



# 중국의 특수시멘트와 이의 제조·기술(3)

전 중 협(中國三河特殊建築材料廠)

## 차 례

### 1. 개 요

### 2. 중국의 특수시멘트와 이의 제조기술

#### 가. 快硬高強水泥 (Rapid hardening & High early strength cement)

- (1) 快硬硅酸鹽水泥 (Rapid hardening portland cement)
- (2) 明礬石高強水泥 (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) 快硬高強鋁酸水泥 (Rapid hardening & High early strength aluminate cement)
- (6) 阿里特硫酸鹽水泥 (Alite-calcium aluminosulphonate cement)
- (7) 超高強水泥 (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) 超速硬高強水泥 (Super high early strength cement)

#### 나. 膨脹劑와 膨脹水泥 (Expansive agents & Expansive cement)

- (10) 膨脹劑와 膨脹水泥 (Expansive agents & Expansive cement)

#### 다. 自應力水泥 (Self stressing cement)

- (11) 自應力鉛酸鹽水泥 (Self stressing aluminate cement)

#### 라. 水工水泥 (Cements for irrigation works)

- (12) 中熱硅酸鹽水泥 (Moderate heat portland cement)
- (13) 低熱微膨脹水泥 (Low heat & Slight expansive cement)

#### 마. 油井水泥 (Oil well cement)

- (14) 油井水泥 45°C/75°C (Oil well cement 45°C/75°C)
- (15) 油井水泥 120°C (Oil well cement 120°C)

#### 바. 기타 特種水泥 (Other special cement)

- (16) 道路水泥 (Highway cement)

### 3. 결 언



## 나. 팽창제와 팽창수회 (Expansive agents & Expansive cements)

### (10) 팽창제와 팽창수회 (Expansive agents & Expansive cement)

1940년대 구소련의 B. B Muxaunob에 의하여 에 트린자이트 수화물의 팽창 Mechanism에 대한 연구가 시작되었다. 이어서 1952년 프랑스의 Lossier는 이를 XRD로 규명하였고, 이에 근거하여 1953년 구소련은 자응력시멘트를 개발, 실용화하였다.

1958년 캘리포니아 대학의 A. Klein은  $C_4A_3S-CaO-CaSO_4$ 계의 팽창제를 개발, 보통시멘트에 첨가함으로써 본격적인 팽창시멘트의 실용화를 개시하였다. 이는 K형 팽창제라 명명되어 현재까지 대표적인 시멘트 팽창제로 널리 사용되고 있다.

이후 S형, M형, O형 등의 팽창제가 개발되었으나, S형, M형은 대개가 생산을 중단하고 일부의 O형이 상용화될 뿐 대개는 K형 팽창제가 사용되고 있다. 팽창제와 팽창시멘트의 종류는 아래의 <표-32>와 같다.

### (가) 사용재료

#### ① $C_4A_3S$

가- (8) 항, 가- (9) 항의 재료로서, 이중 가- (9) 항의  $C_4A_3S$  크링카를 사용하는 것이 성능면, 경제성면에서 유리하다.

#### ② 생석회

생석회는 팽창제 제품의 비표면적과 연관시켜 생각할 수 있다. 팽창제의 비표면적을 높일 경우 사용하는 생석회는 과소(fraud burning)된 것이 유리하다. 이는 양생후기 (3개월 이상 경과)에서도 미팽창성을 발현시킴으로서 양생후기의 건조 수축에 의한 균열을 방지하기 위함이다.

#### ③ 무수석고

용해도가 적은 천연무수석고를 사용하는 것이 유리하다. 천연무수석고라 할지라도 산지에 따라 차가 크므로 유의하여 선택하는 것이 좋다. 이 역시 양생후기에서도 미팽창성 발현을 유도하기 위함이다.

### (나) 제조방법

분쇄정도는 비표면적 3,000~3,800 $cm^2/g$ 으로, 생

<표-32> 팽창제와 팽창시멘트의 종류

종류	성분	사용 방법	판매 형태	대표적인 제조업체
K	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>C_4A_3S</math></li> <li>CaO</li> <li><math>CaSO_4</math></li> </ul>	보통시멘트에 첨가 (시멘트비 5~15%)	1) 팽창제 2) 팽창시멘트	<ul style="list-style-type: none"> <li>Medusa portland cement co. (美)</li> <li>Kauser cement &amp; gypsum corp. 외 다수 업체 (美)</li> <li>電氣化學工業, 日本시멘트</li> <li>浙江力吨水泥廠의 多數 (中國)</li> <li>韓一시멘트工業 (株)</li> </ul>
S	보통시멘트 중 $C_3A$ 와 $CaSO_4$ 함량을 제고	직접 사용	팽창시멘트	General portland cement co. 외 수 개 사 (美)가 생산했으나 현재는 생산 중단
M	<ul style="list-style-type: none"> <li>알루미나시멘트 또는 calcium aluminate</li> <li><math>CaSO_4</math></li> </ul>	보통시멘트에 첨가 (시멘트비 5~15%)	팽창제	Universal Atlas cement (美), Ciments Lafarge, 구소련 등이 생산하였으나 현재는 생산 중단
O	CaO	보통시멘트에 첨가 (시멘트비 8~10%)	팽창제	小野田시멘트社

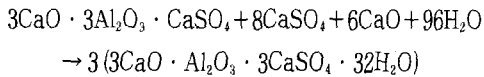
〈표-33〉 K형 팽창제의 화학성분

상 품 명	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	SO <sub>3</sub> %	비 고
팽 창 제 ①	11.38	47.35	30.18	I - 10항의 C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S로 제조된 제품 (비표면적 3,250cm <sup>2</sup> /g)
덴카 CSA	13.4	47.2	32.0	電氣化學製品 (비표면적 2,970cm <sup>2</sup> /g)

석회의 소성정도와 무수석고의 용해도에 따라 결정한다. 재료의 배합비는 C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S 30~40%, 생석회 10~20%, 무수석고 40~60% 정도다. 이렇게 제조된 팽창제의 화학성분은 위의〈표-33〉과 같다.

