

시멘트에서 입도분포

이 승 현 (군산대학교 재료·화학공학부 교수)

시멘트산업은 분체를 취급하는 산업으로서 분체에 관한 기술이 다른 어떤 산업보다도 앞서고 있다 해도 과언이 아니다. 시멘트 제조분야에서는 에너지 절약 관련기술 및 분말을 제조·취급하는 기술 등이 입도분포와 관련이 있다. 그리고 시멘트 제품으로서 수화반응, 발열속도, 유동성, 강도발현성, 내구성 등이 입자크기와 입도분포에 의해 영향을 받는다. 최근에는 실리카흙, 슬래그 미분말, 플라이 애시 등을 사용한 고강도, 고유동 콘크리트가 사용되기 시작하여 입도분포에 대한 관심이 고조되고 있다. 여기서는 시멘트의 성질인 유동성, 반응성, 압축강도와 입도분포에 대해 이야기 하고자 한다.

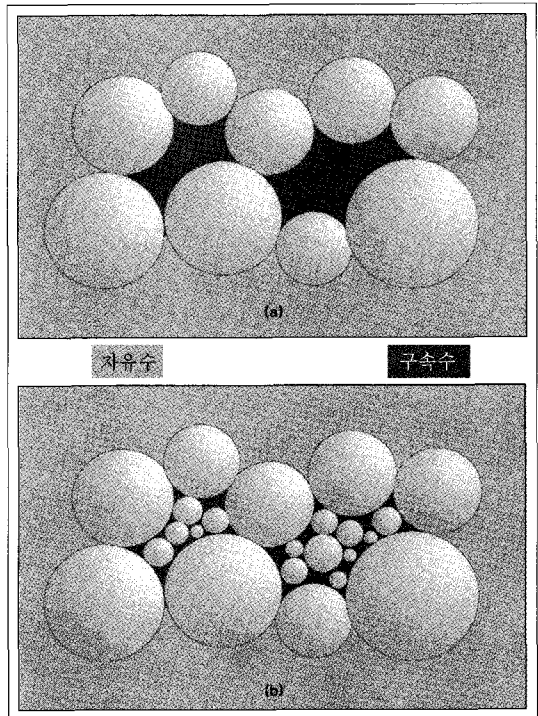
1. 유 동 성

페이스트 또는 콘크리트의 유동성은 혼수량, 분산제의 문제로 취급되어 왔다. 따라서 유동성을 향상시키기 위해 분산제가 필요로 하였으며, 분산제의 첨가량은 표면적에 비례하므로 시멘트의 분말도가 크면 첨가되는 분산제의 양이 많아진다. 또한 유동성을 향상시키기 위해 물량을 증가시키는 경우가 있지만 물량은 강도와 내구성을 저하시키므로 바람직하지 못하다.

일반적으로 시멘트 또는 콘크리트를 혼합하기 위해 사용된 물은 시멘트 입자사이의 공극을 채우거나 상호 입자간에 윤활작용으로 사용된다. 하지만 시멘트 입자는 물과 접촉하면 습윤작용보다는 표면에너

지를 감소시키기 위해 서로 응집하려는 경향이 강하여 유동성에 필요한 자유수를 가두게 되므로 구속수가 많아져 유동성이 좋지 않게 된다. 여기서 큰 입자사이의 공극에 작은 입자가 이상적으로 채워질 때 구속수는 최소화되고 시멘트의 유동성에 필요한 자유수가 많아지게 된다.

〈그림-1〉은 입도분포 변화에 따른 자유수와 구속

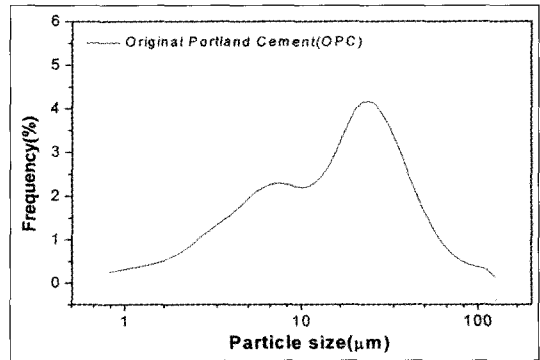


〈그림-1〉 페이스트의 유동성에 미치는 입도분포의 영향

수의 형태를 보여준 것이다. 입도분포가 좁은 경우에는 큰 입자 사이의 공극이 크며 그 안에 가두어진 구속수가 많으며, 반대로 입도분포가 넓어진 경우에는 공극들 사이를 작은 입자들이 채워짐으로써 충전율이 높아지고 구속수의 양이 줄어드는 반면 유동에 관여하는 자유수의 양이 많아지게 됨을 볼 수 있다.

