

# 시멘트 페이스트의 性質

崔 相 紘

〈漢陽大學校教授·工博〉

## 1. 시멘트 페이스트

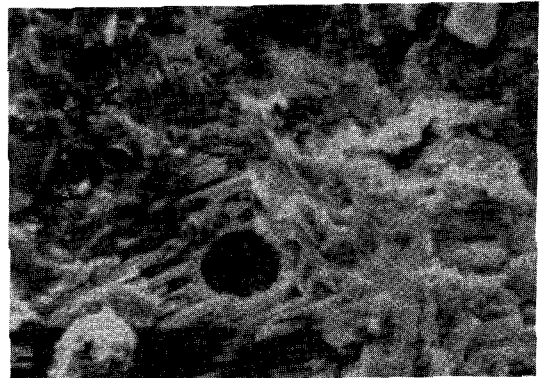
시멘트 경화체, 모르타, 콘크리트 등의 물성에 관한 연구는 먼저 페이스트의 물성 규명이 선행되어야 한다. 시멘트에 물을 가하면 그 직후에는 시멘트 입자와 수용액으로 된 현탁상태이나, 시간이 경과함에 따라 점성이 커지면서 페이스트 상태로 되고 충분히 양생된 상태에서는 수화생성물과 기공으로 된 경화체가 된다.

시멘트 페이스트는 여러 시멘트 수화물로 이루어진 gel상 물질, 미수화 시멘트 입자 및 모세관 공극으로 이루어져 있다.<sup>1,2)</sup> gel상 물질은 비표면적이 크고 모세관 공극에 비하여 훨씬 작은 공극을 갖고 있다. 〈그림-1〉<sup>2)</sup>은 시멘트 페이스트의 구조를 보이는 SEM 사진이다.

## 2. 페이스트의 유동성

시멘트의 고품질화, 고기능화 또는 특성화 등이 요구되면서 시멘트 페이스트의 고유동화가 관심의 대상이 되고 있다. 즉 시멘트에 대한 새로운 요구와 함께 시멘트 콘크리트의 유동성은 주요 연구과제의 하나로 재료과학적 관점에서의 기초연구와 함께 새로운 혼화제 등의 개발이 관심을 끌고 있다.

유동성은 흔히 행하여지고 있는 slump 시험 이외에 재료의 분리저항성, 충전성 등과도 관련되며 시멘트의 초기 수화 반응에도 영향을 받고 레올로지



〈그림-1〉 SEM micrograph showing typical morphology of mature cement paste.<sup>2)</sup>

적 해석도 요구되고 경화 후의 물성과도 관련된다. 따라서 유동특성의 해석 방법이나 타당성 있는 평가 방법의 확립을 위한 노력이 계속되고 있다.

어떤 유체에 작용하는 전단응력과 전단속도와의 관계를 〈그림-2〉<sup>1)</sup>에 보인다.

단순하고 안정한 구조의 액체는 일반적으로 Newton 법칙에 따른다. 즉 주어진 온도와 압력에서 흐름에 대한 저항성은 점도에 의존한다.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

여기에서  $\tau$  : 전단응력

$\eta$  : 점도

$\dot{\gamma}$  : 전단율

이런 유동을 Newton 유동이라 하며 이 이외의 유동은 Non-Newton 유동이라 한다.

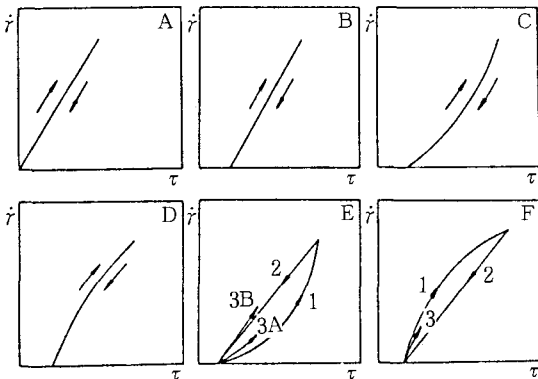
많은 현탁액의 경우는 Bringham 모델에 가깝다. 즉 전단응력이 항복치를 초과할 때까지 어떤 흐름도 일어나지 않는다. 혼성유동을 보이는 것으로 곡선 C는 전단속도가 작은 영역에서는 Newton 유동에 가깝고 큰 영역에서는 Bringham 유동에 가까운 경우이며 곡선 D는 이와 반대의 상태이다. 전자는 전단응력의 증가에 따라 점도가 감소하나 후자는 증가한다(전단응력에 따라 점도가 변화하여 일정한 값을 갖지 않으므로 걸보기 점도라 한다).

