

시멘트 화학과 특성

임 창 덕

쌍용중앙연구소 콘크리트연구소실장

1. 서 론

50년대 후반 국내와 기술과 자본의 합작으로 육성하여 60년대의 경제개발 5개년 계획 추진으로 급속성장한 국내시멘트산업은 연간 3200만톤의 생산능력을 갖게 되었으며, 향후 업계증설이 완료되면 연간 4500만톤 생산능력을 보유하게 되어 세계 10위권의 시멘트 생산국이 될 전망이다. 한편 시멘트 제조기술도 50년대 lepoi kiln에서 57년 Wet long kiln(습식기른), 64년 SP Kiln(Suspension Preheater), 76년 NSP Kiln(New Suspension Preheater)으로 발전됨에 따라 열원단위도 최초 1200kcal/kg에서 700kcal/kg으로 대폭 향상되어 에너지절감은 물론 국가경제발전에 중추적 역할을 하였다. 급후 과세로는 인력의 성력화와 생산공정의 자동제어 시스템개발 및 공해방지 설비보강이 추진중이다.

이와같이 시멘트산업은 기술의 발전과 함께 시멘트품질도 다양화되어 64년 백색시멘트, 70년후반 중용열시멘트, 조강시멘트, 내황산염시멘트와 80년대말 초조강·초속경시멘트가 개발되었으나 90년대에는 특수시멘트의 종류와 영역이 더욱 확대될 전망이다. 또한 국내의 토목건축기술역시 다변화되어 시멘트종류도 다양하게 요구되고 있으므로 본고에서는 국내에 유통되고 있는 포틀랜드시멘트를 중심으로 시멘트종류별 품질특성 및 용도 등을 개략적으로 소개하고자 한다.

2. 시멘트의 제조

포틀랜드시멘트는 석회석, 점토, 철광석 등을 원료밀에서

분쇄하여 적절한 조합비로 혼합하고 이를 소성회전로에서 (약 1400~1500°C) 소성함으로써 시멘트의 반제품인 클링커를 제조하고 여기에 3~4%의 석고를 첨가하여 시멘트를 제조하는데 이들 제조공정은 그림 1과 같다.

여기에 혼화재료인 슬래그, 후라이애쉬, 포조란물질 등을 첨가하면 혼합시멘트를 제조할 수 있다.

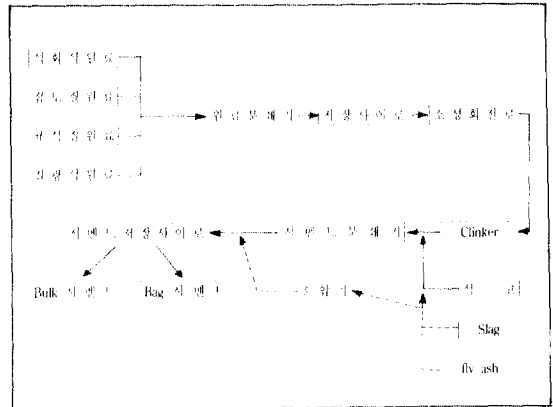


그림 1. 시멘트의 제조공정

3. 시멘트 화학

3.1 화학조성

포틀랜드시멘트는 시멘트종류별로 약간의 화학성분 차이는 있으나 주성분은 CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃이고 이러한

성분들은 소성회전로에서 소성되어 그림 2와 같은 4가지 광물의 조합비 여하에 따라 포틀랜드시멘트 5종류를 제조할 수 있으나 이중 C_3S 광물이 약 45%정도, C_2S 광물이 약 35%, C_3A 는 10%, C_4AF 는 약 10%함유되어 있는 것이 1종 보통포틀랜드 시멘트이다.

