결에 의해서 만들어지기도 한다. 알루미나 함량에 따라서 알루미



<그림-1> BSE image of cement. The two major phases are CA (darker gray) and gehlenite (lighter gray). The bright minor phase is perovskite.

나 원인 bauxite의 종류가 달라지며 따라서 알루미나 시멘트의 조성도 달라진다. 또 알루미나 함량이 아주 많은(80%급) 고알루미나질의 경우에는 크링카 분쇄시 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 혼합하기도 한다. 알루미나 시멘트는 그 화학조성이 광범위하여 생성 화합물 종류나 그 함량은 일정치 않다. <表-1>은 시판되고 있는 알루미나 시멘트의 종류와 화학 및 광물조성을 보이고 있다.

알루미나 시멘트는 <表-1>에서 보는 바와 같이 CaO 와 Al_2O_3 를 주요 성분으로 하고 있으며 그 조성 광물은 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-SiO}_2$ 의 5성분 상평형으로 정해진다. 주된 수경성 화합물은 mono-calcium aluminate(CA)이며 CA외에 C_{12}A_7 을

Typical composition of calcium aluminate cement

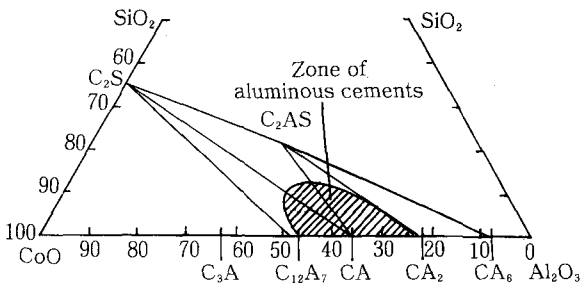
〈表-1〉

Type of cement	Chemical Composition					Phase Composition						
	Al ₂ O ₃	CaO	FeO+Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	CA	C ₁₂ A ₇	CA ₂	A	β-C ₂ S	C ₂ AS	ferrite
Aluminous cement	38~40	37~39	15~18	3~6	3~5	⊙	t	t	-	○	○	○
50% Alumina	49~55	34~39	<3.5	<1.5	5~8	⊙	t	○	t	○	○	-
70% Alumina	69~72	27~29	<0.3	<0.2	<0.8	⊙	t	○	○	-	-	-
80% Alumina	70~82	17~20	<0.25	<0.2	<0.4	⊙	t	t	⊙	-	-	-

소량 함유하고 알루미늄 성분은 많아짐에 따라 CA₂, CA₆ 혹은 α-Al₂O₃도 함유하고 그 외에 천연원료 중에 존재하고 있는 SiO₂, Fe₂O₃, MgO, TiO₂ 등의 성분은 의하여 β-C₂S, C₂AS, ferrite (C₂F-C₆A₂F 고용체), pleochroite, wüstite, perovskite (CT)도 함유할 수 있고 결정화가 불완전하면 glass상도 있을 수 있다.¹⁾ 〈그림-2〉는 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 삼성분계에서 알루미늄 시멘트의 영역을 보이고 있다.

알루미늄 시멘트 중에 생성되는 CA는 종종 Fe³⁺와 소량의 Si를 함유하는 고용체로서 Fe³⁺의 고용한계는 Fe₂O₃로 약 5% 정도로 보통의 알루미늄 시멘트에는 한계치에 가까운 Fe를 함유하는 경우가 많다. C₂S는 포틀랜드 시멘트의 bellite와 비슷한 만큼의 Fe₂O₃과 Al₂O₃을 함유하며 C₁₂A₇과 C₂AS는 각각 9% 및 5%의 Fe₂O₃를 함유한다. pleochroite는 Ca₂₀Al₂₂Fe³⁺₂Mg₃Fe²⁺_{0.3}Si_{3.5}O₁₈의 조성을, wüstite는 (Fe, Ca) O의 조성을 갖는다.

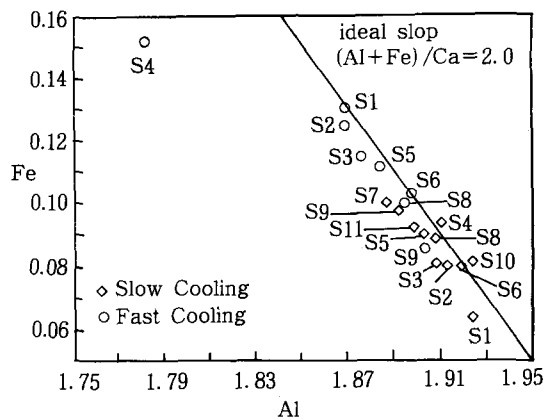
철분이 적은 시멘트의 광물 조성은 기본적으로 calcium aluminate상이 주로 CA와 C₁₂A₇, CA₂, CA₆ 및 α-Al₂O₃이며 C₂AS, C₂S 및 CT가 약간 보인다. 그러나 철분이 많을 경우 앞서 기술한 바와 같이 복잡하다.



