

# 새로 開發된 Cement

池 敏 雄 譯

<雙龍洋灰生產管理部>

## <Abstract>

本稿는 日本 小野田Cement Co.의 中央研究所 主任研究員으로 있는 Hiroshi Uchikawa 博士가 日本의 Ceramics-Japan 誌('74.10)에 寄稿한 것을 翻譯한 것으로서 그 內容에 의한 目次는 다음과 같다.

즉 近年에 開發된 새로운 cement 로서는

1. 速硬性 cement
  - 1) 超速硬 cement (jet cement, regulated set cement)
  - 2) Alumina cement
  - 3) 超早強 cement
  - 4) 急 硬 cement
2. 高強度 cement
3. 耐久性 cement
  - 1) 耐硫酸均 cement
  - 2) 耐火 cement
    - ① alumina cement 系
    - ② barium, strontium 系 cement
    - ③ 磷酸 aluminium 系 cement
  - 3) 放射線遮蔽用 cement
4. 膨脹 cement
  - 1) alumine 酸, 硫酸 calcium 水和物の 生成에 의한 것
  - 2) 水酸化 calcium 의 生成에 의한 것
  - 3) 其 他
5. 施工性を 改善한 cement (例: 油井用 cement, 塗裝用 cement)

등이 있다.

머지 않아 우리나라에서도 cement 品種의 多樣化가 必然的인 문제로 대두될 것을 생각하여 本翻譯文이 多少나마 도움이 되기를 바란다.

## I. 序

cement 는 여러 가지 優秀한 物性を 구비한 값싼 無機材料로서 建設材料 및 粘結材料로 해서 廣範圍하게 쓰여지고 있다. 그러나 cement 에도 弱點이 있어서 이를테면 ① 硬化速度가 느리고 ② 收縮하며 ③ 壓縮에 비해 曲強度 및 引張強度가 낮고 ④ 強度當 重量이 크며 ⑤ 酸에 弱한 點 등 改善할 點이 많다.

또한 消費者側의 要求도 施工의 容易性, 耐火性의 向上 등으로 多樣化해지고 있다.

이러한 소비자측의 要望에 따라 여러 가지의 新種 cement 가 開發되고 있다. 다음에 最近 數年間에 開發되었거나 商品화된 cement 를 중심으로 해서 설명하고 文獻·特許 등에 나타난 研究·開發途上의 興味 있는 것에 관하여 紹介하기로 한다.

## II. 速硬性 cement

cement 의 早期 및 初期強度發現을 改良·增進시키기 위해 새로운 速硬性 cement 가 開發되고 從來製品이 改良되어 보급되고 있다.

### 1. 超速硬 cement (jet cement, regulated set cement)

養生後 1時間부터 數時間 이내에 實用強度를

發現하는 現存 cement 중에서 가장 빨리 硬化되고 強度發現을 하는 cement 이다.

超速硬 cement 는 portland cement 의 歷史中에서 劃期的인 것으로서 組成化合物이 變更되었으며 使用技術의 발전과 함께 多方面의 용도가 기대되는 potentiality 가 있는 cement 라고 일컬어진다.

1) 組 成

早期強度를 發現하는  $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$  와 初期以後의 強度를 安定하게 發現하는  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{C}_3\text{S})$  의 2種의 化合物을 主體로 하고 附隨的으로 生成되는  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{F}_{1-p} \text{A}_p$  를 少量 含有하는 clinker 에 II型 無水石膏를  $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  比가 1.1前後가 되도록 添加한 cement 다 (<表-1> 參照).

低 calcium 型 alumine 酸 calcium 과  $\text{C}_3\text{S}$  를 共存·生成시키기 위해 halogen 元素를 少量 添加해서 平衡關係를 바꾸며 添加한 halogen 元素는  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  의 酸素原子를 置換해서  $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_2 (\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaX}_2)$  로 해서 安定化된 것이다.

2) 水和 및 凝結·硬化

超速硬 cement 의 水和過程을 要約하면 <그

림-1> 과 같이 된다.

$\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$  는  $\text{C}_3\text{S}$  에 의해 溶出된  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  및  $\text{CaSO}_4$  와 反應해서 ettringite 를 生成하고 그 柱狀結晶間의 凝集 energy 에 의해 早期의 強度를 發現한다.

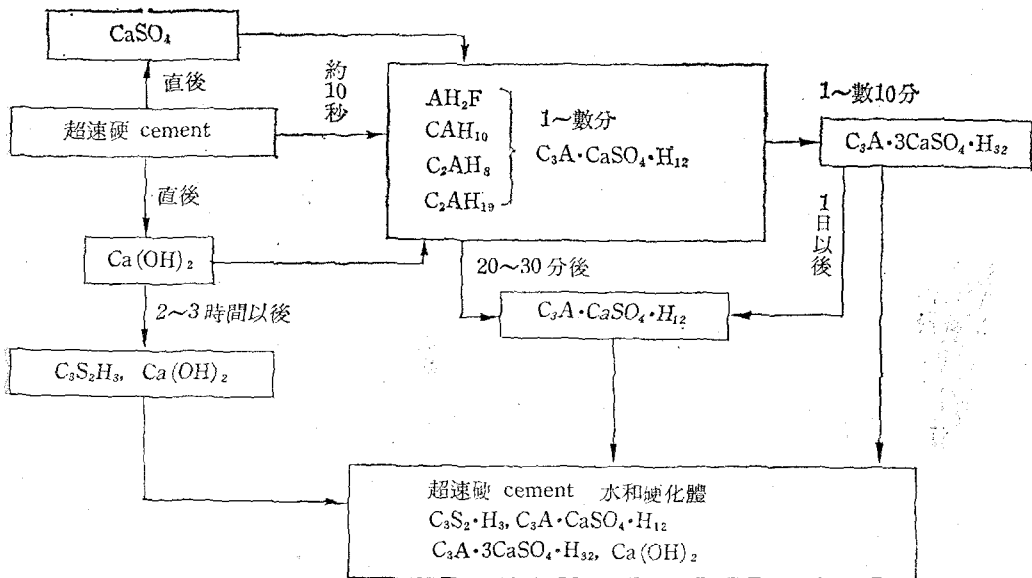
弗素는  $\text{Al}(\text{OH})_{3-x}\text{F}_x$  의 形으로 다음 式과 같이 우선 alumina gel 에 固溶되지만 비교적 빠른 時期에 安定한  $\text{CaF}_2$  로 變化해서 固定化된다.

- $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32} \cdot \bar{\text{F}}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}_n\text{Al}_2\text{O}_{n-3} m\text{H}_2\text{O} + \text{Al}(\text{OH})_{3-x} \cdot \bar{\text{F}}_x (1 < n \leq 4, 6 \leq m \leq 19)$
- $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32} \cdot \bar{\text{F}}_2 + 6\text{Ca}(\text{OH})_2 + 6\text{CaSO}_4 + 68\text{H}_2\text{O} = 6(\text{C}_3\text{A}\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) + 2\text{Al}(\text{OH})_2 \cdot \bar{\text{F}}$
- $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot \text{CaSO}_4 + 2\text{CaSO}_4 + 20\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Al}(\text{OH})_2 \cdot \bar{\text{F}} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaF}_2 + 2\text{Al}(\text{OH})_3$

枸橼酸 등의 有機酸은 calcium 均等으로 되면서 水和早期에 生成하는  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  를 消費하고 液相中の calcium ion 濃度を 떨어뜨려 水和生成物中の 弗素含有水酸化 aluminium gel 의 비율을 높이게 한다.

