

시멘트 製造 工程 技術 과 시멘트 特性

宋 泰 雄 (譯)

(仁荷大學校 窯業工學科 研究室)

編輯者註 :

本稿는 ZEMENT-KALK-GIPS No 8/1978에 掲載되어 있는 것을 譯한 것으로 시멘트의 製造·粉碎·貯藏등을 다룬 것으로 시멘트에 대한 製造工程 技術은 이미 他 論文에서 充分히 說明되었기 때문에 여기서는 다시 重要な 要点만을 說明코자 한다.

1. 緒 論

시멘트의 特性은 우선 그 시멘트의 原料調成 과 그 시멘트를 얼마나 잘 粉碎 했느냐에 따라 決定된다.

그러나 製造方法— 그것은 특히 實際로 工事 하는데 重要的인 시멘트 特性 즉 水硬力과 凝固에 영향을 미친다. — 또한 重要하다. 따라서 여기서 일반적으로 取扱할 것은 시멘트 製造工程 技術이 시멘트 硬化에 미치는 영향이다.

凝固와 硬化를 일으키는 것은 調合시멘트 成分과 물 사이에 化學的인 反應의 微粒子로 構成된 堅固한 形態로 된 構成物이다.

일정한 調成과 粉末度에 있어서 化學反應의 工程과 内部 構成物은 시멘트 性分의 反應에 의해 決定되며 이것은 주로 製造方法에 달려있다.

熱處理와 高溫工程 즉 시멘트, 크링카의 경우 發火溫度와 發火遲速 및 冷却率과 高爐슬래그의 경우 鑄造슬래그 溫度와 粉末狀態는 反應에 重要的인 영향을 미친다.

시멘트에서 使用 될지도 모르는 다른 水硬附加物에 관한 한 製造에 따른 熱狀態에 미치는 영향은 일반적으로 可能하지않다. 이것은 쓸모없는 火山土와 같은 pozzolans 뿐만아니라 flyash에 대해서도 마찬가지인데 그 flyash는 微粉炭 燒成工程으로 부터 排出되며 시멘트 成分으로서 주로 프랑스에서 使用된다.

한편 시멘트 成分反應은 주위環境의 相互作用에 의존한다. 예를들면 燃燒와 冷却하는 동안 酸素와 揮發性 合成物의 增加가 重要的인 役割을 하는데에서 反應이 일어난다.

粉碎한후 貯藏하는 동안 시멘트 成分은 空氣中에 含有된 水分이나 石膏로 부터나온 물과 함께 反應할지도 모른다.

요즈음은 일반적으로 우선 시멘트의 特性에 대한 크링카製造方法에 영향을 받게되고 이것이 技術的인 工程制限에 의존하는 한 키른에서 進行中인 原料合成의 效果와 燃燒나 冷却效果에 특히 더많은 關心을 가지고 있다. 이 關係는 이미 다른 論文에서 充分히 說明되었기 때문에 여기서는 다만 重要的인 要点만을 다시 說明하였으며 새로운 調査도 論하고자 한다.

다음으로는 水硬附加物이 高爐슬래그 덩어리와 pozzolana 및 flyash와 함께 取扱될 것이다. 특히 粉末度和 粒度粉布 및 밀(mill) 粉碎를 돕는 效果를 參考하여 凝固와 硬化에 대한 粉碎效果를 說明 하겠다. 이것들이 시멘트 特性에 영향을 미치기 쉬우므로 마지막 단계에서는 시멘트 貯藏과 關聯된 事項들을 다루겠다.

2. 시멘트, 크링카 製造

2-1 키른內의 合成物

生産된 시멘트의 特性에 관한 키른內에 合成

物이 미치는 영향에 관하여는 일반적으로 알려지고 있지않다.

C. Schmitt-Henco와 B. Sutij 및 K. Vrgoc는 最近 이 關係에 대한 研究를 다루어 왔다.

그러나 燃燒過程에서 일어나는 현상은 原料와 燃料의 揮發性 成分과 특히 알카리와 硫黃 및 鹽化物의 作用에 영향을 미치며 따라서 어느 정도 까지는 시멘트, 크링카의 成分에 영향을 미친다. 어떤 경우에 있어서는 燃燒後 생기는 ash의 效果 역시 다루어져야 한다.

揮發性 成分의 作用은 1977年 VDZ會議 報告에서 言及했다. 특히 알카리와 硫黃의 일부는 주로 크링카에서 알카리硫黃으로서 結合된다. 반면에 더 揮發性이 강한 鹽化物은 매우 揮發이 잘되며 키른內에 coating 된다. 그리고 이것은 bypass에 의해 除去되어야 한다. 여러 調査에 의하면 알카리는 시멘트의 初期強度를 增加시키지만 後期強度는 減少된다. 強度에 대한 이 效果는 알카리結合 方法과는 아무런 關聯이 없다. 黃酸鹽으로서 結合된 알카리는 크링카 合成物과 結合된 알카리 특히 C₃A와 비슷하게 作用한다.

알카리는 高溫에서 揮發하며, 臭化칼슘은 나트륨이 混合하는 것 以上으로 特異하게 混合한다. 키른 Gas에 含有된 硫黃二酸化물을 含有한 揮發된 알카리의 反應結果 揮發性이 적은 알카리 黃酸鹽은 酸素가 있는 곳에서 生成된다. 한편 揮發性이 많은 알카리 鹽化物이나 알카리 水酸化물은 鹽化物이나 수증기가 있는 곳에서 生成된다. 이런 까닭에 키른內에 일정한 鹽化物을 添加함으로써 알카리의 揮發性을 增加시키고 bypass 시스템에 의해 生成된 알카리 鹽化物을 除去하여 크링카의 알카리 含有量을 줄이는 것은 可能하다. 칼슘鹽化物의 添加效果에 관해서는 R. Bohman의 論文에서 發表되었다.

대부분의 경우 값이싼 마그네슘 鹽化物은 칼슘 鹽化物대신에 使用될 수 있다. 오직 적은 量만이 添加될때 크링카의 MgO 含有量은 可히 增加되지는 않는다.

