

시멘트의 물성에 미치는 입자개질의 영향

구자술* · 이영진 · 김남호 · 박기청

〈 동양중앙연구소 2차제품연구소 〉

1. 서 론

최근의 건설시장 환경은 과거의 노동집약적인 형태에서 기술집약적인 형태로 급속하게 변화되고 있으며, 따라서 사회적인 환경도 재료의 다양한 성능을 요구할 뿐만 아니라 3D 기피로 인한 기술인력의 부족현상이 심화되고 있다. 이러한 건설 및 사회적 환경 변화에 적절히 대응하기 위해서 수요자는 고품질, 고내구성을 요구하고 있으며, 작업자의 숙련도나 공법 등에 의해서 품질이 좌우되지 않는 새로운 재료의 출현을 기대하고 있다. 보통 포틀랜드 시멘트 콘크리트는 구조재료로서의 기본기능에 비교적 충실하기 때문에 일반적인 용도에 폭넓게 사용되고 있으나 기능의 확대를 요구하는 최근의 수요변화를 수용하는 데는 많은 제한적인 요소를 내포하고 있다. 즉, 일반 콘크리트는 무게에 비하여 강도가 낮기 때문에 구조물의 고층화, 대형화를 위해서는 부재의 단면이 크게 증가해야 하며, 낮은 탄성계수 등 역학적인 취약성을 내포하고 있으므로 다양한 수요변화에는 부적절한 재료로 인식이 되고 있다.

고강도 시멘트 콘크리트의 사용은 높은 압축강도로 인하여 구조물의 자중감소와 부재의 축소화가 가능하고 기타 역학적 취약점을 보완시킬 수 있기 때문에 고강도 시멘트는 구조물의 대형화 및 고층화에 필

수적인 재료라고 할 수 있다. 밀에서 분쇄된 시멘트 입자는 뾰족하고 날카로운 각을 갖는 다면체의 입자로 형성되어 있으나, 지금까지 그 형상, 입도분포 및 시멘트 자체의 개질에 대해서는 그다지 중요시 되지 않았다.

본 연구에서는 보통 포틀랜드 시멘트의 입자형상 및 입도분포를 조절하고, 고로 수쇄 슬래그를 미분말화 함으로서 충전성 및 유동성을 향상시키고, 경화체의 고강도, 고내구성을 부여하고자 하였으며, 분말의 입자형상, 입도분포, 고로 수쇄 슬래그의 함량 등이 유동성, 강도발현, 수화열 등에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

2-1. 사용재료

2-1-1. 시멘트

실험에 사용한 시멘트는 보통 포틀랜드 시멘트이고, 이들의 물리, 화학적 특성은 표 1, 2와 같다.

보통 포틀랜드 시멘트(평균입경: 16.83 μ m)를 비표면적 4,400, 5,200, 5,900 cm²/g으로 제트밀(고속기류 충격법)을 이용하여 분쇄하였으며, 분쇄된 시료의 입도분포는 그림 1과 같이 불밀 분쇄에 의한 것(보통 포틀랜드 시멘트: 이하 OPC로 약기)에 비해 집중입도

보통포틀랜드 시멘트의 화학조성

(표 1)

(단위: wt%)

성분	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. Loss
화학조성	20.81	63.14	3.20	5.11	2.64	2.17	0.03	0.75	0.68

보통 포틀랜드 시멘트의 물리적 성질

〈표 2〉

주도(%)	응결시간(분)		압축강도(kgf/cm ²)			비표면적 (브레인:cm ² /g)
	초결	종결	3일	7일	28일	
24.5	210	345	210	334	412	3,190

를 가지고 있다. 이때의 평균입경은 각각 10.64, 7.75, 5.73 μ m(이하 A, B, C로 약기)이었다.

