



국내외의 시멘트 연구개발 현황

송 태 웅 <경남대학교 무기재료공학과 교수>

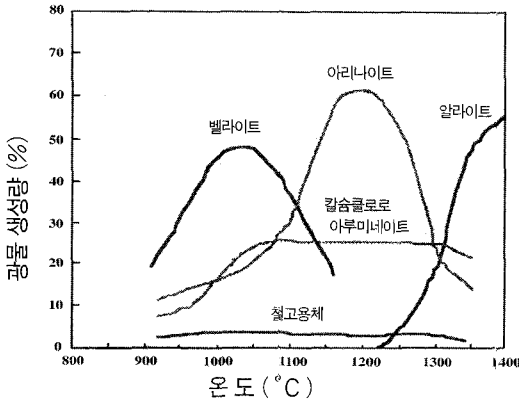
새로운 개념의 신소재형 시멘트 범주에 속하는 것들이 점차 늘어나고 있으나 일반적으로 사용되고 있는 시멘트 중에서 환경 및 에너지 문제나 성능 향상에 관련된 것중 몇가지를 알아보하고자 한다.

시멘트분야의 연구개발은 새로운 시멘트소재의 개발이나 물성향상과 같은 재료 자체에 관련된 부분, 생산기술에 관한 부분 그리고 콘크리트 기술과 같은 사용에 관한 부분으로 나뉘어 상호 긴밀한 관계를 유지하면서 진행된다고 볼 수 있다. 여기에서는 제조공정상의 개발이나 사용방법상의 개발보다는 시멘트소재 자체의 연구개발 현황에 대하여 간단히 알아보하고자 하였다. 또한 최근에 획기적이고도 눈부신 연구, 개발이 진행되고 있는 특수시멘트 분야, 예를 들면 생체재료용 시멘트라던가 CBCs (chemically bonded ceramics: 화학결합 세라믹스) 또는 non-sintered ceramics(비소결 세라믹스)라고 불리는 새로운 개념의 신소재형 시멘트 범주에 속하는 것들이 점차 늘어나고 있으나 여기에서는 이런 것들 보다는 보다 일반적으로 사용되고 있는 시멘트중에서 환경 및 에너지 문제나 성능 향상에 관련된 것으로서 대표적인 몇가지를 예로 들어 설명하고자 한다.

1. 폐기물 및 환경관련 시멘트

가. 에코시멘트

에코시멘트란 ecology(생태환경)와 cement의 합성어로서 최근에 이미 사회문제화되어 있는 도시쓰레기나 하수 슬러지등을 주원료로하여 합성한 수경성 시멘트이다. 이는 공해성 폐산물을 최종처분하는데 그치지 않고 이를 사용하여 새로운 토목 건축자재용으로 사용할 수 있도록 재자원화한 시멘트이기 때문에 환경과 자원 활용의 양면에서 의미가 크다. 현재 일본의 Chichibu Onoda Cement에서 하루에 50톤 정도를 생산할 수 있는 실증 플랜트를 가지고 생산을 하고 있으나 아직은 몇가지의 문제점을 안고 있다. 도시쓰레기 소각회와 하수 슬러지는 보통 포틀랜드시멘트(PC)의 원료로 필요한 성분도 가지고있지만, 동시에 PC에서는 도저히 허용될 수 없는 성분도 많이 함유되어 있다.



〈그림-1〉 염소존재하의 시멘트클린커광물의 생성온도 영역과 생성량간의 관계

예를 들면 음식물중의 식염에서 주로 기인된 염소가 5-10%나 함유되어 있어서 이러한 성분들이 구성광물을 이루도록 원료의 화학성분을 계산, 조정하여야 한다. 광물조성은 C₃S가 68% 정도, C₁₁A₇ CaCl₂가 24% 정도 들어 있고 C₃A가 함유되지 않는 등 PC와는 매우 다르며 따라서 제품의 성질도 보통의 시멘트와 다른 면을 보인다. 이외 품종은 소각회를 쓸 때의 원료조합에 따라 아리나이트형, 아리나이트/칼슘클로로알루미네이트형, 페라이트/칼슘클로로알루미네이트형 등으로 나뉜다. 〈그림-1〉은 소성온도의 상승에 따른 이들 광물의 생성량을 나타낸 것이다.

