

시멘트는 왜 굳는가

崔 相 紘

〈漢陽大學校教授 工學博士〉

시멘트에 물을 가하여 반죽하면 처음 얼마동안은 자유롭게 모양을 바꿀 수 있는 유동성을 갖고 있으나 시간이 지남에 따라 유동성이 없어지고 굳는다. 왜 굳는 것일까? 물론 반죽한 시멘트가 굳는 것은 점토를 물로 반죽했을때 건조하면서 즉 수분이 증발하면서 굳는 것과는 다르다.

시멘트가 굳는 것은 시멘트 입자와 물이 반응하여 새로운 화합물을 만들기 때문이다. 이 반응을 수화반응(水和反應)이라 하고 수화반응으로 새로 생긴 화합물을 수화물(水和物)이라고 한다. 즉, 시멘트 입자를 구성하고 있는 시멘트 화합물(시멘트 광물이라고도 한다)은 물을 만나면 수화반응을 하고 화학적으로 결합하여 새로운 화합물이 되면서 점차로 유동성이 없어지고 응결(凝結)하고 시간이 지나면서 더욱 수화 반응이 진행하여 경화(硬化)한다. 시멘트는 이와같은 화학반응을 하는 힘을 가진 가루이다. 시멘트가 굳는 것을 점토가 굳는 것과 같이 생각하는 사람이 있다면 큰 잘못이다. 여기서는 시멘트(우리가 가장 흔히 사용하는 포틀랜드 시멘트를 대상으로)가 굳는 반응을 쉽게 설명하려 한다.

시멘트를 구성하고 있는 화합물

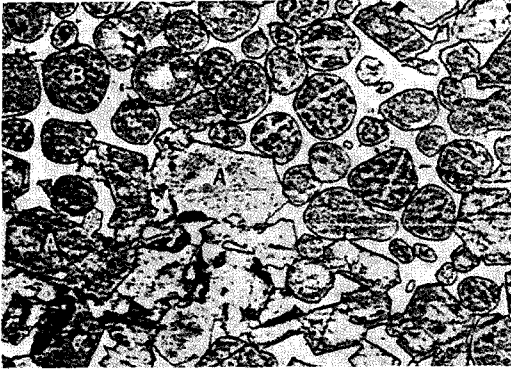
시멘트는 석회석, 점토등 원료를 혼합하여 분쇄한 원료 혼합물을 소성하여 얻어진 클링커에 약간의 석고를 첨가하고 미분쇄하여 만들어진다. 시멘트를 구성하고 있는 화학성분은 산화칼슘(CaO), 실리카(SiO₂), 산화알루미늄(Al₂O₃) 및 산화 제2철(Fe₂O₃) 등으로, 시멘트를 만들려고 시멘트 가마에서 소성될 때 서로 반응하여 <표 1>에 나타난 것과 같은 시멘트 화합물(시멘트 광물)로 된 클링커가 된다.

<표 1> 클링커를 구성하고 있는 주요화합물

클링커 광물	화 학 식	비 고
alite	3CaO · SiO ₂ (C ₃ S)	미량의 Al, Fe, Mg
belite	2CaO · SiO ₂ (C ₂ S)	alkali등을 함유하고 있다.
aluminat	3CaO · Al ₂ O ₃ (C ₃ A)	소량의 Si, Mg, alkali등을
ferrite	4CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃ (C ₄ AF)	함유하고 있다.

* ()내의 표현은 시멘트 화학에서 관용하고 있는 표현으로 CaO를 C, SiO₂를 S, Al₂O₃를 A, Fe₂O₃를 F로 나타낸 것이다.

