

시멘트 페이스트의 수화수량 정량화에 관한 기초적 연구

The Fundamental Study on the decision of the weight of water required to cement hydration

이 준 구* · 박 광 수 · 김 석 열 · 장 문 기(농기공) · 김 한 중(서울대)

Lee, Joon Gu · Park, Kwang Su · Kim, Seog Yol · Jang, Moon Gi · Kim, Han Joong

Abstract

This study was performed to find out how much water the cement hydration reaction need. It is real situation that it is difficult to find out the amount of chemical combined water with stoichiometric chemical reaction form. Because several variation occurred during hydration reaction it's not easy to divide water which used at cement paste mixture. In this study high temperature(105°C) dry method was used to divide evaporable water and non-evaporable water. The last is combined water chemically and some free water absorbed to products of hydration physically. The test was processed with variation of water cement ratio from 10% to 45% with 5% intervals. The weight of cement paste specimens were measured after dry for 72hours at each checking time(0.5, 1, 3, 5, 10, 24, 48, 72, 168hour). In this study some conclusions such as follows were derived. Firstly, Pure combined water contents required at cement hydration result in 23.3percent of the weight of cement. Secondly, The sufficient mixing water needed to fully hydrated cement result in about 40~45percent of weight of cement. That is, gel pores water could be about 16.7~21.7percent of weight of cement.

I. 서 론

시멘트가 경화하는 과정에서 필요로 하는 수량은 얼마나 되는지를 정량적으로 규명하기 위해 본 연구를 수행하였다. 콘크리트의 수화메카니즘의 규명에 앞서 콘크리트보다 변수가 작은 시멘트 페이스트의 수화메카니즘을 분석하고자 하였다. 콘크리트의 배합에 사용되는 배합수는 블리딩 현상에 의해 일부는 시공과정에서 콘크리트 표면으로 올라와 증발하는 과정을 겪는 블리딩수와 시멘트와 수화반응을 통해 수화생성물을 형성하는 결합수(chemical combined water), 그리고 이러한 과정을 겪고 난 후에 콘크리트 내부에 남아 수 μm 에서 수 mm 에 이르는 크기의 공기포를 형성하고 증발하는 간극수(capillary water)로 세분화 될 수 있다. 물·시멘트비가 클수록 콘크리트 내부에 갇힌 잉여배합수에 의해 생성되는 공극량은 크다. 콘크리트내에 경화 후 남게 되는 공극은 공기포에 의한 공극, 물에 의한 공극으로 나눌 수 있으며 공기포 공극은 공기연행체에 의한 연행 공극(entrained air)과 갇힌 공기에 의한 갇힌 공극(entrapped air)으로 구별될 수 있다.

시멘트의 수화메카니즘을 화학양론적으로 화학반응식을 통해 표현하는데 아직은 어려움이 있다. 또한 시멘트의 수화반응은 그 구성 성분에 따라서 수화반응속도와 수화에 쓰이는 물의 양

2000년도 한국농공학회 학술발표회 논문집 (2000년 10월 14일)

이 다르다. 또한 수화생성물의 양과 역학적 특성 또한 다르다. 이렇듯 서로 다른 특성의 구성 성분이 모여서 시멘트의 수화특성을 나타내고 또한 콘크리트의 수화 및 경화특성을 나타낸다. 본 연구에서는 기 연구자의 이론적 배경을 바탕으로 물시멘트비와 수화시간을 변수로 하여 수화에 사용되는 수량을 정량적으로 계측하여 분석하였다.