이 gel 은 占有體積이 크고 水和가 되지 않은  $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$  粒子의 表面을 被覆시키며 그 후의 ettringite 生成 및 成長을 억제한다.

液相中の calcium ion 이 反應해서 消費되고



<그림-1> 超速硬 cement 의 水和過程

<表-1>

各種 cement

番號	cement의 種類		化 學 成 分							
			ig. loss	insol	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO		
1	速 硬 性 cement	超 速 硬 cement (jet cement)	0.6	0.1	13.8	11.4	1.5	59.1		
2		alumina cement	回 轉 窯 燒 成 法			4~6	50~55	1~2	30~40	
3			反 射 爐 熔 融 法			2~5	35~40	5~16	33~40	
4	硬 性 cement	超 早 強 cement	0.9	0.1	19.7	5.1	2.7	64.7		
5	急 硬 性 cement	alumina cement를 主成分으로 하는 急硬性混合劑	alumina cement를 主成分으로 하는 急硬性混合劑		10%, 普通		60%,			
6		C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> 를 主成分으로 하는 急硬性混合劑	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> * 20%, 無水石膏 10%, 半水石膏 5%,		" 20%, " 14%, " 5%,					
7			0.47	0.06	2.12	23.17	0.31	45.16		
8			C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S를 主成分으로 하는 急硬性混合劑 <sup>34)</sup>	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S* 10%, 早強 portland cement 90%						
9	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> F <sub>2</sub> 를 主成分으로 하는 急硬性混合劑 <sup>35)</sup>	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> F <sub>2</sub> * 15%, 石膏 15%, portland cement		" 14.25%, " 14.25%, "						
10	高 強 度 cement <sup>38)</sup>									
11	耐 久 性 cement	耐硫酸鹽 portland cement		0.8	20.3	4.1	5.9	63.0		
12		barium alumina cement			12.34	2.36	5.47	0.63		
13		high alumina cement				70 以上		30 以下		
14		磷酸 aluminium cement				煨燒 bauxite 骨材에 Al(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>				
15	膨 脹 性 cement	alumina cement, calcium sulfide, calcium water and the product of the reaction of the above	type-K	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S를 主成分으로 하는 것	1.0	1.4	4.0	10.0	1.2	52.5
16			C <sub>11</sub> A <sub>7</sub> ·CaF <sub>2</sub> 를 主成分으로 하는 것	0.1	0.3	3.6	18.9	1.2	40.9	
17			C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> -C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S-CaSO <sub>4</sub> 를 主成分으로 하는 것		0.1	2.1	11.1	0.7	49.2	
18			type-M	portland cement, alumina cement, 石膏			17.1	10.2	4.1	54.0
19			type-S	portland cement, 石灰, 石膏			18.4	8.0	2.4	62.4
20	水酸化 calcium의 生成에 의한 것		0.7		14.2	3.4	2.2	76.2		

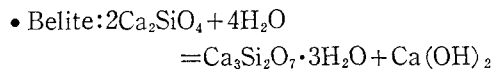
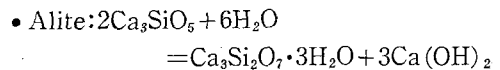
註: \* 表記化合物의 mole 比와 같은 調合原料를 電氣爐에서 燒成

\*\* 膨脹性混合材를 混合한 膨脹 cement의 成分을 表示

\*\*\* 混合物의 各成分組成으로 計算

어는 一定 level 까지 低下하면 弗素含有水酸化 aluminium gel은 液相中에 급격히 溶解되어 C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>·CaF<sub>2</sub>의 水和反應이 다시 活潑해진다.

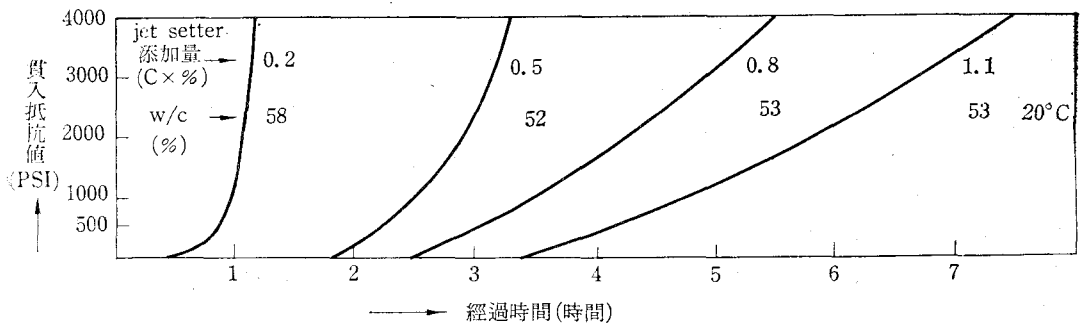
이와 같이 枸橼酸 등은 添加量에 따라 前記의 Al(OH)<sub>3-x</sub>·F<sub>x</sub>의 生成과 溶解時期를 변화시키기 때문에 凝結遲延劑로서 편리하게 사용되고 있다. Alite相, Belite相 및 鐵固溶體相의 水和는 水和速度가 빠른 것 以外는 보통 portland cement와 같다.



Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>·CaF<sub>2</sub>의 早期水和를 억제하고 C<sub>3</sub>S의 初期水和를 촉진시키며 CaCO<sub>3</sub>는 水和硬化體의 組織을 緻密化하기 때문에 強度發現 type을 改善하고 最終強度를 향상시키기 위해 쓰여지고 있다.

