

분쇄조제가 시멘트 및 콘크리트의 물성에 미치는 영향

문영범* · 변승호 · 최현국

<성신양회 기술연구소>

1. 서 론

최근 가파른 에너지 가격의 상승으로 시멘트 산업에서 소성효율과 함께 분쇄효율의 향상은 매우 중요한 과제이다. 특히 분쇄공정에서 분쇄조제는 시멘트의 품질을 최적화하면서 전력원단 위 절감 및 생산량 증가 효과뿐만 아니라 시멘트의 품질 특성, 즉 유동성 증가, 강도발현 등의 수화반응을 제어할 수 있는 또 다른 물질로서 관심이 더욱 커지고 있다.

분쇄조제란 분쇄매체 및 피분쇄물 이외의 다른 물질을 소량 첨가함으로써 분쇄효율을 개선하는 특징을 갖는 물질을 일컫는다. 분쇄조제는 분말표면에 흡착층을 만들어 자유표면 에너지를 작게 함으로써 분쇄매체인 강구와 라이너에 부착되는 코팅이나 미립자가 2차 입자를 생성하는 현상 및 조립자에 미립자가 부착하는 현상을 감소시켜 분쇄효율을 높여주는 역할을 한다.

일반적으로 사용하는 분쇄조제는 Propanolamine계, Amine계 등이 있으며 주로 분쇄효율과 관련된 목적으로 사용되고 있다.

분쇄조제에 대한 기존의 연구는 분쇄조제를

사용함으로써 분쇄효율 향상, 입도분포 조정, 물성개선 등을 중심으로 이루어 졌지만 분쇄조제 종류에 따라 각기 다르게 발현되는 시멘트 및 콘크리트의 물성 변화에 대한 연구는 거의 이루어지지 않은 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 분쇄조제가 시멘트의 물성을 변화시키는 점에 착안하여 분쇄조제 종류에 따라 각기 다르게 발현되는 시멘트와 콘크리트 물성 변화에 대한 기초실험을 수행하였다.

2. 실험원료 및 방법

2.1 실험개요

본 연구는 분쇄조제로 분쇄한 시멘트와 콘크리트의 물성 변화를 알아보기 위하여 각기 다른 분쇄조제 3가지(A, B, C) 액상의 원액을 실험실용 Ball Mill에서 0.02%사용, 클링커를 분쇄하여 일정한 분말도로 제조한 시멘트를 이용, 수화반응 분석과 각종 물성실험 및 콘크리트 실험을 수행하여 분쇄조제에 의해 제조된 시멘트와 콘크리트의 특성변화를 검토하였다.

<표 1> 클링커의 화학성분 및 광물조성

Description	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
Clinker	21.15	4.64	3.89	63.61	2.51	0.62
Description	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Ig. loss	
Clinker	62.2	15.5	2.8	11.8	1.128	

2. 2 사용재료

2. 2. 1 클링커 원료

클링커는 당사에서 제조된 클링커로 화학적 조성은 <표 1>과 같다.

2. 2. 2 분쇄조제

본 실험에 사용한 분쇄조제의 특성을 <표 2>에 나타내었다.

2. 2. 3 혼화제

콘크리트 배합 시 목표 슬럼프, 플로우와 강도를 얻기 위하여 콘크리트 제조에 주로 사용하고 있는 나프탈렌계(이하 NSF계)와 폴리카르보산계(이하 PC계) 고성능감수제를 사용하였다.

2. 2. 4 혼합재

혼합재는 현재 콘크리트 제조시에 주로 사용되는 원료로서 비중 2.2, Blaine 값 4.200cm²/g의 보령산 플라이 애쉬 제품을 사용하였다.

2. 2. 5 골재

잔골재는 인천산 세척사로 비중 2.6, 흡수율 1.4, 조립율 2.7, 굵은골재 25mm는 비중 2.62립을 6.8인 채석을 사용하였다.

2. 2. 6 실험방법

분쇄조제로서의 효과를 알아보기 위하여 분말도를 고정하여 각 분쇄조제 별 분쇄시간 및 잔사를 측정하였으며, 시멘트 품질에 미치는 영향은 응결시험, 압축강도 실험을 수행하여 평가하였다. 수화반응 특성을 살펴보기 위해서 일정기간 동안 양생한 페이스트에 대하여 X-선 회절분석을 이용한 Rietveld 법에 의해 생성 혼합물의 함량을 정량분석 하였으며, conduction calorimeter를 사용하여 수화발열 속도를 측정하였다. 분쇄조제로 만들어진 시멘트와 콘크리트용 화학 혼화제와의 반응을 알아보기 위해서 콘크리트의 물성 실험(압축강도, 슬럼프, 플로우)을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 분쇄효율의 평가

실험실용 Ball Mill에서 각 분쇄조제 원액을 0.02% 사용하여 회전수를 고정하고 클링커와 이수석고를 총 SO₃ 함량 2.3이 되도록 배합, Blain 약 3500cm²/g에 맞추어 분쇄하여 시멘트를 제조하였다. 분쇄시간 및 잔사를 <표 3>에 나타내었다.

