

Clinker 고용 SO₃ 함량이 시멘트 강도에 미치는 영향 (공정 Clinker 적용)

나상철* · 김정환

<한일시멘트 공업(주) 단양공장>

1. 서론

일반적으로 보통 포트랜드 시멘트 클링커의 주된 원료 (석회석, 점토질 광물, 철광석) 및 연료에는 소량의 알칼리 산화물(K₂O, Na₂O), MgO, SO₃, chloride등의 미량성분을 함유하고 있다. 이러한 미량성분들은 시멘트 광물의 생성반응 및 킬른내의 coating 유발등 시멘트 킬른 운전조작뿐만 아니라 시멘트 품질에도 많은 영향을 미치고 있다. 즉, 클링커 생성반응에 있어 C₃S의 생성속도는 C₂S가 용액에 용해되는 속도에 의해 좌우되게 되고, 이 용액의 점도 및 표면장력은 이들 미량성분등에 의해 영향을 받게된다. 결국, 소성원료에 유입된 이들 미량성분(alkali, SO₃, MgO, Cl⁻ 등)은 클링커 생성반응 및 클링커 물성에 영향을 주게 되며, 특히, SO₃ 성분은 클링커 용액의 점도 및 표면 장력에 영향을 미쳐 클링커 광물의 존재 형태 및 광물형성에 많은 영향을 주게 된다¹⁾.

클링커중에 SO₃가 유입되는 형태는 원료중의 Sulphate 유입과 연료중의 Sulfur 산화로 생성된 SO₃가 클링커 광물중에 고용되는 경우로 요약될 수 있다. 일반적으로 미량성분으로

SO₃가 유입될 때에는 이들은 우선 알칼리와 반응하여 K₂SO₄, Na₂SO₄등의 alkalisulfate 화합물을 만들게 되며, 이들은 광화제로 작용하여 용액상의 생성온도를 낮추고 용액의 표면장력 감소로 액상의 젖음성을 증진시켜 반응성을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 즉, 액상의 점도 감소에 따른 이온 확산을 가속화시켜 클링커 생성반응 촉진을 가져오게 된다. 그러나, 과잉으로 존재시에는 알칼리와 반응하고 남은 잉여 SO₃가 CaO와 반응하여 CaSO₄를 형성하게 되며, 이들 CaSO₄는 C₂S 주변에 reaction rim[(C₂S)_n · CaSO₄]을 형성함으로써 C₂S와 CaO와의 반응을 방해하여 C₃S의 생성을 억제한다는 주장도 있다^{2,3)}. 이러한 클링커 소성과정중의 SO₃ 유입량 변화는 클링커 광물 조성 및 존재형태 등을 변화시킬 수 있으며, 이로 인한 시멘트 물성에도 영향을 미치게 된다²⁻⁵⁾.

한편, 포트랜드 시멘트중에 유입되는 SO₃는 위에서 언급한 클링커 소성시 원료나 연료로부터 도입되는 경우와 시멘트의 응결을 지연시킬 목적으로 클링커 분쇄시 첨가하는 석

고의 형태로 구분할 수 있으며, 이들 두 종류의 SO₃가 시멘트 초기 수화반응 과정에서 서로 상이한 수화특성을 보이게 된다. 이와 같은 일반적인 클링커 생성반응에 미치는 SO₃의 영향 및 석고가 존재할 때의 수화 특성에 관한 연구는 기존에 실험실적인 클링커 제조를 통하여 많이 보고되어져 왔다^{6,7)}.

따라서 본 보고에서는 실공장 킬른 소성 클링커의 고용 SO₃함량 변화에 따른 이들의 수화특성 및 제반물성등을 검토해 보고자 하였으며, 이와 연계하여 동일 클링커로부터 석고 첨가량 변화에 따른 시멘트 물성 등을 검토해 봄으로써 이론 & 실험적인 고찰이 실제 공정 클링커에 적용되어지는 과정을 살펴보고자 하였다.

2. 실험

2.1 공정 클링커의 화학적 인자와 압축강도와의 관계

표1, 2에 각기 다양한 화학성분 및 광물조성을 가진 공정 클링커를 sampling하여, 이들 실 공정 클링커의 화학성분 및 광물조성이 시멘트 압축강도에 미치는 영향에 대해 우선 살펴보고자 하였다. 기타 물리적인 영향을 배제하기 위해 실험실 ball mill로 동일 분말도 (3,400±50cm²/g)화 하였으며, Total SO₃ 함량을 2.4%로 고정하여 석고를 첨가하였다.

표1. 각기 다양한 공정 클링커 화학분석 결과

(단위 : wt %)

구분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. loss	SUM	f-CaO	Alkali mole 比 (당량비)*
							Total Alkali*					
A	21.84	4.69	3.64	64.21	2.42	0.71	0.12	0.99	0.35	98.97	0.87	0.71
							0.77					
B	22.10	4.90	3.48	63.79	2.42	0.72	0.12	1.08	0.44	99.05	0.66	0.67
							0.83					
C	22.36	4.71	3.60	64.63	2.42	0.37	0.12	0.72	0.49	99.42	0.51	0.49
							0.59					
D	22.68	4.62	3.40	63.93	2.32	0.72	0.12	1.08	0.49	99.36	0.72	0.67
							0.83					
E	21.78	5.78	3.68	63.79	1.92	0.44	0.13	0.91	0.81	99.24	2.76	0.47
							0.73					
F	21.92	5.02	3.84	63.90	2.32	0.84	0.11	1.55	0.50	100.0	0.87	0.58
							1.13					
G	22.13	5.72	3.50	64.20	2.12	0.49	0.12	1.00	0.57	99.85	0.60	0.49
							0.78					
H	22.55	6.21	4.12	62.27	2.22	0.65	0.19	1.10	0.40	99.71	0.48	0.55
							0.91					
I	22.07	5.40	4.00	63.01	2.62	0.64	0.11	1.27	0.49	99.61	0.36	0.52
							0.95					

* 당량비 = SO₃/(0.85K₂O+1.29Na₂O) * Total Alkali(Na₂O base) = Na₂O + 0.658 · K₂O

표2. 공정 클링커 광물조성 및 클링커 modulus.

