

産業 크링카의 組成이 시멘트와 콘크리트 특성에 미치는 影響

J. Gebauer ; M. kristman

(스위스의 Holderbank Management and Consulting Ltd.)

金基甲(訳)

要約

크링카의 化學 및 鑛物 組成이 시멘트와 콘크리트 特性에 미치는 影響을 많은 産業 크링카를 對象으로 調査한 結果에 基礎하여 檢討하였다.

여러가지 影響중에서 알카리 化合物이 水和 速度와 시멘트 強度 發現에 가장 큰 影響을 미치는 것을 발견하였다.

1. 序言

포틀랜드 시멘트 크링카의 化學 組成 및 鑛物 組成과 시멘트 및 콘크리트의 物理的인 性質간의 關係는 시멘트 生産者의 主要 關心事의 하나다. 이러한 關係를 糾明하기 위하여 많은 노력을 하였지만, 一般的인 法則 내지 傾向 정도만 定立 되었을 뿐이고, 이를 더 자세하게 밝히려는 노력은 대개 成功을 거두지 못했다.

이와같이 成功을 거두지 못한 理由의 하나는 影響媒介變數들이 상당히 많고, 變數 相互間的 影響이 있기 때문이다. 몇가지 예를 든다면, 크링카의 添加物 石膏의 質과量, 시멘트의 粉碎 및 貯藏, 콘크리트 混合物 組成, 모래의 質 및 粗 碎石, 콘크리트의 混合物, Compaction과 Curing, 試驗方法 等이다.

또한, 現代의 크링카 製造 工程은 크링카 組成의 차이가 매우 적은 크링카의 生産을 可能케 하므로써 시멘트의 物理的 特性의 차이를 좁혀 준다. 크링카에는 生소한 要素에 比較하여 크링카의 組成이 시멘트와 콘크리트 特性에 미치는 影響은 작으며, 가끔 과대 평가된다. 시멘트 性質에 대한 使用者의 要求條件이 좀더 복잡해지

고, 시멘트와 크링카의 製造技術이 發達함으로써 크링카의 組成과 시멘트의 粉末度에 있어서 얼마간의 變化를 가져오게 되었다. 즉, 크링카의 alite, 알카리 및 황산염(함유물)과 시멘트의 粉末度가 뚜렷하게 增加되었다. 大規模 施設에 의한 改善된 工程 管理로 높은 石灰 包和度를 가진 完全한 크링카의 生産을 可能케 하고 高強度의 시멘트를 원하는 消費者의 欲求를 充足시켜주게 되었다.

Suspension preheater를 갖춘 에너지절약형 Units와 硫黃이 많은 연료의 사용은 크링카의 alkali와 黃酸鹽 成分을 약간 增加 시켜주는 원인이 되었다. 이들 Units 또한 때때로 보다 高反應度의 크링카 광물을 產出한다. 시멘트의 粉末度를 增加 시키므로써 使用者의 高·早 強度 要求를 充足시켜준다.

이러한 結果로 이들 시멘트는 보다높은 水和 反應을 가지므로써, 보다높은 早期 強度를 나타내게 된다. 그러나, 때때로 反應度가 높은 시멘트는 保管에 대한 感應度 조기 凝結 및 최종強度 面에서 不利하다는 評을 받는다.

최근의 文獻에서는 그와같은 언급이 종종 발견된다. 특별한 비평은 濕式 Kiln과 比較하여 에너지 절약형 乾式 Kiln에서 生産된 低最終強度에 대한 것이다.

이는 대부분 乾式 Kiln 크링카의 增加된 알카리와 硫黃成分에 기인하는 것이다. 따라서 크링카 組成과 시멘트 및 콘크리트 性質間的 關係를 多數의 産業 크링카와 시멘트에 대한 包括的인 調査를 基礎로 하여 검토되었다. 크링카에 있는 알카리 黃酸鹽에 특별한 주의를 기울였으며,上記

言及된 事項에 대한 신중한 評價도 包含시켰다.

2. 實 驗

46個所의 시멘트 工場에 있는 각각 다른 55個의 Kiln 으로부터 55종의 産業用 크링카를 採取하여 調査하였다.