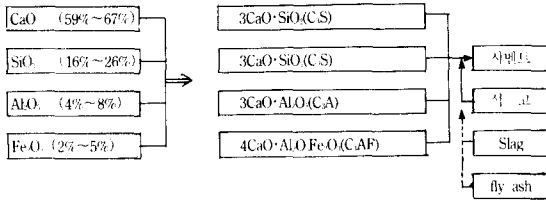


그림 2 시멘트의 주성분 Clinker 광물

3. 2 수화

• (1) 수화반응

시멘트 광물은 물과 반응하여 수화열을 방출하면서 그림 3과 같이 복잡한 수화물로 변화하여 안정된 미세결정 조직을 생성하게 된다. 이러한 반응은 유기화합 반응과 달리

장기간에 걸쳐서 서서히 일어나기 때문에 실제 구조물에 필요로 하는 물성이 발현되기 위해서는 몇주일에서 몇개월이 요구되며, 또한 외부의 온도·습도에 대한 영향도 심각하기 때문에 시멘트는 적절한 양생방법이 요구된다.

한편 시멘트는 용도 및 시공방법에 따라 활용성을 증대할 목적으로 각종 혼화제(AE제, AE감수제, 지연제, 촉진제, 고유동화제 등)를 첨가하고 있으며, 또한 외부에서 각종 염류(Cl , SO_4 , PO_4^{3-} , F^- 등)가 유입될 수 있다. 이들 혼화제나 염류는 시멘트의 수화반응에 영향을 주어 수화반응을 촉진하거나 지연시키는 역할을 해 시멘트 물성을 향상시키거나 저하하는 주요요인이 되고 있다. 통상 Cl^- 의 소량은 응결을 지연하지만 어느량 이상에서는 경화를 촉진하고 F^- , PO_4^{3-} 은 강한 지연특성을 갖는다. 유기화합물 경우는 촉진효과를 주는것은 극히 적으며 $HO-C-H$ 기를 갖는 성분이 지연효과를 주고있다. 주로 설탕, 구연산, 구르론산 등이 이에 해당한다.

리그닌설포산, 하이드록실카본산 등은 현격하게 수화반응을 지연하며 특히 설포산은 고분자화합물 일수록 첨가량증가에따라 현저한 지연효과가 있다.

이상과 같이 각종 혼화제와 염류는 시멘트의 수화반응에 영향이 각기 달리 작용하므로 이용 측면에서는 그 특성을 잘 이해하여 활용하여야 할 것이다.