클링커를 구성하고 있는 중요 화합물중 가장 많은 것이 규산 칼슘으로 여기에는 에라이트(alite, 아릿트라라고도 한다)와 베라이트(belite, 베릿트라라고도 한다)가 있는데, 보통 포틀랜드 시멘트의 경우 전자가 45~60%, 후자가 15~30%로 합계 70~80%를 차지한다. 이외에 이들 결정 사이를 메꾸고 있는 물질(간극물질)



〈그림 1〉 포틀랜드 시멘트 클링커의 현미경 사진

로 알루미늄아이트(aluminate)상과 펠라이트(ferrite)상이 있다. 이들 화합물은 각기 성질이 달라 빨리 굳는 성질을 갖는것, 천천히 굳는 성질을 갖는것, 굳을때 열(수화열이라 한다)을 많이 내는 것 등이 있으며 〈표 2〉참조, 그 화합물의 양에 따라 시멘트의 굳는 성질도 달라진다. 따라서 이들 화합물들의 성질을 이용하면 여러가지 특성을 갖는 시멘트, 예를 들면 빨리 굳는 시멘트, 열을 조금내는 시멘트 등을 만들수 있다.

〈그림 1〉은 전형적인 포틀랜드 시멘트 클링커의 현미경 사진이다.

〈표 2〉 주요 화합물의 특성

특 성		시멘트 광물			
		alite	belite	aluminat	ferrite
강 도	단기	크다	작다	중간	작다
	장기	크다	크다	작다	작다
수화열		많다	적다	아주많다	중간
화학 저항성		중간	크다	적다	중간
건조 수축		중간	적다	크다	적다

시멘트의 수화반응

시멘트가 반응하여 굳기 위해서는 물이 필요하다. 시멘트가 물을 만나면 수화반응을 하는데, 수화는 시멘트 입자의 표면에서부터 입자 내부로 진행되면서 시멘트 입자 주위에 수화물

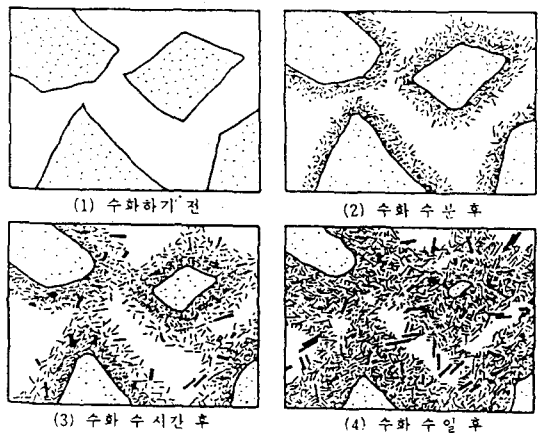
이 생성하고 시멘트 입자는 이 수화물로 둘러싸이게 되고 이 수화물이 서로 결합하면서 시멘트 입자사이가 수화물로 채워지고 굳기 시작한다. 수화반응의 진행상태를 〈그림 2〉에 모식적으로 나타내었다.

시멘트 입자의 수화는 입자표면에서부터 진행하여 완전히 수화를 하는 데는 오랜 시일이 걸리므로 그동안 입자 내부는 수화하지 않은 미수화 상태로 남아있다.

그러나 시멘트 경화체가 강도를 나타내는 것은 수화층이 3차원적으로 결합한 구조로 되면서 경화하기 때문인 것으로 꼭 완전히 수화를 하지 않아도 된다.

보통 시멘트의 경우 경화체의 강도는 그가 가질 수 있는 강도에 대하여 3일에 약 25%, 7일에 약 45%, 28일에 약 80%, 3개월에 약 90%, 1년에 약 95%를 발휘하면서 그후에도 계속 강도가 증진한다. 물론 이때 수분이 존재하여야 하며 또 정상적인 콘크리트이어야 함은 물론이다.

그런데 수화 반응 속도는 온도에도 영향을 받는다. 즉 추울때는 반응이 늦고 더울때는 반응이 빨라진다. 수화 3일의 경우를 예를 들면 20℃의 경우에 비하여 10℃에서도 약 50%, 5℃에서는 더 느리며, 반면 30℃에서는 약 140



〈그림 2〉 포틀랜드 시멘트의 수화 응결 경화 과정

% 정도로 빠르게 된다. 따라서 이것을 이용하여 적극적으로 수화반응을 촉진하는 방법, 예를 들면 중기 양생들도 고안되고 있다. 그러나, 중기양생의 경우 조기강도 발현에는 효과가 있으나 반응에 의하여 생성되는 결정성장 등 상온에서의 수화반응의 진행 상태와 다르게 수화반응이 진행할 수도 있어 장기강도 증진이 기대되지 못하는 경우도 있을 수 있다.