55個의 Kiln중에서, 24個는 濕式, 10個는 半·濕式(hepol) 그리고 21個는 乾式 工程 이었다. <表-1> 3가지 燃料方式 (石炭, 油類 및 가스) 이 使用되었다. 濕式 Kiln에서는 石炭이 大部分 이었고, 乾式 Kiln에서는 主로 Oil-firing이 使用되었다.

平均 比熱 消費量은 3.6~6.4 MJ/kg이었고, 濕式 工程에 比較하여 乾式 工程의 燃料 절약이 뚜렷하였다. 乾式 Kiln의 平均 規模는 公稱容量 으로서 볼 때, 濕式 Kiln의 平均 規模보다 크다.

모든 크링카는 化學分析, X-線 回析分析, 反射光 顯微鏡, 走査型 電子 顯微鏡 觀察에 의해서 化學的 및 光學적 組成을 分析했다. 實驗室 시멘트는 實驗室 ball mill에서 이들 크링카를 3,200 Blaine 으로 粉碎하고, 事전에 결정된 量의 微粉碎 石膏(0.1mm미만)와 혼합시켰다. 이들 實驗室 시멘트는 크링카를 공급한 동일 工場으로부터 生産된 市販 시멘트와 함께 시멘트에 있어서의 완전한 物理的 性質, Paste, mortar 및 콘크리트를 위하여 시험하였다.

市販 시멘트는 모두 보통의 포트랜드 시멘트 Type 1 (ASTM) 또는 類似品이었다.

kiln 資料

<表-1>

工 程	數	燃 料			特定熱消費量 MJ/kg $\bar{x} \pm S$	生産能力 (tpd) $\bar{x} \pm S$
		油類	가스	石炭		
濕 式	25	9	1	14	6.41 ± 0.950	913 ± 973
半濕式	11	8	3	-	4.13 ± 0.822	690 ± 293
乾 式	21	13	5	3	3.66 ± 0.410	1633 ± 829

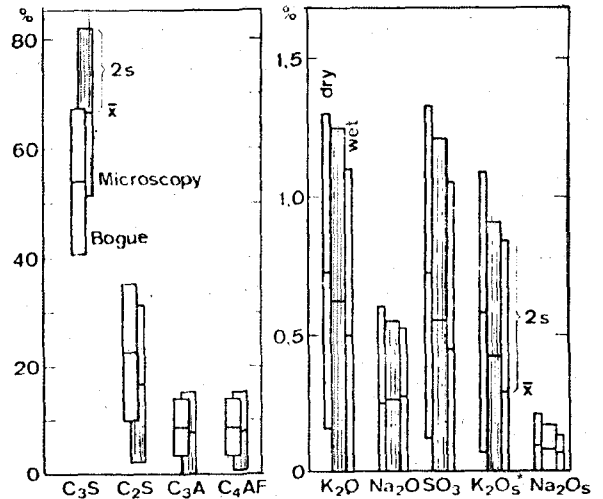
몰탈試驗은 ISO方法에 基礎하였고, 콘크리트試驗은 Fuller grading을 가진 天然 gravel, 1m³ 콘크리트당 300kg 시멘트와 50mm slump의 持續性을 基礎로 하였다.

3. 討議結果

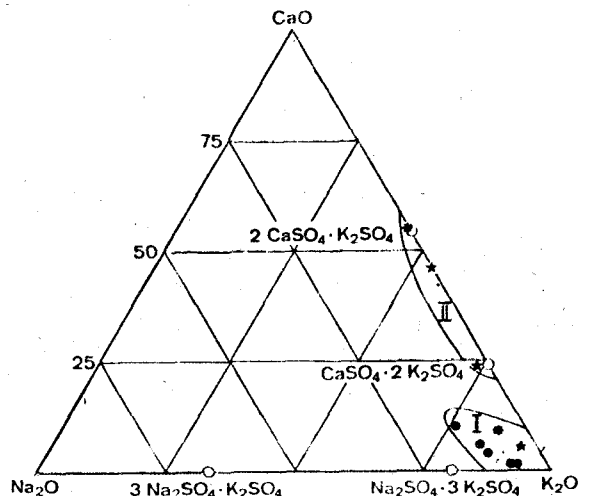
試驗資料에 대한 包括的인 統計分析이 행하

여졌다. 그러나, 여기서는 발견된것의 몇가지 點을 討議하였다. 55種의 크링카의 化學 및 鑛物 組成은 <그림-1>에 表示한 바와 같으며, 산술평균과 95%의 신뢰 영역(모든 測定值 <2個의 標準偏差>의 95%로 갖는)을 보여주고있다.

