

시멘트의 조성 및 수화반응(Ⅱ)

정재동

〈대구대학교 건축공학과 교수·공학박사〉

<ul style="list-style-type: none"> 1. 포틀랜드시멘트의 제조 <ul style="list-style-type: none"> 1.1 시멘트의 역사 1.2 우리나라의 시멘트 산업 2. 시멘트의 제조 <ul style="list-style-type: none"> 2.1 제조원료 2.2 제조방식 3. 시멘트클링커의 조성 및 구조 <ul style="list-style-type: none"> 3.1 클링커 광물 3.2 시멘트 성분의 비율과 계수 4. 포틀랜드시멘트의 수화 	<ul style="list-style-type: none"> 5. 포틀랜드시멘트의 응결과 경화 <ul style="list-style-type: none"> 5.1 응결 경화 기구 5.2 경화페이스트의 조직 5.3 응결에 영향을 미치는 영향 5.4 수화열 5.5 강도발현 5.6 경화체의 성질 6. 시멘트의 종류와 성질 <ul style="list-style-type: none"> 6.1 포틀랜드시멘트 6.2 혼합시멘트 6.3 특수시멘트
---	---

5. 포틀랜드시멘트의 응결과 경화

시멘트와 물을 반죽시킨 것을 시멘트페이스트, 여기에 잔골재(입경 5mm이하의 모래)가 들어 있는 것을 모르타르, 여기에 굵은골재가 들어 있는 것을 콘크리트라 한다. 페이스트, 모르타르, 콘크리트가 굳을 때의 강도는 물시멘트비(W/C)에 의해 지배되며, 이 비가 작은 만큼 경화체의 강도는 커진다.

포틀랜드시멘트에 물시멘트비 0.3~0.7의 물을 가하여 반죽하면 약간의 발열과 함께 페이스트가 되지만 실제로 부드러움을 잃으며 경화한다.

이것은 시멘트 입자를 구성하고 있는 클링커 광물이 물과 반응하여 새로운 조직을 발달

시키기 때문이며, 이와 같은 단계를 응결이라 한다. 응결의 정도를 보는데는 반죽한 페이스트에 일정 중량의 침을 이용하여 페이스트의 상태를 측정하여 가늠한다.

보통 시멘트의 응결은 물과 반죽하자마자 두 시간 전후에서 시작하여 네시간 정도에서 끝났지만 가능한 한 시작이 늦고 종결이 빠른 쪽이 사용하기에는 편리하다.

응결은 굳어지더라도 그다지 강도를 가지지는 않으나, 얼마 안 있어 천천히 경화하면서 강도를 갖게 된다. 이와같은 단계를 경화라 한다.

보통 모르타르를 적당량의 물로 반죽하여 경화시키고 일정 기간이 경과하면 강도시험을 한다.

5.1 응결 경화 기구

포틀랜드시멘트의 응결과 경화는 수화반응과 상호작용을 미치며, 각각의 수화물 조직이 미묘한 변화를 하기 때문에 그 기구가 단순하지 않다. 그 기구에 대하여 용해침전설과 콜로이드설 등의 가설이 많이 있었지만, 시멘트의 수화반응에 대한 많은 연구와 함께 수화물의 조직에 대해서도 많은 것이 알려지게 되었다.

시멘트는 물과 신속하게 반응하여 그 입자 표면은 석출하여 시멘트 겔로 불리는 겔상의 수화물에 의해 덮여지고, 그 후 수화반응은 그 겔상의 막을 통하여 물이 내부로 확산되고 막의 안쪽에 수화물 층을 만든다.

또 내부의 시멘트로부터 용해된 성분은 막을 통해 외부로 확산되고, 막의 바깥쪽에도 수화물 층을 만들고 시멘트 입자의 소모와 수화물층의 발달과 표면으로부터 발생하는 반응에 따라 진행되는 것이 분명하다고 한다. 이와같이 발달한 시멘트 겔은 시멘트 입자 사이의 공극을 메우고 결정화하면서 서로 연결

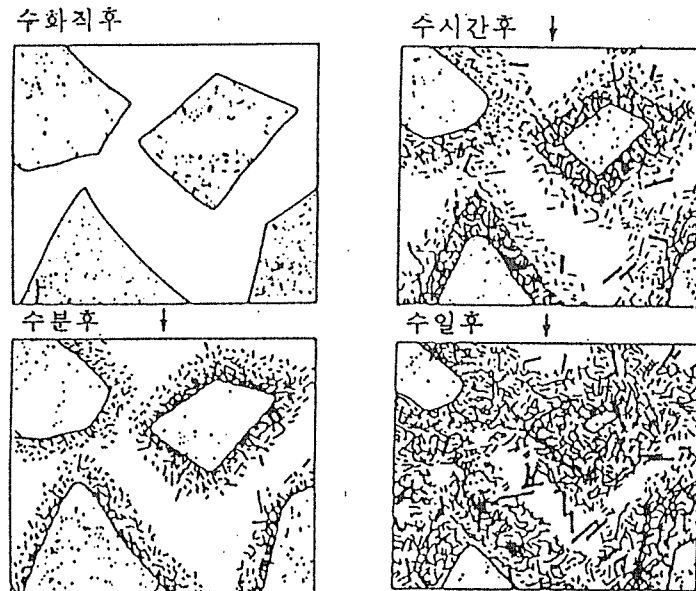
되어 강도를 발현한다는 생각이 유력해졌다.

