

특수 시멘트

崔 相 紘

〈漢陽大學校教授·工博〉

시멘트 기능에 대한 요구가 다양화되고 시멘트 제조 기술의 발전에 따라 여러 새로운 특수 시멘트가 개발되어 실용화되고 있고 또 연구되고 있다. 이 장에서는 이런 특수 시멘트중에서 다음 몇 시멘트에 대하여 간단히 다루도록 한다.

1. 초속경 시멘트
2. 유정 및 지열정 시멘트
3. 에너지 절감형 시멘트

1. 초속경 시멘트

응결 경화 속도가 초조강 시멘트보다 빠른 이른바 초속경 시멘트(very rapidly hardening cement, super high early strength cement)가 개발되어 긴급공사, 시멘트 2차제품 제조 등에 쓰이고 있다. 이 시멘트는 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 나 C_4A_3S 를 함유하는 시멘트로서 두 경우 모두 수화 생성물로서 ettringite를 생성하면서 급격히 수화한다.

Regulated set cement와 Jet cement는 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 를 함유하는 시멘트로서 포틀랜드 시멘트의 알루미네이트상을 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 로 대체하고 있는 포틀랜드계의 시멘트이다.²⁾

제조 방법은 포틀랜드 시멘트와 동일하여 원료로는 포틀랜드 시멘트에 사용되는 것외에 CaF_2 원으로 보통 형석이 쓰이며 알루미나원으로 bauxite가 쓰이기도 한다.

크링카에 반수석고와 무수석고를 첨가하여 비표

면적 $550m^2/kg$ 정도로 분쇄하여 시멘트를 제조하는데 무수석고 및 반수석고의 첨가량은 기본적으로는 전자는 calcium sulphoaluminate 수화물이 monosulfate형이 되도록 첨가하며, 후자는 강도 발현과 응결 시간 조절에 적당하게 첨가한다. 또 사용할 때 citric acid계의 특수 첨가제도 첨가한다.

크링카 광물조성은 대략 alite 50~60%, $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 20%, belite 1%, ferrite 5%로 C_3S 고용체, C_2S 고용체 및 ferrite는 포틀랜드 시멘트에 함유되어 있는 것과 비슷하다. $C_{12}A_7$ 은 공공이 많은 결정구조로 $C_{12}A_7$ 의 공공에는 할로젠 원소, 수산기 등이 치환하기 쉬우며 $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$ 로 표시되는 치환체를 생성한다. jet cement 크링카 중에 실제로 존재하는 calcium fluoroaluminate는 불소를 2.2%정도 함유하며 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 보다 CaO 가 약간 많고 미량의 Fe_2O_3 , MgO , SO_3 및 극미량의 K_2O 와 Na_2O 가 고용한 고용체이다.

이 시멘트에 물을 가하면 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 가 용해하여 C_3S 의 수화로 생성한 $Ca(OH)_2$ 및 $CaSO_4$ 와 반응하여 ettringite를 생성한다. 20°C에서 수화한 페이스트는 수화 3시간만에 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 의 40~50%가 반응하여 0.5-1 μm 두께의 침상 ettringite를 생성하여 서로 엉키면서 조밀한 조직을 형성한다. 다른 성분의 수화는 포틀랜드 시멘트와 같다. alite는 수화하여 C-S-H를 생성하는데 보통 포틀랜드 시멘트보다 빨리 수화 1일만에 65% 정도 수화한다.

수화 2~3시간만에 10MPa 정도의 압축강도를 나타내며 7일 후에는 32~44MPa의 강도를 내고

Chemical composition of rapidly hardening materials containing $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ or C_4A_3S

〈表-1〉

matreial	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	F	SO ₃	Ig. loss
jet Cement	58.9	11.0	1.7	13.9	0.8	0.6	0.4	1.0	11.1	0.2
High strength (Clinker)	52.0	28.1	1.6	11.2	-	-	-	-	7.1	-

그 후의 강도발현은 초조강 포틀랜드 시멘트의 경우와 비슷하다. 응결 조절제로 첨가되는 citric acid와 석고의 형태는 수화반응과 강도 발현에 미묘한 영향을 미친다.

또 다른 급경성 시멘트로는 주성분이 C_4A_3S 와 belite로 된 것이 있다³⁾.