2-1-2. 고로수쇄슬래그

주 혼합재인 고로 수쇄 슬래그의 화학적 특성은 표 3과 같으며, 슬래그의 비표면적이 시멘트의 물성에 미치는 영향에 대한 기 연구결과(93년 시멘트심포지

2-2. 구형율 측정

시멘트 및 슬래그의 입자형상을 주사전자현미경 관찰 후, 이것을 화상분석기로 화상처리하여 (1)식에 의해 입자의 구형율을 구하였다.

구형율(Roundness) =

$$\frac{A}{KP^2} = \frac{\text{입자의 투영면적}}{\text{입자의 투영 윤곽둘레를 원으로 환산한 면적}} \quad (1)$$

여기서 K: 상수(1/4 π)

P: 입자의 투영 윤곽둘레(Perimeter)

A: 입자의 투영면적(Area)

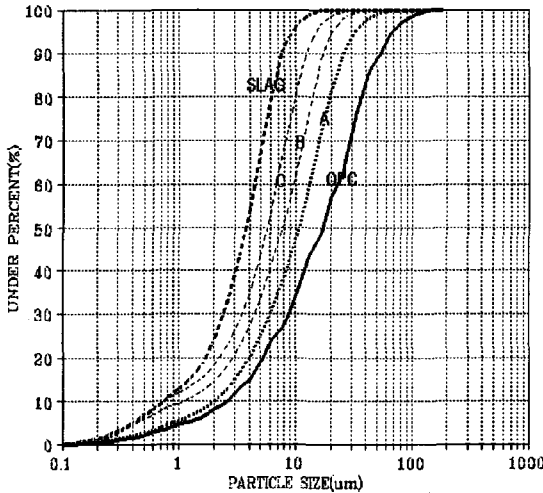


그림 1. 사용재료의 입도분포

엄 발표자료) 비표면적이 약 8,000cm²/g에서 집중입도를 갖도록 제조한 경우가 우수한 물성을 나타내었다. 따라서 본 실험에서는 제트밀을 이용하여 슬래그의 비표면적이 8,100cm²/g정도로 분쇄하여 사용하였으며, 이때의 입도분포를 그림 1에 나타내었다. 사용된 슬래그의 염기도는 1.89로 KS 규정치 1.4를 상회하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 시멘트의 형상과 특성

밀에서 분쇄된 시멘트 입자는 뾰족하고 날카로운 각을 갖는 다면체의 입자로 형성되어 있으나, 지금까지 그 형상, 입도분포 및 시멘트 자체의 개질에 대해서는 그다지 중요시 되지 않았다. 보통 포틀랜드 시멘트 및 슬래그를 제트밀로 분쇄한 시료에 대하여 입자의 형상, 입도분포, 비표면적, 평균입경 등에 대하여 본 실험에서는 분체의 특성 및 물성에 미치는 영향을 검토하였으며, 시멘트 입자의 개질에 대한 검토도 실시하였다.

사진 1은 보통 포틀랜드 시멘트와 제트밀로 분쇄된 시멘트 입자의 주사전자현미경 사진이다. 제트밀에 의해 분쇄된 시멘트는 보통 포틀랜드 시멘트에 비해 요철부 또는 각을 이룬 부분이 일부 소실되어 입자의 형상이 구형에 가까운 형태로 되어지고 있음을 관찰할 수 있다. 보통포틀랜드시멘트 제조시 불밀에 의하여 분쇄되면, 입자의 충돌 및 마모에 의한 분쇄보다는 불에 의한 충격분쇄가 주로 이루어지기 때문에 요철부나 각을 이룬 입자들을 많이 관찰할 수 있다. 그러

고로 수쇄 슬래그의 화학성분

(단위: wt%)

〈표 3〉

성분	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. Loss
화학조성	32.42	40.08	0.41	13.66	7.38	1.75	0.15	1.14	0.98