의 組 成

(%)			礦 物 組 成 (% , 計 算 值)								
MgO	SO <sub>3</sub>	total	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> A	CA	C <sub>11</sub> A <sub>7</sub> · CaF <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄	CaSO <sub>4</sub>	f-CaO
0.9	10.2	97.6	50.4	1.7	4.7	0		20.6			0.5
					5~10		40~55	2~4	{ C <sub>2</sub> AS=20~40% C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> FS=15~25%		
					5~10		55~65	2~5	C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> FS=15~25%		
2.0	3.0	98.2	68.0	5.2	8.2	9.0					
portland cement	90%	47	22	9	7	5					***
"	40%	21	10	4	3	30					***
超早強 cement	portland 65% <sup>32)</sup>	44.2	3.4	5.3	5.9			C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> =20%		CaSO <sub>4</sub> ·1/2H <sub>2</sub> O 10 =5%	***
"	61%	41.5	3.2	5.0	5.5			"		14 "	***
0.38	28.68	Na <sub>2</sub> O=0.02% K <sub>2</sub> O=0.02%	無水石膏以外는 glass 化 熔 融 物								
			59.0	9.6	7.7	7.4			10		***
70%			37	17	7	6		C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> F <sub>2</sub> =15%, C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> F <sub>2</sub> =14.25%, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1.5%	石膏 15% 石膏 14.25%		*** ***
70%, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.5%		"	"	"	"					
			62	15	13	8.5					
1.2	2.5		54.4	17.3	17.9	1.0				4.2	1.0
1.12	BaO=77.05 alkali=0.10	2BaO·SiO <sub>2</sub> =63.12, CaO·BaO·SiO <sub>2</sub> =3.02, BaO·SiO <sub>2</sub> =4.74 4BaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =20.22, 2BaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =5.19, MgO=1.12, Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O=0.10, free BaSO <sub>4</sub> =2.37									
							60~70		CA <sub>2</sub> =30~40%		
의 40% 溶液 16%, 其他 약간 혼합											
0.6	28.3	99.0		11.5					19.9	43.7	19.7
0.1	27.5 (CaF <sub>2</sub> =6.4%)							37		47	5
	35.1		C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> /C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄(組成比)=1								
	7.6 **		37	17	7	6	10	石膏=16%			
	4.5 **		47	20		18		石膏=10%			1
2.7	2.6		20	9	4	3				5	31



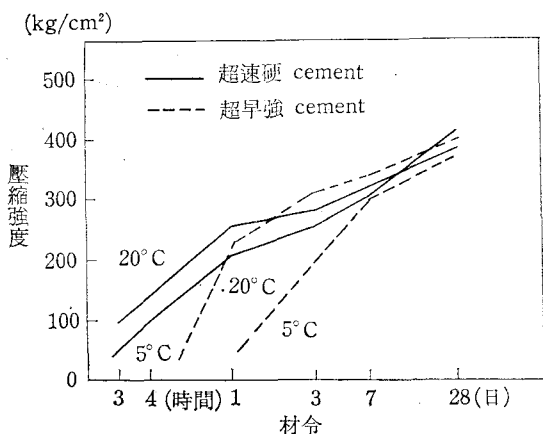
註 : 1) cement 量 : 300 kg/cm<sup>3</sup>      2) slump : 18 cm

<그림-2> 超速硬 cement concrete 의 凝 結

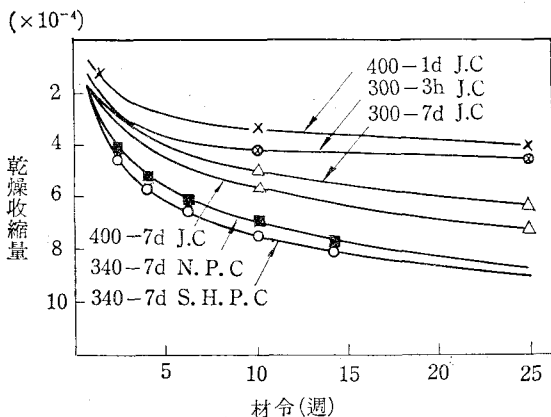
C<sub>3</sub>S는 Tobermorite로 되고 未水和粒子間에 형성된 ettringite의 骨格構造를 充填시키며 組織의 緻密化와 強度의 增進을 촉구한다.

### 3) 物 性

- ① 凝結時間의 任意調節可能(<그림-2> 參照)
- ② 優秀한 超速硬性(<그림-3> 參照) ③ 長期에 걸쳐 安定된 強度를 나타내고 最終強度가 높다(<그림-3> 參照) ④ 強度發現의 溫度依存性이 적으며 低溫에서도 強度發現이 優秀하다(<그림-3> 參照) ⑤ 乾燥收縮이 적다(<그림-4> 參照)



<그림-3> 超速硬 cement 및 超早強 cement concrete의 壓縮強度



註: 1) ⊗: 3h start 超速硬 cement (J.C)  
 2) ×: 1d " " "  
 3) △: 7d " " "  
 4) ○: 7d " 超早硬 cement (S.H.P.C) } JISA1125  
 5) ■: 7d " 普通 cement (O.P.C) } 法  
 但 數字는 單位 cement 量(kg/m³)

<그림-4> concrete의 乾燥收縮

照) ⑥ 水密性이 높다(<表-3> 參照) ⑦ 凍結融解에 대한 抵抗性이 크다(<그림-5> 參照) ⑧ bleeding이 없다는 등 수많은 利點을 갖고 있다.

### 4) 用 途

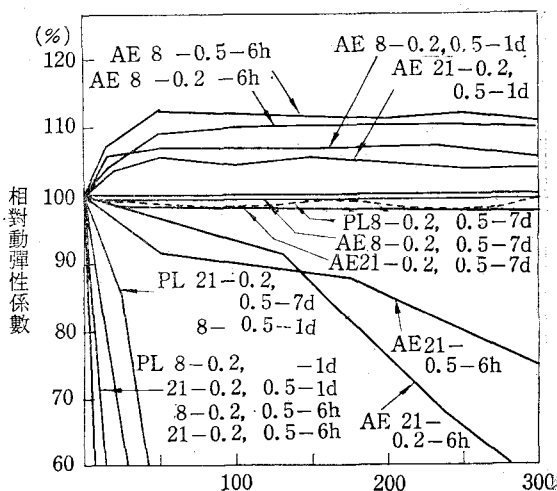
超速硬性을 活用하여 ① 道路, 鐵道, 滑走路 등의 時間的인 制約을 받는 場所에서의 緊急工事 및 寒中工事 ② concrete 2次製品의 脫型強度 및 出荷強度의 早期確保, 거푸집回轉率增大, 養生期間의 短縮 ③ 土木·建築의 緊急工事 ④ spray concrete, paste 및 mortar grout材, 鑄型·砥石·鑛石造粒用의 粘結材 등 多方面에서 쓰여져 speed化하는 時代의 要求에 反應하고 있다.

### 2. alumina cement(構造用)

한때는 速硬性 cement라는 代名詞로 매우 有用하게 쓰였으나 超速硬性 cement가 出現함으로써 그 用途가 극히 限定되어 버렸다.

### 1) 組 成

化學成分에 의해 다르지만 一般的으로 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>-CA-C<sub>2</sub>S-C<sub>4</sub>AF, CA-C<sub>2</sub>S-C<sub>2</sub>AS-C<sub>4</sub>AF, CA-C<sub>2</sub>AS-CA<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>AF 系의 化合物로 된다(<表-



註: PL·AE; slump, jet-setter, start 를 表示

<그림-5> 超速硬 cement의 凍結融解試驗結果

1> 參照).

原料의 bauxite 中에 있는  $TiO_2$  와 石灰石中의  $MgO$  는  $CaO \cdot TiO_2$  및 Periclase,  $C_2MS_2$ ,  $MgO \cdot Al_2O_3$  를 형성한다.

鐵은 還元雰圍氣下에서는 2價의 形態로서 化

합하거나 固溶되어진다.

製法으로는 電氣爐熔融法, 反射爐熔融法, 回轉窯熔融法, 回轉窯燒成法 등이 있으며 製品의 品質, 製品 cost 및 製造의 容易性 등에서 각각 長短點이 있다.

