

Belite rich 크링카에 미치는 Sulfur의 影響 및 시멘트의 特性

金 熙 燦 (譯)

〈雙龍洋灰工業株式會社 生産管理部〉

1. 序 論

중전 Belite rich 크링카 (中庸熱 또는 低熱 시멘트) 조성에 대한 알칼리의 영향에 관한 논문에서 밝힌 바와 같이 황분(Sulfur)이 존재하지 않은 상태에서 LSF (石灰飽和度)가 낮은 원료 중의 알칼리의 대부분은 Belite에 결합된다.¹⁾

Belite 상에 결합되는 알칼리량의 증가는 수와 활성(Hydraulic activity)이 더욱 큰 高温相인 α , α' -Belite 상을 安定化시킨다. 그리고 크링카의 急冷이 이런 安定化에 도움을 준다. 이 安定化된 상의 수와 활성은 構造的인 格子缺陷에 의해 더욱 향상된다. 결과적으로 Belite rich 시멘트에서 알칼리 함량의 증가는 시멘트로 하여금 높은 壓縮強度를 갖게끔 해준다. 석회포화도가 낮은 Belite rich 크링카의 제조는 낮은 燒成溫度 및 짧은 燒成時間 때문에 에너지 측면에서 대단히 유리하며 또한 排가스 중 NO의 함량을 감소시킨다. 그리고 크링카 소성중 대단히 낮은 알칼리의 揮發率은 키른 시스템에서 알칼리 循環率을 감소시킬 수 있음을 의미한다.

실제 공장에서 생산되는 크링카 중에는 0~2% 범위의 알칼리 함유량 외에도 이와 相應하는 정도의 SO₃ 함량이 포함되어 있다. 이 Sulfate의량은 크링카 생산 중 연료(Oil 및

Coal 중의 Sulfur의 酸化)와 원료(점토원료 중의 Sulfates 및 Pyrites)를 통해 유입된다.

本稿는 알칼리 不在下의 Sulfate 함량의 변화 및 Sulfatizing degree 80~100인 경우 알칼리 함량의 변화가 Belite rich 크링카 組成에 미치는 영향 및 이 크링카로 제조한 시멘트의 기술적 특성에 대한 體系的 研究이다.

2. 文獻考察

알칼리 不在時 Sulfur는 주로 間隙物質(matrix)內로 들어 가며²⁾ 높은 함량의 SO₃ 下에서는 Calcium Sulfate가 생길 수 있다. Silicates 중에서도 Belite는 분명히 Alite보다 더 많은 양의 Sulfur를 吸收한다. Gutt와 Smith가 CaO-CaO, SiO₂-CaSO₄系에 대해 실험한 결과에 의하면 α' -C₂S는 1,200°C에서 0.4%까지 SO₃를 溶解시킬 수 있는 반면 α -C₂S는 安定化될 수 없었다.³⁾

MgO의 不在下에서 Sulfate 이온은 Aluminium 이온과 함께 C₂S와 固溶體를 형성하여 C₃S가 적게 생성되게 한다.⁴⁾ 이런 현상은 Knöfel과 Spohn⁵⁾에 의한 연구결과와 일치하는데 Sulfate 함량의 증가시 Belite 함량이 두드러지게 증가하였고 동시에 Alite 함량이 감소되었으며 間隙物質의 定量的 組成은 변하지 않았다.

시멘트 중 Sulfate의 함량이 동일할 때 크링

카 중 SO_3 함량의 증가에 따라 강도는 현저히 감소하였고 응결은 加速되었다.²⁾

Mielke 등에 의한 Belite 시멘트의 연구결과는 Fluorine gypsum의 형태로 원료중에 첨가된 Sulfate로 인한 初期強度의 하락을 보여주었다.⁶⁾ 그 후 Stark 등에 의한 Anhydrite를 기초로 한 活性 Belite 시멘트의 製造條件 및 강도특성에 관한 연구는 Belite 시멘트 크링카 중 4~6%의 殘餘 SO_3 함량이 시멘트의 강도를 증가시킴을 보였다.⁷⁾ 크링카의 급냉을 조건으로 하여 α -Belite는 안정화될 수 있었다. 비록 이들 研究者들이 그 후의 연구에서 Belite 高溫相의 安定化를 달성하지는 못했지만 SO_3 의 첨가로서 β -Belite의 水硬性을 개선하였다.⁸⁾