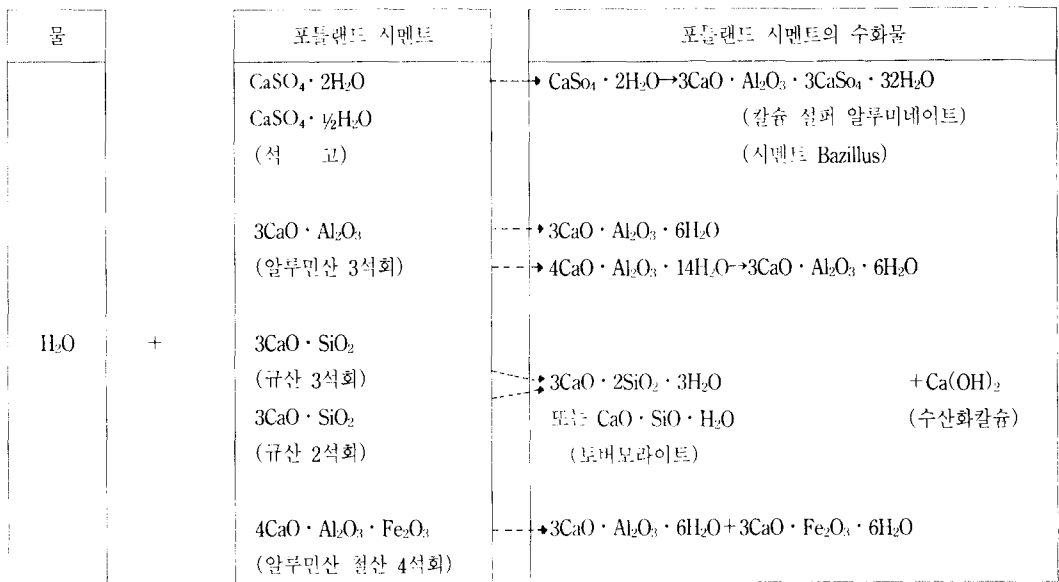


그림 3 시멘트 성분의 수화반응

(2) 수화단계

시멘트가 물과 접하여 곧바로 굳지 않고 일정시간(2~4) 동안 Plastic한 상태로 유지하므로써 운반·타설이 가능하는데 이러한 특징은 그림 4의 수화발열 속도곡선에서 나타낸 바와같이 Stage I에서 에트리징사이트 생성으로 인한 급격한 수화반응이 일어나나 Stage II에서는 약 2~4시간동안 수화반응이 억제되어 잠복기간이 있고, Stage III이후부터는 본격적인 시멘트의 수화반응이 진행되게 된다.

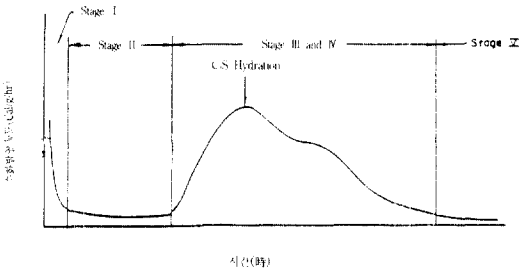


그림 4. 수화 발열속도 곡선

한편 이러한 시멘트의 수화단계는 일반적인 경우이고 활용측면에서는 Stage II의 시기를 시공특성상이나 용도에 따라 자유롭게 조절할 필요가 있다. 현재 시멘트제조기술과 이용기술은 시멘트의 작업성확보와 밀접한 관계가 있는 Stage II의 시기를 수습분에서 24시간 이상까지 자유롭게 조절할 수 있는 단계까지 발전해 있다.

(3) 수화속도

시멘트 클링카광물별로 수화속도를 관찰해보면 그림 5와 같이 C₃A>C₂S>C₄AF>C₂S의 순서이지만 클링카광물의 수화속도를 적당히 지연시키기 위해 시멘트 제조공정에서는 석고를 첨가하는 것이다.

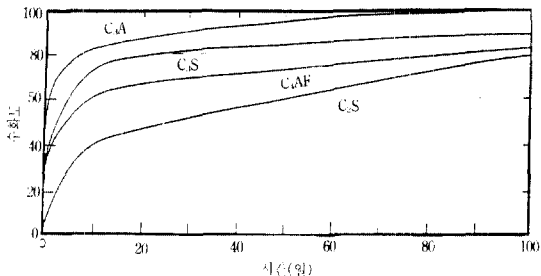


그림 5. 시멘트 클링커 광물별 수화속도

(4) 수화열

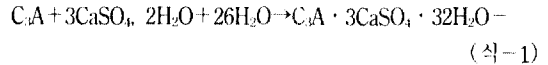
클링카광물의 수화열발생은 표 1과 같이 C₃A, C₂S가 가장크므로 대형구조물공사(특히 댐공사)에서는 C₃A, C₂S의 함량이 적게 함유된 중용열시멘트를 사용하고 반면 공기단축 또는 한중공사등에서는 초기경화가 빠르고 발열량이 큰 C₃A, C₂S광물함량이 많은 조강시멘트를 사용하고 있다.

표 1. 시멘트광물의 수화발열량

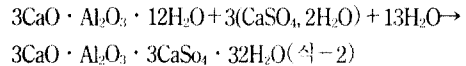
광 물	수화열(Cal/g)
C ₃ S(Alite)	120
C ₂ S(Belite)	60
C ₃ A + CSH ₂ (석고)	320
C ₄ AF + CSH ₂ (석고)	100

3. 3 화학저항성

클링카광물에서 C₃A는 식-1의 반응식에서 알 수 있듯이 석고와 반응하여 에트리징사이트를 생성하고 이때 팽창반응이 발생된다.



한편 황산염이 풍부한 토양에 C₃A가 다량 함유된 시멘트를 사용할 경우 토양에서 용해되어 구조물 내부로 유입된 황산염은 C₃A수화물과 재결합하여 팽창성이 큰 에트리징사이트 수화물을 생성하므로써 팽창반응을 유발하고 이것이 구조물에 심각한 변형과 균열발생을 일으킬수 있다(식-2 참조). 따라서 화학저항성을 높이기 위해서는 C₃A가 적게 함유된 5종시멘트의 사용이 권장된다.



