

알루미나시멘트 特性에 關한 研究

金鎮國 · 辛圭綠 · 金基洙*
 <雙龍洋灰 中央研究所>

1. 서 론^{1,2)}

알루미나시멘트는 castable 내화물의 binder, 긴급공사용, 내화학용 및 PALC 제조용 원료 등에 사용되며 Al_2O_3 함량이 30~80% 정도로 높은 것이 특징으로써 Fig.1과 같이 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 3 성분계 상에서 portland cement와는 다른 위치를 갖고 있다.

이 시멘트는 국내에서는 아직 생산하지 않고 있는 실정으로써 국내 연구실적이 별로 없는 분야인데^{3,4)} 본 연구에서는 pilot scale의 rotary kiln에서 clinker를 제조하여 물성을 검토함으로써 rotary kiln에 의한 alumina cement의 양

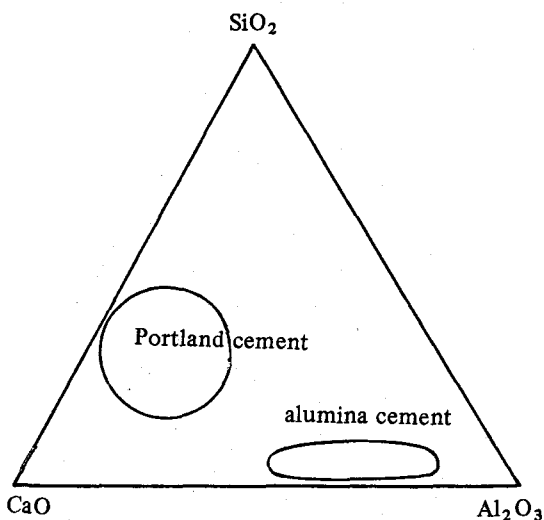


Fig. 1. Composition ranges of Portland cement and Alumina cement in the CaO-SiO₂-Al₂O₃ system.

산화에 기여하고자 하였다.

2. 일반개요

2.1 주요 품질특성

1) 조강성: 1일 압축강도가 보통 포틀랜드 시멘트의 28일 강도보다 높다.⁵⁾

2) 내화성: 보통 포틀랜드시멘트는 가열시 CaO의 방출로 650°C 이상에선 사용할 수 없으나(수분 존재하에서 순환적인 열을 받을시에는 425°C 이상 사용불가) 알루미나시멘트는 1200°C 이상 1800°C까지 사용가능하다.⁶⁾

3) 내화학성(내침식성): 포틀랜드시멘트가 강한 염기성 물질임에 반해 알루미나시멘트는 중성에 가까우므로 내산성이 있다.

4) 조기발열특성: 시공후 6~12시간 내에 고온이 발생하므로 긴급, 한중공사도 가능하다.⁷⁾

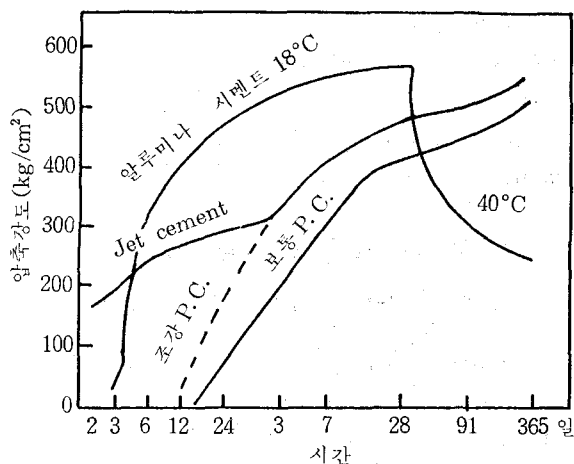


Fig. 2. Strength development of various cements.

