

분말도가 포틀랜드 시멘트의 물성에 미치는 영향

송종택 · 김재영 · 전준영*

단국대학교 재료공학과

*현대시멘트 연구개발과

(1998년 11월 4일 접수)

Effect of the Fineness on the Properties of Portland Cement

J.T. Song, J.Y. Kim and J.Y. Jun*

Department of Materials Science and Engineering, Dankook Univ.

*HYUNDAI Cement Co, Ltd.

(Received November 4, 1998)

초 록

분말도가 포틀랜드 시멘트의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 서로 다른 분말도(2300, 2500, 3000, 3500, 4500 cm^2/g)를 갖는 5종의 일반 포틀랜드 시멘트를 제조하여, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 분석, 수화열, 유동성 및 물성 측정을 하였다. 그 결과, 시멘트의 분말도가 낮아짐에 따라 수화속도는 늦어졌고 수화열 및 압축강도는 떨어졌으나 유동성은 개선되었다. 특히 2300 cm^2/g 시멘트의 경우, 수화열은 3500 cm^2/g 시멘트에 비교해서 약 15% 감소하였다.

ABSTRACT

In order to investigate the effect of fineness on the properties of Portland cement, we prepared five kinds of portland cements with different Blaine values(2300, 2500, 3000, 3500, 4500 cm^2/g) and measured $\text{Ca}(\text{OH})_2$ analysis, hydration heat, the fluidity and the physical properties of them. According to the results, as the Blaine value of cement is lower, the rate of hydration is delayed, and the hydration heat and the compressive strength are decreased. But the fluidity of cement paste is improved. Especially, the hydration heat of the cement with 2500 cm^2/g of Blaine value is decreased about 15% compared with 3500 cm^2/g cement.

Key words : Portland cement, Property, Fineness, Hydration heat, Fluidity

1. 서 론

보통 포틀랜드 시멘트(Ordinary Portland Cement : 이하 OPC)를 단면적이 큰 구조물에 사용할 경우, 수화열이 높기 때문에 열응력을 발생시켜 구조물의 내구성을 저하시키게 된다. 따라서 매스콘크리트에서는 중용열 시멘트 혹은 저열 시멘트를 사용하고 있다. 현재 저열시멘트로는 시멘트 광물상중 C_2S 를 주성분으로 하는 벨라이트(belite)계 시멘트와 OPC에 혼합재(플라이애쉬 또는 고로 슬래그)를 첨가한 2성분계 혹은 3성분계 혼합계 시멘트가 사용되어지고 있다. 이와 함께 OPC에 지연성 유기질 혼화제를 첨가하여 초기 수화열을 낮추는 방법 등이 사용되어지고 있다.

시멘트의 수화속도는 수화열, 유동성 및 경시변화, 응결, 초기강도 발현 등의 여러 가지 물성에 큰 영향을 미

친다. 수화속도가 빠르게되면 수화반응시에 발생하는 수화열이 증가하고 응결이 빨라지며 유동성이 감소하는 등의 영향 이외에도 초기강도 발현이 유리해진다.

이러한 시멘트의 수화속도는 시멘트 광물상의 구성비율, 입도분포, 혼화제 · 혼합재 종류 및 함량 등의 복잡한 여러 가지 인자에 의해서 영향을 받는다.¹⁻⁷⁾ 시멘트 및 혼합재의 분말도 역시 시멘트의 수화속도에 큰 영향을 미치는 주요인자이며, 최근에는 주로 높은 분말도를 가지는 시멘트 및 혼합재의 물성에 대한 많은 연구결과가 보고되어져 왔다.^{8,9)}

일반적으로 시멘트 및 혼합재의 분말도가 높아지게 되면 수화반응이 시작되는 물과 시멘트와의 접촉면이 증가하게 되므로 수화속도가 빨라지게 된다. 따라서 응결 및 중결의 응결시간이 앞당겨지며 초기강도 발현이 유리해지나 빠른 수화속도로 인하여 수화열 역시 증가

하게 된다.

