

시멘트 壓縮強도의 因子에 대한 考察

金 勇 瑞

<雙龍洋灰東海工場品質管理室>

1. 서 언

시멘트 強度에 영향을 주는 因子들은 무수히 많다. 이들 因子가 單一 혹은 複合作用으로 시멘트 強度에 영향을 미치고 있으므로 「어떤 單一 因子만 변경 改善하므로 強度를 어느 程度까지 上昇시킬 수 있다」라고 단정하는 것은 위험하다. 또한 研究者에 따라서 同一 因子에 대한 見解가 상이한 경우도 있으며 工場與件에 따라서도 달라질 수가 있기 때문이다.

본 報告는 시멘트 強度에 영향을 미치는 因子들에 대한 여러 研究者들의 報告 및 當社에서 實驗研究한 結果들을 綜合 발췌한 것이다. 初步者들의 教育 및 高強度 시멘트 生産을 위한 向後의 對策樹立에 參考가 될 줄 믿는다. 정리의 편의상 強度에 영향을 주는 因子를 다음과 같이 分類하였다.

- (1) 原料의 영향
- (2) 燒成 및 냉각 조건의 영향
- (3) 크링카의 性質(화학 성분, modulus)
- (4) 粉碎條件의 영향
- (5) 석고의 영향
- (6) 저장 조건의 영향
- (7) 측정 오차의 영향

2. 원료의 영향

2.1. 燒成時 phosphate 가 存在하는 경우

(1) C_3S 生成을 抑制함과 同時에 C_2S 의 non-hydraulic 혹은 weak hydraulic form 을 安定시켜 1日 強度가 다소 低下된다.

(2) fluorine 과 共存하면 強度는 SO_3 3%까지는 급격히 減少하고 3~6.5%사이는 增加하며

6.5% 이상에서는 서서히 減少한다.

2.2. 粉末度의 영향

(1) fine 할수록 強度는 增加한다.

(2) fine 하면 small size의 C_3S 가 增加하고 coarse 하면 large size의 C_3S 가 增加한다 (large C_3S 는 북굴질이 低下된다).

2.3. CaF_2 의 영향

(1) CaF_2 를 添加하면 強度는 急上昇한다.

(2) 1% 이상 添加하면 오히려 低下한다.

3. 소성 및 냉각조건(burning & cooling condition)의 영향

3.1. C_3S 결정은 R. M. T 相의 3型態가 있으

<表-1> 冷却條件에 따른 強度變化

燒成時間 (hr)	急冷溫度 (°C)	α -form (%)	壓縮 強度 (kg/cm ²)		
			3 ds	7 ds	28 ds
0.5	1,400	20	42	102	183
	1,300	24	57	132	231
	1,200	29	42	126	251
	1,000	0	26	50	138
1.0	1,400	35	66	116	231
	1,300	32	71	146	268
	1,200	40	48	120	245
	1,100	0	25	50	175
2.0	1,400	19	69	146	268
	1,300	26	53	138	262
	1,200	20	45	101	204
	1,100	0	26	53	142
3.0	1,400	4	46	116	253
	1,300	22	47	132	265
	1,200	17	32	89	206
	1,100	0	19	53	172

며 R相이 이상적이다. 低溫 燒成하여 徐冷하면 R→M→T相으로 轉移한다.

3.2 高溫에서 quick burning하면 small size의 C₃S가 많아지고 slow burning하면 thick & moderate size가 많아진다.

3.3 small size의 C₃S는 水和反應이 격렬하며 初期 強度의 主要因이 된다.

3.4 slow cooling하면 C₃S는 현저히 減少된다.

3.5 急冷시켜야 C₂S결정이 發達하고 α-form으로 存在한다.

3.6. 實驗例 1: <表-1> 參照

3.7. 實驗例 2: <表-2> 參照

<表-2> 燒成 및 冷却條件別 強度變化

燒成條件	冷却條件	壓縮強度 (kg/cm ²)		
		3 ds	7 ds	28 ds
M. C.	θ	57	93	215
중용열 시멘트 (450°C에서 30分間 소성)	M	60	84	172
	S	62	94	157
	VS	59	89	158
N. C.	θ	99	153	259
普通 시멘트 (1450°C에서 30分間 소성)	M	97	210	273
	S	97	193	239
	VS	87	183	230
H. C.	θ	102	188	293
早強시멘트 (1500°C에서 45分間 소성)	M	142	267	333
	S	102	210	292
	VS	91	187	279

Q : quickly cooled from burning temperature

M : 1200°C 15分→500°C 10分

S : 1000°C 25分→500°C 15分

VS : 1000°C 25分→500°C 35分

3.8. 實驗例 1,2에서 알 수 있는 것과 같이 3 ds, 7 ds 強度는 徐冷일수록 낮다. 즉, 高強度 시멘트 生産을 위해서는 高溫에서 (1200°~1300°C) 急冷시켜야 한다.

