

시멘트 粒子의 粒度分布와 壓縮強度의 關係

金 成 烈

〈韓一시멘트 丹陽工場〉

1. 序

시멘트 製品의 가장 큰 管理目的은 壓縮強度에 있다. 強度에 影響을 미치는 要因인 clinker의 鑽物組成, 比表面積, free-CaO %, setting time, Ig-loss 等에 實際的인 試驗 data 에서 強度의 向上을 기하여 이에 관한 規格이 摄應되어 지고 있으나 그 外에도 여러가지 文獻 및 시험 data에서 說明되어온 粒子에 對한 結晶學的 解析이 強度糾明에 새로운 경향이며 여기에 記述코자 한 事項은 그中の 하나인 particle size distribution range에 對한 理論에 依據 實驗을 通해 壓縮強度, 水和熱, 粒度分布 等에 對한 關係를 參考하여 粒度分布에 依한 鋼球配列을 고려 하므로서 壓縮強度의 向上을 看하고 粉碎性能 向上의 한 方向提示에 一部를 説明코자 하였음.

2. 粒度分布에 依한 壓縮強度 및 水和性 實驗

試料：良質의 Dopol Clinker 20kg을 同時에 取하여 四分法으로 5kg씩 4lot를 sample로 하였음.

要旨：同一 比表面積에 對한 粒度分布를 변경시켜 壓縮強度, 水和度, 수화열 等을 測定함.

順序： 1) 四分한 Clinker 試料를 (a) ball mill (b) 사각 mill (c) 자기 mill (d) 원통 mill로 試驗室의 少型 mill로 각각 분쇄하여 blane $3,200\text{cm}^2/\text{g}$ 으로 하였고 化學石膏는 $10,000\text{cm}^2/\text{g}$ 으로 單獨粉碎하여 微粉碎된 試料 5個를 取한다.

※ mill의 特性, 鋼球 配列等을 고려 하므로 서로 다른 粒度 分布를 가진 試料를 얻는다.

※ 化學石膏는 단독분쇄 하므로 粒子의 粒度分布에 영향을 주지 않기 위하였다.

2) a, b, c, d의 미분쇄된 시료를 Clinker別로 完全分析를 行하였으며 각 sample의 試料를 20g씩 2回 採取 반복하여 sieve를 測定 한다.

(100, 170, 200, 230, 270, 325 mesh篩)

sample 例 : a-1, a-2, b-1, b-2, c-1, c-2

3) a, b, c, d의 미분쇄된 시료를 石膏 3%씩 添加後 試料 mixer에서 30分間 混合하여 強度用 mortar의 試料로 하고 水和熱 測定試料 200g씩 取한다.

2 시멘트 심포지움

e) 強度用 mortar의 cement/sand의 比는 A.S.T.M에 準하고 water/cement의 比는 40% 80%로 2回씩 moulding하여 강도 측정한다.

例) W/C 40%, 80%씩 각각 8回씩 하였다.

f) 강도측정後 파괴된 시료는 즉시 水分을 測定하여 水和度 및 固着水를 측정한다.

g) 수분측정은 $105^{\circ}\text{C} \times 24\text{hr}$ 동안 50g씩 2개의 sample을 취한다.

" $600^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$ 동안 2g씩 "

" $1000^{\circ}\text{C} \times 30\text{초}$ 동안 2g씩 "

Sample 例)

W/C 40% 105°C , 600°C , 1000°C 각기 6회씩 취한다.

W/C 80% 105°C , 600°C , 1000°C " "

h) sample을 粉碎한 mill의 ball 충진 표.

구 분 mill type	ball 형식	직 경 ($\frac{m}{m}$)				
		50φ	40φ	30φ	25φ	20φ
원통형 mill	강 구	15%	20%	15%	30%	20%
4 각 mill	강 구		10%	30%	30%	30%
pot mill	자기 ball			100%		

3. 壓縮強度와 水和反應 機構의 理論的 解析

1) 압축 강도와 수화시멘트의 이론.

