

# 시멘트의 수와

서울工大教授

林 應 極

## < 內 容 >

1. 緒 論
2. 珪酸石灰의 수와反應
3. 알루미나酸石灰의 수와反應

## 1. 緒 論

시멘트化学에서 "말하는 수와는 無水의 시멘트化合物이 물에 溶解하여 給合水를 가진 難溶性의 수와化合物이 過飽和溶液으로 부터 析出하는 化學反應이다. 시멘트의 수와는 그것을 構成하는 各水硬性化合物의 수와에 의한것이지만 그의 化合物들 사이에 일어나는 反應은 서로 影響을 받는다.

포틀랜드시멘트수와의 化学에 關하여 많은 研究를 해왔지만 確實하지 않은 것이 아직 많고 시멘트使用의 實際的 條件下에 어떤 것이 일어나는 가를 알아내려고 研究하는 사람들에게는 困難한 問題가 많이 남아 있다. 그들은 포틀랜드시멘트의 複雜性, 수와生成物의 콜로이드性 初期懸濁液의 高濃度 및 顯微鏡과 X線分析方法으로는 그다지 나타나지 않는 比重이 높고 乳白色인 物質로 시멘트페이스트 ( Paste )가 固化하는 迅速성과 翹極性에 對하여 論議해야할 것이다. 그러기 때문에 大概의 시멘트수와에 關한 科學的

研究는 시멘트自體만 아니라 成分系에 關한 것이나 또는 어떤 境遇도 過剩의 물을 使用함으로써 이루어 지는 것이다. 시멘트페이스트自體에 關한 直接的인 觀察을 通하여 滿足할 만한 方法이 實証될때까지 페이스트나 콘크리트속에서 무엇이 일어나는가에 關한 反對理論이 並行하여 繼續存在할 것이다.

現世紀의 시멘트研究는 Henri Le Chatelier<sup>①</sup>의 古典的研究로부터 始作되었다고 볼수 있다. Le Chatelier가 1887년에 그의 研究報告에서 포틀랜드시멘트는 알루미나石灰와 珪酸石灰의 獨自의인 反應에 依하여 水和된다고 하였는데 이 概念은 後日에도 有名한 것으로 알려져 있다. 적어도 現在까지 클링커化合物內의 相互反應을 確言할 만한 基礎는 거의 없다.

이와같이 珪酸塩中の 石灰와 液相의 飽和로 일어날지도 모르는 水和를 除外하고는 一般的으로 獨自의反應이 假定되어 왔다. 最近에 어떤 報告文을 보면 固溶體에 依한 反應과 같은 相互反應의 境遇는 어느 程度 改善되었지만 이 種類의 反應이 얼마나 広範圍하고 基本的으로 重要한가 하는 것은 아직 남아 있다.

클링커化合物의 獨立의反應은 1928年 Bogue<sup>②</sup>에 依하여 提示되었다. Bogue와 Lerch<sup>③</sup>는 포틀랜드化合物의 水和에 關하여 混合物에 關한 試驗도 해왔지만 混合物의 性質은 獨立의인 反應의 假定과 合理的으로 一致한다는 것을 提案하였다. 勿論 石膏와 未알루미나石灰를 生成한다고 생각되었지만 클링커化合物은 물이나 또는  $Ca(OH)_2$  溶液과 서로 獨立의으로 反應한다고 본다. Lea와 Desch<sup>④</sup>의 報告에는 포틀랜드와 물과의 反應은 根本的으로 個個의 成分의 反應의 都合이 아마 若干의  $C_3A$  水和物生成에 依하여 變化된다고 하였다. 클링커化合物의 相互反應을 期待하는 理

由는 極히 稀薄하지만 研究家들이 狀態圖研究을  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  와  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  에만 長期間 局限시킴으로써 滿足할 수 있었다는 것은 놀라운 일이 아니다. 이들의 3成分系의 研究는 어느 境遇에나 더욱 複雜한 成分系의 研究에 對한 알맞는 基礎가 되었다.

研究의 範圍를 넓혀서 理論的인 第一段階는  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  系에 對한  $\text{CaSO}_4$  의 添加였다. 슬포알루민酸石灰가 꽤 오래 前부터 알려져서 研究되어 왔지만 참으로  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  에 關한 徹底한 研究는 比較的 近者의 것이다. 石灰, 알루미나 및 쉘리카 以外의 시멘트클링커中의 다른 酸化物이 또한 시멘트水和의 役割을 決定하기 위한 目的으로 亦是 研究되었다. 그러나 이것들은 더욱더 많은 研究를 할 必要가 있을 것이다. Jones<sup>⑤</sup>가 石膏의 役割을 充分히 알아내기 위하여 広範圍한 研究의 報告를 한바 있었다.

시멘트의 基礎研究도 工業技術과 거리가 먼것 같은 느낌이 없지 않았으나 研究家의 努力으로 因하여 그 사이에 가로 막혀 있던 障壁도 점점 克服되어 어떤 點에 있어서는 兩者間에 重要한 連結이 成立되기도 하였다. 그러나 基礎研究에는 物性研究家가 잘 取扱하는 金屬이라든가 半導體 또는 高分子材料의 研究가 가질 수 있는 화려함은 없다.