(다) 수 화

K형 팽창시멘트에서 팽창성 혼화제의 성분은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, CaSO<sub>4</sub>가 주성분이고 대상은 보통시멘트이다. 에트린자이트를 구성하는 성분은 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>O이다. 이를 간단한 식으로 표시하면 아래와 같다.



에트린자이트의 생성량과 팽창량은 상관성이 인정되지만 에트린자이트 생성이 종료된 후에도 팽창은 지속된다. 이것은 생성된 에트린자이트의 결정이 커지는 과정에서 팽창이 되는 것으로 사료된다.

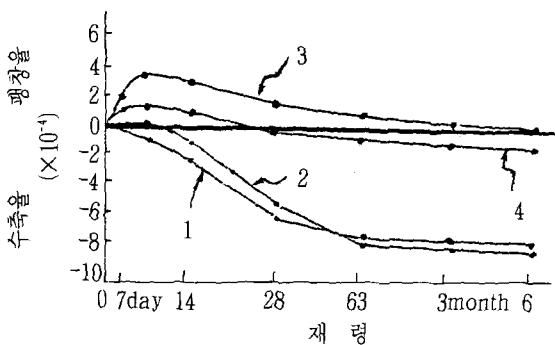
(라) 팽창시멘트 몰탈의 물리성능

팽창시멘트 몰탈은 일반적으로 벽이나 바닥 미장 몰탈로 사용된다. 건조 수축을 보상하여 균열발생을 방지하는 목적인데 이의 물리적 성상은 〈그림-15〉와 같다.

이외에 보통시멘트, 명반석, 무수석고와 고로수재를 재료로한 明礬石膨脹水泥 (Alunite expansive cement), 石膏礬土膨脹水泥 (Gypsum-Alunite expansive cement) C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S, 황산반토, 무수석고 생석회를 재료로 한 UEA라는 K형 팽창제, 석회석과 점토를 소성한 크링카에 명반석과 석고를 혼합분쇄 (비표면적 2,000~2,400cm<sup>2</sup>/g) 한 EA라고 하는 팽창제 등이 생산되고 있다.

다. 自應力水泥 (Self stressing cements)

自應力시멘트는 膨脹性이 큰 시멘트로서 경화과



- 1 : 보통시멘트 몰탈 (수중양생)
- 2 : 보통시멘트 몰탈 (기건양생)
- 3 : 팽창시멘트 몰탈 (수중양생)
- 4 : 팽창시멘트 몰탈 (기건양생)

〈그림-15〉 팽창시멘트 몰탈의 수축·팽창성



정에서 팽창력으로 인하여 콘크리트의 조직을 치밀하게 하는데 이러한 자용력은 수축보상으로 균열을 방지한다. 이러한 自應力시멘트는 압력관, 파이프, 폴, 콘크리트관, 지하건축, 창고, 도로포장, 공장로면 등의 시공에 이용된다.

1957년 중국에서는 自應力硅酸鹽水泥를 개발하여 압력관 제조에 적용하였다. 당시 1:2 콘크리트 배합비에서 自應力値는 일반적으로 1.96~2.94 Mpa 정도였다. 1970년대에 중국은 自應力鉛酸鹽水泥(Self aluminate Cement)를 개발하면서 自應力値를 4.9Mpa에서 10Mpa에 도달하기에 이르렀다. 자용력 시멘트의 주요 기술지표는 아래의 <표-34>와 같다.

현재 중국에서는 自應力硅酸鹽水泥(Self stres-

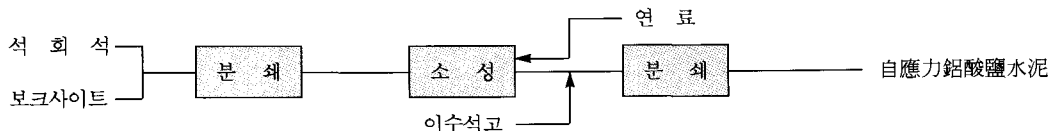
sing ordinary Portland cement), 自應力鉛酸鹽水泥(Self stressing aluminate cement), 明礬石自應力水泥(Self stressing alunite cement), 自應力鐵鉛酸鹽水泥(Self stressing aluminoferrite cement) 등이 생산되고 있다. 이 중에서 自應力鉛酸鹽水泥에 대하여 소개한다.