一種 portland cement의 水和의 各 단계에서

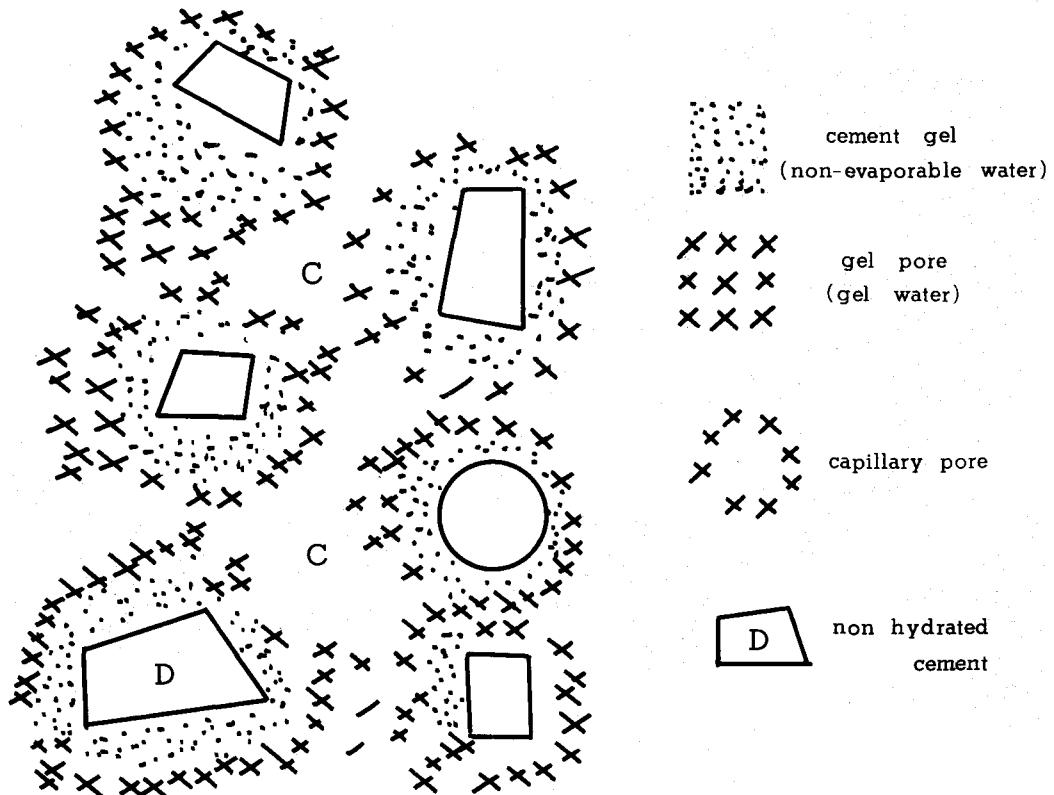
i) 單位結合水 당 水和熱은 同一하다.

ii) 0 ~ 28日間의 X-ray pattern의 intensity는 同一하다.

iii) 1日 ~ 14日間 gel 狀의 比表面積은 同一하다.

위 사항에 依據 다음式을 整理할 수 있다.

〈수화반응 mechanism〉



$$f_c = \varphi \left(\frac{V_{hc}}{V_{hc} + \rho c} \right) \quad \dots \dots \dots (1)$$

f_c : 압축강도

V_{hc} : 수화된 cement의 volume.

ρc : 空隙의 Volume.

$$\therefore V_{hc} = (N + n) W_n \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$\rho c = W_o - N W_n \quad \dots \dots \dots (3)$$

N : 固着水 1g 增加시 solid phase (gel pore를 포함) 가 증가한 volume
(cc/g)

n : 固着水 1g 증가시 original cement가 水和 되어진 volume
(cc/g)

W_o : original mixing water의 weight (g)

W_n : 固着水의 weight (nonevaporable water) (g)

(1), (2), (3)式을 整理하면

$$fc = \varphi_2 \left(\frac{n}{n+N} + \frac{Wo}{(n+N)Wn} \right) \dots \dots \dots \quad (5)$$

n 및 N은 Const

위식에 의하면

압축강도는 gel 상태의 weight에 비례하고 gel 상태의 weight는 수화된 cement의 volume에 비례하므로 압축강도는 수화된 cement의 volume에 비례한다고 할 수 있다.

②) 水和된 cement의 volume과 粒度分布 범위의 이론

同一比表面積에서 粒度分布의 범위를 변경함으로 두개의 phase에서 수화 cement의 volume을 證明함.

- i) cement의 粒子는 球狀이다.
 - ii) 水和反應은 外部에서 内部로 均一하게 진행한다.
 - iii) cement 粒子의 물이 침투한 거리는 입자의 크기에 관계없이 Fick's의 second law에 의존한다.