이것은 시멘트라는 材料가 그들끼 比較하여 더욱 次元이 높은 困難性을 가지고 있는 것을 보이는 것으로 그 만큼 今後에도 더욱 基礎研究에 對한 努力의 必要性을 보여주는 것이다.

## 2. 珪酸石灰의 水和反應

珪酸石灰化合物에는  $C_3S$ ,  $\alpha C_2S$ ,  $\beta C_2S$ ,  $\gamma C_2S$ ,  $C_3S_2$ ,  $CS$  등이 있다. 포틀랜드시멘트中에는  $C_3S$ 와  $\beta C_2S$ 가 生成하여 前者는 水和가 빠르고 強度의 發生도 빠르지만 後者는 그의 反應이 늦다.  $\gamma C_2S$ 는 거의 水和되지 않고 오오로클레이브에 依하지 않으면 充分히 反應이 進行되지 않는다.  $C_3S_2$ 와  $CS$ 는 거의 水和되지 않는다.

萬一  $C_3S$ 와  $\beta C_2S$ 가 다른 成分들이 있는 시멘트페이스트中에서 獨自的으로 反應을 한다면 어떤 것이 생길 것인가에 對하여는 珪酸石灰自身이나  $CaO-SiO_2-H_2O$ 系를 研究하면 될 것이다. 萬一 平衡이 이루어 진다면 最終溶液의 組成이 最終物質을 決定지을 것이다.  $C_3S$ 와  $\beta C_2S$ 는 모두 물과 反應하여 飽和水酸化石灰溶液이 된다고 알려져 있으므로 시멘트化學者의 興味는 이와같은 溶液과 平衡狀態로 있는 珪酸石灰水和物에 集中되고 있다. 그러나 不幸하게도 이와같은 研究는 均一하고 確實한 結果를 보여주지 않는다. 또한 시멘트페이스트에 到達된 狀態가 平衡을 나타내지 않는 것이기 때문에 不確實한 것이다.

Le Chatelier<sup>①</sup>는  $C_3S$ 와  $C_2S$ 가 물과 反應하여  $Ca(OH)_2$ 와  $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $2\frac{1}{2}H_2O$ 가 된다는 것을 實驗室的으로 結論지었다. 그以後 다른 研究家들은 珪酸質物質이  $3CaO$ ,  $2SiO_2aq$ 라 主張하였으나  $2CaO, SiO_2aq$ 라고 主張하는 사람들도 있다. 그러나 다른 것에 比하면 Le Chatelier는 그다지 크게 틀리는 것은 아니다. 그는  $CaO, SiO_2, 2\frac{1}{2}H_2O$ 보다  $CaO$ 가 많은 것을 分析結果로 얻었고 余分の 石灰가 吸着되었다고 생각했다. 그 後에 사람들은 이 概念을 支持하였다.

$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  에 관한 詳細한 16種의 研究가 報告되어 있다.

⑥-㉑

그들 中에는 無水硅酸石灰의 水和와 加水分解를 研究한 것이 있다. 그러나 水酸化石灰와 水和矽리카겔같은 것을 出發物로 研究한 것이 더 많다. 그 中에서 열다섯가지의 結果를 比較하기 爲하여 Steinnour<sup>㉒</sup>가 추여서 圖表를 그렸다. 그 中의 몇몇은 다른 것이 있지만 그들의 一般性質에 對한 結果를 定性的으로 그림 1에 表示된 바와 같다. 이 그림은 實質적으로 한 썬의 데이터<sup>㉓</sup>와 近似하다. 그리고 具體性を 나타낸 것이고 個性을 強調하지 않게 그려진 것이다.

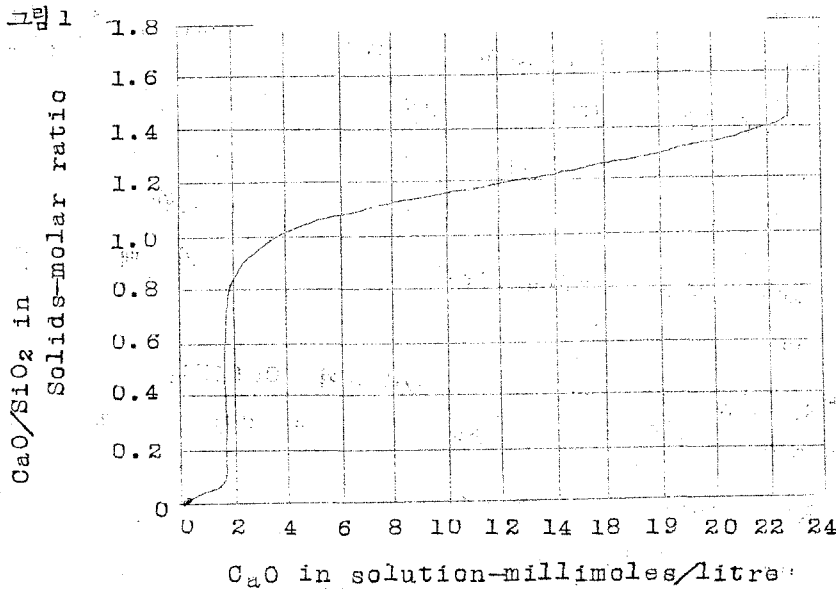


Fig. 1 : System  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ , General nature of Phase relations at ordinary temp.