포틀랜드시멘트의 수화에 의한 응결 경화 과정을 (그림 7)에 나타내었다.

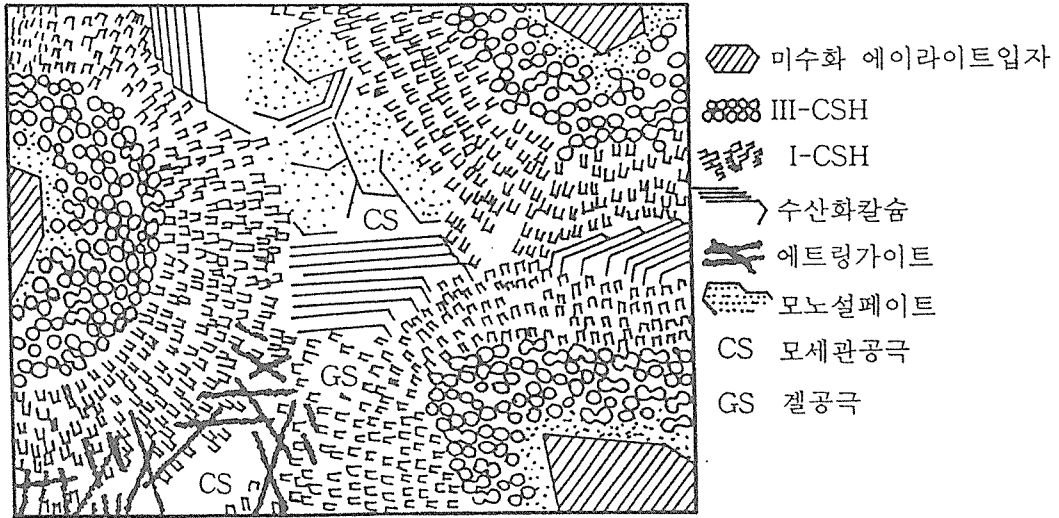
5.2 경화페이스트의 조직

시멘트 경화체는 시멘트와 물과의 혼합물로부터 수화에 의해 물을 흡수하여 생성한 시멘트겔에 의해 구성된다. 이 시멘트겔은 상당히 미세한 결정의 집합체이며, 시멘트의 약 700 배의 표면적을 갖고, 시멘트의 약 2배의 체적으로 팽창해 물이 차지하고 있던 공간을 보충하여 밀도가 높은 경화체를 만드는 것이다.

포틀랜드시멘트가 완전히 수화했을 때의 수분은 결합수가 25%, 겔공극 중에 포함된 수분이 15%로 전체 40%라고 알려져 있다. 모세관 공간 중에 있는 수분은 건조에 의해 저감될 수 있지만, 겔 공극 중에 있는 수분은 제올라이트수와 같은 형태로 겔과 약한 결합력으로 결합되어 있기 때문에 증발하기는 어렵다.



(그림 7) 포틀랜드시멘트의 응결과 경화의 과정



(그림 8) 경화페이스트의 조직

5.3 응결에 영향을 미치는 영향

시멘트 성질 가운데 응결시간의 제어는 가장 중요한 성질 중의 하나이다. 응결은 시멘트의 수화반응과 밀접한 관계가 있고, 화학반응 속도에 영향을 미치는 요인은 대부분 응결에 영향을 미치는 요인이 된다.

포틀랜드시멘트의 응결에 가장 큰 영향을 미치는 클링커 광물은 알루미늄이데이트이며, 물과 혼합하는 도중에 급격히 수화하여 C-A-H겔의 급중에 따라 급결한다. 미리 석고를 첨가하면 C_3A $Ca(OH)_2$ 용액의 존재하에서 석고와 신속히 반응하여 생성물인 에트링가이트에 의해 둘러싸이고 그 후 수화반응은 억제된다. 여기서 2~5시간 후에는 알라이트 및 벨라이트의 수화에 따라 C-S-H 겔의 석출, 응고에 따라 정상적인 응결이 일어나는 것이다.