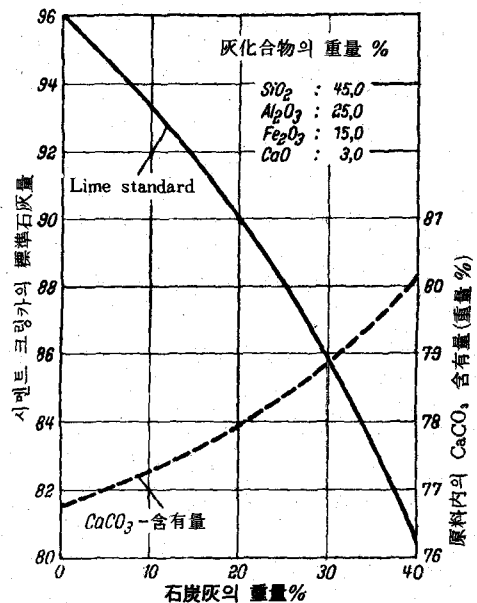
크링카의 알카리 含有量을 縮小시키는 또한

나의 豫熱機 煨燒裝置를 갖춘 키른에 의해서 可能하다. 이런 경우 키른內 原料에 먼저 熱을 加하는데 使用되는 키른 排出의 比率은 100%에서 0%까지 사이에서 變化되며 이것은 0%에서 100%에 이르는 bypass 比率과 일치한다. J. Swendsen 과 J. Warshawsky & E. S. porter는 이러한 問題들을 각기 그들의 論文에서 다루고 있다. 오래전인 1964年 H. Zur Strassen은 이와 비슷한 燃燒시스템을 提供했다.

B. Tettmar, S. Gregory와 J. H. Khor은 流動層(fluidized bed)에서 燃燒시킴으로써 混式 工程키른의 多 알카리 粉末로부터 나온 보통 알카리는 含有하고 있는 크링카를 生産하는 것이 可能하다는 것을 밝혔다.

石炭이 燃料로서 使用될때 ash는 키른內 原料와 反應하여 거기서 混合物을 變化시킨다.

石炭에 含有된 ash와 ash의 混合物은 매우 變化하기 쉽기때문에 각각의 경우에 그 效果를 確認해야 하며 또한 調合原料를 粉碎하는데 있어서도 그 效果를 고려해야 한다.



〈그림-1〉 크링카 化學組成에 있어서 石炭灰의 影響

〈그림-1〉은 少量의 CaO와 SiO₂, Al₂O₃ 및 Fe₂O₃를 實際로 含有하고 있는 石炭 ash의 平均混合物에 대한 關係를 보이고 있다. 이 그림

은 크링카 kg당 900kcal의 熱消耗과 여분의 石炭ash는 kg당 8380kcal熱을 含有하고 있다.

굵은 曲線은 原料의 炭酸칼슘 含有量이 바뀌지 않을지라도 石炭 ash의 增加와 標準石灰의 減少를 나타낸다.

粘線은 不變하는 標準石灰를 保證하기 위해 原料의 炭酸칼슘 含有量이 얼마나 增加되어야 하는가를 나타낸다. <그림-1>에서 水平線領域은 石炭ash의 含有量을 무게에 의한 %로 나타내고 있다.

ash는 일반적으로 火坩堝內의 成分과 完全히 反應한다. 이것은 종종 크링카 微粒子內에서 異質性을 增加시킬지 모르지만 이 異質性은 有害인 影響을 미치지 않는다.

2-2 Sintering 狀態

시멘트, 크링카 製造에 있어서 原料調合은 C₃S의 生成이 結晶되는 것을 證明하기 위해서는 적어도 Sintering에 따라 燃燒되어야만 한다. 보통의 燒成溫度는 약 1450℃이다. 높은 燒成溫度는 揮發性 成分의 作用과 크링카의 冷却에 影響을 미치며 이와같이 해서 시멘트의 硬化에 影響을 미칠지도 모른다. 燒成溫度를 낮추는 것은 可能하지만 이것은 火坩堝內에 더욱 微粉碎된 微粒의 原料를 必要로 한다. Sintering混度에서 發生하는 反應過程은 실제로 크링카 液相에 의하여 促進되며 S·Ibrahim과 U·Ludwig의 調査

에 의하면 크링카의 生成은 1260℃와 1310℃ 사이에서 시작되며 原料의 特性에 달려있다.

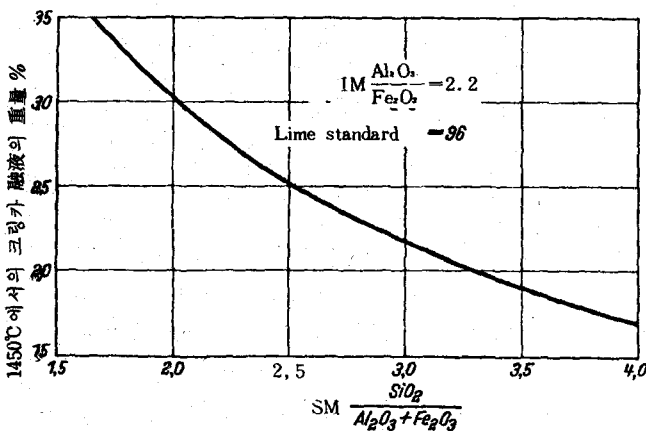
1450℃의 Sintering 溫度에서 크링카에 生成된 液体의 含有量—그것은 L·A·Dahl의 公式에 의해 計算되며 <그림-2>에 나타나 있다. —은 무게로 18~33% 사이며 또한 硅酸率에 의존하고 있다. 따라서 그 液体의 平均 含有量은 무게로 약 25%이다. 여기서 그 液体의 反應促進 效果는 여러가지 物理的 特性에 달려있다.

특히 이 效果는 粘度가 낮아짐에 따라 더 현저하게 나타난다. 특히 많은 液相(Liquid phase)은 주로 火坩堝에 供給되는 原料를 調合하는데 있어서 缺點을 減少시킬수 있다, 특히 이러한 狀態下에서 反應生成物은 微細한 粒子이고 따라서 反應을 잘 나타내기 때문에 可能한 燃燒時間을 最大로 短縮하여 火坩堝內 原料를 急速히 加熱하면 시멘트의 強度가 높아진다. 이것은 또한 A·M·Dmitriev와 M·T·Vlasova 및 B·E·Yudovich의 論文에서 指適되고 있다. 그러나 이 文獻의 批評은 이러한 主張을 確信시킬 아무런 근거도 갖고있지 않았다. 이 效果는 매우 현저하지 않은 것으로 나타나며 흔히 다른 影響 때문에 나타나지 않는다.