<表-2>

各種 cement 의 性質

番號	比重 (g/cm <sup>3</sup> )	粉末度 (cm <sup>2</sup> /g)	凝 結		壓 縮 強 度 (kg/cm <sup>2</sup> )								備 考
			水量 (%)	始發— 終結(分)	2h	3h	6h	1d	3d	7d	28d		
1	3.04	5600	28.0	10-15	84	102	155	231	351	430	499	JIS R 5201, W/C=65%, 1:2 mortar	
2	2.99	4110	28.0	300-400			60	500				JIS R 5251, W/C=60%, 1:2 mortar	
3	3.25	3290	26.1	210-286			150	450					
4	3.14	5950	30.3	75-115				220	311	371	480	JIS R 5201, W/C=65%, 1:2 mortar	
5	{ 強度試驗用 mortar			10-13 62-75	35 110			195 140		320 250	360 325	W/C=50% (凝結遲延劑로서 α-keto) 1:2 mortar (glucon 酸을 使用)	
6	{ 同 上			24-30 23-27		123 69		217 217	327	274 342	366	JIS R 5201, W/C=65%, 1:2 mortar	
7			34.0	9-14	120		182	210		305		JIS R 5201, W/C=65%, 1:2 mortar	
8								143				同 上	
9			28.0 28.0	120-190 20-25	90	0 (5h 131)		122 205			485 512	同 上	
10		≅6000						471 225	604 394	718 527	879 673	硬混練 } 蘇聯 data 軟 " }	
11									(3個月)	460		W/C=45%, 骨材: cement=4.5:1 供試體 10cm <sup>3</sup> , 3.5% $MgSO_4$ 溶液中	
12								352 484	407 639	429 797	491 902	水中養生 4% $MgSO_4$ 溶液中, 1:2 mortar	
13		9800	18.0	5-40				160				JIS R 5251, W/C=60%, 1:2 mortar	
14					乾燥後 冷間壓縮強度 200 kg/cm <sup>2</sup>					耐火度 SK 37 全收縮 1400°C × hr 0.05%			
15	2.93	2280	28.5	160-220					84	200	356	cement 에 대한 11% 混合 W/C=57%	
16		2200	28.2	90-105			15	92	271	388	500	cement 에 대한 8% 混合 JIS R 5201, W/C=65%, 1:2 mortar	
17		2000	25.0	153-201							290		
18		3000~ 3500	25~29	60-120 90-240					200~ 300	300~ 400	400~ 500	1:3 mortar 硬混練, 水中養生	
19													
20	3.19	2740									400	cement 에 대한 7% 混合 W/C=57%	

<表-3>

concrete 의 透水試驗結果

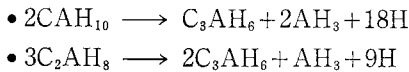
使 用 concrete			透 水 係 數 (cm/sec)		
cement 種 類	單位 cement 量(kg/m <sup>3</sup> )	slump (cm)	材 令 3 日	材 令 7 日	材 令 28 日
超速硬 cement	250	7	$5.12 \times 10^{-9}$	$0.27 \times 10^{-9}$	$0.03 \times 10^{-9}$
" "	300	7	$1.60 \times 10^{-9}$	$0.17 \times 10^{-9}$	$0.02 \times 10^{-9}$
普 通 "	300	7	$9.09 \times 10^{-8}$	$2.17 \times 10^{-9}$	$0.20 \times 10^{-9}$

2) 水 和

主要組成化合物인 alumine 酸 calcium 의 水和反應은 <表-4>와 같으며 溫度 및 水量에 대하여 敏感하고 조건에 따라 복잡하게 변화한다.

3) 物 性

混練後 數時間以後의 強度發現은 優秀하며 1~7日에서 最高強度에 이르지만 그以後는 서서히 強度가 저하한다. 強度低下의 原因은 水和初期에 生成된 六方晶系 alumine 酸 calcium 水和物이 等軸晶系의 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>에 다음 式과 같이 conversion 하여 硬化體組織을 多孔化하고 (cf. CAH<sub>10</sub>의 ρ=1.72 g/cm<sup>3</sup>, C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>의 ρ=2.52 g/cm<sup>3</sup>) 結合組織을 破壞하며 水和 alumina gel은 結晶化해서 CAH<sub>10</sub>보다 結合力이 약한 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>와 AH<sub>3</sub>로 변하기 때문이라고 생각된다.



轉化抑制劑에 관한 연구나 特許는 일일이 列舉할 수 없으나 어떠한 것이든 轉化速度를 약간 遲延시키는데 불과하며 현재로서는 轉化防止가 不可能하다.

alumine 酸均이 많은 cement에 공통된 性質로서 耐硫酸均性은 약하지만 耐火性能이 좋아서 後述하는 것과 같이 耐火物用으로 쓰여지고 있다.

4) 用 途

永久構造物이 아닌 土木·建築의 緊急工事 및 寒中工事 등에 쓰여진다.

3. 超早強 cement

前述한 超速硬 cement가 時間單位의 強度를 대상으로 한 one-hour cement이고, alumina cement가 數時間以後의 強度를 대상으로 한 速硬性 half-day cement라고 한다면 超早強 cement는 1日強度에 重點을 둔 one-day cement라고 할 수 있다.

1) 組 成

clinker를 構成하는 化合物의 종류는 보통 portland cement와 本質的으로 다른 것은 없지만, 成分의으로는 <表-1>에 나타난 것과 같이 약간 높은 C<sub>3</sub>S, high HM型이다.

처음에는 Ti, Mn, Cr 등이 固溶된 C<sub>3</sub>S는 初期強度의 發現이 좋고, SO<sub>3</sub>, F 등은 C<sub>3</sub>S 結晶의 生成과 成長을 촉진한다는 實驗事實에 근거하여 이러한 것을 少量 添加해서 燒成하는 방법이 시행되었다.

그러나 이러한 重金屬을 添加하는 일은 環境保全의 觀點에서 볼 때 바람직하지 못하므로 현재로서는 重金屬을 添加하는 대신 주로 clinker를 6,000 cm<sup>2</sup>/g 정도의 粉末度로 微粉碎함으로

<表-4> alumine 酸 calcium 의 水和反應

alumine 酸 calcium 礦物	水 和 反 應	備 考
CA	$CA + 10H \rightarrow CAH_{10}$ $CA + 5(1/2)H \rightarrow 1/2 C_2AH_3 + 1/2 AH_3$ $CA + 5(1/2)H \rightarrow 1/4 C_4AH_{13} + 3/4 AH_3$ $CA + 4H \rightarrow 1/3 C_3AH_6 + 2/3 AH_3$	20~22°C 以下, W/C 比가 적은 경우 20~22°C 以上, " 높은 경우 30°C 以上, " " " , PH가 높은 경우
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	$C_{12}A_7 + 60H \rightarrow 2CAH_{10} + 5C_2AH_3$ $C_{12}A_7 + 51H \rightarrow 6C_2AH_3 + AH_3$ $C_{12}A_7 + 51H \rightarrow 3C_4AH_{13} + AH_3$ $C_{12}A_7 + 33H \rightarrow 4C_3AH_6 + 3AH_3$	30°C 以上, PH가 높은 경우
CA <sub>2</sub>	$CA_2 + 13H \rightarrow CAH_{10} + AH_3$ $CA_2 + 9(1/2)H \rightarrow 1/2 C_2AH_3 + 1(1/2)AH_3$ $CA_2 + 8(1/2)H \rightarrow 1/4 C_4AH_{13} + 1(3/4)AH_3$ $CA_2 + 7H \rightarrow 1/3 C_3AH_6 + 1(2/3)AH_3$	高溫, PH가 높은 경우

서 所定의 初期強度를 나타내고 있다.