〈그림-2〉 Zone of aluminous cements in system CaO-Al₂O₃-SiO₂.

CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂계에서 산화조건하에서 알루미늄 시멘트와 관련된 가능한 4개의 평형 화합물은 CA, C₂S, C₂AS, ferrite와 CA, C₂S, C₁₂A₇, ferrite이며 가벼운 환원 조건하에서의 가능한 5개의 평형화합물은 CA와 ferrite를 포함한 C₂S, C₁₂A₇, pleochroite 그리고 C₂S, C₂AS, pleochroite 및 C₂AS, pleochroite, wüstite이다.²⁾

이러한 결과는 ferrite는 언제나 존재하고 C₁₂A₇은 C₂AS와 안전하게 공존할 수 없음을 의미한다. 이것은 평형이 반드시 도달되는 것은 아니어서 평형 일 때와는 부합되지 않은 상 집합체가 나타날 수 있어 알루미늄 시멘트에 적용하기에는 주의가 필요하다. 알루미늄 시멘트에서는 상평형의 복잡성과 다양성, 넓은 범위의 고용체 그리고 제조방법의 특이성 때문에 포틀랜드 시멘트에서의 Bouge식과 같이 화학 분석치로부터의 정량적인 상조성 계산은 어렵다. 광물 조성의 추정을 위한 정보를 얻기 위하여 Sourie³⁾ 등은 Fe₂O₃의 함유량이 많은 조건에서 Al₂



〈그림-3〉 Composition of the calcium monoaluminate phase: Al versus Fe contents of the solid solution.

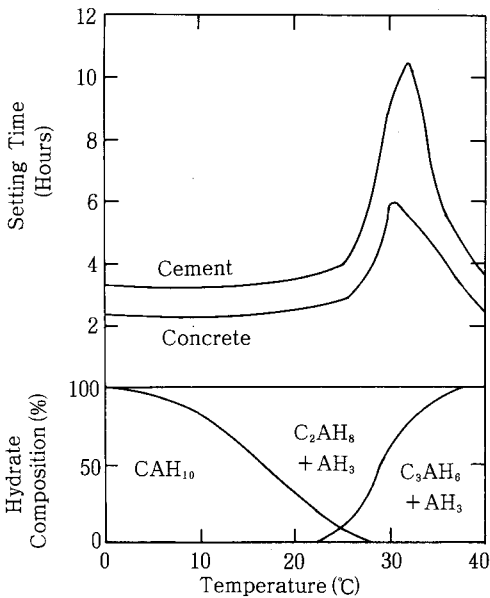
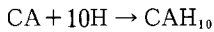
O₃/CaO 몰비가 다른 알루미늄 시멘트를 만들어 CA의 화학조성을 측정하였다. <그림-3>은 CA에 함유된 Al과 Fe의 비율을 나타낸 것으로 출발 물질의 화학조성이나 냉각 조건에 관계없이 CA에서의 (Al+Fe)/Ca(원자비)는 2.0으로 일정량을 보이고 있다.

3. 수화 및 수화 생성물

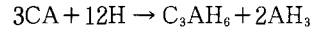
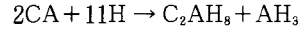
알루미나 시멘트를 구성하는 광물 중에서 CA와 C₁₂A는 수화가 빠르나 CA₂는 매우 느리다. 이들의 수화 기구와 수화 생성물은 본질적으로 CA와 유사하며 용해-석출 기구로 진행되나 온도에 따라 생성물이 다르다.¹⁾

<그림-4>는 수화한 온도에 따라 페이스트에 함유되어 있는 수화물을 XRD로 분석한 것인데 낮은 온도에서는 CAH₁₀, 중간 온도에서는 C₂AH₈와 AH₃ 그리고 높은 온도에서는 C₃AH₆와 AH₃가 생성하고 있다. <그림-5>는 20°C에서 22시간 수화한 페이스트의 SEM 2차 전자상이다.

CA의 수화 반응은 다음과 같다.



