



중국의 특수 시멘트와 이의 제조·기술(1)

전 중 협 <中國三河 特殊建築材料廠>

연재에 앞서

한국은 80년대 후반부터 중국의 시멘트 산업과 접할 기회가 많아졌고 90년대초부터는 중국의 보통시멘트 및 백시멘트 등이 수입되어 부족분을 채워주기도 하고있다. 필자는 1990년이래 중국에 들어와 시멘트산업과 관련된 제조업을 하면서 이제야 중국시멘트 산업의 전반적인 수준을 알게되었다.

중국은 이미 1989년에 구소련을 제치고 세계 제1의 시멘트 생산국이 되었다. 지금 중국시멘트의 종류는 약60여종(혼합시멘트 제외)이고 총생산량은 약4억톤이다. 그리고 시멘트공장의 수는 약 7,500개이고 시멘트생산시설의 규모는 소형(3만톤/년 이하), 중형(3~10만톤/년), 대형(10~100만톤/년), 초대형(100만톤/년 이상)으로 구분한다. 소·중형 규모(10만톤/년 이하)의 생산시설은 입로(Shaft Kiln)와 회전로(Rotary Kiln)가 대략 반반이고 그 이상급 생산시설은 대개가 회전로이다.

현재 중국에서 시멘트산업 육성정책의 표본이 되고있는 초대형급 생산시설 규모로는 호남상항, 기동, 사천아미, 하북한단, 안미령국, 북경시 유리하 수니창 등이 있다.

대형급 이상에서 생산하는 시멘트의 생산량은 전체의 25%수준이니 생산시설의 낙후성을 짐작할 수 있다. 그러나 이것만으로 중국 시멘트산업의 전반적인 수준을 평가할 수는 없다. 시멘트산업에 종사하는 종사자와 연구인력은 한국의 약 200배인 200만명 정도이다. 생산시설용량이 작고 인력 고용 목적에서 단위 생산량당 종사자 수는 한국의

20~30배나 되는 수준이기 때문이다. 또 이들은 사회국의 계획경제와 성, 시, 현, 향정부 자치주의의 특수정황에서 인민의 절대고용, 자력갱생을 위하여 대규모의 시멘트 생산시설을 택하기 보다는 인민의 자력동원으로 가능한 소규모 생산시설(주로 입로)을 건립하였다. 그리고 입로에서 소출되는 크링커에만 의존하지않고 이를 섞어서 시멘트를 만드는 방법, 그리고 많은 시멘트 기술인력을 배양하였다. 이는 이들의 특수 상황에서 취득한 이들 시멘트 산업의 Know-how라고 볼 수 있다.

이외에 중국의 특수시멘트 개발에 건인차 역할을 한 것은 정부의 주도이다. 사업수익성에 연연하지 않고 군사시설 목적, 핵시설 등 특수공사 목적에 필요한 시멘트라면 소련과 동구권의 선진기술을 도입해서라도 개발토록 하였다.

특수 시멘트의 생산량비는 1991년 기준 구소련은 총생산량의 10.45%, 미국 9.3%, 일본 7.0%, 중국 1.7%이다. 이에 반하여 한국은 0.1%수준에도 미치지 못하고 있는 실정이다.

한국의 시멘트 산업이 국민 1인당 1톤이 넘도록 성장한 것은 그만큼 국내수요가 있었기 때문이다. 이제 우리의 시멘트 산업도 적은 양이나마 수요자가 최적으로 쓸 수 있는 특수 시멘트를 생산해야 할 시기가 되지 않았을까?

특수시멘트의 생산이 하루 아침에 되는 것은 아니지만 업계의 축적된 기술과 산학협동의 연구개발을 가속화 한다면 용도에 최적인 특수시멘트를 멀지 않은 장래에 한국시장에서 접할 수 있을 것으로 본다.

차 례

1. 개요

2. 중국의 특수시멘트와 이의 제조기술

가. 快硬高强 水泥 (Rapid hardening & high early strength Cements)

- (1) 快硬硅酸鹽 水泥(Rapid hardening portland Cement)
- (2) 明礬石高强 水泥(Alunite high early strength Cement)
- (3) 快凝快硬硅酸鹽 水泥(Rapid hardening & high early strength Cement)
- (4) 快凝快硬弗鋁酸 水泥(Rapid hardening & high early strength calcium fluoroaluminate Cement)
- (5) 快硬高强鋁酸 水泥(Rapid hardening & high early strength aluminate Cement)
- (6) 阿里特硫酸鹽水泥(Alite-calcium aluminosulphonate Cement)
- (7) 超高强 水泥(DSP Cement, Densified systems containing homogeneously arranged ultrafine particles)
- (8) 快硬硫鋁酸鹽 水泥(Rapid hardening & high early strength calcium fluoroaluminate Cement)
- (9) 初速硬高强 水泥(Super high early strength Cement)

나. 膨脹制와 膨脹 水泥 (Expansive agent & Expansive Cements)

- (10) 膨脹制 (Expansive agent)
- (11) 硅酸鹽膨脹 水泥(Expansive Portland Cement)
- (12) 明礬石膨脹 水泥(Alunite Expansive Cement)

