

크링카의 粒度構成과 特殊시멘트

李大成(譯)

〈雙龍洋灰(株) 北坪工場 代理〉

1. 序 論

시멘트는 그 粒度構成으로부터 流動性이나 強度發現 등의 性狀이 대단히 다르다는 것을 알고 있다. 종래의 研究는 주로 Blaine 比表面積 혹은 n 值(Rosin Rammler식)의 相違가 시멘트의 性狀에 기여하는 影響에 관한 것¹⁻³⁾이 많았다.

포틀랜드 시멘트에 관해서 粒徑別에 의한 水和性狀에의 差를 조사한 研究는 몇 개 있지만^{4,5)} 시멘트를 구성하고 있는 각 粒徑의 粒子가 시멘트의 性狀에 대해서 어떠한 影響을 주고 있는가⁶⁾에 관해서는 거의 研究되어 있지 않다. 또 鑛物의 종류에 따라서 粉碎性이 다르다는 것을 알고 있다.⁶⁻⁸⁾ 특히 Aluminat 相은 Silicate 相보다도 粉碎가 쉽기 때문에 粉碎된 크링카는 粒徑에서부터 鑛物組成이 다르며 微粉部分에 Aluminat 相이 많이 偏在한다.^{9,10)}

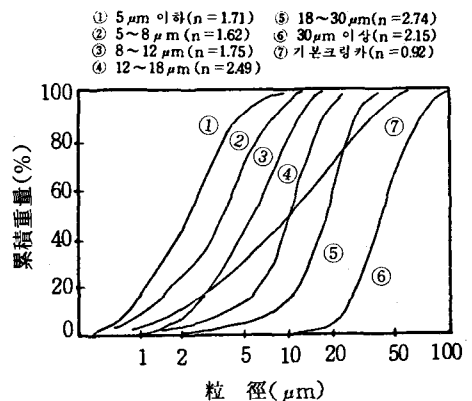
그래서 筆者들은 Aluminat 相이 많은 超速硬性 크링카를 試製하고 分쇄해서 粒徑別로 數種類로 分級하여 Aluminat 相의 偏在 程度를 조사했다. 그리고 分級된 크링카의 性狀과 석고를 첨가한 試製 시멘트의 物理性狀의 相違를 조사했다.¹¹⁾

또 수십초에서 몇 분의 대단히 짧은 시간에 硬化하고 더구나 長期에 있어서도 충분한 강도를 발현하는 止水材로 超速硬性 시멘트가 이용

된다. 그래서 보통의 超速硬性 시멘트만으로는 硬化時間, 強度가 모두 불충분하기 때문에 많은 促進劑 등의 첨가를 필요로 한다. 그래서 크링카의 微粉部分을 瞬結材로 적용했다.¹²⁾

2. 크링카의 粒度構成에 의한 性狀의 相違

試製 크링카를 Blaine 4,000 cm²/g 이 되도록 粉碎한 기본 크링카와 遠心風力分級機(日清 Engineering 社製)에 의한 數種類의 粒徑分級 크링카 性狀의 相違를 조사했다. 이들 크링카의 레이저 回折式 粒度測定裝置(리이즈 & 노드롬 社製)에 의한 粒度分布를 〈그림-1〉에, 走査電子

