

각종 시멘트의 수화발열 특성에 관한 연구

A Study on the characteristics of hydration heat evolution of several types of cement

정연식*

노재호*

한정호*

Chung, Youn-Shik

Noh, Jae-Ho

Han, Chung-Ho

송용순**

강석화***

Song, Yong-Soon Kang, Suck-Hwa

ABSTRACT

This study is to investigate properties of relationship between the heat of hydration of several type cements and the temperature of concrete in restraint condition.

As the results, the heat of hydration is largely affected by the temperature of cementitious materials. However, the heat of hydration of cement and temperature rise of concrete is differently resulted in the content of cement

1. 서 론

1.1 연구배경 및 목적

타설 후의 콘크리트 온도 응력 해석을 위해, 현재 각종 방법으로 콘크리트의 온도 상승 추정이 이루어지고 있다. 콘크리트의 온도 상승에 영향을 미치는 요인은 시멘트의 종류, 배합, 물재의 종류, 외기온도의 변동 등 여러 가지 성질이 복합된 상태이다. 콘크리트 온도 상승의 기초가 되는 발열은 시멘트의 수화 발열이지만, 대부분의 경우 실제 콘크리트의 단열 온도 상승 시험 결과만을 가지고 결정하고 있는 실정이다. 그러나 시멘트의 수화 발열 속도(단위 시간당 발열량)는 계의 온도에 강하게 영향을 받는다. 즉, 계의 온도가 높아 질수록 시멘트의 수화가 촉진되고, 발열 속도도 커지게 된다. 이 때문에 예를 들어, 매스 콘크리트의 경우에는 거의 단열 상태에 가깝다고 생각되는 중심부와 열의 발산이 큰 표면에 가까운 부분을 비교한 경우, 각각의 온도가 틀리기 때문에 당연히 양자의 수화 진행 상태와 수화 발열 속도도 틀려진다고 생각된다.

따라서, 콘크리트의 비단열 부분과 파이프 쿨링 등을 행하는 특수한 조건 하에서의 온도를 추정하는 경우, 또는 타설 초기 온도의 변화에 의한 영향을 해석하는 경우에는 단열온도상승 시험의 결과만으로는 불충분하다고 생각된다. 즉, 시멘트의 수화열 그 자체 해석이 필요하다고 판단된다.

따라서 본 연구에서는 각종 시멘트의 온도 의존성을 포함한 수화 발열 특성을 조사하였고, 콘크리트의 단열 온도 상승 실험과 비교하여 그 상관 관계를 파악하고자 한다.

2. 실 험

2.1 사용 재료

1) *정회원, 동양중앙연구소 건설재료연구실, 선임연구원

2) **정회원, 동양중앙연구소 건설재료연구실, 주임연구원

3) ***정회원, 동양중앙연구소 건설재료연구실, 실장

본 실험에서 사용한 시멘트는 1종 보통 포틀랜드 시멘트, 5종 내황산염 시멘트, 슬래그 시멘트, 혼합형 저발열 시멘트의 4종류로서 표 1에 시멘트별 화학 성분 분석을, 표 2에 물리적인 성질을 나타내었다.

표 1. 각 시멘트의 화학 성분

시멘트	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Lg loss
1종	20.68	5.16	3.02	62.42	4.71	2.42	0.97	0.06	0.32	0.15	0.11	1.36
5종	22.81	3.49	4.79	63.04	2.63	1.88	0.62	0.10	0.24	0.15	0.14	1.17
슬래그	25.22	8.33	2.01	54.15	5.08	3.15	0.72	0.10	0.84	0.26	0.07	0.71
저발열	35.67	12.38	3.31	39.77	4.42	2.41	0.65	0.09	1.06	0.25	0.08	1.10

표 2. 각 시멘트의 물리적 특성

시멘트	비중	Blaine (cm ³ /g)	안정도 (%)	주도	용결(h:m)	
					초결	종결
1종	3.15	3,438	0.241	24.5	3:08	5:18
5종	3.21	3,492	-0.031	23.5	3:48	8:13
슬래그	3.01	3,928	0.050	25.0	3:40	7:30
저발열	2.77	4,080	0.009	27.0	3:27	7:37

2.2 시멘트의 배합 조건 및 실험 방법

일정한 물시멘트비(W/C=50%)에서 온도 조건(10°C, 20°C, 30°C, 40°C)을 변화시켜 72시간까지의 수화 발열량을 미소 열량계(Conduction Calorimeter)를 이용하여 측정하였다.