이와 반대로 시멘트 및 혼합재 분말도를 낮추게 되면 시멘트의 수화속도는 고 분말도 시멘트에 비하여 상대적으로 느려지게되어 응결이 지연되고 초기강도는 낮아지게 될 것이며, 수화열 역시 감소하게 될 것이다. 이와 같이 시멘트 및 혼합재의 분말도가 낮아지면 수화속도가 늦어진다는 점에 착안하여, 저 분말도 포틀랜드 시멘트의 저열 시멘트로의 사용 가능성 여부를 검토하고자 하였다.

따라서 본 실험에서는 저 분말도 포틀랜드 시멘트의 저열시멘트로의 적용을 하기 위한 기초 데이터를 얻기 위하여, 다섯 종류(2300, 2500, 3000, 3500, 4500 cm^2/g)의 분말도를 가진 시멘트를 제조해서, 주로 수화열, 압축강도 및 유동성 등의 물성을 조사하였다. 아울러 저 분말도의 시멘트와 일반 OPC(3500 cm^2/g)와의 물성을 서로 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시멘트 제조

시멘트 클링커와 석고를 혼합한 후 불밀로 분쇄하여 분말도가 서로 다른 5종류(2300, 2500, 3000, 3500, 4500 cm^2/g)의 일반 포틀랜드 시멘트를 제조하였다. 제조된 포틀랜드 시멘트를 화학 분석 방법(KS L 5120)에 의해서 분석한 결과를 Table 1에 나타내었으며, 입도분포를 측정된 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

분말도가 서로 다른 포틀랜드 시멘트의 특성을 알아보기 위하여 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 수화열측정, 유동성 비교, 물성측정 등의 실험을 하였다.

2.2.1. 페이스트 경화체 시편 제조

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 분석을 위한 페이스트 경화체는 W/C비를 0.5로 하여 준비하였다. 3분간 교반한 다음 항온항습기(23°C, RH 90%)에서 1, 3, 7, 14, 28일간 습윤양생한 후 아세톤으로 수화정지 시켰다. 수화정지된 시편은 45°C의 건조기에서 24시간 건조시킨 다음 XRD(SHIMADZU XD-D1, 30 kV-30 mA, 4°/min., 5~60°) 분석 및 DSC(SHIMADZU DSC-50, 10°C/min., ~700°C, nitrogen) 측정을 하였다.

2.2.2. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 분석

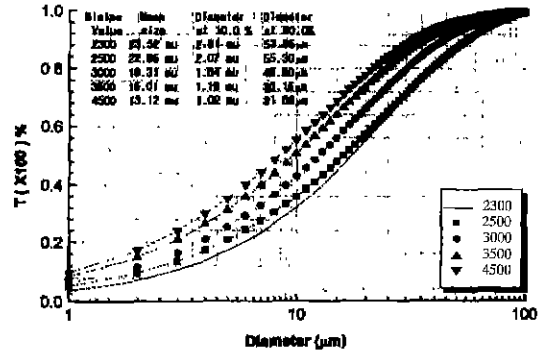


Fig. 1. Particle size distribution of the cements with different blaine value.

시멘트의 경우 반응물(C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF)의 정량 분석이 매우 어려우므로 반응물의 변화를 확인하여 수화속도를 측정하거나 상대적인 수화정도를 비교하는 것이 힘들다. 그러나 C_3S 와 C_2S 의 수화반응에 의해서 생성되는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 경우는 결정성이 매우 좋아 XRD 분석에서 확인이 용이하게 전형적인 피크로 나타나며, DSC 분석에서도 큰 흡열 피크로 나타난다. 또한 본 실험에서는 슬래그 및 플라이애쉬 같은 혼합재를 혼합하지 않은 OPC를 사용하였으므로 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 재령이 경과함에 따라 감소하지 않을 것이다.

따라서 XRD 분석 결과 및 DSC 곡선중의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 피크 변화를 통하여 분말도가 서로 다른 시멘트의 상대적인 수화정도를 검토하였다.^{16,11)}

2.2.3. 수화열 측정

시멘트의 수화열 측정은 전도형 열량계(Conduction Calorimeter)를 사용하여 W/C=0.5, 20°C의 조건에서 48시간 동안 수행하였다.