2.2 규격 및 용도

2.2.1 품종별 제품규격(KS L 5205-'84)

종류		1 종	2 종	3 종	4 종	5 종
항 목						
분말도(표준체 88 μ m잔분(%))		5 이상				
응결시간 (h)	초 결	(0.1 이상)*	3 이상	1 이상		
	종 결	4 이내	12 이내			12 이내*
안 정 성**		팽창성, 금갈라짐 또는 반곡이 생겨서는 안된다.				
강 도 Kg/cm ²	휨강도(1일)	25 이상	40 이상	50 이상		
	압축강도(1일)	100 이상	250 이상	450 이상	350 이상	
화 학 성 분 (%)	산화알루미늄	77 이상	70 이상	50 이상	40 이상	
	산화칼슘	22 이하	30 이하	40 이하		
	산화제 2 철	0.5 이하	0.7 이하	2.5 이하	10 이하	20 이하

주) *의 수치는 당사자간의 협정에 따른 것으로 참고로 나타낸 것이다.

**안정성은 침수방법으로 하는 것을 원칙으로 한다. 다만, 침수방법을 할 시간이 없을 경우에는 비등방법으로 한다.

2.2.2 용 도

1) 주용도

1 종	2 종	3 종	4 종	5 종
· 고온, 고강도 내화물용 (1800~ 1600 $^{\circ}$ C)	· 고온내화물용 (1600~ 1500 $^{\circ}$ C)	· 보통내화물용 (1500~ 1300 $^{\circ}$ C) · 구조물용	· 단열내화물용 (1300 $^{\circ}$ C 이하) · 구조물용	· 저온내화물용 (1200 $^{\circ}$ C 이하) · 구조물용

2) 특수용도

초기고강도와 내열성, 내화학성을 이용하여 고기능 시멘트인 MDF(Macro Defect Free) 시멘트에 사용하기도 하며 조립식 주택의 기초재료인 PALC(Precasted Autoclaved Light Weight Ceramics)에 사용하기도 한다.

3. Clinker 광물 및 수화물의 특성

3.1 주요 Clinker 광물

Alumina cement 에 있어서 가장 중요하고 많이 나타나는 광물은 CA인데 이 CA가 보통 Alumina cement 의 물성을 특징지워준다. 그리고, 그 다음으로 나타나는 광물이 CA₂이고 그의 C₁₂A₇, C₂AS, C₂S 등이 소량 나타나게 된다.⁸⁾

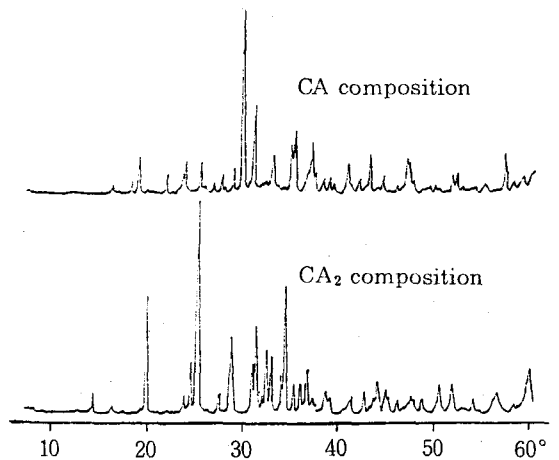


Fig. 3. Diffraction patterns of calcium aluminate minerals.

CA와 CA₂의 X-ray diffraction pattern은 다음과 같다.

3.2 소성온도 및 조성에 따르는 광물생성⁹⁾

CA조성과 CA₂의 조성을 가지고 온도를 승온시 X-ray peak height의 변화는 Fig. 4, 5와 같다.

3.3 Clinker 광물의 형태

Alumina clinker 중의 각 광물을 반사현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 6과 같이 Portland ce-

ment와는 달리 결정운곽이 뚜렷하지 못하여 간극질이 별로 없으며 결정끼리의 구별이 힘들다.

SEM으로 관찰후 각 원소의 분포를 측정해 본 결과 Fig. 7에서 보이듯이 TiO₂는 CaTiO₃를 형성하고 있고 SiO₂는 일부 C₂AS를 형성하고 있는 것으로 관찰되어지나 Fe₂O₃는 광물을 형성하지 못하고 전반적으로 골고루 분포되어 있는 것이 관찰된다.