2.3 콘크리트 배합 조건 및 실험 방법

각 시멘트를 사용한 콘크리트의 배합 조건은 표 3과 같다. 단열온도상승 실험은 용량 50리터의 강제 원통 용기에 콘크리트를 채우고 시료 용기의 주위 온도를 콘크리트의 내부온도와 일치시킴으로써 콘크리트가 완전 단열상태가 되도록 한 조건에서 수화열에 의한 콘크리트의 온도 상승을 측정하였다.

표 3. 콘크리트의 배합 조건

시멘트 종류	G _{max}	Slump (cm)	공기량 (%)	단위수량	W/C (%)	S/A (%)	단위량(kg/m ³)		
							C	S	G
1종	25mm	15±2.5	4.5±1.5	165	55	47.0	300	845.7	968.4
				210	42	41.0	500	657.2	956.7
5종				165	55	48.0	300	865.9	952.6
				165	33	45.0	500	742.1	920.9
슬래그				165	55	43.6	300	779.6	1024.0
				185	37	34.0	500	533.8	1052.2
저발열				165	55	42.9	300	757.4	1023.7
				170	34	41.0	500	662.7	968.3

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 시멘트 종류에 따른 수화 발열 특성

그림 1은 각 시멘트별을 미소 수화 열량계로 각 온도(10°C, 20°C, 30°C, 40°C)에서 도출한 결과이다. 시멘트의 종류에 관계없이 계의 온도가 낮아짐에 따라 수화 속도 및 최고 수화 발열량도 낮아지고, 피

크에 도달 시간은 길어짐을 알 수 있다. 1종 및 5종과 같은 포틀랜드 시멘트의 경우는 단시간 내에 수화 속도가 높게 나타나지만, 무기질계 혼화 재료가 들어간 슬래그 및 저발열 시멘트는 수화 발열 속도가 완만한 형태로 2개의 피크가 발생한다. 특히 1종, 5종 시멘트와 같은 단독 수화에서는 모노셀페이트 수화물에의 전이에 대응하는 수화 발열 곡선의 제 3피크는 나타나지 않았다. 그러나 슬래그 및 저발열 시멘트는 2개의 피크가 온도에 따라 그 형태가 뚜렷함을 알 수 있다. 이것은 슬래그 시멘트의 경우, 간극질의 수화가 슬래그와 같은 잠재 수경성 물질에 의해 촉진되었기 때문이라고 생각된다.