보통의 混合物을 含有하고 있는 시멘트 크링카의 燃燒는 酸化霧圍氣의 火坩堝를 必要로 하며 그렇지 않으면 硬化力은 減少되며 시멘트는 더 빨리 凝固되는 경향이 있다. 이 理由는 燃燒時間을 縮小시키는 데서 C₃S가 2價의 鐵을 흡수하고 水晶體로 溶解하며 또한 變하기 쉽고 더욱이 C₃A의 含有量은 칼슘 aluminoferrite 含有量 消費로 인하여 增加하기 때문이다. 이것은 잿빛의 綠色으로부터 褐色으로 바뀌므로써 同時에 일어난다. 이러한 關係는 現在 H·M·Sylla에 의해 調査되고 있는데 그는 그의 論文에서 最初結果를 報告하고 있다.

2-3 크링카 冷却

시멘트, 크링카는 C₃S含有量이 可能한 한 充分히 保有하도록 Sintering 溫度에서 빨리 冷却되어야 한다. 만약 크링카가 充分히 冷却된다면



<그림-2> 1450℃의 Sintering 溫度에서 크링카에 生成된 液体의 含有量(L·A·Dahl 公式)

그것의 液体 含有量은 C_2S 와 C_3A 를 生成하기 위해 一定量의 C_3S 와 反應한다.

한편 $1250^{\circ}C$ 以下の 溫度에서 C_3S 는 安定性이 없고 C_2S 와 free CaO (遊離 CaO)로 分解되는 경향이 있다. 이러한 分解는 C_3S 의 水晶体에서 2個의 鐵이 存在하기 때문에 상당히 促進되고 있다.

그러므로 이러한 反應이 일어나지 못하도록 크링카를 빨리 冷却하여야만 한다. 더욱이 硬化에 主要한 影響을 미치는 C_3A 의 反應을 減少시키기 위해 신속한 冷却이 必要하다. 하지만 이것은 매우 신속한 冷却을 必要로 하므로 強度가 낮아지는 것으로 알려지고 있다.

크링카를 急冷하면 작은 Periclase 結晶体가 生成되며 膨脹度試驗(autoclave test)에서 膨脹은 상당히 縮小되기 때문에 MgO 含有량이 무거운 약 25% 以上이라면 이같은 冷却은 매우 이로운 것으로 알려지고 있다. 이것은 시멘트를 실제로 利用하는 것과 關聯시켜 볼때 別로 重要하지 않다.

最近 H. M. Sylla가 報告한 調査에 의하면 크링카는 急冷하면 시멘트의 強度는 低下되며 急冷을 招來한 溫度 領域은 매우 重要하다. 만약 크링카가 全體溫度를 통하여 冷却된다면 즉 燒成溫度에서 보통의 溫度에 이르기 까지 急冷을 한다면 結果적으로 시멘트 強度는 低下된다. 그러나 燒成溫度에서 크링카가 천천히 물과 冷却된다면 훨씬더 높은 溫度를 얻을수 있다.

A. Narjes에 의하여 밝혀진 冷却의 強度 增加 效果는 아마도 이런 類型의 冷却에문일 것이다.

만약 冷却할때 管理철저로 C_3S 가 크링카와 凝固되기 前에 高溫에서 빨리 冷却된다면 한편 연속되는 液体의 結晶体가 역시 신속히 冷却함으로써 아무런 防害도 받지 않는다면 아마도 그것은 強度를 높이는데 유일할 것이다. 이런 까닭에 少量의 물을 키른에 噴霧시키고 평상시와 마찬가지로 크링카를 冷却시킴으로써 燒成溫度에서 크링카를 冷却하는 것이 유리하다.

이러한 觀察에 의하면 시멘트 強度에 관한 크링카 冷却效果는 高溫에서 일어나는 현상으로 한정되어 있으며 그 현상은 大部分의 경우에 크

링카가 燒成帶(burning zone)를 떠난 직후 키른에서 정지하고 있는 동안 일어난다.

시멘트는 品質面에서 볼 때 크링카가 Grate 冷却機에서 冷却되든 혹은 Planetary 冷却機나 Rotary 冷却機에서 冷却되든 그것은 重要하지 않다. 이것은 實際的인 경험에 의해 입증되고 있다.

現在 獨逸聯邦共和國에서 모든 시멘트 크링카의 약 25%는 Planetary 冷却機를 갖춘 키른에서 生産된다.

Planetary 冷却機를 갖춘 키른중 大部分은 日産能力 3,000~4,000톤 사이의 크링카 溶量을 갖춘 큰 現代式 設備이다.

品質管理 試驗結果에 의하면 다른 同一한 狀態下에서 이 새로운 設備의 導入結果 시멘트 強度에는 아무런 變化가 없다는 것이 나타나고 있다.

3. 水硬附加物

3-1 머리말

실제로 모든 시멘트 生産國에서 量에있어 가장 重要한 시멘트인 포트랜드시멘트 外에도 水硬附加物을 含有하고 있는 여러시멘트가 生産되고 있다.

全般的인 生産高에서 이러한 시멘트의 比率과 그 類型은 各國마다 상당히 다르며 또한 技術的 經濟的 發展에 달려있다. 예를들면 獨逸聯邦共和國에서는 製鐵工業에서 나오는 slag와 混合해서 製造된 slag시멘트는 실제로 市場에서 販賣되고 있으며 한편 이태리에서는 pozzolanic시멘트가 그리고 프랑스에서는 flyash(粉碎된 ash)와 混合해서 製造된 시멘트가 市場에서 販賣되고 있다.

最終적으로 시멘트에 관한 高爐slag 溶劑와 pozzolanic 및 flyash의 製造過程과 그것들을 含有하고 있는 시멘트의 製造過程에서 適用된 技術的方法의 效果가 다음에서 考察될 것이다.

3-2- 高爐 slag.

高爐slag 즉 glass모양으로 凝固된 溶劑의 水硬性은 주로 化學調成과 glass 含有量에 달려있다. H. G. Smolczyk는 그의 論文에서 化合物

의 효과에 대하여 다루고 있으며 광범위한 시리즈의 試驗에 대한 初期結果를 要約하고 있다.