4. clinker의 성질(화학성분 및 modulus)

4.1. mineral component

(1) 조강 cement는 C₂S(belite)량이 2% 정도로서 거의 C₃S(alite)와 간격질로 구성되어 있다.

(2) 따라서 원료에 특수성분을 가하여 C₃S량을 증가시키면 분쇄만으로도 조강 cement製造가 가능하다.

(3) <表-3>에 의하면 clinker No.11의 C₃S량은 보통 clinker에서 보다 많으며 早強시멘트와 유사하므로 高強度 시멘트製造가 가능하다.

(4) clinker No.12는 clinker No.11과 비교하여 C₃S량은 소량이나 C₂S량은 많다. 따라서 短期強度는 낮으나 長期強度는 거의 같다.

(5) clinker No.10의 C₃S량은 적지만 <表-5>에서 알 수 있는 바와 같이 初期強度가 매우 높다. 그 理由는 C₃S 水和 활성이 있다. 따라서 C₃S량이 소량이라도 水和 활성이 높은 C₃S를 포함한 clinker는 高強度 cement製造에 가장 적합하다.

4.2. MgO의 영향

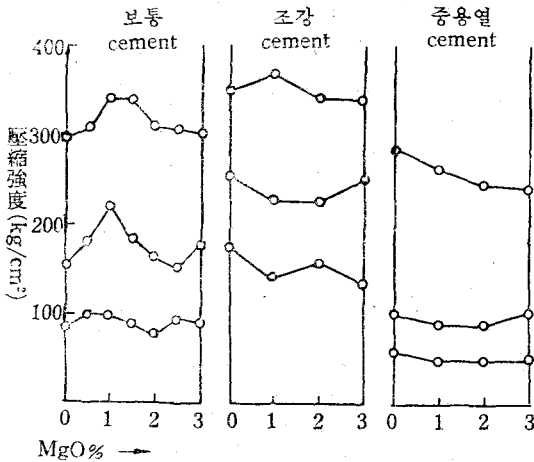
(1) MgO 함량이 增加하면 F-CaO 減少, bulk density 증가, C₃S 증가, 기공율 감소, α-C₂S가 감소하여 3ds, 7ds 強度는 큰 變化가 없으나 後期 強度가 低下된다.

(2) MgO에 의한 시멘트 強度 低下 原因은 MgO가 C₂S의 α-phase를 安定化시키는 作用

<表-3>

mineral component 別 強度 變化(<表-5> 參照)

試料 No.	silicylic acid methanol 法에 의한 추 정치			ASTM에 의한 계산치			
	C ₃ S	C ₂ S	간격질	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
clinker 10(普通)	64	16	20	50	28	8	10
" 11(")	76	8	16	55	23	9	9
" 12(")	65	18	16	50	28	8	10
" 13(早強)	81	2	16	68	11	8	9



<그림-1> cement 種別 MgO 含量的 영향

을 하고 $\alpha \rightarrow \beta$ 로의 轉移를 容易하게 하기 때문이다.

(3) MgO는 C_3S 및 C_4AF 의 고용체로 存在하며 徐冷하는 경우 periclase로 결정화한다.

(4) 따라서 長期強度 上昇을 爲해선 MgO가 적은 clinker를 燒成함과 동시에 α -phase의 限定溫度 領域($1,200 \sim 1,300^\circ C$)에서부터 急冷시켜야 한다(冷却溫度 $1,100^\circ C$ 와 $900^\circ C$ 와는 큰 差異가 없다. 즉 $1,200^\circ C$ 以前의 冷却이 重要하다).

