

# 시멘트의 연구

~大門正機教授 講演要約~

李 卿 喜 (譯)

〈明知大學窯業工學科教授·工博〉

- ◇..... 譯者 註：東京工業大學의 無機材料工學科에 시멘트研究室을 운영하고 있는 大門正機教授가 韓.....◇
- ◇..... 國窯業學會 시멘트部會의 초청으로 1983年 8月 1日~10日까지 10일간의 일정으로 우리나라.....◇
- ◇..... 를 방문하였다. 大門教授는 故 近藤連一教授의 제자로서 近藤教授의 뜻을 받들어 시멘트研究에.....◇
- ◇..... 專念하고 있는 기대되는 학자인데 방한 기간 중 韓國洋灰工業協會의 주선으로 雙龍洋灰 大田中.....◇
- ◇..... 央研究所에서 油井시멘트의 현황에 대한 講演을 하고, 8月 8日에는 삼척의 동양세멘트에서 주.....◇
- ◇..... 변 공장들의 기술진을 대상으로 약 2시간에 걸쳐 「시멘트의 연구」라는 제목으로 講演을 하였.....◇
- ◇..... 다. 본인은 이 講演의 내용을 정리하여 이 자리에 참석치 못하였던 분들을 위해 「시멘트」誌에.....◇
- ◇..... 투고하는 책임을 가지고 講演會의 통역을 맡았으나 막상 통역을 하고 난 후 講演內容을 정리하.....◇
- ◇..... 러니 참으로 어려움을 통감하지 않을 수 없었다. 궁리를 거듭한 결과 본강연의 중심을 이루고.....◇
- ◇..... 있는 강연자의 논문 일부를 그대로 번역 게재하는 것이 강연자의 뜻을 따르는 길로 이해하고 중.....◇
- ◇..... 심논문을 번역 게재함으로써 大門教授 講演內容 요약을 대신하려 한다. ....◇
- ◇..... 大門教授는 講演에서 「시멘트화학」이라는 개념보다 「시멘트 재료공학」이라는 말을 사용하여.....◇
- ◇..... 시멘트 연구는 시멘트의 소결과 수화 및 콘크리트의 전 분야를 통한 학문으로 규정하고 시멘트.....◇
- ◇..... 를 너무 단순화시켜 생각하는 경향을 경계하면서 좀더 넓은 범위에서 연구에 임해 나갈 것을 권.....◇
- ◇..... 장하였다. 게재논문은 시멘트 연구를 평형론적인 측면과 소결 및 수화반응속도론적 및 경화체.....◇
- ◇..... 의 구조적인 측면으로 분류, 현재 이루어지고 있는 각 분야의 최근 연구 결과들을 大門研究室.....◇
- ◇..... 의 실례를 들어 정리한 것이다. ....◇

## 시멘트의 수화반응

### — 포틀랜드 시멘트와 알루미나 시멘트 —

Hydration of Cement-Portland Cement and Alumina Cement

大門正機, 淺賀喜與志

#### 1. 緒 論

포틀랜드 시멘트는 콘크리트로서 建築土木用으로 使用되며, 알루미나 시멘트는 케스터블 내화물로서 使用되고 있다. 콘크리트는 상온에서

사용되며 그 내구성은 수십년 이상 장기간 유지될 것이 요구되는데 비하여 케스터블용 알루미나 시멘트는 단시간에 경화되며 그 후에는 고온에서 견딜 수 있어야 한다. 그러나 어느 경우이건 이들 시멘트는 골재를 접착시켜 소정의 강도를 얻는 목적으로 사용되는 것이다. 그러면

과연 시멘트는 어떻게 하여 굳어지며 어떻게 하여 강도가 발현되는 것일까? 이 문제는 시멘트 과학 및 기술에 있어서 가장 중요한 과제로서 오래전부터 연구되어 왔다.

시멘트가 물과 혼합되어 굳어지는 현상은 粘土와 같이 건조에 의하여 수분을 잃고 굳어지는 현상과는 달리 시멘트의 성분이 반응하여 수화물을 생성하는 데 원인이 있다. 이와 같은 수화생성물은 시멘트 鑛物과 비교하여 체적이 크고 성형체의 빈 부분을 메꾸어 주며 생성물 서로간에 혹은 생성물과 골재 사이에 결합력을 나타내는 코로이드상의 비정질 혹은 결정질 화합물로 이루어져 있다.

시멘트와 물의 반응은 수화반응 또는 水和라 불리며 이 반응은 시멘트의 종류 및 온도에 크게 영향을 받는다. 또한 이러한 현상은 레오로지칼한 성질 및 강도에도 크게 영향을 준다.

본 논문은 포틀랜드 시멘트와 알루미나 시멘트를 예로 들어서 시멘트의 수화반응에 관하여 기초적 사항을 정리함에 목적을 둔다.<sup>1)</sup>

## 2. 시멘트의 水硬性鑛物과 水和의 熱力學

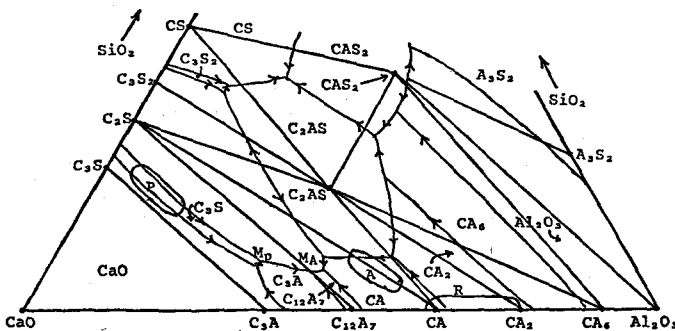
포틀랜드 시멘트와 알루미나 시멘트는  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{SiO}_2$  의 3成分을 주성분으로 하여 그 외에 소량의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 알칼리 등으로 되어 있다. <그림-1>의  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  3성분계 상태도에서 볼 수 있는  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , 2

