

시멘트 水和強度에 미치는 Na_2O , K_2O , MgO 의 影響

許 金 廷

(雙龍洋灰開慶工場 品質管理室)

1. 서 언

시멘트의 長期強度 신장에 미치는 Belite의 영향에 對하여는 報告된 바 있다. 1, 2, 3. 그래서 長期強度 伸張이 큰 市販시멘트에는 多量の $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 相이 포함되어 있으며 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 相은 Na_2O 에 의하여 安定化되어 있고 $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ 相은 K_2O 및 MgO 에 의하여 安定化되어 있으며 共히 $\beta\text{-相}$ 에 比하여 높은 水和強度를 나타낸다.

그러므로 Belite의 水和強度에 미치는 K_2O , MgO 의 작용은 불명확하고 이해하기 곤란한 점이 많았다.

本 報告는 Belite의 수화강도에 미치는 Na_2O , K_2O , MgO 의 작용 및 그들간의 상호관계를 명확히 규명하는데 목적이 있다. 그래서 實驗하는데 早強型, 普通型, 中庸熱型 시멘트의 基本組成에 Na_2O , MgO 을 各各 0%, 0.5%, K_2O 를 0.2~2.0% 첨가하여 소성한 크링카를 檢鏡 X線 廻折 및 그 시멘트에 대한 몰탈 강도시험을 行하였다.

1) $\text{C}_2\text{S} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ ($\text{FCaO} = 0$ 의 경우 C_2S 을 포함)의 基本組成에 $\text{MgO} : 0 \sim 2.0\%$, $\text{Na}_2\text{O} : 0 \sim 4.0\%$, $\text{K}_2\text{O} : 0 \sim 4\%$ 첨가소성하여 各 크링카에 대한 檢鏡 X線廻折 및 몰탈 강도시험과 水和速度 測定을 行하였다. 實驗結果에 대한 概要는 다음과 같다.

2. 實驗方法

(1) 原料

原料는 전부 특급시약이나 여기에 準하는 것을 사용하였다. 즉 光学glass用珪砂

酸化알루미늄 酸化第二鐵 沈降性炭酸칼슘, 염기성탄산마그네슘, 무수탄산나트륨, 무수탄산칼슘을 使用했다.

(2) 化學組成

實驗(a)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Total	SM	IM	HM
중용열型	24.62	4.80	3.69	66.89	100.00	2.90	1.30	2.02
보통型	23.54	5.38	3.35	67.73	100.00	2.70	1.60	2.10
조강型	22.52	5.25	3.09	69.14	100.00	2.70	1.70	2.24

上記 組成에서 MgO , Na_2O , K_2O 을 다음과 같이 添加하였다. $\text{MgO} : 0, 0.5\%$, $\text{Na}_2\text{O} : 0, 0.5\%$, $\text{K}_2\text{O} : 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0\%$

實驗(b)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Total	SM	IM	HM
30.00	2.43	2.42	65.16	100.00	6.20	1.00	1.87

上記 組成에서 MgO , Na_2O , K_2O 를 다음과 같이 添加하였다. $\text{MgO} : 0, 1.0, 2.0\%$, $\text{Na}_2\text{O} : 0, 2.0, 4.0\%$, $\text{K}_2\text{O} : 0, 2.0, 4.0\%$ 크링카中の F.CaO 를 1.0%以下가 되도록 豫備試驗을 한후 알칼리添加가 많은 試料는 上記 組成에서 CaO 을 減하여 調合했다.

(3) 原料의 組合과 成型

炭酸Alkali를 除去한 調合原料를 磁製 Ball

mill에서 混合하여 여기에 所定の 濃度の 炭酸 Alkali水溶液을 加하고 잘 混合하여 $\phi=1$ cm의 球狀成型 후 110°C에서 5 시간 건조한다.

(4) 燒成

實驗(a)의 成型原料 120g을 白金접시에 넣고 炭酸珪素發熱體 電氣爐中에서 1500°C로 보통품 中용열품은 20分 조강품은 30分 燒成하고 1400°C에서 2分30秒동안 냉각한 후 爐外로 꺼내어 急冷시킨다. 實驗(b)의 成型原料 120g을 白金접시에 넣고 炭化珪素發熱體電氣爐中에서 1,480°C로 20分間 燒成한 후 爐外로 꺼내어 急冷한다.