나 제트밀 분쇄는 분쇄영역에서 고속기류충격법에 의한 분쇄원리로 입자의 충돌 횟수가 많아지기 때문에 시멘트 입자표면의 요철부 및 각을 이룬 부분이 마쇄되어 좀더 구형에 가깝게 된다. 이와같이 제트밀 분쇄는 시멘트 입자표면의 요철부 또는 각을 이룬부분이 마쇄되어 입자의 형상이 구형에 가깝게 되지만, 미립자(1 μ m이하)의 함량이 불밀에 의해 분쇄된 보통 포틀랜드 시멘트 보다 약간 증가하게 된다. 그림 1에서 알 수 있는 바와같이 보통포틀랜드시멘트는 미립자(1 μ m 이하)의 함량이 4.6%였고, 제트밀에 의해 분쇄된 시멘트는 5.6%(시료명:A), 9.7%(시료명:B), 12.1%(시료명:C)정도 었다.

사진 1(d)는 제트밀에서 비표면적이 8,100 cm^2/g 정도 되도록 분쇄한 슬래그 입자의 주사전자현미경 사진이다. 앞에서 서술한 바와같이 고속기류중에서 입자끼리 충돌에 의해 분쇄되기 때문에 각진 부분이 마쇄되어 입자가 보통포틀랜드시멘트를 제트밀에서 처리한 경우보다 입자의 형상이 구형에 가깝게 되어 있

음을 관찰 할 수 있다. 이는 여러 광물조성으로 이루어진 시멘트 보다 슬래그는 단일 광물의 유리상(비정질상)으로 이루어져 있기 때문에 벽계면을 따라 분쇄되기 어렵고, 입자 끼리의 충돌시 요철부에서 마쇄될 확률이 높기 때문인 것으로 사료된다.

입자의 투영면적을 입자의 투영윤곽둘레를 원으로 환산한 면적으로 나눈값을 구형율(진구의 경우는 1)로 한 경우, 시멘트와 슬래그의 구형율을 표 4에 나타내었다.

시멘트와 슬래그의 구형율

(표 4)

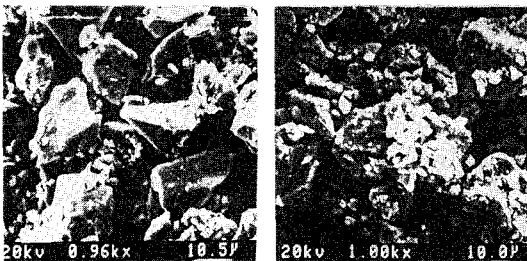
재료	시멘트				슬래그
	포틀랜드시멘트	분쇄A	분쇄B	분쇄C	
구형율	0.68	0.74	0.73	0.77	0.80

3-2. 유동성

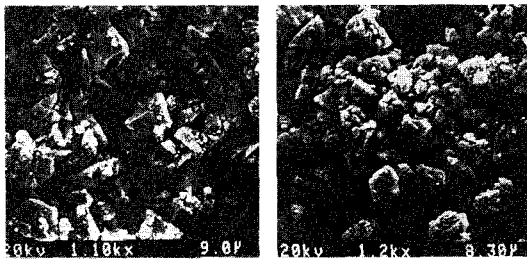
그림 2는 시멘트의 비표면적 변화에 대한 플로우값을 나타낸 것이다. 동일 물/시멘트비에서 비표면적이 4,400 cm^2/g 인 시멘트의 몰탈 플로우는 보통포틀랜드시멘트 보다 13%까지 증가되고 있으나, 비표면적이 4,400 cm^2/g 이상이 되면 오히려 플로우 값이 감소되는 경향을 나타내었다.