그 主要結論은 무게로 98% 이상의 glass內 容物을 含有하고 있는 slag 溶劑의 水硬性은 確實히 그 化合物을 基礎로 해서 評價 되지만 이것은 複雜한 公式를 必要로 하며 文獻에 發表된 좀더 간단한 것들은 그 目的에 適合하지 않다는 것이다. 대체로 水硬性은 高爐slag가 CaO와 MgO 및 Al_2O_3 를 많이 含有함에 따라 더 좋다고 말할 수 있다. 하지만 무게로 약 13%를 초과하고 있는 Al_2O_3 含有量은 初期強度를 增加시킬 것이다.

glass 含有量은 粒子의 特性이 일정한 量을 말한다. 이것은 대체로 90% 정도 이어야 한다. 일정한 調成과 粒子取扱에 있어서 glass 含有量은 만약 粒子에 대한 slag의 溫度가 어떤 溫度以下에서는 매우 減少된다.

glass 모양으로 凝固되는데 必要한 最少限의 溫度는 slag가 基本的인 化學的 特性이 더 強할수록 數值 즉 $(CaO+MgO/SiO_2)$ 나 $(CaO+Al_2O_3/SiO_2)$ 이 더 높을수록 더 높다.

粒子型態로 된 slag의 水硬性은 實際로 溫度에 의해서 이 溫度限界 以上으로 影響을 받지 않는다.

粒子의 形態로 되는 工程에서 可能한 한 거의 물을 含有하지 않은 生成物을 含有하는 것이 目標이다. 이것을 위해 slag는 너무 粉碎되어서는 안되고 너무 많은 粒子의 침공이 있어서도 안되며 따라서 外部에서 貯藏될 때는 原料로부터 좋은 배수도가 있다. 反面에 極少量의 적은 粒子를 含有한 거칠게 粉碎된 slag는 천천히 冷却되며 따라서 極少量의 거품과 같은 특성을 지닌 잘 粉碎된 slag보다 더 不透明 하는 경향이 있다. 그러므로 粒子의 粉末度는 시멘트製造에 必要한 特殊한 모든 高爐 slag에 대하여 重要한 役割을 한다. 이러한 問題들은 H. K. Ister와 H. Wisocki 그리고 H. Maas와 K. H. Peters의 論文에서 다루어 지고 있다.

3-3 pozzolana 와 flyash

pozzolana 와 flyash(粉碎된 ash)는 水酸化 칼슘과 反應할 수 있기 때문에 그리고 이러한 反應은 시멘트 水和 生成物을 生成 함으로써 일어

나기 때문에 石灰를 供給하는 活性劑가 있는 곳에서 물과 硬化될 수 있다.

이것은 SiO_2 와 Al_2O_3 가 可能한 가장 많이 利用되어야 하며 또 反應이 可能한 形態로 利用되어야만 한다는 것을 의미한다.

pozzolana는 대부분 火山 沈殿物로부터 얻어진다. pozzolana는 일반적으로 적당한 粉末로 粉碎하는 것 외에 어떠한 作用도 받지 않기 때문에 工程 技術觀點에서 볼 때 그 特性에 影響을 미치는 領域은 制限이 되었다.

U. Massazza의 調査에 따르면 좀더 잘 粉碎하면 처음 硬化過程에서 pozzolana의 反應은 增加되며 反面에 7~28日의 壓縮強度는 pozzolana의 合成物에 많이 의존하고 있다.

flyash의 경우 비슷한 關係가 適用된다. M. Kokbu와 J. Yamada가 1974年 모스크바에서 開催된 化學시멘트에 대한 會議에서 提出된 論文中 要約한 많은 調査結果에 의하면 주로 SiO_2 , Al_2O_3 및 Fe_2O_3 로 構成되고 있는 glass 合成物은 flyash에 대한 活性 合成物인 것으로 나타나고 있다. 그러므로 이것의 比率는 可能한 한 높아야 한다.

反대로 發電所의 兪火시스템은 稼動狀態에 의존하는 이 附加物을 混合해서 만든 콘크리트의 強度와 내구력에 影響을 미친다. 그러므로 flyash의 含有量은 일정한 標準과 慣例에 세워진 條件을 制限하기 쉽다.

다른 同等한 狀況에서 flyash의 水硬反應은 flyash의 粉체가 더 微粉碎될 때 더 크다. 대체로 粒子의 크기는 $0.5 \sim 200\mu$ 사이이며 特殊 表面積은 $1000 \sim 4000 cm^2/g$ 에 이른다. flyash에 있어서 未粉炭의 石灰찌끼는 結果적으로 特殊面積을 不正確하게 決定할 것이며 또한 너무 높게 評價할 것이다. 이런 경우에 $7,000 cm^2/g$ 에까지 이르는 높은 數値는 비교적 거칠게 粉碎된 flyash에서 조차 兪見될 지도 모른다.

粉碎를 하면 粒子가 잘게 되기 때문에 粉碎처리하는 특히 거친 flyash에 유리하며 反面에 작은 粒子의 表面 狀態는 實際로 變化되지 않는다. 시멘트 크링카와 flyash 및 石膏를 서로 粉碎할 때는 成分을 따로 粉碎해서 混合하는 것이 바람직하다.

M. Kokubu와 J. Yamada는 廣範圍한 文獻의 批評으로 부터 이 決論에 到達했다.

4. 시멘트粉碎

4-1 粉末度와 粒度分布

다른 同等한 狀態下에서 시멘트는 그 成分의 表面積이 클수록 더 빨리 硬化된다. 그러므로 시멘트크링카 粒子的 粉末度와 水硬附加物은 하나의 重要한 要因이 된다. 좀더 粉碎가 容易하 添加된 膏石은 最終 시멘트의 高운 粒子가 濃縮되는 傾向이 있다.

일반적으로 가장 高운 粒子는 시멘트 크링카로부터 알칼리 黃酸鹽을 많이 含有하고 있다. 여기서 가장 高운 粒子는 거친 粒子보다 水分과 炭素二酸化物에 더 強하게 反應을 나타낸다. 이 때문에 바로 이 高운 粒子가 시멘트의 硬化力에 미치는 影響은 상당히 變化하기 쉽다. 반면에 가장 高운 粒子가 시멘트의 特殊 表面積에 미치는 影響도 특히 크다. 그래서 시멘트의 特殊表面積과 그 強度에 制限된 慣例는 成立하지 않는다.