구분	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	HM	SM	IM	LSF
A	58.70	18.33	6.27	11.08	2.13	2.62	1.29	92.99
B	53.83	22.75	7.10	10.59	2.09	2.64	1.41	91.23
C	56.38	21.57	6.39	10.95	2.11	2.69	1.31	91.67
D	51.99	25.80	6.49	10.35	2.08	2.83	1.36	89.83
E	50.1	24.7	9.1	11.2	2.04	2.30	1.57	90.87
F	54.3	21.9	6.8	11.7	2.08	2.47	1.31	91.60
G	49.7	25.9	9.2	10.7	2.05	2.40	1.63	90.40
H	34.5	38.6	9.5	12.5	1.89	2.18	1.51	85.10
I	46.8	28.0	7.5	12.2	2.00	2.35	1.35	89.00

표3. 각 공정 클링커를 이용한 시멘트 물리성능 비교

실공정 클링커	Flow	압축강도(kgf/cm ²)		
		3일	7일	28일
A	87.0	233	281	356
B	79.9	254	271	378
C	80.2	262	304	409
D	80.0	215	271	393
E	76.2	230	257	347
F	66.1	216	301	419
G	65.6	218	300	377
H	74.7	197	260	352
I	78.1	236	292	383

이들 클링커로부터 KS L 5105에 의거 시멘트 모르타르 압축강도를 측정한 결과 표3과 같으며, 각 인자와 압축강도와의 관계를 그림1에 각각 나타내었다.

그림1의 클링커 화학성분, 광물조성비 및 클링커 modulus 변화에 따른 압축강도 변화를 살펴본 결과, 각 요인에 대한 뚜렷한 경향성은 보이고 있지 않음을 볼 수 있다. 결국, 공업적으로 생산된 클링커의 경우, 한 요인만을 가지고 압축강도에 미치는 영향을 판단하기에는 다소 어렵다는 것을 알 수 있다.

이는 ① 압축강도에 미치는 요소는 매우 다양하여, 복합적으로 작용한다는 점, ② 공업적으로 생산된 클링커의 경우는 실험실적으로 얻어진 클링커와는 달리 보다 많은 factor를 가지고 있으므로 한 요인에 의한 영향으로 판단하기에는 곤란하다는 점, ③ Bogue식에 의해 계산된 광물조성비 및 modulus는 이상적인 소성이 이루어졌을 때를 전제로 하기 때문에 실제 data와는 차이가 있다는 점등을 들 수 있다.

따라서, 이들 공정 클링커 data로부터 여러 요인을 복합적으로 연관시켜 상관관계식을 도출해 본 결과 표4의 식(1)과 같이 초기강도에 있어서는 C₃A와 클링커 고용 SO₃ 함량과의 복합적인 관계로부터 다소의 영향을 받음을 알 수 있었으며, 후기강도에 있어서는 식(2)와 같이 여러 요인에 의해 복합적으로 작용되어 짐을 볼 수 있다.

따라서 본 실험에 있어서는 위의 실 공정 클링커의 초기강도에 영향을 미칠 수 있는 클링커 고용 SO₃ 함량 및 C₃A 함량 중 클링커 고용 SO₃ 영향만을 고려해 보기위해, C₃A 함량 및 기타 화학성분이 대등한 공정 클링커를 선별 택하여, 이들 실 공정 클링커 고용 SO₃ 함량이 시멘트 압축강도에 미치는 영향을 검토해 보고자 하였다.