$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  등의 분말은 물과 반응하여 수화물을 형성하여 硬化하는 성질을 가지고 있다. 칼슘 시리케이트 중에서 가장 물과 반응성이 높은 화합물은  $\text{C}_3\text{S}$  이므로 포틀랜드 시멘트는 대체로  $\text{C}_3\text{S}$  를 될 수 있는 대로 많이 생성하도록 화학조성을 잡아주고 있으므로 화합물의 조성은  $\text{C}_3\text{S} > \text{C}_2\text{S} > \text{C}_3\text{A}$  로 되며 <그림-1>의 p로서 나타내는 조성범위가 된다.

한편 알루미네이트의 성질로서는  $\text{C}_3\text{A}$  는 물과 너무 급격히 반응하여 急結하며 강도가 낮은 것에 비하여  $\text{CA}$  는 물과 접촉하여 몇 시간이 지난 후 급격히 반응이 시작되어 硬化하며 높은 강도를 나타낸다.

$\text{C}_{12}\text{A}_7$  은 이들 두 화합물의 중간적인 성질을 가지고 있으며  $\text{CA}_2$  는  $\text{CA}$  보다 반응이 느리며 최종 강도는 약간 낮아진다. 따라서 알루미나 시멘트는 일반적으로  $\text{CA}$  를 될 수 있는 대로 많이 생성시키는 화학조성을 택하게 된다. 화학조성은 <그림-1>에서 A의 범위를 나타내며  $\text{CA}-\text{C}_2\text{S}$  선상에서 선택되는 것이 가장 바람직하다. 단지 높은 내화도를 요구하는 내화용 알루미나 시멘트에서는 될 수 있는 대로  $\text{CaO}$  를 줄여서 <그림-1>의 R의 범위와 같이 주요 화합물이  $\text{CA}$  이외에 도리어  $\text{CA}_2$  가 생성되는 화학조성을 택하게 된다.

일반적으로 수경성 화합물은 낮은 온도에서 물과 반응하여 수화물을 형성하며 고온이 되면 수화물은 탈수를 하게 된다. 이와 같은 현상을 열역학적으로 설명하면 수화반응에 의하여 엔탈피와 엔트로피는 감소하게 된다 ( $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$ ). 탈수반응은 다른 분해반응과 같이 이와는 반대가 되며 ( $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$ ) 따라서 각 수경성 화합물은 <表-1>에 나타내는 바와 같이 물과 반응하면 발열하게 되며, 이때 생성열  $\Delta H$  는 -의 값을 나타낸다. 또한 이때 화학반응성은 반응 전후의 Gibbs의 자유에너지의 차( $\Delta G$ )로서



<그림-1>  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  계에 있어서 포틀랜드 시멘트와 알루미나 시멘트의 조성

나타난다. 칼슘양이 많을 수록  $-\Delta H$ ,  $-\Delta G$ , 는 커지며, 칼슘 시리케이트보다도 칼슘 알루미네이트가  $-\Delta H$ ,  $-\Delta G$ 가 커지는 것을 알 수 있다. 그러나 화학반응성으로는 용해도로부터 생각하는 것이 좋으며 시멘트를 구성하는 화합물은 물에 대하여 커다란 용해도를 갖는다.

즉 일단 녹은 후에 용해도가 적은 수화물이 석출하게 된다. 미수화물의 평형용해도를 실측한다는 것은 거의 불가능한 일이지만 열역학적으로는 추산이 가능하다.<sup>2)</sup> 예를 들어서 CaO가 용해하여 이온으로 해리하게 되면  $\Delta G$ 는 + 6.28 kcal/mole로서 이것을  $2 \cdot 3 RT$ 로 나누면 용해도積의 對數  $\log \cdot K_{sp}$ 를 구할 수 있다.

즉 + 4.56이라는 값이 나오게 되며 溶解度積이 아주 큰 숫자를 나타내게 된다.

CaO의 용해도는 가령 용해 이온의 活動係數  $\gamma$ 를 1로 하면 250 g/l 정도, 포화도는 200배 정도가 된다.

시멘트 화합물이 용해되어 만들어지는 용액의 이온積이 수화물의 溶解度積  $K_{sp}$ 를 넘어서면 침전을 석출시키며 수화반응이 계속되게 된다. 생성되는 수화물은 칼슘 시리케이트 화합물로부터는 C-S-H와 CH이며 칼슘 알루미네이트 화합물로부터는 뒤에서 논하는 바와 같이 각종 準安定 수화물을 경과하여 평형적으로는  $C_3AH_6$ 와 AH로 된다.

### 3. 시멘트 수화반응 속도

시멘트의 수화반응 속도를 측정하는 방법은 여러 가지 방법이 있으나 각각 장단점을 가지고 있으므로 그들을 혼합 사용하는 것이 일반적이다. 미수화물의 정량 방법으로는 X線回折 방법이 유일한 방법이라 할 수 있으나 높은 정밀도가 기대하기 어려운 점이 있다.