석회석, 석고, 알루미늄질 원료 및 점토를 원료로 1,250~1,300°C에서 소성하여 만들어진 이 시멘트 클링카의 광물조성은 C_2S 32%, C_4A_3S 54%, C_4AF 5%, f-CaO 9%로, 석고를 첨가하여 비표면적 400m²/kg으로 분쇄하여 시멘트를 제조하는데, SO₃ 대 Al₂O₃의 몰비는 1.3~1.9(SO₃ 20~25%)이다.

수화 1일에서 페이스트의 수화 생성물은 ettringite로 1~2μm의 침상이 서로 엉킨 조직을 형성

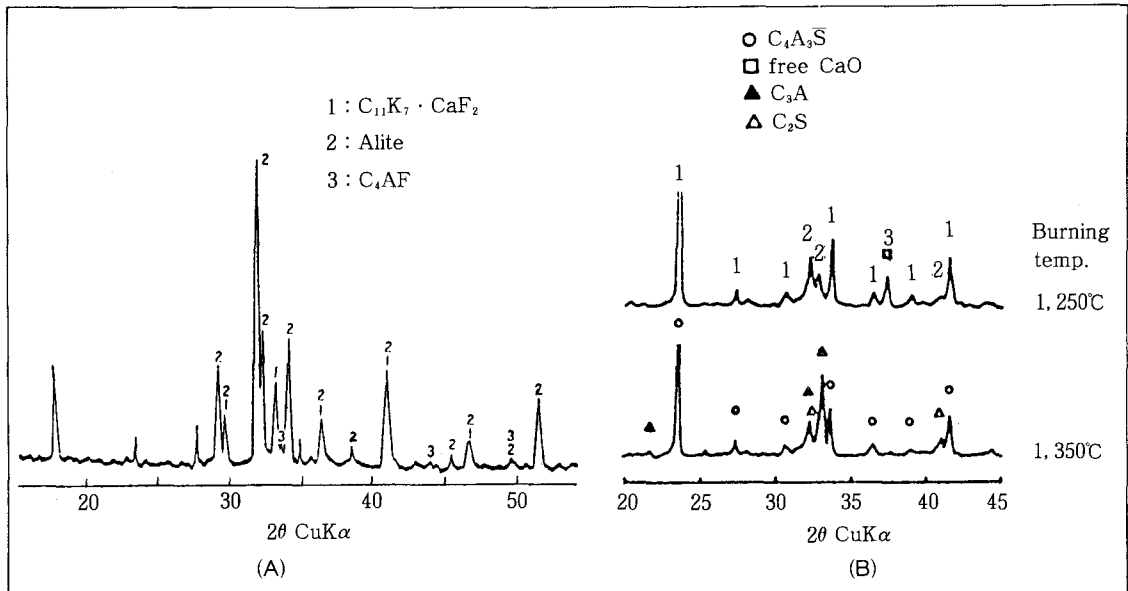
한다. 모르타르는 수화 3시간에 27MPa, 1일에 49MPa, 28일에 29MPa의 압축강도를 보이는데 그 후의 강도발현은 C_2S 의 수화에 의한다.

〈표-1〉은 이들 초속경 시멘트의 화학조성 예이며, 〈그림-1〉은 이들 시멘트 클링카의 X선 회절도이다.

이들 시멘트는 ettringite가 주요 수화생성물이나 팽창 시멘트와 같은 팽창성은 안보인다. 아마 그 생성시기에 원인을 찾을 수 있을 것이며, 또 그 생성위치가 기공구조내로서 붕괴하지 않고 존재할 수 있도록 형성, 성장한 것으로 보인다.

2. 유정 시멘트(oil well cement)와 지열 시멘트(Geothermal cement)

에너지 자원의 개발은 인류의 큰 과제중의 하나



〈그림-1〉 X-ray diffraction patterns of jet cement clinker (A) and high strength cement clinker (B)

로 현재까지는 주로 화석연료 그중에서도 특히 석유 자원 의존이 큰 비중을 차지하고 있다. 따라서 유정개발노력이 계속되고 있으며 그 개발조건도 더욱 가혹해지고 있다. 한편 지열에너지 활용을 위한 노력도 부단히 계속되고 있다.

이와 같은 에너지 개발에는 포틀랜드 시멘트와 다른 특성을 지닌 시멘트가 요구된다. 유정이나 지열정은 땅속 깊숙이 내려가면 내려갈수록 지열이 높아지고 압력도 증가한다. 유정의 경우 지하 100m 마다 3°C의 온도상승이 있어 지하 3,500m에서는 130°C 정도, 압력은 1,200kg/m²로 되며 지열정의 경우는 더욱 온도구배가 크고 최고 온도도 높다.