(11) 自應力鉛酸鹽水泥 (Self stressing aluminate cement)

이 시멘트는 경제건설 제4차 시기인 1970년대 초 경제건설에 따라 대량의 시멘트 콘크리트 압력관을 사용하게 되면서 시작되었다. 이에 1973년 自應力鉛酸鹽水泥가 개발되고 1978년에는 국가표준이 제정되었다. 현재 이 시멘트의 생산량은 연간 30만톤

<표-34> 自應力水泥의 주요 기술지표

시멘트의 종류		자용력치 (Mpa)		자유팽창시체의 압축강도 (Mpa)		구속팽창시체의 압축강도 (Mpa)	
		7일	28일	7일	28일	7일	28일
自應力硅酸鹽水泥			3.0		38.0		
自應力鉛酸鹽水泥		3.5	4.5	30	35.0		
自應力硫鉛酸鹽水泥	35	2.5	3.4				
	45	3.4	4.4	27	36.8		
	60	4.4	5.9				
自應力鐵鉛酸鹽水泥	35	2.5	3.5				
	45	3.4	4.5	27	36.8		
	60	4.4	6.0				
구소련, 自應力시멘트	20		1.96	19.6	29.4	24.5	39.2
	40		3.92	21.6	34.3	26.5	49.0
	60		5.88	24.5	39.2	28.4	58.8



<그림-16> 自應力鉛酸鹽水泥의 제조공정도

정도로서 상하수도관, 가스관, 발전소와 화학공장의 배수관, 농촌의 관개수로관 등의 용도로 생산되고 있다.

(가) 제조방법

크링카의 주요 광물은 CA, CA<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>AS와 석고로 구성되어 있으며 이중 CA 함량이 많아야 한다.

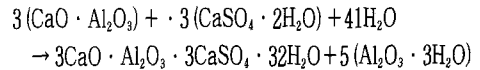
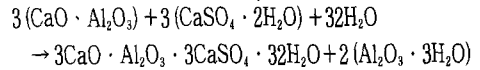
SiO<sub>2</sub> 함량은 7%를 초과해서는 안되며 석고의 품위는 SO<sub>3</sub> 40% 이상이어야 한다. 이 크링카중 SiO<sub>2</sub> 함량이 많고 석고의 함량이 낮으면 C<sub>2</sub>AS와 C<sub>2</sub>S의 대량 생성으로 시멘트의 自應力과 강도가 떨어진다. 시멘트의 분말도는 +80 $\mu$ m 10% 이하, 석고의 첨가량은 SO<sub>3</sub> 8.0% 이하, 그리고 석고의 응결시간은 초결 30분 이상 종결 4시간 이하로 조정한다.

(나) 시멘트의 수화

自應力鉛酸鹽水泥의 주요 광물인 CA (CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)는 경화는 빠르나 응결은 정상이고 초기에 높은 강도를 발현한다. CA<sub>2</sub> (CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)는 수화속도가 느리고 강도발현도 늦어서 후기강도 발현에 기여한다. C<sub>2</sub>AS는 일반적으로 수경성을 발휘하지 못하

며 단지 수화 광물의 유익한 소모성 광물이다.

시멘트에 물을 가하면 CA, CA<sub>2</sub>와 석고는 반응을 하여 에트린자이트와 수화산화알미늄을 형성한다.



아래의 <그림-17>에서와 같이 에트린자이트와 AH<sub>3</sub>는 장기간(28일, 10년, 12년) 안정적으로 존재한다.

(다) 시멘트 몰탈과 콘크리트의 성능

① 우수한 자응력

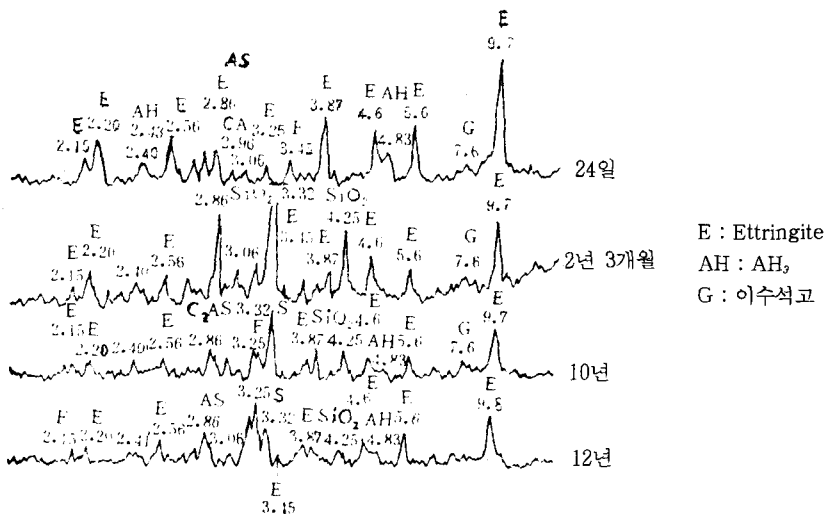
自應力鉛酸鹽水泥의 28일 수중양생 자응력치는

1 : 1몰탈 : 8.0Mpa

1 : 2몰탈 (또는 콘크리트) : 5.0Mpa

1 : 3몰탈 (또는 콘크리트) : 3.0Mpa

자응력치가 높다는 것은 팽창성이 크고 철근에 대한 引應力(Tensile Stress)이 크다는 의미임으로 대형의 자응력관 제조에 유리하다.



<그림-17> 自應力鉛酸鹽水泥 수화광물의 장기재령 XRD Pattern



- ② 우수한 항침 기밀성
- ③ 균열 억제
- ④ 황산염에 대한 저항성
- ⑤ 철근부식에 대한 항부식성

### 라. 水工水泥 (Cements for irrigation works)

大塊·大體積콘크리트를 요하는 지하수개발공사, 지하공사, 항만공사 등에 사용되는 시멘트는 中熱 내지 低熱시멘트와 耐黃酸鹽시멘트를 사용한다.