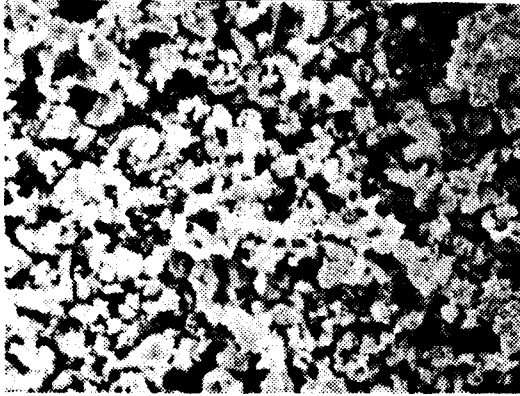


〈그림-1〉 分級 크링카의 粒度分布

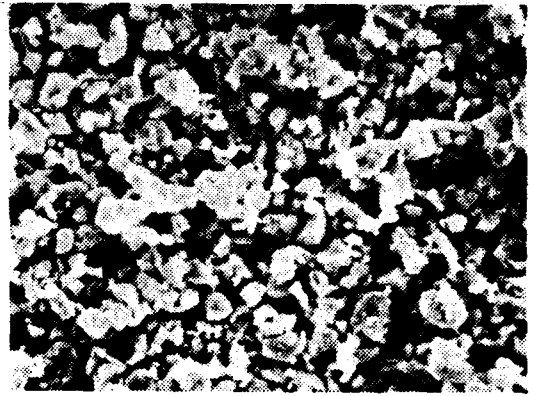
顯微鏡(日立製作所製/SEM) 사진을 <사진-1>에 나타냈다. 粒徑이 작은 微粉部分에서의 n 値는 다소 낮지만 分級粒徑이 클수록 n 値는 높고 粒徑이 모두 갖추어진 것으로 된다.

1) 化學組成 및 鑛物組成

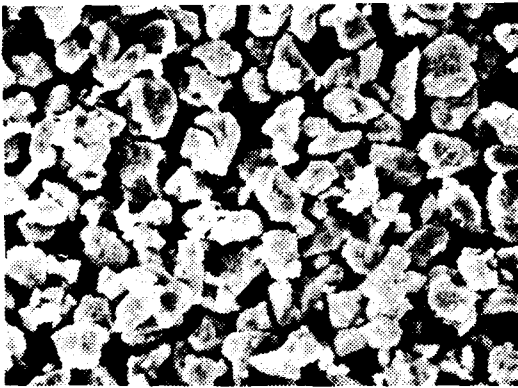
크링카의 分級粒徑別 化學組成을 <表-1>에, 그 化學成分으로부터 Norme 式을 사용해서 구



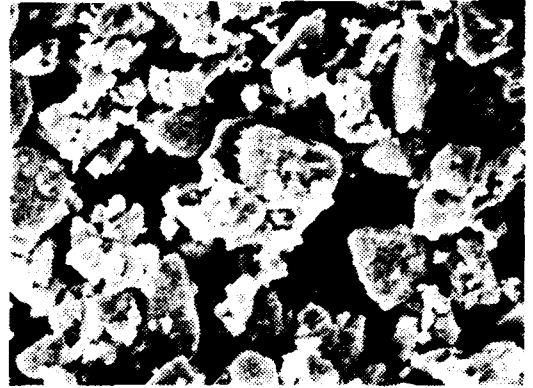
5 μm 이하 10 μm



5~8 μm 10 μm



8~12 μm 10 μm



18~30 μm 10 μm

<사진-1> 크링카의 分級粒徑別 走査電子顯微鏡寫眞

크링카의 分級粒徑別 化學組成

<表-1>

(單位: %)

Sample	Ig. loss	Insol.R	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	合計
1 μm 이하	1.95	0.14	14.27	18.30	2.00	57.53	1.40	1.54	0.42	1.76	99.31
5 μm 이하	1.31	0.25	15.07	18.49	1.91	59.50	0.80	0.92	0.32	1.08	99.65
5 ~ 8 μm	0.86	0.29	16.52	16.43	1.75	61.61	0.69	0.52	0.28	0.69	99.64
8 ~ 12 μm	0.69	0.17	18.24	14.00	1.55	63.87	0.16	0.37	0.26	0.49	99.80
12 ~ 18 μm	0.33	0.11	19.30	12.50	1.40	63.85	0.12	0.22	0.25	0.40	99.48
18 ~ 30 μm	0.18	0.17	19.02	12.34	1.41	64.96	0.61	0.18	0.25	0.37	99.49
30 μm 이상	0.18	0.42	17.96	13.71	1.89	63.95	0.50	0.25	0.25	0.43	99.54
기본 크링카	0.50	0.24	17.87	14.24	1.65	63.22	0.68	0.37	0.26	0.54	99.57

크링카의 分級粒徑別 鑛物組成

〈表-2〉

(單位: %)

Sample	鑛物組成			組成比	C ₁₂ A ₇ +C ₄ AF (計算值)	Salicylic 酸 Methanol 處理殘分 (實測值)
	C ₃ S	C ₁₂ A ₇	C ₄ AF	C ₃ S/C ₁₂ A ₇ ¹⁾		
1μm 이하	53	33	6	0.96	39	41
5μm 이하	56	34	6	1.00	39	40
5~8μm	62	30	5	1.23	35	36
8~12μm	68	25	5	1.59	30	32
12~18μm	65	23	4	1.71	27	27
18~30μm	71	22	4	1.90	27	27
30μm 이상	63	24	6	1.55	30	30
기본 크링카	66	26	5	1.54	30	31

註: 1) 5μm 이하의 것을 1로 해서 計算.

