

저 분말도 포틀랜드 시멘트의 특성

The Characteristics of Low Blaine Cement

김재영* · 전준영** · 송종택***

Kim Jae Young · Jeun Jun Young · Song Jong Taek

ABSTRACT

This experiments carried out in order to investigate decreasing of the hydration heat and physical characteristics of the low blaine OPC. The experiments results indicated hydration heat was reduced by about 15% in th low blaine OPC(2300cm²/g). The Mini-slump value of the cement paste was significantly increased and viscosity of one was decreased as blaine value in OPC decrease.

1. 서론

보통 포틀랜드 시멘트(Ordinary Portland Cement:이하 OPC)는 대략 3300~3500cm²/g 전후의 높은 분말도를 가지고 있다. 따라서 OPC는 일반적으로 단면적이 작은 보통의 구조물에서는 시멘트의 수화발열에 의한 영향이 그렇게 크지 않고, 또한 쉽게 외부로 열이 방출되어 구조물에 큰 악영향을 미치지 않으나 대형의 구조물에서는 큰 문제점을 야기 시킬 수 있다. 대형의 구조물인 경우 외부로의 열 방출은 한정되어 있으나 내부에서는 계속하여 시멘트 수화에 의하여 열이 발생하고 이 열이 외부로 방출되지 못함으로 인하여 구조물 내부에 열응력이 생기게되며 이로 인하여 균열을 초래한다. 이러한 문제점으로 인해 대형 구조물에서는 OPC 대신에 수화 발열이 적은 중용열 시멘트나 저열 시멘트를 사용하고 있다.

본 연구에서는 분말도가 낮은 OPC를 사용하면 얼마나 수화열을 낮출 수 있는가를 조사하기 위하여 클링커를 분말도(2300, 2500, 3000, 3500, 4500cm²/g)로 분쇄하여 분말도의 변화에 따른 수화반응 특성 및 압축강도, 유동성등의 제반 물성을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시멘트 준비

실험에 사용할 시멘트를 제조하기 위하여 OPC 클링커를 각각 2300, 2500, 3000, 3500, 4500cm²/g으로 분쇄한후 SO₃ 함량이 2.3%가 되도록 이수석고를 혼합하여 시멘트를 제조하였으며, 제조한 클링커 및 시멘트의 화학성분은 표 1에 나타내었다. 그리고 Particle Size Analyzer를 사용하여 분말도에 따른 입도분포를 측정하였으며 결과를 그림 1에 나타내었다.

* 단국대학교 재료공학과 대학원

** 현대시멘트(주) 연구개발과

*** 정희원, 단국대학교 재료공학과 교수

표 1. 사용 원료의 화학성분

시 편		Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
클링커	2500	3.30	63.34	0.81	0.67	22.15	5.52	3.96
	3000	3.27	63.40	0.81	0.65	22.27	5.52	3.95
	3500	3.30	63.53	0.81	0.66	22.30	5.53	3.99
	4500	3.14	63.56	0.80	0.64	22.48	5.55	4.02
시멘트	2500	3.20	62.67	0.83	2.34	21.64	5.11	3.55
	3000	2.92	62.82	0.82	2.31	21.53	5.10	3.55
	3500	2.90	62.77	0.83	2.27	21.46	5.10	3.55
	4500	3.06	62.69	0.83	2.27	21.31	5.13	3.55

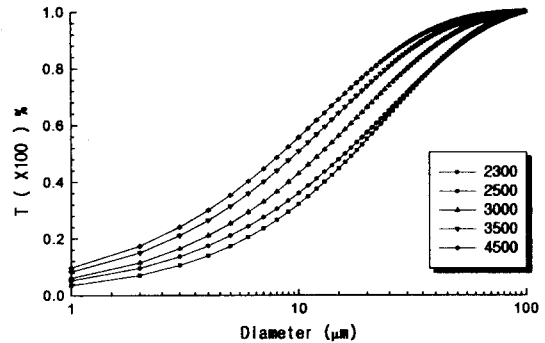


그림 1. 시멘트의 입도분포

2.3 실험방법

2.3.1 압축강도 및 기타 물성 측정

각 분말도별로 KS L 5103에 의해 주도를 결정한 후 응결을 측정하였고 KS L 5107에 의해 안정도를 측정하였다. 압축강도는 KS L 5105에 따라 1, 3, 7, 28일 몰탈 경화체의 압축강도를 측정하였다.