(5) 시멘트의 調製

0.6mm風渣全通한 크링카 55g에 석고를 보통품 2.37g 中용열품 2.11g 조강품은 3.06g 實驗(b)의 Belite에는 2.11g을 加하고 제작기 3,200 3,100 4,200 3,350 cm^2/g (부레인值)로 粉碎한다. 시멘트中の SO_3 은 제작기 1.9, 1.7, 2.5, 1.7%이다.

(6) 물탈強度試驗

水시멘트比 65% 시멘트 모래比 1 : 2 $1 \times 1 \times 7$ cm小型供試體로 3, 7, 28日強度試驗을 했다.

(7) 水和速度 : 測定

實驗(b)의 시멘트에 관해서 3, 7, 28日材畧의 供試體의 結合水分折과 吸水量測定을 行하지 않고 水和速度를 求했다.

3. 實驗結果

(1) 實驗(a)

1) 크링카의 性狀

(그림-1)에 나타난 것과 같이 크링카의 R_2O 가 增加하면 따라서 F. CaO殘存이 少減하며 MgO 가 增加하면 減少한다.

眞比重은 K_2O 의 증가에 대하여는 0.5%첨가에서 최대로 감소한다. 이런 傾向은 中용열품에서도 현저하다.

氣孔率은 0.5%添加時 最小이고 점차 커진다. 크링카에 잔존해있는 Na_2O , K_2O 는 보통, 中용

열품의 첨가량이 50~60%, 조강품에서는 40~50%정도이다.

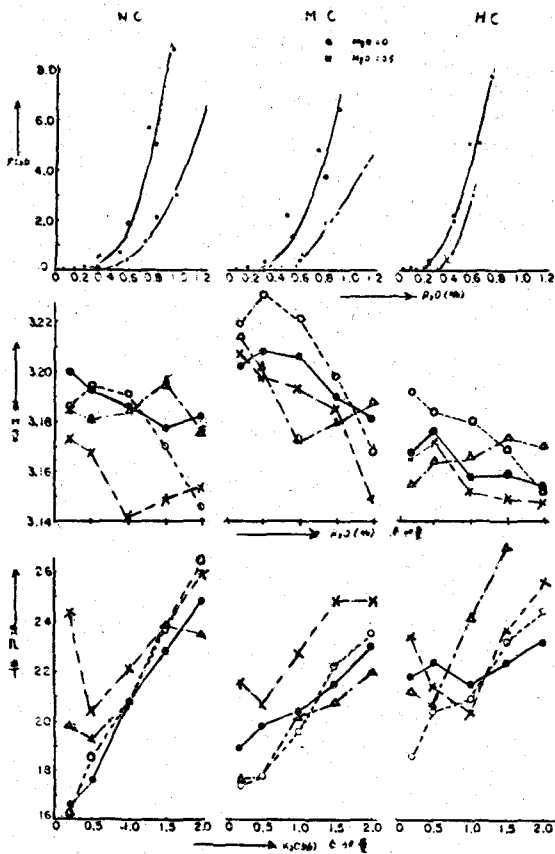
2) 檢鏡·X線廻折

K_2O 添加量 變化에 따른 크링카 鈹物의 영향은 i) K_2O 가 증가하면 Alite의 粒徑이 커지지만 그 複屈折은 變하지 않는다. ii) Belite의 粒徑은 그다지 變하지 않고 Belite 粒中の 低複屈折部分이 增加한다. iii) F. CaO는 증가한다.