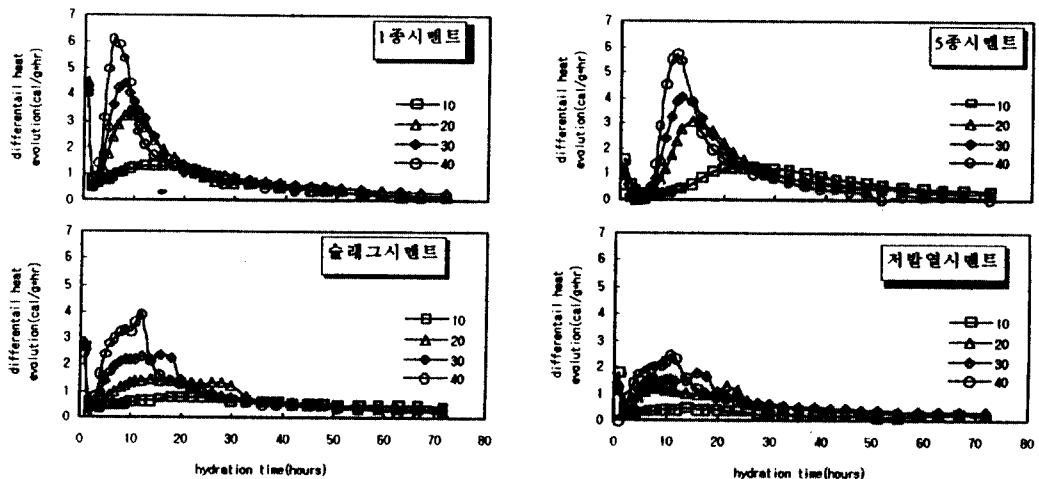


그림 1. 시멘트 종류와 수화 속도 관계

그림 2는 온도에 따른 각 시멘트의 수화 발열 곡선을 나타낸 것이다. 시멘트의 종류에 관계없이 계의 온도가 낮은 곳에서는 수화 시간이 길어지는 반면, 계의 온도가 높을수록 짧은 시간안에 수화가 일어나는 것을 알 수 있다. 그러나 슬래그 및 저발열 시멘트는 계의 온도에 관계없이 전체적인 수화 발열 속도가 완만 형태로 나타나는 것을 알 수 있다.

미소 수화열 측정을 통해 발열량이 가장 적게 발생하는 시멘트는 1종>5종>슬래그>저발열의 순으로 나타났다. 그림 1과 2를 통해 시멘트의 수화 형태는 계의 온도와 깊은 상관 관계가 있는 것을 알 수 있다. 시멘트의 초기 수화를 그림 3에 표시한 것과 같이 C_3S 의 수화 유도기에 해당하는 단계 I, 가속기 및 감속기에 해당하는 단계 II, 감속기 이후의 확산 지배 수화 과정에 해당하는 단계 III로 분류할 수 있다. T1은 수화의 유도기에 해당하는 시간으로 물리적인 특성인 초결의 의미를 가지고 T2는 수화의 가속기에서 최고 피크에 도달 시간의 의미를 가지는 값이다.