한 鑛物組成, 鑛物組成비 및 Salicylic 酸 Methanol 處理殘分(間隙質量)을 〈表-2〉에 나타냈다.

分級粒徑 30μm 이상에서는 기본 크링카의 化學組成과 대부분 같았지만 30μm 이하에서는 粒徑에 의한 化學組成이 다른 것을 볼 수 있으며 分級粒徑이 작을수록 Al₂O₃가 큰 폭으로 增加하는 반면 SiO₂는 減少하는 것을 볼 수 있다. 바꿔 말하면 分級粒徑에 의한 鑛物組成이 달라지며 C₁₂A₇은 粒徑이 작은 쪽에 많이 存在하고 C₃S는 粒徑이 큰 쪽에 많이 存在한다.

C₃S와 C₁₂A₇과의 비(C₃S/C₁₂A₇)는 粒徑이 커짐에 따라 높아지며 分級粒徑 5μm 이하의 것을 1.00으로 볼 때 分級粒徑 18~30μm의 것은 1.90으로 거의 2배로 되어 粒徑에 의한 鑛物組成이 다르다는 것이 분명하다.

이것은 Salicylic 酸 Methanol 處理殘分¹³⁾으로 구한 間隙質量(C₁₂A₇+C₄AF)에 의해서도 確認된다. 또 粒徑이 작을수록 間隙質量이 증가하지만 그 量은 分級粒徑 5μm 이하와 1μm 이하에서는 큰 差를 보이지 않는다.

그러나 크링카 研磨面의 顯微鏡寫眞(〈사진-2〉)에 의하면 많은 自形의 C₃S 및 間隙質의 C₁₂A₇을 볼 수 있다. 이 C₃S는 粒徑 15~30μm의 것이 많다. 이 중 分級粒徑 18~30μm의 것에서 C₃S가 많이 존재하고 있지만 이것은 結晶徑 15~30μm의 C₃S가 많고 또 C₃S



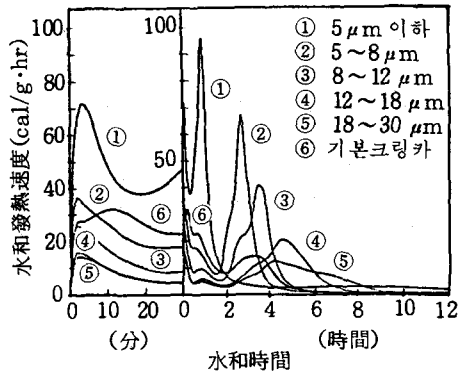
〈사진-2〉 試製크링카의 顯微鏡寫眞

는 상대적으로 間隙質에 비해 粉碎하기 어렵기 때문에 큰 粒子 중에 많이 존재하게 된 것으로 생각된다.

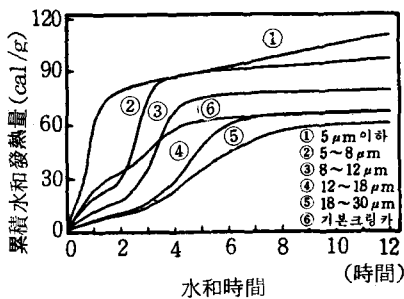
이들 사항으로부터 크링카 粉碎로서 間隙質과 C₃S와의 分離를 볼 수 있는 것은 粒徑 30μm 이하로 粉碎된 것이지만 粒徑 5μm 이하로 되면 粒徑에 의한 鑛物組成의 差는 거의 없게 된다.

