

# 시멘트의 水和反應

崔 相 紘

〈漢陽大學校 工大教授〉

## 1. 序 言

시멘트는 물과 反應하여 各種 水和物을 形成하면서 凝結 硬化된다. 그러나 水和生成物, 水和反應速度·機構 및 強度發現狀態는 시멘트가 含有하고 있는 시멘트 鑛物組成과 微量成分 및 그 量, 粉末度, 水和時의 微量成分의 存在와 水和溫度등의 水和反應條件에 따라 다르며 매우 複雜하다.

포틀랜드 시멘트를 常溫에서 水和하면 CSH로 表示되는 非晶質 物質과  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  그리고 ettringite 등 水和物이 生成된다.

本稿에서는 포틀랜드 시멘트 클링커 鑛物の 水和反應性和 水和反應機構에 對한 最近의 理論과 水和反應에 미치는 클링커鑛物 組成과 微量成分, 粉末度の 影響에 對하여 論하고, 高爐水滓슬래그의 水和反應과 轉爐슬래그의 改質에 따른 水和反應에 對하여 記述코져 한다.

## 2. 포틀랜드 시멘트 클링커 鑛物과 그 水和反應

포틀랜드 시멘트 클링커 鑛物은 alite, belite, aluminate 및 ferrite 로 되어있다. 많은 포틀랜드 시멘트 클링커에서 各 組成鑛物을 分離하여 定量한 結果 그 組成은 〈表-1〉과 같이 얻어졌다.<sup>1)</sup> 卽 alite는  $\text{C}_3\text{S}$ , belite는  $\text{C}_2\text{S}$ , aluminate는  $\text{C}_3\text{A}$ , Ferrite는  $\text{C}_4\text{AF}$ 에 가까운 相이며 각기 若干의 Mg, Na, K, Fe등이 固溶되어 있다.

〈表 - 1〉 포틀랜드 시멘트 클링커 鑛物の 化學式과 組成

|           |  |                         |                         |              |              |                       |                      |
|-----------|--|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|-----------------------|----------------------|
| Alite     | $\text{Ca}_{106} \text{Mg}_2 (\text{Na}_{1/4} \text{K}_{1/4} \text{Fe}_{1/2}) \text{O}_{36} (\text{Al}_2 \text{Si}_{34} \text{O}_{144})$       |                         |                         |              |              |                       |                      |
| Belite    | $\text{Ca}_{87} \text{MgAlFe} (\text{Na}_{1/2} \text{K}_{1/2}) (\text{Al}_3 \text{Si}_{12} \text{O}_{180})$                                    |                         |                         |              |              |                       |                      |
| Ferrite   | $\text{Ca}_{66} \text{Mg}_4 (\text{Na}_{1/2} \text{K}_{1/2} \text{Fe}) (\text{Al}_{40} \text{Fe}_{22} \text{Si}_5 \text{Mg}_5 \text{O}_{180})$ |                         |                         |              |              |                       |                      |
| Aluminate | $\text{Na}_6 \text{K}_2 \text{Ca}_{78} \text{Mg}_4 (\text{Al}_{44} \text{Fe}_8 \text{Si}_8 \text{O}_{180})$                                    |                         |                         |              |              |                       |                      |
|           | $\text{SiO}_2$   | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ |
| Alite     | 24.83  | 1.24                    | 0.49                    | 72.23        | 0.98         | 0.09                  | 0.14                 |
| Belite    | 32.50  | 2.63                    | 1.03                    | 62.83        | 0.52         | 0.20                  | 0.30                 |
| Ferrite   | 3.61   | 24.51                   | 22.08                   | 44.50        | 4.36         | 0.37                  | 0.57                 |
| Aluminate | 5.88   | 27.43                   | 7.81                    | 53.49        | 1.97         | 2.27                  | 1.15                 |

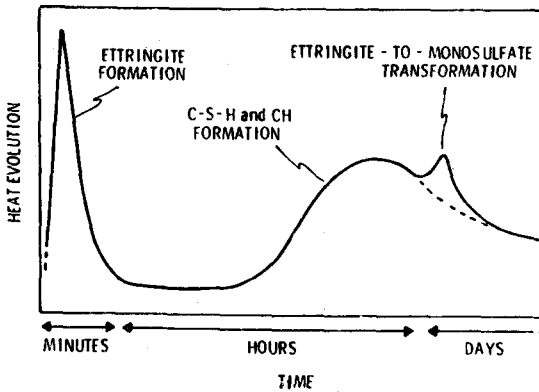
이들 시멘트 構成化合物들의 反應性を 熱力學的으로 보면 <表-2>와 같다.