시멘트의 수화 반응속도는 시멘트 화합물에 따라 다르다. $3CaO \cdot Al_2O_3$ 와 $3CaO \cdot SiO_2$ 는 수화가 빠르다. $3CaO \cdot SiO_2$ 는 물과 곧 수화반응을 시작하여 수화물을 생성한다. 특히 $3CaO \cdot Al_2O_3$ 는 수화가 아주 빨라 물과 급격히 반응하여 그대로 굳어버리므로 모르타르나 콘크리트로 쓸 수가 없다.

이때 석고($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)가 존재하면 이 수화반응을 적당히 조절한다. 석고는 $3CaO \cdot Al_2O_3$ 와 반응하여 $3CaO \cdot Al_2O_3$

$2CaO \cdot SiO_2$ 등의 규산칼슘이 수화하여 생성한 규산칼슘 수화물은 보통 C-S-H로 표현한다.

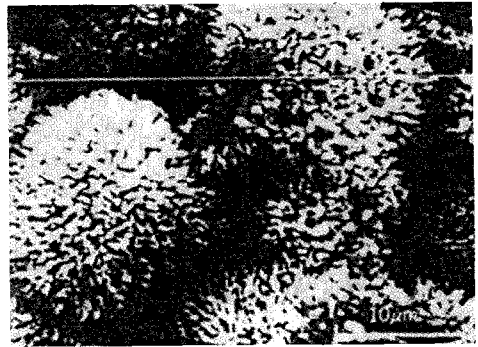
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ 는 Fe_2O_3 부분보다 Al_2O_3 쪽이 반응이 빨라 Al_2O_3 가 먼저 수화물을 만들고 이어 Fe_2O_3 가 수화물을 만들어 양자가 결합한 형태의 고용체의 수화물로 되는데 이 ferrite상의 수화는 빠르지 않다.

〈표 3〉 포틀랜드시멘트의 수화반응

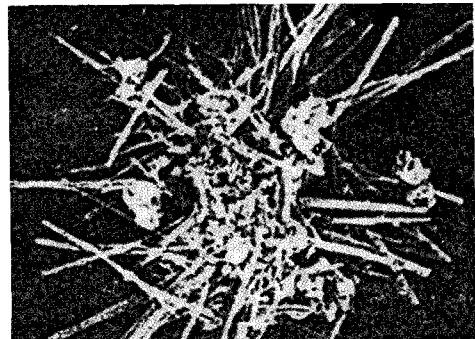
클링커 화합물 + 물	→	수화생성물
$3CaO \cdot SiO_2$	+ H_2O	$nCaO \cdot SiO_2 \cdot mH_2O + Ca(OH)_2$ (C-S-H)
$2CaO \cdot SiO_2$		
$3CaO \cdot Al_2O_3$		$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ (ettringite)
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	+ HO	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ (monosulfate hydrate)
		$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3^*$		
* $3CaO \cdot Al_2O_3$ 와 유사한 반응으로 수화생성물은 Al_2O_3 를 Fe_2O_3 로 일부 고용한 $(Al_2O_3)_x(Fe_2O_3)_{1-x}$ 의 형태로 표현된다.		

• $3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ (ettringite)를 생성하고 석고가 소비되고 나면 생성한 ettringite는 아직 반응하지 않는 $3CaO \cdot Al_2O_3$ 와 반응하여 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ (monosulfate hydrate)로 바뀐다.

$2CaO \cdot SiO_2$ 는 수화반응이 비교적 늦고 장기간에 걸쳐 수화한다. $3CaO \cdot SiO_2$ 와



C-S-H (Type 1)



ettringite



monosulfate hydrate

〈그림 3〉 수화물의 전자현미경 사진

〈표 3〉은 시멘트 화합물의 수화반응을 나타낸 것인데, 이들 반응은 대표적인 수화반응식으로 실제에는 여러 복잡한 반응이 일어나고 있다. 〈그림 3〉은 시멘트 수화물의 현미경 사진이다.