各시멘트 製造工程이 不變하는 狀態下에서 特殊表面積은 시멘트 調成物과 그 粉末度 및 強度 試驗 期間에 따라 變化할 지도 모른다. 特殊表面積을 $100 \text{ cm}^2/\text{g}$ 으로 增加시킬때 $0.5 \sim 2 \text{ N/mm}^2$ ($5 \sim 20 \text{ kg/cm}^2$) 정도 增加된다. 한편 모든 시멘

트의 28日 壓縮強度에서는 약 1 N/mm^2 (10 kg/cm^2)까지 增加될 수 있다.

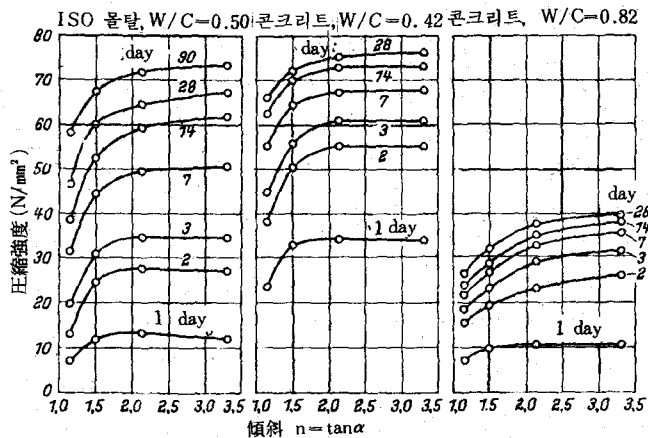
만약 同等한 標準 面積에 대해 시멘트의 粒子 크기 分布가 좁다면 즉 中間크기의 粒子比率 ($3 \sim 30 \mu$)이 增加된다면 標準強度는 높게 된다.

G. Frigione 과 S. Marra의 調査에 의하면 같은 原理가 또한 콘크리트에 適用된다.

이 結果는 <그림-3>에서 나타나고 있는데 <그림-3>에는 ISO 標準 모르타르와 2個의 콘크리트에 대한 시멘트의 粒子調成物에 대해서 壓縮力있는 強度가 그려져 있다.

모든 경우 크링카 成分의 特殊 表面積은 $3,200 \text{ cm}^2/\text{g}$ 이다. 粒子 混合物 즉 粒度分布 領域의 넓이는 西獨 標準規格인 DIN 4190, part I에서 觀察된 것 처럼 RRS線은 累加曲線의 傾斜 $n = \tan \alpha$ 로 特徵을 나타낸다.

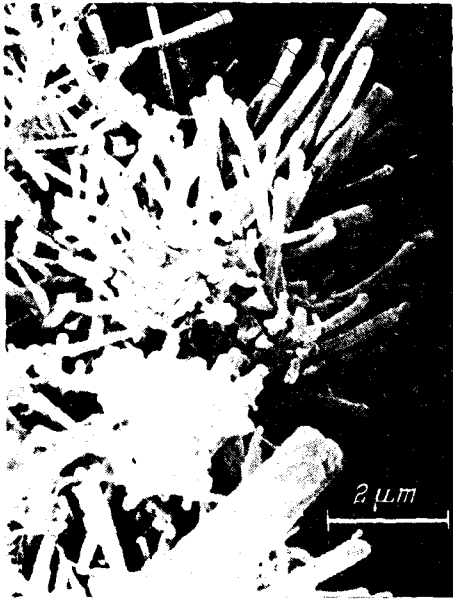
n의 數值가 높을수록 累加曲線은 더 기울어져서 粒度分布는 더 좁아진다. <그림-3>에서 曲線의 모양은 콘크리트의 強度가 標準 모르타르의 強度와 같이 試驗의 各時差에서 약 20 N/mm^2 (200 kg/cm^2)의 좁은 粒度分布를 가지고 增加한다는 것을 보인다. 曲線의 이러한 움직임은 좁은 粒度分布를 지닌 시멘트의 빠른 水和作用 때문이다. 이것은 同時에 純粹시멘트 材料에 대해 實施된 水和作用의 熱과 非蒸發性的의 물을 測定 함으로써 確證 되었다.



<그림-3> 몰타르와 콘크리트 強度에 있어서 粒度의 分散效果

이 모든 調査에서 使用된 시멘트는 비록 그것의 特殊 表面積이 같을 지라도 그 粒度分布에 있어서는 매우 달랐다. 特殊 粉碎機에서 粉碎된 商業用 시멘트의 경우 그 差異는 실제로 더 작다.

R·R·Keienburg가 提供한 情報에 의하면 n의 數値는 이 시멘트에 대해 1.0과 1.3 사이에서만 變化하지만 그것은 <그림-3>에서 주어진 曲線에 따라 n에서의 아주 적은 差異가 強度에 대한 현저한 效果를 가진 것 같은 領域內에 있다. 그림에도 불구하고 예를들면 B. Beke, R. Naredi, O. Hochdahl에서의 調査와 實際的 經驗이 이것을 뒷받침 할지라도 特殊粉碎機에서 粉碎된 시멘트의 強度에 관한 粒度分布 效果는 분명히 없는 것으로 밝혀 졌다.



<그림-4> Ettringite $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$

일정한 粉碎工場에서는 아마도 制限된 領域內에서 生成物의 粒度分布을 變化시키는 것만이 가능할 것이다.

J. cleenn 과 C. Hodeweg-Hancen 의 調査에 의하면 粒子크기를 좀더 效果的으로 分布하는데 있어서 急先務는 더 예리한 分類機를 選擇하는 것이다. 이것은 粉碎하는 것이 어떤 영향

을 갖는 것처럼 보일 것이다. 예를들면 좋은 粉碎力을 갖은 石膏는 시멘트에서의 크링카보다 상당히 더 넓은 粒度分布에서 나타난다.

T. Iwabuchi 와 S. Takeuchi는 粉碎 助力物을 使用한 結界 시멘트는 더 좁은 粒度分布를 갖게 된다는 것은 發見했다.

넓은 粒度分布는 상당한 期間 동안에 축축한 狀態下에서 貯藏된 크링카로부터 획득된 시멘트에서 發見된다. 이것은 L. Cussino와 G. Ptor가 報告한 調査에서 나타나고 있다. 이것은 水和作用이 높은 濃度에서 發生하는 고운 粒子때문이며 또한 거친 크링카 粒子를 粉碎하는 고운 粒子 때문이다.

그러나 水和作用에 의해 영향받지 않을때는 더 어렵다. 축축히 貯藏된 크링카의 경우 粒子의 特殊表面積은 더 크지만 거친 粒子의 比率는 乾燥하게 貯藏된 크링카에서 粉碎된 시멘트에서 보다 확실히 더 높다.