포틀랜드 시멘트 크링카의 경우, 크링카 중 알칼리 및 Sulfur의 존재下에서 알칼리 Sulfates와 크링카相은 둘다 安定하다.^{9)~11)} Jawed와 Skalny⁹⁾에 의한 포틀랜드 시멘트 강도에 관한 연구에서 7일 강도는 알칼리 Sulfate 함량이 증가함에 따라 감소하였고 28일 강도는 보다 현저하게 감소하였다. 이와 같은 강도 변화에 대하여 Osbaeck¹⁰⁾은 그 원인을 주로 水溶性, Sulfate에 결합된 알칼리의 함량 변화에 의한 것으로 돌렸다. Sulfate가 결합된 알칼리는 Paste solution의 화학조성을 변화시켜 水和機構 및 시멘트의 특성을 변화시킨다. 알칼리 Sulfate 함량을 증가시킨 실험실 제조 시멘트에 대한 Knöfel의 실험결과에 의하면 포틀랜드 시멘트 크링카의 量的, 質的 相의 함량은 원료에 대한 K_2SO_4 첨가에 의해 커다란 영향을 받지는 않았다.

3. 시멘트 및 크링카의 實驗室 製造

문헌 1)에서와 마찬가지로 Belite 크링카 및 시멘트는 天然 시멘트원료로 제조하였다.

석회포화도는 80, Silica Ratio는 2.4, Alumina Ratio는 2.0으로 하였으며 알칼리와 Sulfates의 요구 함량은 0~1.5% 범위에서 변화시켰다(크링카 중 실제 함량은 <表-2> 참조). 이들 함량변화는 K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 를 원료 중에 첨가하여 조절하였다. 시

멘트 크링카 중 원료자체로부터 공급된 K_2O 함량은 대략 0.25%이며 MgO 는 0.4% 정도였다.

조제한 원료를 혼합한 후 작은 알맹이 형태로 成球하여 실험실爐에서 1,350°C로 소성하였다. 이때 소성시간은 60~90분이었으며 알칼리 및 Sulfur의 함량에 따라 소성시간을 조절하였다. Sulfur의 휘발은 90분 소성시 약 1.0%였다.

크링카냉각은 水冷(急冷; 약 3,000 K/min), 空冷(適正冷却; 약 1,000 K/min), 爐冷(徐冷; 약 50~100 K/min)의 3가지 방법으로 하였다. 이들 크링카는 Sulfate 供給源인 石膏와 함께 比表面積 $3,000 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Blaine)으로 분쇄하였다. 크링카 중 Sulfate 함량을 고려해보면 시멘트 중 Sulfate의 量은 2.8%로 試料 모두가 동일하였다.

4. 研究方法 및 研究結果

1) 鑛物學的 調查

크링카相의 定性·定量的 算定은 反射顯微鏡으로 하였다. 이 크링카相의 함유량은 다양한 냉각속도를 조건으로 한 동일 화학조성의 시멘트 크링카에 대한 平均值로서 <그림-1>과 같이 plot 하였다. Bogue에 따른 크링카 주성분의 잠재적인 量은 일반적으로 Alite 20%, Belite 56%, Aluminate 13%, Ferrite 11%였다. 相의 定性的 含量과 생성된 Sulfate 相을 算定하기 위해 X-ray 粉末廻折法이 사용되었으며 이 크링카相은 문헌 1)과 동일하였다. 크링카相에서 알칼리와 Sulfur의 결합상태는 Electron microprobe 측정방법으로 확인하였다. 이와 같은 방법을 사용해서 Belite-rich 크링카에서 얻어진 결과를 <表-1>에 나타냈다.

2) 시멘트 특성의 측정

시멘트 강도는 DIN 1164에 의해 측정하였다 (1.5×1.5×6.0cm 시편에 대한 2, 7, 28, 90일 水中養生後의 압축강도).

〈表-1〉 Belite rich 크링카相 중 Sulfur 및 알칼리의 결합 (LSF 80, SR 2.4, AR 2.0)

異種 酸化物(wt.%)	SO ₃	K ₂ O	SO ₃	K ₂ O	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
適 正 冷 却 (약 1,000 K/min)							
clinker	1.59	0.19	1.21	1.48	1.88	0.19	1.50
belite	0.7-0.8	0.2-0.3	0.1-0.2	0.6-0.8	0.4-0.5	0.1	1.0-1.3
alite	0.1	0.0	0.1	0.0	0.05	0.0	0.1-0.2
aluminate	0.05	0.05	0.1	0.3-0.4	0.1-0.2	0.05	1.7-2.1
'prismatic' aluminate					0.1-0.2	0.1	2.5-2.8
sulfate phases	CaSO ₄ , (K ₂ SO ₄)		K ₂ SO ₄		(Na ₂ SO ₄)		
急 冷 (약 3,000 K/min)							
clinker	1.40	0.19	1.05	1.30	1.72	0.19	1.44
belite	0.6-0.8	0.2-0.3	0.1-0.2	0.5-0.7	0.5-0.7	0.1	0.9-1.2
alite	0.1	0.0	0.05	0.0	0.05	0.0	0.1-0.2
間隙物質	0.4-0.6	0.1-0.2	0.1	0.2-0.4	0.2-0.3	0.1	1.2-1.5