이 시멘트의 강도발현성은 조기발현형이라 볼 수 있으며 1,3일강도는 조강 PC와 비슷하나 7일 강도는 보통 PC와 비슷하고 28일 강도는 보통 PC의 80-90% 정도에 달하는 것으로 보고되어 있다. 응결시간은 보통 PC의 1/2 정도여서 가사시간을 얻기 위하여 지연제가 필요하다. 경화체는 3CaO 2SiO₂ 3H₂O, 3CaO, Al₂O₃, CaSO₄, 12H₂O, 3CaO, Al₂O₃ 3CaSO₄, 32H₂O 및 Ca(OH)₂ 등으로 이루어져 있다.

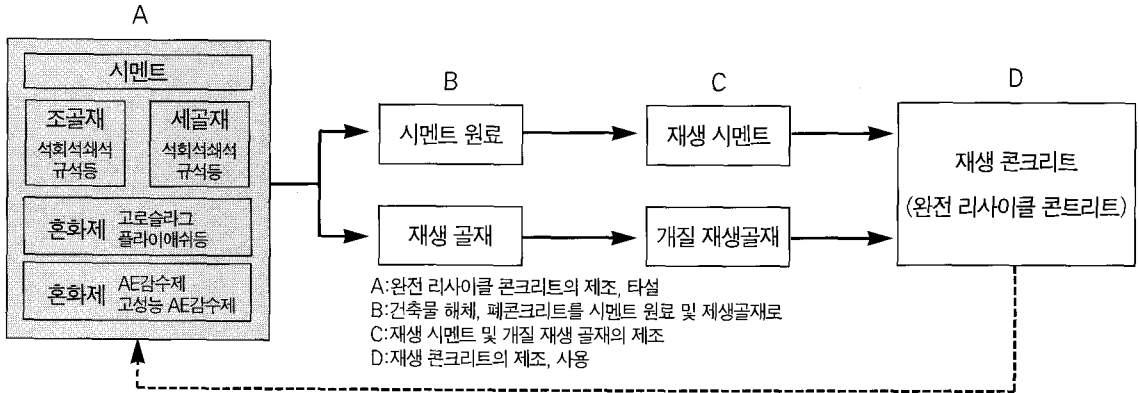
한편 원료중에는 각종 유해 중금속류가 적지 않게 들어있지만 제조자에 의한 에코시멘트 공시체의 용출량 시험결과에서는 각항목 모두 규제치 이하로서 매우 안전한 것으로 보고되고 있다.

그러나 염소이온의 함량이 1%정도로 많기 때문에 철근부식문제가 큰 과제로 연구되고 있는 중이며 현재로서는 도로포장, 댐용콘크리트, 해양콘크리트 등의 무근 콘크리트 등에 사용할 수 있다고 한다.

나. 완전 리사이클 콘크리트 (recycle concrete)

콘크리트의 커다란 결점의 하나는 재이용이 매우 어렵다는 것이다. 이로 인한 거대한 양의 콘크리트 폐기물 처리문제는 앞으로 다가 석회석 자원의 고갈, 골재의 고갈 문제 및 이에 따른 환경문제를 생각할 때 재활용의 필요성이 더욱 크다. 그러나 폐기 콘크리트의 이용은 아직은 도로용 노반재 등으로의 과상이나 블럭상의 이용, 재생골재의 생산 또는 부산되는 미분말의 토지개량에의 이용 등이 중심이 되고 있어서 충분한 재이용이라고는 할 수 없다. 여기에서의 완전 리사이클이란 위와 같은 재활용과는 다음과 같이 정의에서 다소 다르다. 즉 완전 리사이클이란 〈그림-2〉에 나타난 바와 같이 시멘트 및 시멘트의 원료가 될 수 있는 물질만을 결합재, 골재 및 혼화제로서 사용하여, 경화 후 다시 전량이 시멘트 원료 및 재생골재로서 사용될 수 있는 콘크리트(및 몰탈)를 말한다. 완전 리사이클 콘크리트로부터 나온 재생골재를 골재로 사용한 콘크리트도 역시 완전 리사이클 콘크리트가 되므로 이 콘크리트는 몇번이라도 리사이클이 가능하다는 개념이다.