1. 석고의 첨가

일반적으로 포틀랜드시멘트의 응결을 늦추

기 위한 석고 첨가량은 SO_3 로서 1.8~2.0%, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 로서 3.8~4.3%이면 충분하다. 그러나 포틀랜드시멘트에 첨가하는 석고는 응결을 지연시키는 것 뿐만이 아니라 단기 강도를 높이고, 건조수축을 감소시키고, 화학적 저항성을 향상시키는 등의 효과가 알려져 있다. 따라서 현재 석고는 응결을 지연시키는데 필요한 양 이상을 가해주는 것이 좋다고 많은 연구자들에 의해 지지되고 있다.

포틀랜드시멘트에 대한 석고의 응결지연 효과를 (그림 9)에 나타내었다. 이수석고의 경우는 2.5% 이상의 첨가에서 응결시간은 거의 일정하다. 반수석고의 경우 용해도가 높고 2% 정도까지 첨가에 이수석고와 같은 지연 작용을 나타내 5% 이상 첨가하면 과포화 용액으로부터 이수석고가 석출되어 응결한다.

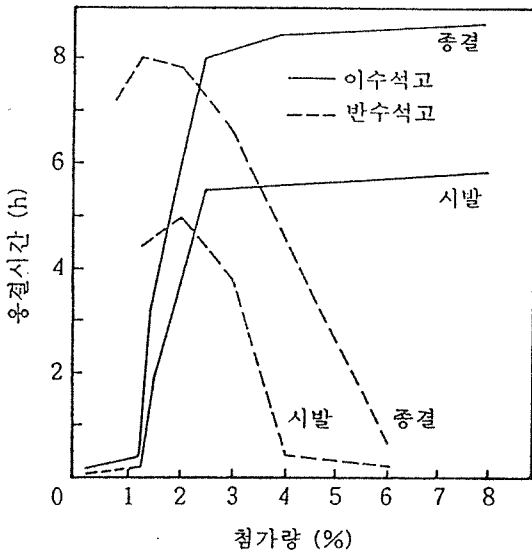
포틀랜드시멘트의 경화페이스트는 시멘트 겔의 물의 흡수에 따라 유도기가 끝날 때 까지 약간의 팽창을 나타내지만 그 후 시멘트 겔은 건조에 의한 수축을 일으킨다.

이 수축은 모르타르 및 콘크리트의 균열을

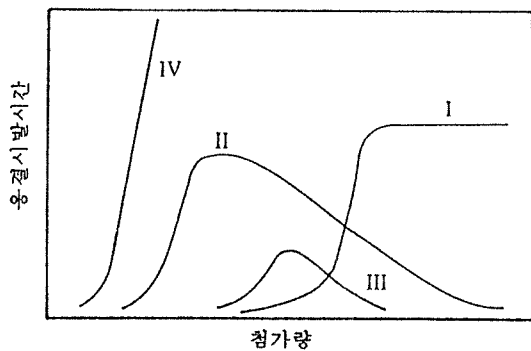
유발하는 최대의 결점이며 골재의 혼합에 따라 수축완화를 가져온다. 즉 포틀랜드시멘트의 비중을 3.17로 하고 완전히 수화에 필요한 물시멘트비를 0.28로 하여 비중 2.2의 수화물로 바뀌게 하면 수화반응에 의해 약 2.6%의 체적 감소를 일으킨다는 계산 결과가 얻어진다.

[표 5] 경화페이스트의 수축률(%)

시멘트	재령(일)				
	1	7	28	100	
보통포틀랜드시멘트	1	2.8	4.8	6.0	6.9
	2	1.7	4.4	-	6.3
석고 무첨가	3	2.7	8.0	8.6	8.7
보통포틀랜드시멘트	4	2.6	6.3	7.5	7.6



(그림 9) 포틀랜드시멘트의 응결에 미치는 석고첨가의 영향



- I $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$, CaI_2
- II CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaBr_2 , $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$
- III NaCO_3 , Na_2SiO_3
- IV Na_3PO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_3ASO_4 , $\text{Ca}(\text{CH}_2\text{COO})_2$

(그림 10) 응결지연제의 작용

일반적으로 시멘트의 수화반응에 있어서 생성하는 시멘트 겔의 체적은 원래 시멘트의 약 2배로 부풀어 오르지만 시멘트 겔은 시멘트 입자와 자유수의 감소에 따라 공극 중에 석출하기 때문에 그다지 커다란 체적 변화는 아니다. 실제 경화 페이스트의 재령과 수축률과의 관계를 구해보면 다음 [표 5]과 같이 되고, 석고의 첨가에 의해 수축을 어느정도 억제할 수 있다. 이것은 앞에서 설명한 것 처럼 알루미늄이온인 C_3A 와 석고가 반응하여 생기는 에트링가이트 침상 결정의 성장압에 따라 시멘트 입자 사이와 수화물 사이를 널리 퍼지기 때문이라고 설명된다. 석고의 최적 첨가량은 최고 강도와 최저 수축률을 표시하는 것이고, C_3A 와 알칼리의 양에 따라 정해진다.