다. 自應力 水泥 (Self stressing Cements)

- (13) 自應力硅酸鹽 水泥(Self stressing portland Cement)
- (14) 明礬石自應力 水泥(Self stressing alunite Cement)

라. 水工 水泥 (Cements for irrigation works)

- (15) 中熱硅酸鹽 水泥(Moderate heat portland Cement)
- (16) 低熱微膨脹 水泥(Low heat & slight expansive Cement)

마. 油井 水泥 (Oil well Cement)

- (17) 油井 水泥 45℃/75℃ (Oil well Cement 45℃/75℃)
- (18) 油井 水泥 120℃ (Oil well Cement 120℃)

바. 기타 特殊 水泥 (Other Special Cement)

- (19) 道路硅酸鹽 水泥(Highway Cement)

3. 결언



1. 개요

중국에서 특수시멘트가 개발되기 시작한 것은 1950년대부터이다. 1949년 국공내전에서 승리한 중국공산당은 자력갱생 품의조식하자"는 구호아래 사회주의건설을 위한 총노선, 대약진, 인민공사운동을 전개하였다.

이기간에 쇠를 녹이는 로가 세워졌고 석회석을 구워 석회를 만들고 이어서 물 반죽에 굳는 수경성 시멘트를 만들었다.

이어서 소련의 차관으로 상용제철소가 들어서고 소련과 동구의 교류가 빈번해지면서 시멘트기술이 확대되어 성, 시, 현에 시멘트제조설비로서 입로(Shaft Kiln)가 건립되기 시작하였다.

제철소의 부산물인 수재는 시멘트제조에 바로 활용이 되었고 시멘트 크링카의 량을 줄이고 시멘트를 많이 만들 수 있는 방법으로 수재, 명반석, 무수석고 등을 활용한 수경성 시멘트의 개발에도 주력하였다.

1957년부터는 사회주의 건설과정에서 나타난 반우파투쟁과 민족정풍운동, 이에 연이어 1966년 부터 일어난 문화대혁명은 중국의 산업을 제자리에 묶어 놓았다.

1976년 중국 전역을 휩쓸었던 문화대혁명이 끝나고 등소평의 개혁개방정책과 이에 의한 물질 자극, 실적분배의 논리는 소련과 동구권으로부터 전수된 시멘트 제조기술을 산업에 적극 적용하기에 이르렀다.

당시 시멘트산업의 육성은 국가기관이 주동이 되어 시멘트 기술인력과 연구직 인력을 중앙의 연구기관과 성, 시 연구기관에 집중배치시키고 이들연구기관이 시멘트 산업체와 연계하여 본격적인 특수시멘트 개발에 나섰다.이 결과 60여종의 특수시멘트가 개발되었고 중앙의 계

획경제하에서 수요를 요하는 특수시멘트를 생산할 수 있는 체제를 갖추었다.

중국의 특수시멘트 생산량은 시멘트 총생산량의 2%정도로 통계되어있다. 즉 시멘트 총생산량이 년 4억톤정도이니 특수시멘트 생산량은 년 8백만톤 정도가 된다.

중국의 특수시멘트는 쾌경고강수니(Rapid hardening & high early strength Cements), 팽창수니(Expansive Cements), 자응력수니(Self stressing Cements), 수공수니(Cements for irrigation Works), 유정수니(Oil well Cements), 장식수니(White portland Cement & Color Cements), 내고온수니(Cements for fire resistance), 공타특수수니(Other special cements)로 대별되고 있다.

이러한 특수시멘트는 야금, 화공, 수력공사, 건축, 기계, 탄광과 해양개발, 그리고 핵시설물 공사와 군사시설분야에 적절하게 사용되고 있으며 이들 특수시멘트의 종류와 이의 주요성분은 아래의 <표-1>과 같다.

2. 중국의 특수시멘트와 이의 제조기술

가. 快硬高强水泥 (Rapid Hardening & high early strength Cement)

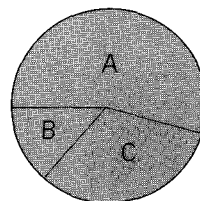
쾌경고강수니는 특수시멘트 중 가장 많은 수요를 점하고 있다.

1960년대 후반부터 C11A7·CaF2와 C4A3S광물에 대한 연구가 시작되어 이에 대한 연구는 C2S, C4A3S, C4AF와 C11A7·CaF2등 저온소성광물을 위주로 이들의 급경, 고강도특성을 이용한 특수시멘트를 개발 완성하였다.