<表-2> 水和反應의 ΔH와 ΔG

| 水和反應  | ΔH <sub>298</sub><br>Kcal/mole<br>CaO | ΔG <sub>298</sub><br>Kcal/mole<br>CaO |
|---|---------------------------------------|---------------------------------------|
| CaO + H <sub>2</sub> O → Ca(OH) <sub>2</sub>  | -15.60                                | -13.21                                |
| 3CaO · SiO <sub>2</sub> + 2.17H <sub>2</sub> O → 2CaO · SiO <sub>2</sub> · 1.17H <sub>2</sub> O + Ca(OH) <sub>2</sub>                               | - 8.17                                | - 9.23                                |
| β - 2CaO · SiO <sub>2</sub> + 1.17H <sub>2</sub> O → 2CaO · SiO <sub>2</sub> · 1.17H <sub>2</sub> O   | - 3.40                                | - 0.86                                |
| 3CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6H <sub>2</sub> O → 3CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O                               | -23.03                                | -18.67                                |
| 12CaO · 7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 48H <sub>2</sub> O → 3(4CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 12H <sub>2</sub> O) + 8Al(OH) <sub>3</sub> | -19.07                                | -16.60                                |
| CaSO <sub>4</sub> · ½H <sub>2</sub> O + 1.5H <sub>2</sub> O → CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O   | - 4.61                                | - 1.32                                |
| CaSO <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O → CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O   | - 4.00                                | - 0.25                                |

C<sub>3</sub>S의 水和를 例로 보면 CaO 1 mole 當 8.17 Kcal의 反應熱을 내면서 free energy의 變化가 -9.23 Kcal로, 反應이 熱力學的으로 可能함을 보여주고 있다.(ΔG에서 反應의 方向을 豫知할 수는 있으나 反應速度는 알 수 없다)

시멘트의 水和反應時 水和에 따르는 發熱量의 測定은 이 水和熱量과 水和反應率이 반드시 比例關係라고는 할 수 없으나 水和反應速度 및 機構의 究明에 重要한 구실을 한다.<sup>2)</sup> <그림-1>



<그림-1> 포틀랜드 시멘트의 水和熱曲線

이 誘導期間中에는 Ca와 OH ion 濃度가 漸次로 增加하고 있다. 誘導期の 反應機構<sup>3,4)</sup>에 對하여는 保護膜說(protective - leyer theories), 遲延核形成說(deleyed - nucleation theories) 및 諸說의 複合說등이 있다.

물과 接觸한 直後의 急速한 反應 後 다음反應이 일어날때까지의 潛伏期間(誘導期)을 거쳐 加速的으로 活發한 反應이 일어나고(加速期). 그후 反應速度가 느려져 減速段階에 이르고 漸次 反應은 느려진다(減速期).

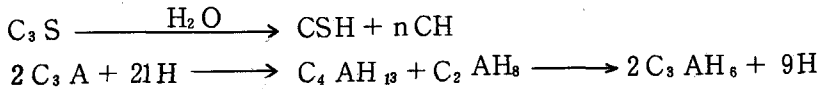
물과 接觸한 直後의 急激한 發熱은 乾燥粉末의 濕潤熱도 있기는 하나, 主로 C<sub>3</sub>S, C<sub>3</sub>A 및 石膏의 加水分解 및 水和에 依한 것이다. 그후 겔보기에는 反應이 없는듯하나 實은 다음反應이 内部에서 준비되고 있다고 볼 수 있다.

保護膜說에는 수화後數分內에 第一水화物이 生成하여 保護膜으로 作用하므로서 誘導期가 시작되고 浸透性이 있는 第2水화物이 第一水화物을 둘러싸 反應은 빨라지고 誘導期를 마치며 第3水화物이 生成된다는 說<sup>5)</sup>, 初期生成物層은 半透膜으로 作用하고 膜內부에 浸透壓이 發生하여 膜을 膨脹시키고 나중에는 찢어져 誘導期를 마친다는 說<sup>6)</sup>, 初期에 膜이 形成되고 浸透機構가 作用하여 膜을 膨脹시키고 膜表面에  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 核이 形成되어 誘導期가 끝나고 膜이 弱해져 分裂하고 Si가 많은 內部와 Ca가 많은 外部가 서로 接觸하여 CSH가 形成된다는 說<sup>7)</sup> 등이 있다.

