

시멘트의 수화열에 관하여

鄭 顯 一

〈아세아시멘트공업(주) 제천공장 품질관리과〉

〈목 차〉

1. 머리말
2. 시멘트 수화열의 측정법
3. 시멘트의 종류와 수화열
4. 시멘트의 수화과정에 따른 수화열
5. 시멘트의 수화열에 영향을 주는 인자
 - 5.1 시멘트 Clinker 광물 함량
 - 5.2 온 도
 - 5.3 분말도
 - 5.4 석고의 함량
6. 맺음말

1. 머리말

시멘트가 물과 수화하여 발열하는 것은 잘 알려진 사실이며 시멘트를 물과 반응시키면 발열하면서 수화를 하기 때문에 손으로 만지면 뜨겁게 느껴진다. 일반적으로 시멘트와 물과의 반응을 수화라고 말하지만 수화도 화학반응의 일종이다. 이때 발열은 화학반응열과 약간의 흡착열, 용해열 등을 포함하지만 그 총합을 시멘트의 수화열이라고 한다.

시멘트의 수화열이 콘크리트에 미치는 영향

은 현재 콘크리트 구조물의 규모가 대형화함에 따라 Mass 콘크리트를 사용하는 경우가 증가하고 있기 때문에, 부재 단면이 큰 Mass 콘크리트에 있어서 수화열이 축적되어 내부온도가 상승하게 되어 내, 외부 온도차에 의해 Crack이 발생하기 쉽게되어 내구성에 문제가 된다.

2. 시멘트 수화열의 측정법

시멘트의 수화에 의한 발열량을 알기 위해서 단열 열량계법과 용해열 방법 등이 사용되고 있다. 단열 열량계법은 스웨덴 등에서 규격화하고 있고 원리는 시료를 Paste로 하여 열량계중에 설치하고 그 온도 상승으로부터 발열량을 구하는 것이지만, 이 방법은 시험도중 열이 외부로 흘러 소모될 수 있기 때문에 장기적인 재령에서는 측정될 수 없다.

용해열법은 Hess의 총열량 불변의 법칙에 근거를 두고 간접적으로 수화열을 구하는 것이다. 즉 미수화 시멘트를 HF와 HNO₃의 혼산에 완전히 용해 했을 때의 용해열과 소정 재령에 도달한 시멘트를 동일한 혼산으로 용해 하였을 때의 용해열과의 차이가 시멘트의 수화에 의해 방출된 수화열에 해당한다.

용해열법은 장기까지 측정이 가능하기 때문에 한국, 미국, 일본, 서독, 영국 등에서 규격화하고 있다.

3. 시멘트의 종류와 수화열

시멘트의 수화열은 수화가 시작하기 전과 시작 후의 에너지 차가 수화열로서 발생하기 때문에 시멘트의 종류, 물의 량, 수화물의 종류에 따라 다르게 나타나며 일반적으로 표현하면 물질은 여러가지 고유의 에너지를 가지므로 반응에 관여하는 물질의 종류와 양이 변화하면 에너지 차이도 변화한다.

예를 들면, 시멘트의 종류가 다르면 화학성분이 달라지고 당연히 수화물의 화학조성도 달라지며 에너지의 차(Q) 즉 수화열도 다른값을 나타낸다.

(표 1)에서 알 수 있듯이 시멘트의 수화열을 재령에 따라 표시하고, 반응이 완결했을 때를 기준으로 반응열을 나타낸 것이다. 그렇기 때문에 동일시멘트에 있어서도 수화가 빠르게 진행되는 조건이라면 단 시간에 큰 수화열이 발생될 수도 있다.

따라서 시멘트의 종류가 다르고 반응에 관여하는 물질의 종류가 다르면 수화속도가 다르게 되어 수화열도 다르게 됨을 알 수 있다.

4. 시멘트의 수화과정에 따른 수화열

시멘트는 응결상태로부터 경화상태에 이르는 기간에 통상시멘트와 물과 혼합한 후 부터 1-2일간에 가장 격렬히 수화하고 있다. 수화에 따라 발생하는 수화열도 이 기간에 가장 많으며 (표 1)의 수치를 보면 재령 3일의 수화열이 이미 재령 13년 후의 값에 50% 혹은 그 이상에 이르고 있다.