〈표-1〉특수시멘트의 성분과 주요성능

종 류	주 요 성 분	주 요 성 능	
쾌경고강수니 (Rapid hardening & high early Strength Cements)	규산염계	고 C ₃ S, 고 비표면적	응결정상, 조강성
	유여산염	C ₄ A ₃ S, β-C ₂ S	응결정상, 조강성
	쾌여산염	C ₄ A ₃ S, C ₄ AF β-C ₂ S	응결정상, 조강성
	불여산염계	C ₁₁ A ₇ , CaS ₂ , C ₂ S (C ₃ S)	응결신속, 조강성 매우 큼
저온수화열수니 (Low heat Portland Cement)		저 C ₃ A, C ₃ S 비교적 低	저수화열, 조조강, 황산염에 대한 저항성이 큼
유정수니 (Oil well Cement)		저 C ₃ A, 고C ₃ S	고온·고압수열조건하에서 유동성이 양호하고 강도가 높다.
팽창, 자응력 수니 (Expansive Cement & Self Streessing Cement)	규산염계	CA, CA ₂ , C ₄ A ₃ S 등 첨가	자응력이 비교적 적음, 팽창지수 높음. 팽창기간이 단기임.
	여산염계	CA, CA ₂	자응력이 크다. 팽창기간이 길다.
	유여산염계	C ₄ A ₃ S, β-C ₂ S	자응력이 크다. 팽창기간이 짧다.
	철여산염	C ₄ A ₃ S, C ₄ AF, β-C ₂ S	자응력이 비교적 크다. 팽창기간이 짧다. 팽창지수가 낮다.
내고온 수니 (Cements for fire resistance)		CA ₂ , CA (경우에 따라 α-Al ₂ O ₃ 첨가)	~1750℃까지 사용가능.
장식수니(White portland Cement & Colour Cement)		저 C ₄ AF	백색시멘트, 유·무기안료 첨가.
기타 특수 수니 (Special Cement & Other)	저 알칼리시멘트	CaA ₃ S, β-C ₂ S, C ₅ H ₂	액상 pH치 11보다 적어야 함.
	도로수니	저 C ₃ A, 고C ₄ AF	내마모성, 곡강도가 비교적 높다. 건조수축이 비교적 적다.
	내산수니 (Acid resistance Cement)	Potassium silicate Sodiumsilicate Sodiumsulfate	각종 유기산, 무기산에 대한 내구성.
	MgO 수니	MgO	경질, 고강도, 내수성차

쾌경고강수니계의 생산비는 〈그림-1〉, 그리고 중국공업표준은 〈표-2〉과 같다.



A (60%) : 쾌경유여산염수니
B (30%) : 쾌경규산염수니
C (10%) : 기타 쾌경고강수니

〈그림-1〉쾌경고강수니의 생산비율



〈표-2〉 쾌경고강수니의 중국공업표준

수 니		비표면적 m ² / kg		응 결 시 간		압 축 강 도 (MPa)						
						초결	종결	2h	4h	6h	12h	1d
규 산 업	쾌경규산염 수니	325	320~400	0 : 45	10 : 00					15.0	32.5	
		375								17.0	37.5	
		425								19.0	42.5	
	무수출 쾌경규산염 수니	525	400~500	0 : 30	6 : 00					13.7	28.4	52.5
		625								17.2	34.3	62.5
		725								20.5	41.7	72.5
여 산 업	고여 수니	425	320~400	0 : 40	10 : 00					36.0	42.5	
		525								46.0	52.5	
		625								56.0	62.5	
		725								66.0	72.5	
	쾌경고강 여산염 수니	625	400~500	0 : 25	3 : 00			20.0		35.0	62.5	
		725						20.0		40.0	72.5	
		825						20.0		45.0	82.5	
		925						20.0		47.5	92.5	
	특쾌경조응여산염수니	225	>500	0 : 02	0 : 10	22.5						
	유 여 산 업	쾌경규산염 수니	425	400~500	0 : 25	3 : 00				29.4	34.4	42.5
525									36.8	44.1	52.5	
625									39.2	51.5	62.5	
철여 산 업	철여산염 수니	425	400~500	0 : 25	3 : 00					34.4	42.5	
		525								44.1	52.5	
기 타	형砂 수니		500~550	0 : 15 ②	0 : 22			9.1		10.8		46.9
	쾌응쾌경 규산염수니	150	500~550	0 : 10	1 : 00			15.0		19.0	32.5	
		200						20.0		25.0	42.5	
	기 타			0 : 28 ②	0 : 36			22.3		30.2	50.6	

- 주 : 1) 중국의 시멘트는 같은 종류의 시멘트에도 여러 등급으로 나뉘어 있다. 즉 425, 525, 625와 같은 칭호의 등급이 있다.
 2) 이 칭호는 압축강도(Kg/cm²)을 표시함이고 쾌경, 고강계의 시멘트는 3일 압축강도를 뜻하며 기타시멘트는 28일 압축강도를 뜻한다.
 3) 중국공업표준에서의 압축강도측정방법은 한국공업표준과 다르다. (진동에 의한 물·시멘트비와 몰드) 필자의 경험으로 중국의 측정치 × 0.65를 적용하면 한국산업표준에 의한 값과 큰 차가 없다.