(5) 그러나 시멘트 種別 MgO가 미치는 영향은 다소 相異하다.

i) 3ds, 7ds 強度에서는 分명치 않으나 28ds 強度에서는 普通 cement의 경우 MgO 1~1.5% 부근에서 peak 치가 있다. MgO 0% 및 3% 부근에서는 약간 低下하는 傾向을 보인다.

ii) 早強 cement의 경우도 대체로 普通 cement와 같은 傾向이나 MgO 3% 선에서의 強度 低下는 적은 편이다.

iii) 中庸熱 cement에서는 peak 치가 MgO 0% ~1% 부근이라고 생각된다.

iv) MgO가 增加하면 強度는 어느 程度 上昇하나 고용 限界를 超過하여 증가하면 強度는 低下한다. 그래서 早強시멘트의 경우는 고용 限界가 크기 때문에 MgO 함량 3% 부근에서도 強度의 低下程度가 작고 逆으로 中庸熱 cement에서는 MgO의 含量이 적어도 크게 低下한다고 설명된다.

6) 그러나 MgO 含量의 max limit가 clinker마다 전부 같은 것은 아니다.

4.3. alkali 含量의 영향

(1) K_2CO_3 의 영향

i) K_2O 1.4%이하에서는 C_3A 가 增加한다(C_3A 내에 K_2O 가 고용되기 때문이다).

ii) K_2O 2.9%의 경우 alkali가 C_2S 내에 存在하게 되어 C_2S 가 增加한다(alkali-belite라 한다). 이에 따라 C_3S 는 激減된다.

(2) Na_2CO_3 의 영향

i) Na_2O 1.3%의 경우 C_3S 및 C_3A 는 增加하고 C_2S 는 減少된다.

ii) high Na_2O 의 경우 alkali belite가 증가되고 C_3S 生成은 減少된다.

(3) K_2SO_4 , Na_2SO_4 의 영향

clinker 광물과는 安定 광물이므로 실제 強度 變化에는 크게 영향이 없다.

(4) 全體적으로 alkali가 增加하면 初期強度는 다소 上昇하나 後期強度는 低下한다.

4.4 modulus의 영향

(1) L. S. F.의 영향

i) L. S. F 90 이상의 경우

L. S. F 1增加에 따라 2ds 強度는 13 kg/cm^2 28ds 強度는 30 kg/cm^2 上昇한다.

ii) L. S. F. 100 이상의 경우

L. S. F. 1增加에 따라 28ds 強度가 7 kg/cm^2 , 上昇한다.

(2) S. M.의 영향

i) S. M.이 上昇하면 C_3A , C_4AF 가 減少하고 C_3S 가 增加한다(CaO 가 C_3S 生成이 쉽도록 유리되기 때문이다).

ii) S. M. 3.5~4.0의 경우, 28ds 強度가 획기적으로 上昇된다.

iii) S. M. 2.0~3.0의 경우, S. M. 1 증가에 따라 2ds 強度는 23 kg/cm^2 , 28ds 強度는 90 kg/cm^2 上昇한다.

(3) I. M.의 영향

i) I. M.이 增加되면 C_3A 가 激增하고 C_4AF , C_3S 가 減少되며 C_2S 는 變化가 없다.

ii) 따라서 早期強度는 上昇하나 後期強度에는

<表-5>

粉碎條件別 強度變化

試料 No.	粉碎條件	cement			強度			
		Blaine (cm ² /gr)	44 μ 殘渣 (%)	SO ₃ (%)	1 ds	3 ds	7 ds	28 ds
普通 clinker (No. 10)	A	4,100	7.1	3.0	104	204	286	414
	B	4,320	2.0	3.0	130	262	354	457
	C	4,430	2.8	3.0	175	293	367	483
普通 clinker (No. 11)	A	4,000	13.7	3.0	71	212	288	394
	B	4,500	1.0	3.0	87	277	372	489
	C	4,420	0.5	3.0	124	307	418	464
普通 clinker (No. 12)	A							
	B	4,400	1.1	3.0	77	180	313	465
	C							
早強 clinker (No. 13)	A	4,000	5.6	3.0	102	231	324	410
	B	4,500	0.5	3.0	119	291	386	464
	C	4,360	0.8	3.0	141	276	398	474

* A : 충격분쇄 B : 마찰분쇄 C : 마찰분쇄 (유기 조제 사용)

별 영향이 없다.

(4) modulus 變化는 burning condition 과 密接한 관계가 있으므로 各 工場에서 適合한 modulus 의 査定이 必要하다.