C₂AS의 경우는 CA보다 etching이 덜되는 경

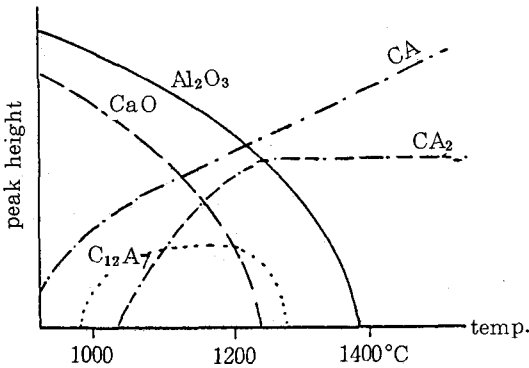


Fig. 4. Formation of calcium aluminates form raw meals of CA composition as investigated by X-ray diffractometer equipped with heating chamber.

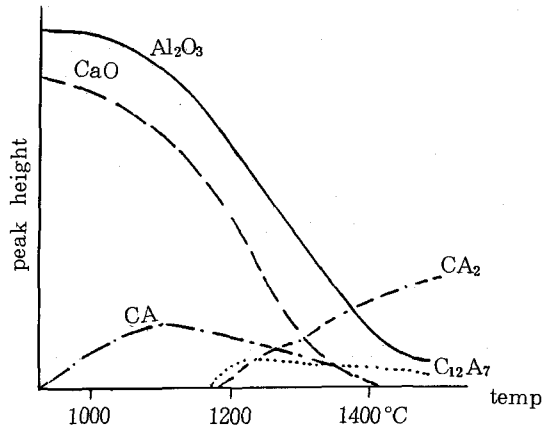


Fig. 5. Formation of calcium aluminates form raw meals of CA₂ composition as investigated by X-ray diffractometer equipped with heating chamber.

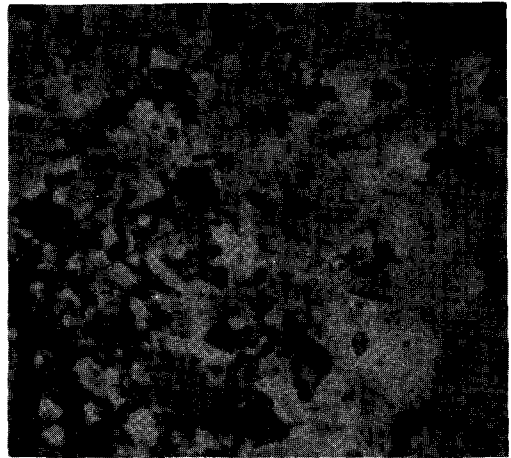
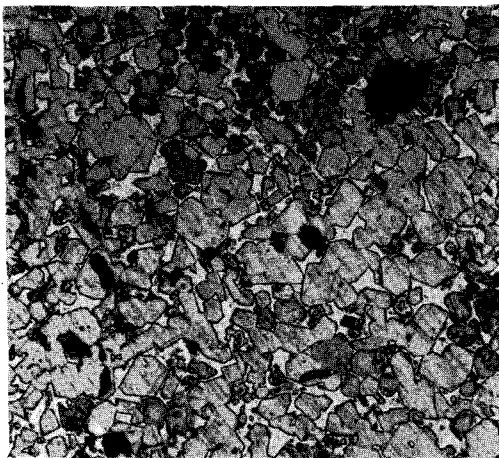


Fig. 6. Observation of Alumina clinker and Portland clinker by Inverted microscope.