〈표-3〉 쾌경규산염수니크링카의 광물조성

크링카	광물 조성 (%)			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
A	54. ¹	22. ³	8. ³	12. ³
B	58. ⁵	17. ¹	6. ⁷	12. ⁴
C	58. ⁸	15. ⁴	4. ⁵	18. ³

(1) 快硬硅酸鹽水泥
(Rapid hardening Portland Cement)

쾌경규산염수니는 중국에서 가장 먼저 개발된 특수시멘트중의 하나로서 40년의 역사를 가지고 있다. 쾌경규산염수니의 특성은 강도발현이 빠르고 통상 1일 압축강도가 칭호의 50%수준에 도달하여 조기공사나 저온공사에 사용된다.

(가) 제조방법

제조설비와 사용원료는 보통시멘트제조와 동일하다. 단 크링카중 조강성 광물인 C₃S함량을 제고할 수 있도록, 즉 크링카중 C₃S 55~60%, C₃A+C₃S가 60~65%가 될 수 있도록 원료배합을 해야한다. C₃S는 60%를 초과해서는 안된다.

대표적인 쾌경규산염수니크링카의 광물조성은 〈표-3〉과 같다.

석고의 첨가량은 C₃A의 함량과 시멘트의 분말도에 따라 결정되는데 시멘트의 분말도는 비표면

적 3,800~4,200cm²/g정도가 적합하고 SO₃함량 2.5~3.7%정도이다.

(일반적으로 C₃A함량이 높고 분말도가 높으면 석고의 첨가량이 많아야 한다. 또 이에 사용되는 석고는 이수석고와 무수석고를 절충하여 사용할 수도 있다.)

(나) 주요성능

쾌경규산염수니의 응결시간은 다소 짧은 편인데 초결시간과 종결시간의 차가 좁다. 초기강도발현이 빠르고 후기강도도 지속적으로 증대된다. 〈표-4〉는 일반적인 쾌경규산염수니 325의 주요 물리성능이다.

(2) 明礬石 高强 水泥
(Alunite high strength Cement : AHC)

토건 구축물의 대형, 고층화와 설계시공의 다양화는 더욱높은 강도의 시멘트를 요구하게 되었다. 이러한 조건을 만족시키기 위하여 규산염수니(보통시멘트)의 비표면적을 올리고 양질의 골재 사용과 감수제를 사용하여 C40, C50 레미콘규격을 제정, 적용하였다.

이후 C8~C100을 위하여 시멘트의 비표면적을 5,000~6,000cm²/g로 올리고 더욱 고효율의 감수제와 고유동화제(Lignin Sulphonate 系 또는 Naphthalene Sulphonate 系)를 첨가하여 이를

〈표-4〉쾌경규산염수니325의 물리성능

시멘트	응결시간(hr)		압축강도 (MPa)				곡강도 (MPa)			
	초결	종결	1d	3d	7d	28d	1d	3d	7d	28d
A	2:32	3:32	19. ⁰	37. ¹	48. ¹	58. ⁴	4. ³	6. ⁷	7. ⁷	9. ⁰
B	2:05	3:18	19. ⁵	38. ⁵	47. ⁵	55. ²	4. ⁸	6. ⁸	7. ⁷	8. ⁴

*1(곡강도):중국표준은 「抗折강도」라 한다.



만족시킬수 있었으나 경제성면에서 상용으로는 문제가 있었다. 이러한 결점을 극복하기 위하여 1977년 명반석고강수니(Alunite high strength Cement)를 개발하여 군사시설공사와 특수공사에 적용하여 성과를 거두었다.

(가) 제조방법

명반석고강수니 (이하 AHC)는 보통시멘트 크링카 70~75%와 명반석,무수석고, 고로수재를 혼합분쇄하여 미팽창성 고강도의 수경성 시멘트를 제조한다. AHC중의 SO₃ 함량은 5.0~6.5%, 비표면적은 4,500~5,000cm²/g로 한다. AHC의 화학성분은 아래의 <표-5>와 같다.

(나) 물리성능

이렇게 제조된 AHC는 강도가 우수하고 수축보상성능이 우수하여 미팽창성을 부여하게 된다. AHC의 물리성능은 <표-6>과 같다

AHC의 응결시간은 초결 50~80분, 종결 2~3시간 정도이고, 압축강도는 1d는 30MPa이상, 3d는 50MPa이상, 28d는 80MPa이상이다.

시멘트 몰탈의 수중 선팽창율은 1d 0.1% 이상이고 28d는 0.5%이하이다. AHC의 自由膨脹率은 보통시멘트의 10배 정도로서 보상수축성능(Shrinkage Compensating)이 우수하기 때문이다.

AHC는 보통시멘트에 비하여 제조경제성이 높다. 보통시멘트 크링카의 원단위가 700~750kg/톤의 제품이고 그 나머지는 천연원료와 수재이기 때문에 연료소비면에서 유리하다. 이는 OPC에 비해 75% 정도의 수준이다.