시멘트 페이스트의 유동특성은 회전 점도계로 연구되었다. Tattersall<sup>3)</sup>은 w/c가 0.28~0.32이고 재령이 4.5분인 페이스트는 낮은 전단속도 영역에서는 Bringham 모델에 따르고 높은 영역에서는 구조가 파괴된다고 하였다. 다른 연구자들도 비슷한 결과를 얻었으나<sup>4)</sup> 전단응력에 의한 구조파괴보다는 수화에 의한 영향이 크게 되는 장기수화에서는 부이력도 확인되었다.<sup>5)</sup>

시멘트 페이스트의 유동학적 거동은 혼합방법, w/c비, 입도분포 및 시멘트의 종류와 혼합제 등의 영향을 받으며 시멘트의 수화 반응과 관련하여 시간의존성도 보인다.

### 3. 경화 시멘트 페이스트

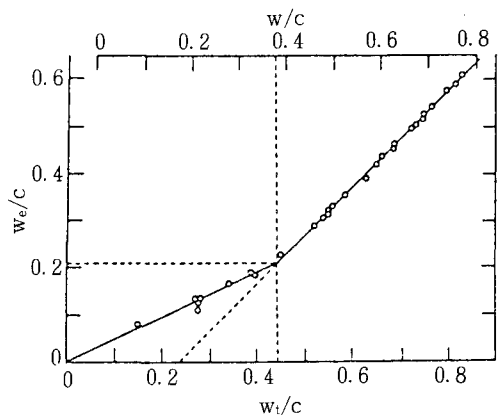
경화된 시멘트 페이스트는 큰 기공률과 내부 표



〈그림-2〉 Idealized plots of shear rate ( $\dot{\gamma}$ ) against shear stress ( $\tau$ ) for fluids of various types. (A) Newtonian fluid. (B) Bingham fluid. (C) Shear thinning. (D) Shear thickening. (E) Positive hysteresis: 1, 2, 3A thixotropy; 1, 2, 3B, rheodestruction. (F) negative hysteresis with antithixotropy.<sup>1)</sup>

면적을 가진 굳은 고체로 부피로 본 관점에서 일반적으로 미수화 시멘트 분말, 수화생성물 및 모세관 공극으로 구성되어 있다. 페이스트내에 존재하는 물은 증발성 물과 비증발성 물로 구별되고, 증발성 물은 모세관 공극에 존재하며 부분적으로는 수화생성물 내의 gel water로 존재한다.

시멘트 페이스트에서 비증발성 물의 함량은 수화한 정도의 척도로 사용된다. 수화의 진행에 따라 모세관 공극은 수화생성물인 gel로 메워져 감소하며 gel 공극은 증대한다. 기공률은 w/c에 영향을 받는다. 〈그림-3〉은 전형적인 시멘트의 포화 숙성된 시멘트 페이스트에서 증발수분/시멘트( $w_e/c$ )비와 총수분/시멘트( $w_t/c$ )비에 대하여 도시한 것으로<sup>6)</sup> 시멘트 kg당 0.06kg의 물이 습윤양생시 흡수되었다. 여기서 처음수분/시멘트(w/c)비가 0.38일 때 뚜렷한 구분을 보이고 있다(이 지점의  $w_t/c$ 는 0.44). 이 w/c=0.38의 숙성된 시멘트 페이스트는 완전 수화생성물로 이루어져 있다. 수화생성물은 시멘트 kg당 0.227kg의 비증발성 수분을 함유하고 포화조건에서 0.221kg의 gel 수분을 함유하여 총 0.438kg의 수분을 함유한다. w/c가 0.38보다 작은 페이스트는 미반응 시멘트를 갖고 있으며 w/c가 0.38보다 큰 페이스트는 수화생성물과 포화조건에서 물이 차 있는 모세관 공극으로 이루어져 있다. 많은 연구자가 w/c=0.38 이하에서는 완전한 수화가 이루어지지 않는다고 동의하고 있으나, w/c=0.22에서 수화가 완전하다는 보고<sup>7)</sup>도 있으



〈그림-3〉 Relations between the initial (w/c), total ( $w_t/c$ ) and evaporable ( $w_e/c$ ) water/cement ratios for saturated, mature pastes of a Portland cement.

MASS (kg)		VOLUME (m <sup>3</sup> × 10 <sup>3</sup> )	
0.12	EVAPORABLE WATER	CAPILLARY WATER	0.12
0.21		GEL WATER	0.21
0.23		NON-EVAPORABLE WATER	0.23
1.56	HYDRATION PRODUCT	HYDRATION PRODUCT	0.17 0.82
1.00		REACTED CEMENT	0.32

〈그림-4〉 Diagram illustrating the Powers-Brownyard description of a fully hydrated and saturated Portland cement paste of initial water/cement ratio 0.5. All quantities refer to 1kg of cement.