3. 4 시멘트의 강도발현

시멘트의 강도는 물과 접촉하여 생성된 각 수화생성물, 즉 C-S-H gel, Ettringite 등의 결정이 그림 6과 같이 시간이 경과됨에 따라 성장하여 서로 엉키면서 치밀한 조직을 형성하여 재령 경과에 따라 강도가 증가된다. 한편 사진 1, 2, 3은 주사전자현미경으로 조결, 종결, 3일경과 시점

에서의 시멘트수화 조직상태를 관찰한 것이다.

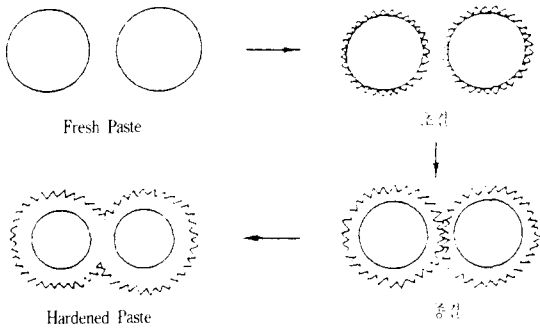


그림 6 강도발현 과정에서 수화생성물의 결정 성장 모형

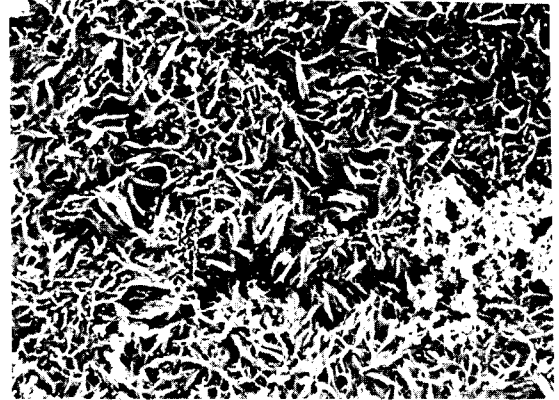


사진.3 수화 3일 재령에서 조직관찰

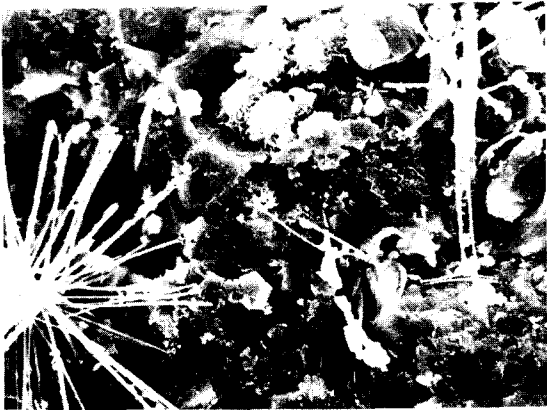


사진.1 시멘트 초결시점에서 Ettringite 침상 결정생성

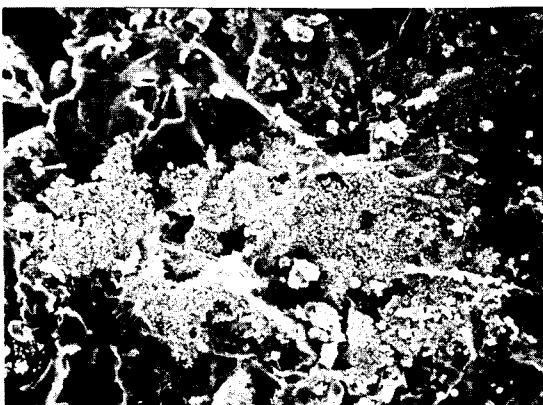


사진.2 시멘트 종결시점에서 C-S-H gel 및 Ettringite 결정생성

4. 시멘트종류별 적용분야

4.1 적용분야

포틀랜드시멘트는 표2와 같이 4가지 수화광물이 강도 발현, 수화열, 화학저항성, 수화속도 특성이 각기 다르므로 이들 특성을 고려하여 용도에 맞게 조절하여 5가지 포틀랜드시멘트로 구분될 수 있으며 각국별로 구분한 것은 표3과 같고 포틀랜드시멘트 종류 및 용도 및 특성은 표4와 같다. 이와같이 포틀랜드시멘트는 C₁S, C₂S, C₃A, C₄AF광물의 함량변화에 따라 5종류의 포틀랜드시멘트를 제조할 수 있다.