현재 중국에는 中熱硅酸鹽水泥 (ASTM Type II, Moderate heat of Portland cement), 低熱鑛渣硅酸鹽水泥 (Portland Blastfurnance Slag cement), 低熱粉煤灰硅酸鹽水泥 (Portland Flyash cement), 低熱微膨脹水泥 (Low heat & Slight expansive cement), 粉煤灰低熱微膨脹水泥 (Low heat & Slight expansive flyash cement), 抗硅酸鹽水泥 (ASTM Type V, Sulfate resisting Portland cement) 등 많은 水工시멘트가 적절한 용도에 널리 사용되고 있다.

중국에서 이러한 시멘트가 널리 사용되는 것은 산업부산물인 수재와 플라이애쉬를 활용한다는 제조경제성의 문제도 있지만, 수재와 플라이애쉬는 보통 시멘트에 15% 이하의 한도에서 쓸 수 있도록 국가 지표(공업표준)에 규정하고 있어 이의 구득문제가 그리 쉽지가 않다. 더욱이 현실적으로는 보통시멘트에 30% 정도까지 혼입하는 실정이어서 硅酸鹽水泥 425, 325級이라면 수재나 플라이애쉬가 다량 혼입된 것으로 보면 큰 차이가 없다. 그러므로 중국에서의 중용열 내지 저열시멘트와 내황산염시멘트의 많은 수요는 적절한 용도에 최적의 시멘트를 생산하여 사용하고 있다고 보는 것이 옳다.

상기한 시멘트 중에서 中熱硅酸鹽水泥와 低熱微膨脹水泥에 관하여만 소개키로 한다.

〈표-35〉 크링카 광물의 수화열

(단위: KJ/kg)

광물명	3일	7일	28일	3개월
C <sub>3</sub> S	403.8	458.1	485.7	519.6
C <sub>2</sub> S	21.3	103.2	165.5	183.5
C <sub>3</sub> S	589.4	658.8	871.9	926.7
C <sub>4</sub> AF	93.2	249.1	377.5	415.5

〈표-36〉 크링카 광물조성과 수화열

中熱硅酸鹽水泥의 級號와 試料	광물조성 (%)		수화열 (KJ/kg)	
	C <sub>3</sub> S	C <sub>3</sub> A	3일	7일
525 (A)	52.10	4.59	240.4	269.0
525 (B)	52.20	4.71	227.8	259.2
525 (C)	51.10	2.29	214.6	255.0

〈표-37〉 시멘트 입도와 수화열의 관계

시료	입도 (+80 $\mu$ m)	7일 수화열 (KJ/kg)
1	6.7	277.1
2	3.0	285.5
3	1.0	300.1

### (12) 中熱硅酸鹽水泥 (ASTM Type II, Moderate heat of portland cement)

#### (가) 시멘트 수화열에 영향을 미치는 주요 요소

먼저 크링카의 광물조성에 있어 수화열을 낮추기 위하여는 C<sub>3</sub>A의 함량을 낮게 조정해야 한다. 그리고 Free CaO는 加水後 발열반응을 일으키니 이 또한 조정을 요한다. 〈표-35〉는 크링카 單礦物의 수화열이고, 〈표-36〉은 광물조성의 수화열이다.

시멘트의 입도가 지나치게 미세하면 시멘트의 수화반응 속도가 빨라지고 발열반응이 빨라져서 시멘트의 초기 수화열이 상승된다. 위의 〈표-37〉은 시멘트 입도와 수화열의 관계이다.

#### (나) 제조방법과 시멘트의 물리 성능

조합원료 중 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분을 적게 해야 한다. 그러

〈표-38〉 中熱硅酸鹽水泥 525의 광물조성과 물리성능

시료	광물 조성 (%)				KH (LSF)	n (SM)	P (In)	분말도		응결시간		압축강도 (Mpa)			수화열 (KJ/kg)	
	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> A F				+88 Mpa (%)	비표면적 (cm <sup>2</sup> /g)	초결	중결	3일	7일	28일	3일	7일
공장A	54.67	19.41	4.38	15.00	0.902	2.18	0.98	6.7	3,120	3:33	4:56	26.7	41.0	61.1	211.6	255.0
공장B	50.88	24.95	5.00	13.60	0.884	2.39	1.00	5.7	2,360	2:48	3:52	27.5	43.9	61.2	229.9	263.6

〈표-39〉 低熱微膨脹水泥의 물리성능

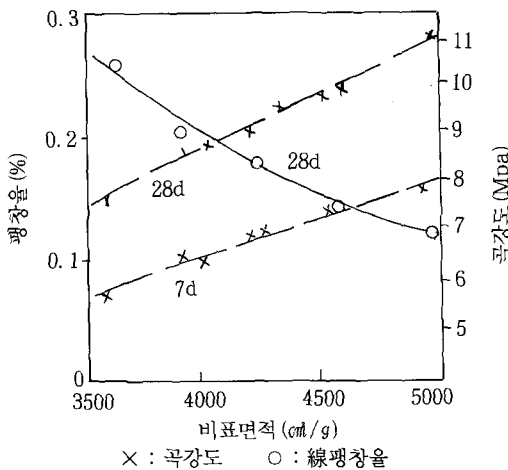
시료	주도 (%)	응결시간		압축강도 (Mpa)			곡강도 (Mpa)			線 팽창 (%)			수화열 (KJ/kg)	
		초결	중결	3일	7일	28일	3일	7일	28일	1일	7일	28일	2일	7일
공장1	25.3	2:30	3:42	9.1	23.3	39.3	2.1	5.8	9.8	0.065	0.174	0.208	142	163
공장2	25.8	2:02	3:04	15.3	33.2	46.7	3.3	7.7	10.9	0.064	0.143	0.158	159	188
공장3	25.8	1:36	3:13	11.4	28.7	47.0	2.5	7.5	10.8	0.105	0.235	0.246	155	172
공장4	26.0	3:32	5:15	26.4	34.2	45.5	5.7	8.7	10.3	0.064	0.140	0.148	163	192

효율이 저하되는데 이를 보완하기 위하여 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분을 너무 낮게 하지 않는 것이 좋다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량은 0.9±0.2% 정도가 적합하다.