2.3.2 페이스트 실험

시멘트의 분말도에 따른 시멘트의 수화특성을 알아보기 위하여 W/C=0.5로 하여 3분간 교반후 항온항습기(23℃, RH 90)에서 1, 3, 7, 14, 28일간 습윤양생 하였다. 양생후 시편들을 항온항습기에서 꺼내어 아세톤을 사용하여 수화정지 시켰으며 수화정지된 시편들을 45℃의 건조기에서 24시간 건조하였다. 이렇게 준비된 페이스트 경화체 시편들을 SEM(JEOL JSM-5200), XRD(SHIMADZU XD-D1), DSC(SHIMADZU DSC-50)를 사용하여 기기 분석을 하였다.

2.3.3 수화열 측정

제조된 저분말도 시멘트의 수화발열 특성을 알아보기 위하여 미소수화열량계(Conduction Calorimeter)를 사용하여 48시간 동안의 누적 수화 발열량 및 미소수화열을 측정하였다.

2.3.4 유동성

제조된 시멘트의 분말도에 따른 유동특성을 비교하기 위하여 교반후 시간경과에 따른 미니슬럼프의 변화 및 점도의 변화를 측정 하였다. 미니슬럼프 변화 및 점도측정 실험 모두 W/C비가 0.5가 되도록 하여 수행하였다.

점도측정 실험은 시멘트와 물을 3분간 교반한 후에 점도계(BrookField DV I+, 60RPM, Spindle No. 6)를 사용하여 측정하였다. 미니슬럼프 변화의 경우 2분간 혼합-3분간정지-2분간 재혼합(2-3-2혼합법) 하는 방법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 압축강도 및 기타 물성실험

분말도에 따른 시멘트의 압축강도, 응결, 안정도의 실험결과를 표 2에 나타내었다.

시멘트의 분말도가 낮아질수록 초기 압축강도는 현저하게 낮게 나타났으며 재령 28일까지도 경향성이 유지되었다. 이러한 현상이 나타나는 이유는 시멘트가 저분말도 일수록 미세입자의 수가 감소하게 되어 몰과 접촉할 수 있는 단면적이 적어지므로 용해도 및 수화물의 형성이 고분말도의 시멘트에 비해서 낮아지기 때문에 초기재령에서는 강도가 크게 저하되는 것으로 사료된다. 그러나 재령이 지남에

따라서 비교적 큰 시멘트 입자들 역시 수화가 진행되어 강도저하 경향이 감소하는 것으로 여겨진다.

시멘트의 초결 및 종결은 저분말도일수록 지연되는 것으로 나타났다. 이런 결과가 얻어진 것은 분말도가 낮을수록 수화반응시 물과의 접촉 면적이 적어지고 특히 교반직후의 수화에 가장 큰 영향을 미치는 미세한 입경의 입자 비율이 적어지기 때문인 것으로 판단된다. 그림 1의 입도분포에서도 보이듯이 분말도에 따른 입도분포에서 가장 큰 차이를 보이고 있는 부분 역시 입경이 5 μ m이하인 입자의 비율이다.

표 2. 물탈의 물성측정 결과

시멘트	플로우 테이블	주도 (%)	응결시험(분)		잔사 안정도 (%)	압축강도(kgf/cm ²)				
			초결	종결		1일	3일	7일	28일	
2300	80	23.0	350	452	31.87	0.362	36	132	202	320
2500	77	24.2	310	408	19.37	0.302	52	150	216	368
3000	70	24.9	240	329	10.37	0.247	68	180	254	406
3500	66	25.9	185	269	5.9	0.185	80	192	280	448
4500	60	25.4	175	252	3.2	0.136	96	228	304	468

3.1.3 안정도

안정도 역시 시멘트의 분말도가 낮아질수록 그 값이 커지는 경향을 나타내었다. 이는 분말도가 낮은 시멘트일수록 잔사가 크게 증가하기 때문으로 여겨진다.