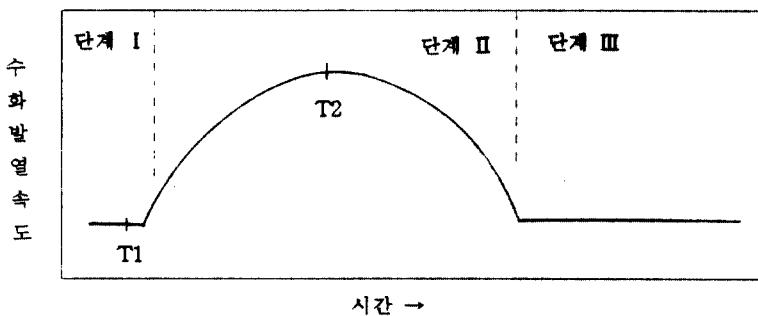


그림 3. 시멘트의 초기 수화 과정의 구분

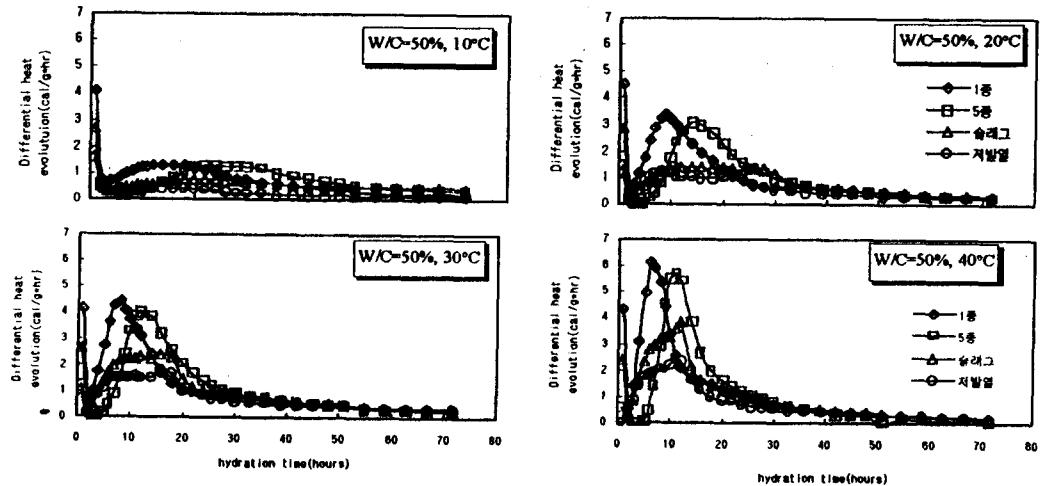


그림 2. 계의 온도와 각 시멘트와의 수화 속도 관계

그림 4는 각 시멘트의 수화 발열 속도를 24시간 측정한 결과를 표시했다. 그림 5는 각 시멘트에 대하여 각 온도별로 그림 3에 표시한 시간 T1 및 T2를 나타낸 것이다. 초기 수화 발열 형태를 보면 크게 1종과 5종 그리고 슬래그와 저발열 시멘트가 각각 유사한 형태를 가지는 것을 알 수 있다. 피크가 상승하는 시점(T1)은 각 온도에 관계 없이 일정의 수화 시간에서 1종, 슬래그, 저발열이 거의 같은 반면에 5종 시멘트의 경우, 상승 시점이 다른 시멘트 보다 늦게 나타나는 것을 알 수 있다. 표 2의 물리적 성능에서 초결의 순서를 보면 1종<저발열<슬래그<5종의 순서로 나타나 있는 것과 비교해 보면, 수화 속도가 상승 하는 시점도 역시 1종, 저발열, 슬래그, 5종의 순서로 나타난다. 이것은 시멘트 수화열과 물리적 성능과 잘 일치함을 알 수 있다. 5종의 경우 초기 수화물 형성에 관계하고 있는 C_3A 가 적기 때문에 수화 속도가 늦어져 초기 수화열도 따라서 일정 시간이 지난 후에 나타나는 것으로 판단된다. 수화 발열의 대부분을 차지하고 있는 초기 수화 발열 속도에서도 1종 및 5종은 높게, 슬래그 및 저발열은 낮게 나타나는 것을 알 수 있다.

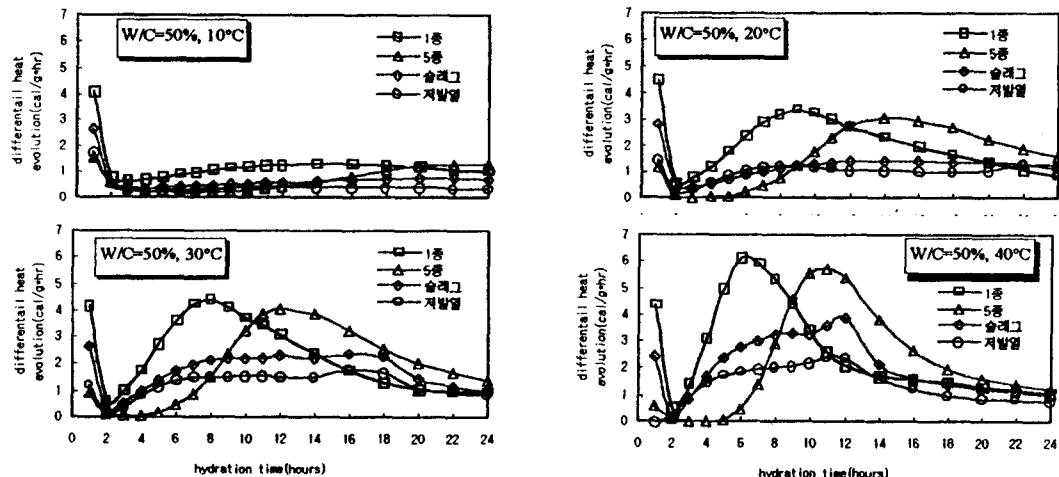


그림 4. 각 시멘트의 수화 발열 속도(24시간)

단계 I 및 단계 II의 길이 변화 그림에서는 T2 - T1의 길이 변화가 짧아질수록, 수화 발열 속도가 급격히 상승하는 것을 알 수 있다. 그림 4에서 알 수 있듯이 1종 및 5종, 슬래그의 경우를 보면 T2 - T1의 길이가 전체적으로 짧다는 것을 알 수 있고 저발열 시멘트는 T2 - T1의 길이가 다른 시멘트에 비해 길다는 것을 알 수 있다.