2. 응결시간의 조절

시멘트의 수화는 화학반응이므로 온도에 많은 영향을 받는다. 칼슘염, 나트륨염에 의한 응결 지연제의 작용을 [그림 10]에 나타내고, 이 관계곡선으로부터 I, II, III, IV의 4 형태로 구별했다. 시멘트의 수화를 억제하는 것은 C_3A 와 C_3S 의 용해를 억제하는 것이다. 그림에 있어 반수석고 이외의 화합물은 Al_2O_3 의 용해도를 내리거나 높이거나 하여 응결을 촉진시킨다든지 지연시킨다든지 하는 작용을 나타낸다.

먼저 I은 이수석고로 대표되는 무엇보다도 일반적인 응결지연 곡선이며 C_3A 와의 양

적 관계로부터 최적 첨가량이 존재한다.

Ⅱ는 적당량의 첨가량에서는 지연되지만 더 첨가하면 촉진되는 곡선이다. 예를들면 CaCl_2 는 응결촉진제로 알려져 있고 소량 첨가에서 $\text{C}_3\text{ACaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 복염을 신속히 생성하며, 석고와 같은 기구를 통해 응결을 지연시키지만, 혼합수를 1~2% CaCl_2 수용액으로 대신하면 용해도가 큰 $x\text{CaCl}_2 \cdot y\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 가 가능한 한 유리 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 용해시키기 때문에 알라이트의 수화는 촉진되고 응결시간은 1/2로 줄어든다. 따라서 한냉기와 긴급 콘크리트 공사용 응결 촉진제로서 널리 이용되고 있다. 그러나 요즘에는 초조강 시멘트나 초속경 시멘트 등이 시판되고 있으므로 굳이 CaCl_2 를 사용할 필요는 없다. 또한 같은 효과가 NaCl , MgCl_2 도 기대되지만 Cl^- 이온에 의한 철근의 부식 문제도 있으므로 더욱 사용할 필요가 없다. NaOH 는 C_3A , C_3S 와 신속히 반응하여 다량의 $\text{C}-\text{A}-\text{H}$, $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ 겔을 생성 응고하기 때문에 시멘트는 급결한다. 하지만 이들 겔은 알라이트, 벨라이트의 수화를 방해하여 장기 강도를 현저하게 떨어 뜨리는 단점이 있다.

Ⅲ의 Na_2CO_3 와 Na_2SiO_3 는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응하여 NaOH 를 생성하므로 급결제가 되고 누수의 보수 등에 사용된다.

Ⅳ는 시멘트의 응결을 무한히 길게하여 경화를 하지 못하게 한다. 유기 화합물의 첨가는 그 분자와 라디칼이 시멘트 입자 활성 표면에 흡착하기도 하고, Ca^{2+} 와 반응하여 가용성 착체를 만들어 시멘트 겔의 안정영역을 변화시키는 등 시멘트의 응결에 영향을 미치는 것이 많다. 설탕은 0.15%까지는 적당량의 $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ 겔에 의해 알라이트 수화가 방해되어 0.15% 첨가에서는 응결이 아주 늦어지지만, 더 많은 양을 가해주면 겔의 생산량이 증가하여 급결한다. 감수제로 잘 알려져 있는 리그닌

설펜산칼슘은 시멘트 입자 표면에 흡착이 잘 되고 물에 대한 분산성 때문에 필요한 물량을 감소시키고 그 수화를 방해하고 소량으로 지연효과가 있다. 옥시칼본계 지연제는 옥시칼본산 분자가 Ca^{2+} 와 반응하여 강한 킬레이트 고리를 형성하여 C_3S 표면에 흡착, 알라이트의 수화를 지연시키는 것으로 알려져 있다.

3. 이상응결

정상응결은 시발 1시간 이상, 종결 10시간 이내이고, 그 범위를 벗어나는 것을 이상응결이라 한다. 포틀랜드시멘트에 석고가 첨가되지 않으면 C_3A 의 활발한 수화에 의해 C_3AH_6 가 신속히 생성되어 수분내에 급결이 일어난다. 그러나 석고를 첨가한 시료에 있어서도 수화 초기 페이스트의 stiffening이 이상적으로 커지고 마치 응결된 것과 같은 상태를 나타내는 것이다. 이것은 겔보기 응결의 의미로 위응결이라 불린다. 위응결의 원인으로서 여러 가지가 생각되지만 그 가운데 영향이 큰 요인으로는 시멘트 제조시 마무리 분쇄밀 중에서 석고의 탈수, 저장 중 시멘트의 풍화 등이다.