2.2.4. 유동성 및 경시변화

시멘트의 분말도 변화에 따른 시멘트 페이스트의 초기 유동성 및 경시변화를 비교하기 위하여 점도측정(BrookField DV-1+, spindle No. 6, 60 rpm)과 미니슬럼프 측정을 교반 직후에서 90분까지 15분 간격으로 하였다.

미니슬럼프 측정은 W/C비를 0.5로 하여 2분교반-3분방치-2분 재교반(2-3-2혼합법)¹²⁾하여 수행하였다. 준비된 페이스트를 콘에 채우고 1분 후 조심스럽게 들어올린 후 시멘트 페이스트의 흐름이 정지하였을 때 각각 다

Table 1. Chemical Compositions of the Cement

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	SO_3	MgO	K_2O	Ig. Loss	Total
Cement	21.53	5.10	2.92	62.82	2.31	3.55	0.82	1.21	99.05

른 지점에서 4회 직경을 측정하여 평균직경을 계산한 후 이 값을 미니스렘프 값으로 하였다.

2.2.5. 물성 측정

시멘트의 물성을 알아보기 위하여, KS에 규정된 실험법에 따라 압축강도(KS L 5105), 응결(KS L 5103), 안정도(KS L 5201) 등을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Ca(OH)₂ 생성에 의한 수화속도

XRD 분석 결과 및 DSC 곡선을 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

일반적으로 시멘트 페이스트 경화체에 대하여 XRD 분석을 하면 Ca(OH)₂는 2θ값을 기준으로 하여 약 18° (dÅ:4.92, (001)), 34.1°(dÅ:2.63, (101))에서 다른 수화생성물의(ettringite, monosulphate, C-S-H 등) 피크와 비교해서 상대적으로 높은 피크로 나타난다. 또한 Ca(OH)₂는 약 450°C 부근에서 Ca(OH)₂가 CaO와 H₂O

로 분해되기 때문에 DSC 곡선에서 큰 흡열피크로 나타난다.

Fig. 2에서 보여지듯이 Ca(OH)₂를 나타내고 있는 2θ=18, 34°의 피크가 시멘트의 분말도가 낮아짐에 따라 감소하는 경향을 보이고 있으며, 이러한 경향은 Fig. 3의 DSC 곡선에서는 더욱 명확하게 관찰되어지고 있다.

이상의 XRD 분석 및 DSC 곡선에서의 Ca(OH)₂ 피크 변화를 비교한 결과 시멘트 페이스트 경화체중의 Ca(OH)₂의 정확한 함량은 계산할 수 없었으나, 시멘트의 분말도가 낮아짐에 따라 Ca(OH)₂의 양이 감소하는 경향을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과로 미루어볼 때 시멘트의 분말도가 낮아짐에 따라 시멘트의 수화속도가 느려짐을 알 수 있었다.

3.2. 수화열

각각 다른 분말도를 가지는 5종류의 보통 포틀랜드 시멘트의 수화열을 비교하기 위하여 전도형 열량계를 사용하여 수화발열량을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 4 및 Table 2에 나타내었다.

Fig. 4에 나타낸 바와 같이 시멘트의 분말도가 낮아짐에 따라 2차 주피크에서의 수화열이 낮아짐과 함께 지연되는 경향을 확인할 수 있었다. 또한 Table 2에 나와 있는 누적수화열을 비교하여 보면, 분말도가 4500 cm²/g인 시멘트가 가장 높은 수화열을 나타내고 있으며, 분말도가 낮아짐에 따라 수화열이 감소하고 있음을 알 수 있었다.

분말도가 가장 낮은 시멘트(2300 cm²/g)의 경우 48시간까지의 수화열이 41.7 cal/g으로써, 3500 cm²/g의 분말도를 가지는 시멘트의 49.1cal/g에 비해서 약 15%의 수화열이 감소하였다.