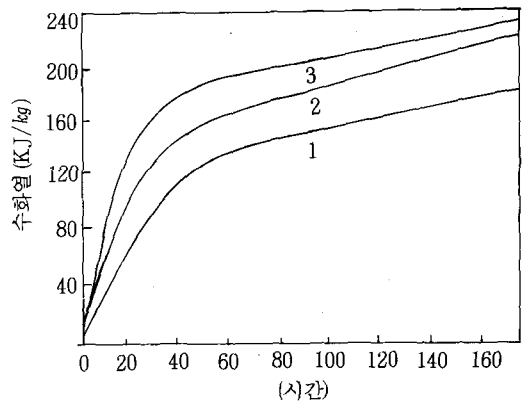
시멘트 중의 알카리 성분은 大塊콘크리트 타설시, 특히 사용하는 골재에 알카리 성분이 많을 경우는 콘크리트 안전에 치명적인 영향을 줄 수가 있다.

그러므로 크링카 중 Total alkali 함량(Na<sub>2</sub>O+1.658K<sub>2</sub>O)은 0.6%를 초과하지 말아야 한다. 위의 〈표-38〉은 보편적인 中熱硅酸鹽水泥 525의 광물조성과 물리성능이다.

(13) 低熱微膨脹水泥 (Low heat & Slight expansive cement)



〈그림-18〉 低熱微膨脹水泥의 비표면적과 곡강도, 線팽창율과의 관계



1: 低熱微膨脹水泥 2: 低熱鐵渣硅酸鹽水泥 3: 中熱硅酸鹽水泥

〈그림-19〉 低, 中熱水泥의 수화열 비교



이 시멘트는 기본상 고로시멘트의 主要 組成과 유사하다. 시멘트 중 SO<sub>3</sub>의 함량이 4~6% 정도로서 황산염의 함량이 높고 사용하는 석고가 무수석고라는 점이 다르다. (한국에서도 고로시멘트 제조에 이수석고 SO<sub>3</sub> 기준 1.0%+무수석고 SO<sub>3</sub> 기준 1.0% 정도로 이수석고와 무수석고를 혼용하고 있다.)

이는 시멘트의 미팽창 성능과 초기강도, 곡강도를 향상시키고 황산염에 대한 저항성을 향상시키기 위함이다. 이러한 성능의 부여는 大塊 콘크리트공사나 항만공사에 필수요건이다.

이 시멘트의 특징은 中熱硅酸鹽水泥에 비하여 미팽창성이 있고, 특히 수화열이 적다는 것이다. 앞장의 <표-39>는 低熱微膨脹水泥의 물리성능이다.

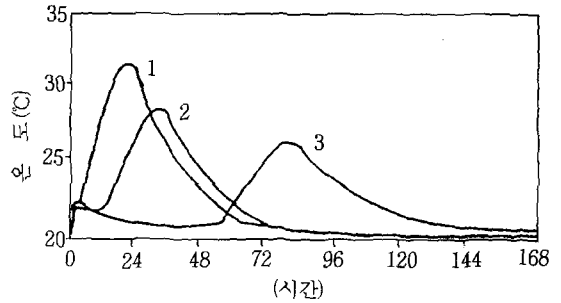
시멘트의 비표면적이 증가하면 곡강도는 높아지고 線팽창율은 적어진다. 비표면적과 곡강도, 線팽창율과의 관계는 앞장의 <그림-18>과 같다.

低熱微膨脹水泥의 수화열은 中熱硅酸鹽水泥에 비하여는 물론, 低熱鐵渣硅酸鹽水泥에 비하여도 3일, 7일 40~50KJ/kg 낮다. 이들 시멘트의 수화열은 앞장의 <그림-19>와 같다.

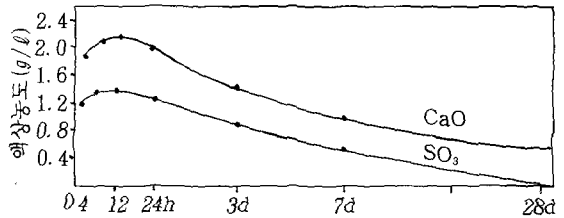
低熱微膨脹水泥는 비교적 낮은 알칼리도와 미팽창 성능으로 경화체가 치밀하여 내황산염시멘트보다도 우수한 황산염에 대한 耐蝕성능을 가지고 있다.

低熱微膨脹水泥에 唐蜜(Molasses)의 첨가는 강도를 증진시키기는 외에 수화발열속도를 연장 개선시킨다. 이를 첨가치 않은 시멘트의 수화발열 peak는 18h 전후인데, 이를 0.15% 첨가시에 32h, 8h로 시멘트의 수화발열 peak가 연장된다. 다음의 <그림-20>은 低熱微膨脹水泥에 唐蜜(Molasses)을 첨가한 시멘트의 수화발열 peak 시간의 대비이다.