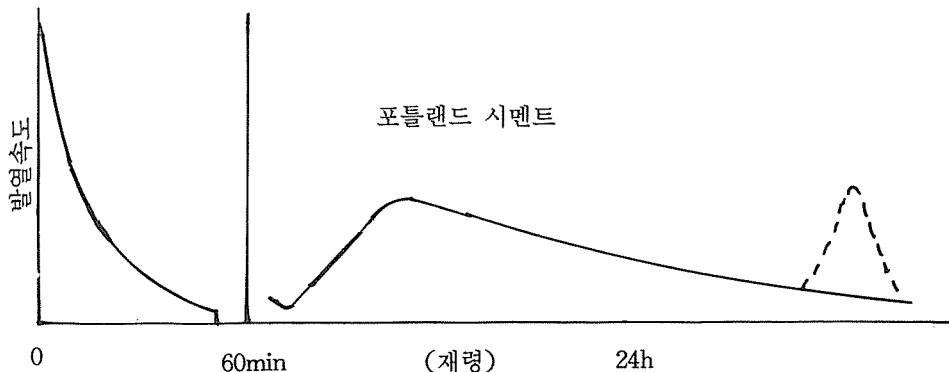
시멘트를 물과 혼합한 후 부터 24시간 후 까지 열 변화를 연속적으로 측정하면 (그림 1)에 서와 같은 발열상태를 보여주고 있다.

(그림 1)에서 알 수 있듯이 커다란 발열변화는 시멘트와 물을 혼합한 직후와 약 8-10시간 후에 나타난다. 일반 시멘트에서는 거의 볼 수

(표 1) 각종 포틀랜드 시멘트의 수화열

시멘트의 종류	수 화 열 (cal/g)						
	3일	7일	28일	3월	1년	6.5년	13년
보 통 시멘트	61	79	96	104	109	117	118
중용열 시멘트	47	61	80	88	95	98	108
조 강 시멘트	76	91	102	107	114	121	121
저 열 시멘트	41	50	66	76	81	85	87

(물 : 시멘트비 48%, 21°C 양생)



(그림 1) 포틀랜드 시멘트의 수화발열 상태

없지만 시멘트의 화학조성에 변화를 주면 3번째의 발열변화를 볼 수 있다.

시간에 따른 발열변화를 관찰해 보면 혼합한 직후에 가장 격렬히 일어나지만 수분이내에 최대치를 나타내고 급속히 감소한다. 이 때문에 한시간 후의 수화열은 보통 포틀랜드시멘트에서 3-4cal/g정도이며 또한 이 1차 발열변화는 콘크리트의 혼련중에 일어나는 것으로 실용상의 의미는 적다.

약 1-2시간 후에 극소치를 보이면서 다시 재 발열이 시작되며 천천히 상승하여 약 8-10시간 후에 극대치에 달한다. 이 극대치를 지나면 발열은 감소하기 시작하여 서서히 속도가 저하되면서 천천히 발열을 계속한다.

이러한 2번째 발열은 수시간에 걸쳐 계속하기 때문에 발생하는 열량도 많고 1일 후의 수화열은 보통 포틀랜드시멘트에서 30-35cal/g정도에 달한다.

3번째 발열은 시멘트 중에 석고 함량이 소량이면 Ettringite($C_3A, 3CaSO_4, 3H_2O$)로부터 Mono Sulphate($C_3A, CaSO_4, 2H_2O$) 수화물로의 이동이 빨라지게 될 때 나타난다.

시멘트의 수화발열과 수화반응량과는 반드시 비례하는 것은 아니지만 시멘트의 수화발열은 반응 단계에 대한 현저한 변화를 나타내는 것으로 수화열을 측정하는 것은 수화 반응의 과정 및 Mechanism을 알기 위한 중요한 수단이 된다.

5. 시멘트의 수화열에 영향을 주는 인자

같은 종류의 시멘트에 있어서, 수화열에 영향을 주는 인자로서는 수화속도에 영향을 주는 인자들을 대상으로 생각해 볼 수 있다.

5.1 시멘트 Clinker 광물 함량

시멘트를 구성하는 광물은 C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF 의 4종류이며 이 광물은 서로 혼합상태로 존재하고 있다. 이 4가지 광물의 수화속도는 (그림

2)와 같이 서로 다른 수화속도를 가지며 또한 수화 생성물도 결정 상태 및 공학적인 물성에 차이가 있다.

(그림 2)에서 보면 수화가 가장 빠른 것은 C_3A 와 C_4AF 이고 이 광물들은 물을 가한 후 1시간에서 이미 70%의 수화가 끝난 것을 알수있다.

시멘트를 구성하고 있는 4가지 광물에 대해 각각 수화열을 측정된 결과는 (표 2)와 같다.