1.1 문헌연구

1.1.1 시멘트의 수화메카니즘

시멘트는 물과 반응하여 수화물을 생성하고 응결, 경화한다. 따라서 수화와 경화는 밀접한 관계가 있다. 시멘트 수화는 시멘트 중에 존재하는 소위 시멘트 화합물의 수화가 주체를 차지하고 있지만, 그것들의 수화를 하나로 해도 그 기구와 속도에 관해서는 아직도 명확하지 않은 점이 많다. 시멘트의 수화기구에 관해서는 두 가지 고찰 방향이 있다. 하나는 시멘트 화합물이 일단 용해되어서 그 과포화 용액으로부터 수화규산염이 침전한다는 설이고, 또 하나는 시멘트를 물과 혼합해도 액상 중의 SiO_2 성분과 Al_2O_3 성분의 농도는 꽤 낮으므로 시멘트 화합물이 직접 물과 토포케미컬(topochemical*)하게 반응하여 시멘트 입자 표면에 수화물 층을 형성한다고 하는 설이다. 현재로서는 둘 다 지지 받고 있는데, 전자는 시멘트 초기 수화과정을, 후자는 장기 수화과정을 각각 지배한다고 되어 있다²⁾.

1.1.2 수화물의 용적

수화물의 총공간은 배합시 첨가된 물과 건조시멘트의 절대용적으로 구성된다. 여기서 블리딩에 의한 물의 손실과 건조수축은 무시된다. 화학적으로 C_3S 와 C_2S 에 결합되는 물은 대략 각각의 중량비 24%와 21%로 나타났으며, C_3A 와 C_4AF 는 각각 중량비 40%, 37%로 나타났다. 시멘트 수화물의 화학양론(stoichiometry)에 대한 우리의 지식이 화학적으로 결합된 물의 양을 나타내는데 부적절하기 때문에 이들의 화학반응식은 정확하지가 않다. 따라서 다음 절에서 시멘트의 수화에 쓰이는 물을 구별하는 방식을 소개하겠지만, 특별조건에서 결정된 비중발수는 수화될 시멘트의 중량비 23%에 해당하는 것으로 본다. 시멘트 수화생성물의 용적은 순수시멘트의 용적과 비중발수의 합보다 비중발수 용적비 0.254만큼 작다.

수화물의 평균비중은 공극을 포함하고 가능한 가장 밀한구조일 때 포화상태에서 2.16이다

예를 들어, 100g의 시멘트 수화를 분석해보자. 건조시멘트 비중이 3.15일 때 수화되지 않은 시멘트 절대용적은 $100/3.15=31.8\text{ml}$ 이다. 앞에서 언급하였듯이 비중발수는 시멘트 중량의 23%인 23ml이며, 수화 생성물의 용적은 수화되지 않은 시멘트의 용적과 비중발수의 체적의 0.254만큼 작은 물의 합과 같다. 즉, $31.8+0.23 \times 100(1-0.254)=48.9\text{ml}$

이러한 조건에서 페이스트 28%가량의 특성공극을 갖기 때문에 겔공극수의 용적, W_g 는 다음과 같다.

$$\frac{W_g}{48.9 + W_g} = 0.28 \quad \text{따라서, } W_g = 19.0\text{ml}$$
 그리고, 수화시멘트의 체적은 $48.9+19.0=67.9\text{ml}$

요약하면 Table 1.1 과 같다. 수화시험은 물의 이동이 없는 봉합된 실험 용기내에서 이루어졌다고 본다. 체적감소 5.9ml는 수화페이스트 전체에 분포한 빈 모세관 공극을 나타낸다.

위에서 보여준 그림은 단지 근사적일 뿐이다. 그러나 총물량은 42ml보다 작게 갖는다. 이는 완전수화에서는 부적절하다. 왜냐하면 겔공극은 화학반응과 형성된 겔공극의 충전 모두에서 충분

* topochemical reaction : 고체의 표면 구조와 격자의 불안정성이 크게 영향을 미치는 화학반응, 용해도가 낮은 고체가 수화할 때 구조 결합을 이용해서 물이 내부로 침입, 표면에서부터 차례로 수화물로 변한다.

한 물이 유용가능할 때만 겔이 형성되기 때문이다.