분쇄시간에서 분쇄조제를 사용하지 않은 경우가 목표 분말도를 얻기 위해 소요되는 시간이

<표 2> 분쇄조제의 특성

	명칭	주 성분	보조 성분	기본 물성	
				항목	측정치
1	A	alcohol류 (diethylene glycol)	수성 수지류 기타의 미량성분	점도(cp)	35
				비중	1.118
				pH	3.63
2	B	다가 alcohol류 고분자 탄소 화합물	수성 수지류 기타의 미량성분	점도(cp)	89
				비중	1.092
				pH	9.85
3	C	고분자 탄소 화합물	amine 류 수성 수지류 기타의 미량성분	점도(cp)	30.8
				비중	1.054
				pH	8.54

<표 3> 분쇄조제에 따른 분쇄성의 평가

Description	Grinding Aids(%)	Fineness		Grinding Times (minutes)
		Blaine(cm ² /g)	R45 μ m(%)	
N	-	3500 \pm 50	18.1	29.5
A	0.02		14.0	24.5
B	0.02		15.8	25.5
C	0.02		16.1	25.5

가장 길게 나타났다. 가장 분쇄시간이 짧게 소요된 것은 A로서 분쇄조제를 사용하지 않은 경우보다 분쇄효율이 약 17%정도 향상되었으며 45 μ m의 잔사의 경우도 가장 적게 나타나 분쇄 효율이 가장 높은 것으로 판단된다.

분쇄조제로 B와 C를 사용한 경우 목표 분말도를 얻기 위한 분쇄시간이 25.5분으로 비슷하게 소요되었으며 45 μ m의 잔사의 경우도 크게 차이가 나지 않는 결과를 얻었다.

입도분포 분석 결과를 <그림 1>에 나타내었다. 입도분포 분석 결과를 보면 A의 분쇄조제를 사용한 경우가 상대적으로 미립분의 양이 가장 많이 분포하고 있으며 B와 C는 비슷한 양상으로 나타나고 N은 위의 결과에서 45 μ m의 잔사의 경우처럼 상대적으로 큰 입자가 가장 많이 분포하고 있음을 확인할 수 있다.

분쇄성은 분쇄조제를 사용하지 않은 경우보다 분쇄조제를 사용한 경우 분쇄효율이 15%이상 향상

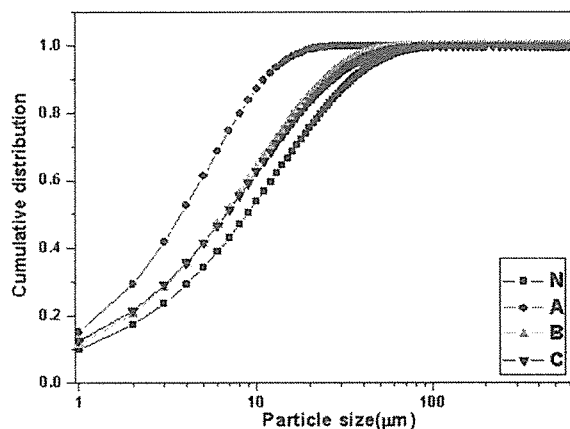
됨을 확인할 수 있었으며 분쇄시간 및 입도분포 분석결과, 분쇄효율이 A>B>C>N의 순서로 평가된다

3. 2 시멘트 품질의 변화

<표 4>에 실험결과를 나타내었다. 응결시간의 순서가 B>C>A>N로 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 일반적인 미분 효과에 의한 초기수화반응 형태와는 약간 다른 결과로, 상대적으로 미립분이 가장 많은 A보다 B가 빠른 초결과 종결의 결과를 얻었다. 압축강도 결과에서도 1일 강도가 B의 경우 가장 높은 결과를 얻어 미분의 양이 가장 많았던 A보다 약 12kgf/cm² 정도 증가 하였으며 7일까지 가장 높은 강도 결과를 얻었다. C의 경우는 초기 1일 강도는 낮지만 그 이후부터는 N, A보다 높은 강도 값을 나타내었으며 28일의 경우 가장 높게 나타났다.