Bogue 組成은 XRDA와 顯微鏡 使用에 의해서 결정된 實質的인 鑛物 組成으로부터 현저하



<그림-1> 크링카의 化學 및 鑛物 組成



- I 알카리-황산염
- II 칼슘-나트륨-황산염

<그림-2> 크링카에 含有된 黃酸鹽의 化學組成

게 다르다. 乾式 Kiln 크링카에 있는 알카리와 黃酸鹽의 平均量은 濕式 Kiln 크링카의 것 보다

겨우 높을 뿐이다. 따라서, 乾式Kiln 크링카가 알카리기가 더 豊富하다고 一般化 하는것은 과장된 것이다.

크링카에 있는 黃酸塩의 化學的 組成은 電子顯微鏡 分析에 의거 結定되었다. 分析의 結果는 두가지 종류의 黃酸塩이 크링카에 나타남을 보여준다. <그림-2>

주로 K_2O 로 되어있는 黃酸塩은 Na_2O 와 CaO 로 일부를 代置할 수 있다. 이러한 黃酸塩을 알카리 황산염이라 부른다.

Plant크링카에서는 그다지 혼하지 않지만 K_2O 와 CaO 및 極小量의 Na_2O 로 이루어진 黃酸塩이 있다. 이들 칼슘-칼륨 黃酸塩은 K_2O 對 CaO 의 比率이 2 : 1 에서 1 : 2의 사이에 있다.

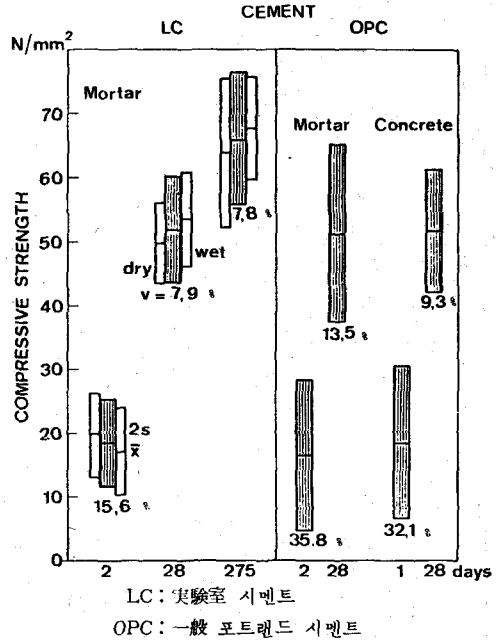
純粹한 칼슘(Ca) 및 나트륨(Na)의 黃酸塩($CaSO_4$ 및 $NaSO_4$)은 確認된 바 없다. 이들 調査의 目的으로 選擇된 크링카의 範圍를 고려할 때, 上記 黃酸塩의 種類는 事實上 産業 크링카에 存在 하고 있는 모든 黃酸塩의 種類를 나타내고 있는 것으로 생각할 수 있다.

走査 電子顯微鏡(SEM) 寫眞은 크링카에 含有된 알카리 黃酸塩을 보여주고 있다<그림-3> 알카리 黃酸塩의 存在는 炭素를 입힌 標本에 대한 에너지分散 X-線 分析 結果로 確認되었다.

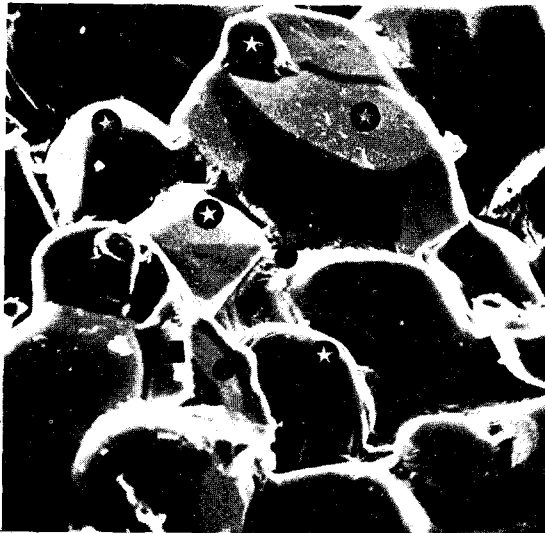
本 調査에서의 重要한 発見은 크링카 組成의

커다란 變動에도 불구하고 實驗室 시멘트에 있어서는 28-일 및 275-일 몰타르 強度에 약간의 變化가 관찰된 것이었다. 28-일 壓縮強度의 偏差係數는 7.9%였고, 28-일 屈曲強度(flexural strength)는 4.3%에 不過했다.