완전 리사이클 콘크리트에 의한 문제의 해결은 위에서 말한 폐콘크리트가 가진 문제점의 해결 뿐만 아니라 여기에 CO₂ 배출량의 저감과 시멘트 생



〈그림-2〉 완전 리사이클 콘크리트의 기본 패턴

산에 필요한 에너지의 저감도 들 수 있다.

물론 재생 콘크리트의 강도는 원 콘크리트에 비하여 손색이 전혀 없는 것으로 보고되고 있으나 폐콘크리트의 수거에 따른 물류비용 문제, 성분조정 등 실제 많은 문제를 안고 있을 것으로 보인다.

다. 폐기물처리 및 지반개량용 시멘트 고화제

최근의 산업과 사회구조의 변천은 기하급수적인 양의 다양한 폐기물을 발생시키고 있으며 이들은 지상은 물론이고 매우 중대한 지반환경문제로까지 대두되었다. 시멘트계 고화제는 원래 재래의 시멘트나 석회 등으로는 고화하기 어려운 연약토 등을 보다 경제적이면서도 안전하게 고화시킬 목적으로 개발된 상품이었지만 현재엔 사회의 필요에 따라 건설현장에서 발생하는 오니 등의 고화나, 유해 중금속 등을 함유하는 산업폐기물의 무해화 등을 목적으로 한 시멘트계 고화제로 발전되어 여러 분야에서 사용되고 있다.

이에 관한 연구는 때에 따라서는 산업폐기물을 고화시키고자 하는 고화제의 제조 원료로 역시 산업폐기물을 사용하고자 하는 연구도 이루어지고

있으며 근래에는 산성비에 의한 고화처리토의 용해문제까지도 제시되어 신중히 연구되고 있다. 시멘트계 고화처리토의 고정도는 콘크리트구조물과 비교하여 현저히 약하므로 산성비에 직접 노출되면 화학적으로 침해받기가 매우 쉽기 때문이다. 시멘트계 고화제를 사용한 유해물질의 무해화 원리는 주로 유해물질의 고정화로서 난용성 수산화물에 의한 고정, 치환고용에 의한 고정 및 흡착에 의한 고정 등이 해당되며 이들 각각의 메카니즘에 관한 연구도 계속되어지고 있다.

폐기물 처리와는 달리 시멘트 고화제를 이용한 지반개량은 지반의 역학적 안정(지지력 증가, 변형방지 등), 수리적 안정(토중수의 배제, 지수 등)외에도 환경보전(지반침하 방지, 토양오염 방지)등의 목적으로 이용되고 있다.

지반개량에 시멘트를 처음 이용한 것은 도로재료로서 규격외의 사질토를 개량한 soil cement이나 70년대에는 함수비가 높은 연약토나 유기질토를 대상으로 한 고화제가 개발된 것을 비롯하여 "시멘트계 고화제"라는 명칭으로 판매되게 되었고 최근엔 "지오시멘트"(Geocement)라는 명칭이 자주 사용되기 시작하였다.



조성은 용도에 따라 매우 다르지만 시멘트를 주체로 하여 첨가되는 무기계의 유효성분에 따라 크게는 석고계, 슬라그·석고계 및 급결제계 등으로 분류되고 있다.