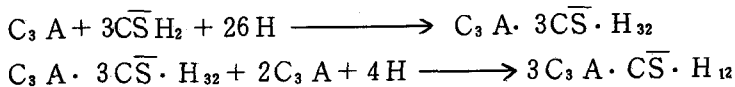
遲延核生成說은 수화反應生成物의 遲延核生成과 관련된다는 것이다. <sup>8)</sup>  $\text{C}_3\text{S}$ 가 물과 接觸하면 proton이 酸素와 silicate ion에 붙고 Ca가 溶解한다. 따라서 Ca/Si 比가 낮은 膜이 形成되고 Ca와 물分子는 이 膜속을 천천히 이동한다. Ca와 OH ion이 液相中에서 過飽和狀態가 되면 CSH와  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 核이 生成하여 反應은 빨라지고 誘導期는 끝난다.

加速期는 포틀랜드 시멘트의 主要構成化合物인 alite의 反應에 依한 것으로 다시 反應은 活發해지고 수화反應生成物이 增加하여 粒子間이 메꾸어지고 未水화物이 수화物로 쌓이면 물이나 ion의 移動이 느려져 反應速度가 작아지고 減速期에 이른다.

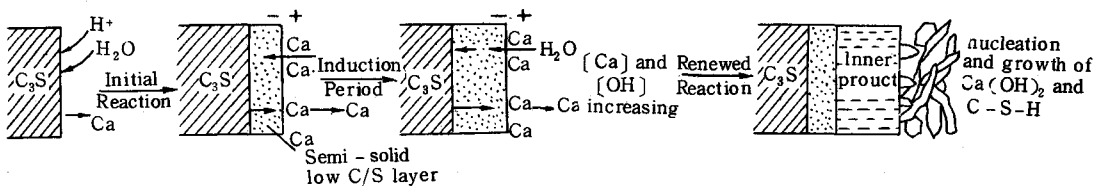
시멘트가 물과 反應하여 수화할 때의 反應은 構成鑛物, 微量成分, 粒度, W/C比, 反應溫度등에 따라 複雜하며 簡單한 化學式으로 表現하기는 困難하다. 그러나 알기 쉽게 說明하기 爲하여 시멘트 構成鑛物中  $\text{C}_3\text{S}$ 와  $\text{C}_3\text{A}$ 의 물과의 反應을 例로 들어 一般的인 式으로 表示하면 다음과 같다.



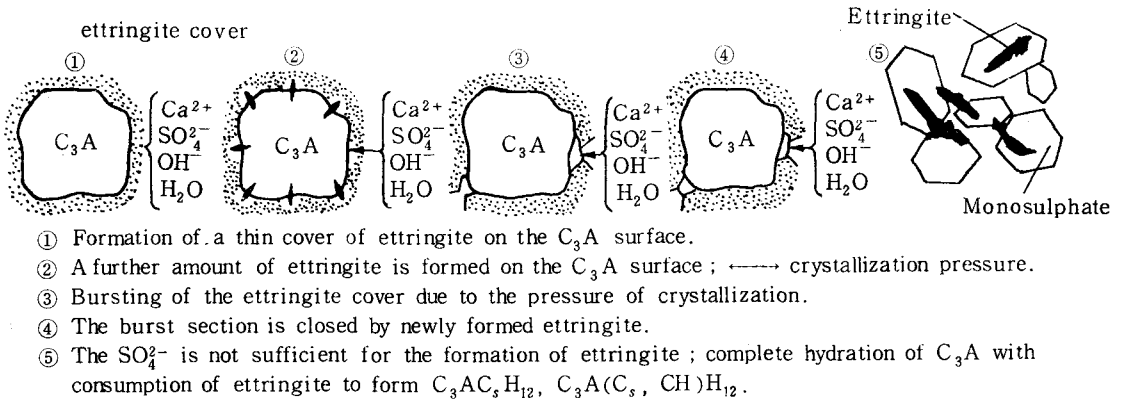
$\text{C}_3\text{A}$ 는 石膏存在下에서



<그림-2>와 <그림-3>은  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ 의 수화를 圖示 說明한 例<sup>3,4)</sup>이다.