5. 結果分析

1) 크링카의 定性·定量的 組成

광학현미경 및 XRD 에 의한 조사결과는 Belite rich 크링카 중 Sulfur 함량의 증가에 따라 Belite 함량이 증가하였고 동시에 Alite 함량은 감소하였다. 서로 고립된 주로 idiomorphous (自型) 한 Alite 結晶이 SO₃ 1.5% 수준에서 발견된 반면에 외부로부터 첨가된 酸化物이 없는 Belite rich 크링카는 骨格上構造(Skeleton structure; Type I) 및 평행의 얇은 層狀構造(Parallel lamellae; Type II)의 Belite 를 둘다 가지고 있다.¹⁾ Type II 구조의 경우는 SO₃ 함량증가에 따라 확실히 증가한다. 多量の SO₃ 함유 시멘트 크링카 중 Type I 결정구조는 단지 급冷的 경우에만 관찰된다. XRD로부터 β-Belite 가 檢出되고 있으나 α'-Belite 의 경우엔 존재한다고 주장할 만한 量을 보여주고 있지 않다.

α-α' 간의 轉移溫度는 Sulfate 함량의 증가에 따라 상승한다(Type II Belite 出現 찾아짐). Belite rich 크링카에 있어서 SO₃ 함량이 1.5%까지는 α-Belite (高温相)의 安定化가 이루어지지 않는다. 따라서 α'-Belite 의 생성은 당연하다. 급冷的 경우 結晶 크기는 10~20 μm 이

며 徐冷의 경우 주로 30~40 μm 이다. Sulfate 함량이 높은 경우 관찰되는 고립형 idiomorphous 의 Alite 결정은 60~80 μm 정도이다.

Belite rich 크링카의 間隙物質은 Sulfate 함량이 증가함에 따라 점차 미세한 結晶組織으로 되어 간다. Sulfatizing degree 80~100에서 알칼리 함량이 증가함에 따라 Belite rich 크링카의 氣孔率이 현저히 증가되고 있음이 광학현미경으로 관찰되었다. Sulfatizing degree 80~100에서 K₂O 함량의 증가는 定性的인 相의 함량에 두드러진 영향을 미치지 않는다. 그러므로 급冷과 徐冷의 중간정도의 속도로 冷却하고 K₂O 量이 1.5%정도인 Belite rich 크링카는 Type I, Type II의 두가지 構造로 특징지어진다. 현미경 관찰시 밝은 靑빛으로 보이는 α-Belite는 급冷한 크링카를 현미경下에서 물로 etching 한 후에 확인될 수 있다. α'-Belite 외에도 주로 β-Belite가 XRD에 의해 확인된다. 결과적으로 K₂SO₄의 첨가가 高温 Belite 相의 安定化에 커다란 영향을 미치지 않는다는 것은 확실하다. 適正冷却의 Belite rich 크링카 중 Na₂O가 1.5%까지 증가하면 Type I Belite의 함량이 더욱 많은 부분을 차지하게 된다. 급冷한 크링카에 대한 현미경 관찰결과에서도 증가된 量의 α-Belite가 K₂O를 함유한 크링카보다 量的으로 더 많음이 광학현미경으로 확인

되었으며 β -Belite 외에도 α' -Belite 가 Radiography 로 확인되었다.

Na_2O 를 함유하는 크링카와는 대조적으로 Sulfate 가 없는 시멘트 크링카에서는 존재한다고 주장할 만한 양의 α -Belite 가 Radiography 에는 나타나지 않았다. Belite rich 크링카 중 Na_2O 양이 증가하면 結晶 크기는 $10\sim 40\mu\text{m}$ 대신 $50\sim 70\mu\text{m}$ 의 범위에 있게 된다. 그리고 結晶의 形態는 Hypidiomorphous 및 Idiomorphous Alite 이다. K_2O 를 함유하는 Alite 結晶은 Xenomorphous, 또는 Hypidiomorphous 形

態이며 결정크기는 $20\sim 50\mu\text{m}$ 범위에 있다. K_2O 함유 시멘트 크링카의 間隙物質은 형태가 거의 없으며 겨우 Prismatic 한 알루미늄에이트가 드물게 눈에 띈다. K_2O 를 약 1.5% 정도 함유하고 있는 크링카의 간극물질을 Salicylic 酸으로 처리하여 Silicate 를 용해시킨 후 Radiography 로 관찰하면 K_2SO_4 가 발견된다. 현미경으로 조사한 결과 Na_2O 를 함유한 시멘트 크링카는 더욱 Prismatic 한 알루미늄에이트를 보여주고 있다. 이 시멘트 크링카 間隙物質을 농축한 후에조차 XRD 에 의한 Na_2SO_4 의 검출은