표 2. 클링카 광물의 특성

특성	수화광물				
	C ₁ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
강도 발현	단기	大	小	大	小
	장기	大	大	小	小
수화열(발열도)	中	小	大	小	
화학저항성	中	비교적大	小	中	
수화속도	보통	늦다	빠르다	늦다	

표 3. 시멘트 종류별 각국분류

종류	규격	KS	ASTM	JIS	BS
		보통	1종	Type I	보통
중용열	2종	Type II	중용열		
조강	3종	Type III	(초)조강		Rapid hardening
저열	-	Type IV	-		Low heat
내황산염	-	Type V	내황산염		Sulfate resisting

표 4. 시멘트 종류별 적용분야

시멘트의종류	특 성	주 용 도
보통 포틀랜드 시멘트(Type I)	MgO, SO ₃ , Ig·Loss가 규정되어 있고 분말도, 응결 및 강도도 각각 규정되어 있으며 일반적으로 보편 타당성인 성질을 구비하고 있음.	토목 건축공사에 가장 넓게 사용되고 있음.
중용열 포틀랜드 시멘트(Type II)	C ₃ A 8% 이하의 규정. 수화열은 70Cal/g(7H) 80Cal/g(28H) 이하로 규정	일반적으로 Mass Concrete용으로 댐, 교량공사, 도로공사 및 구조물 기초공사 등에 이용되고 있음.
조강 포틀랜드 시멘트(Type III)	C ₃ S함유량이 높고 조기강도 (1H, 3H) 발현을 크게 함.	건축공사의 경우에 보통 포틀랜드 시멘트 대용으로 사용되며 주로 시멘트 2차 제품 및 한중공사 등에 사용하고 있음.
저열 포틀랜드 시멘트(Type IV)	수화열은 60Cal/g(7H) 70Cal/g(28H) 이하로 규정	Type II Cement와 동일
내황산염 포틀랜드 시멘트(Type V)	C ₃ A 5%이하로 규정 C ₃ A 함유량을 적게하여 황산염에 대한 저항성을 크게 하고 있음.	황산염을 많이 포함하는 해수, 토양, 지하수에 접촉하는 부위의 콘크리트공사, 원자로공사에 사용되고 있음.

4. 2 콘크리트 특성

(1) 작업성

포틀랜드 시멘트종류별로 콘크리트의 동일 작업성유지를 위한 요구단위 수량은 그림 7과 같이 1종, 2종, 5종시멘트 경우 거의 대동소이하나 조강시멘트 경우는 약 5~10kg/m³의 단위수량이 추가 요구되고 있으며 시간경과에 따른 작업성저하(Slump loss)도 그림 8과 같이 1~2cm정도 크

므로 콘크리트배합설계시 고려 되어야 할 부분이다.