겔공극수, 이는 견고하게 잡혀있어 간극(capillary)으로 이동될 수 없다. 그래서, 봉합된 시험편에서 수화는 결합수가 초기수량의 절반가량이 될 때 더 이상의 수화는 일어나지 않을 것이다. 봉합된 시험편에서 배합수가 적어도 화학반응에 필요한 수량의 두배일 때 완전수화가 가능하다. 배합은 중량비로 물시멘트비 50%가량을 갖는다. 실제로, 위의 예에서, 수화는 사실상 완전히 진행되지 않을 것이다. 즉, 수화는 심지어 모세관 공극내의 물이 다 쓰이기도 전에 수화는 멈추게 될 것이다.¹⁾

1.1.3 수화시멘트 페이스트에 묶여 있는 물

수화된 시멘트내의 물을 구분하는 것은 쉽지 않다. 단지 조사를 목적으로 하는 수화 시멘트에서 물을 분류하는 쉬운 방법에는 증발가능한 것과 증발되지 않는 것으로 나누는 방법이 있다. 일정압력에서 항량이 될 때까지 시멘트 페이스트를 건조시킨다. 증발가능한 물은 105°C의 높은 온도로 건조하는 방법, 낮은 온도로 얼려 건조하는 방법, 그리고 용제(solvent)를 사용하여 건조하는 방법 등으로 건조시킬 수 있는 물이다. 증발되지 않는 물은 시멘트와 화학적으로 결합되어 있는 물과 화학적 부착력에 의해 잡혀있지 않은 약간의 물로 구성되며 수화가 진행될수록 많아진다. 하지만 완전 포화된 시멘트 페이스트에서 페이스트내의 모든 물의 반이상을 넘지는 않는다. 이 비중발수는 수화가 잘 이루어진 시멘트(well-hydrated cement)에서는 수화될 수 있는 물질(anhydrous material)의 중량비 18%가량 되며, 더 이상의 수화가 일어나지 않는 시멘트(fully hydrated cement)에서는 23%까지 올라간다. 따라서 비중발수량은 시멘트의 수화 정도를 측정하는데 사용되기도 한다¹⁾.

Table 1.1 The amount of components at cement hydration

①건조시멘트의 중량	② 건조시멘트 절대 용적	③결합수중량	④겔공극수용적	⑤ 배합에 쓰인 총물량	⑥중량에 의한 w/c
100g	31.8ml	23.0ml	19.0ml	42.0ml(23+19)	0.42(42/100)
⑦ 체적에 의한 w/c	⑧ 수화시멘트 용적(②+⑤-⑩)	⑨ 시멘트와 물의 진짜용적	⑩ 수화에 의한 체적 감소	⑪1ml의건조시멘트의 수화량(⑧/②)	
1.32(42/31.8)	67.9ml	73.8ml	5.9ml	2.1ml	

II. 본 론

2.1 실험방법

시멘트는 시중에서 구입한 보통 포틀랜드 시멘트(A사 제품)를 사용하였으며, 그 물리적 성질은 Table 2.1과 같다. 시멘트가 수화하는데 필요한 수량을 정량적으로 측정하기 위해 밀봉된 용기를 사용하여 중량의 변화를 측정하는 방식을 택하였다. 수화가 진행되는 시간에 따른 수화수량의 변화를 측정하기 위해 일정 수화시간에 따라 증발수(evaporable water)를 제거하는 방식에는 용제를 사용하는 방식, 저온건조방식, 고온건조방식이 있는데 본 연구에서는 간편한 고온건조방식(105±5°C, 72시간)을 사용하였다. 물시멘트비는 Table 2.2와 같이 5%씩 증가하여 10%에서 45%까지 변화시켰으며, 측정시간은 아홉단계(0.5, 1, 3, 5, 10, 24, 48, 72, 168시간)로 나누어 측정하였다.