5. 粉碎條件의 영향

5.1. 마찰분쇄와 충격분쇄

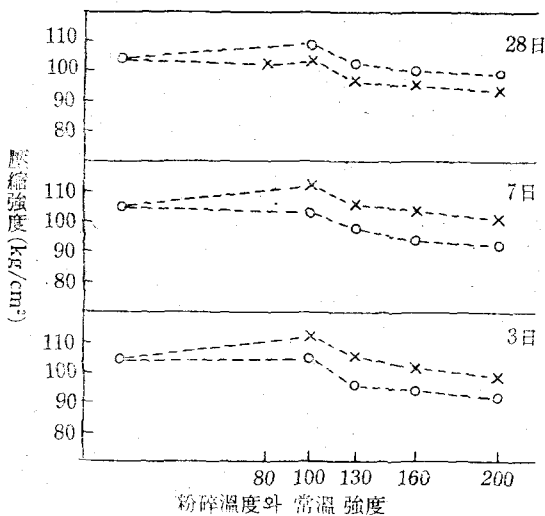
(1) 44 μ (325 mesh) 殘渣

<表-5>에서 알수있는 바와 같이 B, C의 경우는 서로 비슷하나 A의 경우는 대단히 높은 값을 나타내고 있다.

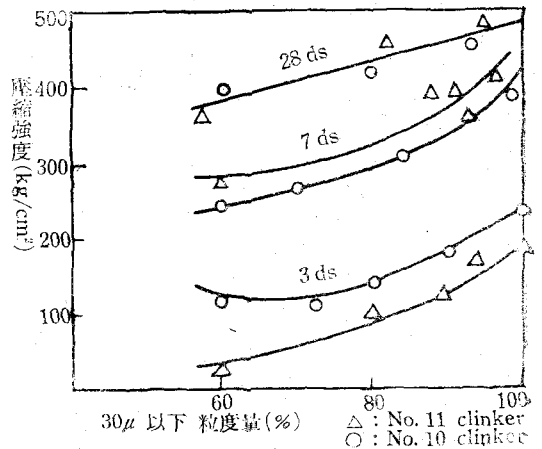
이는 Blaine 이 같더라도 粉碎條件이 다르면 cement 의 분말조성이 달라짐을 시사한다.

(2) 強度

강도는 A가 가장 낮고 B의 경우 初期強度도 充分히 높다. No. 10 clinker 의 경우는 一般 早強 cement 와 같은 정도이다. 이는 A 조건으로는 고분말 시멘트 製造가 어렵다는 것을 뜻한다. B條件에서도 No. 12 clinker 의 初期強度는 낮으나 後期強度가 높은 것으로 보아 普通



<그림-2> 30 μ 以下の 粒度量과 強度



<그림-3> 粉碎溫度에 따른 強度變化

<表-6> 石膏 最適 添加量

양생기간	石 膏 添 加 量			
	SO ₃ %	2 수 염	반수 염	불용성 염
3 ds	0.86	1.13	0.20	2.19
7 ds	0.56	0.64	0.80	2.00
28 ds	0.71	0.74	0.12	1.45

cement 製造 條件을 만족한다 하더라도 高強度 cement 製造를 위해선 不足한 점이 있다는 사실을 알 수 있다.

5.2. 입도 分布의 영향

(1) 30 μ 이하의 粒度量과 cement 強度는 密接한 正의 相關 關係가 있다.

(2) clinker의 性質도 強度에 큰 영향을 미치지만 어느 clinker의 경우나 분말조성은 初期強度에 영향이 크다.

(3) separator의 capacity를 充分히 크게 하면 어느 程度 순환율을 調整할 수 있어 粒度分布의 變動幅이 적고 品質이 優秀한 cement 生産이 가능하다(순환율×증가→粒度分布의 폭이 좁아짐→分離가능한 粒度의 크기가 작아짐).

(4) 따라서 mill cement control 기준도 現在의 Blaine 基準方法보다 30 μ 이하의 粒度量으로 變化시키고 있는 傾向이다.

(5) 例로서 <表-5>의 No. 11 clinker의 경우에도 30 μ 이하가 85% 이상 되도록 粉碎하면 1 ds 강도 100 kg/cm² 이상 얻을 수 있으며 200 kg/cm²의 強度를 얻으려면 30 μ 이하가 100% 되게 粉碎하면 된다.

(6) clinker No. 10의 경우 1 ds 強度 100 kg/cm²를 얻으려면 30 μ 이하 70% 이상, 200 kg/cm² 얻기 위해서는 95% 이상 되게 粉碎하면 된다.