<그림-2>  $\text{C}_3\text{S}$ 의 수화過程

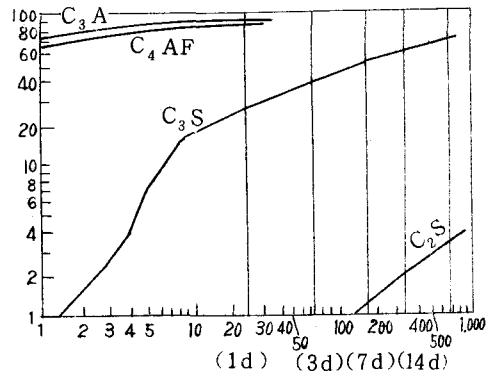


〈그림-3〉  $C_3A$ 의 水和過程

3. 클링커 組成과 粉末度가 水和反應速度에 미치는 影響

(1) 시멘트 組成 및 微量成分

시멘트를 構成하는 組成鑛物의 水和時間에 따르는 水和率<sup>9)</sup>은 〈그림-4〉와 같다. 여기서  $C_3A$ 와  $C_4AF$ 는 水和가 相當히 빨라 凝結 時間에 影響을 줄 수 있음을 알 수 있다. 또  $C_3S$ 는 初期強度에 그리고  $\beta-C_2S$ 는 後期強度에 기여 함을 보이고 있다. 따라서 早強性을 높이려면 組成의 으로는 alite를 增量하여 한다. 〈表-3〉은 普通, 早強 및 超早強 포틀랜드 시멘트를 比較<sup>10)</sup>한 것이다.



〈그림-4〉 시멘트 構成鑛物의 水和率

〈表-3〉 普通 早強 및 超早強 포틀랜드 시멘트의 鑛物組成과 物性例

|                   |         | 超早強 포틀랜드 시멘트 |       |        | 早強 포틀랜드 시멘트 | 普通 포틀랜드 시멘트 |
|-------------------|---------|--------------|-------|--------|-------------|-------------|
|                   |         | A            | B     | C      |             |             |
| 鑛物 組成             | $C_3S$  | 65 ~ 68      | 55    | 70     | 65          | 53          |
|                   | $C_2S$  | 5 ~ 11       | 21    | 1      | 11          | 24          |
|                   | $C_3A$  | 7 ~ 9        | 10    | 9      | 8           | 8           |
|                   | $C_4AF$ | 7 ~ 9        | 6     | 8      | 9           | 10          |
| 比 重               |         | 3.13         | 3.11  | 3.05   | 3.13        | 3.17        |
| 比表面積( $cm^2/g$ )  |         | 5,810        | 7,170 | 5,370  | 4,340       | 3,220       |
| 凝結(hr - min)      | 初 結     | 1 - 30       | —     | 2 - 40 | 2 - 8       | 2 - 22      |
|                   | 終 結     | 2 - 25       | —     | 3 - 25 | 3 - 15      | 3 - 20      |
| 壓縮強度( $kg/cm^2$ ) | 1 日     | 215          | 165   | 221    | 100         | 44          |
|                   | 3 日     | 335          | 337   | 300    | 237         | 133         |
|                   | 7 日     | 421          | 428   | 358    | 351         | 228         |
|                   | 28 日    | 488          | 542   | 421    | 478         | 415         |

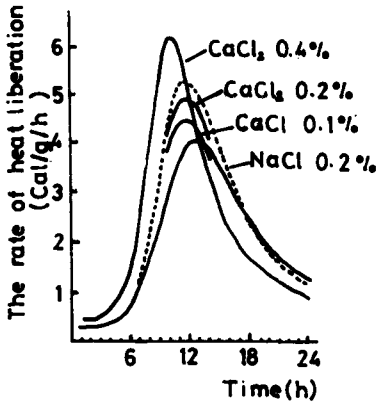
시멘트 클링커中の 微量成分은 水和速度에 영향을 미친다. <表-4>는 alite에 固溶되어 있는 微量成分이 水和率에 미치는 영향<sup>9)</sup>을 보이고 있다. 1日 強度에서 超早強을 얻고자 할때는 微量成分의 固溶도 問題가 된다.