시멘트 배합은 모르타르 믹서를 사용하여 제1속도와 제2속도로 비빈후 일정량을 밀봉된 용기에 담은 후 중량을 측정하고 항온실에서 수화가 진행될 수 있도록 하였다. 측정시간이 되면 중량을 측정하고 건조실에 넣는다. 배합수를 넣은 직후부터 측정시간까지의 시멘트수화수량을 측정하고자 하였다. 단, 건조실내에서 진행되는 수화는 모든 실험에서 동일하며 그 양이 작음으로 무시하였다. 또한 중량만을 측정하는 시험체를 별도로 제작하여 수화진행동안 중량변화를 측정하였다. 동일한 변수의 시험체를 각각 세 개씩 제작하여 그 평균치를 사용하고자 하였다.

2.3 결과분석 및 고찰

1) 물시멘트비별 수화시간에 따른 수화수량을 Table 2.3에 정리하였으며, Fig2.1과 같이 도시하였다. 밀봉된 용기에 일정량의 시멘트 페이스트를 담아 실험을 하였으나 분석된 결과의 이해를 돕기 위해 시멘트 중량을 100g으로 환산하고 각각의 물시멘트비에서 사용된 수량으로 나타내었다. 예를 들면 물시멘트비 10%에서 샘플시료를 110g채취하였는데 그 중 시멘트가 100g, 물이 10g으로 구성됨을 의미한다. 세시간의 수화가 진행되는 동안 3.92g의 물이 수화에 쓰였다는 의미이다.

물시멘트비 10%~30%까지는 시멘트 페이스트 공극에 자유수가 있음에도 불구하고 충분한 수화가 이루어지지 못함을 관찰할 수 있다. 예를 들어 물시멘트비 10%의 경우를 관찰하여보면, 수화시간 1시간에서 시멘트 100g에 7.87g(40%)의 배합수가 수화반응에 쓰일 수 있으나 불과 3.88g의 배합수가 쓰였음을 알 수 있다.

시멘트가 충분한 수화반응을 일으킬 수 있는 배합수량은 시멘트 중량의 40%이상인 것으로 나타났다. 이는 단지 시멘트와 물을 배합하였을 경우의 결과이며 콘크리트의 경우는 골재의 영향으로 인하여 상당한 변수가 발생될 것으로 판단된다.

Nevile¹⁾은 시멘트가 수화하는데 필요한 순수 화학적 결합수량, 즉 비중발수는 수화가 충분히 일어난 경우 시멘트 중량의 23%까지 올라간다고 하였다. 그러나 시멘트의 수화속도와 역학적

Table 2.1 Physical Properties of Cement

Types of Cement	Specific Gravity	Setting Time		Fineness of Cement (cm ² /g)	Compressive Strength(kgf/cm ²)		
		Initial Setting(min)	Final Setting(hr)		σ_3	σ_7	σ_{28}
Ordinary Portland Cement	3.15	229	6.17	3,338	192	227	314

Table 2.2 The mix proportion of cement paste

W/C	Cement (kg/m ³)	Water (kg/m ³)	Air(%)
0.10	2,359.51	235.95	1.5
0.15	2,107.13	316.07	1.5
0.20	1,903.53	380.71	1.5
0.25	1,735.80	433.95	1.5
0.30	1,595.24	478.57	1.5
0.35	1,475.74	516.51	1.5
0.40	1,372.90	549.16	1.5
0.45	1,283.45	577.55	1.5

특성은 시멘트의 구성성분에 따라 각각 다른 것으로 알려져 있으며, 평균적으로 3일(72시간)재령에서 65%의 수화가 진행되는 것으로 본다¹⁾. 따라서 이를 적용하면 시멘트 페이스트가 수화반응 과정에서 필요로 하는 순수 결합수량은 $23.3g(15.17g/0.65 = 23.3g)$ 이다. 즉, 100g의 시멘트에 23.3g의 배합수량이 필요하므로 시멘트 중량대비 23.3%에 해당하는 것으로 나타났다.

수화시간이 경과하더라도 봉합된 시험체의 수화에 소요되는 결합수가 초기수량의 절반에 미치지 못하는 것으로 나타났다.