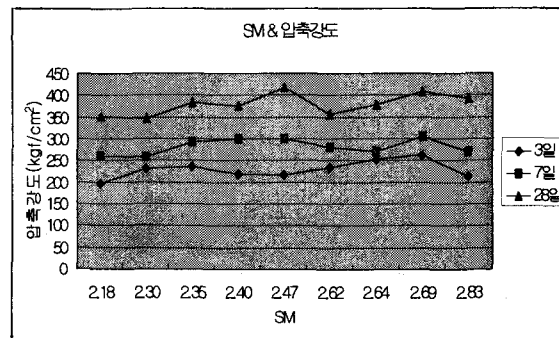
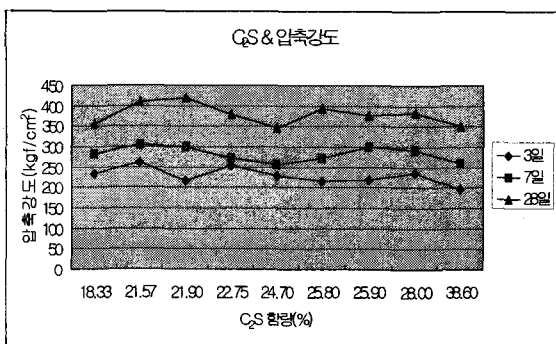
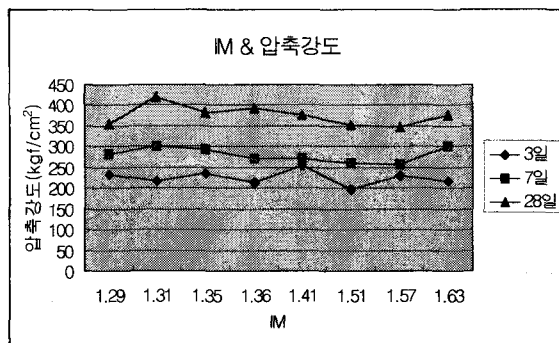
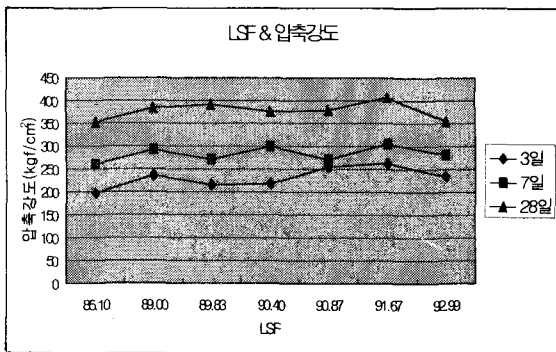
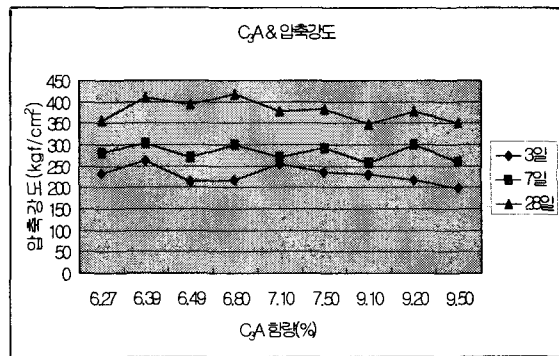
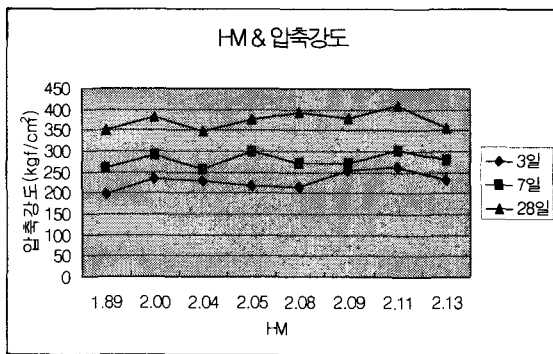
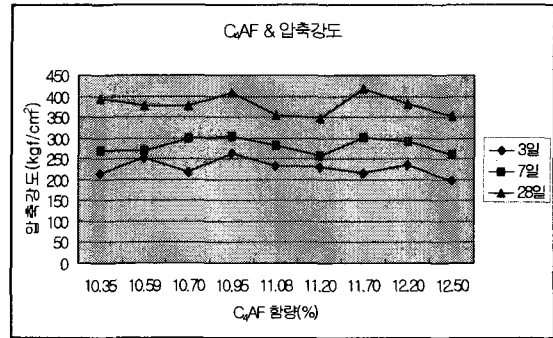
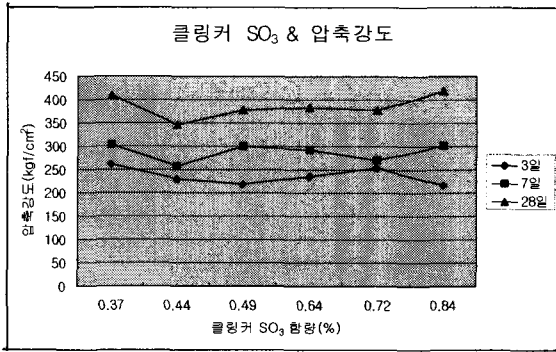


그림1. 각 클링커 화학성분, 광물조성비 및 modulus 변화에 따른 압축강도 변화.