2) 水和發熱

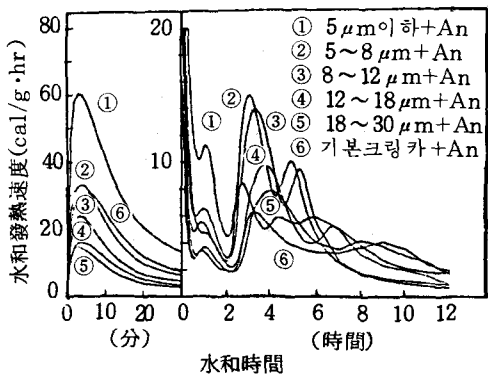
크링카 分級粒徑別 水和發熱速度를 〈그림-2〉에, 累積水和發熱量을 〈그림-3〉에 나타냈다. 크링카 單味에서는 分級粒徑이 작아짐에 따라 接水值後의 水和發熱速度는 커지고 그 후 제2 피크



〈그림-2〉 크링카의 分級粒徑別 水和發熱速度



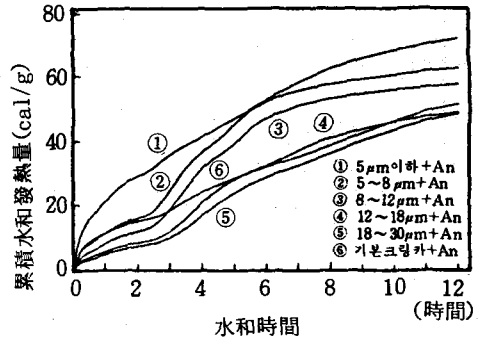
〈그림-3〉 크링카의 分級粒徑別 累積水和發熱量



〈그림-4〉 試製시멘트의 水和發熱速度

의 出現도 빠르고 큰 것이 된다. 또 약 2시간 차로 시작되는 제 2 피크는 分級粒徑이 커질수록 broad 한 것으로 되며 피크 位値가 완만해진다. 그리고 累積水和發熱量도 分級粒徑이 작을수록 커진다.

이것은 微粉部分의 比表面積이 커서가 아니라 反應熱이 큰 $C_{12}A_7$ 이 많이 존재하여 水和活性이



〈그림-5〉 試製시멘트의 累積水和發熱量

커지기 때문이다.

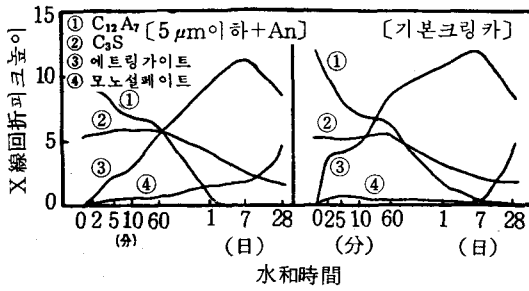
기본 크링카의 接水值後의 水和發熱速度는 微粉部分이 있기 때문에 같은 平均粒徑의 것에 비해 다소 커지게 되지만 그후의 제 2 피크는 粒徑이 갖추어진 다른 것에 비해 작고 완만하다.

다음은 크링카에 SO_3/Al_2O_3 의 Mol比 1.2가 되도록 無水石膏(A_n)를 첨가해서 試製된 시멘트의 水和發熱速度를 〈表-4〉에, 累積水和發熱量을 〈그림-5〉에 나타냈다. 시멘트의 接水值後 水和發熱速度는 크링카 單味에 비해 큰 차이가 없다. 그러나 제 2 피크는 크링카 單味와는 달라서 粒徑에 관계없이 대부분 같은 시간에 出現하고 있다. 그리고 피크 높이는 粒徑이 작은 쪽이 높게 나타나고 있다. 또한 크링카 單味에 비해 累積水和發熱量은 작지만 粒徑에 의한 傾向은 같다.

크링카와 시멘트의 水和發熱에 차이가 있는 것은 生成하는 水和物이 다르기 때문이다. 즉 크링카 單味에서는 $C_{12}A_7$ 의 水和物로서 C_3AH_6 , C_2AH_8 등이 生成하지만 시멘트에서는 노노설 페이트와 에트링가이트가 生成한다.

3) 水和生成物

기본 크링카 및 分級粒徑 5 μm 이하의 크링카를 사용한 試製 시멘트水和物의 X線回折 피크의 높이 비를 〈그림-6〉에 나타냈다. 分級粒徑 5 μm 이하에서는 급격하게 水和가 進行하는데 $C_{12}A_7$ 은 1시간에 약 半分으로 감소하고 1 일까지는 대부분 수화가 완료된다. 이로써 에트링가이트의 급격한 生成이 있는 것으로 보인다. 기본 크링카를 사용한 시멘트는 극히 초기에서



〈그림-6〉 試製시멘트의 X線回折에 의한 礦物量

의 수화는 分級粒徑 5 μm 이하에 비해 완만하다. 크링카 粒徑이 크기 때문에 1일 경과해도 C_{12}A_7 이 殘存하고 있다.