2) Table 2.4는 중량측정용 시험체를 대상으로 분석한 결과를 나타냈으며, Fig 2.2에 도시하였다. Table 2.3에서와 같이 분석결과의 이해를 돕고자 초기 시험량을 100g으로 환산하여 정리하였다. 수화반응에서 발생하는 수화열은 시멘트 중량대비 120cal/g의 열량이 발생하는 것으로 알려져 있다. 서로 다른 물시멘트비의 시험편은 수화과정 동안 중량이 감소하는데 물시멘트비 35%이상에서는 중량의 감소가 크며, 30%이하에서는 작은 것으로 나타났다. 이는 충분한 배합수량이 함유된 물시멘트비 35%이상의 시험체에서는 활발한 수화반응이 진행되는 반면 배합수량이 충분치 못한 시험편에서는 수화반응이 둔화되는 것으로 판단된다.

3) 1)과 2)의 결과를 종합하면 수화반응과정에서 필요로 하는 화학적인 배합수량은 시멘트 중량비 23.3%가 필요하며 이수석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)의 작용과 원활한 수화반응이 일어나기 위해서는 배합수가 시멘트 중량비 40~45%가량이 필요한 것으로 판단된다. 즉, 젤공극수(gel pores water)는 16.7~21.7%가량이 필요한 것으로 사료된다.

Table 2.3 The variation of weight of non-evaporable water at hydrated cement paste for the hydration time

w/c	Initial value		Non-evaporable water content during for the time							
	c	w	0.5hr	1hr	3hr	5hr	10hr	24hr	48hr	72hr
0.10	100	10	3.36	3.88	3.92	4.00	4.41	4.47	4.51	4.51
0.15	100	15	5.14	5.50	5.99	6.09	6.31	6.45	6.73	6.77
0.20	100	20	7.20	7.32	7.46	7.85	8.44	8.44	8.47	8.49
0.25	100	25	7.88	7.88	8.34	8.79	8.86	9.24	9.66	9.96
0.30	100	30	8.18	8.48	8.89	9.65	10.17	10.23	11.22	12.01
0.35	100	35	9.36	9.72	10.13	10.85	11.28	12.15	13.54	13.96
0.40	100	40	6.92	7.87	8.12	9.21	10.68	12.08	14.24	15.17
0.45	100	45	7.44	7.88	9.04	10.31	11.61	12.53	14.71	16.24

Table 2.4 The variation of weight of hydrated cement paste along the hydration time.

w/c	Weight of hydrated cement paste along hydration time(g)									
	0hr	0.5hr	1hr	3hr	5hr	10hr	24hr	48hr	72hr	168hr
0.10	100	99.9630	99.9461	99.9755	99.9455	99.8804	99.7869	99.7181	99.7381	99.9617
0.15	100	99.9630	99.9461	99.9752	99.9602	99.9048	99.8003	99.7183	99.7221	99.9011
0.20	100	99.9630	99.9918	99.9965	99.9864	99.9408	99.6481	99.6446	99.6272	99.8371
0.25	100	99.9853	99.9694	99.9036	99.8761	99.8230	99.7677	99.7318	99.7202	99.7612
0.30	100	99.9971	99.9927	99.9656	99.9366	99.8808	99.8095	99.7508	99.7257	99.7559
0.35	100	99.9363	99.8460	99.6757	99.4912	99.0833	98.3658	97.9816	97.8541	98.4097
0.40	100	99.9493	99.9008	99.7908	99.5464	99.0014	98.3420	97.8035	97.6293	98.9935
0.45	100	99.9469	99.8760	99.6964	99.4736	98.8756	98.1661	97.4354	97.1278	98.6221