일반적으로 포틀랜드 시멘트 경화체는 온도가 110°C 이상으로 되면 수화 생성물은 α-C₂SH로 되어 경화체의 강도가 떨어지고 물투과율이 커지는 등의 현상이 일어난다.

유정 시멘트는 시공시 펌프수송으로 유동성의 조절이 필요하며 또 적당한 thickening time이 요구된다. 따라서 슬러리의 비중, 점성, 분말도, 화학 성분 등이 조절되어야 하며, 적당한 작업시간 뒤에는 급속히 응결·경화하여 우수한 강도 발현이 바람직하다. 이런 성질을 갖추기 위하여 여러 첨가제가 중요한 구실을 하며 지하 환경에 따라서는 고온의 지하수, 가스 등에 대한 내구성, 내 황산염성도 요구된다. 유정 시멘트는 미국석유협회(API)의 규격이 통용되고 있는데 현재 이 규격에 규정된 것은 유정 깊이 및 내황산염성에 따라 A B C D E F G H J의 9종류로 이를 보통형(O), 중간정도의 내황산염형(MRS) 및 고내황산염형(HSR)으로 구분한다.

API 등급	깊이(m)	보통형	내황산염형	고내황산염형
A	지표~1,830	○		
B	지표~1,830		○	○
C	지표~1,830	○	○	○
D	1,830~3,050		○	○
E	3,050~4,270		○	○
F	3,050~4,880		○	○
G	지표~2,440		○	○
H	지표~2,440		○	
J	3,660~4,880	tentative		

1) Class A, B, C 시멘트

지표면에서 1,830m(지층온도 27~77°C)까지의 비교적 깊이 얇은 유정에 사용하는 것이다. class A 시멘트는 내황산염이 요구되지 않는 곳에 사용하는 것으로 보통 포틀랜드 시멘트에 상당한 것이며, class B 시멘트는 내황산염이 요구되는 곳에 사용하는 것으로 중간정도의 내황산염형은 증용열 포틀랜드 시멘트에 상당한 것이고, class C 시멘트는 조기 강도가 요구되는 것으로 보통형 및 내황산염형이 있는데 보통형은 조강 포틀랜드 시멘트에 상당한 것이다.

2) Class D, E, F 시멘트

class D 시멘트는 지하 1,830~3,050m의 곳에 쓰이는 것으로 온도와 압력이 어느 정도 높은 곳(지층 온도 77~110°C)에, class E 시멘트는 3,050~4,270m의 곳에 쓰이는 것으로 온도와 압력이 더 높은 곳(지층온도 110~143°C)에, class F 시멘트는 3,050~4,880m의 온도와 압력이 보다 높은 곳(지층온도 110~160°C)에 쓰인다. 모두 내황산염이 요구되고 지연제를 혼합하여 물성을 조절하며 지층온도가 110°C 이상에서는 강도 안정제도 필요하다.

3) Class G, H 시멘트

지표면에서 2,440m까지의 베이스 시멘트로 축진제 또는 지연제의 첨가로 넓은 범위의 깊이 및 온도 조건에서 사용하는 것으로 내황산염성이 요구된다. 이 시멘트들은 C₃S의 함량이 규정되어 있으며 thickening time도 최소 90분, 최대 120분으로 규정되어 있는 등 여타 시멘트와 다르다. 유정 시멘트의 대중을 이루고 있다.

4) Class J 시멘트

온도와 압력이 더 높은 3,600~4,880m(지층온도 127~177°C)의 아주 깊은 곳에 사용하는 시멘트로서 이 시멘트에는 화학 성분의 규제가 없다. 내황산염성과 내열성이 있어야 하며, 지층 온도가 110°C 이상에서도 강도 열화를 막기 위하여 실리카

질 혼합재의 혼합을 필요로 하는 시멘트이다. β - C_2S 에 SiO_2 를 주성분으로 한 것도 있다.

지열 시멘트는 지열정이 유정에 비하여 갱정내의 온도가 더 높고 온도구배도 더 급격하여 침식성 성분을 함유하는 경우가 있는 등 더 가혹한 조건이므로 유정 시멘트보다 더 까다로운 품질이 요구된다.