그림 1 에 있어서 液相과 平衡狀態를 이루는 固體에 對한  $\text{CaO}:\text{SiO}_2$  의 物比는 後者의  $\text{CaO}$  濃度에 關하여 卽 이 系에 對하여 一般的

으로 쓰이고 있는 圖示法으로 表示되어 있다. 이 方法은 溶液中의  $SiO_2$ 의 濃度가 적고 또 眞溶液中의  $SiO_2$ 가  $SiO_2$  슬과 쉽게 區別되지 않기 때문에 이때 石灰의 濃度는 낮지만 特히 至當하다 溶質은 리-터당 約 2밀리몰 以上에서는 주로  $Ca(OH)_2$ 로 되어 있다.

固體는 제라틴質이고 顯微鏡에 나타날 程度의 結晶은 못된다. 가장 石灰濃度가 낮을때는 固體는 조금 石灰를 吸着한 쉘리카겔이다. 리-터당 2밀리몰  $CaO$  以下の 濃度에 있어서의 曲線의 上昇은 쉘리카겔이 水和珪酸石灰와 平衡狀態로 存在하는 不變點을 明白히 나타내고 있다. 그 系에서  $CaO$ 가 增加함에 따라 쉘리카겔은 모두가 珪酸鹽으로 變換하게 될 것이다. 上昇曲線이 一般的으로  $CaO:SiO_2$ 가 1일때 끝인다는 事實은  $CaO, SiO_2(aq)$ 가 생긴다는 一般的 假定의 結果가 된다. 낮은  $CaO$  濃度範圍內에 하나 以上の 珪酸칼 畚水和物이 생긴다고 생각했지만 그 證據는 結論的이 못되고 稀薄한 것이다. 溶液中の  $CaO$  濃度가 더욱 增加함에 따라 固體에 對한  $CaO:SiO_2$  比도 점점 增加한다. 그러나 研究에 따라 程度의 差異는 있다.  $Ca(OH)_2$ 와 飽和가 이루어 질것이라는 濃度에 接近하는 溶液中の  $CaO$ 의 濃度에 있어서 거의 垂直으로 再次 曲線이 上昇한다. 이때 分명한 過飽和가 일어나는 境遇는 除外된다.

이 마지막의 急作스러운 曲線의 上昇은 分明히 또 하나의 不變點을 나타내는 것이다. 萬一 그것이 正確하게 石灰飽和點에서 일어난다면 그것은 上昇起點에서 얻은 모든 組成의 固體  $Ca(OH)_2$ 와 珪酸石灰水和物間의 平衡을 簡單히 나타낼 것이다. 이 點에서 比의 크기는 그림 1에 있어서 約 3:2가 된다. 그러나 이것은 研究마다 若干式 달라서 때로는 約 2:1로 되는 수도 있다. 값이 어떻게

간에 結論은 類似한 組成物이  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와도 亦是 飽和되는 시멘트 트레이크트중에 생길것이라는 데 있다.

지금 이 物質이 化學적으로 무엇이라는 疑問이 일어난다. 이 애매함은 石灰가 溶液中에서 飽和에 가까워짐에 따라 曲線이 徐徐히 上昇하는데 있다. 傾斜의 曲線은 分明히 溶液과 單一固相間의 콜로이드的 平衡狀態를 나타낸다. 그것은 두固體가 不變點에서만 液體와 平衡으로 存在할 수 있기 때문이다. 더구나 曲線이 上昇하고 또 固體의 組成에 漸次的 變化를 보여주고 있으므로 그것은 顯著的 吸着이 일어나는 相이거나 또는 어떤 種類의 固溶體의 어느 하나를 나타낸다. 吸着論에 基因하여 包含된 化學化合物은 一般的으로  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \text{aq}$ 라고 假定되어 있다. 一方 固溶體는 普通 化學結合이라고 생각되어 왔으므로 固溶體라고 假定하는 사람들은 固體  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 平衡狀態의 水和珪酸石灰의 式으로서  $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \text{aq}$  또는  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \text{aq}$ 라고 假定하였다.

$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 比 (1 : 1에서 3 : 2 또는 2 : 1)까지의 많은 變化와 分명한 平衡이 가끔 到達하는 期間 不足(2~3日분)의 見地에서 溶質에 便利하게 接近하기 쉬운 固體의 個個의 元素는 分子의 두께에 接近하지 않으면 안된다고 본다. 이와같이 固體는 Lafuma<sup>23</sup> 其他에 依하여 暗示된 바와같이 Zeolite의 構造와 近似한 開放的構造나 또는 若干의 粘土<sup>24</sup>의 構造같은 膨脹性이나 또는 쉽게 劈開性인 層狀構造를 가지지 않으면 안된다는 것이 거의 必要하게 보인다. 이러한 事情으로 固溶體와 吸着의 概念은 쉽게 融合될 것이다.