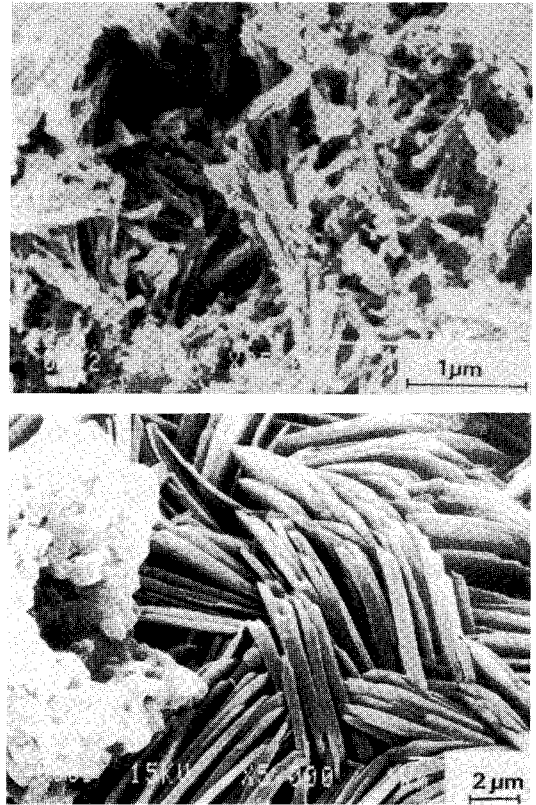
<그림-4> Major hydration products and typical setting times for neat pastes and concretes of aluminous cement cured at various temperatures.⁴⁾



이들 수화물 중 C₃AH₆가 가장 안정한 상으로, 시간이 지남에 따라 CAH₁₀이나 C₂AH₈는 C₃AH₆와 AH₃로 전이(conversion)하는데 전이 속도는 온도나 다른 인자에 따라 다르다. 예를 들면 이 전이 반응은 5°C에서는 몇년이 걸리나 50°C 이상에서는 아주 빠르다. 또 Ca²⁺를 함유하는 비정질 또는 겔상이 결정질 생성물과 동시에 형성되는데 그 양은 온도가 높을수록 많아진다.

Ferrite 상은 상온에서의 초기 수화는 별 역할을 하지 않는 것 같으나 30~38°C에서는 2개월에 80% 이상 반응한다.

수화가 늦은 CA₂도 수화-재소성법으로 활성화시킬 수 있다.⁵⁾



<그림-5> SEM secondary electron images of the fracture surface of a paste of aluminous cement (w/c=0.4), hydrated for 22hr at room temperature, showing (A) CAH₁₀ and (B) plates of C₂AH₈.

알루미나 시멘트는 온도에 따라 응결 시간이 크게 변화한다. 30°C 전후에서 가장 느려 20°C에서의 8배나 된다(<그림-4>). 이것은 CAH₁₀의 핵생성이 잘안되고 C₂AH₈의 핵생성도 어렵기 때문이다.^{6,7)} 또 비정질 수화물이 미수화 입자들을 둘러싸므로 응해를 방해하는 것도 상승작용을 한다.⁸⁾ 이 현상은 알루미나 시멘트의 특유의 성질로 알루미나 시멘트 사용시 주의하여야 한다.

응결 지연을 막는 방법으로 염화리튬의 첨가를 추천하고 있는데⁹⁾ 많은 무기염들은 0.5% 첨가할 때 알루미나 시멘트의 응결에 영향을 미치고 있음이 보고되고 있으나 연구자에 따라 모두 같지는 않고 일반적으로 리튬염, 알칼리나 수산화칼슘은 촉진시키는 것으로 알려져 있다.

유도기는 용액내의 C/A비에 따라 감소하는데 이비가 1.06까지는 6~12시간 정도이나 1.2 이상에서는 즉각적인 응결이 일어난다.

각 수화물의 밀도는 CAH₁₀이 1.73g/cm³, C₂AH₈이 1.95g/cm³, C₃AH₆이 2.5g/cm³, AH₃이 2.24g/cm³로 CAH₁₀이나 C₂AH₈가 전이할 때 수화물의 밀도가 커져 수축하거나 경화체의 공극률이 커져 경화체의 강도에 문제가 될 수도 있다. 또 겔상의 AH₃의 결정화에 의하여 겔상 AH₃의 공극을 채우는 능력과 결합제로서의 능력을 감소시키는 것도 강도를 저하시킬 것이다.

알루미나 시멘트를 사용할 때 안정한 장기강도를 유지하기 위하여는 w/c비를 적게하는 것이 좋으며 이를 위하여 분산제나 혼화제를 쓸 수 있다.