〈表-2〉 Sulfur 및 알칼리 함유 Belite rich 시멘트의 압축강도(LSF 80, SR 2.4, AR 2.0)

시멘트 시료번호	異種 酸化物(wt.%)			SD(wt.%)	압축 강도(N/mm ²)			
	K_2O	Na_2O	SO_3		2일	7일	28일	90일
0A	0.23	0.04	-	-	5	6	32	42
0B	0.25	0.04	-	-	4	7	31	40
0C	0.28	0.04	-	-	4	7	29	41
S0.5 A	0.20	0.04	0.38	-	3	8	38	54
S0.6 B	0.23	0.04	0.44	-	4	9	34	51
S0.5 C	0.26	0.04	0.40	-	4	9	32	48
S1.0 A	0.19	0.04	0.90	-	1	9	49	54
S1.0 B	0.24	0.04	0.95	-	1	7	41	47
S1.0 C	0.24	0.04	0.98	-	1	7	33	43
S1.5 A	0.21	0.04	1.40	-	-	2	56	62
S0.5K0.5 A	0.47	0.04	0.40	89	2	5	39	48
S0.5K0.5 B	0.56	0.04	0.50	95	3	7	38	45
S0.5K0.5 C	0.62	0.04	0.60	104	4	8	38	41
S1.0K0.7 A	0.97	0.04	0.69	79	2	9	47	52
S1.0K0.7 B	1.09	0.04	0.83	85	3	12	43	48
S1.0K0.7 C	1.08	0.04	0.80	83	3	11	41	45
S1.5K1.1 A	1.30	0.04	1.05	91	9	15	43	50
S1.5K1.1 B	1.48	0.04	1.21	93	9	15	43	47
S1.5K1.1 C	1.60	0.04	1.12	79	9	12	41	45
S0.5N0.5 A	0.20	0.34	0.46	76	2	7	50	52
S0.5N0.5 B	0.22	0.50	0.64	77	4	11	44	50
S0.5N0.5 C	0.21	0.48	0.37	47	3	9	42	48
S1.0N1.0 A	0.19	0.92	1.01	75	2	7	49	50
S1.0N1.0 B	0.24	1.02	1.15	76	5	10	47	51
S1.0N1.0 C	0.23	1.06	1.15	74	4	9	45	48
S1.5N1.5 A	0.20	1.44	1.72	85	7	22	40	44
S1.5N1.5 B	0.23	1.50	1.88	88	6	22	38	42
S1.5N1.5 C	0.25	1.56	1.85	83	5	22	36	40

A = 水冷, B = 常溫冷却, C = 爐冷, S = SO_3 ; K = K_2O ; N = Na_2O

불가능했다.

동일한 화학조성을 갖는 Belite rich 크링카의 定量的 相組成은 冷却條件에 의한 영향을 받지 않는다.¹⁾

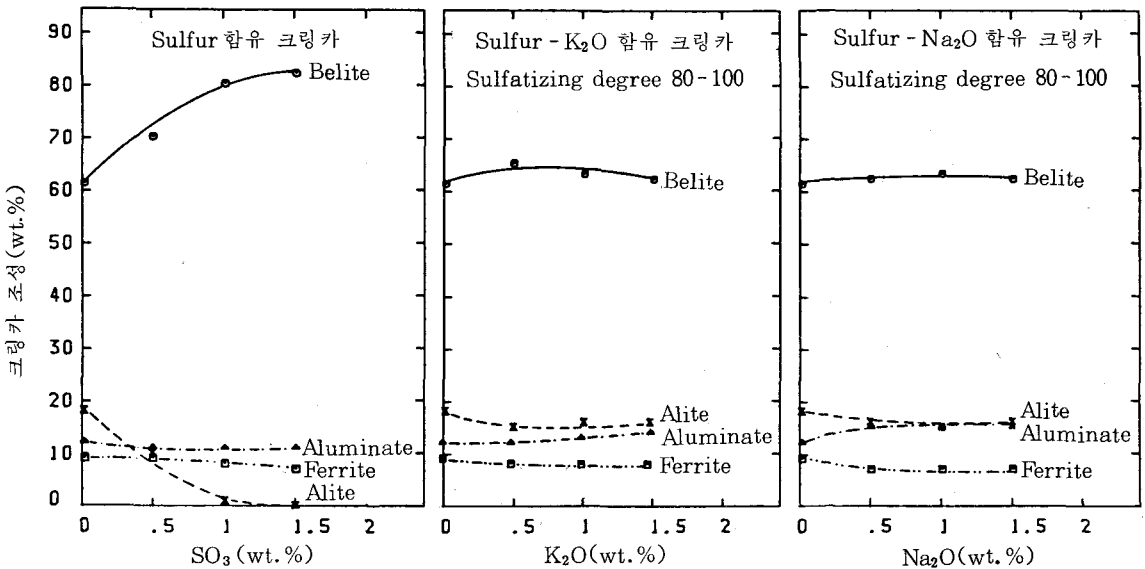
알칼리가 없는 Belite rich 크링카 중 SO₃ 함량을 1.5%까지 증가시키면 약 60%에서 80% 정도로 Belite 함량의 증가가 이루어짐과 동시에 Alite는 약 20%에서 0%로 감소된다. 間隙物質의 組成은 두드러지게 변화하지 않는다(〈그림-1〉). Belite rich 크링카의 높은 알칼리 Oxide 함량(즉 1.5%까지)은 간극물질의 조성을 약간 변화시키는데 알루미늄에이트량은 미세하게 증가하며 Ferrite는 감소한다. 또한 Alite 및 Belite량은 두드러지게 영향을 받지 않는다.