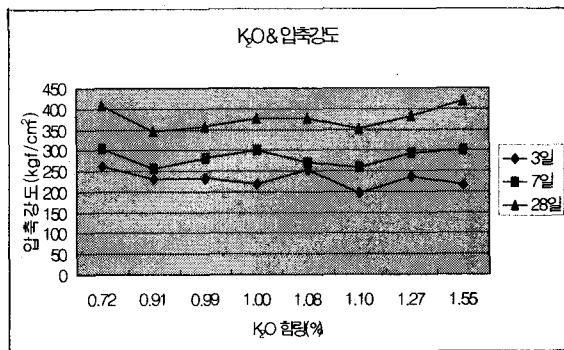
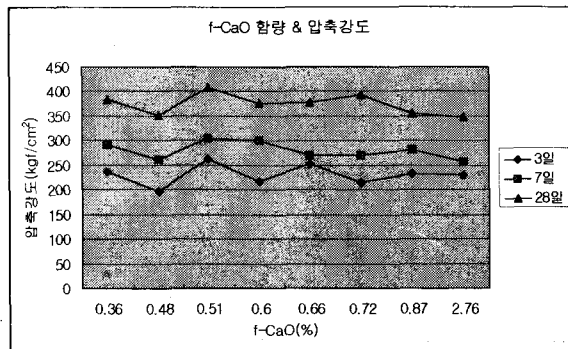
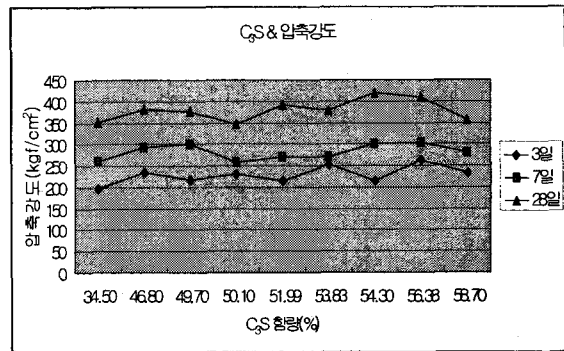
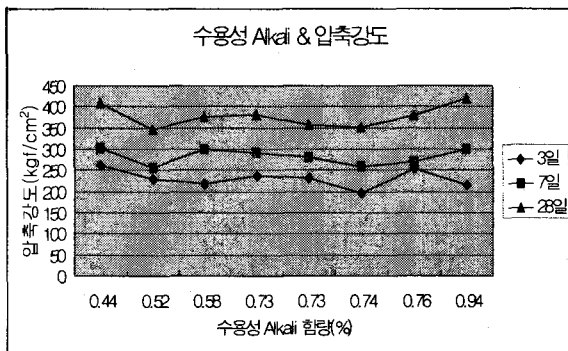
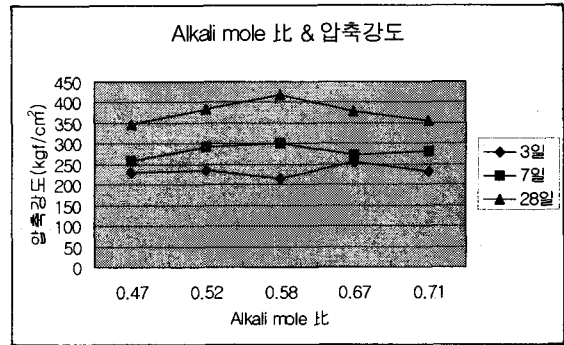
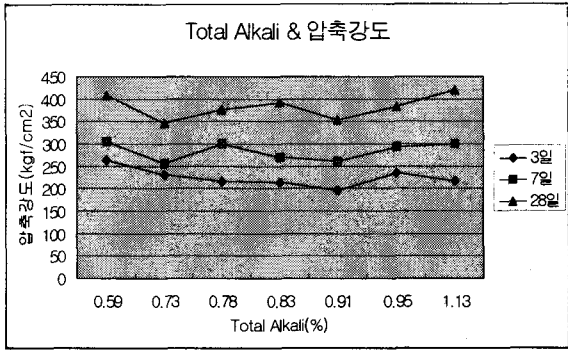


그림 1. 계 속

표4. 본 실험에서 해석된 화학성분, 광물조성 및 modulus에 따른 강도와 의 다중 상관관계식 도출.

압축강도 (kgf/cm ²)	상관 관계식	상관계수(R)
3일	= -0.30 · f-CaO + 230.88	0.00
	= -34.95 · SO ₃ + 256.39	0.11
	= -39.31 · K ₂ O + 273.10	0.22
	= -70.52 · Total Alkali + 284.49	0.35
	= 49.75 · Alkali mole比 + 204.45	0.13
	= 6.29 · LSF - 334.83	0.48
	= 188.17 · HM - 154.89	0.46
	= 45.41 · SM + 115.57	0.22
	= -33.50 · IM + 272.73	0.06
	= 1.84 · C ₃ S + 135.85	0.41
	= -2.23 · C ₂ S + 285.28	0.40
	= -7.94 · C ₃ A + 289.28	0.26
	= -10.99 · C ₄ AF + 352.71	0.16
	= 3.20 · C ₃ S + 1.41 · C ₂ S + 0.24 · C ₃ A + 2.77 · C ₄ AF - 2.07	0.41
	= 1.69 · C ₃ S - 1.03 · C ₃ A + 150.96	0.41
	= 1.25 · C ₃ S - 0.50 · C ₂ S - 1.30 · C ₃ A + 188.18	0.41
	= 1.86 · C ₃ S - 50.67 · SO ₃ + 165.93	0.56
= -11.43 · C ₃ A - 83.43 · SO ₃ + 367.53 ----- (식1)	0.62	
28일	= -15.08 · f-CaO + 387.49	0.30
	= 53.71 · SO ₃ + 354.17	0.14
	= 36.86 · K ₂ O + 337.91	0.12
	= 33.46 · Total Alkali + 354.56	0.05
	= 7.96 · Alkali mole比 + 371.90	0.00
	= 2.80 · LSF + 126.41	0.12
	= 116.34 · HM + 136.02	0.17
	= 58.82 · SM + 232.41	0.25
	= -88.94 · IM + 502.70	0.22
	= 1.47 · C ₃ S + 304.71	0.17
	= -1.54 · C ₂ S + 418.18	0.13
	= -11.29 · C ₃ A + 465.08	0.35
	= -6.06 · C ₄ AF + 447.53	0.03
	= -12.10 · f-CaO - 31.67 · C ₃ A + 167.57 · IM - 58.41 · SM + 539.06	0.45
	= -10.88 · f-CaO + 6.19 · C ₂ S + 6.17 · C ₃ S + 4.59 · SO ₃ - 2.97 · C ₃ A - 60.74	0.46
	= 163.65 · C ₃ S + 95.15 · C ₂ S - 17.05 · f-CaO + 60.01 · C ₃ A + 182.66 · SO ₃ - 23.22 · C ₄ AF - 7747.41 · HM + 5283.19 ----- (식2)	0.92

※참고 : 상관계수(R)는 경향성의 척도로, 1.0에 가까울수록 경향성이 뚜렷함을 의미 (선형비례적).

표5에 선별된 공정 클링커의 화학분석치를 나타내었다. 클링커의 주요 화학성분 및 알칼리 함량은 대등하며, 클링커 고용 SO₃ 함량이 약 1.1%인 Clinker-1과 0.7%인 Clinker-2를 택하여 실험을 진행하고자 하였다.