몰탈의 플로우는 사용되는 시멘트의 입도분포, 평균입경, 입자형상, 비표면적 등에 의해 큰 영향을 받을 수 있으며, 물 시멘트 비에 의해서도 크게 좌우된다. 제트밀을 사용하여 분쇄된 시멘트 중에서 시료 A(비표면적:4,400 cm^2/g)는 보통 포틀랜드 시멘트 보다 비표면적이 크지만 몰탈 플로우는 좋게 나타났다. 이는 비표면적 증가로 인한 물의 접촉면적 증가로 유동성을 저하시키는 측면 보다는 입자의 형상이 보통 포틀랜드 시멘트에 비해 구형에 가깝기 때문에 입자의 불 배어링 효과가 더 크게 작용한 것으로 사료된다.

그림 3은 고미분말 슬래그의 함량 변화에 따른 플로우 값을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 보통포틀랜드시멘트에 대한 슬래그 치환량이 50wt%첨가 될때까지는 플로우 값이 증가하고 있는 것을 볼 수 있으나, 70wt%치환 첨가된 경우는 오히려 감소 경향을 나타내고 있다. 이는 비표면적이 8,100 cm^2/g 되도록 미분쇄된 슬래그의 입형이 구형에



(a) 보통포틀랜드시멘트 (b) 제트밀을 이용한 분쇄 시멘트(시료:A)



(c) 제트밀을 이용한 분쇄 시멘트(시료:B) (d) 제트밀을 이용한 분쇄 슬래그

사진 1. 시멘트 및 슬래그의 주사전자현미경 사진

가깝긴 하나 미분 슬래그의 다량 치환에 따른 비표면적 증가 때문인 것으로 사료된다. 제트밀을 이용하여 비표면적이 4,400 cm^2/g 되도록 분쇄된 시멘트에 고미분말 슬래그를 치환첨가했을때 플로우 값은 대동소이하게 나타났는데, 이는 4,400 cm^2/g 으로 분쇄된 시멘트의 분말 특성이 8,100 cm^2/g 으로 분쇄된 슬래그와 유사한 유동특성을 가지고 있는 것으로 사료된다.

3-3. 압축강도

그림 4는 시멘트의 비표면적과 시멘트 몰탈의 압축강도와의 관계를 양생재령별에 따라 나타낸것으로 초기(재령 3일)에는 시멘트의 비표면적과 입자형상이 큰 영향을 주었으나 중장기 재령(28일)에서는 비표면적 4,400 cm^2/g 이상의 경우, 압축강도의 증가 폭이 큰 차이를 나타내지 않고 있다. 초기재령에 있어서 제트밀로 분쇄된 시멘트를 사용한 몰탈의 압축강도는 보통포틀랜드시멘트를 사용한 몰탈의 압축강도(210 kgf/cm^2)보다 70~97% 크게 증진되었고, 재령 28일에서는 29~35%증진되어 높게는 몰탈의 압축강도가 560 kgf/cm^2 정도 되었다. 시멘트는 물과 화학반응하여 수화반응물을 생성시키며, 이 반응은 시멘트입자의 표면에서부터 일어나므로 시멘트의 반응속도는 비표면적과 직선적인 비례관계에 있다. 즉 시멘트의 분말도가 높게 되면 물과의 반응속도는 증대하고, 초기재령에서의 강도발현에 크게 기여하는 요인이 된다. 또한 입자의 형상이 구형에 가까울수록 충전성이 높기때문에 초기재령에서 강도증진에 기여하게 된다.