微粉된 clinker 粉末의 凝結을 調節하고  $C_3S$ 의 水和를 촉진하기 위해 石膏添加量은  $SO_3$  3.5% 前後로 높은 편이다.

初期強度 發現을 좋게 하는 三方晶系  $C_3S$ ,  $\alpha$ - $C_2S$  등을 많이 하기 위하여 clinker의 冷却條件도 改善되고 있다. 最適粒子 組成을 얻기 위해 microplex 등의 分級機를 사용하거나 粉碎助劑를 사용하는 등 粉碎方法에 많은 努力을 傾注하고 있다.

## 2) 水 和

보통 portland cement의 水和反應 凝結 및 硬化와 본질적으로 차이는 없다.

## 3) 物 性

1日強度는 JIS mortar 強度試驗方法으로 200 kg/cm<sup>2</sup> 정도를 나타내지만 溫度에 따라 상당한 차가 있는 점이 超速硬 cement와 다르다.

fine한 粉末도와 施工性を 확보하기 위해 concrete의 單位水量이 많이 된다. 乾燥收縮이 약간 크지만 그 밖의 모든 성질은 보통 portland cement에 손색이 없이 早強性 高強度 cement로서 超速硬 cement와 같이 緊急工事に 쓰인다.

## 4) 用 途

緊急工事 concrete 2次製品 등에 주로 쓰여지고 있는 것은 超速硬 cement와 같지만 超早強 cement는 緊急도가 비교적 낮은 工事, 1日 2회轉 정도의 형틀 回轉率을 갖는 2次製品工場 등에 쓰여지고 超速硬 cement와는 緊急度 및 能率이 다른 分野에서 活用되며 初期強度를 要하는 用途에 따라 서로 補完해서 使用하고 있다.

## 4. 急硬 cement

portland cement나 portland cement clinker 粉末에 alumin acid calcium 또는 alumin acid 硫酸 calcium 粉末을 混合하고 適當한 凝結調節劑를 添加한 各種急硬 cement가 試製되고 있다.

CA를 主成分으로 하는 alumina cement에 보통 portland cement를 混合하고 2-Ketoglucon

酸으로서 凝結調節을 하는 것은 強度特性 및 作業性 등이 不良하며 配合比를 변경시켜서 初期強度를 높이면 長期強度가 낮아지는 등 몇가지 問題點이 있다.

凝結遲延劑로서  $CuSO_4$ ,  $PbSO_4$ 를 사용하고 長期強度 改良에  $ZnSO_4$ 를 添加하는 特許도 있지만 重金屬을 混合시키는 것은 現在로서는 없다.

混合에 쓰이는 Alumina cement 水和物의 轉化에 의한 長期強度低下를 방지하기 위해 石膏를 添加하고 早期 및 長期強度를 改善하기 위하여  $CaCl_2$ ,  $Na_2SO_4$ 를 添加하는 試驗들이 행해지고 있다.

CA보다 水和速度가 빠른  $C_{12}A_7$  또는  $C_{11}A_7 \cdot CaX_2$ 를 portland cement에 混合하고 強度發現 및 凝結調節용으로 無水石膏 및 半水石膏를 添加한 cement가 있다.

또한  $C_{12}A_7$ 의 組成에 가까운 電氣爐熔融 glass에 S/A가 1.1 되도록 無水石膏를 加한 粉末을 20~25% portland cement에 混合시킨 cement에 다시 凝結遲延劑로서 枸橼酸과 炭酸 alkali를 等量 가까이 混合시킨 것을 1.5~1.8% 添加해서 使用하는 cement도 있다[즉 {P.C.+(無水石膏+電氣爐熔融 glass)+(枸橼酸+炭酸 alkali)} <表-1> 參照].

● 이러한 cement는 本質적으로 超速硬 cement와 같지만 混合系이기 때문에 諸性質은 超速硬 cement에 미치지 않는다(<表-2> 參照).

$CA_2$ 는 high alumina型으로서 初期의 水和는 늦지만 이것을 主成分으로 하는 clinker에 石膏  $CaCl_2$ , 界面活性劑를 混合시킨 것에 보통 portland cement를 混合해서 早強 cement 정도의 初期強度를 나타낸 예가 있으며  $CA_2$ 代身에  $C_4A_3\bar{S}$ ( $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3$ )를 사용하여 超早強 cement 정도의 初期強度를 나타낸 예가 있다(<表-2> 參照).

前述한 Hauyne의  $SO_3$ 를  $F_2$ 로서 置換시킨  $C_4A_3 \cdot F_2$ 에 石膏 및  $Na_2CO_3$ 를 添加해서 portland cement와 混合시킨 cement는 作業성이 좋게 되고 長期強度도 다른 急硬 cement보다 높은 것으로 나타나고 있다(<表-2> 參照).

이러한 alumin acid calcium과 portland cement를 混合해서 急硬 cement를 만드는 방법



은 portland cement 側의 미묘한 品質의 相異, alumine 酸 calcium의 品質變動에 의해 安定된 性質을 발휘하기가 困難하여 商品化하기에는 많은 努力이 要求된다.

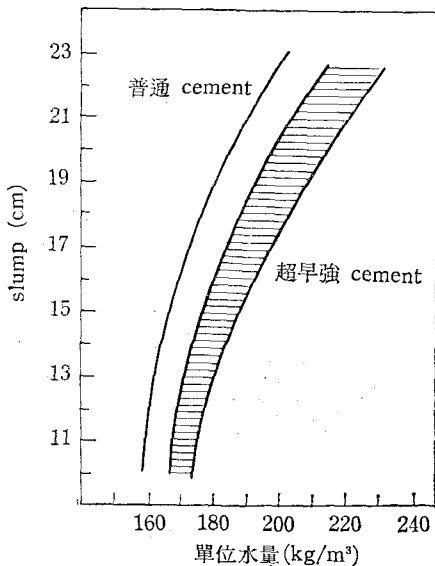
portland cement 에 硫酸 aluminium과 鹽化 cacilum 을 添加하기도 하고 硫酸 aluminium, 명반 및 水酸化 aluminium 을 添加해서 ettringite 를 生成시켜 早強性을 나타내는 방법도 연구되고 있다.