低熱微膨脹水泥의 수화과정에서 크리크 광물은 신속히 水解하고 황산염과 수재중의 활성물질이 용해하여 새로운 수화광물을 생성하는데 SO<sub>3</sub>, CaO는 재령에 따라 액상농도가 부단히 변화한다. <그림-



1: 無添加 2: 0.15% 唐蜜 A 3: 0.15% 唐蜜 B  
<그림-20> 唐蜜의 첨가가 低熱微膨脹水泥의 수화 발열 peak 시간에 미치는 영향



<그림-21> 低熱微膨脹水泥의 수화과정에서의 液相組分의 농도곡선

21)은 加水(시멘트 1: 10 水)後 재령에 따른 Cao 와 SO<sub>3</sub>의 액상농도 변화이다.

### 마. 油井水泥 (Oil well cement)

석유, 천연가스의 탐사개발 중, 최적의 양질, 시멘트의 사용은 채유층과 채기층의 정확한 평가와 실제의 석유, 가스생산에 중요한 재료의 역할을 담당하고 있다.

시멘트의 주입작업에서, 특히 深井(2,500~4,000 m)와 超深井(4,000m 이상)에서 장기적인 채유생산을 위한 최적의 油井시멘트 주입과 이의 주입공법은 많은 기술을 요한다. 이는 油층과 氣층의 암층 구조, 압력, 열 그리고 도관, 시멘트 등 재료에 대한 산화, 壓製, 열에 대한 내구성 문제 등 여러가지를 검증해야 할 많은 因素가 있기 때문이다.



그러므로 油, 氣井의 깊이에 따라 이에 최적한 시멘트의 생산과 시멘트 몰탈의 설계, 그리고 이의 주입(Grouting) 공법은 완벽한 사전 설계와 검증에 의해서만 가능하다.

1991년 이전, 중국은 구소련, 루마니아, 불가리아, 등의 규격을 참고하여 油井水泥 45℃(JC 241-78), 油井水泥 75℃/95℃(GB 202-78), 油井水泥 120℃(DB/5111Q11002-88) 高温油井水泥(JC 237-78)을 국가 표준으로 제정하여 생산된 油井시멘트는 黑龍江省 大慶, 山東省 東營, 河北省 任丘, 天津, 遼寧省, 盈錦, 青海省 玉門, 新疆省 南疆 등의 油·氣井개발과 생산에 사용되고 있다.

1991년 이후 API규격을 적용하여 API Grade A, B, C, D, E, F, G, H, J와 超深井 5,000m 이상의 特種油井水泥를 개발 생산함으로써 油井시멘트의 생산을 국제화하였다.

이하에서는 油井水泥 45℃/75℃(低深井用)과 油井水泥 120℃(中深井用) 2종만을 소개키로 한다.

(14) 油井水泥 45℃/75℃(Oil well cement 45℃/75℃)

45℃ 油井시멘트는 일반적으로 1,500m 이내의 油·氣井 注入(Grouting)작업에 사용되는 시멘트이고, 75℃ 주정시멘트는 1,500~2,000m 油·氣井에 사용되는 시멘트이다.

(가) 성능 요구

- ① MgO : 클링카 중 MgO 5.0% 이하
- ② SO<sub>3</sub> : 시멘트 중 SO<sub>3</sub> 3.0% 이하
- ③ 입도 : 시멘트의 입도 +0.080mm 15% 이하
- ④ 안정도 : 합 격
- ⑤ 시멘트 몰탈의 유동도 : W/C 0.5일 때, 45℃

<표-40> 油井水泥 45℃/75℃의 응결시간

시멘트	양생조건		W/C	응결시간	
	온도(℃)	압력		초결	종결
油井水泥 45℃	45 ± 2	상압	0.5	1:30~3:30	초결후 1:30이내
油井水泥 75℃	75 ± 3	상압	0.5	1:45~3:30	초결후 1:30이내

<표-41> 油井水泥 45℃/75℃의 강도

시멘트	양생조건		W/C	곡강도
	온도(℃)	압력		
油井水泥 45℃	45 ± 2	상압	0.5	3.4 이상
油井水泥 75℃	75 ± 3	상압	0.5	5.4 이상

<표-42> 油井水泥 45℃/75℃의 크링카 광물조성

시멘트	크링카의 광물조성 (%)				
	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	Free CaO
油井水泥 45℃	53~59	20~14	7~9	14~12	< 1.0
油井水泥 75℃	50~60	25~15	3~5	17~15	< 1.0



油井시멘트는 185mm 이상, 75°C 油井시멘트는 195mm 이상

- ⑥ 시멘트 몰탈의 비중 : W/C=0.5일 때, 1.80 이하
- ⑦ 응결시간 : 앞장의 <표-40>에 부합되어야 한다.
- ⑧ 강도 : 앞장의 <표-41>에 부합되어야 한다.

(나) 제조 기술

45°C/75°C 油井시멘트의 제조방법은 기본상 보통 시멘트 제조와 동일하다.

45°C 油井시멘트의 요구성능이 시멘트의 응결과 경화가 빠르고, 초기강도가 높아야 하고, 시멘트 몰탈의 유동성이 양호해야 하기 때문에 高石灰飽和比, 高C<sub>3</sub>A의 크링카를 선택해야 한다.

75°C 油井시멘트는 45°C 油井시멘트에 비하여 油·氣井의 깊이가 깊어서 유동성이 더욱 양호해야 하기 때문에 크링카의 C<sub>3</sub>A 함량을 적게 하고 시멘트의 비표면적을 다소 낮게 조정해야 한다.

① 원 료

석회석 : CaO 52% 이상, 크기는 15mm 이하  
점토 : 45°C 油井시멘트 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13~14%, 부착수분 2% 이하.

75°C 油井시멘트 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 12% 이상, 부착수분 2% 이하.