2. 고유동 및 고강도 시멘트

콘크리트의 강도를 증진시키는 데에는 골재와 시공방법 등의 영향도 있으나 그보다도 근본적으로는 시멘트의 물성이 무엇보다도 중요할 것이다. 고강도 콘크리트용 시멘트를 얻기 위해서는 우선 낮은 물/시멘트비로도 필요한 유동성을 나타내도록 해야하며 시멘트 입자를 치밀하게 충전하고 발열량도 줄여야 한다. 고유동화를 위해서는 시멘트 입자의 형상제어, 구형 초미립자의 혼합, 혼화제의 첨가 등의 방법이 연구되어지고 있으며 치밀한 충진을 위해서는 시멘트입자의 입도분포화와 초미립자 혼합, 그리고 저발열 시멘트를 위해서는 광물조성의 제어 등이 연구되고 있다.

지금까지 실용화된 고유동 콘크리트는 슬라그미분말과 같은 혼화제나 증점제를 사용한 것이 많기 때문에 클링커제조에 복잡하나 중성화, 동결융해 등의 내구성이 문제점으로서 지적되기도 한다. 따라서 혼화제나 증점제를 사용하지 않고 고성능 AE 감수제와의 조합만으로 고유동, 고강도의 콘크리트를 제조할 수 있는 고 belite계시멘트와 같은 것도 개발되었다.

가. 시멘트의 입형 제어

고속 기류중에서의 충격에 의하여 시멘트 입자를 구형이 되도록 하는 연구가 보고된 바 있다. 구형의 시멘트입자는 일반 시멘트 입자에 비하여 표면의 요철과 비표면적이 적기 때문에 물과 혼합시

입자표면에 붙들려 있는 물의 양이 줄게되고 또한 충전성이 좋아 입자간 공극에 속박되는 물도 줄게 되므로 상대적으로 자유수의 양이 증가하여 유동성이 향상된다. 그 결과 물/시멘트비가 낮고 충전율이 높아 강도가 향상되는데 이러한 효과는 시멘트의 함량이 많을수록 현저해진다. 그러나 입자를 구형화하는 과정이 간단하지 않으므로 단가의 저감을 위한 대량생산법을 연구할 필요가 있다.

나. 구형 초미립자의 혼합

구형의 초미립자를 혼합하여 시멘트 입자간의 공극을 채우는 DSP(densified system containing homogeneously arranged ultra-fine particles) 기술을 이용한 cement로서 특히 부산물을 쓴 실리카폼 시멘트가 다수 연구, 발표되고 있다.

이것은 0.1~0.5 μm 크기의 구형 초미립자인 실리카폼과 고성능 감수제를 혼합한 시멘트로서 초미립에 의한 윤활효과와 충전효과를 이용코자 한 것이다. 그 결과 낮은 물·시멘트비에서도 좋은 유동성이 얻어지며 더우기 경화 콘크리트에서는 실리카폼의 포졸란반응에 의해 장기재령에 걸쳐 치밀한 조직을 형성한다. 실리카폼을 첨가할 때에는 그의 콘크리트중에서의 분산상태가 중요하기 때문에 시멘트 공장에서 이를 미리 혼합한 실리카폼 시멘트가 개발되고 있다.

다. 입도조정 시멘트

시멘트의 입도분포를 입도폭이 넓은 범위에서 연속입자가 되도록 제어하는 것으로서 페이스트의 충전성을 높이는 것이 주된 목적효과이다. 시판의 보통 포틀랜드시멘트를 기준으로하여 입도가 큰 분말로서 시멘트밀 잔분을, 그리고 입도가 작은 분말로서는 석회석이나 실리카 폼, 플라이애쉬 또는

슬라그 등의 미분말을 기준시멘트의 약 40%의 범위 내에서 치환하여 포틀랜드시멘트의 공업규격 내에 들도록 한 예가 있다.