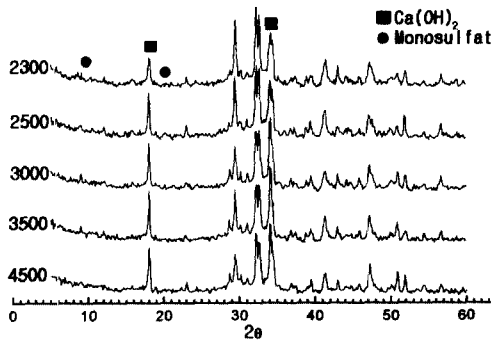


그림 2. 재령 28일 XRD 회절 분석

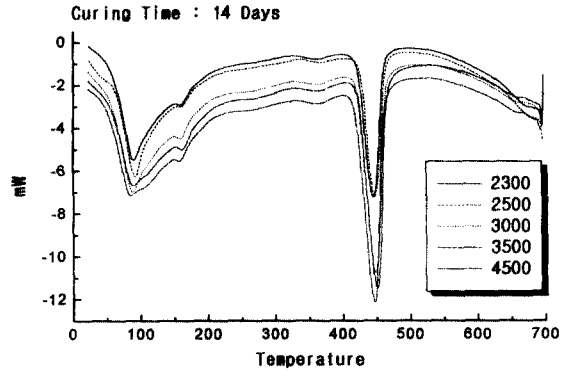


그림 3. 재령 14일 시편의 DSC 분석

3.2 페이스트 실험

제조된 저 분말도 시멘트 및 고분말도 시멘트를 W/S=0.5로 혼련한 후에 23 $^{\circ}$ C, RH 90%의 항온항습 기에서 1, 3, 7, 14, 28일간 재령별로 양생한 후에 수화정지 시킨 시편들에 대하여 기기 분석을 하였다.

그림 2는 저 분말도 시멘트를 교반후 재령별로 수화정지 및 건조된 시편들을 XRD로 측정하여 얻어진 회절피크를 분석한 그림이다. 동일 재령에서 Ca(OH)₂의 피크를 비교해보면 분말도가 낮을수록 피크의 강도가 낮게 나타나고 있으며 이러한 경향은 재령 28일에서까지 나타났다. 이러한 Ca(OH)₂의 피크변화로 볼 때 분말도가 낮아질수록 시멘트의 수화속도 역시 느려지는 것을 알 수 있다.

또한 수화정지 후 건조된 시편을 유발을 사용하여 미세하게 분쇄한 후 DSC 측정한 결과를 그림 3에 나타내었다. 재령 14일 시편을 상온에서 700 $^{\circ}$ C까지 10 $^{\circ}$ C/분의 승온 속도로 측정한 결과를 그림 3에 나타내었다. 시멘트의 분말도가 낮아질수록 Ca(OH)₂의 분해에 해당하는 약 450 $^{\circ}$ C의 피크의 면적과 크기가 감소하는 것으로 보아 XRD 측정에서와 마찬가지로 분말도가 낮을수록 시멘트의 수화속도가 느

리다는 것을 확인할 수 있었다. 5가지 시멘트가 분말도만 다를 뿐 모두 거의 같은 화학조성을 가지고 있기 때문에 XRD 및 DSC 분석에서 다른 수화상을 찾을 수는 없었으나 피크의 재령에 따른 피크의 형태 및 크기에서는 다소의 차이를 발견 할 수 있었다.

3.2.3 SEM 관찰

그림 4, 5은 각 각 재령 3, 7일 페이스트 경화체의 파단면 SEM 관찰사진이다.