시멘트와 물

시멘트가 굳는 것이 점토가 건조하면서 굳는 것과는 다르다는 것을 알았다. 시멘트는 물과 반응하면서 수화물을 형성하여 굳는다. 즉 시멘트가 굳는데는 충분한 물이 필요하다. 시멘트가 굳을 때 물이 달아나지 않고 수화하며 경화하는데 필요한 수분이 계속 존재하여야 한다. 사람이 물이 필요한 것처럼 시멘트도 물이 필요한 것이다.

그러면 물의 양은 얼마나 필요할까? 시멘트가 완전히 수화하는데는 시멘트 무게의 약 25%의 수분이 필요하며 이 외에도 입자간의 겔(gel)수로써 시멘트 무게의 약 15%의 수분을 합하면, 즉 약 40%의 물이 강도 발현에 관여한다. 그러나 어느 정도의 수분이 결합수로 되는가는 alite, belite, aluminat 상 및 ferrite 상의 양과 또 수화 반응의 진행정도에도 따른다. 시멘트와 반응할 물의 양이 많다고 좋은 것은 아니다. 물의 양이 많으면 반응하여 결합하지 않고 남은 물은 증발하고 그 자리는 기공으로 남아 강도 저하, 수축, 균열등의 원인이 되기도 한다. 또 물의 양이 많으면 반죽하기 쉽고 유동성이 좋다고 하여 실제 시공시에 수화반응과는 무관하게 많은 물을 가하는 경우가 있는데 이는 콘크리트 재료가 잘 혼합하는 것 같으나 작업중에 재료 분리를 일으킬 수도 있다. 반면 물의 양이 적으면 유동성이 적어져 반죽하기 힘들고 구조물의 구석구석까지 고른 콘크리트를 만들기 힘들다.

따라서 최적의 물량이 요구된다. 콘크리트를

배합할 때 중요한 요소의 하나가 이 물과 시멘트의 비율(W/C)이다. 콘크리트에서 보통 시멘트가 수화하는데 필요한 물의 양을 25~32% 정도라고 하나 작업성을 고려하여 좀 더 가한다. 일반적으로 물/시멘트 비가 적을수록(W/C로 25~32%에 가까울수록) 강도가 크고 내구성이 좋아진다. 이를 위하여 수량을 줄이기 위한 감수제나 유동화제가 사용되고 있다. 시멘트를 반죽할 때는 있는대로 물량을 적게, 경화체를 양생할 때는 수분이 충분히 공급되게 하는 것이 좋다.

우리가 마시는 물에 물맛이 좋은 물, 나쁜 물이 있듯이 시멘트의 수화에도 좋은 물과 나쁜 물이 있다. 사람이 마시면 단 설탕물과 또 마시면 취하는 술로 시멘트를 반죽하면 어떻게 될까? 설탕이 시멘트량의 0.025%~0.1% 들어가면 응결시간이 아주 길어진다. 더욱 설탕량을 늘려 0.25% 이상이 되면 이번엔 급결하는데 경화는 아주 느려지고 0.5% 이상에서는 3개월이 지나도 경화하지 않기도 한다. 맥주로 반죽했을 경우 물로 반죽했을 경우보다 응결은 조금 빠르고 정중술로 반죽한 경우는 응결시간이 상당히 느려진다.

일반적으로 상수도 물, 강물, 호수물, 지하수 등이 시멘트를 반죽하는 물로 쓰이고 있는데, 사람이 마시는데 적합한 물이면 시멘트를 반죽하는데 지장이 없으나 그렇지 않을 경우 물에 시멘트 수화에 유해한 성분이 함유되어 있지 않은지 시험하여야 한다. 물의 품질은 콘크리트의 물성 즉 응결시간, 부피변화, 균열, 철근 부식, 강도 발현과 내구성등에 영향을 미친다. 어느 정도 이상의 염분의 존재는 강재를 녹슬게 하고 탄산염, 질산염, 황산염, 인산염 등이 함유되어 있으면 콘크리트의 물성에 영향을 미치므로 물의 관리도 중요하다. 시멘트는 물과 반응하여 굳는 힘을 가진 살아 있는 가루이다.▲