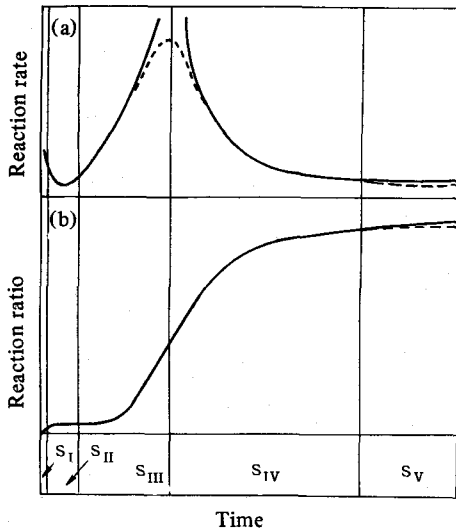
생성물의 정량은 결합수의 측정 및 X線回折, 열분석 등이 사용되며 특히 CH의 정량으로는 용매추출법도 사용된다.

앞에서도 언급한 바와 같이 수경성 화합물의 수화반응에 있어서  $\Delta H < 0$ 이므로 시멘트 수화경화반응에 있어서는 열을 발생하게 된다. 이때 발열량은 수화반응률과 꼭 비례 관계에 있다고는 볼 수 없으나 수화발열량을 측정하므로 수화반응 속도의 대략적인 것은 알 수 있다.

특히 시멘트 및 그 구성광물의 수화과정이 시간과 함께 어떻게 변화하는가를 추적하는 장치로서 Conduction Calorimeter는 감도가 높으며 더우기 장시간에 걸친 연속 측정이 가능하므로 아주 편리하다.<sup>3)</sup> 시멘트의 수화속도를 모형적으로 그리면 <그림-2> (a)와 같이 반응속도는 시간의 경과와 더불어 크게 변화를 한다.<sup>4)</sup> 또한 반응률  $\alpha$ 와 시간  $t$ 와의 일반적인 관계는

<表-1> 시멘트 크링카 중의 각 화합물의 수화반응과 엔탈피( $\Delta H$ ), 엔트로피( $\Delta S$ ), 자유에너지( $\Delta G$ )의 변화

reaction	$\Delta H$ 298 (kcal/mole)	$\Delta S$ 298 (Cal/deg. mole)	$\Delta G$ 298 (kcal/mole)	$\Delta H$ 298 (kcal/mole $\cdot H_2O$ )	$\Delta S$ 298 (Cal/deg mole $\cdot H_2O$ )	$\Delta G$ 298 (kcal/mole $H_2O$ )
$3 CaO \cdot SiO_2 + 2.17 H_2O \rightarrow 2 CaO \cdot SiO_2 + 1.17 H_2O + Ca(OH)_2$	- 24.2	- 18.2	- 18.76	- 11.1	- 8.4	- 8.6
$2 CaO \cdot SiO_2 + 1.17 H_2O \rightarrow 2 CaO \cdot SiO_2 + 1.17 H_2O$	- 5.4	- 10.0	- 2.41	- 4.6	- 8.5	- 2.1
$3 CaO \cdot Al_2O_3 + 6 H_2O \rightarrow 3 CaO \cdot Al_2O_3 + 6 H_2O$	- 57.68	- 57.8	- 40.46	- 9.6	- 9.6	- 6.7
$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O + 1.5 H_2O \rightarrow CaSO_4 + 2 H_2O$	- 4.61	- 11.04	- 1.32	- 3.1	- 7.4	- 0.9
$CaO \cdot Al_2O_3 + 4 H_2O \rightarrow \frac{1}{3} [3 CaO \cdot Al_2O_3 + 6 H_2O] + \frac{1}{3} Al(OH)_3$	- 16.53	- 38.2	- 5.14	- 4.13	- 9.6	- 1.29

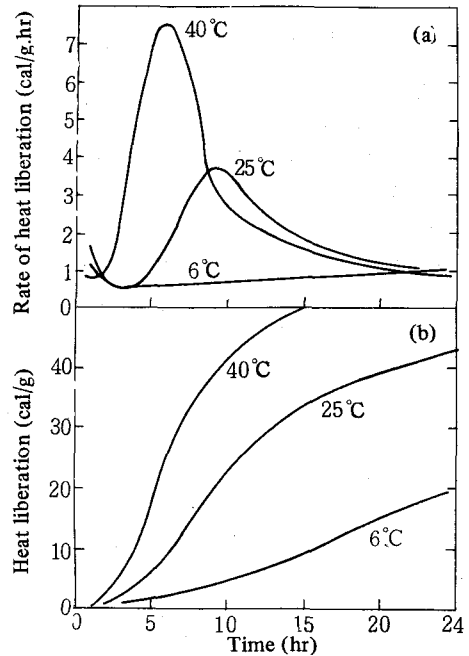


〈그림-2〉 수경성화합물의 수화속도의 모형도

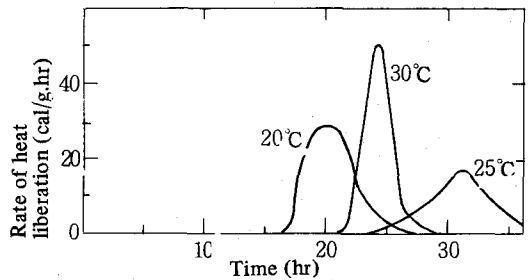
2 (b)와 같이 된다. 여기서 S<sub>I</sub> 및 S<sub>II</sub>를 유도기, S<sub>III</sub>를 가속기, S<sub>IV</sub>와 S<sub>V</sub>를 감속기라 부른다.

포틀랜드 시멘트, 알루미나 시멘트, C<sub>3</sub>S, CA, 반수석고와 공존하는 C<sub>3</sub>A 등과 같은 수경성 화합물의 수화반응에 있어서는 모두 이와 같은 수화반응 속도의 변화를 나타낸다. 이것은 수화반응기구와 밀접한 관계를 가지며 또한 실용면에 있어서는 시멘트의 Reological, 성질 및 강도발현과도 관계되는 중요한 현상이다.