② 크링카의 광물조성

크링카의 광물조성은 아래의 <표-42>와 같다.

③ 시멘트의 분쇄

이수석고의 탈수를 방지하기 위하여 크링카의 크기는 15mm 이하 이수석고(SO<sub>3</sub> 40% 이상)의 크기는 20mm 이하로 하고, 분쇄기의 시멘트 온도는 90°C를 초과해서는 안된다. 일반적인 油井시멘트의 입도와 시멘트 중 SO<sub>3</sub> 함량은 위의 <표-43>과 같다.

(15) 油井水泥 120°C (Oil well cement 120°C)

120°C 油井水泥는 C<sub>2</sub>S 함량이 많은 지연형 시멘

<표-43> 油井水泥 45°C/75°C의 입도와 SO<sub>3</sub> 함량

시멘트	분말도		시멘트 중 SO <sub>3</sub> 함량 (%)
	+0.080mm (%)	비표면적	
油井水泥 45°C	4.0	3,450	2.3
油井水泥 75°C	6.0	2,700	2.1

트이다. 고온, 고압수열 조건에서 비교적 낮은 주도로서도 우수한 유동성능을 발휘하여 장거리 壓送과 시간에 적응할 수 있는 耐高溫性, 深井 3,500~4,000m 油·氣井 固井공사에 사용할 수 있는 재료이다. 이의 제조를 위한 원료로써 석회석, 점토, 사암, 안정제 등은 엄선되어야 한다.

(가) 크링카의 광물조성

이 시멘트는 일정한 수열조건하에서 견디고 비교적 완만한 응결과 고온에서 강도 유지를 위하여 크링카 중 수화속도가 완만한 高含量의 C<sub>2</sub>S와 C<sub>4</sub>AF, C<sub>3</sub>S로 조성되었다. 즉 C<sub>2</sub>S -C<sub>4</sub>AF가 기본 성분이다. C<sub>2</sub>S의 기본 함량은 80~85%이다.

(나) 물리성능

일반적인 油井水泥 120°C의 물리성능은 다음의 <표-44>와 같다.

(다) 시멘트의 수화광물

20°C, 상압 F 24일 경화시 주요 수화광물은 C<sub>2</sub>SH<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>A·CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>(A, F)H<sub>6</sub>이고, 120°C, 39.2MpaF에서는 대부분의 C<sub>2</sub>S가 C<sub>2</sub>SH<sub>2</sub>로 수화되고, 이 C<sub>2</sub>SH<sub>2</sub>의 일부분은 C<sub>2</sub>SH로 되는 동시에 Ca(OH)<sub>2</sub> 현저히 감소하게 된다. 수열온도가 150°C일 때는 C<sub>2</sub>SH<sub>2</sub> 전부가 C<sub>2</sub>SH 수화물로 된다. 油井水泥 120°C는 1978년에 개발되어 深井 4,500m에까지 널리 사용되고 있는 대표적인 油井시멘트이다. 적절한 응결지연제만 개발된다면 6,000m의 超深井 固井공사에도 적용될 수 있을 것으로 전망하고 있다.

〈표-44〉 油井水泥 120℃의 물리성능 (W/C=0.50)

물리성능 시멘트	시멘트 물달의 비 중	유리 수분 (%)	15~20 min (BC)	120℃ 111.3 Mpa 하에서의 시간(min)	48hr 강 도 (Mpa)											
					95℃ 상압 F		120℃ 39.2MpaF		150℃ 39.2MpaF		200℃ 39.2MpaF		250℃ 39.2MpaF		300℃ 39.2MpaF	
					곡 강 도	압 축 강 도	곡 강 도	압 축 강 도	곡 강 도	압 축 강 도	곡 강 도	압 축 강 도	곡 강 도	압 축 강 도	곡 강 도	압 축 강 도
120℃ 油井水泥	1.89	1.72	9	248	4.6	12.0	6.4	27.4	3.4	10.8	2.9	8.1	1.6	5.6	1.1	3.3
20℃ 加砂 油井水泥(*1)	1.82	2.40	9	229	3.7	9.0	5.1	29.7	4.6	28.6	5.2	26.8	3.6	27.0	3.7	11.5

\* 1 (加砂) : 石英砂.

### 바. 기타 特種水泥 (Other special cement)

현재 중국에서 생산되는 기타 특종 시멘트로는 道路硅酸鹽水泥 (Low alkali cement), 防輻射水泥 (Anti-radiation cement), 耐酸水泥 (Acid resisting cement), 高効無聲破碎劑 (High efficiency soundless exploder), 石膏鐵砂水泥 (Gypsum-blastfurnance Slag cement) 등이 생산되고 있다. 이하에서는 道路硅酸鹽水泥 (Highway cement) 만을 소개하고자 한다.

#### (16) 道路水泥 (Highway cement)

중국에서의 道路硅酸鹽水泥 (이하 道路水泥라고 함) 은 1950년대에 개발이 되었고, 이의 생산과 활용은 1980년대에 들어서이다.

道路水泥의 성능상 갖추어야 할 요건은 곡강도가 갖추어야 할 요건은 곡강도가 높아야 하고, 초기강도 증진이 빨라야 하고, 내마모성이 우수해야 하고, 건조에 의한 수축이 적어야 하고, 탄성 (elastic coefficient) 이 우수해야 하고, 수화열이 적어야 하고, 황산염 침식에 대한 저항성이 커야 하고, 항동성이 우수해야 하는 등, 여러가지 성능요건을 갖추어야 한다. 이런 성능을 종합하여 보건데, 道路水泥는 보통시멘트, 중용열 시멘트, 내황산염 시멘트

의 장점만을 선택한 시멘트라 할 수도 있다.