마무리 공정 중 클링커에 혼합된 석고는 이수석고이지만 마무리 분쇄밀 내에서 철불의 마찰과 충격작용에 의한 발열이 축적되어 100°C 정도부터 탈수가 시작되어 150°C 부근이 되면 반수석고 또 일부는 무수석고 수준까지 탈수된다. 이들 반수석고와 Ⅲ형 무수석고는 물과 혼합하면 급격히 수화하여 이수석고로 돌아가면서 응결 경화하는 성질이 있다. 따라서 이들은 시멘트 페이스트 중에서도 곧 수화하여 응결이 일어난다. 시멘트의 위응결은 페이스트를 섞을 때도 관계한다. 혼합 도중에 위응결에 의한 굳어짐도 나타나고 더욱 더 섞어주면 이 굳어짐은 파괴되어 정상의 응결로 돌아간다.

포틀랜드시멘트를 장기간 저장하면 시멘트 화합물이 풍화되어 시멘트 중 포함된 알칼리가 대기중의 CO₂와 반응하여 탄산알칼리로 된다. 액상 중 Ca²⁺의 농도가 저하하기 때문에 시멘트의 수화는 촉진되고 위응결이 나타나는 것이다.

5.4 수화열

포틀랜드시멘트를 물과 혼합하면 수화반응이 일어나 발열을 하는데, 이 열을 수화열이라 한다. 초기 수화 단계의 발열속도에 대해서는 C₃S 페이스트의 경우와 시멘트 페이스트의 경우를 전질의 그림에 각각 나타냈지만 어느 경우도 수화 개시 직후의 급속한 발열과 2~5시간 후의 응결에 상당하는 원만한 발열의 2개 피크가 존재하는 것이 확실해진다.

이와같이 시멘트는 응결 경화과정에서 발열하지만 그 발열량은 시멘트의 조성, 분말도, 물비에 따라 다르다. 각종 시멘트의 재령과 수화열과의 관계를 [표 6]에 나타내었다.

댐공사와 같이 대량의 콘크리트를 시공하는 경우 발생한 열은 콘크리트의 열전도율이 낮기 때문에 내부에서 축열되어 경화시 팽창하고 냉각시 수축함에 따라 균열이 발생하기 쉽다. 따라서 수화열이 큰 C₃A와 C₃S의 양을 줄인 중용열 포틀랜드시멘트나, 최근에는 슬래그 시멘트를 이용하고 있다.

반대로 한냉지에서는 시멘트에 물을 혼합

[표 6] 각종 시멘트의 수화열 측정치

(단위 : cal/g)

종류 \ 재령	7일	28일	91일
보통 포틀랜드	70~80	80~90	90~100
조강 포틀랜드	75~85	90~100	95~105
중용열포틀랜드	55~65	70~80	75~85
고로시멘트1급	55~70	75~85	80~90

하면 물이 얼어 경화를 방해하므로 수화열이 큰 C₃A와 C₃S의 양을 증가시킨 조강포틀랜드시멘트나 속경성 시멘트 등을 이용하여 콘크리트의 온도저하를 막는 것이 가능하다.

5.5 강도발현

시멘트 페이스트의 강도 발현은 응결에 영향을 미치는 요인과 마찬가지로 시멘트의 조성, 입도, 물비, 수화온도 등의 요인이 큰 영향을 미친다. 구조적으로 살펴보면 시멘트 페이스트의 강도는 미수화 시멘트와 시멘트 겔과의 접촉력에 의하여 발현된다. 이 접촉력의 본질에 대해서는 많은 논의가 있는데, 아직까지는 분명한 결론을 얻지 못하고 있지만 초기 흡착력, 반데르발스힘, 수소결합과 같은 약한 결합에서부터 경화 단계에서 강한 결합이 생겨나는 가능성도 충분하다.

응결의 종결기가 되면 경화 페이스트의 체적은 그 후 거의 변하지 않는다. 완전히 수화된 경화체에서 약 1/2는 시멘트 입자를 채우는 공간이며, 나머지 반은 물로 채워진 공간이다. 시멘트 겔은 시멘트 입자와 물의 소모와 동반하여 양자를 채운 공간에서 성장하고 시멘트 입자를 채운 공간의 두 배까지 부풀어 올라 경화가 끝난다. 그 사이 물비가 0.38로 되면 시멘트 겔 중에는 28%의 공극이 남는다고 한다. 결국 시멘트 경화체는 크게 나누어 미수화 시멘트 입자, 시멘트 겔, 공극의 세 가지로 되고 그 양적 비율이 강도의 대소를 좌우한다고 생각된다.