유도기에 있어서는 시멘트와 물을 혼합하거나 틀에 흘려 넣든지 하는 작업이 가능하며 즉 시멘트로서 사용하는 데 있어 가장 중요한 성질이다. 수경성 물질의 수화반응에 있어서의 유도기의 길이는 각각 다르며 적재 적소에 사용되고 있다. 또한 성질을 개선시키기 위하여 여러 가지 반응 촉진제나 혹은 지연제를 사용하여 유도기의 길이가 조절되고 있다. 〈그림-3〉은 포틀랜드 시멘트, 〈그림-4〉는 알루미나 시멘트의 주성분인 CA의 수화반응에서 발생하는 발열을 측정 한 결과이다.<sup>5)</sup> 어느 쪽이든 불과 혼합한 후 잠시 동안은 반응이 별로 진행되지 않으나 그 후 급속히 수화반응이 진행되고 있음을 알 수 있다. 또한 포틀랜드 시멘트에 있어서는



〈그림-3〉 포틀랜드시멘트 수화반응에 동반되는 발열량과 발열속도의 온도 의존성



〈그림-4〉 CA의 수화반응에 동반되는 발열 속도의 온도의 존성

온도가 높아지면 반응이 빨라지는 것에 비하여 CA에 있어서는 20°C보다 25°C~30°C의 고온쪽이 반응이 늦어지는 것이 하나의 커다란 특징이라 볼 수 있다.

#### 4. 수화반응기구

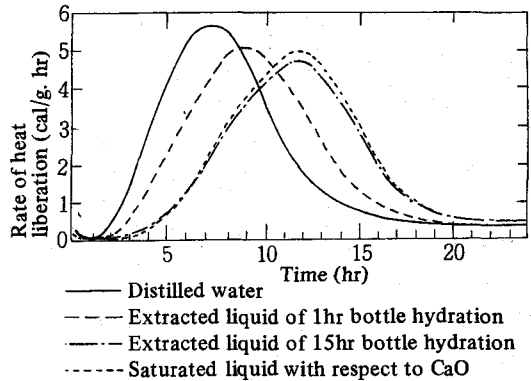
수화반응기구를 용해, 석출 과정이라고 생각 하는 Le Chatelier로부터 시작되는 결정설과 미수화 화합물이 있었던 장소에 수화물이 생성 된다고 생각하는 Michaelis 에 의한 Colloid

설의 두 가지 설이 오래 전부터 주장되어 왔으며 그들 생각의 상이점에 관해서는 오늘날에 와서도 각각 液相反應說과 Topo 化學反應說로서 대립되고 있다. 誘導期間은 수화반응을 미수화물의 용해와 수화물의 석출 즉 핵생성 및 결정 성장이라 생각하는 액상반응설에 있어서는 액상에서의 수화물의 핵생성까지의 기간이라 설명되고 있다.

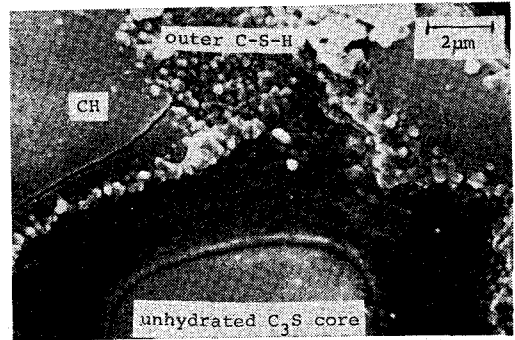
$C_3S$ 의 初期수화반응에 있어서 近藤는 우선  $C_3S$ 의 입자표면에  $C_3SH_n$ 을 생성하며 이로 인하여 반응이 거의 정지하게 되지만 이 표면층의 C/S비가 보다 낮은 수화물이 석출(즉 핵이 생성되어) 성장하게 되면  $Ca(OH)_2$ 가 용출되어 細孔이 형성되고 물이 내부로 浸透가능하게 되며 이로 인하여 내부수화물이 형성되기 시작한다. 시간이 흐름에 따라 반응장소가 증가하게 되므로 반응속도도 점점 커지게 된다.<sup>4)</sup> 그러나 藤井<sup>6)</sup>는  $C_3S$ 의 용해에 의하여 액상의  $Ca^{2+}$ 의 농도가 과포화 상태로 되며  $C_3S$ 의 표면에  $Ca(OH)_2$ 가 석출되어 수화물의 핵생성을 유도하게 되므로 반응속도가 시간과 더불어 커진다고 주장하고 있다. 이와 같이 수화반응이 유도기간으로부터 가속 기간에 넘어가는 기구에 관해서 완전히 다른 가설이 제창되고 있는 상황이므로 앞으로의 연구결과에 기대가 크다.

Taylor<sup>7)</sup>는 앞에서 언급한 두 가지 주장을 융합시키기 위하여 保護膜說(Protective layer theories)과 遲延核形成說(Delayed-nucleation theories)로서 분류 고찰하고 있으며 1980년에 열린 프랑스 파리의 국제회의에서 Young과 Skalny<sup>8)</sup> 등이 상세히 해설하고 있다.