위의 결과를 볼 때 같은 원료를 사용하고 분쇄조제를 다르게 한 결과, 일반적으로 알려진 분쇄조제에 의한 미분의 증가와 그에 따른 초기수화반응의 촉진과는 약간 다른 형태로 나타난 것을 확인할 수 있었다. 특히 미분이 많이 분포했던 A보다 B의 경우 초기 강도가 더 높은 결과를 나타내고 있어 분쇄조제가 수화반응에 영향을 미치는 판단된다. C는 7일 이후 강도에서 높은 결과를 나타내었다. N은 상대적으로 낮은 압축강도 값을 나타냈다.

이상과 같이 분쇄조제의 첨가에 의해 물성의 변화가 발생되었으며 이는 단순히 입도분포에 따른 수화반응의 양상과는 다른 형태로서 분쇄조제의 특성과 관련된 것으로 판단된다.



<그림 1> 분쇄조제에 의한 입도분포의 변화

<표 4> 분쇄조제가 시멘트의 물성에 미치는 영향

	Setting time		Compressive strength (kgf/cm ²)			
	Ini. (min)	Final (hr)	1day	3days	7days	28days
N	245	8 : 12	105	220	272	348
A	243	8 : 08	115	226	287	375
B	224	7 : 56	123	250	303	389
C	235	8 : 03	119	232	300	401

3. 3 수화반응 특성

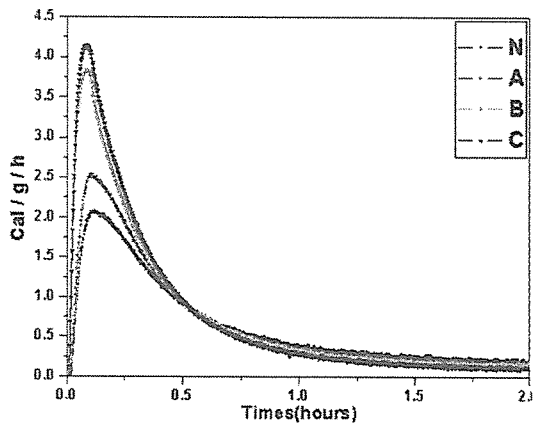
3. 3. 1 수화열 분석

분쇄한 시멘트에 대하여 Conduction Calorimeter의 미소수화열 분석결과를 <그림 2>와 <표 5>에 나타내었다. <그림 2> a의 수화 2시간 동안의 수화열 곡선을 보면 초기 수화열 곡선의 순서가 C>B>A>N의 순서로 나타남을 확인할 수 있다. 분쇄조제 B와C를 이용한 결과가 초기 1차 피크의 높이가 가장 높게 나타나 빠른 수화반응을 보인다. 반면에 N은 가장 낮은 1차 피크가 나타났다. 위의 응결실험과 일치한 결과를 얻어 B가 초기 빠른 수화반응을 하는 것으로 확인되었다. 1차 피크의 수화는 C₃A와 석고의 양에 밀접한 관계가 있는데 재료의 차이가 없기 때문에 분쇄조제에 의한 영향으로 생각된다.

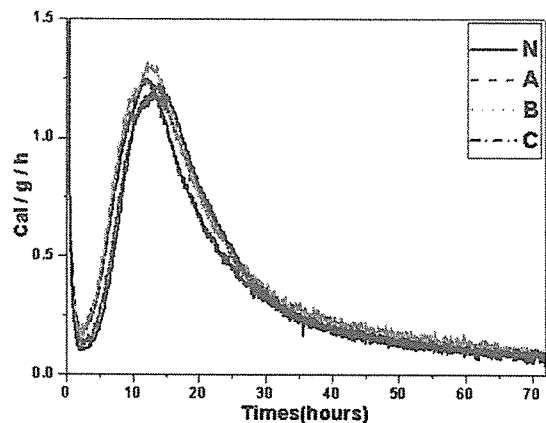
<표 5> 수화발열량 분석

	J/g
N	260.2503
A	263.7183
B	289.3588
C	274.7941

일반적으로 제 1peak로부터 제2peak에 이르는 2-4시간은 이른바 유도기로서 액상 중의 알칼리인 Na⁺와 K⁺의 농도가 높아지면 제 2peak의 출현은 촉진되고 유도기는 짧아지는 것으로 알려져 있다. 하지만 똑같은 클링커와 이수석고를 사용하여 성분이 같기 때문에 수화발열 곡선이 다르다는 것은 이해하기 어렵