Kalousek<sup>24</sup>에 依하면 珪酸石灰水和物中の 一部分의 石灰는 水酸化알카리가 그 系에 添加되었을 때에 少量의 酸化알카리로 層換되

다고 하였다. 이 觀察은 시멘트가 相當量의 可溶性알칼리를 含有하고 있기 때문에 시멘트페이스트에 대하여 直接的인 意義를 갖고 있다.

$C_3S$  및  $\beta C_2S$ 의 페이스트와 水和 ( $5^{\circ} \sim 5.0^{\circ} C$ )에 依하여 생기는 物質은 組成과 比表面積을 測定한 Kantro<sup>26</sup> 등의 研究에 依하면 3段階의 變化를 일으킨다. 첫째 比表面積이 작은 高石灰型의 物質이 생기고 둘째로 比表面積이 큰 低石灰型 中間物로 移行하고 끝으로 Tobermolite(G)가 생긴다. 이 推移에 대하여 Kantro 등은 未水和物表面에 있어서의 矽被膜의 生成, 矽被膜에서 1~2分子層薄膜에의 移行, 2~3分子層을 가진 安定한 Tobermolite(G)에의 発達이라고 形態的 考察을 하였다. 보울밀水和 (水量900%)에서는  $C_3S$ 로 부터 일단 Tobermolite가 생기지만 더욱 比表面積이 작은 Afwillite ( $19 m^2/g$ )에로 発達한다.<sup>27</sup>

$C_3S$ 의 水和速度는 페이스트水和 (水量30~70%)와 슬라리水和 (水量500%)와는 달라서 슬라리水和쪽이 初期에 있어서는 어느 程度 늦다. 須藤等<sup>28</sup>은 이 現象을 水和生成物質의 形態에 關係지어려 하였다. 電子顯微鏡寫真으로 觀察하면 페이스트水和에서는 最初부터 微細한 纖維狀物質이 発達하지만 슬라리水和에서는 水和의 初期에서  $C_3S$  粒子表面이 필립狀物質로 被膜되는 것 같다. 또한 內川<sup>29</sup> 등은 울트라마이크로돔을 使用하여  $C_3S$  페이스트水和物의 薄片을 만들어 透過法에 의한 電子顯微鏡觀察로 부터 纖維狀結晶으로 된 組織을  $\beta C_2S$  水和物에 關하여는 短冊型의 Tobermolite 相의 集음을 觀察하였다.

$C_2S$ 의 水和에 대하여 石膏는 凝結時期 (常溫)의 水和를 늦게 하지만 硬化段階에서 加速하고<sup>30</sup> 한편  $CaCl_2$ 와는  $0^{\circ}C$  以下에서



$C_3S, CaO \cdot 2, 8H_2O$  인 六方晶系の 微細結晶이 생긴다.

$C_2S$ 의 各變態의 水硬性에 關해서는 이미 Nurse<sup>(11)</sup>의 報告가 있지만 Tropov<sup>(12)</sup> 등은 오오토클레이브養生後의 各變態의 強度比較值로서  $\gamma, \beta, \alpha', \alpha$  에 對하여 各各 42.5(0), 158(17.5), 13(8.8) 및 6.5(0) Kg/Cm<sup>2</sup> 를 주고 水熱下에서  $\gamma$ 型의 水硬性을 認定하였다. 括弧內는 常溫, 28日強度를 나타낸다.

Gauglitz<sup>(13)</sup>에 의하면 生成熱로 본 珪酸石灰水和物의 安定性은  $CaO:SiO_2$  가 1.5~1.6程度가 最大이고 Petzold<sup>(14)</sup> 등은 各크링커어敏物의 水和物의 DTA曲線을 表示하고 渡辺<sup>(15)</sup> 등은  $C_2S$ 의 페이스트에 關하여 高周波損失과 電導度の 經時變化에는 어느 것이나 最大値가 나타나는 것을 確認하고 時期的으로 前者의 最大値가 늦어지는 것으로서 미셀 또는 吸着層과 같은 準構造集團에 의한 誘電分極의 寄与를 豫想하였다.

$C_3S-Na_2O$  固溶體 ( $Na_2O, 0.47\%$ )는 山口<sup>(16)</sup> 등에 의하면 純  $C_3S$  보다 初期의 水和速度가 크고 急結性을 보여준다. 이와같은  $Na_2O$ 의 効果는 크링커어中の  $C_3S$ 에 固溶한 境遇에도 나타난다.

## (2) $CaO-SiO_2-H_2O$ 系の 常溫과 水熱下의 反應

珪酸石灰水和物에는 現在 約 20種類의 報告가 있고 研究의 進展과 더불어 이들 相互間의 構造的 熱力學的性質이 關連될 것이다.  $CaO-SiO_2-H_2O$  系の 狀態圖는 이미 Tayler<sup>(17)</sup>에 依하여 提示되었지만 中間相이나 準安定相의 選別 및 処遇等도 連結되어 차차 修正되어 갈 것이다. 더욱 最近 오오토클레이브 養生에 의한 無機材料製造의 見地에서 이 系の 研究가 活潑하게 되었다.