1. 시멘트의 조성과 강도

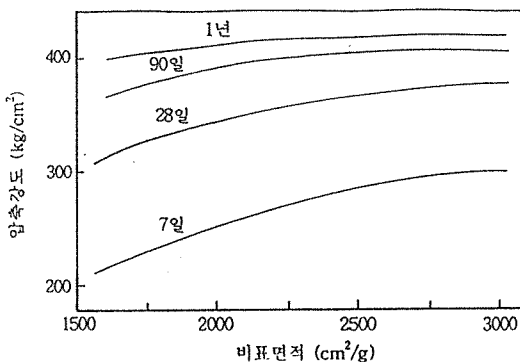
시멘트 경화체의 강도는 시멘트 중 클링커 광물의 수화와 밀접한 관계에 있다. 그러나 시멘트 화합물의 수화열 곡선과 강도 곡선을 비교해 보면 C₃A와 C₄AF는 수화열이 상당

히 크지만 강도의 증가에 그다지 기여하지 않는다. 여기에 비해 C_3S 와 C_2S 는 수화에 따라 강도증대가 현저하고 단기 강도는 C_3S 에 장기강도는 C_2S 에 의해 지배되는 것으로 나타나고 있다.

2. 분말도

미분쇄한 시멘트는 물과의 접촉 면적이 크므로 수화도 빠르고 특히 단기 강도가 증가한다. 콘크리트와 모르타르에 있어서 미세한 시멘트는 골재와 균일하게 혼합되어 골재간 결합을 강하게 하기 때문에 강도는 증대한다. 그러나 시멘트를 지나치게 분쇄하면 물을 넣음과 동시에 알루미늄이네이트가 물과 접촉하므로 석고가 갑자기 소모되고, 모노설페이트로의 변화도 빠르고 모노설페이트와 C-A-H 젤이 알라이트 입자를 감싸 수화를 방해한다. 이와 같은 시멘트를 물먹은 시멘트라 부르고 강도도 저하한다. 대책으로는 석고의 첨가량을 증가시키는 것 이외에는 없다.

어느 정도의 분말도, 입도분포가 좋은가는 분명한 결론은 얻어져 있지 않다. 경제적으로도 어느정도 한계가 있다. 시멘트의 수화속도는 시멘트 입자와 물과의 접촉면적에 따라 좌우되므로 일반적으로 입도보다는 비표면적



(그림 11) 시멘트의 분말도와 콘크리트의 강도

으로 나타내는 것이 편리하다.

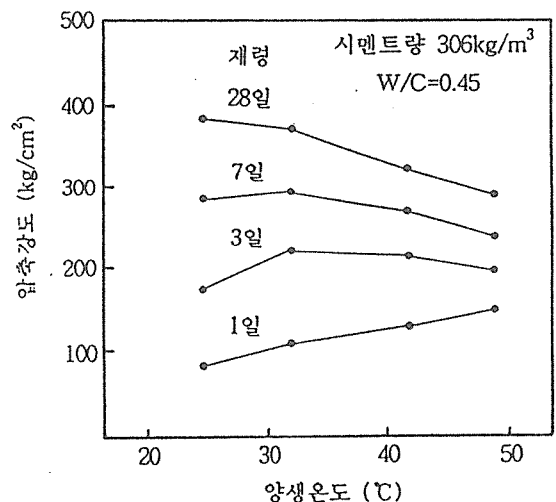
3. 물시멘트비

모르타르 및 콘크리트의 강도는 배합과 양생 조건이 일정할 경우 물시멘트비에 반비례한다. 시멘트의 수화에 필요한 물의 양은 시멘트의 조성과 분말도에 따라서 다르지만 거의 물시멘트비 0.3정도이고 그 이상의 물은 대부분 건조되어 제거되거나 시멘트 겔 기공중에 느슨한 결합상태로 머물게 된다.

경화 페이스트의 물 시멘트비 결합수와의 관계를 살펴보면, 당연한 결과로 물시멘트비가 큰 만큼 결합수는 많아지고 시멘트겔의 체적도 커져 그만큼 치밀한 구조체가 얻어지기 어렵게 된다.

4. 양생온도

시멘트의 수화반응은 온도, 압력, 수량 등의 요인에 의해 영향을 받는다. 특히 화학반응은 온도 의존성이 크고 온도가 $10^{\circ}C$ 이상이면 반응속도는 2배로 증가하는 것으로 알려져 있다.



(그림 12) 콘크리트의 양생온도와 강도

포틀랜드시멘트 페이스트 초기 단계의 수화발열속도의 온도에 의한 차이를 살펴보면, 온도가 높은 만큼 C_3S 의 수화는 촉진된다. 즉 온도가 높으면 유도기가 짧아지게 되고 온도가 낮아지면 응결 경화가 늦어져 공사에 지장을 받는다.