위 사항에 의거한 조건식은 다음과 같다.

$$m \frac{4}{3} \pi R^3 = m_1 \frac{4}{3} \pi R_1^3 + m_2 \frac{4}{3} \pi R_2^3 \quad \dots \dots \dots \quad ① \cdots \text{동일 V}$$

$$m_1 \cdot \pi R^2 = m_1 \cdot \pi R_1^2 + m_2 \cdot \pi R_2^2 \quad \dots \dots \dots \quad ② \quad \text{동일 표면적}$$

반경 R 인 입자의 V , area, 반경 R_1 , R_2 인 입자의 V , area

$$Vh^\circ = m \frac{4}{3} \pi [R^3 - (R - \delta)^3] \quad \text{---} \quad (3)$$

$$④ - Vh^1 = m_1 \frac{4}{3} \pi [R_1^2 - (R_1 - \delta)^3] + m_2 \frac{4}{3} \pi [R_2 - \delta^3]$$

Vh° : 반경 R 인 입자의 수화되어진 inner V

Vh^i : 반경 R_1 과 R_2 의 수화되어진 inner V

δ : 입자의 수화된 물이 침투한 거리

같은 반경의 입자의 수화 V 은 반경이 다른 같은 입자의 수화 V 보다 항상 크다고 하면,

$Vh^{\circ} > Vh^{\prime}$ ————— ⑤에서 ③ - ④를 정리하면

$$⑥ - m [R^3 - (R - \delta)^3] > m_1 [R_1^3 - (R_1 - \delta)^3] + m_2 [R_2^3 - (R_2 - \delta)^3]$$

$$m(R-\delta)^3 < m_1(R_1-\delta)^3 + m_2(R_2-\delta)^3 \quad \dots \quad (7)$$

$$3mR - m\delta < m_1R_1 - m_1\delta + 3m_2R_2 - m_2\delta \quad \dots \quad (8)$$

①, ②를 정리하여 R_1, m 을 소거하는 式은

$$R = \frac{m_1 R_1^3 + m_2 R_2^3}{m_1 R_1^2 + m_2 R_2^2} \quad \text{--- ⑨}$$

$$m = \frac{[m_1 R_1^2 + m_2 R_2^2]^3}{[m_1 R_1^3 + m_2 R_2^3]^2} \quad \text{--- ⑩}$$

⑨, ⑩과 ⑧식에 代入하면

$$3m_1 R_1^4 R_2 (R_2^2 + R_1^2 - 2R_1 R_2) + 3m_2 R_2^4 R_1 (R_2^2 + R_1^2 - 2R_1 R_2) >$$

$$m_1 R_1^3 \delta [R_1^3 + 2R_2^3 - 3R_1 R_2^2] + m_2 R_2^3 \delta [R_2^3 + 2R_1^3 - 3R_2 R_1^2]$$

위식을 다음과 같이 分離하면

$$3m_1 R_1^4 R_2 [R_2^2 + R_1^2 - 2R_1 R_2] > m_1 \delta [R_1^3 + 2R_2^3 - 3R_1 R_2^2] R_1^3 \quad \text{--- ⑪}$$

$$3m_2 R_2^4 R_1 [R_2^2 + R_1^2 - 2R_1 R_2] > m_2 \delta [R_2^3 + 2R_1^3 - 3R_2 R_1^2] R_2^3 \quad \text{--- ⑫}$$

⑪, ⑫식은 같은 形式이므로 ⑫式만을 ⑨, ⑩式을 代入하여 整理하면

$$3R_2 R_1 [R_2^2 + R_1^2 - 2R_1 R_2] > \delta [R_2^3 + 2R_1^3 - 3R_2 R_1^2] \quad \text{--- ⑬}$$

$\delta = R_1$ 이라고 가정할 경우 다음과 같이 ⑬式이 정리될 수 있다.

$$3R_1 R_2^3 + 3R_2^3 R_2 - 6R_1^2 R_2^2 > 2R_1^4 + R_1 R_2^3 - 3R_1^3 R_2 \text{에서}$$

$$2R_1 R_2^3 - 2R_1^4 > 6R_1^2 R_2^2 - 6R_1^3 R_2 \quad \text{--- ⑭}$$

$$(R_2 - R_1) (R_2^2 + R_1 R_2 + R_1^2) > 3R_1 R_2 (R_2 - R_1) \quad \text{--- ⑮}$$

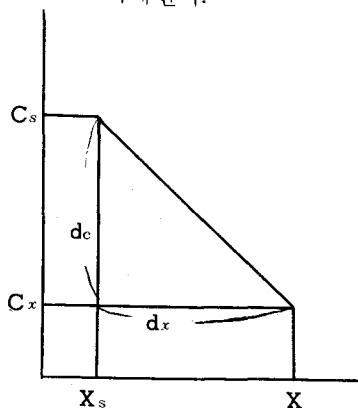
$$R_2 - R_1 \neq 0 \text{ 이므로 } R_2^2 - 2R_1 R_2 + R_1^2 > 0 \quad \text{--- ⑯}$$

$$(R_2 - R_1)^2 > 0 \quad \text{--- ⑰}$$

⑰式에서 $h^o > h^i$ 의 가정은 證明되어 지므로 같은 size의 痕跡을 갖고 있는 粒子의 水和生成量이 다른 size의 痕跡을 갖는 粒子보다 水和生成量이 恒時 높다.