최근, 콘크리트의 유동성 증진, 고품질화 및 시공성 개선을 목적으로 혼화재의 사용이 필수적이다. 현재 이들 혼화재 중에서 가장 널리 활용되고 있는 것은 잠재수경성 및 포졸란 반응성이 있는 고로슬래그 미분말과 플라이 애쉬(Fly Ash)이다. 고로슬래그 미분말은 입자가 각진 형태를 지니고 있지만 일정한 품질의 미분말을 공급할 수 있고 특성을 제어하기가 용이하여 널리 활용되고 있다. 그러나 플라이 애쉬는 구형의 입자를 지니고 있음에도 불구하고 유동성 향상이 떨어진다는 평가를 받고 있다. 또한 다공성의 플라이 애쉬는 수분을 흡수하고, 플라이 애쉬에 함유된 미연탄소분은 혼화제를 흡착하므로 콘크리트의 유동성을 저하시킨다. Chengzhi 등은 시멘트보다 비중이 작고 평균입경이 작은 포졸란성 재료들을 시멘트에 첨가했을 때 충전율이 증가하고 표면에 흡착하는 흡착수가 증가한 반면, 시멘트 입자들로 구성된 공극내에 채워진 구속수는 감소되어 유동성과 강도가 증가한 결과를 보인다고 하였다.

일반적으로 입도분포는 입도분석을 통해 개개의 입자의 크기별로 정리하면 제일 큰 입경에 속하는 것과 중간 것, 제일 작은 것 등으로 분류된다. 이와 같이 입자의 크기가 어떤 형태로 분류되고 있는가를 설명할 수 있는 자료를 입자의 입도분포(Particle Size Distribution)라 하는데 이를 나타내는 데에는 적산분포(Cumulative Distribution), 빈도분포(Frequency Distribution)의 2가지의 표시 방법이 있다. 빈도분포는 입자크기별 빈도수를 나타낸 것이고, 적산분포는 일정 입자크기보다 큰 입자의 전체 입자에 대한 백분율을 의미한다. <그림-2>에 Blaine 값이 3,560cm²/g을 갖는 보통 포틀랜드 시멘트의 빈도분포를 나타냈다.



<그림-2> 시멘트의 빈도분포 곡선

또한 분체의 입도 분포는 입자의 성인에 의해서 여러가지 패턴을 갖고 있다. 생성과정을 거쳐 만들어지는 것이나 충분히 제어된 조건하에서 생성되는 입자에는 분포 범위가 좁고 정규 분포를 하는 것이 많다. 한편 분쇄과정에서 생성되는 입자는 매우 넓은 분포를 가지는 것이 많다.

이와같이 입도 분포의 패턴은 여러가지로 생각할 수 있으며 비교적 자주 접하는 기본적인 분포식으로는 정규분포인 Gauss 분포식과 대수정규분포(Log-Normal distribution), Rosin-Rammler 식 등으로 표현된다.

이들 분포를 수식으로 나타내면 <식-1>, <식-2>, <식-3>과 같다.

<식-1>, <식-2>, <식-3>은 입경분포곡선을 입경 D_p 에 따라 적분한 것이다. 따라서 위 식들을 Semi-Log Paper에 표시하면 직선으로 표시할 수가 있어 분포변화율을 해석하기가 편리하다. 그러나 정규분포는 일반적으로 표준값으로부터의 편차에 대해 균형을 이루지 않으면 안되고, 만약 현저하게 큰 개체가 존재할 경우 다른 한쪽에 0보다 작은 마이너스 개체가 존재해야만 하기 때문에 입자지름을 표현하는데 적합하지 않다. 한편 대수정규분포는 분쇄생성물이나 분진과 같이 입도분포가 넓은 경우에는 대수정규분포 선도상에서의 직선성이 나쁘다. 따라서 시멘트, 슬래그와 같은 분쇄물의 입도분포는 Rosin-Rammler 분포식에 비교적 잘 따름이 인정되어 있