初期 強度(2일)는 많이 變하였고 크링카의 組成에 의해서 顯著하게 影響을 받는다<그림-4>



<그림-4> 시멘트의 物理的 性質



<그림-3> energy dispersive X-線 分析에 의해서 確認된 크링카 內的 알카리 黃酸塩; 원으로表示한 粒子는 K와 S 含有, 四角으로表示한 粒子는 K, S 및 Na 含有, 별표 粒子는 Ca와 Si 含有

〈表-2〉

크링카의 組成과 시멘트 特性間的 相關係數

	물의 必要量	初期凝結	壓縮 強度 ISO-mortar		
			2 일	28 일	275 일
C ₃ S	—	—	—	0.566	—
C ₂ S	—	—	—	-0.424	—
C ₃ A	0.647	-0.437	0.417	—	-0.428
CAF	—	0.343	-0.356	—	—
Alite	—	—	0.367	0.347	—
Belite	—	—	-0.365	-0.347	—
Aluminate	0.667	-0.519	—	—	-0.362
Ferrite	-0.423	0.408	—	—	—
K ₂ O	0.422	—	0.656	-0.546	-0.688
Na ₂ O	—	—	—	—	-0.437
SO ₃	—	0.343	0.708	-0.541	-0.488
F	—	—	0.538	—	—
K ₂ O sol.	0.333	—	0.805	-0.597	-0.639
Na ₂ O sol.	—	—	0.351	-0.452	-0.467
알카리 황산염	0.377	—	0.782	-0.630	-0.706

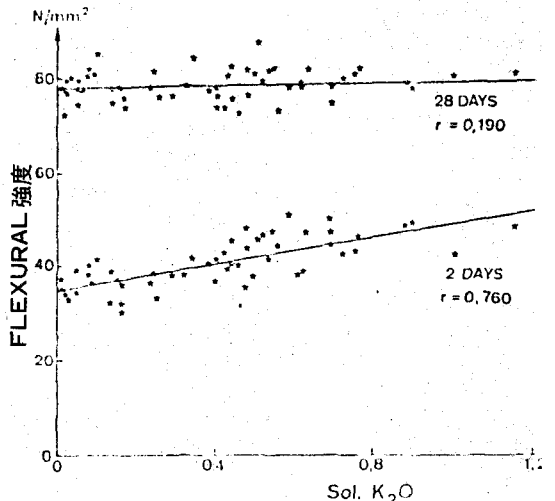
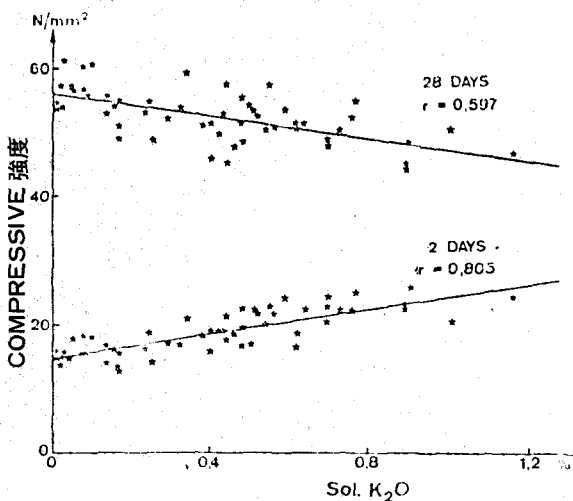
濕式 Kiln 크링카와 乾式 Kiln 크링카를 비교할 때, 濕式 크링카가 평균적으로 初期強度가 낮고, 28-일 및 275-일 強度는 약간 높았다.