콘크리트의 양생온도와 강도와와의 관계는 [그림 12]에 나타나 있는데, 양생온도의 영향은 단기강도를 증대시키지만 장기 강도는 저하한다. 수분의 증발이 빠르면 수화가 충분히 이루어지지 않는 가운데 경화가 끝나기 때문이다. 시멘트는 사용하는 형틀에 따라 여러 가지 조형이 가능하고 PC판 등의 시멘트 제품제조가 가능하지만 이 경우 생산성을 높이기 위해서는 형틀로부터 빨리 탈형할 필요성이 있다. 콘크리트를 고온에서 양생하면 특히 단기 강도를 증가시키므로 시멘트 제품의 경화를 촉진시키기 위하여 증기양생과 오토클레이브양생이 자주 행해지고 있다.

콘크리트를 증기 양생시키면 단기 강도는 증대하지만 장기에 있어서 강도의 신장이 적어지는 것은 널리 알려져 있다. 그 원인은 증기 양생에 의해 시멘트 겔의 결정화가 촉진되어 비표면적이 감소하고 겔 입자간의 결합력이 낮아지기 때문이라고 생각되고 있지만 또한 분명하지 않은 점이 많다. 오토클레이브양생에서는 콘크리트에서의 경화반응이 상압양생과는 전혀 다르고 수열반응에 의해 시멘트 겔의 결합 작용은 한층 촉진된다.

5.6 경화체의 성질

시멘트 경화체의 조직은 시멘트 페이스트, 모르타르, 콘크리트에 따라 다르다. 페이스트의 경우 주로 시멘트 겔, 수산화칼슘, 에트링가이트 등의 시멘트 수화물, 모세관 공극과 겔 공극 및 이들에 의해 유지되는 수분 등으

로 되어 있다.

시멘트 겔의 공극률은 시멘트의 종류에 따라 일정하며 보통 포틀랜드시멘트의 경우 28%이지만 모세관 공극이 차지하는 비율은 물비에 따라 정해진다. 모르타르, 콘크리트의 경우 시멘트의 1~6배까지의 골재가 혼합되어 있고, 골재의 형상과 충전성이 강도에 큰 영향을 미치지만 본질적으로 시멘트 페이스트와 골재와의 부착력이 강도를 지배한다고 하는 편이 낫다.

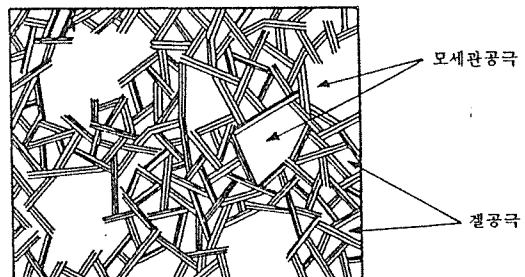
1. 공극률과 물의 형태

시멘트 경화체의 조직은 시멘트 겔의 응집체이고, 균질하게 보이지만 미세하게는 불균질한 조직이다. 시멘트에 가해지는 물은 수화에 의해 시멘트 겔 가운데 결합수로 고정되고, 나머지 수분은 겔 층간의 모세관 공극과 겔 내의 공극에서 유지된다.

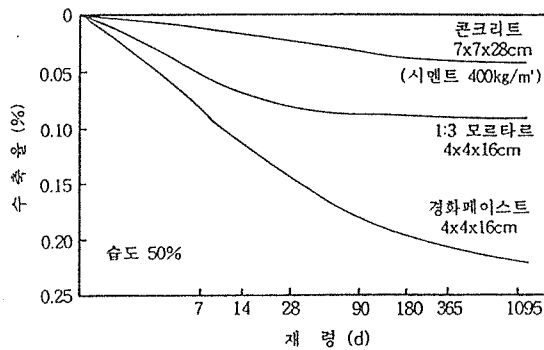
약 $20A^{\circ}$ 이하 크기의 겔공극 중에 존재하고 있는 것이 겔수이고, 수 μm 단위의 커다란 공극 중에 유지되고 있고 건조에 의해 쉽게 제거할 수 있는 것이 모세관수이다.

2. 건조수축

시멘트 경화체를 건조시키면 주로 모세관수의 증발과 함께 수축한다. 따라서 물비가 큰 만큼 큰 수축을 보이지만 모르타르나 콘크리트로 하면 골재가 건조 수축의 완화 역할을



(그림 13) 시멘트겔의 모식도



[그림 14] 경화 페이스트, 모르타르, 콘크리트의 건조수축

한다. 이 관계를 [그림 14]에 나타내었다.