c) 水和反應式에 對한 理論式

i) Fick's first law : 斷面積을 가진 物質間에 확산이 일어날 때 농도구배는 단위시간 단위면적을 통과하여 x 란 거리를 확산하여 이동한 물질의 양은 농도의 구배에 비례한다.



$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

D : 확산 계수

J : 단위면적 단위 시간당 이동한 물질의 양
atom/cm² sec

C : 농도 atom/cm³

x : 확산이동거리 cm

확산은 시간에 따라 비례한다

$$J = C / \text{time}$$

Fick's second law;

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

$$J + \frac{\partial J}{\partial x} dx = -D \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial c}{\partial x}) dx$$

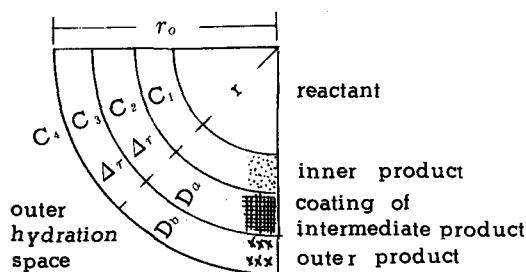
$$\frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial c}{\partial x})$$

$$\therefore \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial c}{\partial x}) \quad \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

ii) 확산계수

$$D = A e^{-Q/RT} \text{에서}$$

$$DE = D_o e^{-Q/RT}$$



Q : 활성 에너지

R : Boltzmann's 상수

D_o : 확산 재료간의 상수

T : 온도

그림의 式을 유도하면

$$\frac{\partial c}{\partial t}(rt) = \frac{1}{r^2 \partial r} (D r^2 \frac{\partial c}{\partial r})$$

의 Fick's 2 차식이 유도된다.

iii) Jander eq;

grain growth rate는 입자크기에 성장속도에 반비례하고 surface energy에 의한 흔립에 의해 야기된다.

$$\frac{dD}{dt} = \frac{k}{D} \quad \text{--- ①} \quad D : \text{직경}$$

k : 표면에너지가 내포한 확산계수

① 식에 의거

$$\frac{dy}{dt} = \frac{K}{y} \quad \text{--- ②} \quad y : \text{성립}$$

$$V = \frac{4}{3} \pi (r-y)^3 \quad \text{--- ③ ; unreacted material}$$

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 (1-\alpha) \quad \text{--- ④ ; volume of fraction}$$

already reacted

③-④ 식 綜合

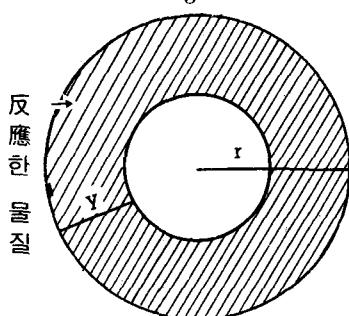
$$\sqrt[3]{r^3 (1-\alpha)} = r-y$$

$$y = r - r \sqrt[3]{1-\alpha} = r(1 - \sqrt[3]{1-\alpha}) \quad \text{--- ⑤}$$

② 식을 적분하면 $y dy = K dt \rightarrow y^2 = 2kt$ --- ⑥

$$r^2 (1 - \sqrt[3]{1-\alpha})^2 = 2kt \quad \text{--- ⑦}$$

$$(1 - \sqrt[3]{1-\alpha})^2 = kt \quad \text{--- ⑧}$$



2) 粒度 Size와 粉碎理論

Rittinger's-law : 粉碎法則에서 粉碎에 必要한 energy는 分쇄된 后 表面積의 变화에 比例한다.

$$\text{Work} : C_1(1/L_2 - 1/L_1) = C'_1 (S_2 - S_1)$$

C_1, C'_1 는 원료 및 分쇄방식에 의한 상수

$$\text{比表面積 } S = A/G \ (\text{cm}^2/\text{g})$$

- L : 粒子의 代表徑

$$R : \text{粒子의 代表 徑의 比 } R = L_1/L_2 = S_2/S_1$$

Kick's-law : 2個以上의 物質이 變形할 때는 Work energy는 物體의 體積에 比例 한다.