市販用 시멘트의 性質은 實驗室에서 만들어진 시멘트의 性質보다 多樣했다. 이는 여러가지 粉末度, 石膏, 市販 시멘트에 사용되는 기타 添加物의 影響으로 說明될 수 있다. 市販 시멘트에 대한 試驗 結果는 또한 몰타르의 強度 變

화가 콘크리트의 強度 變化보다 顯著 하게 높은 것으로 나타났다.

重要度 1%에 대하여 評價한 크링카 組成과 實驗室 시멘트의 特性 間的 重要性 相關係數는 〈表-2〉와 같다.

相關係數는 相關關係의 傾向만을 나타내며, 이 경우에는 數量化하려는 試圖는 誤謬를 범하기 쉽다.



〈그림-5〉可溶性K₂O가 ISO 몰타르의 Compressive 強度와 Flexural 強度에 미치는 影響

따라서 表에 있는 내용은, 예를 들면, Bogue의 C, A는 normal paste consistency의 물의 需要를 증가시키고, Vicat方法에 따라 初期凝結時 間을 短縮시키고, 早期 ISO 몰타르 強度를 增加시키며, 28-일과 275-일 ISO 몰타르 強度를 減少시키는 傾向을 보여주고 있음을 의미한다.

시멘트의 特性에 影響을 미치는 크링카 成分의 支配的인 單獨 媒介變數는 酸化칼륨, 특히 주로 黃酸칼륨(칼륨黃酸鹽)으로서 크링카에 存在하는 水溶性 酸化칼륨이다. 이 水溶性 酸化칼륨은 早期 強度를 顯著하게 增加시키고 몰타르의 28-일, 275-일 強度를 다소 減少시킨다.

28일과 275일에서 水溶性 K₂O에 의해서 影響을 받는 것은 壓縮 強度이고 屈曲強度(flexural strength)가 아닌것을 발견한 것은 흥미있는 일이다. <그림-5>

기타 少量의 成分中 몰타르의 強度에 약간의 影響을 주는 것은 불소, 산화나트륨 및 黃酸鹽이다.

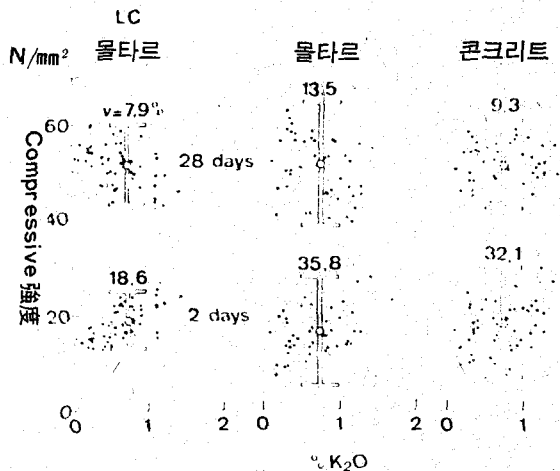
實驗室 시멘트를 市販 시멘트와 比較해 볼때 酸化칼륨과 몰타르의 強度間의 關係는 市販 시멘트의 경우가 덜 심하였고, 酸化칼륨과 콘크리트 強度間에는 어떤 關係를 全然 발견할 수 없었다. <그림-6>

크링카 成分 以外의 要素들, 시멘트의 粉末度,

石膏 및 여러가지 相互 作用이 합하여 시멘트 산화칼륨의 影響을 나타내거나 은폐 시키는 것 같다.

마지막으로 몇가지 SEM 사진들을 크링카와 시멘트의 早期 水和에 크링카가 미치는 影響을 보여주기 위하여 제시했다.

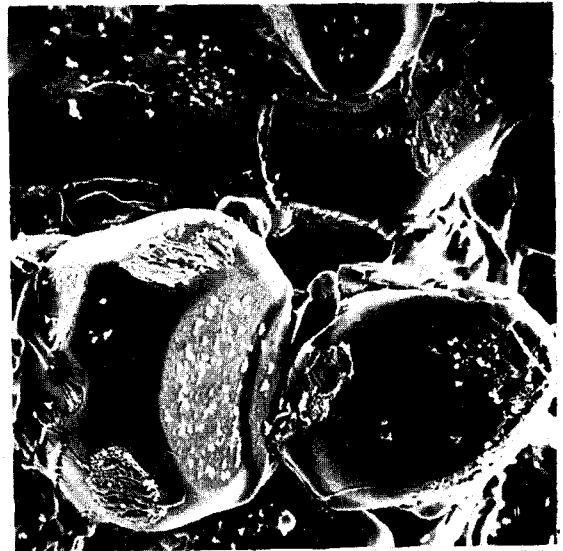
<그림-7>에는 濕한 공기중에 6時間과 12時間 노출 되었을 때 反應을 보여주는 크링카와 無反應의 크링카를 보여주고 있다. 이들 크링카의 水和 作用의 差異는 刮目 할만 하다.