므로 좀더 검토가 요구된다.

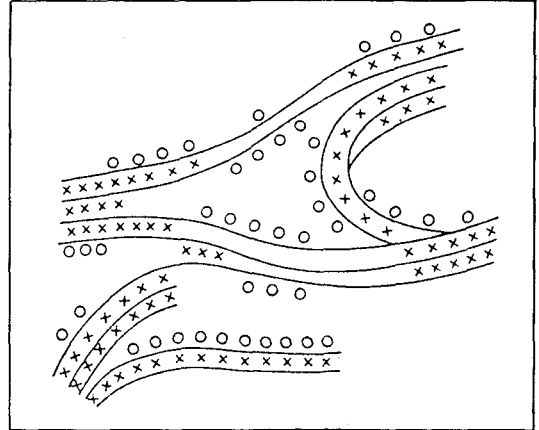
w/c가 0.44보다 작은 페이스트를 밀봉된 조건에서 양생하면 gel 공극을 완전히 채우기는 물이 부족하여 모세관 공극은 비게 되고 유효 RH는 낮아지고 수화는 늦어진다. 이 현상을 자발건조(self desiccation)이라 한다. 밀봉된 조건하에서는 w/c 비가 높더라도 모세관 공극이 부분적으로 비게 되어 수화를 지연시키게 되므로 양생시에 적절한 수분공급이 중요하다. 또 양생시 페이스트가 과량의 물과 접하고 있으면 페이스트와 물의 총부피는 감소한다. 이런 효과를 화학적 수축(chemical shrinkage)이라 한다.

〈그림-4〉는 완전 수화된 포화 페이스트(w/c = 0.5)의 구성상에 대한 질량과 부피관계(계산치)를 보여준다(비중발수의 비체적은  $0.73 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ , 모세관 및 gel 수의 비체적은  $1.00 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{kg}$ 로 가정).

C-S-H gel 구조 모델에 대하여는 여러 모델이 제안되어 있는데<sup>8, 9, 10</sup>, 〈그림-5〉는 Feldman-Sereda 모델이다.

#### 4. 시멘트 경화체의 공극

시멘트 경화체 중의 공극은 크게 나누어 반죽할 때 따라 들어간 공기에 의한 공극(즉 기포)과 물이 차지하고 있던 공간으로 gel 공극과 모세관(capillary) 공극이다. gel 공극과 모세관 공극의 크기에 대하여는 여러 의견이 있으나, 그 모양을 원통상



〈그림-5〉 Feldman-Sereda model of the structure of the C-S-H gel of Portland cement paste, showing C-S-H layers (lines), interlayer water molecules (crosses) and adsorbed water molecules (circles).<sup>11)</sup>

모델로 보고 지름으로 분류하면 gel 공극은 3nm 이하로 모세관 공극은 3nm 이상으로 보고 있다. 다음은 공극 크기에 따라 분류한 예이다.

공극	공극 지름	측정 방법
gel pore	1~3nm	N <sub>2</sub> 흡착법
capillary pore	3~30nm	수은압입법
intracrystallite pore	1.2nm 이하	
intercrystallite pore	1.2~3.2nm	
intergel particle pore	3.2~200nm	

포틀랜드 시멘트에는 여러 수경성 화합물을 갖고 있으며 그 수화반응에 의하여 모세관 공극 등이 메워져 나가는 상태도 다르다. 예를 들면 칼슘실리케이트는 시멘트 입자 주위에 저결정성의 수화물을 생성하면서 아주 미세한 기공 이른바 gel 기공을 형성한다. 알루미늄이트계 수화물은 실리케이트계에 비하여 용해도도 크고 결정성이 좋은 수화물을 생성하면서 비교적 큰 공극을 메워 나간다.

경화체의 기공률은 강도와도 관련이 크다. Power<sup>6)</sup>는 시멘트 페이스트의 압축응력이 다음 식에 따른다고 하였다.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot X^A$$

여기에서  $\sigma$  : 압축응력

$\sigma_0$  : 도달할 수 있는 최고의 압축응력

X : gel/공간 비(수화생성물 부피/수화  
 생성물 부피+ 모세관 기공률)  
 A : 상수

이 외에는 다른 재료에도 적용하고 있는 기공률과  
 강도 사이의 관계식들이 시멘트 페이스트에서도 적  
 용되었다.<sup>1)</sup> 즉

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 \cdot (1-P)^b \\ \sigma &= \sigma_0 \cdot \exp(-CP) \\ \sigma &= D \cdot \ln(P_0/P) \\ \sigma &= \sigma_0 \cdot (1-EP) \end{aligned}$$

여기에서 P : 기공률  
 P<sub>0</sub> : 강도가 0인 가상적 기공률  
 B, C, D : 상수

재료의 강도는 구조민감성으로 기공률보다도 응  
 력집중이 일어나는 결함이 있으면 그것에 따른다.  
 앞서 기술한 강도-기공률 관계는 같은 조건에서 만  
 들어진 경우이므로, 시멘트 경화체의 경우 시멘트  
 의 종류, 양생조건 등에 따라 같은 수화율일때라도  
 gel 공극의 생성률도 다르고 공극의 형상 등이 다르  
 므로 일률적으로 비교하기는 힘들다.