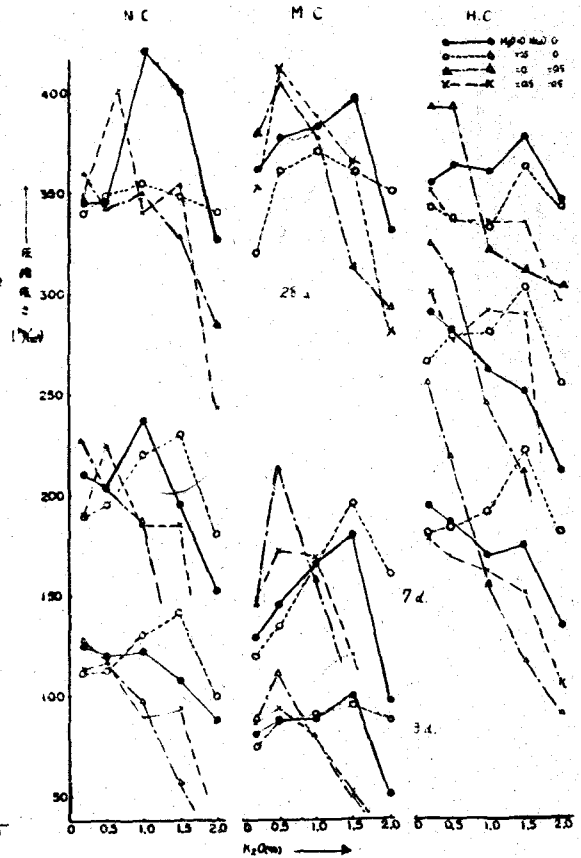
Na_2O 첨가한 크링카의 Belite는 첨가하지 않는 Belite보다 低複屈折部分이 많다. 中용열품 및 보통품의 크링카 粉末 X線廻折은 $2\theta=33^\circ$ (Cu , K_α)의 peak가 K_2O 증가에 따라 나타나며 커지는 傾向이다. Na_2O 을 첨가한 中용열품에서도 그런 傾向이 현저하고 K_2O 2%첨가한 크링카는 새로이 $2\theta=31.8^\circ$ 부근에서 peak을 나타낸다. 이 廻折線은 $\alpha(110)$ 및 $\alpha(102)$ 에 相當하는 것이다. 檢鏡 및 粉末 X線廻折에 의하면 K_2O , 및 Na_2O 첨가가 많은 크링카에는 $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ 相이 生成하고 K_2O 첨가에 따라 α -相이 증가하고 Na_2O 는 조금 α -相을 증가시키는 傾向이 있다.

3) 物脫強度試驗

(그림-2)에서 보는 바와 같이 보통시멘트의 3日 강도는 一般的으로 K_2O 첨가가 과다하면 저 강도로 되고 적으면 일반적으로 變하지 않는다. 그러나 $\text{MgO}=0$; $\text{Na}_2\text{O}=0$, $\text{K}_2\text{O}=1.5$ 의 시료는 강도가 크다. 7日 강도는 3日 강도와 같은 傾向이 있고, 28日 강도에서는 $\text{MgO}=0.5$, $\text{Na}_2\text{O}=0$ 의 시료는 K_2O 증가에 의한 강도의 變化는 없고 $\text{MgO}=0$, $\text{Na}_2\text{O}=0$ 에서 K_2O 을 1.0%첨가한 시료는 고강도를 나타낸다. 中용열시멘트의 3日, 7日, 28日 강도는 Na_2O 를 添加한 시료에서는 $\text{K}_2\text{O}=0.5\%$ 첨가하면 강도가 커지고 후에 저하한다. Na_2O 를 첨가하지 않는 시료에 K_2O 를 1.5%첨가하면 고강도를 나타낸다. 조강시멘트의 강도신장은 3日, 7日, 28日材畧 모두 같은 傾向을 나타낸다. $\text{MgO}=0$ $\text{Na}_2\text{O}=0.5$ 시료에 K_2O 첨가를 적게한 시료는 3日 강도에서는 현저히 커진다. 일반적으로 MgO 은 28日 강도를 저하시킨다.



〈그림-1〉 크링카의性状



〈그림-2〉 시멘트의 強度試驗結果

(2) 實驗 (b)

1) 크링카의 性状

크링카에 殘存한 Na_2O K_2O 의 量은 添加量의 70~80%이다. F. CaO는 거의 대부분의 시료가 1.0%이하이고 Alkali添加가 많은 시료는 1.0~1.5%이다(그림-3)에 나타난것 처럼 크링카의 진비중은 크링카中の R_2O 에 역비례하고 R_2O 가 많으면 진비중은 현저히 적어진다.

2) X線廻折 및 檢鏡

〈표-1〉은 X線廻折에 의한 各相 Belite의 定量한 結果를 나타낸것이다. β 相은 Alkali를 첨가하지 않을 경우에 生成하고 α' 相은 MgO를 添加하고 K_2O 2%첨가할때 生成하며 α 相은 多量의 K_2O , Na_2O , 또 Na_2O 와 K_2O 가 共存할때 生

成한다. 檢鏡으로도 上記事實이 確認 되었다.