<그림-5>에는  $C_3S$ 의 수화에 있어서 물 대신에 각종 수용액을 사용했을 때 어떻게 변화하는가를 보여주고 있다.<sup>4)</sup>  $C_3S$ 에 있어서 lime 수용액이나 lime 과 Silica 수용액을 사용하면 수화반응이 지연된다. 또한  $C_3S$ 의 수화는 입자의 内部界面에 Topo 化學的인 수화물을 생성하여 형태학적으로 보면 <그림-6>과 같이 본래 있던 입자표면을 경계로 하여 내부수화물과 외부수화물을 구별, 인식할 수 있는 것이 특징이다.<sup>9)</sup> 이와 같은 사실들로부터  $C_3S$ 의 수화기구



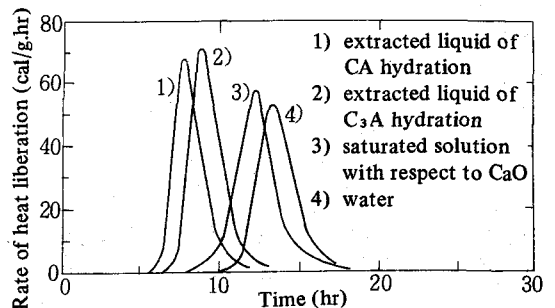
<그림-5>  $C_3S$ 의 수화발열 속도에 미치는 석회시리카 수용액의 영향



<그림-6> 수화된  $C_3S$  입자의 형태

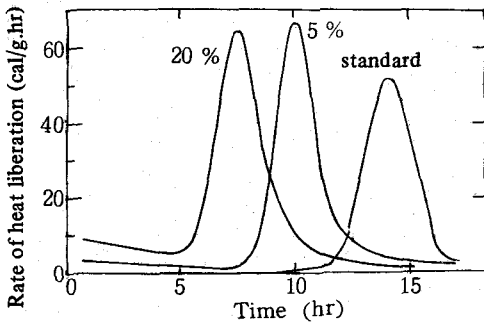
를 필자는 다음과 같이 생각하고 있다. 초기에 생성된 gel상 수화물층을 통과하는 물질의 이동현상이 중요하며 내부수화물은 Topo 化學的으로 외부수화물은 액상반응에 의하여 동시에 생성반응이 진행된다.

CA에 lime이나 Alumina 수용액을 사용하면 <그림-7>에서 볼 수 있는 바와 같이 반응은

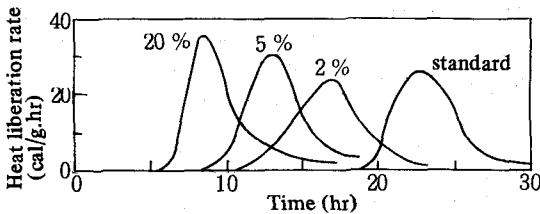


<그림-7> CA의 수화발열 속도에 미치는 석회알루미나 수용액의 영향

촉진된다.<sup>5)</sup> 또한 C<sub>3</sub>S에 있어서는 액상 중의 lime 농도가 커다란 영향을 주는 것에 비하여 CA에 있어서는 lime 농도보다는 Alumina 농도가 커다란 영향을 준다. <그림-8>에는 CA에 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>를 첨가했을 때의 발열 속도 곡선을 나타낸다.<sup>5)</sup> C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>의 첨가에 의하여 급속히 수화물의 핵이 형성되어 반응이 촉진되고 있음을 알 수 있다. 또한 안정한 수화물인 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>를 첨가하더라도 반응이 촉진되는 것을 볼 수 있다.<sup>5)</sup> <그림-9>參照). 소량의 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>를 첨가했을 경우 유도 기간은 단축되지만 그 후의 발열 속도의 증가는 완만하게 되며 발열피크의 모양이 완만하게 된다. 첨가량을 늘려주면 유도 기간은 더욱 단축됨과 동시에 그 후의 발열 속도의 증가도 대단히 빨라지며 유도기간이 끝난 후의 수화속도 역시 빨라졌음을 알 수 있다. 이것은 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>를 소량 첨가했을 경우 결정핵이 아주 적어지는데 원인이 있으며 수화반응과정이 용해 석출 과정이었음을 보여주는 결과이다.



<그림-8> CA의 수화발열 속도에 미치는 C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> 첨가의 영향



<그림-9> CA의 수화발열 속도에 미치는 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> 첨가의 영향

### 5. 수화생성물과 그 형태

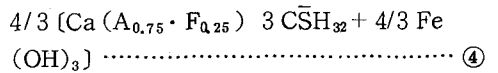
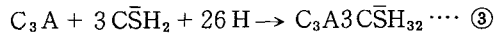
C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S의 수화반응은 제 1 차 근사로서 다

음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

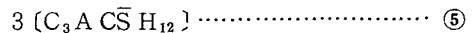
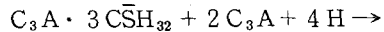


포틀랜드 시멘트 중의 칼슘 시리케이트 수화물은 대단히 결정성이 나쁘며 C-S-H 혹은 C-S-H gel이라 불리우고 있다.

C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF의 수화반응은 CaSO<sub>4</sub>가 충분히 존재하는 동안에는 다음 식과 같은 반응을 통하여 Ettlingleite가 생성된다.

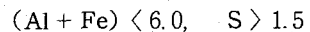
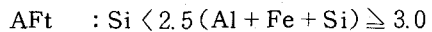
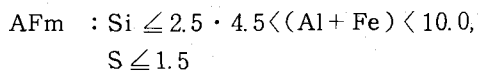
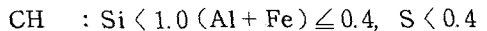
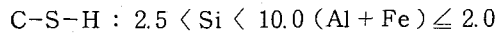


석고가 부족하게 되면 Ettlingleite는 monosulfate로 변하게 된다.