앞의 Ca(OH)₂ 분석 결과와 마찬가지로 시멘트의 분말도가 낮아짐에 따라 시멘트의 수화속도가 늦어지기

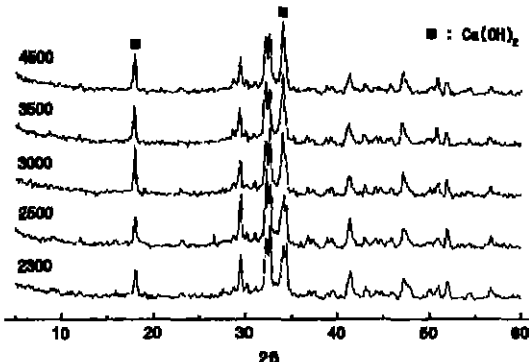


Fig. 2. XRD patterns of the cement paste cured for 3 days.

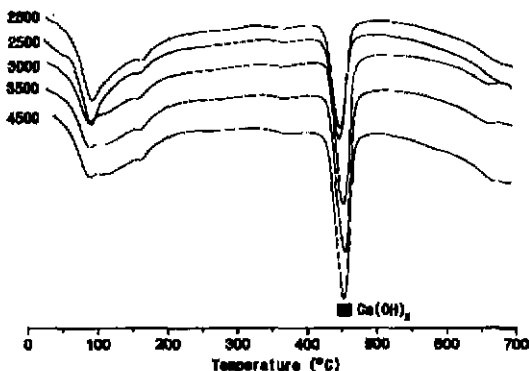


Fig. 3. DSC curves of the cement paste cured for 3 days.

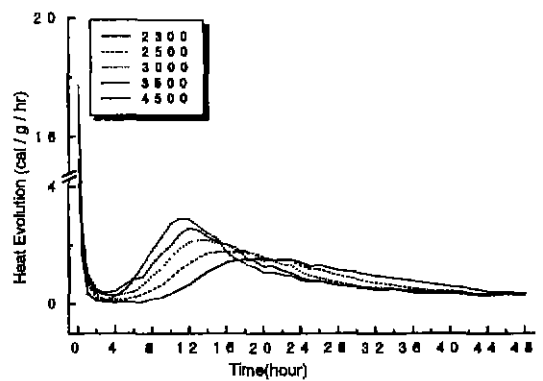


Fig. 4. Conduction calorimetric curves of the cement with different blaine value.

Table 2. Accumulated Hydration Heat of the Cements with Different Blaine Value

Cement	Accumulated hydration heat (cal/g)				
	6H	12H	24H	36H	48H
2300	4.11	5.84	22.14	35.13	41.69
2500	6.39	10.74	30.34	40.88	45.85
3000	6.57	14.27	35.22	43.07	47.15
3500	7.49	17.60	37.95	44.89	49.12
4500	8.53	21.58	40.21	47.06	51.64

때문으로 생각된다.³⁾

3.3. 유동성 및 경시변화

시멘트 페이스트의 유동성을 비교하기 위한 페이스트의 점도측정 및 미니슬럼프 측정 결과를 Fig. 5 및 6에 나타내었다.

전반적으로 시멘트의 분말도가 낮아짐에 따라 페이스트의 점도는 낮아졌으며 미니슬럼프 값은 증가하였다. 이런 결과로 볼 때 시멘트의 분말도가 낮아질 경우 유동

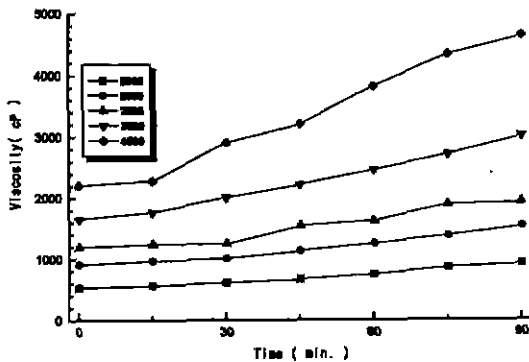


Fig. 5. Effect of blaine value on the apparent viscosity of cement paste.