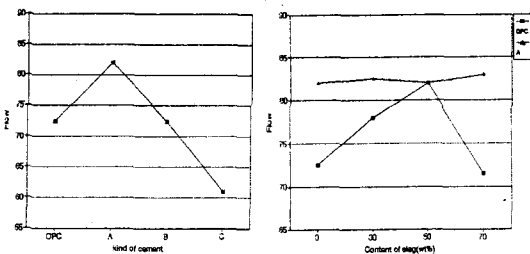


그림 2. 시멘트의 비표면적 변화에 따른 몰탈의 플로우

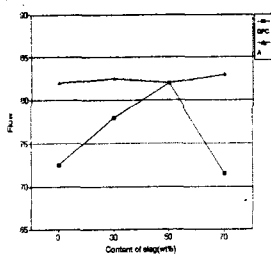


그림 3. 슬래그 함량 변화에 따른 몰탈의 플로우

그림 5는 양생 재령별에 따른 압축강도를 슬래그(비표면적:8,100 cm^2/g) 함량에 따라 나타낸 것이다. 슬래그의 함량은 압축강도에 가장 큰 영향을 미치는 인자로서 재령 3일에서 슬래그 함량 증가에 따라 보통 포틀랜드 시멘트 보다 압축강도가 약간 낮은 정도였으나, 재령 7일에서는 고미분말 슬래그의 충전효과 및 반응가세로 보통포틀랜드시멘트 보다 압축강도가 모두 상회하였다.

중장기 재령인 재령 28일에서는 슬래그 함량 증가에 따라 보통포틀랜드시멘트 보다 강도발현이 월등히 높게 나타났으며, 슬래그를 50wt% 치환 첨가시 보통포틀랜드시멘트(412 kgf/cm^2)에 비해 55%이상의 압축강도 향상효과가 있었다.

그림 6은 비표면적이 4,400 cm^2/g 인 시멘트에 대하여 슬래그 함량 변화에 따른 압축강도를 나타낸 것이다. 앞에서 언급한 바와같이 초기재령에서 시멘트의 비표면적이 증가하면 보통포틀랜드시멘트의 압축강도 보다 높게 나타났고, 슬래그의 치환량이 증가함에 따라 강도발현율이 낮게 나타나고 있지만, 슬래그를 70wt%치환 첨가한 경우 3일 재령에서 200 kgf/cm^2 이상의 압축강도를 얻을 수 있었다. 중장기 재령인 28일에서 슬래그 함량이 증가함에 따라 강도 증진율이

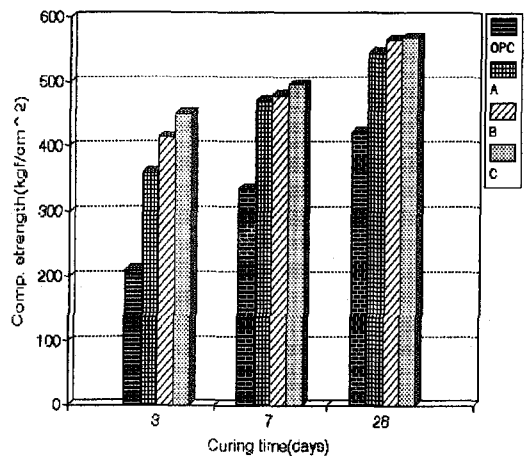


그림 4 양생재령별 시멘트 비표면적과 압축강도의 관계

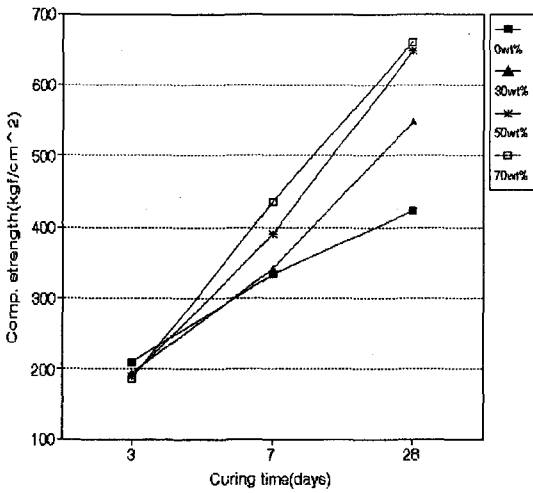


그림 5. 슬래그 함량 변화에 따른 압축강도의 발현

크게 증가되고 있고, 70wt%치환 첨가시 KS규격에 의한 압축강도 값이 700kgf/cm² 이상을 안정적으로 확보할 수 있었다. 이와같이 시멘트가 강도발현에 미치는 중요한 인자로는 비표면적, 입자형상, 입도분포 등이 있음을 알 수 있으며, 시멘트에서 가장 이상적인 입자의 크기는 연구자에 따라 3~30 μ m 또는 5~45 μ m 라고 보고되고 있으며, 60 μ m 이상의 조립자는 거의 수화반응을 일으키지 못한다고 한다. 시멘트의 입자가 3 μ m이하의 재령 1일 이내의 강도에, 3~9 μ m 입자는 3