<表-4> Alite의 水和率에 미치는 微量成分의 영향

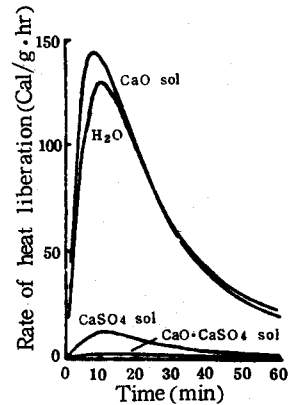
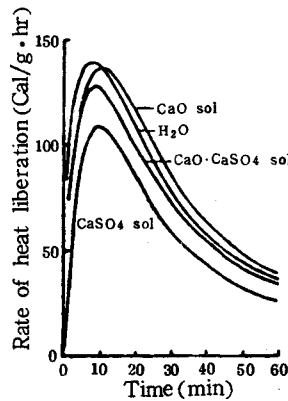
|  | 水和物(%) |    |
|--|--------|----|
|  | 1日     | 2日 |
| C <sub>3</sub> S                                     | 42     | 47 |
| C <sub>3</sub> S + MgO 1%                            | 52     | 60 |
| C <sub>3</sub> S + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1% | 56     | 72 |
| C <sub>3</sub> S + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1% | 29     | 69 |

한편 水和時에도 微量成分의 영향을 받는다. <그림-5>는 포틀랜드 시멘트의 水和反應에 미치는 鹽化物의 영향<sup>11)</sup>을 보이고 있으며, <그림-6>은 C<sub>3</sub>A와 C<sub>4</sub>AF의 水和反應에 미치는 CaO, CaSO<sub>4</sub> solution

의 영향<sup>12)</sup>을 보이고 있다.



<그림-5> 포틀랜드 시멘트에 鹽化物를 添加했을 때의 水和熱曲線



<그림-6> C<sub>3</sub>A와 C<sub>4</sub>AF에 石灰, 石膏 및 石灰-石膏 溶液을 加했을 때의 水和熱曲線

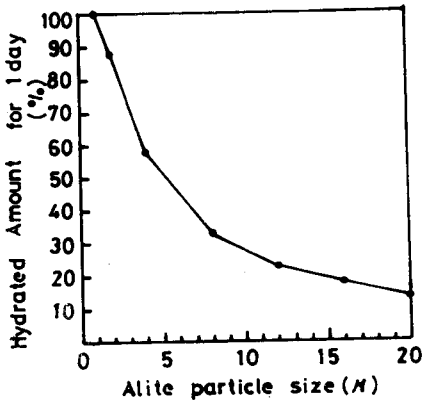
시멘트 水和反應의 促進劑 遲延劑에 對하여는 많은 研究가 있다. 無機電解質 ion은 促進作用, -OH -COOH =CO 基를 갖는 것은 遲延作用이 있다고 報告되었으며, 또 水溶性高分子, 高分子電解質, 各種界面活性劑등이 포틀랜드 시멘트의 水和反應에 미치는 影響도 調査되었다.<sup>13)</sup>

(2) 粉 末 度

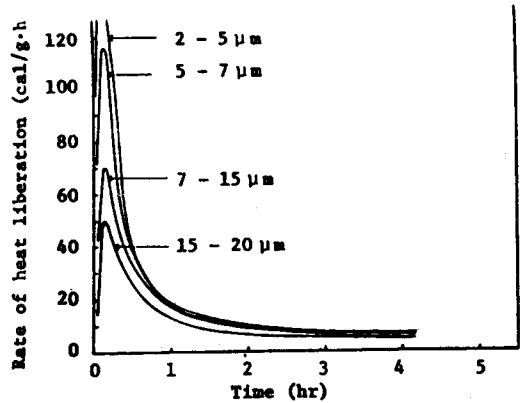
시멘트의 水和는 粉末度가 微細할 수록 빠른 것은 當然하다. <表-3>에 普通, 早強, 超早強 포틀랜드 시멘트의 粉末度와 強度의 例를 보이고 있다.