훨씬 더 좁은 粒度分布와 더 높은 壓縮強度를 지닌 시멘트는 Jet 粉碎機에서 粉碎 함으로써 生産될 수 있다. 이問題에 대한 상세한 論文은 1977年 파리에서 열린 CERILH 심포지움에서 M. Regourd가 發表했다.

A. M. Dmitriev, M. T. Vlaasova와 B. E. Yudovich는 비슷한 結果를 報告하고 있다.

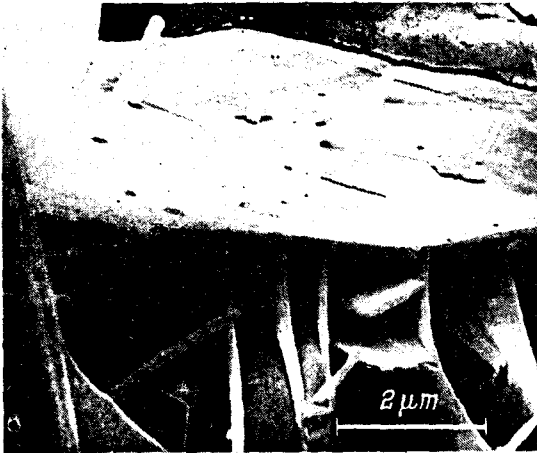
Jet 粉碎機를 使用 함으로써 $100\text{cm}^2/\text{g}$ 의 작은 特殊 表面積을 가지고 終來의 粉碎工場에서 粉碎된 시멘트와 같은 強度에 達하는急速히 凝固된 시멘트를 얻는 것은 可能한 것으로 나타나고 있다.

시멘트가 粉碎되고 있는 동안 심한 荷重과 壓力은 그 反應 表面積을 增加시킬뿐만 아니라 시멘트 混合物의 水晶体를 變形시키거나 너무 파괴시켜서 그 反應을 促進시키고 있는가의 問題가 종종 論議의 대상이 된다. 機械的 活性으로 알려진 이 현상은 여러 材料에 대해서 說明되어 왔다. 그러나 이 效果는 극도로 곱게 粉碎될 때만이 明白하게 나타난다. 特殊 粉碎過程과 함께 일어나는 것으로 생각되어 왔고 機械的 活性 때문인 것으로 생각된 強度의 增加는

아마도 주로 粉砕의 粉末度와 粒度分布 效果 때문일 것이다. 그러나 새로 形成된 表面에 대한 free 原子價 때문에 시멘트는 주위의 異物이 시멘트는 주위에 沈澱될때 까지 粉砕後 즉시 일시적으로 현저하게 反應을 나타낸다.

4-2. 粉砕機에서의 霧圍氣

시멘트가 粉砕되는 동안 溫度는 올라간다. 게다가 시멘트는 粉砕機內的 空氣속에 있는 濕氣는 凝結 促進劑로서 添加된 石膏와 순환하는 空氣로부터 얻어진다. 또한 어떤 경우에는 冷却시키기 위해 물을 粉砕機속에 뿌린다. 粉砕하는 동안 濕氣는 주로 시멘트 크링카의 가장 고운 粒子에 反應을 나타내는데 만약 이와같이 結合



〈그림-5〉 Monosulphate $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$

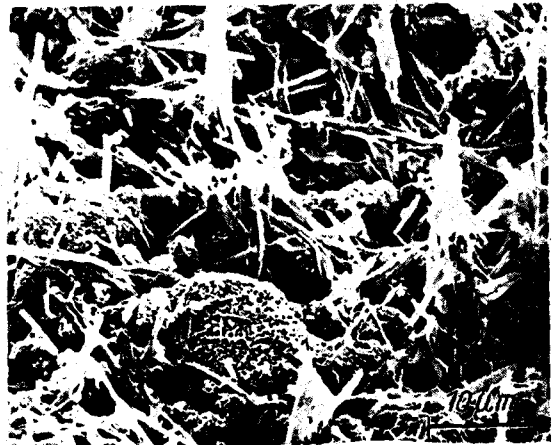
된 물이 어떤 限界를 能可한다면 미리 水和 反應을 한 것은 強度가 낮아진다. 또한 C_3A 의 反應은 매우 減少되며 그래서 少量의 化合物은 시멘트가 물과 混合된지 잠시 후에 溶解된다.

高温의 시멘트 粉砕機內에 添加되어 石膏에 含有된 물은 部分的으로 혹은 全体的으로 脫水되며 그 結果 半水和物이나 녹기쉬운 無水石膏가 生成된다.

少量의 물을 含有하고 있는 이 黃酸 칼슘鹽은 시멘트가 물과 混合될때 石膏보다 더 많은 量의 黃酸鹽을 溶解하며 따라서 곧 過飽和된 黃酸 칼슘鹽이 溶解된다. 粉砕機에서의 高温은 이

와같이 크링카에 添加된 黃酸鹽이 反應을 增加시킬 것이다.

乾燥한 空氣에서 石膏는 비록 매우 遲천히 進行되지만 $40\sim 45^\circ\text{C}$ 에서 脫水되기 시작한다. 溫度의 上昇으로 말미암아 脫水는 增加되며 그것은 약 80°C 에서 매우 빠르다. 시멘트 粉砕機속에 있는 石膏는 機械的 作用과 크링카 粒子와의 密接한 接觸으로 인하여 매우 빨리 脫水된다. 이 때문에 모든 시멘트는 실제로 일정량의 半水和物과 녹기쉬운 無水石膏를 含有하고



〈그림-6〉 Syngenite $\text{K}_2\text{SO}_4\cdot\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$

있다. 이것은 비교적 多量의 反應에서 C_3A 를 含有한 시멘트에서 適切한 凝固作用을 한다는 것을 확신시키는데 절대 必要하다.

만약 粉砕機속으로 뿌려진 물이 粉砕機 속의 材料를 약 80°C 이하로 冷却시키는데 成功한다면 石膏는 덜 脫水된다. 高温에서 粉砕機속으로 물을 뿌리면 石膏의 脫水を 막을수 없지만 만약에 噴霧狀態가 크링카 成分, 특히 C_3A 에서 투르게 反應을 나타낸다면 脫水石膏를 막을수 있을지도 모른다.