XRD의 定量分析에 의하면 알칼리의 不在時 SO₃는 주로 Belite rich 크링카의 Belite相 및 Sulfate 함유 간극물질에 결합되어 있음을 보여준다. 간극물질에서 SO₃는 Sulfates 형태로出現한다. 더우기 크링카 중 낮은 K₂O 함량으로 인해 CaSO₄가 발견될 수도 있다. 그리고 K₂SO₄의 局部的 偏在도 가능하다. K₂O 존재下에서 K₂SO₄의 생성이 더 잘 일어나며 반면에 Belite에는 극소량의 SO₃(0.1~0.2%)가 함유

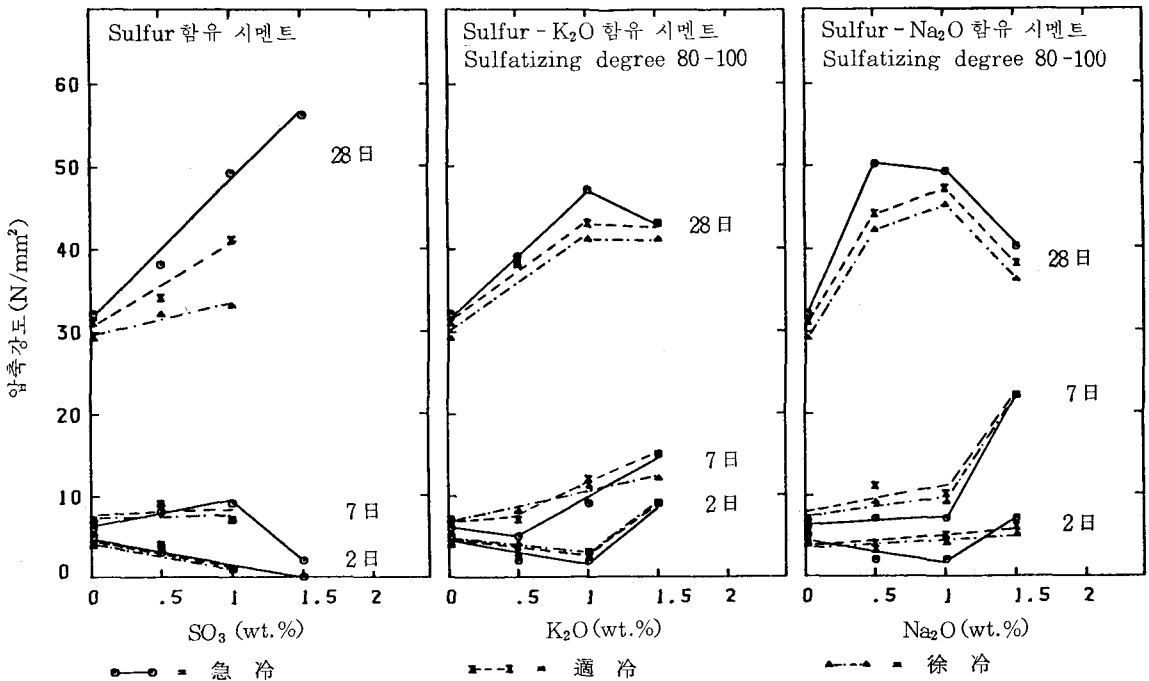
된다. 과잉 K₂O는 대부분 Belite相 속에 결합되며 또한 알루미늄에이트相 속에도 이보다 적은 양이 결합된다. Sulfatizing degree 80~100에서 Na₂O는 Belite 속에 결합되며 2.5~2.8% Na₂O를 함유하여 안정화된 상태로 된 Orthorhombic Aluminate, Cubic Aluminate에 부가적으로 相 속에 결합된다.