## 5. 투과성과 확산

시멘트 페이스트에서의 물이나 기체의 투과성과  
 이온의 확산현상은 콘크리트의 내구성에 큰 영향을  
 준다.

물에 대한 투과성은 d'Arey's law에 따른다.

$$dg/dt = K_1 \cdot A \cdot \Delta h/l$$

여기에서 dg/dt : 단위시간당 flow (m<sup>3</sup>/s)

K<sub>1</sub> : 투과성 (m/s)

A : 단면적 (m<sup>2</sup>)

Δh : 수분 head (m)

l : 시편의 두께 (m)

K<sub>1</sub>은 점도, 온도, 재료의 성질 등에 의존한다. 페  
 이스트에서 얻어진 결과들의 콘크리트에의 적용은  
 균열, 치밀성 및 불균일 물질 등에 의하여 더욱 복  
 잡해진다.

경화체 중에서 반응성 이온의 확산은 수화물과의  
 반응, 철근의 부식 등을 일으켜 콘크리트를 열화시

킨다.

이온의 확산은 농도구배에 의하여 일어나는데,  
 경화체 속에 들어간 이온은 경화체 성분과의 반응이  
 나 세공액의 농도를 변화시키기도 하면서 나머지가  
 확산한다. 겔보기 확산계수는 세공량과 그 구조에  
 도 영향을 받으며 시멘트의 종류에 따라서도 달라진  
 다.<sup>13, 14)</sup>

시멘트 경화체를 MgSO<sub>4</sub> 용액에 침지시킨 경우  
 Mg(OH)<sub>2</sub>가 Ca(OH)<sub>2</sub>에 비하여 용해도가 작으므  
 로 Mg<sup>2+</sup> 이온은 Mg(OH)<sub>2</sub>로 표면에 석출하고 경화  
 체 중의 Ca(OH)<sub>2</sub>를 용해하여 다공성을 만든다. 또  
 시멘트에 알루미늄이 많은 경우 Cl<sup>-</sup> 이온이나  
 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온과 반응하기 쉬워서 이들 이온을 고정시  
 키기도 한다. 보통 온도에서 얻어진 확산 계수의  
 예를 들면 Na<sup>+</sup>는 10<sup>-11</sup>~10<sup>-13</sup>m<sup>2</sup>/s, Cl<sup>-</sup>은 10<sup>-11</sup>~  
 10<sup>-12</sup>m<sup>2</sup>/s이다.

### <참 고 문 헌>

- 1) H. F. W. Taylor, "Cement Chemistry", p. 243, Academic Press (1990).
- 2) I. Jawed, J. Skalny, J. F. Young, *Structure and Performance of Cement*, ed P. Barnes, Applied Science Publishers (1983).
- 3) G. H. Tattersall, *Br. J. Appl. Phys.*, 6, 165 (1955).
- 4) R. M. Banda, F. P. Glasser, *Cem. Conc. Res.*, 8, 319 (1978).
- 5) P. F. G. Banfill, D. C. Saunders, *Cem. Conc. Res.*, 11, 363 (1981).
- 6) T. C. Powers, 4<sup>th</sup> ISCC, vol. 2., p. 577 (1962).
- 7) H. J. Kuzel, *Neues Jahrb. Mineral. Abhandl.*, 156, 155 (1987).
- 8) S. Brunauer, *Am. Scientist*, 50, 210 (1962).
- 9) R. F. Feldman, P. J. Sereda, *Engnrg J*, 53, 53 (1970).
- 10) R. Kondo, M. Daimon, 6<sup>th</sup> ICCO, Vol. 2, p. 244 (1976).
- 11) V. S. Ramachandran, R. F. Feldman, J. J. Beaudoin, *Concrete Science*, p. 427, Heyden (1981).
- 12) M. Daimon, S. A. Abo-El-Enein, G. Hosaka, S. Goto, R. Kondo, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60(3~4), 110 (1977).
- 13) C. L. Page, N. R. Short, A. El. Tarrns, *Cem. Concr. Res.*, 11, 395 (1981).
- 14) 김남중, 최상훈, 정재동, 한기성, 콘크리트학회지, 4 (1), 97 (1992).