지열 시멘트는 유정 시멘트가 베이스 시멘트로 쓰이기도 하나 유정 시멘트를 그대로 쓸 수는 없고 실리카질 혼합재를 혼합하여 사용하는 것이 효과적이고 필요에 따라서 고온용 응결지연제를 첨가한다.

C_2S 계의 특수 시멘트가 베이스 시멘트로 쓰이기도 하며 석회-실리카계, 석회-포졸란 및 슬래그-실리카계 시멘트도 개발되고 있다.

지열 시멘트는 고온(300°C 정도) · 고압하에서 수화하여 경화한다. 따라서 수열반응에 의하여 tobermorite나 xonotlite가 생성하여 강도 발현이 되도록 CaO/SiO_2 의 비율을 조절할 필요가 있다. 또 사용온도도 더 높은 온도(예 400°C 정도)에서의 것도 연구하고 있다. 즉 C_2S , C_2S-SiO_2 , $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, $CaO-MgO-SiO_2$ 계 등의 수열 반응 연구, 더욱 높은 온도에서의 수화 생성물, 예를 들면

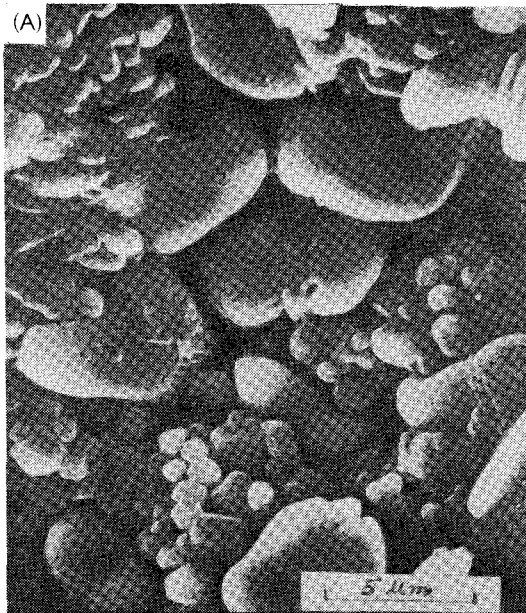
truscottite ($C_7S_{12}H_{23}$), pectolite (NC_4S_6H) 등을 연구하고 있다⁴⁻⁶⁾.

3. 에너지 절감형 시멘트 (Low energy cement)

시멘트 산업은 에너지 소비가 많은 산업의 하나로 에너지 절감 노력은 시멘트 제조 기술, 시멘트 화학 발전과 함께 여러 면에서 시도되었다. 즉, 시멘트 제조 공정에서의 폐열의 활용과 장치의 개선, 슬래그 플라이 애쉬 등 산업폐·부산물의 적극적 활용, 광화제나 용제의 첨가로 소성온도를 낮추려는 시도, 그리고 최근에는 저온 소성 크렁카의 합성 등 다양하다.

시멘트 크렁카를 합성하는데 요하는 열 에너지는 약 3,000kJ/kg-cl. (건식 공정) 정도가 소요되는데 그 상당 부분이 원료인 석회석 ($CaCO_3$)의 분해와 크렁카 소성온도인 1,450°C를 유지하는데 쓰이므로 소성에너지 절감을 위해서는 $CaCO_3$ 양을 줄이고 크렁카 소성온도를 낮추는 것이 요구된다.

Belite를 중심으로 하는 시멘트는 이와 같은 요구



〈그림-2〉 Scanning electron micrographs of clinker containing large amount of β - C_2S and $C_1A_1\bar{S}$ (A) and 1 day hydrated cement showing of ettringite.

Chemical composition of alinite clinker

〈表-2〉

	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Cl _(total)	Cl _(free)	f-lime	Ig. loss
alinite clinker	62.5 ~63.9	4.4 ~4.6	3.6 ~4.8	22.7 ~23.3	2.0 ~2.2	1.0 ~2.9	0.04 ~0.12	<0.5	0.7 ~1.0

를 잘 수용한다. 그러나 C₂S는 일반적으로 수화가 느려 시멘트 성분으로 제한을 받는다. 따라서 수화 활성을 개선할 수 있는 수화 촉진제의 개발이나 수화활성이 큰 active belite 시멘트의 개발이 시도되었다⁷⁾. 크링카의 급냉으로 α'-C₂S를 유지시켜 활성화 조건에 접근하는 등으로, 약 48%의 α'-C₂S를 함유하는 크링카를 제조하여 3일강도 20MPa의 압축 강도를 갖는 시멘트가 보고되었다.