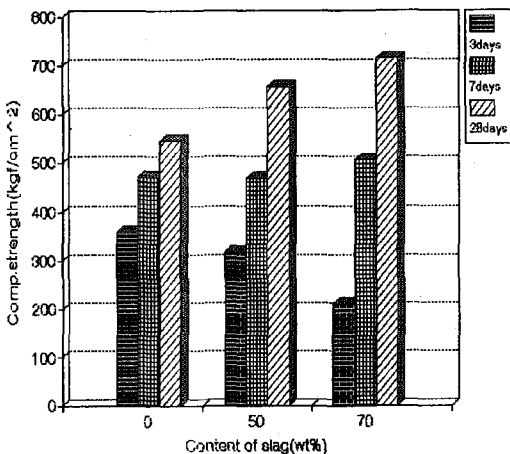


그림 6. 비표면적 4,400cm²/g인 시멘트에서 슬래그의 함량에 따른 압축강도 변화

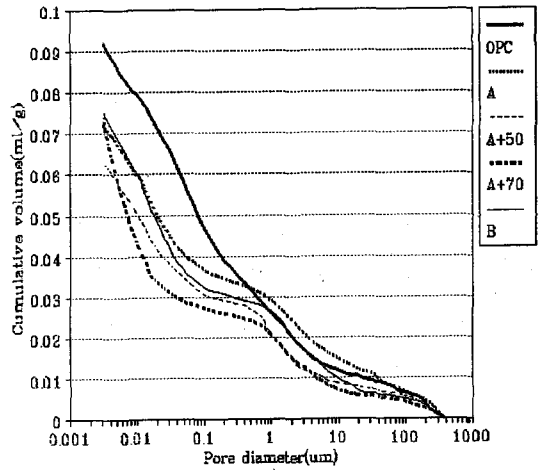


그림 7. 재령 28일에서의 몰탈 기공분포

일 이내의 강도에, 9~25 μ m 입자는 28일 이내의 강도에, 25~50 μ m 입자는 90일 까지 대부분 수화하여 강도를 발현하는 것으로 알려져 있다. 또한 슬래그 분말 10 μ m이하의 재령 28일 이내의 강도에, 10~40 μ m 입자는 재령 28일 이후의 강도에 기여 한다고 보고 되고 있다.

그림 7은 몰탈의 기공분포를 나타낸 것으로 시멘트 몰탈의 압축강도가 높을 수록 미세기공 쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있다. 이것으로 미루어 보아 시멘트 경화체의 압축강도는 기공분포와 밀접한 관계에 있으며, 수화조직의 치밀화가 압축강도 증진에 직접적인 영향을 줄 수 있는 요인 중의 하나가 될 수 있음을 확인 할 수 있었다.

3-4. 수화열

그림 8은 주수 직후 48시간 까지의 적산발열량을 보통포틀랜드시멘트를 100기준으로 잡았을때 시멘트의 비표면적 및 슬래그 함량 변화에 따라 도시한 것이다.

시멘트의 비표면적이 커질수록 48시간 까지의 총 수화발열량은 보통포틀랜드시멘트에 비해 높게 나타나고 있으나, 미분말 슬래그의 함량 증가는 수화열을 대폭적으로 감소시키고 있음을 볼 수 있어 massive한 구조물에 타설시에도 열 크랙의 발생은 보통포틀랜드시멘트에 비해 훨씬 유리한 것으로 판단된다.