### III. 高強度 cement

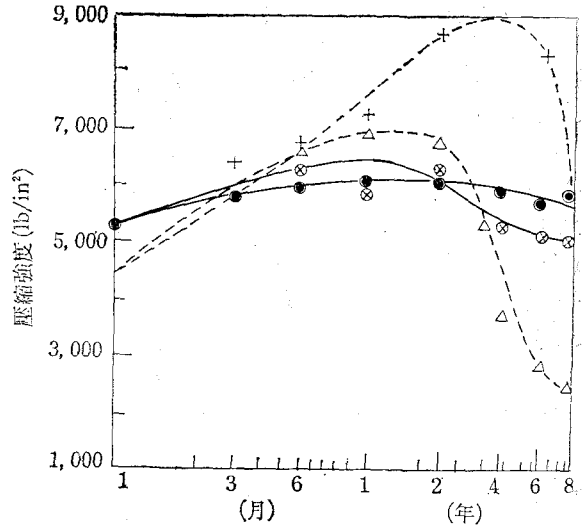
cement 의 最終強度를 높이기 위해서는 ① 同一한 水-cement (W/C) 比로서 組成化合物의 水和率을 올리는 것과 ② 水和硬化體의 組織이 緻密한 水和物의 組合을 생각할 수 있으며 ③ 本來 結合력이 강한 水和物을 生成하는 組成으로 만드는 것 등을 생각할 수 있다.

減水劑를 사용해서 水-cement 比를 낮추는 것은 concrete 技術의 문제다.

이런 觀點에서 본 高強度 cement 製法은  $C_3S$  의 含有量을 增加시키고 微粉碎해서 粒子組成에 의한 水和率을 올리는 방법이 대부분이며 이러한 것은 결과적으로 超早強 cement 의 製法과 일



<그림-6> 超早強 cement concrete 의 單位水量과 slump



材令  
註: 1) ●—●  $Na_2SO_4$  (SO<sub>3</sub> 1%) 溶液中, V-type cement  
2) ⊗—⊗  $MgSO_4$  " " "  
3) +---+  $Na_2SO_4$  " 高硫酸鹽 slag cement.  
4) △---△  $MgSO_4$  " " "

<그림-7> 耐硫酸鹽 cement 의  $MgSO_4$  및  $Na_2SO_4$  溶液中의 強度變化

치한다(<表-1> 參照).

水和硬化體의 組織이 緻密하도록 水和物을 組合하는 것은 超速硬 cement 에 있어서 活用되고 있으며 ettringite 의 柱狀結晶의 骨格構造 사이를 tobermorite gel 이 充填되어 組織을 緻密化하는 동시에 纖維補強과 비슷한 效果를 갖게 한다.

따라서 超速硬 cement 는 曲壓強度比가 높고 concrete 技術에 따라 1日 壓縮強度가  $100kg/cm^2$  되는 concrete 를 얻을 수 있을 것으로 예상되고 있다.

本來 結合력이 강한 水和物을 生成케 하는 cement 를 개발하기 위해서는 水和硬化體에 있어서 水和物의 結合 energy 의 檢討를 base 로 한 開發이 필요할 것이다.

### IV. 耐久性 cement

cement 의 長點中 하나는 耐久性이 좋은 點이다. 最近 日本에서도 海洋開發이 close-up 되고 不燃建材의 開發이 더욱 進행해져서 一層 苛酷

한 條件下에서도 사용될 수 있도록 耐久性의 向上에 관심이 높아지고 있다.

### 1. 耐硫酸鹽 cement

high 칼슘型의 珪酸 칼슘 水和物은  $MgSO_4$  에 약하고 alumine 酸 calcium 水和物은  $Na_2SO_4$  에 약하므로 耐硫酸 cement 로서는  $Fe_2O_3$  量을 증가시켜  $C_3A$  를  $C_4AF$  로 변화시키고  $C_3S$  量을 50% 以下로 억제시킨 이른바 低  $C_3A$ , 低  $C_3S$  型 cement 가 보통이다 (<그림-7> 參照).

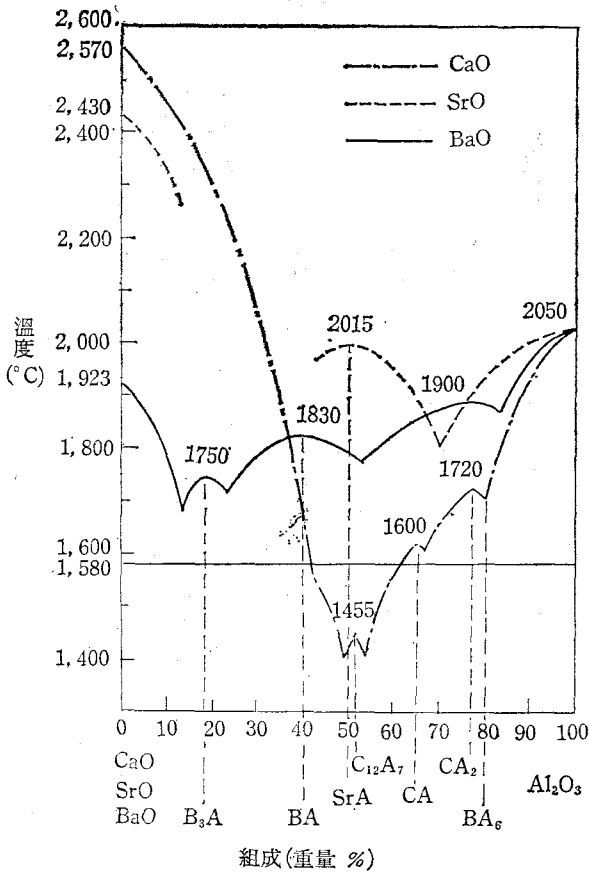
美國의 V型 cement, 英國의 tunnel cement, 西獨의 ferro cement, Hungary의 S-54 등이 여기에 해당한다. 海水에 concrete 가 浸透되는 原因으로서는  $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot H_{32}$  의 生成,  $CaSO_4$  의 生成,  $Ca(OH)_2$  의 溶出,  $Mg(OH)_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$  등의 析出, Cl 과의 化合, aragonite 의

巨大結晶의 析出 등 여러 가지의 原因이 생각되지만 어떤 原因에서든지 alumine 酸 calcium 등  $MgO$  가 적고  $Ca(OH)_2$  의 生成量이 적은 cement 가 좋으며 이런 觀點에서 볼 때 高爐 cement, 高硫酸均 slag cement 가 새삼스레 注目되고 있다.

高硫酸均 slag cement 의 clinker 量을 줄이고  $SO_3$  量을 10% 前後로 해서 slag 의 品質管理를 철저히 하여  $Al_2O_3$  量을 一定하게 하고 거기에 第3成分을 添加해서 蒸氣養生을 시켜 水和物을 安定化시킴으로서 耐酸性을 부여하는 방법도 행해지고 있다.

$Sr_3A$ ,  $B_2S$  등은 耐硫酸均性이 良好하고  $B_2S$  에서는 水溶液보다도 4%  $MgSO_4$  溶液中에서 養生시킨 쪽이  $BaSO_4$  의 生成에 의한 長期強度가 增進된다.

또한  $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot H_{11}$  의 生成에 의해 耐硫酸均性은 向上된다고도 하며  $CaCO_3$  粉末을 cement 에 30% 정도 添加하는 방법도 檢討되고 있다.