$$\text{Work} = C_2 \log(L_1/L_2)$$

Rittinger와 Kick's의 兩法則을 한개의 式으로 나타내면

$$dW = -C dL/L^n$$

$n=1$ 은 Kick $n=2$ 는 Rittinger 法則을 이용

function $n \neq 1$ 이 單業원료

$$W\left(\frac{Kwh}{ton}\right) = Wi \left(\frac{\sqrt{L_1} - \sqrt{L_2}}{\sqrt{L_1}} \right) \sqrt{\frac{100}{L_2}}$$

$$= Wi \left(\frac{\sqrt{R-1}}{\sqrt{R}} \right) \sqrt{\frac{100}{L_2}}$$

$$\text{or } W = Wi \left(1 - \left(\frac{1}{R} \right)^r \right) \left(\frac{100}{L_2} \right)^r$$

r : 物質別 分쇄기 矢数

위 두식 Rittinger-Kick's에 의한 이론식은 3-L의 粒度分布의 理論에 비추어 보면 입도분포의 범위가 좁은 경우 분쇄에너지가 적게 됨을 입증한다.

4. 實驗한 Data의 解析

7) Clinker의 化學性分

〈表-1〉

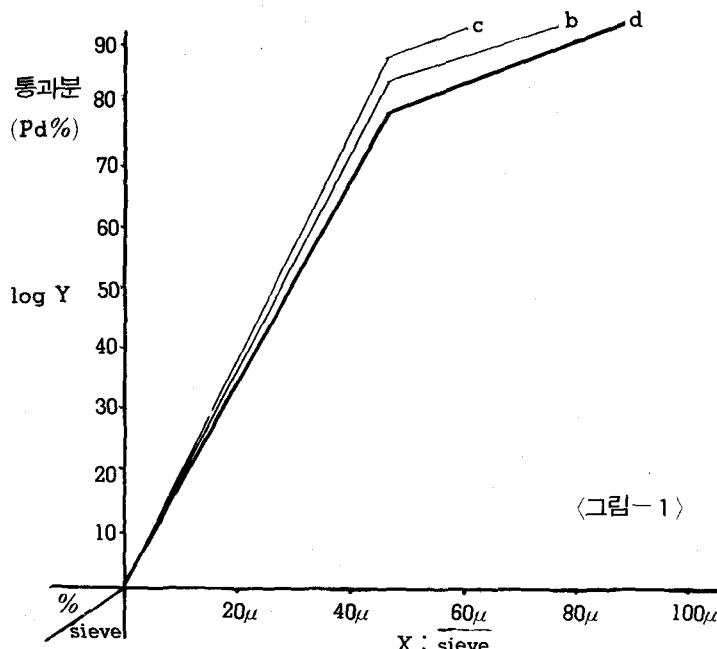
성분 mill 別	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Ig-Loss%	L.S.F
원통 d	22.31	4.38	4.47	63.79	2.46	0.88	0.33	89.6
4.각 b	22.39	4.38	4.33	63.93	2.42	0.84	0.24	89.6
자기 c	22.46	4.30	4.39	63.73	2.42	0.83	0.29	89.2

성분 mill 别	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	F. CaO			
혼합 d	49.0	27.1	4.1	13.6	0.33			
4 각 b	49.1	27.2	4.3	13.2	0.72			
자기 c	48.9	27.6	4.0	13.3	0.54			

ㄴ) particle size distribution

(表-2)

	170 mesh (84 μ)	200 mesh (74 μ)	230 mesh (63 μ)	270 mesh (53 μ)	325 mesh (44 μ)	under (44 μ)
원통 d (3250cm ² /g)	6.4 % 6.15%	2.25 1.95	7.65 9.25	2.6 2.26	5.05 3.15	76.05 77.22
누적 %	6.27%	8.37	16.82	19.25	23.35	100 %
4각 b (3220cm ² /g)	3.85% 4.58%	1.25 1.20	7.3 5.35	3.1 0.7	2.55 5.35	81.95 82.83
누적 %	4.21%	5.43	11.75	13.65	17.6	100 %
자기 c (3130cm ² /g)	1.95% 2.05%	0.45 0.4	5.20 4.90	2.20 2.35	2.90 2.30	87.3 88.0
누적 %	2.00%	2.42	7.47	9.75	12.35	100 %



當工場에서 sieve 測定은 325mesh 이하는 없어 plotting이 가능치 못하여 44μ이하의 %는 22μ에 plotting 하였음으로 문제시되나 325mesh 이하가 75%이상 분포 함은 즉 입도분포범위가 넓음을 의미한다.