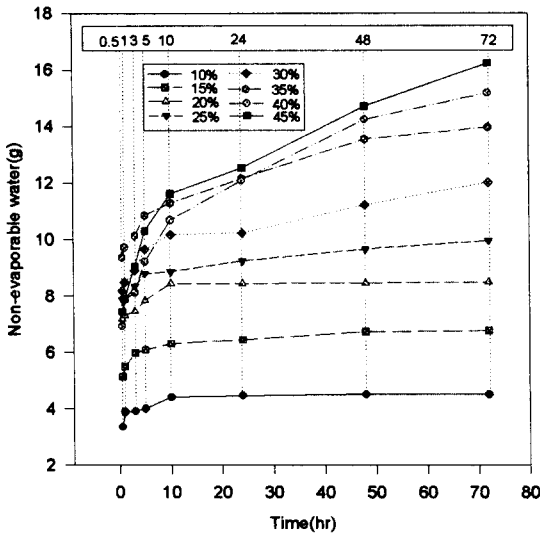


Fig. 2.1 The variation of weight of non-evaporable water content during hydration (Initial cement content : 100g)

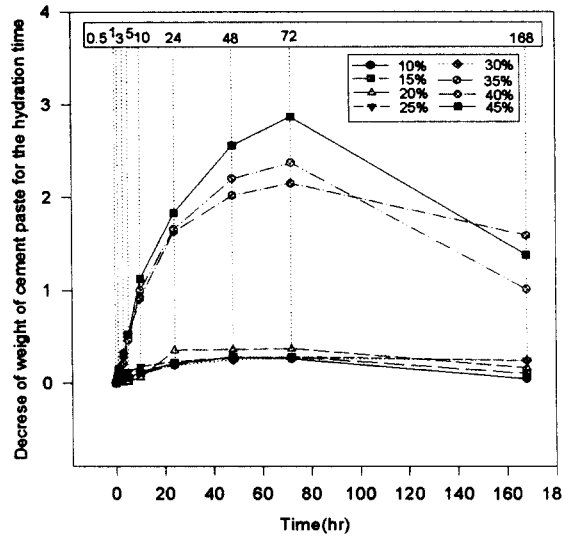


Fig. 2.2 The variation of weight of hydrated cement paste during hydration. (Initial cement content : 100g)

III. 결론

수화시간의 변화에 따른 필요수화량의 측정실험과 시멘트 페이스트의 증량변화 실험을 통하여 다음과 같은 몇가지 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 시멘트의 수화반응과정에서 필요로 하는 순수 결합수량은 시멘트 증량비 23.3%에 해당하는 것으로 나타났다.
- 2) 시멘트가 충분한 수화반응을 일으킬 수 있는 배합수량은 시멘트 증량의 40%이상인 것으로 나타났다. 즉, 쥬 공극수는 16.7%~21.7%가량이 필요한 것으로 판단된다.
- 3) 수화시간이 경과하더라도 봉합된 시험체의 수화에 소요되는 결합수는 초기수량의 절반에 미치지 못하는 것으로 나타났다.
- 4) 콘크리트의 경우는 골재 및 혼화재료의 혼입으로 인하여 순수시멘트만을 대상으로 하는 실험에서의 시멘트 수화메카니즘과는 다른 경향을 보일 수 있을 것으로 판단되어 콘크리트를 대상으로 추가적인 연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

참고 문헌

- 1) Neville, 1981, "Properties of Concrete", Pitman, Toronto, pl~62
- 2) 쌍용양회공업주식회사, 중앙연구소, 2000, "시멘트 화학 총론", p.110~198
- 3) 高橋和雄, "現場 콘크리트あれこれ" 社団法人セメント協會.
- 4) 김도수의, 1996, "불산부생 II-형 무수석고와 포졸란 미분체가 혼입된 시멘트·물탈 유동성 및 압축강도 특성", 콘크리트학회 가을 학술발표회 논문집.
- 5) 문한영, 1984, "건설재료학", 동명사, p37~60.
- 6) M. Tokyay and F.H. Hubbard, 1992, "Mineralogical Investigations of High-Lime Fly Ashes", Proceedings Fourth International Conference.