(다) AHC의 수화

AHC와 OPC의 수화광물은 C-S-H, 에트린자이트(ettringite)와 CH₂ 이다, AHC수화물중의 C-S-H와 CH₂는 OPC에 비하여 적지만 에트린자이트 수화물의 양은 많다. OPC의 最可機孔徑(最

<표-5> AHC제조 원재료와 AHC의 화학성분

원 료	화 학 성 분 (wt,%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	lg, Loss
보통시멘트크링카	21. ⁹⁶	5. ⁴³	4. ⁹¹	64. ⁶³	0. ⁵⁹		0. ⁴⁰	0. ¹⁸	1. ³⁵
명 반 석	36. ³⁸	24. ⁵³	2. ³⁷	0. ⁵⁵	0. ²⁰	23. ²⁵	5. ⁰⁴	0. ²⁸	17. ¹⁵
무 수 석 고	1. ¹⁶	0. ²⁸	0. ¹²	39. ⁸⁰	1. ⁹⁵	51. ⁰³			4. ⁸⁷
고 로 수 재	33. ⁵⁴	13. ¹⁶	2. ⁰³	42. ³³	3. ⁶⁷				
A H C	22. ⁴⁵	8. ²⁴	3. ⁵⁶	54. ⁴¹	0. ⁸⁵	6. ⁴⁹	0. ⁹⁴	0. ²⁴	1. ⁹⁵

<표-6> AHC의 물리성능

시멘트	표준주도 (%)	응결시간(hr)		압축강도 (MPa)						수중 팽창율 (%)				
		초결	종결	1d	3d	7d	28d	1년	3년	5년	1d	3d	28d	2년
A	26. ⁵	1:31	2:20	40. ³	61. ⁸	76. ³	83. ⁰	98. ²			0. ²⁶	0. ³¹	0. ⁴⁷	0. ⁴⁷
B	27. ⁰	1:28	2:45	33. ¹	50. ⁹	64. ⁹	82. ⁹	97. ²	99. ⁰	98. ⁸	0. ¹¹	0. ¹³	0. ¹⁶	0. ¹⁹

* 주 : 상기의 물리성능은 고유동화제를 첨가한 수치임.

〈표-7〉 AHC와 OPC의 수화광물조성

시멘트	수화광물 (%)			
	C-S-H	CH ₂	ettringite	기타
AHC	60	10	25	5
OPC	70	20	7	3

大氣孔徑)은 485A° 인데 반하여 AHC의 最可機孔徑은 132A° 總孔隙率은 0.0354cm³/g이다. 더욱이 AHC에 고유동화제나 주석산 등을 첨가하였을 때는 25A° 이내로 도어 總孔隙率은 0.0184cm³/g로 된다. 이는 AHC 수화시 많은 량의 에트린자이트 생성으로 모세공을 충진 밀봉하여 毛總孔을 감소시키고 總孔隙率을 적게 하기 때문이다. AHC와 OPC의 수화광물 조성량은 〈표-7〉과 같다. AHC와 OPC는 수화광물 조성량에 차가 있고 중요한 것은 AHC중에 함유되어 있는 명반석, 알칼리, 석고의 자격하에서 많은량의 에트린자이트 수화물 생성이다.

(3) 快凝快硬硅酸鹽水泥(雙快硅酸鹽水泥, Rapid hardening & high early strength Cement)

건설규모의 부단한 확대와 시공기술의 진보로 빠른 시공과 공기단축은 이제 보편화된 관심사가 되었다. 1968년 미국 포틀랜드 시멘트협회(PCA)에서 시멘트 중 C₁₁A₇·CaF₂ 광물 부가에 대해 논의 된 후 1970년대 초반부터 미국, 일본, 서독, 소련 등 에서 이러한 초속경 시멘트가 상용

화 되었고 중국에서도 이와 같은 시기에 쌍쾌형 사수니(沙水泥)와 쌍쾌불여산염수니 그리고 황산알루민산수니의 개발연구를 계열화, 단계화 시켜 진행하였다. 이 결과 쾌응쾌경규산염수니(이하 쌍쾌규산염수니)는 1977년에 개발, 생산을 개시하여 군사시설공사와 특수공사에 사용되었다.

(가) 제조기술

① 원료

쌍쾌규산염수니 제조에 사용되는 원료는 석회석과 점토 외에 보오크사이트, 형석 보조원료로서 무수석고이다.

② 크링카의 광물조성

무수석고를 제외한 조합원료를 소성한 크링카의 광물 조성은 C₃S 36-44% , C₁₁A₇CaF₂ 31-36% 범위이다. 아래의 〈표-8〉은 중국의 대표적인 쌍쾌규산염수니와 일본의 초속경 시멘트의 대표적인 크링카의 화학성분과 광물조성이다.

③ 분쇄

쌍쾌규산염수니 크링카에 무수석고와 자극제를 혼합 분쇄한다. 무수석고의 첨가량은 시멘트중 SO₃/Al₂O₃가 0.43~0.52로서 대개 12-16% 범위이다. 석고의 첨가로 인한 후기 팽창을 예방하기 위하여 안정제로 고로수재를 첨가, 비표면적 5,000cm²/g이상으로 분쇄한다. 시멘트의 응결속도가 매우 짧으므로 가사시간을 확보할 목적으로 Citric acid 나 Tartaric acid 또는 Boric acid를 사용한다.