( $CaO-Al_2O_3$ ,  $SrO-Al_2O_3$ ,  $BaO-Al_2O_3$ )  
 <그림-8> alkali 土類-alumina 二成分系 化合物의 平衡圖

### 2. 耐火 cement

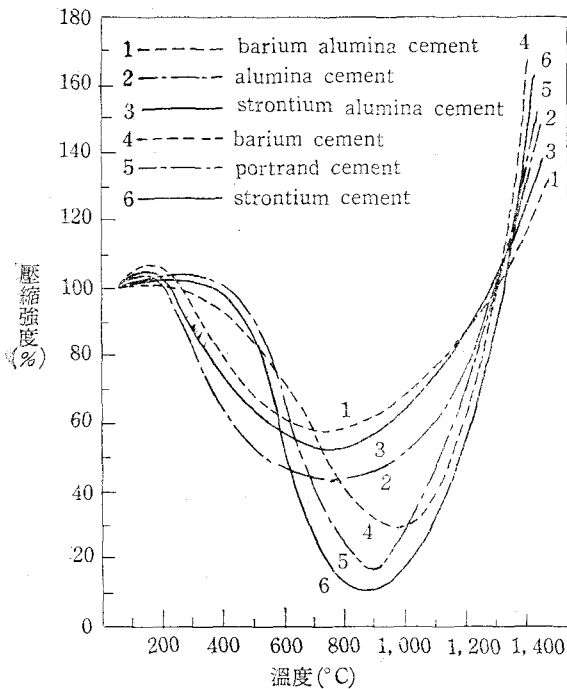
#### 1) alumina cement 系

高耐火 cement 로서는  $Fe_2O_3$  量을 낮추고  $Al_2O_3$  量을 증가시킨  $CA_2-Al_2O_3$  系의 것이 많으며 早強性이 어느 정도 犧牲되고 있지만 還元霧圈氣에서의 耐久性이 좋고 加熱時 強度底下가 적다.

美國 Alcoa 社의 CA-75, France 의 Lafarge 社의 Secar-250 등이 대표적인 것으로서 日本産도 있다. 遊離 Fe를 없앤 耐 CO 侵蝕性의 Secar-50, 多量의  $MgO \cdot Al_2O_3$  를 含有시킨 熔融 slag 와 熔融金屬에 대한 耐蝕性을 증가시킨 것 그리고 SiC 와  $Cr_2O_3$  를 加해서 耐蝕性을 改善시킨 것, 耐 alkali 性, 收縮性 防止를 위해 添加劑를 加한 것 등도 開發되고 있다.

#### 2) barium, strontium 系 cement

超高耐火를 指向하는 cement 로서  $BaO \cdot Al_2O_3$  를 主成分으로 하는 barium alumina cement 가 開發되었다. alumine 酸 barium 은 alumine 酸 strontium, alumine 酸 calcium 보다 高融點을



(6時間 加熱後 冷却時의 強度)

<그림-9> barium cement, strontium cement의 加熱強度

가지며(<그림-8> 參照) 加熱時의 強度低下도 적고(<그림-9> 參照), 熱間諸物性도 良好하다.

$\text{SrO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 主成分으로 하는 高耐火 cement도 있지만 加熱時의 強度低下는 약간 큰 편이다. 여기에  $\text{ZrO}_2$ 를 添加시킨  $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ 系 및  $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$ 系 cement는 2,000~3,000°C에도 견디는 高強度라고 한다.

### 3) 磷酸 aluminium系 cement

$\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ , 滑石, alumina cement, 超速硬 cement 등의 活性添加劑에 mono 磷酸 aluminium [ $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ]의 水溶液을 加한 耐火 cement가 普及되고 있으며 이러한 것은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiC}$ 質 骨材를 사용한 castable 耐火物에 쓰인다.

또한 이러한 cement는 接着성이 좋고 速硬性이며(<表-2> 參照) 편리하지만 酸性에 의한 腐蝕 및 還元雰囲気에서의 燐의 揮散 등의 問題點도 있다.

### 3. 放射線 遮蔽用 cement

X線,  $\gamma$ 線, 中性子線 등 透過성이 큰 放射線을 遮蔽하기 위해 吸收係數가 크고 減速效果가 큰 重元素를 成分으로 해서 含有하는 cement가 注目되고 있다.  $\text{B}_2\text{S}_3$ , BA 등을 主成分으로 하는 barium cement는 이러한 目的에 合致되는 cement이지만 물에 대한 溶解度가 크기 때문에 不溶性化合物을 生成시킨다든가 施工技術로서 考慮하는 일 등이 必要하다.

### V. 膨脹 cement

cement가 갖는 收縮性을 補完하기 위해 水和 硬化時에 膨脹하는 物質을 混合하는 方法이 行해지고 있다. 膨脹 cement는 이와 같은 膨脹材를 portland cement에 混合해서 사용하는 경우와 cement clinker 中에 膨脹源이 되는 物質을 直接 生成시키고 여기에 石膏, 石炭 등의 膨脹補助劑를 添加해서 사용하는 경우가 있다.

#### 1. alumine 酸 硫酸 calcium 水和物의 生成에 의한 것

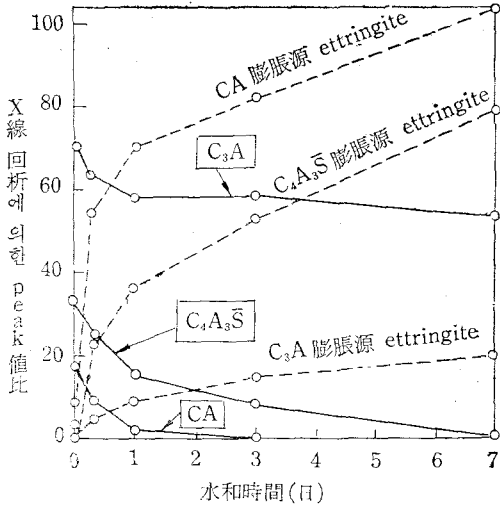
ettringite  $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 生成될 때 體積이 原系體積의 약 2배가 되는 것을 이용한 것으로서 ACI 223 委員會의 分類에 의하면 ①  $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 (\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}})$  및 石膏·石灰를 主成分으로 하는 膨脹材를 混合하는 K-type ② portland cement에 alumina cement와 石膏의 混合物을 mix 하는 M-type ③ portland cement clinker 中の  $\text{C}_3\text{A}$  量을 늘리고 여기에 對應하는 量의 石膏를 添加시킨 S-type으로 나눌 수 있다.

膨脹材 clinker의 組成은  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 를 膨脹源으로 하는 K-type에서는

①  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}:8 \sim 50\%$ ,  $\text{CS}:35 \sim 60\%$ , 1~5%의 遊離酸化 calcium

②  $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2:20 \sim 40\%$ ,  $\text{CaSO}_4:30 \sim 50\%$ ,  $\text{CaO}:5 \sim 10\%$ 를 含有하는  $\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ 系

③  $\text{C}_{12}\text{A}_7:\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}=2:8 \sim 8:2$ 를 含有하고  $\text{CaO}$ 와  $\text{CaSO}_4$ 로 되는  $\text{C}_{12}\text{A}_7 \cdot \text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ 系의 것도 開發되어 있다(<表-1> 參照).