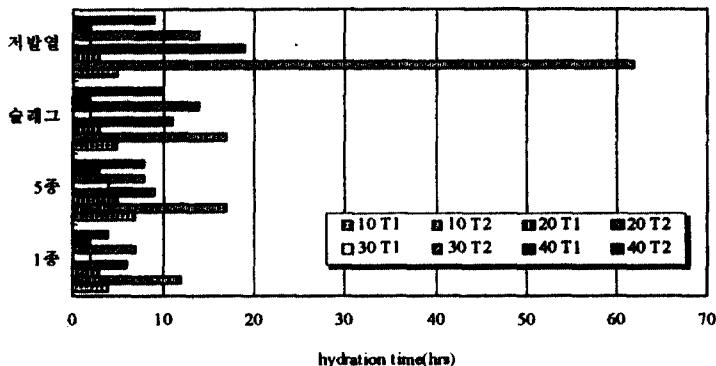


그림 5. 단계 I 및 단계 II의 온도에 따른 길이 변화

3.3 콘크리트의 단열 온도 상승 실험

콘크리트의 초기 온도 $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$, 단위시멘트량 300, 500kg/m³에서의 콘크리트 단열 온도 상승 실험 결과를 그림 7에 실었다. 저발열 시멘트는 단위시멘트량이 500kg/m³인 경우가 1종의 단위 시멘트량 300kg/m³의 경우와 같은 수준의 수화열 특성을 나타내어 수화열 저감 효과가 매우 큼을 알 수 있다. 미소 열량계에 의한 시멘트 종류별 수화 발열량 측정 결과와 비교해 보면 슬래그 시멘트의 경우 단위 시멘트량이 500kg/m³에서 오히려 1종 및 5종에 비해 커지는 결과를 나타내었다. 슬래그 시멘트의 수화 반응은 1종에 비해 온도 의존성이 매우 큰 것으로 보고되고 있다. 즉, 온도가 높을수록 수화 반응이 가속화되어 단열 조건하에서 실험할 경우 시료 내부에서 발생한 수화열에 의해 온도가 상승하게 되고 이것이 수화 반응을 가속화시키는 결과를 낳게 되었다고 판단된다. 이와 같은 것은 실제 매스 콘크리트에서 충분히 발생할 수 있는 소지가 많다고 생각된다. 슬래그 시멘트 뿐만 아니라 다른 시멘트도 매스의 경우 중심부의 단열 부분과 표면에 가까운 비단열 부분으로 나누어 볼 때, 앞서 측정한 미소 열량계에서처럼 계의 온도에 따라 그 수화 발열 및 반응 특성이 다르게 나타나므로 세밀한 연구가 필요하다고 생각된다.

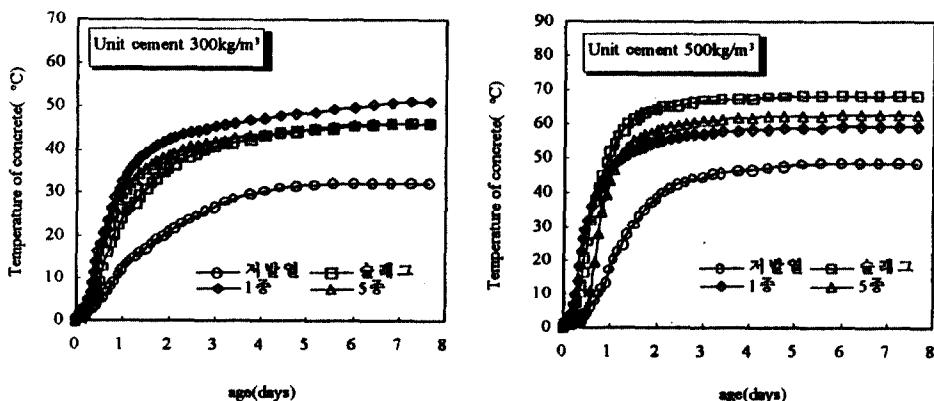


그림 7.
콘크리트의
단열온도상승
실험결과

4. 결 론

각 시멘트의 수화 발열 특성 및 콘크리트 단열 온도 상승 실험을 통하여 아래와 같은 결론이 얻어졌다.

- 1) 미소 수화열 측정을 통해 수화 발열량이 크기로는 1종 시멘트>5종 시멘트>슬래그 시멘트>저발열 혼합형 시멘트의 순으로 나타났다.
- 2) 시멘트의 종류에 관계 없이 수화 발열 속도는 계의 온도에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.
- 3) 시멘트 수화열과 콘크리트의 수화열은 시멘트의 성분에 따라 온도 상승이 다르게 나타났다.