한편 C_3S 는 어느 시멘트에서도 1시간까지는 대부분 수화하지 않는다. 그 후 서서히 수화는 진행하지만 分級粒徑 5 μm 이하가 다소 빠

르다. 에트링가이트는 7일까지 증가를 보이다가 그 후 모노설페이트로 轉移한다.

4) Handling time 및 壓縮強度

試製 시멘트 모르타르에 의한 Handling time 및 壓縮強度를 〈表-3〉에 나타냈다. 分級粒徑 12 μm 이하의 Handling time은 2.5분으로 대단히 짧다. 특히 粒徑 5 μm 이하는 瞬結로 취급하고 싶다. 이것은 微粉을 대단히 많이 포함하기 때문이다.

한편 微粉이 거의 없는 시멘트에서는 Handling time 이 대단히 길어진다. 이와 같이 微粉은 Handling 에 큰 영향을 미치고 있다.

壓縮強度는 微粉이 많이 존재하는 分級粒徑 5 μm 이하, 12 μm 이하 및 기본 크링카가 初期에 큰 強度發現을 보인다. 그러나 分級粒徑

試製 시멘트의 Handling time 과 壓縮強度

〈表-3〉

Sample	Handling time (分)	壓縮強度 (Kgf/Cm ²)					
		3시간	6시간	1일	3일	7일	28일
5 μm 이하	2.5	95	148	289	303	329	302
12 μm 이하	2.5	223	207	312	334	361	363
8 ~ 12 μm	-	-	9	175	232	305	381
18 ~ 30 μm	420 이상	-	10	153	227	357	487
5 μm 이상	427	-	9	180	222	220	438
8 μm 이상	301	-	8	182	200	228	409
12 μm 이상	341	-	-	177	190	254	390
기본 크링카	24	153	170	179	261	-	327

註: 養生溫度 = 20 $^{\circ}\text{C}$, 水/시멘트 = 65%, 모래/시멘트 = 2.0, 流動化劑 2% 添加. Handling time 은 簡易的인 圓錐針을 사용해서 모르타르의 浸入 깊이가 1.5mm로 되는 시간으로 하였음.

瞬結材의 配合量

〈表-4〉

(單位: %)

Sample	크링카의 種類	크링카量	石膏	플라이애쉬	硅砂	기타
S-1	기본 크링카	44 (8)	11	11	20	14
S-2	分級 크링카	32 (28)	8	17	30	13
S-3	分級 크링카	23 (20)	7	27	30	13

註: 1) () 내의 數値는 粒徑 5 μm 이하의 量.

2) 기타는 流動化劑, 消石灰 등을 포함, 특히 S-1은 燒明礬을 포함.

5 μ m 이하는 3시간, 6시간에서 기본 크링카나 분級粒徑 12 μ m 이하에 비해 압축강도가 낮다. 1일에서는 분級粒徑 18~30 μ m의 粒徑이 큰 것에서도 다른 것과 같은 정도의 압축강도를 나타낸다. 材齡이 길어질수록 분級粒徑이 큰 쪽이 強度의 增加가 크다.

이와 같이 初期는 微粉部分에 많은 Aluminate 相의 水和로부터 강도를 발현하고 長期에서는 Silicate 相의 水화로부터 강도를 발현한다.

3. 微粉部分의 瞬結材의 適用

1) 瞬結材의 配合

試製 크링카를 Blaine 5,200 cm^2/g 으로 粉碎한 기본 크링카와 遠心風力分級機에 의한 分級粒徑 3 μ m 이하의 分級 크링카를 사용해서 Handling time 이 20 $^{\circ}C$ 에서 동등(약 50초)해질 때 플라리아에쉬 등과 혼합해서 瞬結材 S-1, S-2, S-3을 만들었다.