(a) 2hours



(b) 72hours

<그림 2> 분쇄조제가 수화발열 속도에 미치는 영향

<표 6> Rietveld법을 이용한 수화시간에 따른 시멘트 수화물 분석

구 분	3일				7일				28일			
	N	A	B	C	N	A	B	C	N	A	B	C
C ₃ S	13.3	11.7	8.2	10.4	10.3	6.4	6.0	6.1	5.4	5.4	3.5	4.0
C ₂ S	21.0	21.5	19.1	20.5	18.9	19.8	17.1	19.5	17.9	17.4	16.1	15.8
C ₄ AF	7.5	7.3	6.3	7.3	6.8	6.2	5.1	5.6	6.1	4.8	2.1	2.9
Ca(OH) ₂	17.8	18.3	20.4	19.7	25.6	25.9	28.8	26.9	26.5	29.0	31.8	31.2
Hydration	40.4	41.2	46.0	42.1	38.4	41.7	43.0	41.9	44.1	43.4	46.5	46.1

다. 또한 입도분포에 의한 수화반응 형태와도 다른 결과를 얻어 분쇄조제가 수화반응에 미치는 영향에 대해 보다 자세한 검토가 필요할 것으로 판단된다.

수화발열량 데이터 결과도 이와 같이 순서가 B>C>A>N으로 분쇄조제 B를 사용한 경우가 수화열이 가장 많이 발생된 것으로 초기 수화가 가장 많이 이루어진 것으로 나타나며 앞의 모르타르 초기 강도 데이터와 일치하는 경향으로 나타났다.

3. 3. 2 XRD 정량분석

X-선 회절분석에 의한 정량분석 방법으로서 Rietveld 법으로 분석한 결과를 <표 6>에 나타내었다. 수화시간에 따른 수화물의 분석결과 B의 경우 가장 많은 수화물이 생성되었으며 상대적으로 N의 경우가 수화물의 생성량이 가장 적은 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 C₃S의 수화속도가 빠른 것으로 알려져 있다. B의 경우 빠른 수화반응으로 C₃S의 함량이 가장 적은 것

을 확인할 수 있으며 이는 강도와 수화물 등과 연관되어 같은 경향을 나타내고 있다. C₂S의 경우 수화가 가장 느리고 장기강도에 영향을 준다. 28일 강도가 가장 높은 C가 C₂S의 함량이 가장 낮은 것으로 볼 때 위의 결과와 일치하는 것으로 나타났다. 수화 생성물도 위와 결과처럼 물성과 연관되어 비슷한 경향으로 나타남을 확인할 수 있었다.

3. 4 콘크리트의 물성

본 실험에서는 일반적으로 사용되는 배합과 고성능을 목적으로 사용되는 배합으로 분류하여 실험을 수행하였다.

3. 4. 1 단위수량(W/C) 및 유동성의 변화

목표 슬럼프 및 플로우를 얻기 위하여 물-시멘트비를 조정한 결과를 <표 8>에 나타내었다. 분쇄조제 C의 경우 비빔직후의 목표 슬럼프와 플로우에 소요되는 단위수량이 상대적으로 적게

<표 7> 콘크리트 배합표

	굵은골재 최대치수 (mm)	공기량 범 위 (%)	물-시멘 트비 (%)	잔골재율 S/a (%)	단위량 (kg/cm ²)					
					W	C	FA	S	G	AD
일반	25	4±1	49.3	48.0	173	316	35	850	927	1.76
고성능	25	4±1	34.3	44	163	404	71	740	948	4.75

<표 8> 콘크리트 물성시험 결과

			경시변화		AE제량 (%)	W/C	압축강도(kgf/cm ²)		
			0	60			3일	7일	28일
일 반	N	slump	18.5	9	0.6	173.0	212	305	428
		air	4	3					
	A	slump	19	10.5	0.4	173.0	214	319	415
		air	4.1	3.5					
	B	slump	19.5	11.5	0.4	170.6	223	329	426
		air	5.7	5					
C	slump	19	12	0.4	169.1	212	331	439	
	air	5	4						
고 성 능	N	flow	60	39	0.3	151.5	383	486	601
		air	4.2	3.8					
	A	flow	60	44	0.3	157.3	384	503	633
		air	3.5	3.7					
	B	flow	60	50	0.3	157.3	393	511	643
		air	3.2	3.4					
C	flow	61	54	0.3	154.5	392	518	650	
	air	4.0	4.2						

나타났으며, 경시 후의 변화에서도 로스가 가장 적다. 따라서 유동성이 가장 좋은 것으로 판단된다. 반면에 N의 경우 비빔직후의 소요물량이 적었지만 로스가 크다. 또한 목표 공기량을 얻기 위하여 AE제량이 증가되었고 경시 후의 유동성이 더 크게 저하하는 경향을 나타냈다.