표5. 출발원료 화학분석 Data (단위 : wt%)

구분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	f-CaO
Clinker-1	22.87	4.84	3.82	63.60	2.22	1.09	0.10	1.09	0.75
Clinker-2	22.58	4.70	3.68	64.05	2.42	0.72	0.10	1.01	0.73

표6. 클링커 고용 SO₃별 및 시멘트 Total SO₃별 시료 구분

Sample No.	Clinker 고용 SO ₃	Cement Total SO ₃	Cement Blaine
S-1	1.09%	2.4%	3400±50 cm ² /g
S-2	0.72%	2.2%	
S-3		2.4%	
S-4		2.6%	

실험은 표6에 보는바와 같이 클링커 고용 SO₃ 변화에 따른 초기수화 특성 및 시멘트 물성 변화를 살펴보기 위해, Total SO₃ 2.4%가 되도록 인산 정제 석고를 첨가한 후 실험용 Ball Mill로 Blaine 3,400±50cm²/g이 되도록 동일 조건화하였다(S-1 과 S-3).

한편, 시멘트 Total SO₃ 함량차이에 따른 압축강도 변화와 수화특성을 살펴보기 위하여, Clinker-2를 이용하여 각각의 Total SO₃가 2.2%, 2.4%, 2.6%가 되도록 석고투입량을 변화시켜 물성 변화를 검토하여 보고자 하였다(S-2, S-3, S-4).

2.2 분석

2.2.1. 미소 수화 열량 측정

각기 제조된 시멘트 초기 수화특성을 살펴보기 위해 모델 Tcc-24(Tokyo Rico사) 미소 수화 열량계를 이용하여 W/C=0.3로 시멘트 페이스트를 제조한후 30시간 동안 미소 수화열 변화를 관찰하였다.

2.2.2. X선 회절분석 및 전자 주사 현미경(SEM) 관찰

재령별 시멘트의 수화 생성물 관찰을 위해, W/C=0.4로 고정하여 각각의 시료를 수화시킨 후, 아세톤으로 수화를 정지시켜 생성된 결정상을 XRD를 통해 검토해 보았다. 측정 조건은 40Kv, 20mA로 하였으며 측정 범위는 2θ=5~60° 로 하였다.

한편, 위의 각 시료 재령별 수화 생성물을 관찰하기 위하여 전자 주사경 X 2,000배의 조건으로 촬영하였다.

2.2.3. TG/DTA 분석

수화 생성에 따른 수화 생성물의 정량분석을 위하여 PL-Thermal Science社의 STA 1640B 열분석기로 중량 감소 변화 및 시차열 분석을 행하였다.

2.2.4. 물성시험

Clinker 고용 SO₃별 & 첨가 석고량 변화에 따른 특성을 검토해 보고자 KS L 5105에 의거 모르타르 압축강도를 측정해 보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 클링커 고용 SO₃ 변화에 따른 초기 수화특성 및 물성 검토

표6의 시료중 클링커 고용 SO₃ 변화에 따른 수화특성 및 물성변화를 살펴보기 위해, S-1과 S-3의 시료를 이용하여 2.2에 의한 실험을 진행하였다.

그림2는 두 시료의 초기수화에 의한 미소 수화열 변화 결과로 Ettringite의 생성이나 Alite의 표면 용해로 인한 1차 Peak의 Intensity와 Alite의 수화 가속에 의한 2차 Peak의 발현속도가 S-3의 경우에서 크고 빠르게 나타남을 알 수 있다. 이는 클링커 고용 SO₃가 낮은 경우, 투입되는 석고 첨가량은 클링커 고용 SO₃가 높은 S-1에 비해 상대적으로

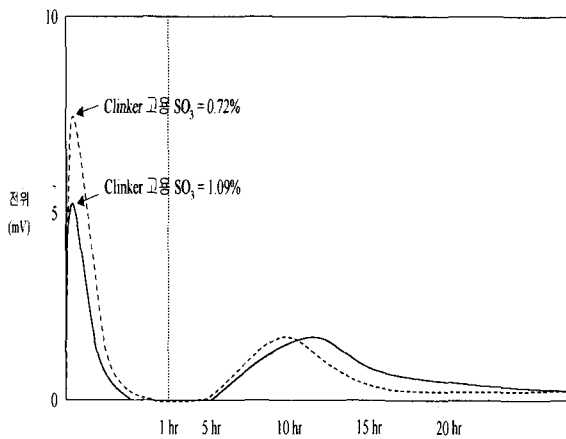


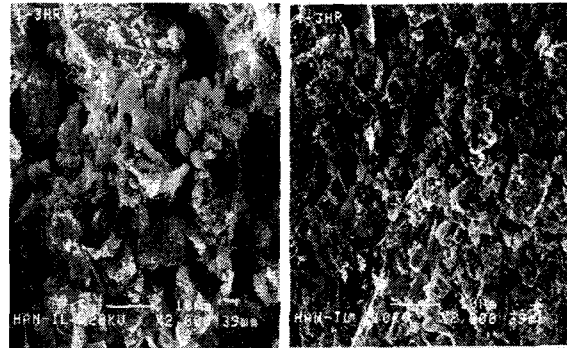
그림2. Clinker 고용 SO₃별 시멘트(Total SO₃=2.4%) 페이스트 미소 수화열 변화 곡선

로 많이 투입되기 때문으로 판단된다. 즉, 시멘트 제조 공정에 있어서 Total SO₃를 기준으로 할 경우, 이들 클링커 고용 SO₃함량에 따라 투입되는 석고혼입량의 변화는 시멘트 초기 수화에 많은 영향이 미칠 것으로 판단된다.