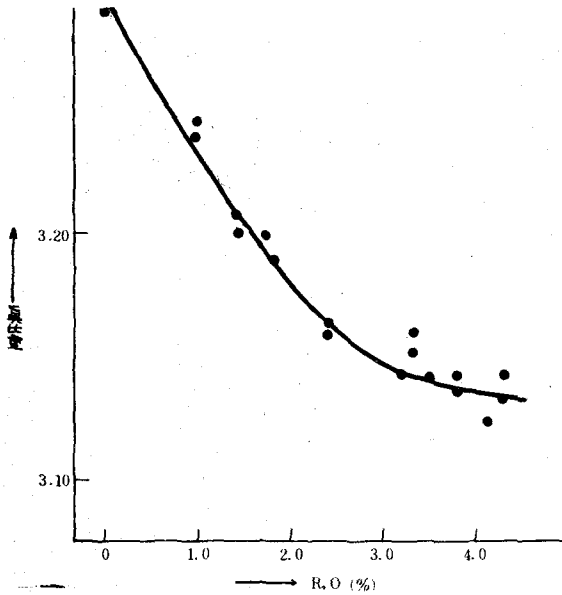
3) 電子顯微鏡 觀察

〈그림-4〉는 代表的인 α -, α' -, β 相의 X線廻折圖型和 그 試料의 電子현미경 사진을 나타낸것이다. α -相의 사진은 일부가 α - α' 轉移하는 骸晶構造를 나타내고있고 α' -相의 사진은 거의 完全히 α - α' 轉移를 한것이고 또 일부가 α' - β 轉移를 나타내는 集連雙晶組織이 發見된다.

β -相의 사진은 試料가 完全히 α - β 轉移하여 骸晶은 集連雙晶組織으로 된것이다.

4) 몰탈強度試驗

〈그림-5〉에서 보는 바와 같이 β 相은 材令 28日에서도 저강도이지만 α - α' 相은 대단히



〈그림-3〉 크링카 중의 알칼리량과 비중과의 관계

큰 고강도를 나타낸다. α' -와 α -相의 28日強度는 같은 수준정도이다. MgO를 함유한 α' -相은 MgO를 함유하지 않는 α' -相보다 28日強度發現이良好하다. α -相은 逆으로 MgO添加함으로써 강도가 저하된다. {MgO=0, Na₂O=2.0, K₂O=4.0} 및 {MgO=2.0, Na₂O=2.0, K₂O=4.0}의 試料는 3日, 7日 및 28日 共히 강도발현이 나쁘다.

5) 水和速度

一般的으로 供試體的 結合水로서 求한 水和의 進行과 水和強度의 伸張은 아주 일치함을 나타낸다. 高強度를 나타내는 α -, α' -相은 材令 28日에서 수화율 90%에 달한다. β 相은 α - α' -相에 비해 水和가 상당히 지연된다. {MgO=2.0, Na₂O=2.0, K₂O=4.0}의 시료에서는 水和率, 強度에 특히 현저하게 異相현상이 보인다. 시멘트의 吸水量은 그 시멘트의 水和強度에 상당히 一致함으로 {MgO=0, Na₂O=2.0, K₂O=4.0}과 {MgO=2.0, Na₂O=2.0, K₂O=4.0}의 시료의 흡수량은 β 相과 同一程度로 적다.

4. 實驗結果에 대한 考察

표-1) X線回折에 의한 各相 Belite의 定量結果

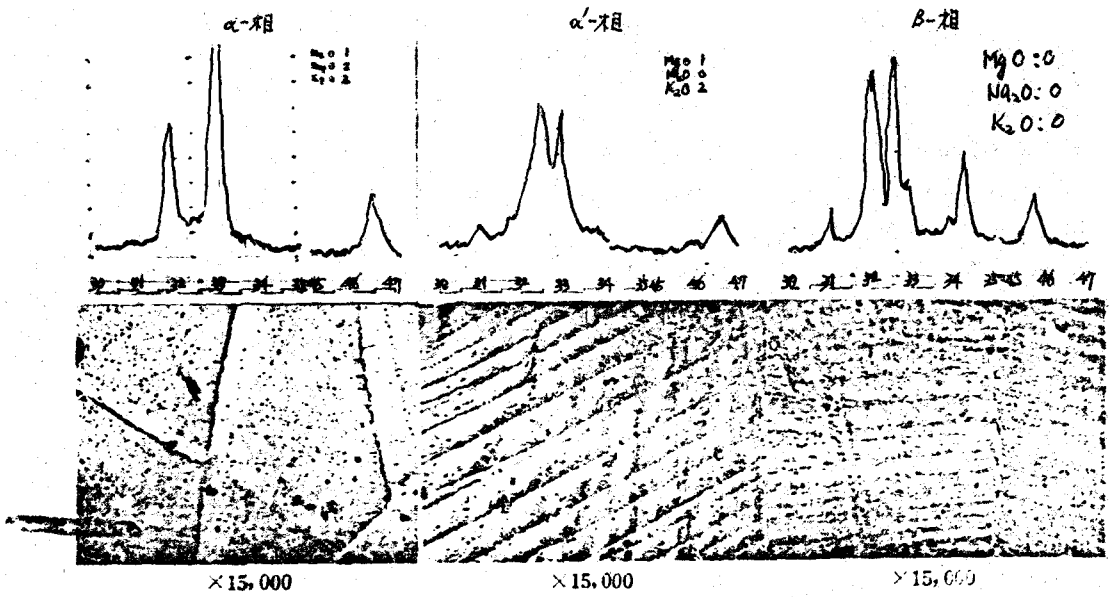
sample			α -form	α' -form	β -form
MgO	Na ₂ O	K ₂ O			
MgO=0	0	2			###
	0	2		##	+
	0	4		##	+
	2	0		##	+
	2	2		##	+
	2	4		##	+(-)
	4	0		##	+(-)
	4	2		###	
MgO=1.0	0	0			###
	0	2		##	
	0	4		##	+(-)
	2	0		###	+(-)
	2	2		###	
	2	4		###	
	4	0		###	
	4	2		###	
MgO=2.0	0	0			###
	0	2		##	
	0	4		##	##
	2	0		##	+
	2	2		##	+(-)
	2	4		##	+(-)
	4	0		###	
	4	2		###	