Tayler은 많은 水和物의 X-線分析을 하여 가장 재미있는 結果를 얻었다.  $CaO:SiO_2$ 의 比가 0.5~1.65사이의 모든 物質

은 매우 類似한 回析패턴 ( Pattern ) 을 나타냈다. 가장 큰 差異라고는  $10 \sim 12.5 \text{ \AA}^{\circ}$  範圍以上에서 가장 긴 面間隔의 變化와  $5.3 \text{ \AA}^{\circ}$  의 面間隔의 強度에 있어서의 變化였다. 이 패턴은  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  및  $\text{SiO}_2$  의 것과 分明히 틀렸었고 珪酸石灰水和物의 것이라고 생각되었다. ( 이것을 便宜上 I 로 表示함 )  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  의 比가 거의 2 : 1 일때 I 과 構造上 若干 틀린 水和物을 數字 II 로서 表示한다. I 의 패턴은 Brandenberger<sup>③</sup> 와 Stratling<sup>④</sup> 에 의하여 報告된 珪酸石灰水和物과 같 一致되어 있었다.  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  의 比가 広範圍하게 패턴이 不變함은 제올라이트型의 固溶體나 또는 吸着에 基因한다고 생각되었다.

萬一 포오틀렌드시멘트페이스트中の 珪酸石灰水和物이 水和物 I 이나 II 의 어느 하나와 꼭 같다고 하면 페이스트中에 생긴 이 物質이 X 線에 依하여 兪見되리라는 節次가 開兪되어야 한다고 본다. Zur Strassen과 Stratling<sup>④</sup> 은 많은 量의 물과 少量의 포오틀렌드시멘트클링커를 攪拌해서 얻은 物質中에 珪酸石灰水和物의 X 線패턴을 얻었고 Brandenberg<sup>③</sup> 도 本質적으로 같은 패턴을 얻었다.

常溫에서의 無定形실리카 ( Pozzolan ) 와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  와의 反應으로 Jamner<sup>⑤</sup> 는 最初에 膠狀의  $\text{CSH}(\text{I})$  이 생기지만 차차 필립狀의 Tobermolite로 變하는 것을 認定했다. 珪酸塩漿中の Ca와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液中の  $\text{Ca}^{++}$  와의 交換은 Forrester<sup>⑥</sup> 등에 의하면 처음에는 活潑하고 (全體의 Ca의 12 ~ 20%에 該當) 그 다음 拡散律速으로 된다. 이 때  $0.36 \text{ CaO}, \text{SiO}_2 \text{ aq}$  및  $1.39 \text{ CaO}, \text{SiO}_2 \text{ aq}$  에 對하여 各各  $1.08 \times 10^{-23} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $60.7 \times 10^{-23} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  이다.

水熱 1의 反應에 關하여 Butt<sup>⑦</sup> 는  $\text{CaO} : \text{SiO}_2$  의 比가 0.67 ~ 3.0

溫度  $70^{\circ} \sim 300^{\circ} \text{C}$  範圍內에서  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{B})$ , Gyrolite, Xonotlite,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{A 및 B})$  및  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 合成하고 各水和物の DTA, 熱天秤 IR 吸收의 各曲線과 強度值을 내었다. 더욱 Torbermolite 相에는 다른 두 種類의 構造가 있음을 指摘한바 있지만 英國의 시멘트 및 콘크리트協會의 研究도 메타셀리케이트相과 울소셀리케이트相의 存在를 認定하고 있다. ⑫

珪酸質骨材와 消石灰와의 水熱反應 및 硬化體의 性質에 關해서는 이 以外에도 近藤<sup>⑭</sup>, Assarson<sup>⑮</sup> 및 Midgley<sup>⑯</sup> 등의 研究가 있다.

## (2) 알루미늄酸石灰의 水和反應

물과 포오텔랜드시멘트中の  $\text{C}_3\text{A}$  과의 反應을 돌아보건대 누구나 처음에는 石膏가 없을 때 무엇이 생기며 포오텔랜드시멘트를 링커에 의하여 普通 急作이 生成되는 飽和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液에서 무엇이 생기느냐 하는 의문을 가질 것이다.

Bessey<sup>⑰</sup>가 1938年 스투크홀름에서 行한 報告에서 飽和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  溶液中에서는 立方晶系의  $\text{C}_3\text{AH}_6$  나 六方晶系 또는 擬六方晶系의  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  (12, 14) 中 어느 것이 安定한 物質인가에 對하여 의문을 發表했다. 그 後의 研究에서 Wells, Clarke 및 Mcmurdie<sup>⑱</sup> 들은 石灰飽和溶液中에서는 等軸晶系의  $\text{C}_3\text{AH}_6$ 가 安定한 알루미늄酸 鹽이라고 指摘했다.