시멘트가 含有하고 있는 C_3A 는 시멘트 凝固에 結定的인 反應을 나타내는데 이 C_3A 는 시멘트로 부터 溶解된 黃酸 칼슘鹽과 물이 混合된 후 잠시 후에 溶解된다. 添加된 石膏를 시멘트에 含有된 C_3A 와 같은 比率로 調整하는데 있어 시멘트를 粉砕하는 동안 tricalcium의 反應은 물의 흡수력에 의해 다소 減少될지 모르며

추가 黃酸칼슘鹽의 反應은 脫水에 의해 增加 될 지도 모른다.

따로 粉碎된 크링카와 石膏粉末의 混合物를 가지고 實施된 實驗室에서의 試驗은 結果적으로 最適의 石膏 含有量에 대해 너무 높은 數値를 나타내며 이때문에 이 한 試驗은 또한 半水和物을 添加하여 實施되어야 하며 構成物을 서로 粉碎 함으로써 얻어진 混合物 특히 粉碎하는 동안 혹은 粉碎後에 高溫에서 加熱된 混合物를 가지고 實施되어야 한다. 이런 경우 添加될 最適의 黃酸칼슘鹽에 대한 數値는 더 낮다. 예를들면 脫水된 石膏를 使用하고 있는 A. kato와 K. Hirose의 調査에 의하면 무게로 5%의 SO_3 含有量에 상당하는 추가 黃酸鹽의 量은 시멘트의 標準 凝固作用을 保證하기에 充分하였다.

2.5~3.5% SO_3 含有量은 이미 빨리 凝固되었거나 일시적으로 凝固 되었다. 그러나 이점에 대해서 시멘트의 標準凝固에 必要한 SO_3 含有量이 많을 수록 增加한다는 것을 明心해야 한다. 不變하는 黃酸鹽 含有量에 대해서는 石膏 대신에 친척히 反應을 나타내는 天然 無水石膏를 使用하는 것이 유리할지도 모른다.

비록 溶解表 (高溫일 경우)에서 알루미늄 酸鹽의 濃度가 높을때 1個 黃酸鹽이 生成 될지라도 시멘트가 물과 混合된지 잠시후에 C_3A 와 黃酸칼슘鹽 사이에 일어나는 反應 過程에서 生成된 生成物을 일반적으로 acicular ettringite이다. 이 反應은 잠시후에 중단되기 때문에 生成된 量은 적다. 그럼에도 불구하고 이 새로이 生成된 化合物은 콘크리트의 流動性を 減少 시킨다.

시멘트 工業의 研究單位에서 最近 調査에 의하면 만약 콘크리트가 짧은 期間동안에 混合된다면 이 效果는 더 뚜렷하다.

J. Gebauer는 그의 論文에서 다른 觀點을 提示 했다. 그의 調査 結果에 의하면 混合物의 初期凝固는 특히 反應이 높은 C_3S 의 增加된 含有量 때문이다. 그가 提案한 改善 方向은 燒成과 C_3S 含有量을 縮小시키는데 어긋은 觀點에 관

한 것이다.

4-3 粉碎 助力物

粉碎助力物은 약 $3,500 \text{ cm}^2/\text{g}$ 이상의 特殊表面積을 가진 잘 粉碎된 시멘트를 만드는데 유리하다고 알려져 있는데 이 助力物이 시멘트의 性質에 影響을 미친다는 것은 때때로 의문이 되고 있다. 특히 效果의인 粉碎 助力物은 glycol과 ethanolamine형인데 이것의 무게는 약 0.05%에 상당하는 시멘트에 添加되고 있다.

W. Lieber과 W. Richartz의 調査에 의하면 triethanolamine의 量을 실제로 添加하면 黃酸칼슘鹽을 含有한 C_3A 의 처음 反應은 促進되고 C_3S 의 水知作用과 凝固作用을 遲延시키지만 그럼에도 불구하고 28日 壓縮強度는 적어도 이 附加物이 없어도 시멘트의 標準強度만큼 높다. 그러나 적어도 무게로 0.2%가 添加된다면 이 效果는 나타난다. 보통 粉碎過程에서 使用될때 약 0.05%의 附加物은 아무런 效果도 갖지 못한다. 에틸렌 glycol과 proplene glycol은 상당히 높은 溫度에서 使用될때 凝固와 硬化作用에 아무런 變化도 일으키지 않는다.

獨逸聯邦共和國에서는 glycol과 ethanolamine 粉碎助力物을 最近 15年가량 規則적으로 使用해 왔다. 많은 建物은 그 期間동안 粉碎過程에서 助力物을 添加해서 生産된 시멘트를 使用하여 建築되었다. 이러한 建築物은 시멘트에 남아 있는 粉碎補助物의 흔적은 그러한 시멘트를 가지고 만들어진 콘크리트의 長期間 作用은 결코 해치지 않는다고 決論지을 수 있다.

5. 시멘트 貯藏

粉碎工程이 끝나면 시멘트는 使用될 수 있다. 粉碎되는 동안 일어난 高溫— 이것은 150°C 정도이거나 극심한 경우 더 높게까지 된다—은 만약 이 溫度가 添加될 黃酸칼슘鹽의 比率를 조정하는데 적당히 참작된다면 凝固作用을 防害하지 않는다.

한편 粉碎機속에 있는 여러 시멘트成分은 同質의으로 함께 混合되며 따라서 일반적으로 더 이상의 均質處理는 必要치 않다. 그러나 때때로 작은 變化를 고르게 하기위해 싸이로에서 이

러한 處理을 하는 것은 유리할지도 모른다.

K. G. Lauren, B. Myreen, I. Venho는 이러한 問題를 다루고 있다.

만약 시멘트가 大氣中 습기에 露出되면 시멘트의 凝固는 遲延되고 그 強度는 減少된다. 長期 露出 結果 시멘트는 表面으로 부터 内部로 凝固되며 덩어리가 形成된다. 이 凝固는 ettringite나 syngenite의 acicular 鑛物 때문이며 이 鑛物은 半水和物이나 石膏를 含有한 C_3A 의 反應과 大氣中 濕氣에 露出되어 黃酸칼슘鹽의 反應에 의해 生成된다.