(多量) ### > ## > # > + > - (極少量)

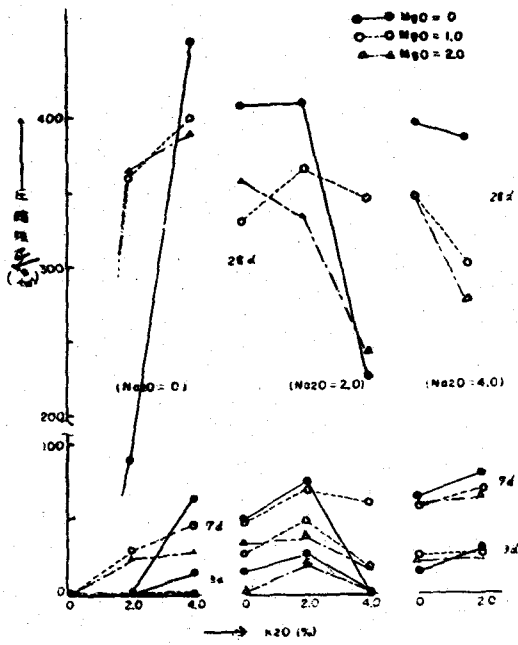
(1) 시멘트 原料中の 알칼리가 증가하면 크링카에서 F. CaO 함유량이 많아지기 쉬우며 MgO는 이런 현상을 抑制한다.

크링카의 比重은 Alkali의 증가와 함께 적어지고 中용열품은 그 경향이 현저하나 조강품에서는 判然하지는 않다. 이것은 Alkali의 증가와 함께 크링카中에 Belite가 비중이 작은 α -相으로 一部 變化하였기 때문이며 少量의 MgO는 그 경향을 助長한다.

(2) 中용열품의 몰탈강도는 K₂O의 증가와 함께 커지나 過多量을 添加하면 오히려 저하된다. Na₂O를 加하면 最大強度위치는 K₂O쪽으로 이

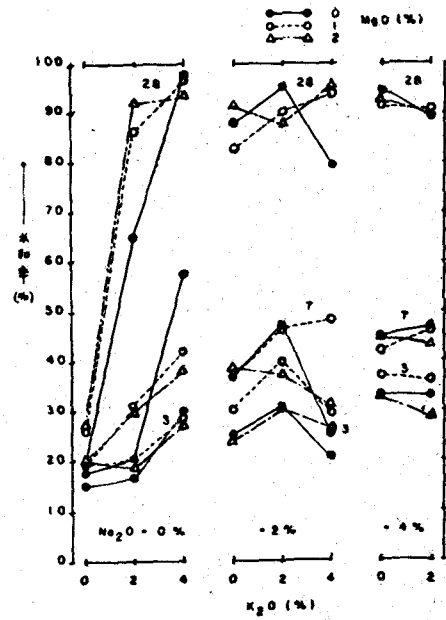


〈그림-4〉 α -, α' -, β -相 C_2S 의 X線回折 圖形과 크링카의 電子현미경 사진



〈그림-5〉 Belite Cement의 강도시험결과

동한다. 이것은 K_2O , Na_2O 와 共히 α -相을 안정화 하기 때문이다. Alkali量이 증가하면 F. CaO가 급격히 증가하기 때문에 강도의 신장을 저해한다. $MgO \cdot Na_2O \cdot K_2O$ 는 Alite수화강도에



〈그림-6〉 Belite Cement의 3, 7, 28日 材分의 水和率

상당히 영향을 준다. 상세한 것에 대해서는 검토중이다.