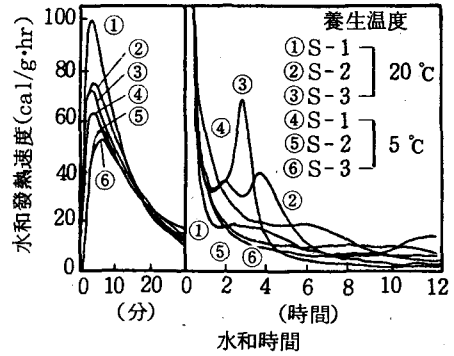
S-1은 기본 크링카를, S-2 및 S-3는 分級 크링카를 배합했다. 瞬結材의 配合量은 <表-4>와 같다.

2) 水和發熱

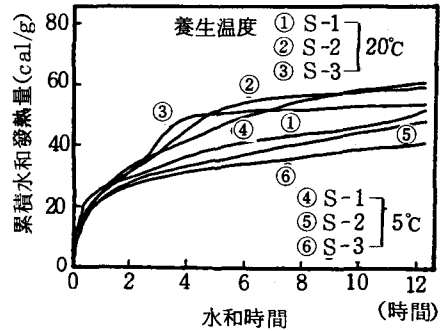
瞬結材의 5 $^{\circ}C$ 및 20 $^{\circ}C$ 에 있어서의 水和發熱速度를 <그림-7>에, 累積水和發熱量을 <그림-8>에 나타냈다. 20 $^{\circ}C$ 에 있어서 接水直後の 水和發熱速度는 S-1이 크링카의 첨가량이 많기 때문에 커지지만 5 $^{\circ}C$ 로 되면 그 차는 거의 없다. 20 $^{\circ}C$ 의 累積水和發熱量으로서 S-2에서는 대부분 6시간까지 큰 水和發熱을 나타내며 그 후의 水和發熱은 거의 없다. S-1에서는 6시간까지의 發熱量은 작지만 그 이후도 水和發熱이 계속된다. 5 $^{\circ}C$ 에서는 S-1의 水和發熱量은 크지만 이것은 크링카의 배합량이 다름으로 인한 영향이다.

3) 水和生成物

水和된 瞬結材의 X線回折 피크 높이比를 <그림-9>에 나타냈다. S-3에서는 $C_{12}A_7$ 은 10분에서 약 半으로 되며 1시간에서는 거의 없어지



<그림-7> 瞬結材의 水和發熱量



<그림-8> 瞬結材의 累積水和發熱量

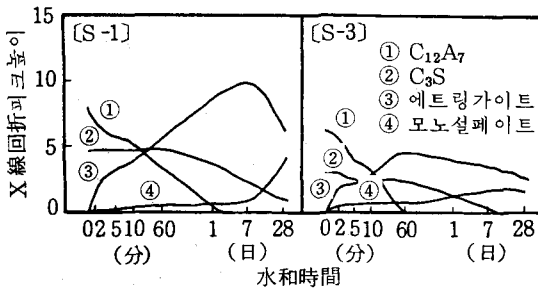
는 것을 보면 $C_{12}A_7$ 의 水和活性이 높은 것을 알 수 있다. 에트링가이트는 2분 후 급격하게 증가된 후 1시간까지 완만하게 증가한다. 이후 완만한 감소를 보이면서 모노설페이트의 증가가 나타난다. 또한 C_3S 도 7일 되면 거의 없어지고 粒徑이 미세한 것으로부터의 效果에 의해서 Silicate 相의 水和反應도 빠르게 진행된다.

S-1의 에트링가이트는 7일까지 증가를 나타내고 있다. S-3와 달리 1시간에서 未水和된 $C_{12}A_7$ 은 아직도 꽤 잔존하고 있는 바 粒徑에 의한 水和速度의 差를 보여준다.

이상의 것으로부터 微粉이 많은 크링카를 사용한 瞬結材는 극히 초기부터 水화가 빠르고 알루미네이트相 뿐만 아니라 실리케이트相의 水화도 촉진되고 있는 것을 알 수 있다.

4) Handling time 및 壓縮強度

瞬結材의 Handling time 및 壓縮強度를 <表-5>에 나타냈다. 20 $^{\circ}C$ 에서 Handling time은



〈그림-9〉 瞬結材의 X線回折에 의한 鑛物量

어느 瞬結材에서도 대부분 같지만 5℃에서는 S-1의 Handling time 이 길어지는데 비해서 S-2, S-3의 Handling time 은 별로 길지 않다. 극히 초기의 凝結에 미치는 微粉 크링카의 溫度依存性은 작다.