<그림-6> K₂O가 몰타르와 콘크리트의 強度에 미치는 影響

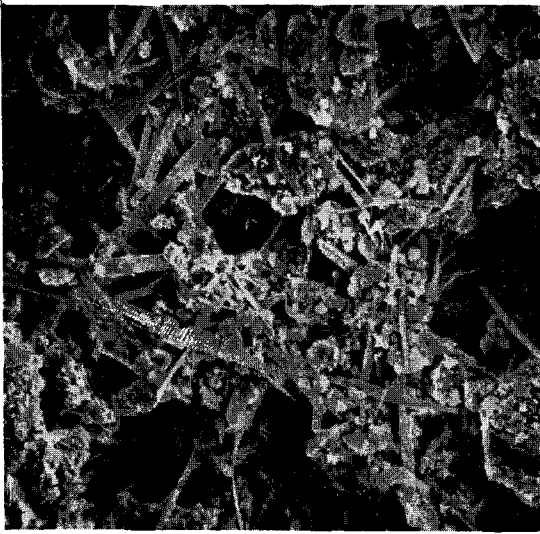


(a) 6時間 노출 (×4800)

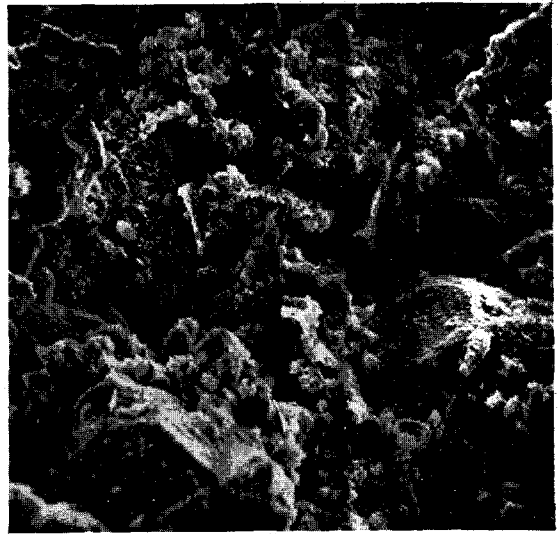


(b) 12時間 노출 (×5800)

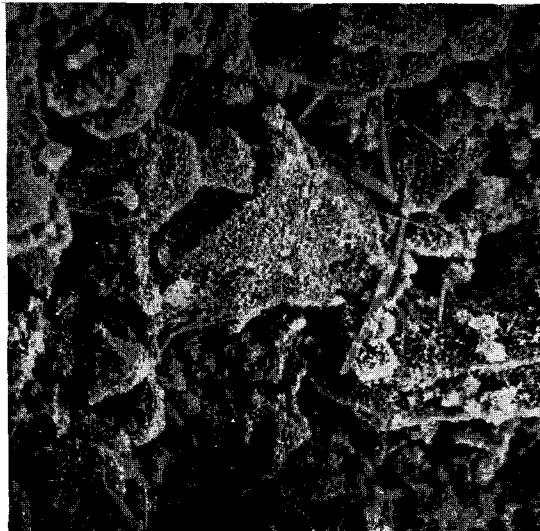
<그림-7> 크링카: 濕氣 있는 空氣中에 노출된 후 型(a)는 反應性 型 (b)는 無反應性



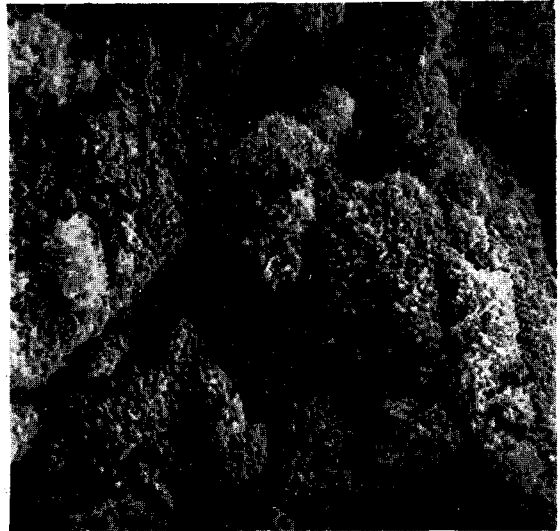
(a-1) 10分 (×2300)