또 앞절에서 기술한 belite와 C₄A₃S를 함께 함유하는 시멘트와 비슷한 modified belite 시멘트의 개발도 시도되었다⁸⁻¹⁰⁾. CA, C₁₂A₇, C₄A₃S, C₃S₂S와 함께 62~64%의 belite를 함유하는 시멘트, C₂S, C₄A₃S, C₁₂A₇을 함유하는 C₃S free 시멘트(일명 Porsal 시멘트) 등 belite sulphoaluminate계와 30% C₂S, 30% ferrite, 20% C₄A₃S 및 20% C₃S의 조성을 갖는 즉 철분이 많은 belite sulphoferrite계 시멘트도 발표되었다. 또 C₂S, C₄A₃S, C₃A 및 C₄AF를 주성분으로 하는 belite sulphoaluminate ferrite계의 시멘트도 연구중이다.

이들 modified belite 시멘트 클링카는 1,300°C 정도의 온도에서 소성된다. 〈그림-2〉는 전형적인 modified 시멘트 크링카 및 수화물의 SEM사진이다. 크링카에서 C₄A₃S는 cubic 결정으로 β-C₂S는 큰 구형 입자를 보이고 있으며 1일 수화물에서는 ettringite의 결정이 보이고 있다.

한편 포틀랜드 시멘트의 alite를 alinite로 대체한 alinite 시멘트가 발표되었다¹¹⁾. alinite는 Mg²⁺, Al³⁺ 및 Cl⁻을 함유하는 highly basic calcium chloride silicate로서, alinite 시멘트는 alinite 60~80%, belite 10~30%, Calcium aluminochloride 5~10%, Calcium aluminoferrite 2~10%인 것으로, 원료에 CaCl₂를 첨가하여 크링카를 1,000~1,100°C에서 소성한 것이다. 〈표-2〉는 alinite 크링카의 분석치의 한 예이다.

이 시멘트는 비교적 빠른 반응성을 보이며 수화 후 1시간이 지나면 C-S-H와 CH가 검출된다. 수화 생성물은 포틀랜드 시멘트 수화물에 CaCl₂·10H₂O 및 CaCl₂(OH)₂H₂O 등이 추가된 것이다. 그러나 이 시멘트는 Cl을 함유하고 있어 철근 콘크리트에는 부적합한 것으로 보인다.

alinite 시멘트의 Cl 대신 F를 포함한 fluorine alinite 시멘트도 연구되었다¹²⁾. 이 크링카는 1,050~1,150°C에서 소성되는데 fluorine alinite는 수화 성이 좋지 않아 현재 그 수화 촉진을 위한 연구가 진행중이다.

〈참 고 문 헌〉

1. H. Uchikawa, K. Tsukiyama, *Cem. Concr. Res.*, **3**, 263, 607(1973)
2. H. Uchikawa, S. Uchida, *Cem. Concr. Res.*, **2**, 281 (1972)
3. G. Sudoh, T. Ohta, H. Harada, 7th ICCR, Vol. III, V-152(1980)
4. S. H. Choi, M. Sasaki, K. Asaga, M. Daimon, *CAJ Review*, **38**, 44(1984)
5. C. A. Langton, E. L. White, M. W. Gratjeck, D. M. Roy, 7th ICCR, Vol. III, V-145(1980)
6. E. B. Nelson, L. H. Eilers, G. L. Kalousek, *Cem. Concr. Res.*, **11**, 371(1976)
7. J. Stark, A. Muller, R. Seydel, K. Jost, 8th ICCR, Vol. II, 306(1986)
8. V. N. Viswanathan, S. J. Raina, A. K. Chatterjee, *World Cem. Technology*, **9**, 109(1978)
9. P. K. Mehta, *World Cem. Technology*, **11**, 166(1980)
10. W. H. Chae, S. H. Choi, K. S. Han, 3rd BISCC, Vol. I, 414(1993)
11. M. Bikbaon, 7th ICCR, Vol. IV, 371(1980)
12. T. H. Kim, I. H. Lee, S. W. Ahn, S. H. Choi, K. S. Han, 3rd BISCC, Vol. I, 169(1993) ▲