그러므로 입도분포의 범위는 c, b, d 순으로 범위가 넓어짐을 의미하여도 무리가 없다.

여기서 자기 mill의 자기 ball은 동일 size 20mm이며 4 각 mill 강구 size는 40%~20%의 강구 배열을 갖고 있으므로 입도分布는 자기 mill이 가장 좋은 것으로 나타남.

Rosin-Rammler 式에서

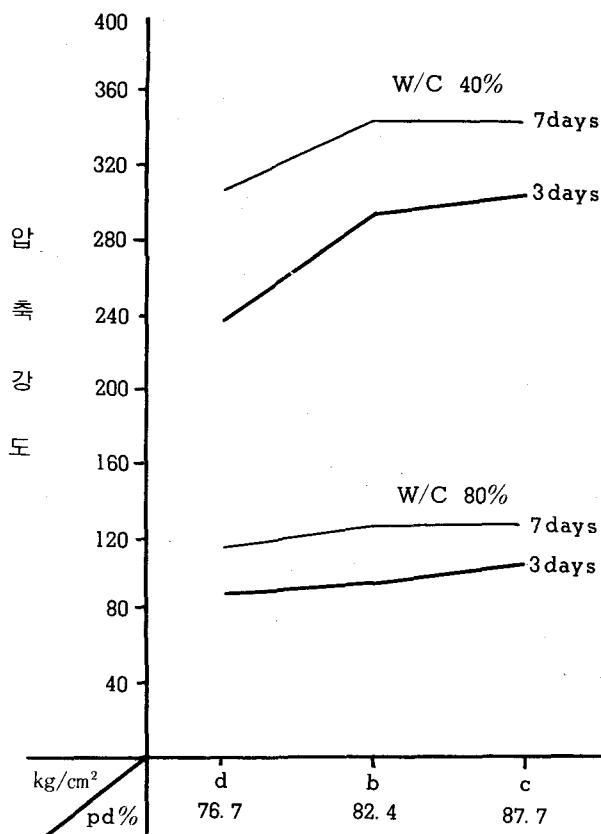
$$R = 100 e^{-bx^n}$$

R : sieve 의 上殘分 %

x : sieve %

b, n : 常數

예 의거 R.R.B Diagram에 依해 function(n)이 정해지게 되나 粒度分離機가 없으므로 perry Hand Book $Y = Ae^{bx}$ 의 scale을 使用하였음 즉, 粒度分布는 정규분포를 하므로 log Y scale에 직선 관계를 나타냄.



c) 입도分布와 壓縮強度

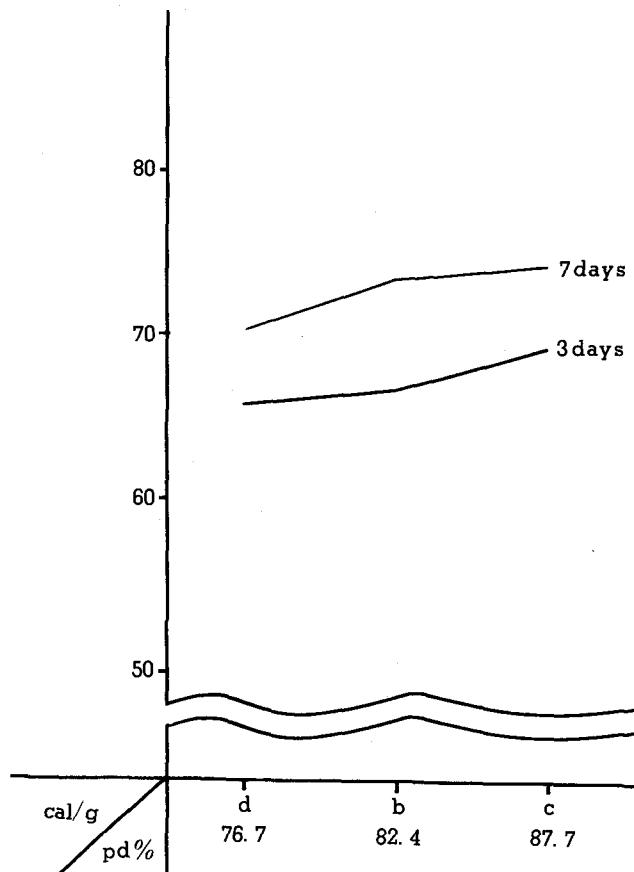
W/C 40%와 W/C 80%로比較하여 강도시험을 함은 W/C가 크면 水和 Cement 的 水和種間의 pore型成이 많고 moulding의 收縮現像이 생겨 강도를 低下시킨다.