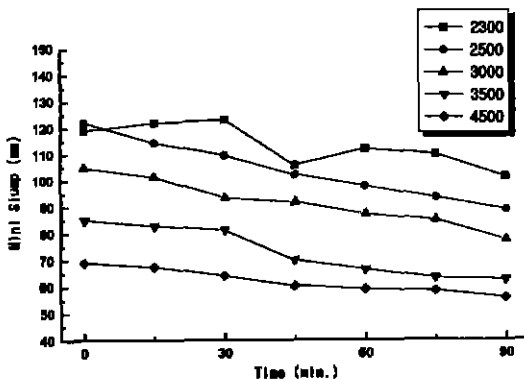


Fig. 6. Effect of blaine value on the fluidity of cement paste.

성이 개선되어지는 것으로 판단된다. 즉 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 교반 후 90분까지의 점도 변화를 보면, 교반 초기의 점도 값이 시멘트의 분말도가 낮아짐에 따라 크게 감소하는 경향을 나타내고 있다. 또한 교반 후 90분이 경과한 후에도 지속되고 있다. 그러나 Fig. 6의 미니슬럼프 측정 결과의 경우, 이와는 반대로 분말도가 감소함에 따라 미니슬럼프 값이 증가하고 있음을 보이고 있다. 이러한 페이스트의 점도 및 미니슬럼프 값의 변화 양상을 볼 때 시멘트의 분말도가 낮아짐에 따라 페이스트의 유동성이 커지고 있음을 알 수 있었다.

이와 같이 시멘트의 분말도가 낮아짐에 따라 교반 후 90분까지의 유동성이 증가하는 것은 다음의 두 가지 이유인 것으로 여겨진다. 우선 첫 번째로 분말도가 낮아지게 되면 초기 유동성에 큰 영향을 미치는 $3\ \mu\text{m}$ 이하의 입자가 감소(Fig. 1의 입도 분포 참조)하게 되기 때문이다.¹³⁾ 두 번째는 수화초기에 물과 접할 수 있는 시멘트의 표면적이 감소하게 되어 초기수화의 속도가 고 분말도의 시멘트에 비해서 상대적으로 느려지게 되기 때문이다.^{6,14)}

3.4. 물성

각종의 시멘트의 물성을 알아보기 위한 응결, 안정도, 압축강도의 측정 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에 나타낸 바와 같이 분말도가 낮아짐에 따라 주도 값을 10 ± 1 로 하기 위한 W/C의 값이 감소하고 있으며, 초결 및 종결은 지연되고 있는 경향을 나타내고 있다. 그러나 안정도 측정 결과는 이와 반대로 그 값이 증가하고 있음을 나타내고 있다. 이것은 분말도가 낮아짐에 따라 $44\ \mu\text{m}$ 잔사가 증가하기 때문으로 생각된다.

또한 압축강도를 측정한 결과를 보면, 시멘트의 분말도가 낮아짐에 따라 초기강도 및 장기강도 모두 감소하고 있는 경향을 보이고 있다.⁵⁾ 이것은 시멘트의 분말도가 낮아짐에 따라 시멘트의 수화정도가 낮아지고 또한 강도발현에 큰 영향을 미치지 못하는 잔사의 함량이 크게 증가하기 때문으로 여겨진다.²⁾ 특히 3일과 7일의 초기제령에서의 강도는 약 $8\ \mu\text{m}$ 이하의 입경을 가지는 시멘트 입자의 비율에 크게 영향을 받는다고 보고되고 있다.⁷⁾

Table 3. Physical Properties of the Cements with Different Blaine Value

Cement		Flow table	Consistency (W/C at 10±1)	Setting		Sieve (44 μm, %)	Autoclave expansion	Compressive strength(Kgf/cm ²)		
				Initial (min.)	Final (hr. : min.)			3d	7d	28d
KS	OPC Type 4			60	10		0.80	130	200	290
				60	10		0.80	-	75	180
		80	23.0	350	7:32	31.87	0.362	132	202	320
		77	24.2	310	6:48	19.37	0.302	150	216	368
		70	24.9	240	5:29	10.37	0.247	180	254	406
		66	25.9	185	4:29	5.9	0.185	192	280	448
		60	25.4	175	4:12	3.2	0.136	228	304	468