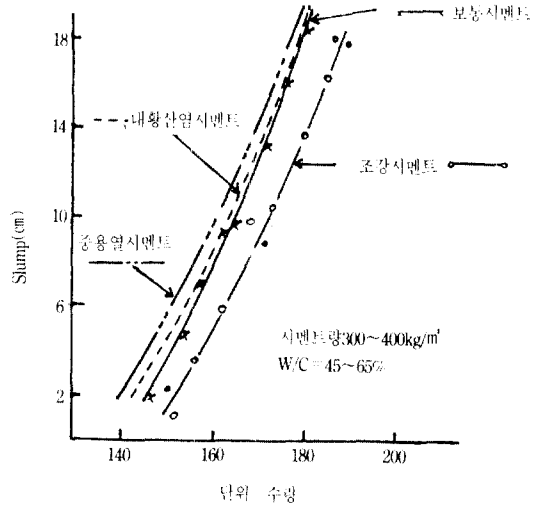


그림 7. 시멘트 종류별 요구 단위수량

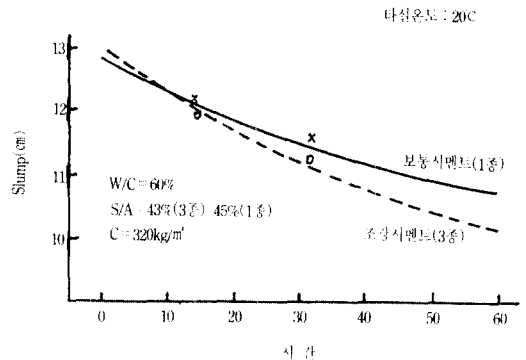


그림 8. 시멘트 종류별 Slump loss

(2) 길이변화

건조수축은 시멘트의 화학조성 영향을 받아 표 5와 같이

표 5. 시멘트 종류별 건조수축률

시멘트종류	길이변화율 (×10 ⁻⁴)	중량감소율 (%)
보통 포틀랜드 시멘트	16.3±1.7	9.2±0.4
중용열	12.2±0.5	10.2±0.1
조 강	15.2±1.5	8.7±0.5
B 종 고 로 시 멘 트	18.4±3.2	9.4±0.7
C 종	22.5±2.3	9.3±0.5

포틀랜드시멘트 종류별로 다소 건조수축 차이가 있으며 그중 중용열시멘트가 건조수축이 가장 작음을 알 수 있다.

(3) 콘크리트 단열온도상승

포틀랜드 시멘트 종류별 콘크리트 단열온도 상승은 조강시멘트>보통시멘트>내황산염시멘트>중용열 시멘트이며, 따라서 중용열시멘트는 단열온도 상승이 작아 Mass구조물의 적용에 추천되고 있다.

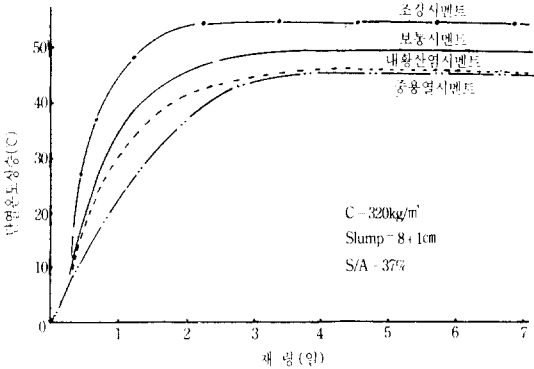


그림 9. 시멘트 종류별 콘크리트 단열온도상승

(4) 강도

포틀랜드 시멘트종류별 동일 콘크리트 배합조건에서

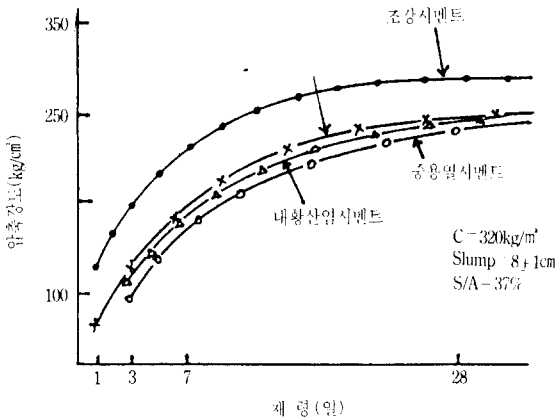


그림 10. 시멘트종류별 콘크리트강도

강도발현 특성을보면 조강시멘트를 제외하고는 28일 강도 수준은 대동소이하다. 이러한 결과로 볼때 3종시멘트는 초기강도 및 장기재령강도가 우수하므로써 한중공사와 초기타형이 요구되는 콘크리트 2차제품에서의 고강도 콘크리트제조에 이용이 유리하다.

4. 3 포틀랜드 시멘트종류별 시공예

(1) 중용열(2종)시멘트

국내에서 중용열시멘트의 대량사용은 충주댐 공사였으며 사용시멘트의 평균 품질수준과 실용배합 조건에서의 콘크리트 내부온도상승 실험결과는 각각 표 6과 그림 11과 같다.