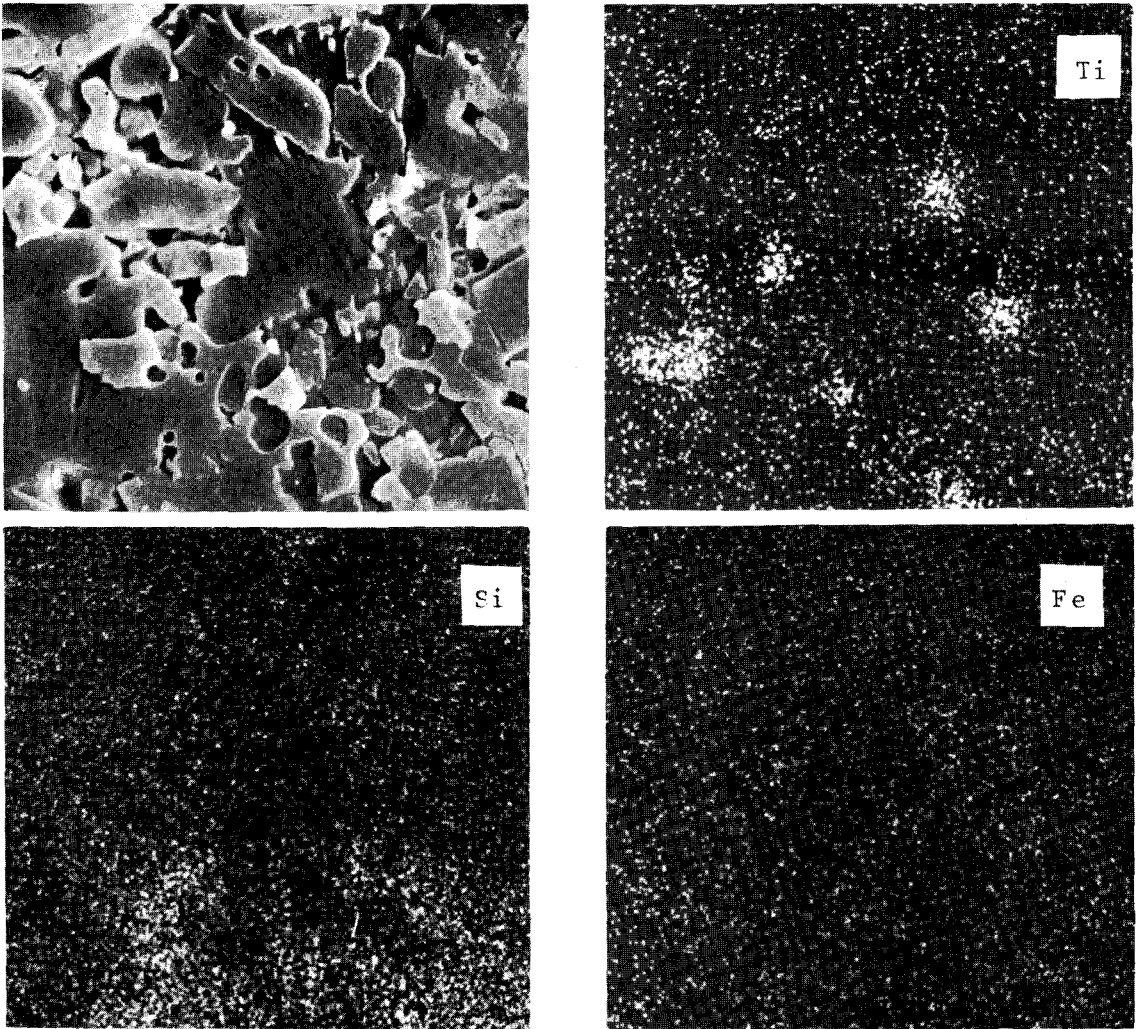


Fig. 7. Observation of Alumina clinker by SEM-EDAX.