(石膏 및 石灰를 含有한 paste 中에서의 反應)  
 <그림-10> CA, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 및 C<sub>3</sub>A의 反應과 ettringite의 生成比較

膨脹 clinker 中에는 가끔 (C<sub>2</sub>S)CS̄의 枸橼酸均도 混在하는 일이 있다.

C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄, (C<sub>2</sub>S)CS̄는 1,300°C 이상에서 각각 C<sub>3</sub>A와 CaSO<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>S와 CaSO<sub>4</sub>로 分解된다.

膨脹 clinker의 鑛物組成은 다음 式에 의해 算出할 수 있다.

$$C_3S(\%) = 4.070CaO - 7.600SiO_2 - 2.239Al_2O_3 - 4.287Fe_2O_3 - 2.851SO_3$$

$$C_2S(\%) = 8.600SiO_2 + 1.689Al_2O_3 + 3.235Fe_2O_3 + 2.150SO_3 - 3.070CaO$$

$$C_4A_3S̄(\%) = 1.995Al_2O_3 - 1.273Fe_2O_3$$

$$CS̄(\%) = 1.700SO_3 + 0.284Fe_2O_3 - 0.445Al_2O_3$$

$$C_4AF(\%) = 3.043Fe_2O_3$$

ettringite의 生成速度는 安定된 膨脹과 結晶壓에 의한 應力導入을 얻는 것이 중요한 因子이지만 膨脹源이 어떻게 存在하느냐에 따라 현저하게 달라진다(<그림-10> 參照).

水和反應은 超速硬 cement의 早期水和過程과 본질적으로는 같은 樣式이며 consistency 유지에 枸橼酸이 有効한 것도 비슷하다.

## 2. 水酸化 calcium 生成에 의한 것

CaO가 水和反應을 일으켜 Ca(OH)<sub>2</sub>를 생성할 경우 그 體積이 原系의 약 2배로 되는 것을 이용한 것이다.

膨脹材로서의 機能을 發揮하기 위해서는 cement의 凝結·硬化에 맞도록 timing이 좋게 膨脹하는 것이 필요한 것으로서 CaO의 水和速度를 調節하기 위해 CaO 結晶에 대한 他成分의 固溶, CaO 粒子表面의 液相物質에 의한 被覆, 粉末度의 coarse化 등이 이루어지고 있다.

CaO 結晶 35~45%를 主體로 하고 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S 및 少量의 C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF, CaSO<sub>4</sub> 등 보통 cement와 극히 유사한 鑛物로서 되어 있다(<表-1> 參照).

水和過程은 portland cement와 본질적으로 같은 것이지만 水和速度를 지연시키는 CaO가 水和하기 시작한 時點에서 液相中의 Ca<sup>+2</sup>濃도가 급속히 增加하고 ettringite의 生成이 촉진된다.

膨脹의 대부분은 Ca(OH)<sub>2</sub>의 生成에 의하여 일부는 ettringite의 生成에 의한다.

일반적으로 膨脹은 cement 硬化體의 組織의 緻密化가 현저하게 進行하기 以前의 비교적 初期에 完了되는 것이 바람직하다.

膨脹의 開始와 完了時期의 調節을 잘못하면 膨脹龜裂의 發生, 異常膨脹에 의한 噴出現象 등을 야기시키는 경우가 있으므로 施工條件에 맞게 사용하는 것이 중요한 일이다.

## 3. 其他

CaSO<sub>4</sub>-CaCO<sub>3</sub>-有機添加劑系, 鐵粉-cement-有機添加劑系, MgO系膨脹材도 市販 또는 檢討되고 있으며 有機添加劑로서는 施工性を 갖기 위해 phorbol, methyl cellulose 등의 增粘劑와 각종 減水劑 등이 쓰여지고 있다.

## 4. 用途

耐龜裂性を 要求하는 地장 工事, 床 mortar, 構造用, 防水工事に 連關된 지붕 slab, pool, 地下防水壁, skate rink, 導水路, 無水縮性を 이용한 joint가 적은 道路鋪裝, 滑走路의 鋪裝 등에 사용되며 結晶의 膨脹壓에 의한 chemical prestress를 이용한 高強度 Hume管, 鋼管 lining 등의 pre-cast concrete 및 grout 등에도 쓰여지고 있다.

## VI. 施工性を改善한 cement

特殊工法 또는 特殊目的을 위해 더우기 cement의 作業性 및 施工性に 重點을 두고 品質의 轉換을 시도한 cement도 發賣되고 있다.

大規模土木工事に 있어서의 地盤安定, 止水工事, 海洋構造物의 構築, slab 軌道板 등의 固定 등 grout 用으로서 所定の gel 時間(流動性を 갖는 時間)과 早期強度 및 膨脹性を 얻도록 設計한 cement이다.

colloid cement는 粉末度を 調整한 portland cement로서 water-glass, alumi 粉末과 混用하여 쓰며 超速硬 cement는 界面活性劑 또는 이러한 것과 asphalt 乳劑 등을 混用하여 쓰고 膨脹系 cement는 速硬性 cement와 混用하여 쓰여지고 있다.

油井用 cement는 高溫(170°C), 高壓(1,500 kg/cm<sup>2</sup>), 深井(6,000m)의 特殊條件下에 쓰이는 grout 用 cement로서 美國石油協會(API)의 規格에 의해 品種別 品質이 規定되고 있다. 最近 日本에서도 油井用 cement가 試製되었다고 報告되어 있다.

油井用 cement의 耐硫酸均性を 改善하는에는  $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot H_{11}$ 이 生成되도록 石灰石을 添加하

는 것이 有効하다고 한다.

塗裝用 cement에는 cement, 石灰石, 石灰, dolomite, AE劑, 可塑劑, 高爐 cement로서 되는 것과 輕燒 magnesia, 均化 magnesium으로 되는 magnesia cement系가 있지만 後者は 耐水性이 약하기 때문에 0.5~5%의  $CaF_2$ , NaF,  $AlF_3$  등의 無機弗化物, 2% 이하의  $CaCl_2$ , 0.6% 이하의 Zn, 1.5% 이하의 portland cement를 添加하는 등의 연구가 행해지고 있다.

## VII. 結 言

cement는 paste, mortar 혹은 concrete로서 쓰여지며 最終적으로는 硬化된 構造物 혹은 concrete 製品으로서 사용된다. 本稿에서는 新種 cement에 관해 略述했지만 이러한 cement가 갖는 諸特性은 cement의 使用技術에 의해 增幅, 改善되어 最終製品으로서 實用化되는 것이다.

새로운 研究의 方法論과 哲學에 입각한 기초적 연구를 根基로 하여 개발된 優秀한 성질을 갖는 新種 cement는 cement의 새로운 製造技術의 確立, cement의 有効한 使用技術의 system化로서 충분히 그 性能을 발휘함으로써 사회적 요구에 부응할 수 있을 것이다.