(표 2)에서 알 수 있듯이 수화열이 높은 광물의 순서는 $C_3A > C_4AF > C_3S > C_2S$ 이며 동일 종류의 시멘트 일지라도 시멘트에 있어서 Clinker 광물의 조성에 따라 그 차이가 있음을 알 수 있다.

5.2 온 도

시멘트의 수화반응 속도는 화학 조성에만 의존하는 것이 아니며 온도, 압력 등 물리적인 조건에도 의존하고 있다.

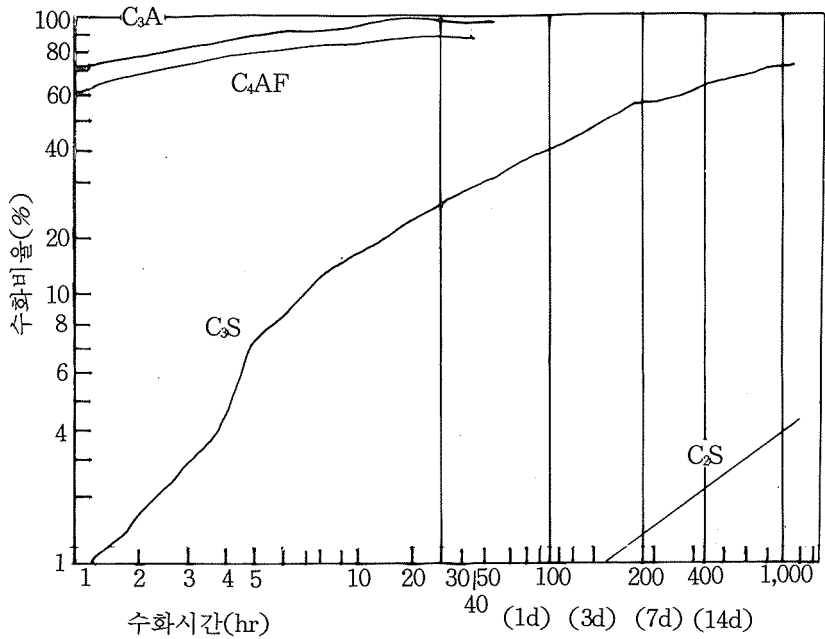
화학 반응에는 균일한 계(System)중에서 일어나는 균일 반응과 2개 혹은 그 이상의 상을 포함한 불균일 반응이 있으며 시멘트의 수화반응은 후자에 속하게 된다. 불균일 반응은 시멘트+물의 반응으로서 즉 시멘트 수화의 경우는 시멘트 입자의 표면에서 일어나기 때문에 반응의 속도는 용해, 확산 및 석출의 속도에 따라 결정되고 있다.

여기서 용해, 확산 및 석출의 속도는 온도에 크게 지배되기 때문에 결국 시멘트 수화반응의 속도는 온도에 따라 크게 변화하게 된다.

시멘트의 응결과 경화를 포함한 1일 이내의 수화에 대해 양생 온도는 C_2S 를 주체로 하는 고속기의 반응에 가장 강한 영향을 미치며 그 결과로서 응결시간과 초기 강도의 발현에 영향을 크게 미치고 있다(참조: 표 3).

경화의 발달단계를 포함한 후기 수화 단계에서는 수화 속도는 일방적으로 감소를 계속하며 온도가 속도에 미치는 효과도 작아진다.

C_3S 의 수화는 초기 단계에서는 고온에서 빠르게 진행하지만 재령이 길어짐에 따라 역으로 고온측에서는 수화가 지연되며 온도에 따른 차도 작아진다. 오히려 저온측에서의 수화 진행



(그림 2) 시멘트 Clinker 광물의 수화속도

(표 2) 시멘트 Clinker 광물의 수화열

	수 화 열 (cal/g) : 21°C에서의 조건					
	3일	7일	28일	90일	1년	6.5년
C ₃ S	58±8	53±11	90±7	104±5	117±7	117±7
C ₂ S	12±5	10±7	25±4	42±3	54±4	53±5
C ₃ A	212±28	372±39	329±23	311±17	279±23	328±25
C ₄ AF	69±27	118±37	118±22	98±16	90±22	114±24

(표 3) 보통 포틀랜드 시멘트의 양생온도와 응결, 초기강도

양생온도 (°C)	응결(시-분)		3일강도(kg/cm ²)		20°C를 100으로 한 지수(%)			
	초 결	종 결	곡 강 도	압축강도	초 결	종 결	곡 강 도	압축강도
5	4-29	9-54	12.0	34	177	248	41	34
10	3-45	7-55	18.3	55	148	198	63	54
20	2-32	4-00	30.2	111	100	100	100	100
30	1-37	2-44	39.3	190	64	68	130	171

정도가 크게 된다.