$R = 100 \int_{D_p}^{D_{p0}} \frac{1}{\delta \sqrt{2\pi}} \text{EXP} \left[-\frac{(D_p - D_{p0})^2}{2\delta^2} \right] d(D_p) \quad \text{-----} \quad \langle \text{식-1} \rangle$	여기서, Dp : 입자경 (μm) Dp0 : R=50% 때의 입자경 δ : 표준편차 b : 입경계수 n : 입경지수
$R = 100 \int_{D_p}^{D_{p0}} \frac{1}{\log \delta \sqrt{2\pi}} \text{EXP} \left[-\frac{(\log D_p - \log D_{p0})^2}{2(\log \delta)^2} \right] d(\log D_p) \quad \text{-----} \quad \langle \text{식-2} \rangle$	
$R = 100 \text{EXP}[-bD_p^n] = 100 \times 10^{-bD_p^n} \quad \text{-----} \quad \langle \text{식-3} \rangle$	

어 입도분포 평가에는 가장 적합한 것으로 평가되고 있다. <식-4>는 Rosin-Rammler³⁹⁾ 분포함수를 나타낸다.

$$R(D_p) = 100 \cdot e^{-bD_p^n} \quad \text{-----} \quad \langle \text{식-4} \rangle$$

여기서, R(Dp) : 적산체상질량(%)
 Dp : 입자경(μm)
 b : 입경계수
 n : 입경지수

Bennet는 <식-4>를 다음 식과 같이 수정했다. R(Dp) = 100e⁻¹ ≃ 36.8(%)이 되는 입자경을 De라고 하면, b = (1/De)ⁿ이 된다.

$$R(D_p) = 100 \cdot e^{-(D_p/De)^n} \quad \text{-----} \quad \langle \text{식-5} \rangle$$

<식-5>의 양변을 2회 대수하면

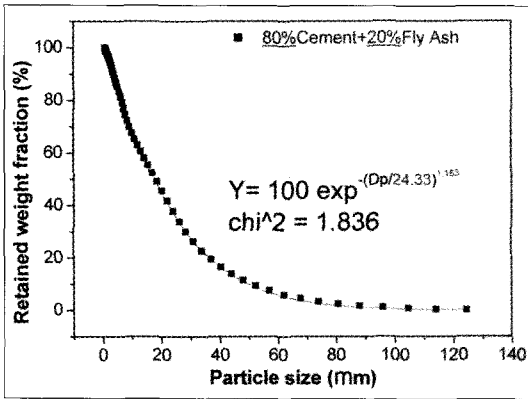
$$\log \left[\log \left(\frac{100}{R(D_p)} \right) \right] = \log D_p + C, \quad \text{-----} \quad \langle \text{식-6} \rangle$$

$$C = n \log De$$

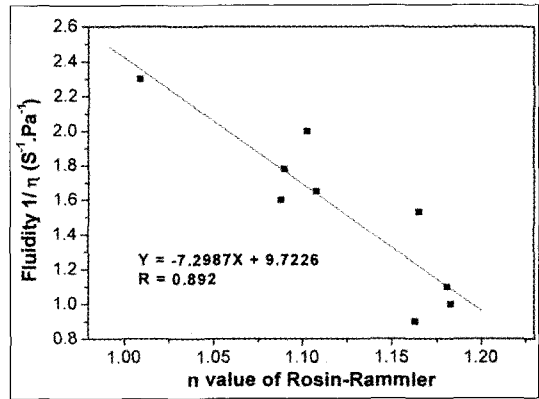
따라서 <식-6>은 log[log(100/R(Dp))]과 logDp와의 좌표에서 직선관계를 가진다. 여기서 n은, 입도분포의 범위를 나타내는 정수이고, n값이 작을수록 입도분포 범위는 넓어진다. 또, De는 입도분포의 피크위치와 일치하고, 입자의 크기를 나타내는 정수이다. Hoshino 등은 시멘트에 실리카흙을 10~40%

정도 치환한 입도분포의 영향을 조사하기 위해 Rosin-Rammler의 <식-6>이 직선관계를 갖는 것을 이용하여 최소자승법에 의한 직선회귀방법으로 n값을 도출하였다. 그러나 직선회귀법으로 n값을 도출을 하면 직선 양 끝단에서 양호한 직선성을 얻기 어려우며, 범위를 정할 경우에는 범위 값에 따라 산정되는 값도 달라지기 때문에 판단하기 어려웠다.