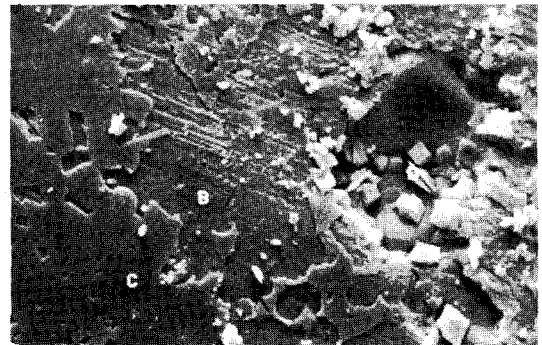
향으로서 Fig.8은 CA와 구별되어 발견되어지는 부분이 관찰한 것을 나타낸 것이다.

3.4 수화특성

3.4.1 Clinker 광물별 수화정도

여러 시멘트를 종류별로 수화시켜 본 결과 CA를 비롯한 각 광물들은 시멘트의 종류에 무관하게 시간에 따라 대략 다음과 같이 수화가 진행되는 것을 알 수 있었으며 각 광물별로 수화되는 양을 계산하면 Table 1과 같다.

따라서 각 광물의 수화활성은 $C_{12}A_7 > CA >$



B: CA

C: C_2AS

Fig. 8. C_2AS and CA mineral in Alumina clinker

Table 1. Hydrated proportion of each mineral according to time. (unit : %)

Mineral/Time	6	12	24
CA	10	30	60
C ₁₂ A ₇	30	70	100
CA ₂	10	30	30
C ₂ AS	10	10	10

CA₂ > C₂AS 라 볼 수 있다.

3.4.2 Alumina cement 의 수화 process

R.E.Roesel 등이 구미유통 cement 의 수화물 생성을 XRD 로 분석한 것이 Fig.9 에 나타나 있다.⁶⁾

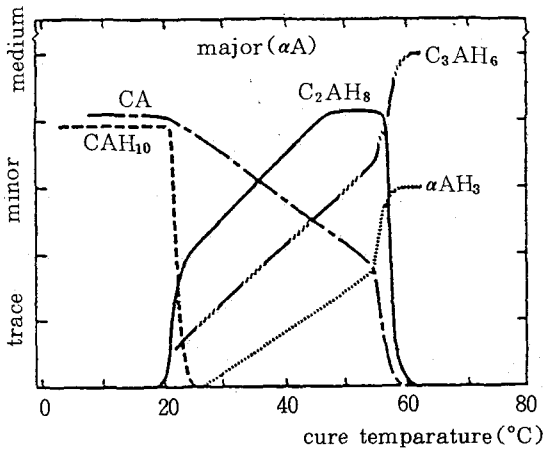
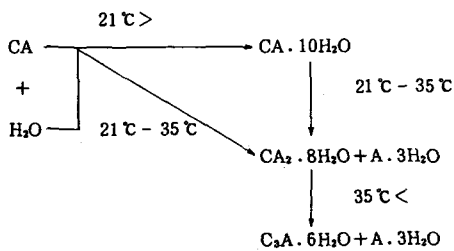


Fig. 9. X-ray analysis of cured caltab 20 concrete.

알루미나시멘트에서 가장 중요하게 수화특성을 발휘하는 광물이 CA 인데 Fig.9 에서 보여진 CA 의 수화특성은 다음 식으로 표시된다.



위 식과 같이 수화물이 변하게 되는데 기본수

화물인 CA·10H₂O 가 C₂A·8H₂O 로 전이가 되면서 pore 가 증가하기 때문에 높은 온도에서 양생을 시키면 보통 강도가 떨어지게 된다.

3.4.3. 수화물의 형태

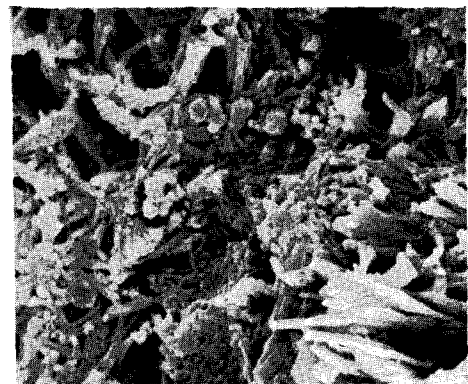
수화물의 형태를 SEM으로 관찰해 보면 Fig. 10 과 같이 판상 또는 수지상으로 대별되는데, EDAX 의 분석결과 Table.2 와 같이 판상의 경우는 CAH₁₀, 수지상은 C₂AH₈ 로 보여진다.