기존의 연구에서는 시멘트의 초기 수화반응이 크면 수화물 생성량 및 수화물의 비표면적이 증가하여 유동성이 저해하는 것으로 보고하고 있다. 하지만 본 실험에서는 분쇄조제의 첨가가 초기 수화반응을 촉진할 뿐만 아니라 유동성도 향상 시키는 경향을 나타내고 있어, 이전의 연구와는 다른 결과로 나타났다. 이는 분쇄조제와 사용 혼화제와 관계가 있을 것으로 예상되나, 본 실험에서는 그 작용기구 해석이 불가능하여 보다 많은 연구가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

3. 4. 2 압축강도

본 실험에서는 목표 슬럼프와 플로우를 얻기 위하여 물-시멘트비를 조정하여 콘크리트 압축강도를 실험하였다. 목표 유동성을 확보하면서 물-시멘트비가 가장 적은 것은 분쇄조제로 B를 사용한 것으로 강도 값이 가장 높게 나타났다. N은 일반 배합에서 혼화제의 첨가량이 증가되었으며 경시 후의 유동성 저하도 크다. 또한 고성능 배합에서 적은 물-시멘트비를 가졌지만 유동성 저하가 크며 강도 또한 낮은 값을 나타냈다. A와 B는 비슷한 물-시멘트로 나타났지만 압축강도는 B가 높게 나타났다.

4. 결 론

클링커 분쇄 시 분쇄조제 종류에 따라 변화

되는 시멘트와 콘크리트의 물성에 미치는 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 분쇄조제의 사용 종류에 따라서 분쇄효율 및 입도분포가 다르게 나타난다.
2. 분쇄조제 A의 경우는 분쇄효율이 가장 우수한 것으로 나타났으며, B는 조강의 특성을 띤다. 또한 C는 유동성이 우수한 것으로 판단된다. 사용한 분쇄조제의 특성에 따라서 시멘트 및 콘크리트의 품질 특성에 영향을 미치는 것으로 확인되었다.
3. 분쇄조제가 시멘트와 콘크리트의 물성에 미치는 영향은 분쇄조제의 종류에 따라 다르게 발현되는 것으로 생각되며, 또한 그 발생 원인에 대한 자세한 사항은 본 실험의 결과만으로는 불분명한 부분이 있어, 보다 자세한 분석을 수행하여 검토할 필요가 있을 것으로 판단된다.

일반적으로 시멘트의 물성은 화학조성, 광물 조성뿐만 아니라 분말도, 입도분포에 영향을 받게 된다. 하지만 본 실험을 통하여 기존 개념 외에 시멘트의 품질을 최적화하면서 제조 원가를 낮추는데 사용되는 분쇄조제의 영향도 고려되어야 할 것으로 생각된다. 이 경우 최종 제품인 콘크리트에서 사용되는 여러 종류의 혼화제와의 연관성을 고려하여, 최적의 품질 조건을 만족할 수 있도록 사용돼야 할 것으로 사료된다.

< 참 고 문 헌 >

1. Pathak, Y. Z.; Ghosh, S. N, "The Effect of Chemical Composition and Clinker Microstructure on its Grindability", NCB INTERNATIONAL SEMINAR ON CEMENT AND BUILDING MATERIALS, VOL 3, pp.IX-68-IX-80, 1994.
2. Elwan, M. M.; Mahmoud, G. A.; H, "Effect of Some Grinding Aids on the Grindability of Portland Cement", Silicates industries, 67(11/12), pp.141, 2002.
3. Albayrak, A.T.; Yassar, M.; Gurkaynak, M.A.; Gurgey, I, "Investigation of the effects of fatty acids on the compressive strength of the concrete and the grindability of the cement" Cement Concrete Res, 35(2), pp.400-404, 2005.
4. "A Survey on Study and Application of Cement Grinding Aids", Materials Review, 2004, 18(6), pp.61-63.
5. M. Tokyay, "Effect of chemical composition of clinker on grinding energy requirement", Cement Concrete Res, 29, pp.531-535, 1999.
6. I.B. Celik, M. Oner, "The influence of grinding mechanism on the liberation characteristics of clinker minerals", Cement Concrete Res, 36, pp.422-427, 2006.