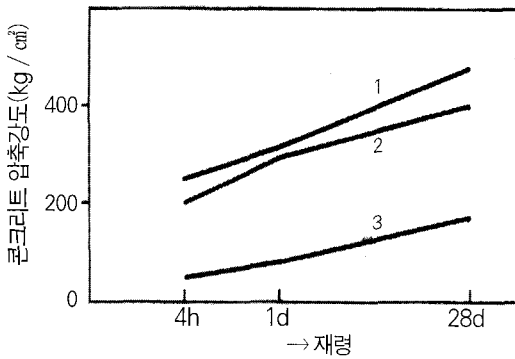
〈표-8〉 쌍쾌규산염수니 크링카의 화학성분과 광물조성

크링카	화학성분 (wt, %)							광물조성 (wt, %)				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	F	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₁₁ A ₇ ·CaF ₂	C ₄ AF
중국산	13. ⁸	19. ⁷	1. ⁹	57. ⁶	2. ⁹	1. ³	1. ⁸	40. ⁰	9. ⁶		35. ⁴	5. ⁹
일본산	17. ⁴	13. ⁷	2. ¹	63. ¹	1. ¹	0. ⁷	1. ³	58. ⁷	6. ⁰		23. ⁸	6. ⁴

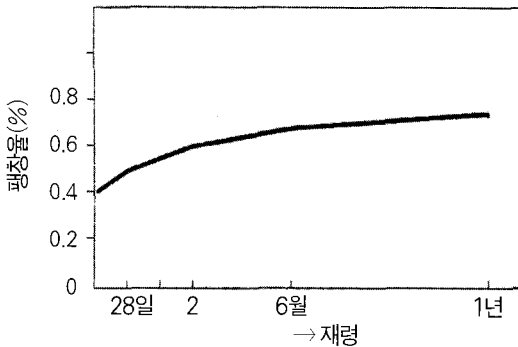


〈표-9〉 쌍쾌규산염수니의 물리성능

시멘트	응결시간(hr)		압축강도 (MPa)				비표면적 (cm ² /g)
	초결	중결	4 h	6 h	1 d	28 d	
쌍쾌 - 150	0:12	0:32	16. ²	17. ⁸	20. ¹	33. ⁴	5,120
쌍쾌 - 200	0:13	0:31	20. ⁶	21. ⁹	25. ⁵	42. ⁷	5,090



〈그림-2〉 쌍쾌규산염수니 콘크리트의 강도발현



〈그림-3〉 쌍쾌규산염수니의 팽창성

〈표-10〉 쌍쾌규산염수니의 내침식성

시멘트	0.25% Na ₂ SO ₄			1% Mg SO ₄		
	F1	F2	F6	F1	F2	F6
쌍쾌규산염수니	1.07	0.79	0.87	1.14	1.09	1.30
쌍쾌규산염수니-425	0.88	0.54	0.64	0.51	0.54	0.66

(나) 물리성능

쌍쾌규산염수니의 수화에 있어 C₁₁A₇ · CaF₂는 석고와 Ca(OH)₂와의 반응으로 Calcium Aluminosulphonate 생성하면서 신속한 응결과 경화 그리고 강도 발현을 개시한다. 이의 물리성능은 〈표-9〉

와 같다.

쌍쾌규산염수니는 저온하에서도 조기강도 발현이 가능하다.

이는 수화과정에서 발열량이 집중되기 때문이다. 이러한 특성으로 각종 겨울철 긴급공사와 저온공사에 유리하다.

쌍쾌규산염수니 콘크리트의 상온, 저온하에서의 강도발현은 〈그림-2〉과 같다.

쌍쾌규산염수니는 수화과정에서 많은 량의 Calcium Aluminosulphonate 를 생성하여 체적의 증가로 미팽창 성능을 발휘한다. 통상 가수후 4시간이면 체적이 현저히 증가하여 선행창 0.4~0.5%에 도달한다.

이러한 미팽창은 계속되어 28에 0.5~0.6%, 1년에 0.8~1.0%에 도달, 이후는 안정된다. 〈그림-3〉은 쌍쾌규산염수니의 팽창성 경시 변화이다.

쌍쾌규산염수니는 보통시멘트에 비하여 내침식 성능이 우수하다. 이는 〈표-10〉과 같다. 쌍쾌규산염수니의 후기강도는 높고 안정성이 우수하다.

(다) 수화특성

쌍쾌규산염수니의 수화특성은 수화광물의 생성속도와 그 량이 보통시멘트와는 현저히 다르다는 것이다. 수화 1시간 후면 에트린자이트(ettringite)가 대량 생성된다는 것을 X선회절분석이나 열시차분석으로도 알 수가 있다. 이외의 방법

〈표-11〉 쌍궤규산염수니의 경시강도

구 분	압축강도 (MPa)					곡강도 (MPa)				
	4 h	28 d	6 m	1 y	3 y	4 h	28 d	6 m	1 y	3 y
물 탈 (수중양생)	19. ⁰	50. ⁰	71. ⁸	77. ²	84. ⁴	3. ⁴	7. ⁶	9. ⁰	10. ⁶	10. ⁸
콘크리트 (습윤양생)	17. ⁴	39. ⁰	55. ⁴	59. ⁴		1. ⁸	4. ³	6. ⁷	8. ³	