2) Belite rich 시멘트의 특성

〈그림-3〉은 急冷 및 適正冷却條件에서 시멘트 크링카 중 알칼리 및 Sulfate 함량변화에 따른 Belite rich 시멘트의 응결시간변화를 보여주고 있다. 적정냉각의 경우 알칼리가 없는 Belite rich 시멘트는 물과 혼합 후 약 1.5시간만에 응결의 현저한 변화를 보인다. 이와 같은 응결현상은 응결과정이 5시간 경과한 후 종결될 때의 최종단계에서는 점점 희박해진다. 적정속도로 냉각한 Belite rich 크링카 중 SO₃ 함량의 증가는(시멘트 중의 Sulfate는 2.8%의 SO₃로 일정) 시멘트의 응결을 촉진한다. 크링카 중의 SO₃가 1.5%인 시멘트는 작업성을 기대할 수 없다. Sulfatizing degree 80~100에서 알칼리 oxide 또한 Belite rich 크링카의 시멘트 硬化速度를 대단히 촉진시켜 시멘트 페



〈그림-1〉 Sulfate 및 Alkali-oxide 함량변화에 따른 Belite rich 크링카의 실제적인 定量的 相의 함량 (Sulfatizing degree 80~100, LSF 80, SR 2.4, AR 2.0).



〈그림-2〉 Sulfate 및 Alkali-oxide 함량, 冷却速度變化에 따른 Belite rich 시멘트의 壓縮強도의 變化 (Sulfating degree 80~100, LSF 80, SR 24, AR 2.0).

이스트의 작업성은 현저히 떨어진다. 그러나 급냉크링카 시멘트의 경화는 Sulfate 함량의 증가에 의해 전혀 영향을 받지 않는다.

Sulfating degree 80~100에서 알칼리 함량의 증가는 凝結過程의 처음과 끝에서 輕微하게 凝結速度를 촉진할 따름이다. 시멘트의 작업성은 양호한 상태로 유지된다.

〈그림-2〉는 Sulfating degree 80~100, 시멘트 중 SO_3 2.8%에서 각각 Sulfate 및 Alkali-oxide의 함수로서 冷却速度를 변화시킨 각각의 Belite rich 크링카로 만든 시멘트의 強度發現을 보여주고 있다.

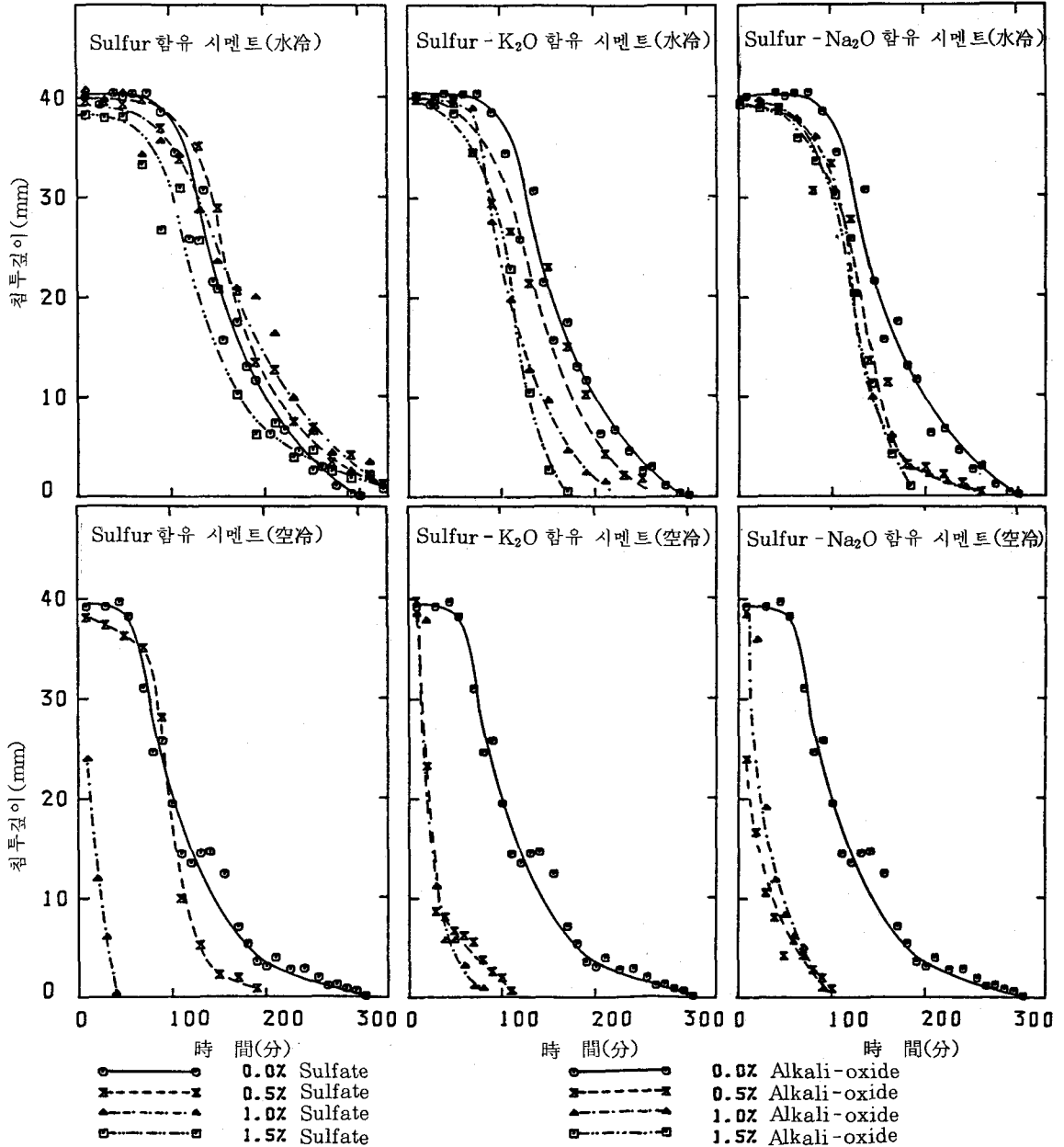
크링카 중 SO_3 함량이 1.5%가 되게 하고 시멘트 중의 SO_3 가 一定量인 경우에 크링카를 徐冷, 適正冷却시킨 시멘트는 작업성이 전혀 없다. 이런 시멘트는 물과 혼합하면 즉시 굳고만다. 比較해 보기 위해 실시한 실험결과는 適正標準示方이 요구하는 응결특성을 갖도록 하기 위해 시멘트 중 Sulfate 量을 증가시킬 필요가 있었음을 알 수 있었다. 급냉시킨 Belite rich 크링카로 만든 시멘트는 비록 크링카 중 Sul-