그래서 산정오차를 적게 하기 위해서 Rosin-Rammler 분포함수의 <식-5>의 형태로 비선형 리스트 스퀘어 피팅(Nonlinear Least Squares Fitting, NLSF)을 한다. 여기서, n값과 De값을 파라미터로 하여 독립변수 입경(Dp)에 대해서 적산체상질량(%)을 종속변수로 선택하고, 이론적인 결과치와 실제 실험치와의 오차의 제곱의 합인 카이 스퀘어(X²)값이 가장 작아지는 파라미터값을 찾을 때까지 반복적인 피팅을 한 결과 회귀결과와 실측값은 양호하게 일치할 수 있다. 그 예의 하나를 <그림-3>에 나타냈다. <그림-4>는 혼합시멘트의 Rosin-Rammler의 입도분포 n값과 유동성과의 관계를 표시했다. 입자형상 등 다른 요인에 의한 영향도 있으므로 어느 정도의 편차는 있지만 n값이 작을수록, 즉 입도분포가 넓을수록 유동성은 증가한다. 그리고 분체가 최밀충전에 가까울수록 Newton Flow이 되고 입도분포가 작을수록 Dilatant Flow의 경향이 있다는 보고도 있다. 또한 같은 논리가 골재가 들어간 콘크리트에서도 적용될 수 있으며 골재를 유동화시키는 역할을 하는 페이스트와 골재간의 공극을 채우는 페이스트로 구분될 수 있다.



<그림-3> 시멘트에 플라이 애쉬를 20% 혼합한 분체의 Rosin-Rammler 함수에의 적용 예



<그림-4> 시멘트 페이스트에서 Rosin-Rammler 함수의 n 값과 유동성과의 관계

2. 반응속도

시멘트의 반응속도를 취급할 때, 반응율의 변화를 다루었지만 최근에 반응층 두께 변화를 해석하는 경향이 많아졌다. 반응속도는 실리케이트 화합물, 알루미늄화합물이나에 따라 달라진다. 즉 화학조성에 의해 달라지고 결정구조가 달라도 반응속도는 차이가 난다. 실제로 시멘트의 수화반응을 다룰 경우 반응율의 변화를 측정하는 것은 매우 중요하다. 반응율은 입도분포에 의해 영향을 받는다. 조강시멘트가 개발할 때 반응성이 높은 C₃S의 비율을 높이는 연구와 더불어 분말도를 높이는 연구가 동시에 이루어졌다.

시멘트의 수화반응과 같은 고체 입자 반응에서 반응층의 두께 변화는 기본적으로 입자의 크기에 의존하지 않고 일정하다고 알려져 있다. 즉, 확산에 의한 반응속도를 생각할 때, 입자 크기에 관계없이 반응층에 존재하는 확산종의 농도분포는 차이가 있고 반응면적이 서서히 작아진다는 공통점이 있다. 따라서 반응층 두께 변화와 반응율 변화와는 대응관계가 있다. 이러한 연구결과는 Kondo 등에 의해 보고되었다.

이것과는 다르게 입도분포를 고려하여 반응속도를 취급한 경우를 보면, 같은 분체에서도 입자 크기

에 따라 반응기구가 다르다고 보고하였다. 입자크기에 따라 반응율, 반응시간을 조사한 결과 입자 크기에 의해 반응속도가 달라진다고 하였다.