더우기 석고가 부족하게 되면 monosulfate와 C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>의 고용체가 생성되는 것으로 알려져 있다.

그러나 앞에 표시한 반응은 모두 이상적인 식으로서 실제로는 상당히 넓은 조성 범위를 가지는 생성물이라는 점이 알려져 있다. 예를 들어서 각 수화물의 화학 조성은 (Ca + Mg) · 10 mole에 대하여 다음과 같이 된다.<sup>10)</sup>



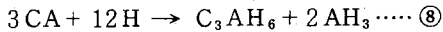
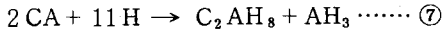
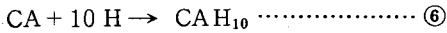
AFm과 AFt는 앞에서 언급한 monosulfate, Ettlingleite를 나타내며 이와 같이 상당히 넓은 조성범위를 가지는 것이므로 명칭도 AFm과 AFt를 사용하는 것이 타당할 것으로 생각된다.

AFm의 형상은 아주 얇은 6각으로서 그 크기는 數 μm ~ 10 μm 정도로 비교적 크다. 한편 AFt의 형상은 침상으로서 lime 농도가 낮을 때에는 큰 결정이 되지만 lime 농도가 높을 때에는 數 μm 이하의 아주 미세한 결정이 된다.

이상과 같이 포틀랜드 시멘트의 수화반응 생

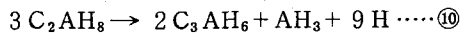
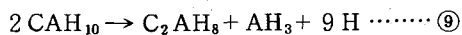
성물은 C-S-H, CH, AFt, AFm 이지만 이들 중 C-S-H만은 다시 두 가지 종류로 구분하여 생각하지 않으면 안 된다. 즉 C<sub>3</sub>S 및 C<sub>2</sub>S의 입자 내부에 Topo 화학적으로 내부 C-S-H가 생성되는 한편 그 바깥쪽으로는 외부 C-S-H가 액상을 향하여 섬유상으로 성장하게 된다.

C<sub>3</sub>S의 수화에 있어서는 외부 C-S-H의 생성량은 내부 C-S-H에 비하여 적으므로 종래 화학분석 등에 의하여 C/S비가 구해지고 혹은 흡착법에 의하여 표면적이 구해지고 있었으나 이들 수치도 거의 내부 C-S-H에 관한 값으로 추정된다. 한편 전자 현미경에 의하여 섬유상 혹은 구겨진 은박지와 같은 형태로 관찰되는 C-S-H는 대체로 외부 C-S-H이다. 내부 C-S-H는 시멘트 경화에 있어서 직접 기여되는 점이 적다고 볼 수 있다. 그러나 C<sub>3</sub>S의 몇 시간 이후의 수화는 출발 C<sub>3</sub>S 입자의 입자표면보다 내부에 Topo 화학적으로 생성되는 내부 C-S-H층을 통한 확산에 의하여 전체의 반응속도가 결정된다. 따라서 내부 C-S-H의 형태와 성질을 안다고 하는 것은 C<sub>3</sub>S의 수화기구를 검토함에 있어서 아주 중요하다. 포틀랜드 시멘트의 수화생성물은 양생온도에 따라 결정성이 변하는 외에는 거의 변화가 없으나 알루미나 시멘트 수화생성물은 온도의 영향을 크게 받는다. CA는 물과 반응하여 다음 식과 같은 반응을 통하여 수화물을 생성한다.

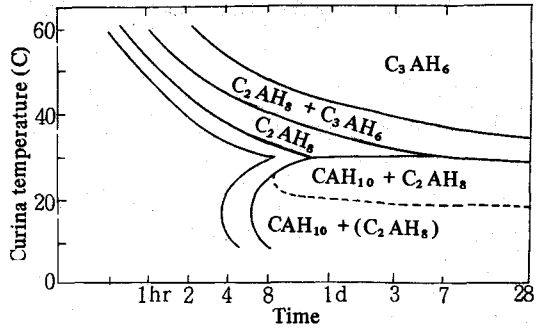
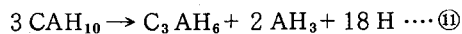


20°C 이하의 온도에 있어서는 반응식 ⑥에 따라서 CAH<sub>10</sub>을 생성하지만 20°C를 넘어서게 되면 반응식 ⑦에 의하여 C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>를 생성하며 더우기 온도가 높아지면 반응식 ⑧이 점점 우세하게 일어나 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>를 생성하게 된다.

또한 CAH<sub>10</sub> 및 C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>는 준안정수화물로서 한층 더 안정한 생성물로 轉化反應이 일어난다.



결국



<그림-10> W/C = 60%의 알루미나 시멘트 물탈의 양생온도, 시간 경과에 따른 수화 생성물의 변화

알루미나 시멘트의 수화반응에 의한 생성물은 그 轉化에 관한 시간적 경과가 三島에 의하여 상세히 보고되고 있다.<sup>11)</sup> <그림-10>은 그 결과의 일부로서 W/C = 60%의 물탈에 있어 양생온도 및 시간 변화에 따른 수화생성물을 나타내고 있다. 20°C 이하의 온도에서는 CAH<sub>10</sub>이, 25°C 이상에서는 C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>, AH<sub>3</sub> 등이 생성되고 있음을 알 수 있다.

알루미나 시멘트의 수화에 있어서 온도가 상승하면 수화반응이 늦어지며 따라서 응결 시간이 길어지는 것은 이와 같이 생성물이 다르기 때문이다.