Table 2. Analysis of hydrates by EDAX.

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ /CaO mole ratio
Finger-like	18.14	40.85	41.00	0.55
Plate-like	15.53	31.61	52.86	0.92



Plate - like shape



Finger - like shape

Fig. 10. Observation of hydrates by SEM.

4. Pilot-scale 실험

4.1 실험개요

출발물질로 Bauxite 와 석회석을 Batch type ball mill 로 분쇄하여 Raw mixture 3 종류를 제조하여 pilot scale rotary kiln 에서 소성하였고 시험생산된 clinker 는 현재 유통되고 있는 수입 알루미늄시멘트 Ⅲ종과 같은 수준으로 분쇄하여 실험하였다. 편광현미경 관찰결과 Fig. 11 과 같이 glass 가 검출되어 용융법으로 제조된 것으로 보이는 동종 시멘트인 일본산 D 사 제품과 프랑스산 L 사 제품과 함께 물성을 검토하였다.

4.2 물성검토

4.2.1 Mortar 특성

시멘트의 물리성능을 측정한 결과는 Table. 3 과 같이 모두 알루미늄시멘트의 K.S규격 강도인 450 Kg/cm^2 을 상회하는 수준이었다.

Table 3. The mortar physical properties of alumina clinkers.

Sample No.	A	B	C
1 day comp. str. (Kg/cm^2)	474	539	552

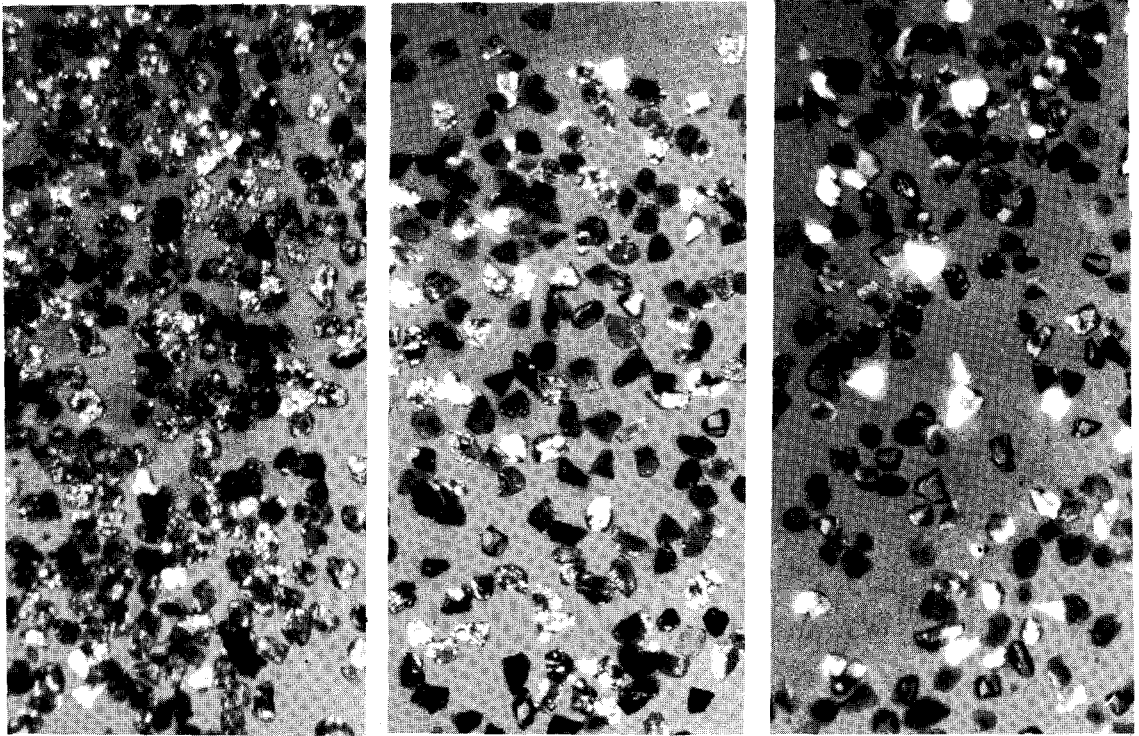
4.2.2 Castable 특성

현재 국내에서는 alumina cement 의 대부분이 castable 내화물 제조에 사용되고 있으므로 당사에서 생산된 cement 와 같은 KS Ⅲ종 수준인 일본의 D 사 제품 및 프랑스의 L 사 제품과 함께 castable 특성실험을 내화물제조 전문업체인 S 사와 W 사에 의뢰하여 시험하였다.

• Pilot Kiln 소성 Cement

• 프랑스 L 사 제품

• 일본 D 사 제품



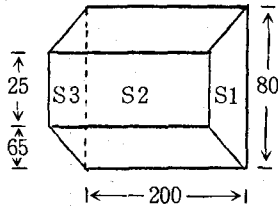
Class : 무

유

유(다량)

Fig. 11. Observation of glasses by polarizing microscope.

① Sample size



② Installed shape

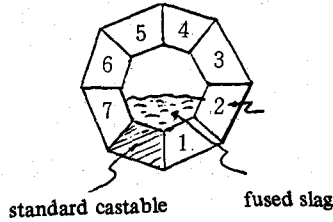


Fig. 12. Sample size and installed shape of rotary corrosion test.

1) 실험방법