반응열에 대해서는 반응속도와 마찬가지로 매우 초기를 제하고 반응량에 비례하는 것으로 알려져 있다. 같은 클링커를 사용하더라도 반응속도 혹은 발열속도는 클링커 입도분포를 변화시키는 것에 의해 조정할 수 있다. 최근에 저열시멘트에 대한 연구가 많이 진행되고 있는데, 일부 연구 결과를 보면 미분을 걸러낸 시멘트를 이용하여 몰탈 및 콘크리트의 강도 및 발열량을 측정하였다. 그 결과 입도분포에 의해 단위발열당 강도 증가율의 차이가 있고, 저발열성 시멘트를 얻을 수가 있었다. 그리고 조분쇄를 하는 것보다 미분말을 제거하는 것이 저발열화에 유효하다.

3. 강도발현

페이스트의 강도발현을 보면, 물을 혼합한 초기의 페이스트는 시멘트 입자가 물에 부유한 상태로 볼 수 있다. 이러한 상태에서 수화가 시작되고 초기 수화반응에 의해 생성된 수화물은 입자간의 공극을 채우면서 응결이 시작된다. 점점 입자간의 공극이 수화물로 채워지면서 입자간에는 가교가 형성되어 강

도가 발현되기 시작한다. 같은 양의 수화물이라도 시멘트 경화체의 어떤 공간을 어떻게 채우느냐에 따라 강도발현의 기여가 달라진다. 이것은 강도발현에 기여하는 공간을 효율적으로 채우느냐에 따라 고강도를 얻을 수가 있다. 또한 고강도를 얻기 위해서는 물/시멘트 비가 적어야 한다. 이것은 유동성을 나쁘게 하므로 분산제 첨가와 입도분포를 조절해야 한다.

4. 맺는 말

지금까지 시멘트의 초기강도와 유동성을 얻기 위

하여 시멘트의 미분화에 주력하여 왔다. 그러나 최근에 콘크리트 구조물의 내구성이 중요한 과제로 대두되고 있어 시멘트의 미분화에 대한 우려의 목소리가 나오고 있다. 유동성에 대해서도 고성능 분산제의 개발에 의해 오히려 조분의 시멘트 분말을 사용하는 것이 유동성을 향상시킨다는 보고도 있다. 최근에 슬래그 미분말과 플라이 애쉬 등의 혼합에 의해 출하된 시멘트 제품의 입도분포가 변하게 되는 경우가 종종 있다. 이런 시기에 시멘트 제품의 성질을 좌우하는 입도분포에 대해 차분히 생각해볼 기회를 갖는다는 것은 매우 중요하다. ▲

시사 용어 해설

▶ 현금영수증제

자영업자의 현금거래를 파악하기 위해 마련한 제도. 현금영수증이란 현금영수증 가맹점이 재화 또는 용역을 공급하고 대금을 현금으로 받는 경우 결제내역이 자동적으로 국세청에 통보되는 현금영수증 발급장치에 의해 발급되는 영수증을 말한다. 올해 1월 1일부터 5천원 이상 현금거래 할 때 영수증을 주고 받으면 소득공제 혜택을 받을 수 있다. 현금영수증 총액이 총 급여액의 15%를 초과할 때 그 금액의 20%를 과세대상 소득에서 공제받게 된다. 예컨대 연간 총 급여액이 4천만원인 근로자(4인 가족 기준)의 신용카드와 직불카드, 현금영수증 등의 사용금액이 1천 5백만원일 경우 소득공제 금액은 6백만원(4천만원의 15%)을 뺀 나머지 금액(9백만원)의 20%인 180만원을 소득공제 받을 수 있다. 공제액 한도는 연간 5백만원이다.

▶ PER(주가수익비율, Price Earning Ratio)

PER(Price Earning Ratio)이란 주가를 1주당 당기순이익으로 나눈 것으로 주가가 1주당 순이익의 몇배인가를 나타내며, 주가수익비율이라고 한다.(PER = 주가/1주당 연간 순이익) 일반적으로 PER의 비율이 높으면 주가가 높은 것이고, 낮으면 주가가 낮은 것이라고 볼 수 있다. 절대적인 기준은 아니다. 그러나 PER의 크기는 주가가 내재가치에 비해 고평가, 저평가되어 있는가의 판단기준으로 이용되지만 일부 회사에서 그때 그때의 필요에 따라 여러가지 방법으로 이익을 늘리거나 줄여 실적을 발표하기 때문에 동일 업종 상대회사의 PER와 비교하면서 판단하는 것이 필요하다.