CAH<sub>10</sub>의 형태는 Film 상으로 비표면적이 크고 강도의 발현에는 유리하나, C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>는 입방정계로서 粒狀으로 강도의 발현에는 기여를 하지 않는다. 더우기 CAH<sub>10</sub>의 생성은 CA의 중량에 1.14배의 다량의 물을 결합하는 결과로 되어 CA의 일부가 반응에 참석하는 것만으로도 아주 치밀한 경화체를 얻을 수가 있다. 이 때문에 알루미나 시멘트 경화체는 20°C 이하의 저온에서 양생시키면 강도가 높게 되지만 30°C 이상의 온도에서 양생하면 강도가 저하하게 된다. 또한 일단 저온에서 수화시킨 CAH<sub>10</sub>으로 된 경화체라 할지라도 濕潤상태로 오랫동안 방치한다든가 실온 이상의 온도에서 방치시키면 수화물은 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>+AH<sub>3</sub>로 되며 동시에 공격을 증가시켜 강도가 저하하게 되므로 최근에는 알루미나 시멘트는 건축, 토목 등 구조별 용도로서는 사용이 되고 있지 않는 형편이다.

## 6. 混和劑의 영향

콘크리트는 청결한 물과 골재, 그리고 깨끗한 시멘트를 사용해야만 하는 것이 원칙이나 이들 3 가지 성분만으로는 광범위한 물탈이나 콘크리트의 용도를 모두 만족시킨다는 것은 불가능한 일로서 최근에 와서는 AE劑나 감수제 등의 혼화제를 넣지 않은 콘크리트라는 것은 도리어 찾아보기 힘들게 되었다.

포틀랜드 시멘트용 촉진제로서는 염화칼시움 등의 무기질 혼화제나 AE劑, 감수제, 지연제, 각종 유기화합물이 사용되고 있다. 이들 혼화제가 수화에 미치는 영향은 시멘트의 종류에 따라 다르며 특히 포틀랜드 시멘트와 알루미나 시멘트에서는 아주 다른 경우가 많으므로 사용하려 할 때에는 충분히 주의해서 사용해야 한다. 예를 들어 소량의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 포틀랜드 시멘트의 수화에 있어서는 그리 큰 영향을 주지 않지만 알루미나 시멘트에 첨가하면  $\text{C}_4\text{A}\cdot\text{H}_{13}$ 를 생성하여 急結性이 되며 강도 역시 저하하게 된다.<sup>12)</sup>

포틀랜드 시멘트의 경화 촉진제로서 염화 칼시움이 유효하다는 것은 잘 알려져 있는 사실이지만 그 이유에 관해서는 명확한 설명이 아직도 되고 있지 못한 형편이다. 시멘트 혹은  $\text{C}_3\text{S}$ 의 입자界面에는 앞에서 언급한 바와 같이 고농도의 용액이 형성되며 용해도가 낮은 C-S-H가 석출되는데 이때 여분으로 존재하는  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  그리고 일부의  $\text{SiO}_3^{2-}$  이온 등은 밖으로 확산되어 외부수화물로서 석출되게 된다.  $\text{OH}^-$  이온은 움직이기 쉽다고는 하지만  $\text{Ca}^{2+}$  이온을 그 자리에 그대로 남겨둘 수 없으며 움직이기 쉬운 음이온을 가진 용액에서 시멘트를 반죽하면 음이온은 수화물층에 침투하며,  $\text{OH}^-$  이온은 상호 확산에 의하여 밖으로 나와 수화는 촉진되게 된다.

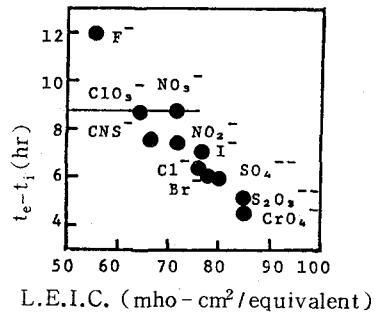
<그림-11>은  $\text{C}_3\text{S}$ 의 수화에 영향을 주는 음이온의 영향을 측정된 결과<sup>13)</sup>로서 횡축에는 음이온의 확산계수에 비례되는 極限이온當量電導度(L.E.I.C)를 그리고 종축에는 수화발열 속도곡선의 일어서는 점( $t_1$ )와 최고점에 달하는 시간( $t_e$ )의 차이를 취하면  $\text{Cl}^-$  이외에 도리어  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  등의 움직이기 쉬운 이온이

$\text{C}_3\text{S}$ 의 수화촉진제로서 한층 유효하다는 점을 알 수 있다.

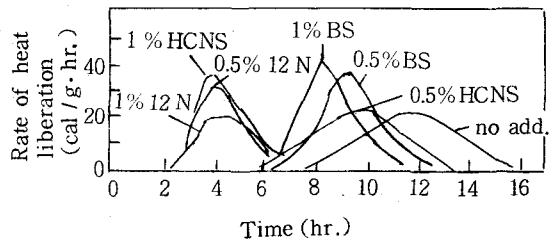
실제로 포틀랜드 시멘트에 있어서는 알루미네이트의 수화의 지연 등의 효과들도 복잡하게 얽혀 상대적인 관계는 조금 흐려지기는 하지만 이와 같은 경향만은 확실히 인식할 수 있다. 단지 알루미나 시멘트에 있어서는 염화물은 도리어 지연 효과를 나타낸다.