#### (가) 크링카의 광물조성

상기한 도로포장용 시멘트의 성능요건을 만족시키기 위하여 C<sub>3</sub>A와 C<sub>4</sub>AF 함량의 적절한 조정이다.

먼저 외국의 도로시멘트 표준을 보면,

루마니아 : C<sub>3</sub>A 6% Max, C<sub>4</sub>AF 18% Min

구소련 : C<sub>3</sub>A 8% Max

일본 : C<sub>3</sub>A 6% Max

영국·프랑스 : C<sub>3</sub>A 8% Max

중국 : C<sub>3</sub>A 5% Max으로 되어 있다.

#### ① C<sub>3</sub>A

C<sub>3</sub>A의 함량이 증가하면 시멘트의 건조수축율이 증가하는 동시에 수화열이 증가하고 항침 식성능이 떨어진다. 그러므로 필히 C<sub>3</sub>A의 함량을 제한시켜야 한다. 그러나 C<sub>3</sub>A의 함량이 지나치게 적으면 시멘트의 응결시간과 초기 강도에 영향을 준다.

중국은 그간의 연구와 다년간 생산, 시공을 통하여 道路水泥 크링카 중 최적 C<sub>3</sub>A 함량은 2~4% 범위라는 결론을 얻었다. (중국의 도로환경을 고려한 시멘트로써)

#### ② C<sub>4</sub>AF

C<sub>4</sub>AF는 크링카 중 철분을 함유한 조성광물로서 시멘트의 강도에 기여는 없으나 시멘트의 내마모성,



항충적성, 항균열성, 내완성 등 콘크리트의 내구성 개선에 중요한 작용을 하였다. 그러므로 도로시멘트 크링카 중의 C<sub>4</sub>AF 함량을 적절히 제고하는 것은 필수적이다. 그간의 연구결과와 생산 및 실용을 통해 크링카 중 최적 C<sub>4</sub>AF의 함량은 16~22% 범위이다.

③ C<sub>3</sub>S

C<sub>3</sub>S는 시멘트의 강도를 증진시키는 주요 광물로서 초기 강도와 점결력을 증진시키는 결정적인 역할을 한다. 그러나 시멘트의 항균열성, 항충적성, 내완성 등에는 불리한 작용을 한다. 그러므로 C<sub>3</sub>S의 함량을 시멘트의 강도와 시멘트의 내구성을 절충 감안한 일정 함량이어야 한다.

(나) 석고의 첨가량

석고의 최적 첨가량을 클링카 중의 C<sub>3</sub>A, 알칼리(K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O) 함량에 따라 결정하는데 대개 시멘트 중 SO<sub>3</sub> 2.2±0.3%가 되도록 조정한다.

(다) 道路시멘트의 주요 성능

① 강도

道路시멘트는 초기강도와 곡강도가 높은 것이 특징이다. 중국의 道路水泥은 425, 525, 625급의 3종으로 구분하는데, 곡강도는 보통硅酸鹽水泥(OC)에 비하여 15~10% 정도 높다.

② 건조수축성

道路시멘트의 건조수축율은 보통시멘트에 비하여 안정기가 짧다. 道路시멘트의 경우 60일 후 건조수축은 더 이상 진행이 되지 않고 중단된다. 수축율 또한 보통시멘트에 비하여 현저한 차를 보여 이의 1/2 정도에 지나지 않는다.

③ 내마모성

道路시멘트로서의 내마모성은 가장 중요한 요구 성능이다. 국가표준에 의한 요구치(GB 751에 의한 실험방법)는 3.60 kg/m<sup>2</sup> 이하이다. 위의 <표-45>는

<표-45> 道路水泥의 내마모성

시멘트	마모율(%)	마손량(kg/m <sup>2</sup> )
道路水泥 425 (A)	0.62	2.60
道路水泥 425 (B)	0.63	2.60
보통硅酸鹽水泥 425	2.50	4.20

<표-46> 道路水泥의 수화열

시멘트	수화열 (KJ/kg)	
	3일	7일
道路水泥 425	226	255
中熱水泥(국가표준치표)	< 251	< 293

보통시멘트와 비교한 道路시멘트의 내마모성의 실험 결과이다.

④ 수화열

道路시멘트의 수화열은 중용열 시멘트의 수화열에 도달한다. 위의 <표-46>은 보통시멘트와 비교한 도로시멘트의 내마모성의 실험 결과이다.

⑤ 이외에 항동성과 황산염에 대한 내침식성도 보통시멘트에 비하여 우수하다.

### 3. 결 언

현재 중국의 특종시멘트는 수요에 따라 생산하는 과거 계획경제하에서의 습성을 아직 탈피하지 못하였다. 그래서, 품질수준을 인정키가 어렵다. 국가표준치만을 믿고 접근했을 때는 곤란한 처지에 빠질 수 있다. 더욱이 실험방법에 대한 지식조차 없었을 때, 그 결과는 기대치와 더욱 큰 차를 보인다. 그러나 엘리트 계층이 지도일선에 나설 21세기 중국의 시멘트 산업은 기대해도 좋을 것으로 본다. 중국정부는 시멘트산업 육성지침의 하나로 연산 100만톤 시설 이상을 모델로 선정하여 이를 집중 지원토록 하고 있다. 21세기 중국의 시멘트 생산량 연 10억톤으로, 이들 대형설비가 차지하는 생산량비가 전체의 50%를 점하게 될 것이다. ▲