4. 경화체의 성질

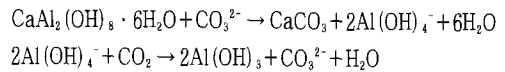
알루미나 시멘트는 수화물이 석출하면서 아주 빨리 경화하며 높은 강도를 나타내나 재령이 지나면서 강도가 떨어진다.

수화반응에는 비교적 많은 물이 필요한데 CA의 완전 수화에 필요한 이론적인 w/c비는 CAH₁₀, C₂AH₈+AH₃, C₃AH₆+2AH₃ 생성에 각각 1.14, 0.63 및 0.46이다. <그림-6>은 물·시멘트 비를 달리한 알루미나 시멘트 콘크리트의 강도변화를 보인 것이다.

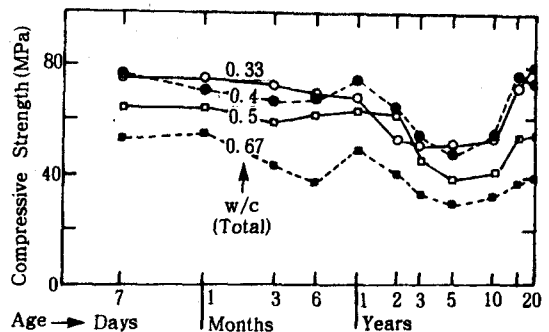
낮은 w/c비일 때 강도가 높고 강도 저하의 비율도 낮음을 보이고 있다. 낮은 w/c비로 수화한 경화

체에는 모든 CA가 CAH₁₀이나 C₂AH₈+AH₃로 수화하기 때문에 물이 부족하여 미수화물이 잔존하나 수화물의 전이로 물이 방출되어 미수화물이 수화하고 이 새로 생긴 수화물이 전이로 생긴 공간을 충전하여 강도 저하를 막는다. 한편 높은 w/c비에서는 더 많은 시멘트가 초기에 수화할 수 있어 전이 현상이 기공률과 강도에 미치는 영향은 커진다. 양생온도도 강도에 영향을 미친다.

알루미나 시멘트의 수화물은 포틀랜드 시멘트의 경우와는 달리 CH를 함유하지 않고 알루미나 겔이 치밀하게 생성하므로 낮은 w/c비로 수화한 경화체는 황산성 환경, pH4 정도의 저농도의 산 또는 바닷물 등에 내구성을 보인다. 탄산가스에 대한 영향도 연구되었다. 알칼리가 없는 경우 탄산화는 늦으며 강도 증진 현상이 보이나 알칼리가 존재하면 탄산화가 급격히 일어나 수화물은 Al(OH)₃와 CaCO₃로 된다. 탄산화를 지배하는 요인으로는 공극률의 영향이 크다.



이와 같은 알루미나 시멘트의 강도 저하는 석회석 골재를 쓰거나 석회석 미분 또는 코로슬래그 미분을 첨가함으로써 막을 수 있다는 연구가 발표되었다. 석회석을 첨가하면 C₄A $\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$ 이 생성하여 전이를 막을 수 있는데¹⁰⁾ C₄A $\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$ 이 안정하게 생성할 수 있는 것은 25~60°C의 범위로, 25°C 이하에서는 CAH₁₀이 생성하여 최종적으로 CAH₆로 전이하여 강도를 저하시키나 수화 초기 양생온도를 높여주어



<그림-6> Long-term compressive strengths of aluminous cement concretes cured for 24h in moist air at 18°C and then stored outdoors in southern France.⁴⁾

C_4ACH_{11} , C_3AH_6 및 AH_3 를 생성물로 하면 장기간도는 유지된다.¹¹⁾ 또 고로슬래그를 첨가하면 C_2ASH_8 가 생성하면서 강도 저하를 막을 수 있다.¹²⁾ C_2ASH_8 는 calcium aluminate의 수화시 특정 조건에서 SiO_2 와 반응하여 생성한다.

이와 같이 C_4ACH_{11} 또는 C_2ASH_8 를 주 수화물로 생성되게 함으로써 알루미나 시멘트의 강도 저하의 개선을 기대할 수 있다.

5. 내 화 성

시멘트 수화물은 가열되면 탈수 현상이 일어난다. <그림-7>은 알루미나 시멘트를 20, 30 및 38°C에서 수화한 수화물을 열분석한 결과이다.