fate 量이 높더라도 양호한 작업성을 얻기 위해 시멘트 중에 Sulfate의 量을 증가시킬 필요가 없었다. 2일 강도는 Belite rich 크링카 중 Sulfate 量을 증가(SO_3 1.5%)시켰을 때 0에 가깝도록 감소되었다. 이것은 Belite 量을 80%까지 증가시키고 동시에 Alite 함량을 감소시켰기 때문이다. 7일 강도는 SO_3 1.0%까지는 전혀 영향을 받지 않았으나 1.5%에선 감소하였다. 2일 강도, 7일 강도 및 크링카 冷却速度의 相互關係에 대한 명백한 증거는 없다. 28일 강도는 크링카 중 Sulfate 量의 증가에 따라 같이 증가한다. 28일 강도는 완전히 크링카 冷却速度에 의존하며 관찰되는 차이는 크링카 중 Sulfate 量의 증가에 따라 현저히 벌어진다. 급냉시킨 Belite rich 크링카로 만든 시멘트의 경우 크링카 중 Sulfate 量을 증가시키기에 따라 28일 강도도 증가되었는데 酸化物의 첨가가 없는 시멘트의 강도보다 무려 50~80% 정도 높았다. 알칼리가 없는 Sulfate 함유 크링카로 제조 실험한 모든 시멘트의 90일 강도는 전부 높았다. 반복 실험한 결과 압축강도와 냉각속

도와의 관계가 그대로 나타났다. 1.0%까지 K_2O 를 증가시킨 Belite rich 크링카로 만든 시멘트의 압축강도는 거의 영향을 받지 않았다. 7일 강도의 경우 급냉크링카를 제외하고는 약간 높았으며 28일 강도는 현저하게 높았다. 급냉크링카로 제조한 시멘트의 압축강도는 適正冷却, 또는 徐冷한 크링카로 만든 시멘트의 강도보다

약간 높다. 또한 90일 강도는 분명히 28일 강도보다 높다.

Belite rich 크링카로 만든 시멘트의 압축강도는 Na_2O 의 量을 1.0%될 때까지 증가시키므로써 약간 상승된다. 7일 강도의 경우 냉각속도 변화에 따른 압축강도의 차이는 거의 없다. 28일 강도는 Na_2O 를 1.0%까지 높였을 때 현저



〈그림-3〉 여러 가지 Sulfate 및 Alkali-oxide 를 함유하는 Belite rich 시멘트의 硬化特性

히 증가하였다. 急冷할수록 높은 강도가 나타났다. 급냉한 크링카로 제조한 시멘트의 강도는 酸化物의 첨가가 없을 때 70~80%나 더 높았다. 90일 이후의 강도는 28일 강도보다 약간 높다. 이 경우 냉각속도 변화에 따른 강도차는 뚜렷하지 않았다. Sulfatizing degree 80~100인 Belite rich 크링카 중 Alkali-oxide 量 1.0% 이상의 증가는 2일, 7일 강도를 증가시키지만 28일, 90일 강도는 저하시킨다. 그러나 후자의 경우 산화물을 첨가하지 않은 크링카로 제조한 시멘트와는 전혀 관계가 없다.