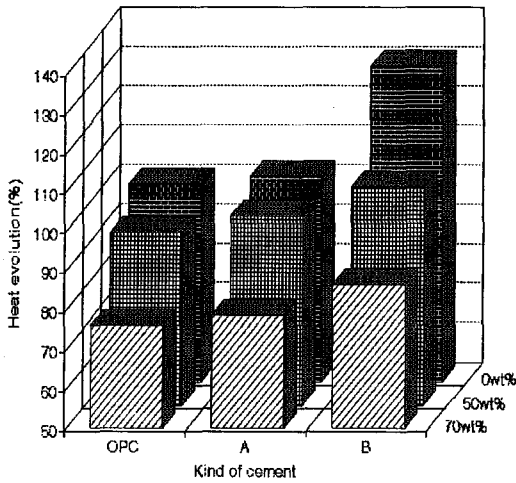


그림 8. 시멘트의 비표면적과 슬래그 함량에 따른 48시간 수화발열량

4. 결론

시멘트의 고강도화를 달성하기 위해 시도한 시멘트 입자의 표면개질은 구상화였으며, 제트밀(고속기류충격법)을 이용한 입자의 미립화로 인해 시멘트의 구형율을 보통포틀랜드시멘트(구형율:0.68)에 비해 향상시킬 수 있었으며, 슬래그 역시 미분말화 함에 의해 0.80까지의 구형화 시도가 가능하였다.

보통포틀랜드시멘트 보다 소량 상화하는 구형화시멘트와 슬래그를 제조하여 실험한 결과는 다음과 같다.

1) 유동특성은 보통 포틀랜드 시멘트에 비해 시멘트 분말도 $4,400\text{cm}^2/\text{g}$ 정도에서 오히려 10cm 가량 증가(13% 향상)하였는데 이는 구형율 증가와 미분화로 인한 흐름 특성이 좋아진 것으로 사료되며, 슬래그 함량 50wt%의 경우 치환율 측면에서 가장 우수하였고, 시멘트 분말도 $4,400\text{cm}^2/\text{g}$ 에서는 슬래그 함량에 따른 차

가 없이 우수한 유동특성을 나타내었다.

2) 강도특성은 시멘트의 미분화에 따라 초기강도 증진율이 우수하였으며 슬래그의 함량 증가는 장기강도에서 우수하였고, 미분말화된 시멘트에 슬래그를 첨가한 경우가 초기 및 장기강도에 걸쳐 보통포틀랜드시멘트에 비해 유리하게 나타났는데 이는 충전율의 향상이 한 원인임을 기공율 측정에서 쉽게 입증할 수 있었다.

3) 또한 수화열은 슬래그 함량 증가에 따라 큰 폭으로 감소하고 있어 고강도 시멘트의 타설부위를 대형 구조물로 유도한다면 열로 인한 균열 억제 등에 상당한 잇점이 있을 것으로 사료된다.

〈참 고 문 헌〉

1. 田中 勳ほか, 第 46回 セメント技術大會 講演集, 206(1992)
2. 田中宏治ほか, セメント・コンクリート論文集, No.45, 86(1991)
3. Sprung, S. et al, Z-K-G, 38, 528(1985)
4. 水上幸男ほか, セメント・コンクリート論文集, No.45, 92(1991)
5. 内川浩ほか, セメント・コンクリート論文集, No.43, 42(1989)
6. 内田清彦ほか, セメント・コンクリート論文集, No.43, 48(1989)
7. D. Volant, et al, CCR, Vol.17, 995(1987)
8. 吉田孝三郎ほか, セメント・コンクリート, No.532, 17(1991)
9. 鈴木信雄ほか, セメント・コンクリート, No.538, 1(1991)
10. M. Dimon, "Characterization and Performance Prediction of Cement Concrete", Engineering foundation, No. 82-15.