알루미나 시멘트는 가열에 따라 calcium aluminate 수화물과 AH_3 에서 결정수가 탈수되어 수화에 의하여 생성된 결합은 끊어지고 계속되는 가열에 의하여 소결 반응이 일어나고 ceramic bonding으로 강도가 증진된다. 즉 결정수 분해 후 비정질 alumina와 $C_{12}A_7$ 등의 반응에 의하여 CA, CA_2 가 생성되고 알루미나질 골재가 존재하면 CA_6 가 생성되면서 고용점 상으로 된다. calcium aluminate들의 융점은 CA는 1,600°C, CA_2 는 1,750~1,765°C, CA_6 은 1,830°C이므로 시멘트 중 알루미나 골재의 함량에 따라 내화성은 달라진다.

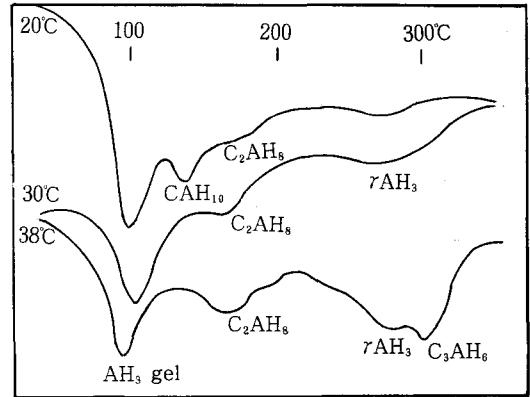
내화 castable은 알루미나 시멘트에 chamotte, mullite, 소결 bauxite, corundum 등 고내화도의 골재를 배합하여 만들어진다.

알루미나 시멘트의 주용도의 하나인 castable 내화물은 앞으로 더 고급화될 것이며 따라서 알루미나 시멘트도 이 요구에 충분히 대응할 조건을 갖춘 시멘트로서 연구 개발될 것이다.

6. 급경 및 고강도 재료로의 개발

calcium aluminate 재료는 시멘트 콘크리트에 관련된 새로운 욕구에 부응하는 재료로서 흥미를 끌고 있다.

알루미나 시멘트에 PVA를 배합하여 낮은 w/c비로 특수 혼련하여 만든 MDF 시멘트¹³⁾, 알루미나 시멘트를 DSP로의 활용¹⁴⁾, 비정질 CA를 이용한 급경성 시멘트 연구¹⁵⁾ 등은 알루미나 시멘트에 새



<그림-7> Typical DTA traces for aluminous cement cured at 20, 30 and 38°C.⁴⁾

로운 특성을 부여하는 새로운 소재로서의 전망을 보여주고 있다.

<참 고 문 헌>

- 1) H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*, p. 317, Academic press, 1990.
- 2) F. P. Sorrentino, P. F. Glasser, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **74**, 253 (1975).
- 3) A. Sourie, F. P. Glasser, *Br. Ceram. Trans. J.*, **90**, 71 (1991).
- 4) C. M. George, in *Structure and Performance of Cements* (ed. p. Barends) p. 415, Applied Science Publishers, (1983).
- 5) T. W. Song, S. H. Choi, K. S. Han, *Proc. Int. Symp. on Calcium Aluminate Cements*, London, 372 (1990).
- 6) S. M. Bushnell-Watson, *Cem. Concr. Res.*, **20**, 677 (1990).
- 7) S. A. Rodger, D. D. Double, *Cem. Concr. Res.*, **14**, 73 (1984).
- 8) A. Capmas, D. Menetrier-Sorrentino, D. Damidot, *Proc. Int. Symp. on Calcium Aluminate Cements*, London, 65 (1990).
- 9) J. H. Sharp, S. M. Bushnell-Watson, D. R. Payne, P. A. Ward, *Proc. Int. Symp. on Calcium Aluminate Cements*, London, 127 (1990).
- 10) L. Cussino, A. Negro, 7th Int. Cong. on Chem. Cement. Paris, 3, V-62 (1980).
- 11) C. H. Fentiman, *Cem. Concr. Res.*, **15**, 622 (1985).
- 12) A. J. Majundar, R. N. Edmonds, B. Singh., *Cem. Concr. Res.*, **19**, 779 (1990).
- 13) T. H. Kim, Y. W. Park, S. H. Choi, 9th Int. Cong. on Chem. Cement Vol. 4, 373 (1992).
- 14) I. Mino, E. Sakai, *Proc. MRS Int. Meeting on Advanced materials*, Tokyo, 13, 247 (1988).
- 15) K. Nakagawa, Ph. D. Thesis, Tokyo Inst. Tech. (1990).