C₂S의 수화는 단기 재령에서는 C₃S와 다른 온도 영향을 보여 온도에 따른 수화의 속도에 영향이 적으며 장기 재령으로 가면서 수화가 빠르게 진행된다.

5.3 분말도

포틀랜드 시멘트의 분말도는 수화속도에 현저한 영향을 미치는데 이는 비표면적이 클수록 물과의 접촉면적이 커지므로 수화속도가 빠

르게 되는 것이다.

예를 들면 C_3S 의 경우 직경 $2\mu m$ 는 1일에 약 90%를 수화하고 $20\mu m$ 는 약 15%가 진행이 된다.

따라서 분말도 차이에 따라 수화속도가 다르게 되어 수화열에서 차이가 발생할 수 있다.

당 공장에서 실시한 수화열의 예는 (표 4)와 같다.

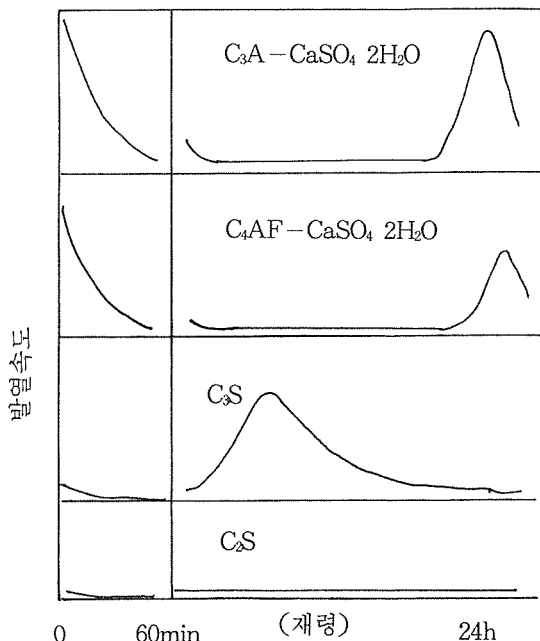
(표 4) Blaine에 따른 수화열 비교(화학조성, 동일)

Blaine(cm^2/g)	수화열(cal/g) : 재령 7일
2900	63.0
3400	66.0

5.4 석고의 함량

석고의 경우는 C_3A , C_4AF 의 급격한 수화를 지연 시키기 위한 역할을 하며 (그림 3)에서 최초 발열 변화의 원인이 된다.

석고가 시멘트의 수화열에 미치는 영향은 시멘트의 구성 광물 조성 중 C_3A , C_4AF 의 함량이



(그림 3) 시멘트 구성광물의 수화발열 상태

일정하다면 큰 영향은 주지 않을 것으로 생각이 되며 단지 결합하고 남은 석고가 수화열 측정시 용해열법에서 용해열을 발생하지만 그 영향은 미미할 것이다.

실제 당 공장에서 석고의 함량에 따른 수화열을 측정한 결과는 (표 5)와 같다.

(표 5) 석고의 함량에 따른 수화열 변화

SO_3 함량(%)	수화열(cal/g) : 재령 7일
1.80	65.0
2.20	66.0

만일, 석고의 함량을 과다하게 투입할 때 시멘트 Clinker의 함량이 감소하여 구성 Clinker 광물의 함량이 상대적으로 적어 수화열이 감소할 수도 있고 역으로 석고의 함량이 과소할 경우 앞에서 언급한 바와 같이 Monosulphate로의 전환이 빠르게 진행되어 수화열이 증가할 수 있다.

6. 맺음말

현대의 건축물이 대형화함에 따라 Mass Concrete의 구축도 증가하고 있는 경향이며 Mass 콘크리트의 내구성에 문제가 있는 수화열에 대해 관심도 높아지고 있다.

따라서 수화열에 대해 정확한 인식이 필요하고 시멘트를 제조하는 기술자는 품질설계 및 품질에, 콘크리트를 시공하는 시공자는 시멘트의 종류 및 특성을 사전에 파악하여 공히 책임감을 갖고 현세대에 구축하는 건축물의 내구성 향상을 위해 노력해야 할 것이다.

(참고문헌)

1. S. N GHOSH : Advances in cement technology, PERGAMON PRESS 1981, P 307-348
2. 峯岸敬一 : ユンクリト工學, Vol. 22, No 3, March 1984
3. 笠井順一 : ユンクリト工學, Vol. 21, No 9 Sept 1983 Vol. 22, No 10 Oct 1984