(3) Belite의 比重은 R_2O 와 함께 감소하며 3%를 넘으면 비중이 일정해지고 MgO 는 이 경

향을 크게 변화시키지 못한다. C_2S 의 비중은 變態種類에 따라 크게 변한다. 例로서 $\alpha-C_2S$: 3.06, $\alpha'-C_2S$: 3.15~3.20, $\beta-C_2S$: 3.31이다. 다시말하면 Belite 비중 변화는 R_2O 의 固溶에 따라 β -相에서 α' -相 및 α -相으로 변화하기 때문이다. 그 固溶限界는 3~4%이다.

(4) α 相은 $K_2O \cdot Na_2O$ 혹은 그들이 공존하는 경우에 안정화된다. α' -相은 K_2O 나 혹은 MgO K_2O 에 의하여 안정화된다. 그렇지만 K_2O 량이 증가하면 α -相으로 변한다. β 相은 $Na_2O \cdot K_2O$ 와 共存하는 경우 α' 혹은 α 相을 안정화한다.

(5) α 相 α' -相은 β 相에 비하여 그 水和강도가 현저히 높으며 α 相과 α' -相의 수화강도의 신장은 비슷한 정도이다.

(6) α - α' - β 各相의 수화율과 강도와와의 사이에는 일반적으로 아주 잘 일치하는 것을 볼 수 있다.

(7) K_2O 첨가를 많이한 시료에서는 현저하게 水和에 異常이 있다. 즉 다시말하면,

- i) 반죽할 때 잘 혼합이 안된다.
- ii) 供試體의 重量이 가볍다.
- iii) 결합수는 材令에 對應하여 順調롭게 증대되지만 吸水量 증가는 대단히 적다.
- iv) 양생수중에 gel相 물질이 生成한다. 이러한 組成범위에서는 강도발현이 불안정함으로 주의를 요한다.

(8) CaO 가 과잉으로 존재하는 경우 ($F-CaO=0$ 일때 $C_2S=15\%$) Na_2O , K_2O , MgO 의 Belite에 미치는 영향은 上記 (3) (4) (5) 와 같지만 α' 相의 生成域은 조금 적다. C_2S 各 變態의 安定化 및 강도발현은 第3 성분 뿐만아니라 CaO 량에 의해서도 약간 변한다.

5. 결론

Na_2O , K_2O 을 시멘트 원료중에 適量을 加하면은 장기강도를 현저하게 증진 시킬수 있다. 이것은 소성에 있어서 크링카중에 α 혹은 $\alpha'-C_2S$ 을 생성하기 때문이다.

MgO 는 $Na_2O \cdot K_2O$ 와 共存하는 경우 α -相 혹은 α' -相을 안정화 한다. α' -相은 적량의 K_2O 혹은 MgO 와 K_2O 로서 안정화 시킬수 있고 그 수화강도는 α -相과 같은 정도이다. β -相은 알카리가 적은 경우 생성하며 그 수화강도는 α, α' -相에 비하여 현저히 적다.

參考文獻

1. 山口悟郎, 小野吉雄 河村繁雄 宗田義明, セメント技術年報 昭38, XVII, 64 (1963).
2. 小野吉雄 宗田義明 セメント技術年報 昭40, VI 93 (1965).
3. 宗田義明 水上国男 白坂優, セメント技術年報 昭43, XX II 62 (1968).

庶政刷新에 關한 大統領閣下말씀

富強한 國家가 되기 爲해서는 經濟自立과 自主國防도 重要하지만 더욱 重要한 것은 健全한 國民精神과 社會紀綱의 確立이며, 國民道義가 墮落하고 社會正義가 바로서지 못한 國家는 한때 經濟的 繁榮을 누린다 해도 마치 沙上樓閣처럼 오래 지탱할수 없는 것이다.

우리가 勤勉, 自助, 協同의 새마을精神을 드높이고 庶政刷新을 強力히 推進하고 있는 것도 그 때문이다. 따라서 高度産業國家의 문턱에 와있는 이 時點에서 우리는 經濟的 繁榮과 함께 精神文化暢達에 큰 關心을 가지고 앞찬 努力을 기울여 나가야 하겠다.

(78. 8. 15. 光復節慶祝辭에서)