Bogue 및 Lorch<sup>⑲</sup>는 X-線으로서  $\text{C}_3\text{A}$  물 페이스트中과 시멘트化合物의 混合物로서 만든 페이스트中에는  $\text{C}_3\text{AH}_6$ 가 存在한다고 証言했다. 그러나 Kalousek, Davis 및 Schmertz<sup>⑳</sup>는 DTA를 使用하여 水和시멘트中에는 이와같은 알루미늄酸鹽을 發見 못했고 다만 水和링커어中에 가끔 생긴다고 報告하였다. Jones<sup>㉑</sup>는

$C_3AH_6$  는 시멘트水和反應의 正常的生成物이 못된다고 말했다.

클링커와 물페이스트에서의  $C_4AH_{13}$  의 初期生成은 立方晶系の  $C_3AH_6$  의 初期生成보다 훨씬 可能性이 많아 보인다. 水酸化알카리가 칼슘이온濃度を 심하게 低下시킬 때는  $C_4AH_{13}$  도 亦是 分明히 當然 生길 것이다. ㉔ 그러나 等軸晶系の 6水和物이 後에 생기기라는 것은 不可能한 것은 아니다. 클링커나 또는 시멘트페이스트中の 化合物에 對하여는 充分한 研究가 되어 있지 않기 때문에 그의 產出에 對하여도 充分한 論議對象이 못된다. 페이스트에 生成된 水和物이 무엇이든간에 組織上 ㉕ 겔 같은 것이다. 그리고 이 觀點에서 더욱 많은 물 存在下에서 얻은 顯微鏡的結晶과는 全然 다르다. 等軸晶系の  $C_3AH_6$  는 가끔 겔같은 生成物中 ㉖ ㉗ ㉘ 에서 觀察되었다. 매우 微細한 組織의 겔에 對하여는 X線法同定은 滿足한 結果를 못 얻는다. 매우 작은 粒子에 對하여 粒子의 크기가 溶解度에 影響을 미친다는 事實은 이 討論에 適切한 것이다. 이와같이 다른 化合物의 相對的 安定性은 粒子가 클때 特別히 正常的 溶解度의 差異가 작을 때와 같은 安定性으로 반드시 남아 있는 것은 아니다.

여러 研究家들이  $C_3A$  水和物이 시멘트가 水和反應하는 사이에 生成된다고 主張하였다. 그리고 그들이 自己들의 主張을 立等軸晶系の 6水和物로 制限하는 것을 意味한다는 것은 반드시 明白하지 않다. 어떤 것은 決定的으로 六角板狀 ㉙ 으로 結晶하는 生成物을 意味했으나 다른 것은 故意로 애매했던것 같다. 그러나 몇몇 사람은 六方晶系 및 擬六方晶系の  $C_2A$  및  $C_4A$  水和物같이 結晶하는 한  $C_3A$  水和物의 存在를 疑心하였다. Wells, Clarke 및 MacMurdie ㉚ 들은  $CaO-Al_2O_3-H_2O$  系에 關하여 매우 廣範圍한 實驗的 研究를 한 結果

그러한 生成物은 나타나지 않았다고 論證하였다. 六角板狀結晶은 거의  $C_2O:A_2O_3=3:1$ 로 分析되었으며 X-線分析으로  $C_2A$ 와  $C_3A$ 의 水和物의 混合物 또는 交生이라고 表示되었다. 또한  $C_2O-A_2O_3-H_2O$ 系 狀態圖도 그들에 依하여 提示되었다.

$C_3A$ 에 물을 添加하면 注水直後의 發熱피이크와 1~5時間經過한 後에 第2의 피이크가 나타난다. 이 第2의 피이크에 關해서는 Stein<sup>66</sup>은  $C_3A$  粒子表面에 일단 生成된 六方晶系의 하이드로알루미네이트 ( $C_4AH_n + C_2AH_2$ )로 된 被膜이 等軸晶系의  $C_3AH_6$ 로 變換할 때의 結晶轉移熱에 基因한다고 하였다. 이 被膜의 形成에 關하여는 田中<sup>67</sup> 등의 報告도 있고 約 60分間까지의 初期水和물 造膜反應으로 說明하였다.  $Ca(OH)_2$  및  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 의 单独添加에서는 水和反應은 같은 造膜形式이지만 多量을 共用하면 反應律速形式으로 變한다.

$C_4AF$ 의 水和에 關하여는 Unatterjil<sup>68</sup>의 研究가 있고  $C_4AF-H_2O$ 系에서는  $C_2AH_n$  또는  $C_4AH_n$ 가 우선 析出하고 다음에  $C_3AH_6$ 로 變한다. 鐵分이 遊離하지 않는 것이로서 이것이 알루미나를 置換하여 構造中에 殘存한다고 생각되어  $C_4AF-CaSO_4 \cdot 2H_2O-H_2O$ 系에서는 우선 ettringite를 析出하지만 14日後에는 mono-sulphate로 推測되는 水和物로 變하고  $C_4AF-C_2O-H_2O$ 系에서는  $Fe^{3+}$ 의 置換에 의한  $C_3AH_6$ 의 格子膨脹이 認定되고 더욱 石膏와 石灰와의 共存下에서는 鐵置換의 ettringite相의 生成과 水和의 異常한 遲延을 認定하였다. Schwiete<sup>69</sup>에 의하면  $C_4AF$ 와  $Ca(OH)_2$ 의 1:2 混合物의 보울딜水和로 等軸晶系의  $C_3A_{0.5}Fe_{0.5}H_6$ 가 생기고 더욱 混合物에  $C_3S$ 를 追加하면 等軸晶系의  $C_3A_{0.5}Fe_{0.5}SH_4$  ( $a=12.41A^\circ$ )가 되고  $SiO_2$ 의 固溶量이 增加함에 따라 ( $S=0 \sim 1$ 의

範圍內) a는 減少한다.