20℃에서 壓縮強度는 어느 瞬結材에서도 충분히 硬化하고 10분에서 100 kgf/cm² 이상에 달한다. S-2는 각 材畧에서 다른 것보다 높은 강도를 보이며 S-3도 시멘트의 配合量이 적은 데도 높은 강도를 보이고 있다. S-1은 6시간까지는 S-2에 비해 낮지만 材畧 1일 이후 높은 강도를 나타냄을 알 수 있다. 이것은 초기의 알루미네이트相의 수화가 종료된 후 실리케이트相의 수화가 일어나서 높은 강도를 발현하기 때문이다.

5℃에서 S-1은 S-2, S-3에 비해서 微粉 크링카가 적고 초기의 水和速度가 늦기 때문에 10분에서는 아직 충분한 강도를 발현하지 못하는 반면 微粉 크링카가 많은 S-2, S-3는 충분한

강도를 발현하고 있다. 강도에 있어서도 微粉 크링카의 溫度依存性은 작다.

이와 같이 微粉 크링카를 사용한 瞬結材는 극히 초기에서도 충분히 凝結硬化하고 長期에서도 安定하게 강도를 발현하며 또한 온도에 따른 性狀의 差가 작은 우수한 성능을 가진다. 더욱이 微粉 크링카를 많이 사용하면 크링카 配合量이 S-1의 44%에 비해 23%, 32%로 적어도 충분한 Handling time 으로 강도의 발현을 얻을 수 있다.

5) 細孔径分布의 測定

水銀壓入式 Porosimeter에 의한 瞬結材 S-1 및 S-3 모르타르 硬化體의 細孔径分布를 〈그림-10〉 및 〈그림-11〉에 각각 나타냈다. S-1은 10분에서는 直徑 1,000 Å의 空隙이 대부분을 차지하지만 1시간에서는 直徑 1,000 Å의 空隙이 감소하고 直徑 400 Å의 空隙이 증가한다. 材畧이 길어질수록 直徑 1,000 Å의 空隙은 더욱더 작아지며 直徑 150 Å 근처의 空隙이 증가한다. 이처럼 수화가 진행될수록 큰 空隙이 水和生成物에 의해 充填되어 작은 空隙으로 되어 감을 확인할 수 있다.

S-3은 S-1에 비해서 10분에서도 直徑 1,000 Å의 空隙이 상당히 적고 直徑 500 Å의 空隙이 증대하는 細孔径의 移行을 볼 수 있다. 1시간에서는 直徑 1,000 Å의 空隙이 거의 없게 되며 극히 초기에서의 水和物의 生成에 의한 空隙의

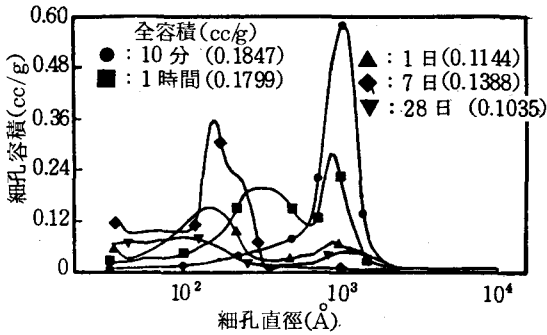
瞬結材의 Handling time 및 壓縮強度

〈表-5〉

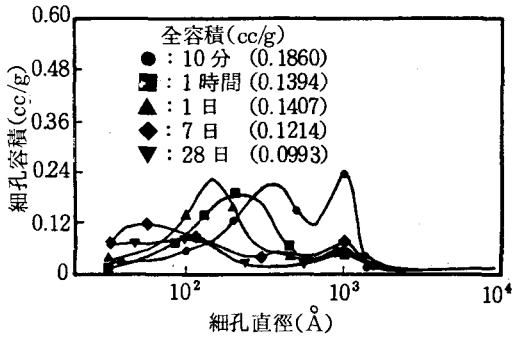
養生溫度 (℃)	Sample	Handling time (秒)	壓縮強度 (Kgf/Cm ²)					
			10분	1시간	6시간	1일	7일	28일
5	S-1	180	51	213	392	457	533	608
	S-2	130	145	286	378	399	511	621
	S-3	110	105	189	272	328	472	642
20	S-1	55	138	198	260	476	526	598
	S-2	50	143	307	369	340	515	620
	S-3	50	111	188	236	310	362	552

註: 1) 水/瞬結材 = 25%에서 Hand mixer에 의해 혼합 반죽한 후 成型하고 5분 후에 脫型, 1일 濕潤養生後, 水中養生을 한다.