한편 그림3의 3시간 수화후 SEM을 이용하여 수화 생성물을 관찰한 결과에 있어서도 클링커 고용 SO₃가 상대적으로 낮은 S-3의 경우에서 침상의 Ettringite나 수화 생성물이 보다 많이 형성되어 있음을 알 수 있다.

그림 4는 S-1과 S-3의 수화물 XRD분석으로 3시간 수화시킨 후 수화정지상태에서의 분석한 결과이다. 이 분석에서는 클링커 광물 조성차이에 의해 C₃S나 C₂S의 Peak Intensity가 다를 것을 감안하여 주로 수화물 생성에 초점을 두어 검토하였다. 분석결과 2θ=9.081°에서 발견되는 Ettringite의 Peak는 대등하나 2θ=18.0에서 나타나는 Ca(OH)₂ Peak가 두 시료

에서 현격하게 차이가 남을 알 수 있어 고용 SO₃가 적은 경우 수화가 빠르게 진행됨을 알 수 있었다.



Clinker 고용 SO₃: 1.09 % Clinker 고용 SO₃: 0.72 %

그림3. 클링커 고용 SO₃별 시멘트 페이스트 수화물 전자주사현미경 사진 (3hr 수화)

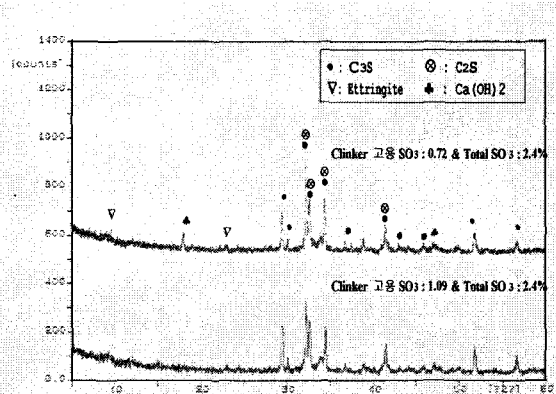


그림4. 클링커 고용 SO₃별 시멘트 페이스트 수화물 XRD관찰 결과 (3hr 수화)

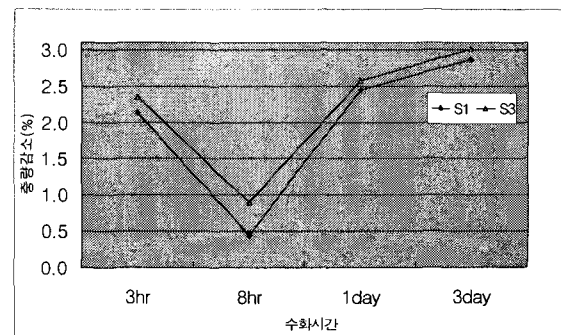


그림5. 클링커 고용 SO₃별 시멘트 페이스트 재량별 수화물 중량 감소 변화 [450℃ 부근 Ca(OH)₂ 분해 중량감소]

한편, S-1과 S-3 수화물에 대한 TG/DTA 분석결과(그림5) 역시 클링커 고용 SO₃가 낮은 S-3의 경우에서 (CaOH)₂의 탈수에 의한 450°C부근의 흡열 Peak가 크게 나타나 Clinker 고용 SO₃가 낮은 Cement의 경우가 초기수화가 빠르게 진행됨을 알 수 있었다.

결국, 클링커 고용 SO₃ 함량변화는 앞서 언급한 바와 같이 실 공정 클링커 소성시 조성광물 형성에도 영향을 미치기 때문에 이와 연관해서 고려해 볼 필요가 있으며, 시멘트 제조시 Total SO₃ 기준으로 석고를 투입할 경우, 이들 클링커 고용 SO₃함량에 따라 석고 투입량이 변하므로 이들에 의한 초기수화 영향 역시 배제할 수 없다.

즉, 실공정에서 클링커 고용 SO₃함량 변화는 석고 투입량 변화에 바로 연결되기 때문에 이들에 의한 영향이 크다고 볼 수 있다.

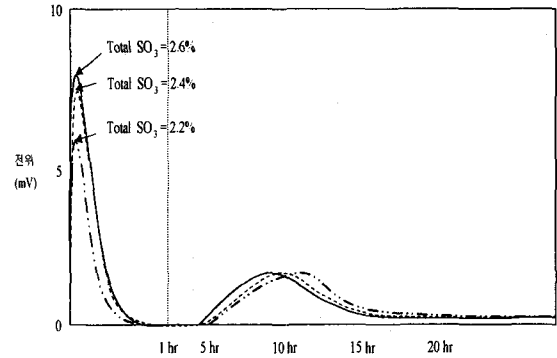
따라서 앞서 실험과 연관하여 클링커 고용 SO₃가 동일한 상태에서 석고 투입량 변화에 따른 물성 검토를 위해 클링커 고용 SO₃가 0.7%인 Clinker-2를 이용하여, 석고 투입량 변화에 따른 물성을 검토해 보고자 하였다.

3.2 시멘트 Total SO₃ 함량변화에 따른 수화 특성 검토

Clinker-2에 석고 투입량을 차별화한 S-2(2.2%), S-3(2.4%), S-4(2.6%) 시멘트의 수화 과정을 살펴보기 위하여 앞의 실험과 동일한 방법으로 실험을 진행하였다.