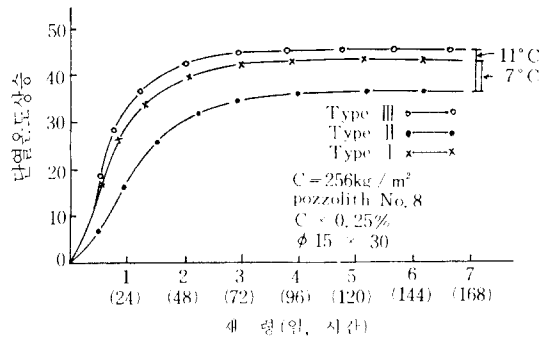


그림 11. 시멘트 종류별 콘크리트 단열 온도상승 (Adiabatic Calorimeter 측정)

(2) 조강 시멘트

조강시멘트는 조강성과 고강도 특성을 요구하는 공사에 주로 사용되고 있다. 특히 고강도레미콘 재제로용으로 이용되어 88올림픽

표 7 '88올림픽대교 고강도 레미콘의 품질

구분	재령	압축강도 (kg/cm²)		
		3일	7일	28일
88올림픽대교		350	430	510

표 6. 중용열 시멘트의 품질

시멘트	항목	Blaine (cm²/g)	응 결		압축강도 (kg/cm²)			수화열 (cal/g)		휨강도 (kg/cm²)			
			W/C(%)	초결	종결	3일	7일	28일	7일	28일	3일	7일	28일
중용열	3000	24.5	330	7:30	140	220	350	58	72	25	55	75	
보통	3200	25.0	300	7:00	180	250	350	70	85	30	60	70	

표 8. 조강 시멘트의 증기양생 콘크리트 강도

온도 보유시간	최 고 온 도 60°C						최 고 온 도 80°C					
	4h		6h				3h			5h		
	재령	탈형강도	7일	28일	탈형강도	7일	20일	탈형강도	7일	28일	탈형강도	7일
조 강	194	334	422	237	359	425	224	337	412	254	336	408
보 통	69	269	382	159	296	375	107	290	381	152	300	376

표 9. 조강 시멘트의 한중공사 시공 경우 콘크리트 강도

구 분	Slump (cm)	W/C (%)	S/A (%)	단 위 재 료 량 (kg/m ³)				압 축 강 도 (kg/cm ²)			
				시멘트	물	모 래	자갈	1 일	3 일	7 일	28 일
조 강	9.0	65	43	250	163	837	1136	31	131	154	190
	9.2	55	41	300	165	779	1148	38	160	205	232
	8.8	45	39	370	167	699	1148	41	200	252	288
보 통	11.0	65	43	250	163	837	1136	6	40	90	146
	11.0	55	42	300	165	779	1148	13	79	130	198
	11.2	45	39	370	167	699	1148	34	130	183	245

대교와 기타 교각용에 시공에 있으며, 조강특성을 요구하는 한중공사 및 콘크리트2차 제품의 적용에도 있다(표 7,8,9).

(3) 내황산염 시멘트

5종시멘트는 국내의 경우 울진원자력발전소 건설공사등 주요 고급건축물 시공에 사용된바 있으며 주로 중동의 유전지역 및 항만공사 시공용으로 수출된 바 있는 시멘트이다. 그림 12,13에서 보는 바와같이 내황산염시멘트는 5% 황산마그네슘 용액에서 재령기간에 따른 팽창율 및 압축강도비가 보통시멘트에 비해 월등히 우수함을 알 수 있다.

4. 국내시멘트 품질수준

국내시멘트 품질수준은 50년대 후반 이후 지속적인 개선으로 외국시멘트의 품질과 비교할 때 동등 이상수준이며 특히 일본, 미주지역 및 홍콩, 싱가포르, 동남지역 등에서 품질의 우위를 확보하여 수출하고 있는 실정이다. 작년현재 시멘트 공급부족으로 외국으로부터 수입된 시멘트를 사용한 소비자는 국내시멘트의 품질우수성을 체험 하였으므로 생각되며 이에 만족치 않고 시멘트업계는 지속적인 품질개선과 다양화를 위한 연구노력이 요구된다.