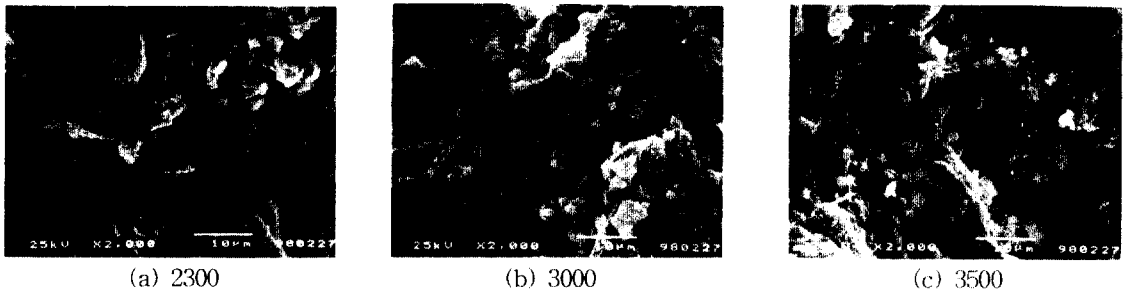


그림 4. 3일 양생 페이스트 경화체의 파단면 SEM 사진

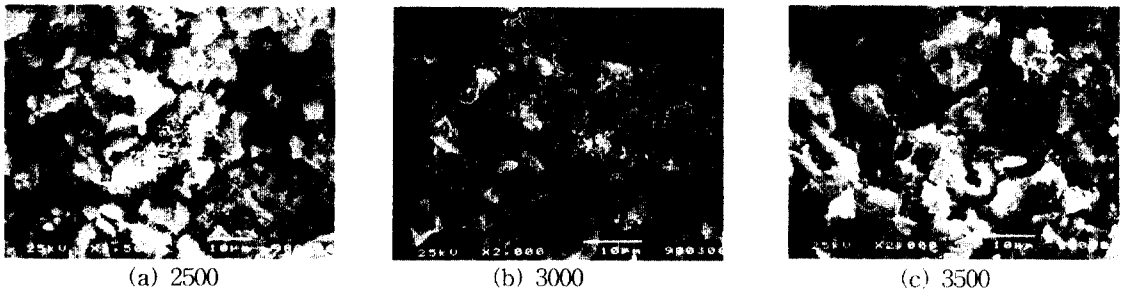


그림 5. 7일 양생 페이스트 경화체의 파단면 SEM 사진

그림 4의 (a)와 (c)를 비교해보면 (a)에서는 수화생성물이 적은 반면에 (c)에서는 다량의 수화생성물을 확인할 수 있었다. 재령 7일의 SEM 사진(그림 5)에서는 저 분말도의 시편에서도 수화생성물이 잘 발달되어 있음이 보여지고 있다.

재령별 시편들의 전반적인 SEM 관찰결과 분말도가 낮은 시편의 경우 동일재령에서의 수화생성물의 확인을 통하여 수화 진행속도가 느림을 알 수 있었다.

3.3 수화열 측정

미소수화열량계(Conduction Calorimeter)를 사용하여 5가지 분말도의 시멘트의 수화발열 특성을 알아보았다.

그 결과를 그림 6에 나타내었으며 48시간동안의 수화발열량의 비교를 표 3에 나타내었다. 48시간동안의 수화발열량 측정 결과 분말도가 4500cm²/g인 시멘트가 51.6cal/g으로 가장 높은 수화발열량을 보였으며, OPC와 비슷한 분말도를 가지는 3500과 가장 낮은 분말도를 가지는 2300의 경우 48시간 동안의 수화발열량이 각각 49.1와 41.7cal/g이었다. 또한 수화발열 분포를 검토해본 결과 분말도가 높은 시멘트 일수록 최대 발열 피크가 나타나는 시간이 빨랐으며 발열량 역시 컸으나, 분말도가 낮아질수록 최대 발열 피크가 나타나는 시간이 지연되었고 발열량 역시 낮아 매우 완만한 형태의 피크로 나타났다. 또한 12, 24, 48시간 별로 이들의 결과를 비교해보면, 2300/3500의 값이 12, 24, 48시간에서 각각

0.33, 0.58, 0.85로 시간의 경과에 따라 그 값이 커지고 있는 것으로 보아 분말도가 낮은 시멘트의 경우 1일까지는 수화열 저감 효과가 큰 것으로 판단된다.

표 3. 48시간 동안의 누적 수화발열량

시멘트	수화발열량(cal/g)		
	12시간	24시간	48시간
2300	5.8	22.1	41.7
2500	10.7	30.3	45.8
3000	14.3	35.2	47.1
3500	17.6	37.9	49.1
4500	21.6	40.2	51.6