그림6은 S-2, S-3, S-4의 초기 수화시간에 따른 미소 수화 열량 측정 결과로 시멘트의 Total SO₃량이 증가할수록 1차 발열 Peak가 높게 나타나고, 2차 Peak의 발현 속도가 빠름을 알 수 있었다. 이는 앞서 분석한 클링커 고용 SO₃함량에 따른 결과와 일치하는 것으로, 클링커 고용 SO₃가 적을 경우에는 석고 투입량은 상대적으로 증가되게 되므로 이에 따라 수화가 촉진된 것으로 판단된다. 즉, 석고 투

그림6. 시멘트 Total SO₃별 페이스트 미소 수화열 변화곡선
(Clinker 고용 SO₃ = 0.72%)



입량 증가는 Ettringite 생성량을 증가시키며, 이 Ettringite는 수화결의 공극을 충전시킬 뿐만 아니라 C₃S의 수화를 촉진시키는 것으로 알려져있다^{8,9)}.

한편 첨가되어진 SO₃ 차이에 따른 초기 수화 생성물을 확인하기 위하여 앞선 실험과 동일하게 3시간 수화진행 후 수화를 정지시킨 상태에서 XRD분석을 실시하여 그 결과를 그림 7에 나타내었다.

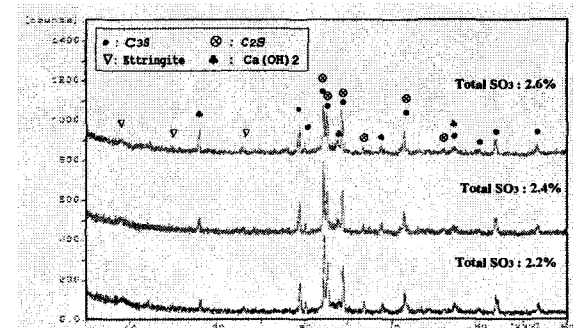


그림7. 시멘트 Total SO₃별 시멘트 페이스트 XRD 관찰 결과 (3시간 수화)

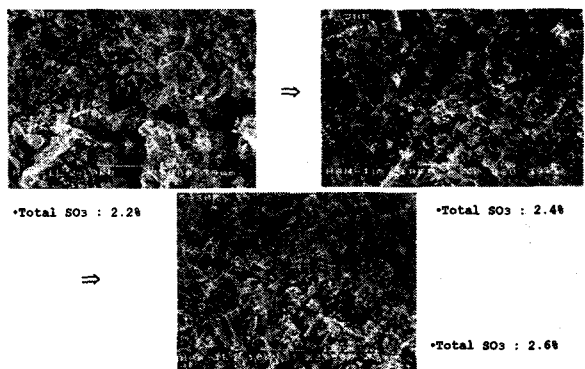


그림8. 시멘트 Total SO₃별 페이스트 경화체 전자 현미경 사진(수화 3hr)

동일 클링커를 가지고 실시한 본 실험에서는 초기수화시 SO₃가 수화에 미치는 영향을 보다 확실하게 보여준다. 즉 Ettringite의 형성에 소비되는 최대 SO₃는 약 1.5%정도로 그 이상의 SO₃는 초기수화시 C₃S의 수화에 영향을 미친다는 사실⁹⁾에 부합하게 상기 XRD 분석 결과에서 Total SO₃량이 증가할수록, 수화 촉진에 따른 미수화 Clinker 광물(C₃S, C₂S)의 Intensity는 점차 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 수화시 생성되는 Ca(OH)₂ Peak는 점차 증가함을 볼 수 있다. 그림8의 전자현미경 사진에서도 ettringite 및 수화생성물이 증가된 것을 확인할 수 있었다.

3.3 클링커 고용 SO₃별 및 시멘트 Total SO₃별 몰탈 압축강도 비교

표7에 클링커 고용 SO₃별 및 시멘트 Total SO₃별 몰탈 압축강도를 나타내었다. 클링커 고용 SO₃ 함량 차이에 의한 S-1과 S-3의 비교에서는 클링커 고용 SO₃함량이 많은 경우 즉, 첨가되어지는 석고의 양이 적을수록 초기 강도는 낮은 반면 후기강도는 높게 나타났다.

Sample No.	Clinker 고용 SO ₃	Cement Total SO ₃	압축강도		
			3일	7일	28일
S-1	1.09%	2.4%	96.0	98.0	105.9
S-2	0.72%	2.2%	94.3	94.6	105.9
S-3		2.4%	100.0	100.0	100.0
S-4		2.6%	102.4	103.7	96.3

표7. 클링커 고용 SO₃별 및 시멘트 Total SO₃별 몰탈 압축강도
(※ 강도는 각 재령별 S-3의 강도를 100으로 고정하고 상대 비교함.)

한편 동일 크링카를 이용한 석고첨가량 변화에서도 첨가 석고량의 증가에 따라 초기강도는 증가하고 후기강도는 감소하는 것으로 나타났다..

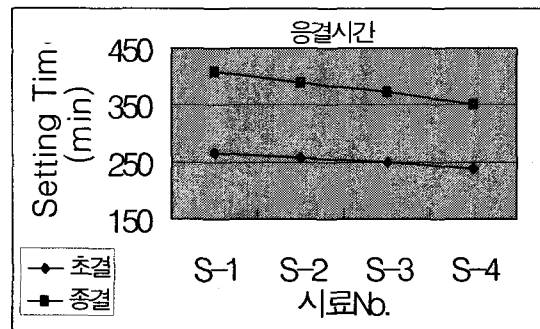
이는 첨가 석고량의 증가가 ettringite 형성의에 C₃S의 수화에도 관여하여 초기 수화가 빠르게 진행된 것으로 보이며, 이에 반해 후기재

령에서는 초기수화 급증시 미수화물의 표층부에 불투수층의 수화겔이 형성됨으로써 상대적으로 수화도가 저하되었거나 혹은 다량의 ettringite가 오히려 경화체내의 팽창압으로 작용되어 열화를 형성함으로써 후기강도가 상대적으로 하락된 것으로 판단된다. 이는 적정 수준 이상의 석고 첨가는 장기 재령에서 오히려 강도 발현을 저조로 나타남을 알 수 있다.