라. 시멘트 광물조성 제어

발열량이 적은 광물을 시멘트의 주광물이 되도록 하여 수화발열로 인한 콘크리트의 강도하락을 막거나 또는 일부 광물의 생성량을 줄여 혼화제의 효과 감소를 막고자 하는 예를 들 수 있다. 저발열 시멘트에 관한 연구는 전부터 플라이애쉬나 슬라그를 사용한 혼합시멘트계를 중심으로 하여 종래에 배합하던 고로슬라그나 플라이애쉬의 혼합량을 더욱 증가시킨 저발열형 혼합시멘트 (2성분계 초저발열 시멘트: 각종 PC+슬라그미분말·플라이애쉬, 3성분계 초저열시멘트: 각종PC+슬라그미분말 / 플라이애쉬, 벨라이트계) 가 주류를 이루어 왔으나 내구성등의 문제로 인하여 포틀랜드시멘트로서의 저발열성이 요구되어 고 belite 시멘트가 개발되었다.

이것은 구성화합물중의 belite상의 함량을 alite상보다 많게 하여 중장기 강도를 높이고 발열을 억제할 수 있게 한 것이다. Belite cement는 다음과 같은 또한가지의 효과가 있는 것으로 연구, 발표되었다. 혼화제의 첨가효과는 혼화제분자가 시멘트 입자에 균일하게 분산되어야만 극대화 할 수 있는데, 클링커중의 C_3A 나 C_4AF 가 많으면 이들의 표면에 다량의 유기질 혼화제가 그것도 신속하게 흡착되어 C_3S 나 C_2S 에의 흡착이 적어지게 되므로 시멘트 입자 전체에서의 혼화제의 흡착상태가 불균일하게된다.

이 경우에는 혼화제의 분산효과가 충분히 발휘되지 않고 페이스트의 항복치가 증대하여 유동성이 떨어지므로 유동성의 입장으로서 시멘트중의 C_3A 및 C_4AF 는 가능한한 적은 편이 바람직하다

고 말할 수 있다. 그러나 C_3A 및 C_4AF 의 성분인 Al_2O_3 나 Fe_2O_3 는 클링커의 생성과정에서 용액을 생성하여 C_3S 의 생성을 용이하게 하는 중요한 역할을 맡고 있어서 클링커에 C_3A 나 C_4AF 만을 감소시키기는 곤란하며 줄인다 해도 C_3S 로 인한 높은 수화열로 장기에서 강도발현성이 저하하는 문제가 생긴다. 고 belite계 시멘트는 클링커중의 C_3S 양이 적으며 클링커의 이소성성을 떨어뜨리지 않고도 C_3A 나 C_4AF 의 생성량을 줄일 수 있기 때문에 수화열에 의한 강도하락이나 불균일 흡착에 의한 혼화제의 효과 감소를 동시에 막는 효과를 보여 고강도, 고유동 콘크리트용의 최적의 시멘트이다. 저발열 시멘트는 최근 콘크리트 구조물이 대형화됨에 따라 그 요구도 점차 증대될 것으로 보이며 새로운 형태의 것이 계속 연구되리라 보인다.

마. 혼화제(混和劑)의 첨가

콘크리트의 고유동화에는 유동화제 또는 고성능 AE 감수제의 사용이 필수적이다. 이러한 감수제의 첨가는 응집되어 있는 시멘트입자의 분산을 촉진하고 콘크리트의 항복치 및 소성점도를 저하시키는 효과를 갖고 있다.

이러한 시멘트입자의 분산은 감수제의 분자가 시멘트입자의 표면에 흡착하여 주로 콜로이드입자에 생기는 계면전기2중층에 의한 정전기적 반발력에 의해 얻어진다. 현재 자주 사용되고 있는 감수제중에는 AE 감수제(리그닌설펜산계, 천연수지산염계, 옥시카본산계)가 12~16%의 감수율을, 고성능 감수제(나프탈렌설펜산계, 멜라민설펜산계)가 15~30%까지의 감수율을 나타내며 고성능 AE 감수제(폴리카본산계, 나프탈렌설펜산계, 아미노설펜산계, 멜라민설펜산계, 메타크릴산계)가 16~22% 정도의 감수율을 나타내는 것으로 연구되어져 있다.