일반적으로 유기물 혼화제는 포틀랜드 시멘트의 수화를 지연시키지만 최근에 개발된 메라민 혹은 나프타렌의 Sulfonate 산계통의 고성능 감수제는 지연작용이 적으며 감수효과가 크므로 특히 고강도를 요구하는 장소에 빈번히 사용하게 되었으며 연구들도 많이 이루어지고 있다.<sup>14,15)</sup> 그 감수기구 및 지연기구는 시멘트를 구성하는 화합물들의 흡착에 의한 것으로 생각되어지고 있으며 분자량과 분자구조에 의하여 효과가 각각 다른 것으로 되어 왔다.

이들 고성능 감수제가 알루미나 시멘트의 수화에 미치는 영향은 별로 연구되어 있지 않으나 포틀랜드 시멘트의 경우와는 매우 다르다.



<그림-11>  $\text{C}_3\text{S}$ 의 수화에 미치는 음이온의 영향



<그림-12>  $\text{C}_3\text{S}$ 의 수화발열 속도에 미치는 방향족 술폰산나트륨 첨가의 영향

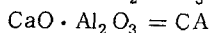
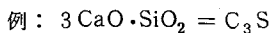


〈그림-12〉에는 CA에 여러 종류의 芳香族, 슬론酸, 나토리움을 첨가했을 때의 발열속도 곡선을 나타낸다.<sup>16)</sup> 이들 결과로부터 CA의 수화는 도리어 촉진되고 있음을 알 수 있다. CA의 수화는 앞에서도 언급한 바와 같이 용해, 석출에 의하여 진행된다고 사료되며 슬론기를 가지는 유기물이 수화물의 핵이 되기 쉬우므로 반응은 도리어 촉진되는 것으로 생각된다.

## 7. 결 론

포틀랜드 시멘트의 주성분인 C<sub>3</sub>S는 주로 Topo 화학 반응에 의하여, 또한 알루미늄 시멘트의 주성분인 CA는 용해, 석출에 의하여 수화반응이 진행됨을 설명하였으나 서론에서 언급한 「시멘트는 어떻게 굳어지며 어떻게 강도의 발현을 하는가」 하는 질문에 대하여 어느 정도 대답할 수 있을런지? 어떠한 수화반응이라 하더라도 가속기 앞에는 유도기를 가지는 복잡한 반응 과정을 나타내며 아직도 충분한 해명은 되어 있지 못하다. 시멘트는 널리 이용되는 기초 소재이므로 단순한 것이라 오해되기 쉬운 경향이 있지만 본논문이 이에 대한 이해를 높이고 흥미를 줄 수 있는 기회가 된다면 정말 다행한 일이라 생각된다.

註 1) 본 논문에서 사용된 화학기호 해설



註 2)

본 논문에서 말하는 Topo 化學反應이라 하는 것은 미반응물의 근처에 수화물의 치밀한 조직이 형성되어 그곳을 통과하는 물질의 이동과정이 반응속도를 지배하는 경우를 말하며 반드시 반응 전후의 결정, 구조적인 유사성을 동반하지 않는 경우도 포함된다. 물질 이동 과정이 충분히 빠르며 용해 혹은 석출 과정이 몰속 과정이 되는 경우를 액상 반응이라 부르고 있다.

## 〈參 考 文 獻〉

1) 시멘트 수화에 관하여는 필자의 은사인 故 近藤連一 先生の 많은 충설이 있으므로 참고로 하면 좋

겠다.

近藤連一; Concrete Journal, 6, 4~8 (1968).

近藤連一; Ceramics, 4, 371~375 (1969).

近藤連一; 植田俊郎, セメント・コンクリート, 268, 2~11 (1969), 269, 15~26 (1969).

近藤連一, 後藤誠史, 大門正機; 콘크리트工學, 14, 24~34 (1976).

大門正機; セラミックス, 14, 705~708 (1979).

2) 近藤連一; 大澤榮也, セラミックス, 14, 748~756 (1979).

3) 峯岸敬一, 大門正機; セラミックス, 11, 408~415 (1976).

4) R. Kondo, M. Daimon; J. Am. Ceram Soc., 52, 503~508 (1969).

5) 大門正機, 井上建, 近藤連一; セメント 技術年報, 24, 54~57 (1970).

6) K. Fujii, W. Kondo; 窯業協會誌, 83, 214~226 (1975).

7) H. F. W. Taylor; セメント 技術年報, 33, 21~28 (1979).

8) J. Skalny, J. F. Young; 7th Int' Congress Chemistry Cement, Paris, 1980, Vol. 1, II/1/3~II/1/45.

9) S. Goto, M. Diamon, G. HOSAKA, R. Kondo; J. Am. Ceram. Soc., 59, 281~284 (1976).

10) E. E. Lachowski, K. Mohan, H. F. W. Taylor, A. E. Moore; J. Am. Ceram. Soc., 63, 336~337, 447~452 (1980).

11) Kiyotaka Mishima, Shigeaki Koido; Reports Research Laboratory, Asahi Glass Co., Ltd. 19, 111~124 (1969).

Kiyotaka Mishima; 5th Int'l Symp Chemistry Cement, Tokyo, 167~173 (1968).

三島清敬; 窯業協會誌, 79, 287~291 (1971).

12) 露木尙光, 廣瀬考志, 笠井順一; 窯業協會誌, 87, 614~622 (1979).

13) 近藤連一, 大門正機, 坂井悦郎, 岩崎孝; セメント 技術年報, 29, 57~61 (1975).

14) 坂井悦郎, 山中清二, 大門正機, 近藤連一; 日本化學會誌, (2) 208~213 (1977).

坂井悦郎, 大門正機, 近藤連一; 窯業協會誌, 87, 301~307 (1979).

15) 兒玉和己; セメント, 콘크리트, 427, 8~16 (1982).

16) 細川壽郎; 卒業論文(東京工業大學), 1978.