<그림-7>은 alite 粒子徑과 1日 水和量<sup>9)</sup>을 보이고 있는데, 普通 포틀랜드 시멘트

의 粉末度가 3,000 cm<sup>2</sup>/g에서는 約 15%가 水和했는데 30,000 cm<sup>2</sup>/g에서는 約 90%가 水和한다. 또 <그림-8>은 C<sub>4</sub>AF의 粒度에 따른 水和熱<sup>12)</sup>을 보이고 있다. 그러나 粉末度가 微細하면 콘크리트의 單位水量이 많아져 硬化體의 收縮과도 관련된다. 또 微粉碎時의 mechanochemical 現象의 영향도 고려하여야 한다.



<그림-7> Alite의 粒徑과 水和量과의 關係



<그림-8> C<sub>4</sub>AF의 粒徑에 따른 水和熱

#### 4. 슬래그의 水和反應

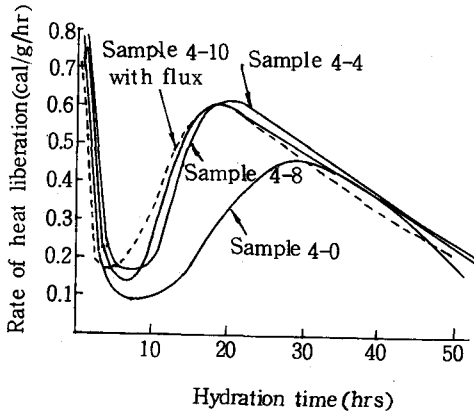
##### (1) 高爐水滓슬래그

高爐슬래그를 水冷하여 水碎하면 glass化하여 反應性은 커지나 그 粉末을 그대로 물과 接觸시켜도 水和反應은 거의 進行되지 않는다. 그러나 어떤 條件下에 놓이면 水和反應性을 보인다. 例를 들어 高爐水滓슬래그를 少量의 Ca(OH)<sub>2</sub>와 共存시켜 水和를 시키면 反應은 進行한다. 이와같은 特性을 潛在水硬性이라 한다. 또 水和反應이 시작하면 슬래그 中에 含有되어 있는 알칼리性 物質이 溶出하여 계속 알칼리 零圍氣를 유지하므로 처음 添加한 알칼리性 物質은 처음 水和를 이르기 위한 作用을 할 뿐 化學量論的으로 必要한 것은 아니다. 이와 類似한 反應으로 pozzolan 反應이 있는데 이 경우는 化學量論的인 Ca(OH)<sub>2</sub> 量이 必要한 水和反應이다.

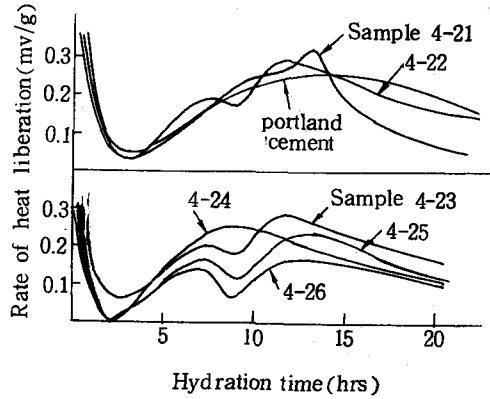
高爐水滓슬래그의 이와 같은 水和反應은 알칼리와 같은 刺戟劑의 刺戟效果를 받아 슬래그 成分의 溶出과 이들의 反應에 따른 ettringite와 gel 狀의 CSH, AH<sub>3</sub> 등이 生成하면서 進行되며, 이들 水和生成物은 ettringite를 골격으로 치밀한 微構造를 形成하여 硬化體를 이루어 強度를 발현하며, 이 水和機構는 슬래그의 溶解도와 CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -

CaSO<sub>4</sub> - H<sub>2</sub>O 4 成分系狀態圖에서 說明된다.

高爐水滓슬래그의 水和反應性은 水碎化溫度와 組成과도 관련된다. 슬래그 融液은 Frenkel type liquid 이므로 glass 化가 어려우며 水和反應性을 向上시키기 위하여는 1300°C 이상에서 水碎하여야 한다. 또 P社産 슬래그에 CaO를 加하여 改質할 경우 CaO/SiO<sub>2</sub>의 比가 1.51 까지(融劑를 使用할 경우 1.57까지) glass 化가 可能하였으며 水和反應性도 向上되었다.<sup>15)</sup> <그림-9>는 P社産 슬래그(sample 4-0)와 改質 슬래그의 水和反應熱을 比較한 것이다.