이중 리그닌설포산계는 응결지연작용이 있음에도 불구하고 펄프폐액으로부터 값싸게 얻어지기 때문에 종래부터 레미콘용의 감수제로 사용되어 왔다. 콘크리트 2차제품에는 나프탈렌설포산계가, 그라우트제나 셀프레벨링제에는 멜라민설포산계의 감수제가 적절한 것으로 알려져 있다. 고성능 AE 감수제는 몰탈이나 콘크리트의 유동성이 시간경과에 따라 감소하는 것을 줄일 목적으로 개발된 것인데 나프탈렌계나 멜라민계와 같이 고성능감수제와 유사한 주성분에 의해 분산기능을 갖게 함과 동시에 슬럼프 유지를 위한 성분을 부가하여 개발된 것과, 폴리카본산계와 같이 당초부터 슬럼프 유지성과 고유동성을 목표로하여 개발된 것으로 분류된다. 이와 같은 고유동성, 슬럼프 유지성을 살려고 유동콘크리트에는 고성능 AE 감수제가 사용되는 수가 많고 특히 폴리카본산계의 사용량이 늘어나고 있다. 근래에는 감수제에 특수중점부여제를 복합한 분리저항성이 높은 특수 혼화제가 개발되는 등 혼화제 부분의 연구 개발이 대단히 활발하게 진행되고 있다.

바. 혼화제(混和材)의 첨가

고로슬라그미분말, 실리카폼, 플라이애쉬나 석회석 분말등의 무기질계 혼화제가 고성능 AE 감수제와의 병용에 의해 유동성과 재료분리저항성을 높인 고유동 콘크리트에 실용되고 있다.

3. 급결 및 초속경 시멘트

가. 급결시멘트

응결시간이 짧게는 1분 정도에서 길게는 1시간 정도가 되도록 단축되어진 급결시멘트는 크게 다

음과 같은 세가지로 분류되어 개발되었다. 첫째로는 수화 촉진제를 써서 포틀랜드시멘트의 수화를 촉진하는 방법이고 둘째는 수화속도가 빠른 급결 성분을 함유하는 시멘트를 쓰는 방법, 그리고 세번째는 일반 시멘트의 수화반응과는 다른 반응(예: 산-염기반응)을 이용하는 방법이다. 현재 쓰이고 있는 급결제의 대부분은 두번째 방법에 의한 것이며 이때의 급결성 성분으로는 $C_{12}A_7$ 을 용융 급냉하여 유리화한 것, $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$, CA , $C_{12}A_7$, $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 등의 calcium aluminates가 사용되고 있다.

나. 속경시멘트

지금까지 개발된 초속경시멘트는 대개 응결 경화 메카니즘에 따라 ettringite의 급속한 생성에 의해 경화하는 것과 산-염기반응으로 급속히 중화물을 생성시키면서 경화하는 것으로 크게 나눌 수 있다.

Ettringite를 생성시키는 초속경시멘트는 다시 속경성 성분이 클링커중에 함유되어 있는 클링커 타입의 초속경시멘트와, 별도로 제조한 속경성 성분을 포틀랜드시멘트, 석고 등과 혼합하여 만드는 혼화제 타입의 초속경시멘트로 나눌 수 있다.

Ettringite를 생성하는 클링커타입의 초속경시멘트는 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 와 alite를 주광물로 하는 것과, $C_4A_3 \cdot CaSO_4$ 와 belite를 주광물로 하는 것이 대표적이며 혼화제타입의 속경성성분은 유리화한 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$, $C_4A_3 \cdot CaSO_4$, CA 및 $C_{12}A_7$ 등의 calcium aluminate를 주체로 하고 있는 것이 대부분이다. 산-염기반응을 이용한 것에는 MgO 와 $NH_4H_2PO_4$ 의 반응을 이용한 인산마그네슘시멘트가 잘 알려져 있다.

그밖에도 이들 범위에 들지않는 특수한 타입이 소수 연구되었으나 지금까지의 속경성 시멘트의 주류는 위에 언급한 정도인 것으로 보인다. ▲