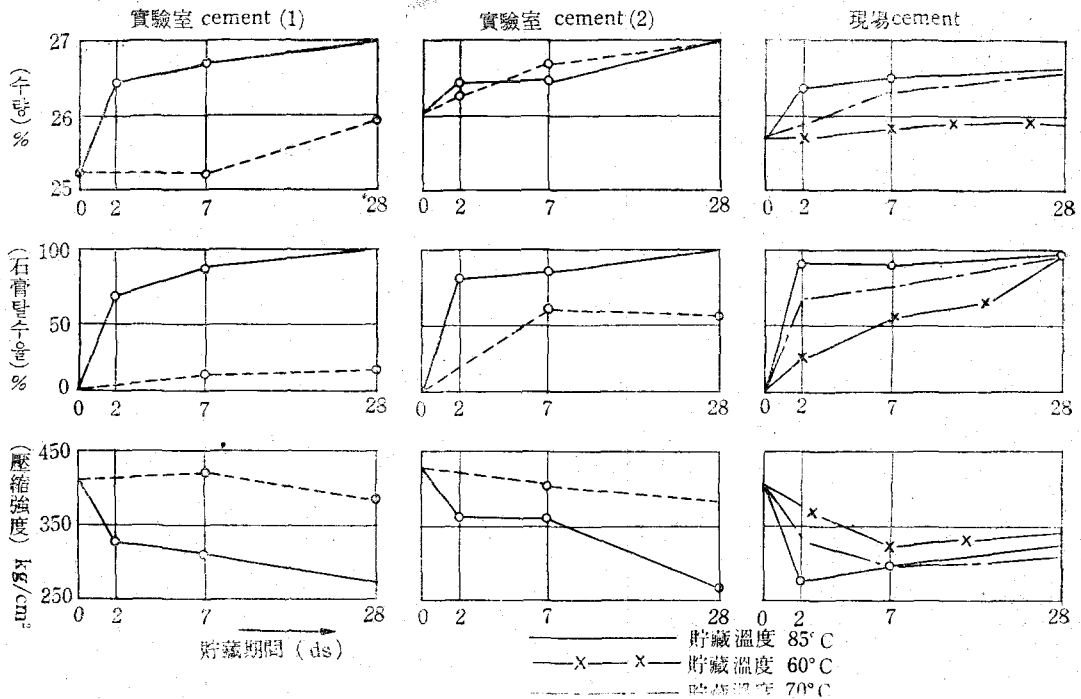
5.3. 粉碎溫度

clinker의 特性이라든지 粉碎條件에 따라 달라질 수 있다. 다음에 2가지의 實驗例를 나타내었다.

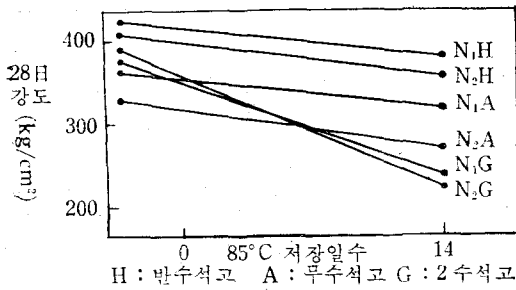
(1) 實驗 例 1, 日本

強度는 100°C 粉碎時가 가장 높고 130°C가 되면 低下하는 傾向을 느낄 수 있고 160°C가 되면 最低가 된다.

(2) 實驗 例 2, 韓國



<그림-4> 高溫 저장에 의한 cement 中の 石膏의 탈수와 數量의 增加 및 強度의 變化



<그림-5> 各形態의 石膏를 添加한 cement의 高溫저장에 의한 強度變化

實驗室 mill에서 試驗한 결과(溫度 範圍100~160°C)로도 粉碎溫度에 따른 強度變化는 認知되지 않았다.

6. 石膏의 영향

6.1. 添加量의 영향

(1) 石膏 添加量(SO₃ 含量)은 初期強度에 顯著한 영향을 준다.

즉 SO₃ 含量이 增加하면 初期強度는 上昇하는 傾向이 있다.

(2) 後期強度는 SO₃ 含量과 별 관계가 없다.

(3) SO₃ 2.0%이하에서는 早強 cement 製造는 기대할 수 없다.

(4) clinker의 化學性分에 따라 最適 添加量은 差異가 난다.

(5) 東海工場 clinker의 石膏 最適 첨가량에 대한 시험결과.

i) cement 中 SO₃ 含量 1.0~2.5% 범위(실험 범위) 내에서는 SO₃ 含量 증가에 따라 初期強度는 上昇한다.

ii) 7ds, 28ds 強度는 cement 中の SO₃ 1.5% 일때가 가장 높은 현상을 나타내었다.