<그림-9> 高爐水滓슬래그의 水和熱 曲線



<그림-10> 改質한 轉爐슬래그의 水和熱 曲線

(2) 轉爐슬래그

轉爐슬래그는 C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>AF 등 成分을 一部 含有하고 있으나 이들이 各己 C<sub>3</sub>P, C<sub>2</sub>F 등과 固溶體로 存在하여 그 水和反應性은 한층 떨어져 거의 水和하지 않는다.

그러나 이 轉爐슬래그를 高温 溶融 還元 處理하므로써 含有되고 있는 金屬成分을 分離 除去하고 여기에 適當量의 CaO, SiO<sub>2</sub> 등을 添加하여 改質함으로써 水和反應性이 큰 水硬性 클링커를 만들 수 있었다.<sup>16)</sup> <그림-10>의 上圖는 改質한 轉爐슬래그와 포틀랜드 시멘트의 水和를 比較한 것인데 改質條件에 따라서는 普通 포틀랜드 시멘트를 능가하는 水和反應性을 갖는 클링커를 얻을 可能性을 보여주고 있으며, 下圖는 이 改質 클링커와 高爐水滓슬래그 등으로 만든 시멘트의 水和熱을 보여주고 있다. 이 結果들은 轉爐슬래그로 改質함으로써 시멘트를 만들 수 있음을 말해 주고 있다.

5. 結 言

最近 시멘트 化學은 많은 發展을 보이고 있다. 化學分析을 비롯하여 X線分析, 熱分

析, 水和熱測定, 電子 및 走査顯微鏡觀察, 등 여러가지 新銳 分析機器에 依한 신속하고 精確한 研究로 시멘트 클링커의 本性이 解明되고 있으며 시멘트 水和反應의 機構와 速度에 對해서도 究明되고 있다.

시멘트 化學의 發展은 새로운 시멘트의 開發과 工程 開發에도 기여하고 있으며 또 에너지 및 資源節約에도 공헌하고 있다.

앞으로 시멘트로 用途의 多樣化에 適應하는 即 要求에 應하는 製品의 開發이 이루어져야 할 것이며, 시멘트 化學은 이를 뒷받침해 주어야 할 것이다.

### 參 考 文 獻

- 1) G. Yamaguchi, S. Takagi ; Proc. 5th Int. Symp Chemi. Cement, **1**, 210(1968)
- 2) 崔相紘, 제 6 회 시멘트 심포지움, 21 (1978)
- 3) J. Skalny, I. Jawed, H. F. W Taylor, World Cement Technology, **9**(6), 183 (1978).
- 4) H. F. W. Taylor, 시멘트技術年報 (日) **33**, 21(1979).
- 5) H. N. Stein, J. M. Stevels, J. Appl Chem. **14**, 338(1964).
- 6) D. D. Double, A. Hallawell, S. J. Perry, Proc. Roy. Soc. **A 359**, 435~451(1978).
- 7) H. M. Jennings, P. L. Pratt, Proc, Brit. Ceram. Soc. (1979).
- 8) M. E. Tadros, J. Skalny, R. S. Kalyoncu, J. Amer. Ceram. Soc. **59** 344 (1976).
- 9) 植田俊朗, 시멘트와 콘크리트의 知識, p 56, 鹿島出版(日), (1977).
- 10) 森茂二郎, 새로운 시멘트와 콘크리트, p 135, 建設綜合資料(日)(1975).
- 11) 川田尙哉, 콘크리트 제어날(日), **12**(10), 25(1974).
- 12) 後藤誠史, 시멘트의 水和反應에 따르는 組織의 形成과 硬化體中에서의 이온의 舉動, 學位論文(東京工大) p. 24 (1977).
- 13) 近藤連一, 後藤誠史, 大門正機, 콘크리트工學(日), **14**(1), 24(1976).
- 14) 池政植, 崔相紘, 요업학회지, **15**(4), 205(1978).
- 15) 吳熙鉀, 崔相紘, 요업학회지, **16**(4), 237(1979).
- 16) 崔相紘, 未發表