결국, 시멘트 제조 실공정에서의 클링커 고용 SO₃함량 변화는 클링커 조성광물 형성 변화뿐만 아니라, 시멘트 Total SO₃를 기준으로 할 경우, 석고투입량 변동으로 이어져 이에 의한 시멘트 물성변화에 영향을 줄 수 있다.

표8. 각 시료별 응결시험 결과

Sample No.	초결 (분)	종결 (시간)
S-1	265	6 : 49
S-2	256	6 : 29
S-3	250	6 : 14
S-4	237	5 : 51



4. 결론

본 연구에서는 각 시멘트 공장에서의 혼분 사용 다양화에 따른 혼분 미량 성분변동의 영향으로 Clinker의 미량성분 및 광물조성의 변화가 예측되는 현실에서 Clinker 고용 SO₃ 함량 변화에 따른 수화 및 강도의 영향과 첨가되어지는 석고의 양에 따른 영향을 살펴보기 위한 실험을 진행하였으며 그 결과는 다음과 같다.

- 1) 화학성분이 다양한 공정 클링커로부터 물리적 요소를 배제한 화학적 인자와 압축강도와의 관계를 살펴본 결과, 실공정 클링커에 있어서는 강도에 미치는 영향인자가 매우 다양하며, 복합적으로 작용하기 때문에 공업적으로 생산된 클링커에서는 뚜렷한 경향성을 찾아보기가 힘들다. 결국 화학인자 한 요소만을 가지고 강도 및 품질을 판단한다는 것은 위험한 일이며, 여러인자를 동시에 고려해 볼 필요가 있다.
- 2) 공정 클링커로부터 화학적 인자와 강도와의 관계를 근사적으로 도출해 본 결과, 초기강도에 있어서는 클링커의 고용 SO₃와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. 즉, 시멘트 제조공정에 있어서 클링커 고용 SO₃ 변화는 시멘트 Total SO₃를 기준으로 석고를 투입할 경우, 석고 투입량 변화를 가져오며 이들 석고 투입량 변화는 초기수화특성에 영향을 미친다.
- 3) 고용 SO₃함량이 많은 클링커의 경우, 실공정에서 시멘트 Total SO₃ 함량을 기준으로 할 경우, 투입되는 석고양은 상대적으로 감소하게 되며, 이로 인해 초기 수화가 다소 느리게 진행될 수 있다.
- 4) 클링커 고용 SO₃함량이 동일한 클링커에 첨가 석고량을 변화시켜 적용한 경우 석고 첨가량이 증가할수록 초기강도는 증가하나 후기강도는 다소 하락되었다.

이상의 결과에서 유추해 보면 혼분의 SO₃량 변화는 킬른 소성시 클링커 조성광물 형성에도 영향을 미칠 수 있지만, 고용된 SO₃ 함량 변화는 실공정에서 석고 투입량과 연결되며, 이에 따른 시멘트의 초기수화 영향이 크다고 볼 수 있다. 결국 시멘트 공장에서 석고 첨가를 시멘트 Total SO₃를 기준으로 적용되어지는 현실에서 첨가 석고량은 혼분의 미량성분(SO₃)의 변화에 의해 바뀌어 질 수 있으며 이 영향은 시멘트의 수화와 강도 발현에도 상당한 영향이 있음을 인지하고 탄력적인 조정이 필요하다 하겠다.

< 참고 문헌 >

1. S.N.GHOSH, ADVANCES IN CEMENT TECHNOLOGY, PERGAMON PRESS, pp.233-240, (1981).
2. E.K.Lim, B.C.Park, "Effect of SO₃ on

- Calciumsilicate Formation(II)", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 20, pp.297, (1983).
3. 정해문, 최상훈 "C₃S 생성 반응에서 SO₃의 거동", 제 19회 시멘트 심포지움 발표회 논문집, 1991, pp 44 ~ 48.
4. R.Bucchi, "Influence of the Nature and Preparation of Raw Materials on the Reactivity of Raw mix", 7th I.C.C.C. Paris, I.1/3-43, (1980).
5. J.Strunge, D.Knofel, I.Dreizer, "Influence of Alkalies and Sulphur on the Properties of Cement, Part I : Effect of SO₃ content on the Cement Properties", Z.K.G., No.3, pp.150-158, (1985).
6. 具滋述, "The Relation between the SO₃ State and Hydraulic Reactivity on the Reaction of Portland Cement Clinker Formation", 仁荷大學校大學院, 工學碩士學位論文, (1992).
7. 黃庸善, "Effect of Gypsum on the Hydration Characteristics of the Clinker with Sulphate Solid Solution", 仁荷大學校大學院, 工學碩士學位論文, (1993).
8. K.Nakagawa, K.Isozaki, Y.watanabe, "Hydration and Strength of Normal Portland Cement Admixed with Anhydrous Calcium Sulfate", 7th I.C.C.C, Paris, Vol.2, II-192, (1980).
9. S.N.GHOSH, ADVANCES IN CEMENT TECHNOLOGY, PERGAMON PRESS, pp.485-535. (1981).