6. 結 論

Belite rich 크링카 중 알칼리 不在時 Sulfate 含量을 높이면 압축강도가 증가한다. 그러나 2일 강도는 현저하게 감소하는데 이는 Belite 量의 막대한 증가와 더불어 이에 상당하는 量의 Alite 를 감소시키기 때문이다. 이런 현상과는 반대로 28일, 90일 강도는 水和活性이 대단히 높은 安定化된 無秩序한 結晶格子에 의해 증가하며 특히 急冷일 경우에 더욱 효과가 크다. K_2O 존재시에는 K_2SO_4 의 생성이 더 잘 일어나기 때문에 K_2O 와 SO_3 가 크링카에 결합되는 반응이 방해받는다. 그리고 水和活性이 큰 相 및 Belite 高温相의 安定化는 충분히 이루어질 수 없다. 또한 크링카相의 定性·定量的 變化는 크지 않았다.

Na_2O 는 주로 Belite 및 알루미늄베이트 相에 결합되고 Na_2SO_4 는 단순히 부수적으로 생성된다. 비록 크링카의 定性·定量的 相 變化는 분명하지 않을지라도 Sulfate 가 없는 크링카에서의 變化率은 유사하다. 일반적으로 Sulfatizing degree 80~100에서 알칼리 含量을 1.0%까지 증가시키면 28일, 90일 강도는 각각 증가한다. Belite rich 크링카 중 Sulfate 量의 증가는 시멘트 응결을 촉진한다. 시멘트 중 SO_3 含量이 2.8%로 일정할 때 適正冷却 크링카 중의 Sulfate 가 대략 1.5%라면 시멘트의 作業성을 현저히 떨어뜨린다. 이와 같은 현상의 원인은 Belite에 결합된 SO_3 가 시멘트 응결에 전혀 영향을 주지 못하는데 있다. 결과적으로 크링카

중 Sulfate 含量의 증가는 일정한 標準示方에 따르는 凝結特性을 보장하기 위해 시멘트 중 Sulfate 의 量을 증가시켜야만 하는 것이다. 이와 유사한 효과는 Sulfatizing degree 80~100에서 Alkali-Oxide의 첨가에 의해서도 나타난다. SO_3 의 일부가 水溶性 Alkali-Sulfate의 생성과 관계있는 알칼리에 결합될지라도 Sulfate 含量의 증가에 의해 作業성은 분명히 떨어진다. 급냉크링카로 만든 시멘트는 높은 Sulfate 및 알칼리 含量에도 불구하고 양호한 作業성을 유지한다.¹⁾ 시멘트 Sulfate 含量은 凝結特性의 改善을 위해 증가시킬 필요가 없다. 즉 이러한 시멘트에 있어서 크링카 중에 Sulfate 공급의 중요성은 없다. 높은 石灰飽和度를 갖는 원료로 만든 크링카에 Sulfate 含量을 높이면 이로부터 얻은 시멘트의 품질을 분명히 저하시킨다. 이러한 영향은 현저히 증가한 Belite 의 量과, 동시에 이에 상응하여 감소한 Alite 量에 원인이 있다.²⁾ Belite rich 시멘트의 후기강도는 SO_3 와 결합하여 생성된 活性相(Active phase) 때문에 분명히 증가한다.

<참 고 문 헌>

- 1) A. Gies and D. Knöfel, *Cem. Concr. Res.*, **16**, 411 (1986)
- 2) J. Strunge, D. Knöfel and I. Dreizler, *Zement-Kalk-Gips*, **38**, 150 (1985)
- 3) W. Gutt and M. A. Smith, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **66**, 557 (1967)
- 4) W. Gutt and M. A. Smith, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **67**, 125 (1968)
- 5) D. Knöfel and E. Spohn, *Zement-Kalk-Gips*, **22**, 471 (1969)
- 6) I. Mielke, J. Stark and A. Müller, *8. ibausil, Weimar 1982*
- 7) J. Stark, A. Müller and I. Mielke, *Silikattechnik*, **35**, 276 (1984)
- 8) I. Mielke, A. Müller and J. Stark, *Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen, Weimar, Heft 2B* (1985)
- 9) I. Jawed and J. Skalny, *Cem. Techn.*, 325 (1983)
- 10) B. Osbaeck and E. S. Yons, *7th Int'l. Symp. Chemistry of Cement, Paris, Vol. II*, 135 (1980)
- 11) I. Odler and R. Wonnemann, *Cem. Concr. Res.*, **13**, 771 (1983)
- 12) D. Knöfel, *Silikattechnik*, **22**, 262 (1971) ♣