4. 결 론

5가지의 분말도가 서로 다른 일반 포틀랜드 시멘트를 제조하여 Ca(OH)₂ 분석, 수화열, 유동성 및 물성 측정을 한 결과, 시멘트의 분말도가 낮아짐에 따라 응결은 늦어지고 수화속도는 늦어졌으며 압축강도는 감소하였다. 또한 시멘트의 분말도가 낮아짐에 따라 수화열은 감소하였으며, 분말도가 2300 cm²/g인 시멘트의 경우 3500 cm²/g인 시멘트에 비해서 약 15%의 수화열 감소를 보였다. 이상의 결과로부터 분말도가 가장 낮은 2300 cm²/g의 경우에도 저열시멘트로의 적용은 어려운 것으로 판단되었다.

감사의 글

이 연구는 단국대학교 대학연구지원비의 지원으로 연구되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 김성열, "시멘트 입자의 입도분포와 압축강도의 관계," 제 6회 시멘트 심포지엄, 49-61 (1978).
2. 임창덕, "시멘트입도가 강도에 미치는 영향," 제 5회 시멘트 심포지엄, 88-93 (1977).
3. 장봉규, "시멘트의 입도분포와 몰탈 압축강도," 제 18회 시멘트 심포지엄, 53-57 (1990).
4. Kiichi NANJYO, Toshio HOSOYA and Tatsumi ABE, "Applicability of Cement with Coarse Particles for High Strength Concrete," *JCA Proceedings of Cement & Concrete*, **45**, 192-197 (1991).

5. 구자술, 이영진, 김남호, 박기청, "시멘트의 물성에 미치는 입자개질의 영향," 제 23회 시멘트 심포지엄, 103-108 (1995).
6. Yasubumi FUKAYA, Hitoshi HOSHIHARA and Yukio MIZUKAMI, "Effect of Particle Size Distribution on the Structure and Strength of Cement Paste," *JCA Proceedings of Cement & Concrete*, **45**, 92-97 (1991).
7. Y.M. Zhang and T.J. Napier-Munn, "Effects of Particle Size Distribution, Surface Area and Chemical Composition on Portland Cement Strength," *Powder Technology*, **83**, 245-252 (1995).
8. E. Peris Mora, J. Payá and J. Monzó, "Influence of Different Sized Fractions of a Fly Ash on Workability of Mortars," *Cement and Concrete Research*, **23**(4), 917-924 (1993).
9. Wang Aiqin and Zhang Chengzhi, "Study of the Influence of the Particle Size Distribution on the Properties of Cement," *Cement and Concrete Research*, **27**(5), 685-695 (1997).
10. V. Kasselouri, Ch. Ftikos and G. Parissakis, "DTA-TG Study on the Ca(OH)₂," *Cement and Concrete Research*, **13**(5), 649-654 (1983)
11. 三原康央, "TG-DSC에 의한 시멘트 수화열의 수화물 의 定量方法," 일본시멘트技術年報, **34**, 58-62 (1991).
12. 노재성, 김도수, 홍성수, 임제규, 임현성, "불산 무수석 고와 플라이 애쉬를 첨가한 시멘트 페이스트의 유동성 및 응결특성," *요업학회지*, **34**(12), 1261-1267 (1997).
13. I. Tanaka, N. Suzuki, Y. Ono and M. Koishi, "Fluidity of Spherical Cement and Mechanism for Creating High Fluidity," *Cement and Concrete Research*, **28**(1), 63-74 (1998).
14. 엄태선, 최상훈, "시멘트 유동성과 물성에 미치는 영향인자에 관한 연구," *요업학회지*, **34**(10), 1027-1036 (1997).