Seligmann等<sup>61)</sup>은 湿度와 溫度를 調節할 수 있는 X線回析裝置를 써서 C<sub>3</sub>A水和物을 檢討하였다. 湿度可變裝置에 의하여 C<sub>4</sub>AH<sub>10</sub> → βC<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> → C<sub>4</sub>AH<sub>10</sub>의 脫水過程을 明白히 하고 溫度可變裝置에 의하여 C<sub>4</sub>AH<sub>10</sub> ↔ C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>의 轉位가 可逆的이라는 것을 提示하였다.

Bory<sup>62)</sup>는 etringite의 構造를 再檢討하고 單位格子의 크기로서 a<sub>0</sub> = 11.3A°을 주고 McConnell等<sup>63)</sup>은 SiO<sub>2</sub>를 含有하는 etringite相의 固溶限界組成으로서 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3SO<sub>3</sub>·3SiO<sub>2</sub>·24H<sub>2</sub>O를 내고 또 etringite의 一般式으로서 16[A<sub>4</sub>(XO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]를 提案했다. 여기서 A는 六配位 또는 그 以上の 配位數의 8面體 構造를 形成하는 陽이온이고 X는 4配位 또는 그 以下の 4面體 構造를 形成하는 陽이온이다. Bermann<sup>64)</sup>等은 2N-HCℓ에 對한 C<sub>3</sub>A·CaSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O의 溶解熱을 測定했다.

C<sub>3</sub>A 및 C<sub>4</sub>AF의 水和에 對한 添加劑의 效果에 關하여 石膏에 對하여는 山口<sup>65)</sup>等이, Ligno Aulfonate에 關하여는 Young<sup>66)</sup> 등이 또 炭酸鹽에 對하여는 Budnskor<sup>67)</sup>等의 研究가 있다.

(1) Le Chatelier, H, Annales des Mines, 1887, Vol.11:  
 Series 8 pp345-465  
 English transaction by J.L.Mack: Experimental Resear-  
 ched on the constitution of Hydraulic mortars, New  
 York, Mcgraw Publishing Co.1905.

(2) Bogue, R.H. Rock Products. 31(10) 67-71(1928)  
 (12) 62-63, (14) 61-62, (16) 67-70, (18) 65-68  
 (20) 65-68

(3) Bogue, R.H and Lerch, W. Industrial and Engineering

- Chemistry 26 837-847 (1934)
- (4) Lea, F.M. and Desch, C.H. The Chemistry of Cement and Concrete, London, Edward Arnold & Co. New York, Green & Company (1935)
- (5) Jones, F.E. Journal of Physical Chemistry 49 344-57 (1945)
- (6) Baylis, J.R. Journal of Physical Chemistry, 32 1236-62 (1928)
- (7) Beitlich, A.E., Journal of the American Chemical Society, 60 1832-36 (1938)
- (8) Bessey, G.E., Proceedings of the Symposium on the Chemistry of Cements, Stockholm, 175-215 (1938)
- (9) Burgh, A.J.P. Van der, Chemisch Weekblad, 29 616-18 (1932)
- (10) Cirilli, V., Ricerca Scientifica, 10 459-61 (1939)
- (11) Flint, E.P. and Wells, L.S., J. of Research of the National Bureau of Standards, 12 751-83 (1934)
- (12) Hedin, R., Svenska Forskningsinst, Cement Betong vid Kgd, Tek, Hogskol, Stockholm Handl, No.35-150 (1945)
- (13) Jolibois, P. and Chassevent, L., Comptes Rendus. 188 452-54 (1929) Reported in greater detail by Chassevent, L., Zement, 23 237-40 (1934)
- (14) Krasil'nikov, K.G. and Kiselev, A.V., J. of Physical Chemistry, (U.S.S.R) 18 527-36 (1944)
- (15) Kuhl, H. and Mann, A., Tonindustrie-Zeitung, 58