2) Handling time은 試製 시멘트의 測定과 같다.



〈그림-10〉 모르타르 硬化體(S-1)의 細孔徑分布



〈그림-11〉 모르타르 硬化體(S-3)의 細孔徑分布

충진을 볼 수 있다. 材齡이 더욱 길어질수록 細孔徑의 피크는 直徑 50 Å로 대단히 작은 細孔으로 된다.

이와 같이 微粉 크링카를 사용한 瞬結材는 초기의 水和率이 높기 때문에 細孔은 초기에서 작아지며 또한 材齡이 길어질수록 水和物의 充填에 의해 더욱더 작은 細孔으로 移行하고 강도 및 耐久性에 양호한 영향을 가져온다.

5. 結 論

알루미늄이트相이 많은 試製 크링카의 粒度構成에 의한 性狀 및 微粉 크링카를 사용한 特殊 시멘트의 性狀에 대해서 結論지으면 아래와 같다.

① 알루미늄이트相을 많이 포함한 크링카는 粉碎에 의해 微粉에는 알루미늄이트相이 많고 粒徑이 클수록 실리카이트相이 많이 존재한다. 微粉을 많이 포함한 크링카의 水和發熱速度는

대단히 빠르며 粒徑이 클수록 늦어진다. 平均粒徑이 작을수록 5°C와 20°C에 있어서 水和發熱速度의 차는 작고 溫度依存性도 작다.

② 微粉 크링카 함량이 많은 것일수록 극히 초기에 水和反應이 시작되어 Handling time 이 대단히 짧고 취급하기 어려워진다. 한편 강도는 微粉 크링카의 存在에 따라 초기부터 高強度를 보이지만 長期로 가면 粒徑이 큰 쪽이 高強度로 된다.

③ 微粉 크링카를 사용한 瞬結材는 극히 초기에서의 水和가 활발하기 때문에 水和物에 의해 空隙의 充填이 행해지며 硬化體는 초기에 치밀하게 된다. 극히 초기에서의 強度發現과 長期에 있어서도 安定된 強度增進을 보인다. 따라서 微粉이 많은 크링카를 瞬結材로 사용하면 그 큰 水和活性으로서 사용 크링카량이 적어도 溫度依存性이 작아질 수 있다.

〈參考文獻〉

- 1) 小野吉雄, 白坂 優, セメント 技術年報 25, 64 (1971).
- 2) S. Sprung, K. Kuhlman and H. G. Ellerbrock, Z.K.G. No. 9/85, pp. 528~534 (1985).
- 3) 岡林茂生, セメント 技術大會講演要旨 42, 38 (1988).
- 4) 近藤連一, 大門正機, 岡林茂生, セメント 技術年報 25, 82 (1971).
- 5) 片岡信裕, 前野滿夫, 古閑忠之, セメント 技術年報 33, 90 (1984).
- 6) 河村繁雄, 相澤健實, 羽原俊祐, 久保田幸信, セメント 技術年報 36, 89 (1982).
- 7) 立畑節郎, 小谷 博, 城 安市, セメント 技術年報 35, 34 (1981).
- 8) 赤津 健, 池田五十六, セメント 技術年報 23, 156 (1969).
- 9) 内川 浩, 久坂浩司, 笠井 昇, セメント 技術年報 26, 93 (1972).
- 10) 内川 浩, 久坂浩司, 笠井 昇, セメント 技術年報 27, 63 (1987).
- 11) 内田清彦, 福林幸雄, 山下純成, セメント 技術年報 41, 62 (1987).
- 12) 内田清彦, 福林幸雄, 山下純成, セメント 技術大會講演要旨 42, 40 (1988).
- 13) 高島三郎, セメント 技術年報 12, 49 (1958). ♣
 〈資料: セメント・コンクリート No. 505, Mar 1989〉