〈표-12〉 쌍궤규산염수니 1:10수 액상농도에서 CaO-Al₂O₃-SO₃의 농도변화

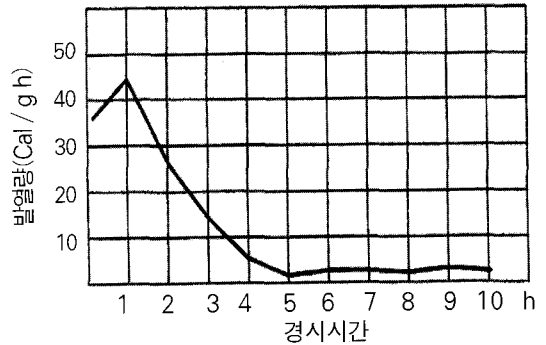
재령	CaO(mg/ml)	Al ₂ O ₃ (mg/ml)	SO ₃ (mg/ml)
5m	0	0.017	1.261
1h	0	0.010	0.112
3h	0.212	0.844	0.014
1d	0.782	0.022	trace
3d	1.096	0.012	
7d	1.100	trace	

으로 쌍궤규산염수니 1:10수 액상농도에서의 측정 은 〈표-12〉와 같다.

CaO는 수화시간이 경과하면서 그 농도가 증가 하여 3d에서 포화상태가 되고, Al₂O₃는 3h에서 그리고 SO₃는 수화 즉시 포화상태에 도달했다가 급격히 떨어진다.

익히 아는 바와 같이 정상 가수량일때 CaO와 Al₂O₃의 농도는 신속히 포화에 도달한다. 그러므로 수화초기에 에트린자이트의 생성속도와 양은 주로 액상중의 CaO농도에 따라 결정된다는 것을 알 수 있다.

그 이유는 액상중의 CaO가 부단히 흡수되어 에 트린자이트를 생성하고 또 C₃S의 신속한 수화를 촉진 시키기 때문이다. 쌍궤규산염수니의 수화발 열속도는 가수후 30분에 대량의 방열을 하는데 1 시간후에 peak를 이루었다가 2~3시간후에는 급 격히 떨어진다.



〈그림-4〉 쌍궤규산염수니의 방열곡선

주요광물인 C₁₁A₇ CaF₂와 C₃S의 수화는 상호 촉진적인데, 전자의 수화는 많은 량의 CaO를 흡수 하여 C₃S의 수화를 촉진시키고 후자 또한 C₁₁A₇ CaF₂의 수화를 촉진시킨다. 쌍궤규산염수니의 수 화발열곡선은〈그림-4〉과 같다.

(4) 快凝快硬弗鋁酸水泥
(雙快弗鋁酸水泥 Rapid hardening & high early strength Calcium fluoroaluminate cement)

쌍궤불여산염수니는 시멘트의 성능면에서 쌍궤 규산염수니와 유사하나 광물조성에서는 큰 차가 있다. 쌍궤불여산염수니는 다량의 C₁₁A₇ CaF₂와 C₂S가 주요 광물인 크링카에 무수석고와 고로 수 재를 분쇄하여 응결·경화가 빠르고 강도 발현이 신속히 되는 특수시멘트 이다.



〈표-13〉 크링카중 쌍래불화 알루미늄산염수니의 화학성분과 광물조성

크링카	화 학 성 분 (wt,%)							광 물 조 성 (%)			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Ae ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	F/CaO	C ₁₁ A ₇ ·CaF ₂	C ₂ S	C ₂ F	CT
A공장	5.04	38.23	1.31	50.26	0.64	1.55	0.1	73.4	14.4	2.2	2.6
B공장	7.50	36.50	1.06	51.53	0.13	1.72		71.4	21.5	1.8	2.9
C공장	5.87	38.72	1.60	43.60	0.30	1.50		74.8	16.9	2.7	2.6

〈표-14〉 쌍래불여산염수니의 물리성능

크링크	응결시간		압축강도(MPa)			곡강도(MPa)		
	초 결	종 결	4 h	1 d	28 d	4 h	1 d	28 d
0.2	: 28	: 36	22.3	30.2	50.6	3.5	5.7	7.5

〈표-15〉 쌍래불여산염수니 콘크리트의 물리성능

콘크리트 배합	기온 ℃	지연제 첨가(%)	W/C (%)	콘크리트 압축강도(MPa)							시공가사 시간(분)
				1 h	2 h	3 h	4 h	6 h	1 d	28 d	
1 : 1.8 : 2.7	20	0.5	0.45			25.3	27.5	30.3	36.5	46.2	30
1 : 2 : 3	17	0.5	0.45	4.0	9.7	22.6					60
1 : 2 : 3	15	0.5	0.45				18.2	18.2	29.4		60

1970년대 초 C₁₁A₇ CaF₂와 C₃S를 주요 광물로한 시멘트의 연구개발에 이어 아래와 같은 주요 기술지표를 설정하고 C₁₁A₇ CaF₂ C₂S 주요광물 조성에 의한 특수시멘트 연구개발에 착수하여 이를 완성하였다.