W. Richartz의 調査에 의하면 덩어리를 形成하는 시멘트의 경향은 C_3A 와 알카리 含有量이 많을수록 더 현저하다.

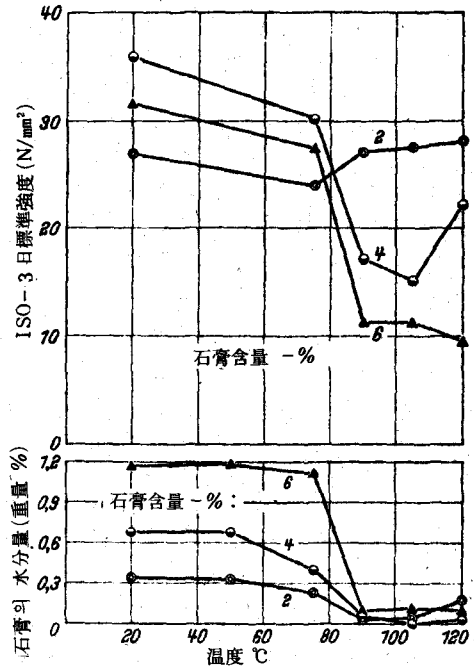
貯藏에 대한 感度(sensitivity)는 微粉碎됨에 따라 減少되며 또한 이것은 粉碎助力物에 의해 減少된다. 그러나 시멘트의 性質은 싸이로에 貯藏되어 있을때 變化될지 모른다. 이때 시멘트는 凝固할지 모르며 凝固作用을 遲延시키거나 促進시킬지도 모르며, 強度는 低下된다. 이 效果는 크링카 黃酸칼슘鹽과 C_3A 그리고 추가 黃酸칼슘鹽과 물과의 反應때문이다. 이 물은 添加된 石膏에서 나온다. 露出된 空氣中에서 貯藏되는 동안 크링카에 의해 吸收된 물이나 水分을 含有한 slag와 함께 들어간 물이나 粉碎機속으로 부적절하게 뿌려진 식은물은 作用하는 것을 무시할 수 없다.

氣體 處理와 運搬할때 使用된 空氣로부터 吸收된 濕氣는 이와같이 複雜하다. 粉碎過程에서와 마찬가지로 싸이로에 시멘트를 貯藏하는 동안 물은 石膏에서 脫水되며 크링카 成分 특히 C_3A 와 C_3S 에 의해 結合될 것이다. 結果적으로 黃酸칼슘鹽의 反應은 增加하며 한편 알루미늄칼슘鹽과 C_3S 의 反應은 減少된다.

만약 黃酸鹽 含有量이 아주 적다면 C_3A 의 減少된 反應은 結果적으로 凝固를 遲延시킬 것이다. 그러나 많은 黃酸鹽 含有量과 關聯시켜서 볼때 이것은 石膏 再生成의 結果 일시적으로 凝固되거나 빨리 凝固될지도 모른다. 混合物의 일시적인 凝固가 더 현저하게 일어날 수록 再生成된 石膏의 量은 아주 적으며(여분의 黃酸鹽이 있기때문) 또한 이것은 시멘트가 물과 混合된

지 잠시후에 C_3A 와의 反應에 의해 다시 分解될 수있다. 많은 黃酸鹽을 含有하고 있는 시멘트에 作用할 지도 모르는 多量의 再生成된 石膏는 빨리 凝固된다.

C_3S 의 反應 減少 結果 強度는 低下된다. 싸이로에서 시멘트가 凝固하는 것은 ettringite와 syngenite가 生成됐기 때문이다. 시멘트 싸이로에서 石膏의 脫水를 우선적으로 決定하는 要因은 remperature와 貯藏期間이다.

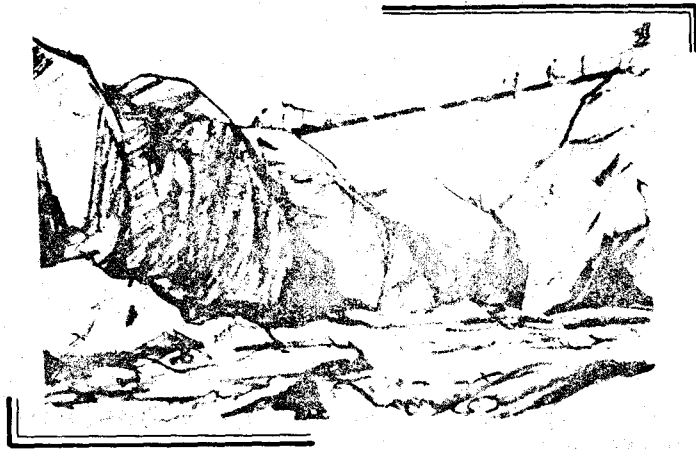


〈그림 - 7〉 시멘트 貯藏時 石膏의 脫水現況表

N. Sato, M. Kanaya와 H. Komatsu에 의하면 28日間 貯藏한後 40°C가 지나지 않는 貯藏溫度에서조차도 石膏 脫水의 징조가 보이고 있다. 〈그림 - 7〉에 要約된 H. C. Alsted Nielsen의 調査結果에 의하면 石膏 含有量의 여러 數値를 지닌 시멘트에서의 石膏는 75°C에서 7日間 貯藏한 後에는 조금 脫水되지만 90°C에서는 대부분 完全히 脫水된다. 強度의 기울기는 石膏아래쪽 圖表에서 주어진 結果 크링카에 의해 結合된 물의 量에 對應한다. 싸이로에 貯藏되는 동안 시멘트 作用에 대한 最近 調査는 S. sprung의 論文에서 報告되고 있다.

이런 關係로 부터 볼때 시멘트가 약70~80°C 以上の 溫度에서 貯藏될때 시멘트와 함께 싸이

로속으로 들어간 물의 양은 가능한한 적어야 한다. 이때문에 石膏를 無水石膏로 바꾸거나 無水石膏와 石膏混合物을 凝固抑制로서 바꾸어 놓는 것은 바람직 하다. 그러나 여러 경우에 添加된 石膏의 양을 줄이는 것은 적당한 防策이 된다. 즉 다른방법으로 예를들면 시멘트 粉碎機에 있는 물을 부적절하게 冷却시키거나 축축한 크링카나 高爐슬러그 溶劑를 사용함으로써 시멘트에 添加되는 물을 說明하는 것이 必要하다. 이런 경우 그 問題는 시멘트가 적당한 時間동안 高溫에서 密閉된 콘테이너에 貯藏된 간단한 實驗室 試驗에 의해 解決될 수 있다.



◎ 쓰고나서 후회 말고 쓰기전에 절약하자