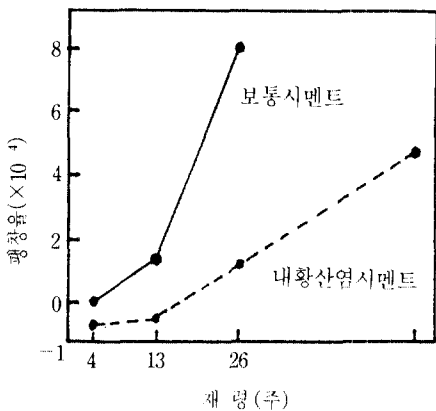


그림 12. 5% MgSO₄용액에서 양생한 Mortar 팽창변화율

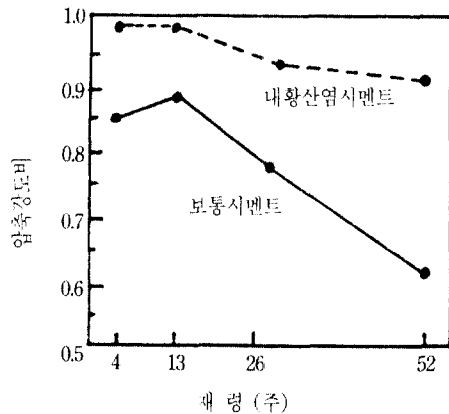


그림 13. 5% MgSO₄용액에서 양생한 Mortar 압축강도 발전성

조건 시멘트 : 모래 : 물 = 1 : 2 : 0.65 Mold 4×4×16cm
 24hr 습윤양생 → 6일수중양생 → 5% MgSO₄용액에 침적

표 10 시멘트 종류별 품질수준

구 분	항 목	응 결		압 축 강 도			
		초 결	총 결	1 일	3 일	7 일	28 일
1 종	KS 규 격	60分 이상	10hr 이하	-	130	200	290
	유 통 시 멘 트	251	6 : 46	77	204	287	375
2 종	KS 규 격	60分 이상	10hr 이하	-	110	180	285
	유 통 시 멘 트	300	7 : 33	-	140	220	350
3 종	KS 규 격	60分 이상	10hr 이하	130	250	280	310
	유 통 시 멘 트	190	5 : 30	182	329	402	481
5 종	KS 규 격	60分 이상	10hr 이하	-	90	160	210
	유 통 시 멘 트	273	7 : 20	81	230	314	481

6. 맺음말

국가기간산업인 시멘트산업은 60년대 이후 경제개발계획에 발맞추어 괄목할만한 성장을 하여 연간 생산량이 약 4500만톤으로 세계 10위권내의 생산국을 바라보게 되었고, 시멘트 제조기술도 업계가 최신제조공법인 NSP 소성공정으로 순조롭게 추진되어 에너지의 성력화를 기하고 있으며 향후 자동화설비와 공해방지 노력에 다각적으로 대처하고

있다. 또한 시멘트 품질도 크게 향상되어 국외에 수출까지 하고 있으며 국내기술진에 의해 시멘트 종류도 점차 다양화되어 특수용도에 이용될 수 있도록 제품의 세분화가 이루어지고 있으나 일부 시멘트 소비자는 시멘트 특성의 이해부족으로 부적절한 시공과 가수(加水) 현상 등 저해요인이 아직도 잔존하고 있는 실정이므로 적절한 이용기술의 숙지와 올바른 시멘트 선택이 필요하다.

會員諸位님에게 알리는 말씀

學會 會員으로서 退職移動 또는 주소 變更이 있을 때에는 곧 學會로 通知하여 주시기 바랍니다.

連絡處 不明으로 會誌發送, 其他連絡이 必要할때 事務上 支障이 많습니다.

또한 아직 會費를 未納하신 분은 우편대체를 利用 納入하여 주시면 감사하겠습니다.

會員여러분의 健康을 밧니다.