Castable 은 Kaolin chamotte 를 골재로 하여 알루미나시멘트를 15% 혼합하여 제조하였다.

각 특성치 및 측정방법은 Table.4와 같이 행하였으며 내침식 및 마모시험시의 회전침식시험 장치 및 측정용 시편은 Fig.12와 같다.

Table 4. Evaluated properties and their experimental methods.

특성치	측정방법	비고
강도특성	KS L 3503	110°C × 24h, 1350°C × 3h
선변화율	KS L 3505	
내화도	KS L 3506	시멘트, Castable
내침식성 및마모율	회전침식시험	

Table 5. Properties of castables.

Item	시료명 Lab. 회사명	A		B		C		D		L	
		S	W	S	W	S	W	S	W	S	W
건 조 110°C × 24hr	겉보기공율 (%)	-	19.3	-	18.5	-	17.5	-	15.6	-	17.0
	흡수율 (%)	-	9.5	-	8.8	-	8.6	-	7.5	-	8.2
	겉보기비중	-	2.52	-	2.5	-	2.49	-	2.48	-	2.51
	부피비중	2.05	2.04	2.06	2.02	2.04	2.05	2.08	2.10	2.03	2.08
	압축강도 (Kg/cm ²)	222	150	178	145	174	174	194	255	247	258
	곡강도 (Kg/cm ²)	51	28	49	32	48	33	54	44	53	43
	선변화율 (%)	0.03	-0.1	0.03	0.03	0	0.06	0.03	0.12	0.03	0.05
소 성 1350°C × 3hr	기공율 (%)	-	21.9	-	23.7	-	24.2	-	24.1	-	24.0
	흡수율 (%)	-	10.6	-	12.0	-	12.3	-	12.2	-	12.0
	겉보기비중	-	2.61	-	2.61	-	2.59	-	2.61	-	2.61
	부피비중	1.99	2.04	1.96	1.99	1.99	1.97	1.96	1.98	1.92	1.99
	압축강도 (Kg/cm ²)	307	236	216	270	266	216	203	348	203	314
	곡강도 (Kg/cm ²)	115	87	126	67	117	68	104	81	99	73
	선변화율 (%)	0.06	0.19	0.16	0.06	0.03	0.10	0.47	0.19	0.34	0.72
Cement 내화도(SK)		16+	-	16+	-	16+	-	16+	-	14	-
Castable 내화도(SK)		-	30	-	30+	-	30+	-	29-	-	28-
시공소요량(t/m ²)		-	2.05	-	2.06	-	2.07	-	2.08	-	2.10
경화시간(hr.-min)		6:00	-	5:50	-	5:40	-	6:25	-	6:50	-

Table 6. The wear ratio of castable.