6.2. 石膏의 種類 및 形態의 영향

(1) 種類別 영향(天然, 加工 및 분말석고)

i) 7ds, 28ds 強度는 石膏 종류에 따른 변화가 없다.

ii) 3ds 強度는 천연석고를 사용할 때가 분말석고를 사용할 때보다 20 kg/cm², 가공석고를 사용할 때보다 10 kg/cm² 정도 높다.

(2) 形態別 영향(반수염, 2수염, 무수염)

i) 각 養生 期間에 있어서의 最高強度를 나타내는 3種 石膏의 添加量.

ii) 2수염과 반수염은 壓縮強度에 같은 정도의 효과를 미치나 불용성 무수염의 효과는 나쁘다.

7. 貯藏 條件의 영향

7.1. 貯藏 溫度의 영향

(1) 일반적으로 2수 石膏를 添加하여 粉碎한 cement는 高溫 貯藏에 의해 強度가 低下하는 傾向이 있다(cement 中の 石膏變化와 密接한 관계가 있다고 생각된다).

(2) 2수 石膏를 添加한 cement는 반수 石膏나 무수 石膏를 添加한 cement와 비교하면 強度 低下가 현저하다(<그림-5> 참조).

7.2. 貯藏期間의 영향

(1) 12개월(북평지역)대기중에 放置된 clinker는 fresh clinker 強度보다 40~50 kg/cm² 低下한다(ig. loss 증가 5.5%).

(2) ig. loss와 壓縮強度(28 ds)와의 相關 회귀식은 $y = -25x + 270$ 으로 나타난다(y : 28 ds·강도(kg/cm²) x : ig. loss%).

8. 측정 오차의 영향

8.1. water ratio의 영향

w/c ratio가 1% 增加하면 3日 強度는 10 kg/cm², 7日 強度는 5 kg/cm² 정도 低下하며 28日 強度는 별차 없다. 실제 KS나 ASTM 規格上(규격 개정 이전) 許容하는 flow 範圍는 100~115%이므로 實質的으로 물량 R=2%를 規格에서 許容하고 있는 실정이다.

8.2. 기타 양생 조건

加壓速度, 加壓位置, tampering 등에 따라라도 측정 오차는 크게 좌우되므로 各工場 실정에 맞추어 오차를 最少로 줄이는 方法을 장구하여야 한다.

9. 結 論

이상에서 시멘트 強度에 영향을 미치리라 생각

되는 因子들에 대해 열거하였으나 이외에도 무수한 因子들이 있을 것으로 사료된다.

또한 同一 條件에 대해서도 研究者마다 相異한 見解를 나타내는 경우가 많다. 이는 各工場마다 與件이 相異하기 때문인 것으로 사료되며 各工場마다 자기 與件을 充分히 검토한 후 自己工場 與件에 適合한 強度 增進方法을 摸索하여야 할 줄 믿으며 향후 현미경(microscope) 및 X-ray

diffractometer 등을 응용하여 燒成 및 冷却 條件의 면밀한 파악 및 이의 向上 方案 摸索 등의 크링카 결정구조학에 좀더 研究 開發이 바람직하며 粉碎工程의 粉碎機構(grinding mechanism)(ball composition separator의 capacity, etc)에 대한 研究 및 開發에 더욱 힘을 기울여야 할 것으로 믿는다.

— 참고 문헌 —

- (1) The Chemistry of Portland Cement (Bogue)
- (2) " " " (Taylor)
- (3) " " " (F. M. Lea)
- (4) The 5th International Symposium on the Chemistry of Cement (Part I. II. III).
- (5) 日本 시멘트 기술연보(1965년, 1966년, 1968년, 1971년).
- (6) O. Hoch Dahl(Zement-Kalk-Gips 1973. 1월)

- (7) Witold Gutt, (Cement Technology, 1972년)
- (8) C-Schmidt Henco (Zement-Kalk-Gips 1973년 2월)
- (9) D. Knöfel外 (Zement-Kalk-Gips 1970년 4월)
- (10) Revue de Mateiaux de Constructions et de Trauaux Publico (1962년 12월)
- (11) D. Knöfel外 (Zement-Kalk-Gips, 1969년 10월)
- (12) 쌍용 양회 기술 논총(제5집, 제8집, 제9집, 제10집, 제11집, 제12집, 제13집)