- 862-65, 896-97, 918-19, 930-32, 944-45,  
955-57, 990-91, 1003, 1014-16 (1934)
- (16) Nacken, R., Ziment, 24 183-91, 214-17 (1935)
- (17) Roller, P.S. and Ervin, G. Jr., J. of American Chem-  
ical Society, 62 461-71 (1940)
- (18) Shaw, W.M. and MacIntire, W.H., Soil Science, 29  
429-56 (1930)
- (19) Tavasci, B., Annales de Chimie Appliquata, 23 413-  
27 (1933)
- (20) Taylor, H.F.W., J. of the Chemical Society, 36 82-  
90 (1950)
- (21) Thorvaldson, T. and Vigfusson, V.A., Transactions of  
the Royal Society of Canada 22 423-31 (1928)
- (22) Steinour, H.H., Chemical Review 40 391-460 (1947)
- (23) Lufuma, H., Revue des materiaux de Construction et  
de Travaux Publics, 1~5, 45-49 (1931)
- (24) Kalousek, G.L., J. of Research of the National Bureau  
of Standards, 32 285-302 (1944)
- (25) Kantro, D.L. St. Brunauer, and Weise, C.H.,  
J. Physical Chemistry, 66 1804-9 (1962)
- (26) Copeland, L.E. and Schulz, E.G., J. PCA Research  
Laboratory, 4 2-12 (1962)
- (27) 須藤 및 森 日本시멘트技術年報 15 46-54 (1961)
- (28) 内川 및 高木, 日本化学会 第14年会, 4月講演 (1962)
- (29) 山口, 竹本, 内川 및 高木, 日窯協誌, 69 112-25 (1961)



- (30) Leirikl, V.E., and Veprik, I.B., *Novoe v Khim i Technol, Tsementa Vses Khim, Obschestvo im D.I. Mendeleeva, Tr. Soveschch, moscow* 285-5 (1961), *Chemical Abstract* 58 11087 (1963)
- (31) Nurse, *Proceedings of 4th International Symposium* P15
- (32) Toropov, N.A. and Fedorov, N.F., *Zh. Prikl. Khim,* 35 2585-88 (1962)
- (33) Gauglitz, R., Schwiete, H.E. and Tikien, T., *Z-K-G.* 15 104-20 (1962)
- (34) Petzold, A., and Gohlert, I., *Tonindustrie Zeitung,* 86 228-32 (1962)
- (35) 渡辺, 佐佐木 및 牧, *日本시멘트技術年報* 16 109-12 (1962)
- (36) 山口, 内川, 高木 및 小池, *日窯協誌* 70 91-108 (1962)
- (37) Brandenberger, E., *Schweizer Archiv fur angewandte Wissenschaft und Technik* 3 239-44 (1937)
- (38) Stratling, W., *Zement,* 29 427-32, 441-45, 455-60, 475-77 (1940)
- (39) Zur Straßen, H. and Stratling, W., *Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie* 245 267-78 (1940)
- (40) Jamber, J., *Zeitung Keramik Gesellschaft* 16 177-86 (1963)
- (41) Forrester, J.A., and Lawrence, C.D., *J. of Applied*

- Chemistry, 11 413-20 (1961)
- (42) Butt, J.M. et. al., Silicatechnik 12 281-87  
(1961)
- (43) Cement and Lime Manufacture, 35(5)88-91 (1962)
- (44) 近藤連-日本Cement技術年報, 16 46-52 (1962)
- (45) Assarson, G.O., Zeitung Keramik Gesellschaft 14 537-44 (1961)
- (46) Midgley, H.G. and Chopra, S.K., Magazine of Concrete Research, 12 73-82 (1960)
- (47) Wells, L.S., Clarke, W.F. and mcMurdie, H.F., J. of Research of the National Bureau of Standards, 30 367-409 (1943)
- (48) Kalousek, G.L., Davis, C.W., and Schmertz, W.E., J. of the American Concrete Institute, 20 693-712 (1949)
- (49) Jones, F.E., Transactions of Faraday Society 35 1484-1510 (1939)
- (50) Seailles, Comptes Rendus, 195 662-64 (1932)  
Ind, Chim 19 911 (1932)
- (51) Steincour, H.H., Research and Development Laboratories, Portland Cement Association, Bulletin 34 100 (1951)
- (52) Eitel, W., Zement, 19 394-99 (1930)
- (53) Thorvaldson, T., Canadian Chemistry and Process Industries, 26 172-74 (1942)
- (54) Ward, G.W., Portland Cement Association Fellowship,

- National Bureau of Standards, Washington D.C.  
Research Report, Apr. (1944)
- (55) Koyanagi, K., Zement, 20 968-73 (1931)
- (56) Stein, H.N., J. of the Applied Chemistry 13 228  
(1963)
- (57) 田中, 材上, 門奈 및 唐木 日窯協誌 70 116-26 (1962)
- (58) Chatterji, S. and Jeffery, J.W., J. American Ceramic Society, 45 536-43 (1962)
- (59) Schwiete, H.E. and Twai, T., Tonindustrie Zeitung, 86 585-86 (1962)
- (60) Seligmann, P. and Greenberg, N.R., J. PCA. Res. Lab., 4 2-9 (1962)
- (61) Berry, L.G., Am. mineralogist, 49 939-40 (1963)
- (62) mc Connell, D., and murdoch, J., mineral Mago, 33 59-64 (1962)
- (63) Berman, H.A. and newman, J., Res. NBS, A67, 1-13  
(1963)
- (64) Young, J.F., mag. Concrete Res., 14 137-42 (1962)
- (65) BudnekoR, P.P., Kolbason, V.M., and Panteleav, A.S., Tsement, cf. Cement and Lime manuf., 35 60-1  
(1962)