Observed part	Sample No. Item	Standard	Sample No.				
			A	B	C	D	L
S 1	Wear ratio(%)	3.3	4.26	3.3	1.2	1.5	3.3
	Wear (mm)	2.1	2.8	2.2	0.8	1.0	2.2
	Wear index(\bar{X})	100	129.09	100	36.36	45.45	100
S 2	Wear ratio(%)	27.8	41.6	34.7	40.4	35.2	41.8
	Wear (mm)	17.5	27.2	23	26.8	23.1	27.2
	Wear index(\bar{X})	100	149.64	123.82	145.32	126.62	150.36
S 3	Wear ratio(%)	1.73	2.88	11.4	3.3	9.3	4.6
	Wear (mm)	1.1	1.9	7.6	2.1	6.1	3.0
	Wear index(\bar{X})	100	166.47	658	190.75	537.57	265.9

(D: 일본 D사 제품, L: 프랑스 L사 제품)

2) 실험결과

S사 및 W사에서 강도 및 선변화율, 내화도를 측정된 결과는 Table.5와 같은데 강도특성에 있어서는 일본 D사 제품이나 프랑스 L사 제품보다 약간 낮은 것으로 보이나 부정형 내화물의 가장 중요한 특성인 선변화율과 내화도에서는 당사 제품이 우수하며 경화시간은 동등수준이다.

W사의 협조로 시험한 회전침식 시험결과에 있어서는 Table.6과 같이 내마모성과 내침식성에 있어서 전혀 뒤지지 않는 제품이라는 것이 보여지며 특히 C수준은 상당히 양호하였다.

5. 결 론

Alumina cement III종 clinker를 실험실적 적정제조조건 선정후 Rotary kiln에서 소성한 결과는 다음과 같다.

1) 생산 clinker의 mortar 강도는 모두 K.S 규격을 상회하는 수준으로 양호하였다.

2) 알루미나시멘트의 주용도인 castable의 binder로서의 품질특성은 동종의 외국제품에 비해 손색이 없었다.

〈參 考 文 獻〉

1. 김 진국, 신 규연, 김 기수, "Alumina cement 개발현황 조사분석 보고서," 쌍용중앙연구소 SSRC-E 50020-IT(1985).
2. 김 진국 et'al, "Alumina cement 개발(I)," 쌍용중앙연구소 SSRC-D60005(1986).
3. 한 기성 et'al, "명반석을 이용한 알루미나시멘트의 제조(I)," 요업학회지 Vol. 15, No. 4, pp.199-204 (1978).
4. 한 기성 et'al, "명반석을 이용한 알루미나시멘트의 제조(II)," 요업학회지 Vol. 16, No. 3, pp.164-168 (1979).
5. 秋山佳一, "Cement concrete의 화학," 堀越研究所(1984).
6. G. Maczura et'al "Refractory cement" Ceramic proceedings Vol. 4, No. 122 pp. 44-67 (1980)
7. 酒井亨, "사용면으로 본 알루미나시멘트의 특성," Ceramics Vol. 4, No. 5, pp. 390-396 (1969).
8. 杉浦孝三, "알루미나시멘트 입문(I)" 내화물, Vol. 35 No. 4 pp.10-19 (1983).
9. J. Talaber et'al "The development of the structure of CA and CA₂ type high alumina cement clinkers and the properties of cements" 7th I.S.C.C. Paris V-191, (1980).