- 콘크리트의 시공 가사시간 : 30분 이상
- 콘크리트의 압축강도 4h : 147 MPa이상
6h : 196 MPa이상
28d : 294 MPa이상

(가) 제조기술

① 원·연료

쌍래불화산염수니에 사용되는 석회석은 CaO함량 50%이상, 보크사이트는 Al₂O₃ 함량60%이상,

형석은 석회석과 보크사이트의 원료성분에 맞추어 정한다. 그리고 석탄은 회분이 13%이하인 대동탄을 사용하는데 타광산의 것이라도 회분이 15%를 초과치 않는다.

② 조합원료

석회석과 보크사이트의 분쇄성이 다르기 때문에 분리분쇄가 요구되므로 아래와 같은 분말도로 분리분쇄하여 이를 혼합·조합 원료로 한다.

- 석회석 : 비표면적 3,000 cm²/g 이상
- 보크사이트 : 비표면적 4,000cm²/g 이상
- 형석 : 비표면적 3,000cm²/g 이상

(단 혼합분쇄시는 조합원료의 입도가 0.08mm 체 잔사 8%이하로 한다)

③ 소성

회전로에서 1,350~1,400℃ 크링카의 용중은 1,150~1,200g/l 이고 F/CaO는 0.5% 이하여야 한다.

크링카의 광물조성은 C₁₁A₇ CaF₂ 60% 이상, C₂S 25% 이하이다. 일반적인 쌍쇄불화 알루미늄산염수니 크링카의 화학성분은 <표-13>과 같다.

④ 분쇄

쌍쇄불화 알루미늄산염수니의 품질을 보증하기 위하여는 시멘트의 입도와 시멘트 시멘트중의 미분함량을 어느 정도로 하느냐가 중요한 부분이다. 일반적으로 시멘트의 비표면적은 5,500cm²/g 정도로 하되 -10μm의 미분량을 4% 정도로 해야 한다. 분쇄시 분쇄기내에 붙는 것을 방지하고, 분쇄효율을 높이기 위하여 분쇄조제를 사용한다.

⑤ 포장

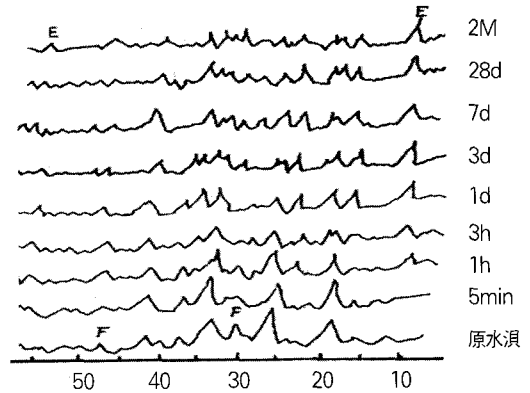
시멘트중 C₁₁A₇ CaF₂의 함량이 높고 비표면적이 높기 때문에 대기중의 습분과 접촉하면 풍화가 된다. 이를 방지하기 위하여 밀봉포장 해야 한다.

(나) 특성

- ① 응결 경화가 빠르고 초기강도가 높다.
쌍쇄불여산염수니 몰탈과 콘크리트의 물리성능은 <표-14>, <표-15>과 같다.
- ② 저온에서의 성능이 우수하다.
- ③ 장기강도가 높고 안정성이 양호하다.
- ④ 내식성이 우수하다.
- ⑤ 미팽창성이 있다.

(다) 수화특성

쌍쇄불여산염수니의 시체를 5min., 3h., 1d., 7d., 28d 와 3개월 양생시킨 후 X선회절분석으로 이를 재령별로 관찰하였다. 5분부터 수화가



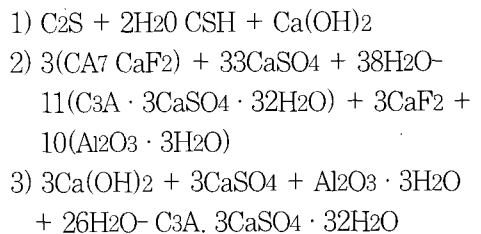
F : C₁₁A₇ CaF₂
E : Ettringite (C₃A · 3CaSO₄ · 32H₂O)

<그림-5> 쌍쇄불여산염수니의 양생기간별 XRD Pattern

시작하여 1시간, 3시간이 경과하면서 많은 량의 수화광물, 즉 에트린자이트 (d=9.8, 2.68)가 생성되고 이는 C₁₁A₇ CaF₂(d=4.9, 2.68)와 무수석고 (d=2.49, 2.849)의 감소에 따라 증가된다. 다른 Aluminate 수화물은 발견되지 않는다.

<그림-5>쌍쇄불여산염수니의 양생기간별 시멘트 페이스트의 XRD Pattern이다.

쌍쇄 불여산염수니의 수화반응식은 아래와 같다.



(라) 용도

- ① 비행장 포장공사, 도로진급공사
- ② 방수공사, 지하공사
- ③ 針井공사
- ④ 주조용 型砂粘結劑 **△**