또한 表面積과 pore의 分布는 W/C에 의해 变하기는 하나 강도는 比表面積 이외 pore structure, 水和度 및 粒度分布의 범위에 관계하며 강도의 최대는 gel 狀의 수화 반응량이 많은것이 좋다.

(그림-2)

(表-3)

		3 일	7 일
W/C 40%	원 통 d	237.3	307.6
	4 각 b	294.4	333.9
	자 기 c	303.2	333.9
W/C 80%	원 통 d	87.9	114.2
	4 각 b	96.7	127.4
	자 기 c	105.5	127.4



e) 水和熱

水和速度에 관련된 水和熱測定을 합은 (表-4)와 같으며 水和熱測定 方法은 A. S.T.M에 依據 측정하였으며, W/C의 比較試驗 方法은 구할 수 없었으며 C의 수화열이 큰 것은 역시 강도면에서와 같은 결과의 수화반응량이 많다는것을 증명할 수 있음.

(表-4) 수화열 data

mill別	강도	3 일	7 일
원 통 d	65.49	70.54	
4 각 b	66.51	73.75	
자 기 c	69.14	74.79	

(그림-3)

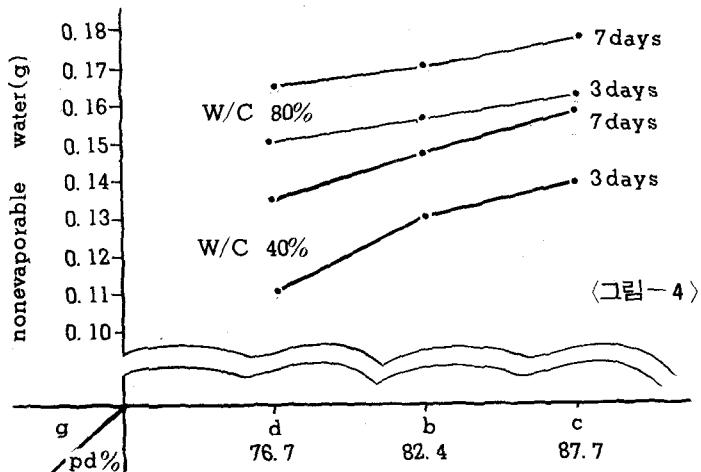
□) 水和度

〈表-5〉

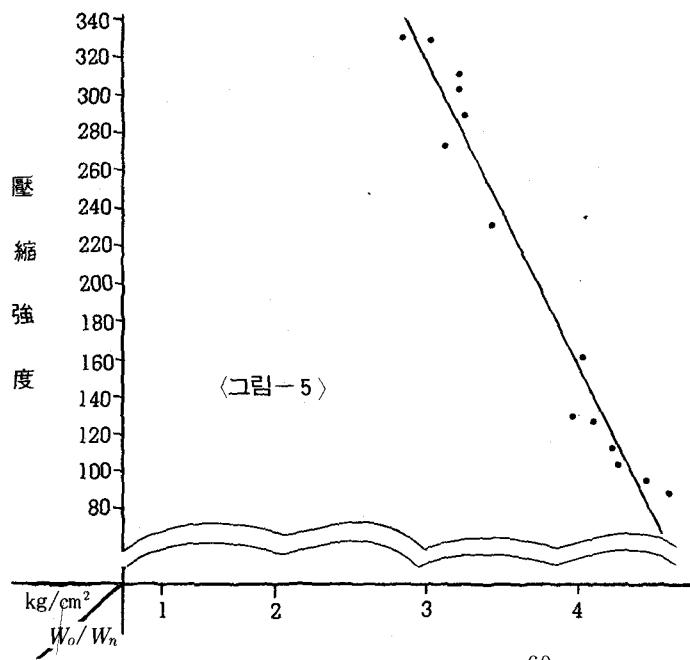
		3 days				7 days			
		W/C		40% 80%		W/C		40% 80%	
		1회	2회	1회	2회	1회	2회	1회	2회
원 통	105°C × 24hr	8.0	8.4	13.4	13.4	7.6	7.6	13.1	13.0
	600°C × 30min	10.04	10.55	16.09	16.04	9.95	9.99	15.19	15.08
	1000°C × 30min	10.78	11.31	17.03	16.97	11.02	11.16	17.01	16.99
	Wn	0.110		0.150		0.136		0.164	
	Wo	0.428		0.706		0.430		0.707	
	Wo/Wn	3.886		4.728		3.175		4.297	
4 각	수화도	51.4%		69.6%		63%		76.4%	
	105°C × 24hr	7.6	7.2	13.2	13.0	7.4	7.6	12.9	12.7
	600°C × 30min	10.30	10.23	15.87	15.87	10.14	9.93	15.61	15.23
	1000°C × 30min	11.01	10.46	16.93	16.78	11.27	11.36	16.98	14.75
	Wn	0.129		0.156		0.148		0.169	
	Wo	0.415		0.700		0.44		0.700	
자 기	Wo/Wn	3.218		4.482		2.96		4.142	
	수화도	60.0%		72.5%		69.1%		78.5%	
	100°C × 24hr	7.6	7.6	12.8	12.9	7.2	7.2	12.6	12.9
	600°C × 30min	10.08	9.52	15.84	15.83	9.96	9.78	15.07	15.14
	1000°C × 30min	11.15	11.19	16.66	16.78	11.39	11.14	16.92	17.02
	Wn	0.139		0.160		0.158		0.176	
	Wo	0.434		0.693		0.438		0.706	
	Wo/Wn	3.122		4.32		2.773		4.01	
	수화도	64.5%		74.6%		73.6%		81.8%	