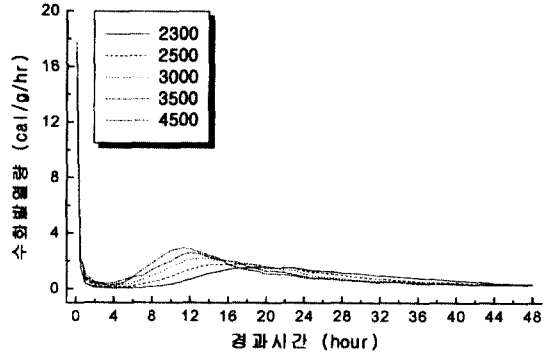


그림 6. 시멘트 분말도에 따른 미소수화발열의 변화

3.4 유동성

저 분말도 시멘트페이스트의 유동성을 알아보기 위하여 점도 및 미니슬럼프 측정을 하였으며 그 결과를 그림 7, 8 에 나타내었다. 그림에서 보여지듯이 시멘트의 분말도가 낮아질수록 페이스트의 점도가 낮아지고 미니슬럼프의 초기 값과 90분 경과 후 값이 커지는 것으로 나타났다. 이러한 결과로 볼 때 시멘트의 분말도가 낮아질수록 페이스트의 초기유동성이 커짐은 물론 교반후에도 계속 높은 유동성을 나타내는 것을 알 수 있다. 이러한 경향이 나오는 것은 시멘트의 분말도가 낮아질수록 교반직후의 페이스트의 유동성에 큰 영향을 주는 3 μ m이하 입자의 수가 감소하기 때문으로 사료된다. 시멘트의 분말도가 낮아질수록 유동성이 크게 증가하였으나 교반 후 시간이 경과할수록 미니슬럼프 값이 감소하는 폭 역시 크게 나타났다.

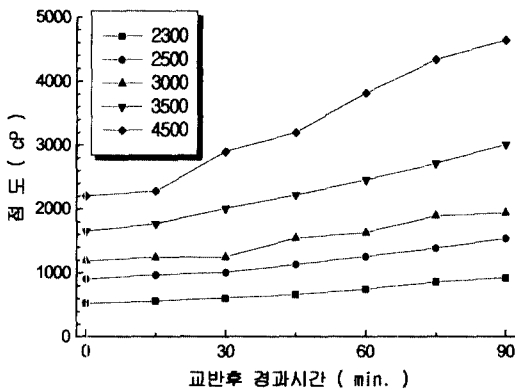


그림 7. 페이스트의 점도의 변화

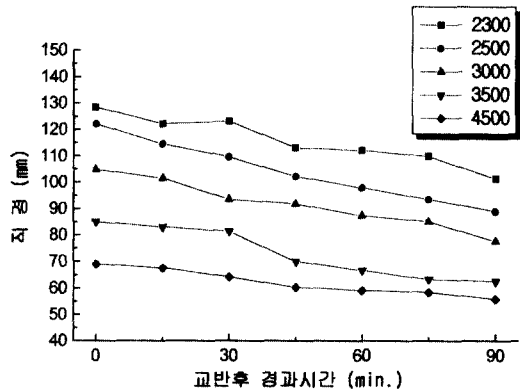


그림 8. 페이스트의 미니슬럼프 변화

4. 결론

여러 가지 분말도를 가진 시멘트의 물성 및 수화발열 특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 시멘트의 분말도가 낮아질수록 초기 수화반응의 저하로 몰탈의 압축강도는 저하되었으며, 특히 초기재령에서는 이러한 강도저하 현상이 더욱 두드러지게 나타났다.
2. 시멘트의 수화발열량은 분말도가 낮을수록 적은 것으로 나타났으며, 24시간 이내에서는 더욱 그효과가 크게 나타났다. 48시간동안의 누적 수화 발열량은 2300cm²/g인 시멘트가 41.6864cal/g으로써 OPC에 가까운 3500cm²/g인 시멘트의 49.1194cal/g에 비해서 약 15%의 수화열 감소를 나타내었다. 또한 분말도가 낮을수록 최대 수화발열 피크가 늦게 나타났으며 완만한 형태를 나타내었다.
3. 시멘트의 분말도가 낮아질수록 페이스트의 점도가 낮아지고 미니슬럼프 값이 크게 나타나 초기 유동성이 개선되는 것으로 나타났으며, 교반후 90분이 경과한 후에도 이러한 경향은 유지되었다.

5. 참고문헌

1. I.Tanaka, N.Suzuki, Y.Ono and M.Koishi, "FLUIDITY OF SPHERICAL CEMENT AND MECHANISM FOR CREATING HIGH FLUIDITY", Cement and Concrete and Research, Vol 28, No. 1, 63-74 (1998)
2. 임태선, 최상훈, "시멘트 유동성과 물성에 미치는 영향인자에 미치는 연구", 한국요업학회지, Vol. 34, No. 10, 1027-1036
3. 노재성의 3명, "II형 무수석고 혼합 시멘트 페이스트의 유동성 및 경시변화 특성", 25회 시멘트 심포지엄, 110-116 (1997)
4. 구자술외 3명, "시멘트의 물성에 미치는 입자개질의 영향", 23회 시멘트 심포지엄, 103-108 (1995)