(b-1) 10分 (×2300)



(a-2) 6時間 (×2300)



(b-2) 6時間 (×5000)

〈그림-8〉

시멘트種類 : a (反應性), b (無反應性)에 대한 시멘트 페이스트에서 水和後 10分 또는 6時間 경과後의 모양.

反應性 크링카는 6時間 노출된 후에 특히 interstitial Phase에서 ettringite와 syngenite의 커다란 結晶體로 이미 덮였다. 無反應의 크링카는 12時間의 노출 後에도 影響이 없었다.

2가지 크링카의 早期 水和 反應의 差異는 시멘트의 流動과 保管의 安定性에 影響을 미친다. 反應性의 크링카로 만들어진 시멘트는 流動性이 나쁜 特性을 가지고 있으며, Silo와 包袋속에서 lump形成의 傾向을 갖는다.

똑같은 2가지 크링카로부터 만들어진 實驗

室 시멘트는 한 시멘트 반죽에서 10分, 60分, 6時間 그리고 24時間 동안 水和 되었다. 反應性의 시멘트는 커다란 針狀 ettringite and syngenite의 結晶을 처음 10分 동안에 만들었으며 이는 후에 짧고 작은 結晶으로 再 形成된다고 생각된다.

針狀 結晶의 수량은 10分 및 60分 후의 수량과 比較할때 6~24時間 후에 적어진 것 같았다. 無反應의 시멘트는 다르게 반응했다. 反應性 시멘트와 比較할때 少量의 보다 작은 ettringite 結

晶과 일반적으로 적은 水和物이 관찰 되었다(그림-8)

또한 더 調査한 바에 의하면 反應性에 影響을 주는 중요한 한가지 要素는 알카리 黃酸鹽의 存在임이 나타났다. 즉, 多量의 알카리 黃酸鹽을 含有하고있는 크링카는 대부분 알카리 黃酸鹽의 含有量이 적은 크링카와 比較하여 增加된 反應性을 보였다. 물론 크링카의 反應度에 影響을 주는 其他 重要한 要素들도 있다. 우리들의 經驗에 비주어 불 때 크링카의 反應性은 化學的 成分 以外에 크링카의 微組織에 적지 않은 影響을 받는 것으로 믿는다. 즉, 各 크링카 Phases의 크기, hobit 및 缺點들 (특히 alite)는 이런 點에서 決定的이다.

微組織은 原料의 特性 및 準備뿐 아니라 燃燒 工程에 의해서도 影響을 받는다. 類似한 組成의 크링카들이 相異한 反應과 硬化率을 보이는 경우를 우리는 종종 經驗하게 된다. 따라서 크링카의 化學組成과 시멘트의 特性間에 항상 密接한 關係를 발견할 것으로 기대할 수는 없다.

現在 入手된 자료와 經驗으로부터 우리는 水和率과 硬化率은 礦物組成에 의해서보다는 알카리 黃酸鹽과 같은 少量의 크링카 組成 物質과 各 크링카 phases의 反應性에 의해서 크게 影響을 받는 것으로 結論을 내린다.

參考文獻

1. Johansen, V. 시멘트의 強度에 대한 알카리의 影響.
2. Mander, J. E. Skalny, J. P. 크링카에 함유된 칼슘 알카리 황산염 (美國 窯業 回報 1977)
3. Jawed, J. Skalny, J. P. 시멘트에 있는 알칼리
4. Holderbank management and consulting Ltd. 未 發刊 資料
5. Gebaner, J. 시멘트의 早期 凝固 防止에 관한 技術的 可能性 (1978)

◇ 공 지 사 항 ◇

본 시멘트誌는 制限된 部數를 發行하므로 讀者 여러분께서는 일정한 장소에 고정 비치하여

고루 돌려보시기 바라며, 회람후에는 합철, 장기보존하여 업무에 참고토록 합니다.