b) 固着水

〈表-5〉에 依據 양생시간은 W/C의 差에 의해 变한다.



지는 것으로 归結 되어지며 $(W/C)^{complete} = 0.215$ 에 長時間에 걸쳐 水和度는 산출될 수 있다. 여기서 수화도는 각 clinker 化學性分의 Ig-loss를 고려치 않았으므로 水和度는 약간 높은 경향이 있음을 감안하더라도 수화도의 %는 크게 변동이 없다.



양생시간은

$W/C = 0.7 : 1 \text{ year}$

$W/C = 0.6 : 6 \text{ months}$

$W/C = 0.5 : 14 \text{ days}$

$W/C = 0.45 : 7 \text{ days}$

$W/C = 0.4 : 3 \text{ days}$

〈表-5〉의 data에 나타난

바와 같이 WC의 差로 固着水 및 水和熱에서 水和度는 W/C 가 크면 높아지는 경향을 알수 있으나 長期的 眼目에서는 水和度는 結局 같아

지는 것으로 归結 되어지며 $(W/C)^{complete} = 0.215$ 에 長時間에 걸쳐 水和度는 산출될 수 있다. 여기서 수화도는 각 clinker 化學性分의 Ig-loss를 고려치 않았으므로 水和度는 약간 높은 경향이 있음을 감안하더라도 수화도의 %는 크게 변동이 없다.

c) 結晶水와 壓縮強度

〈表-5〉에서는 〈그림-5〉에서 나타난 바와 같이 물의 침투속도는 particle size에 관계없이 압축강도에 反比例함을 알 수 있다.

즉, 이론식에서

$$f_c = \varphi_3 \left[\frac{W_o}{W_n} \right] \text{에서}$$

W_o/W_n 이 압축강도에 반비례함을 실험 data에서 나타났으며 W_o/W_n 이 크게 됨은 pore의 形成이 많게 되어 강도가 저하된다.

5. 結 論

1. cement의 強度는 同一 blaine, 同一礦物組成의 條件下에서는 粒子의 粒度分布의 範位가 협소해 짐에따라 압축강도는 向上된다.
(但,〈그림-2〉에서 보는 바와같이 range가 좁아지는것 만큼 比例해서 強度는 증가하지 않고 어느 범위 이상에서는 서서히 증가한다.)
2. 粒度分布의 範位가 좁은 粒子는 強度면에서 볼때 어느정도 blaine을 낮추므로서 전력소모를 낮출 수 있다.
3. 자기 mill의 粒度分布에서 나타난 바와같이 效果的인 鋼球配列, 鋼球 size의 種類를 줄이므로서 理想的인 粒度分布로 기대할 수 있다.
4. Cement의 強度는 水和 生成物인 gel 狀을 最大로 確保함이 問題이므로 水和反應 促進劑等의 活用이 效果的임.
5. W/C의 比較試驗은 pore의 structure에 依해 強度의 低下및 水和度, 水和熱 等의 差를 알 수 있으며, 養生時間의 差를 예상할 수 있다.
6. 水和된 cement의 water depth는 particle size에 관계없이 압축강도에 反比例하여 Fick's의 second law에 따른다.

參考文獻

1. 烘業工學 Hand Book
2. cement and concrete research Vol6, 1976
3. 5th international symposium chem, cement
4. perry Hand Book