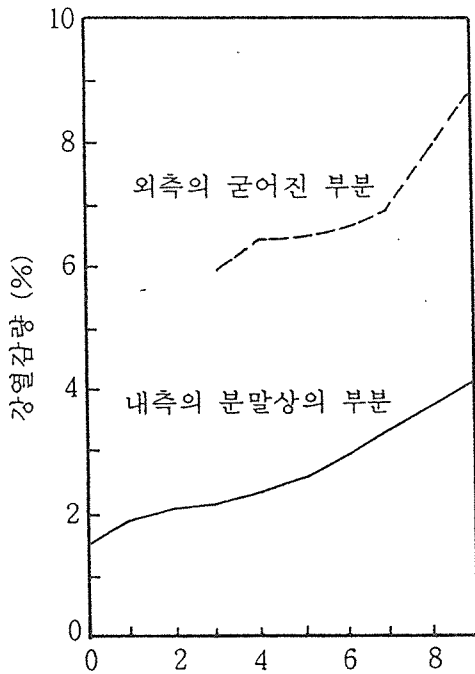
3. 화학적 저항성

시멘트는 물과 반응하기 쉬운 성질을 가지고 있지만 제조 후 오랫동안 방치하면 실제

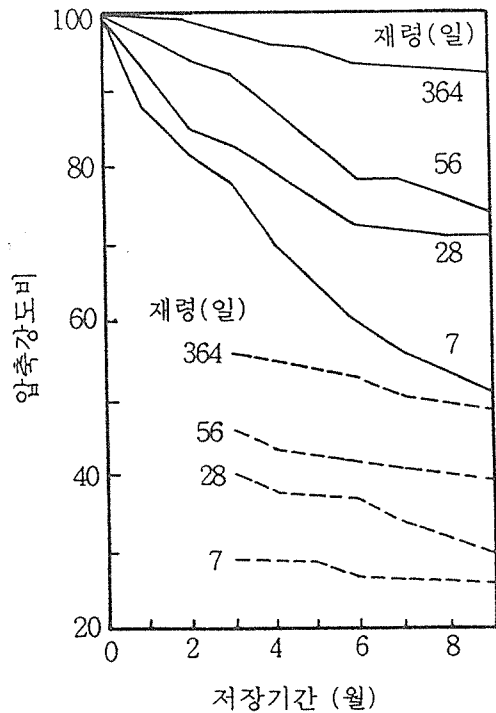
활성은 떨어져 굳어지기 어려운 성질로 바뀌게 된다. 골재를 섞어 모르타르와 콘크리트로 하여도 오랜 시간이 지나면 비, 바람, 한서, 토양, 지하수 등의 영향을 받게되어 침식된다. 영구적으로 안정하다고 생각되는 콘크리트의 수명이 있다는 것이 정설이고, 200~300년의 수명을 가진다고 추측도 하지만 그 결과는 분명치 않다.

(1) 풍화

포틀랜드 시멘트를 대기중에 방치해 두거나 통기성이 있는 용기에 저장해 두면 공기 중의 수분과 CO₂와의 반응으로 품질이 저하된다. 이것이 시멘트의 풍화라는 현상이며, 크라프트 포대에 넣어 시멘트를 장기간 창고 안에 저장해 두면 1~2개월 경과하면서 고화



(a)



(b)

[그림 15] 포틀랜드시멘트의 풍화와 강도저하

한다.

이와같은 풍화에 의한 시멘트의 변질은 공기 중의 H_2O 와 CO_2 의 영향에 의한 것이며 시멘트 중의 C_3S 와 free CaO 가 H_2O 와 반응하여 $Ca(OH)_2$ 를 생성하고, 다음에 CO_2 와 반응하여 $CaCO_3$ 와 H_2O 로 변화하는 과정이다. 먼저 C_3A 와 석고는 H_2O 를 흡수하면서 에트링가이트로 천천히 바뀌게 된다. 이와같은 시멘트의 풍화는 수화와 탄산화가 병행하여 진행되고 시멘트 입자는 실제로 $CaCO_3$ 층에 의해 덮여져 시멘트 화합물의 반응성을 저하시킨다고 하는 것이다.

[그림 15]는 풍화상태와 그때의 압축강도 저하를 나타내었다. 이와같이 시멘트는 저장 중에 공기와 접촉하면 풍화에 의해 품질이 저하하므로 가능한 저장을 피하고 바로 사용하는 것이 좋다. 그러나 요즘은 신선한 시멘트를 사용한 레미콘이 보급되고, 또 전송거리의 단축과 저장 관리의 개선에 따라 시멘트의 풍화에 의한 장애는 상당히 줄어든 것으로 보고되고 있다. 그러나 잘 관리를 하더라도 3개월 이상의 저장은 바람직하지 않다.

(2) 백 화

콘크리트 표면에 하얀 석출물이 자주 보이는 경우가 있는데, 이것은 백화라고 불리는 현상이다. 이 백색 물질은 시멘트 중 가용성분이 수분과 더불어 콘크리트 표면으로 이동하여 석출하는 것으로, 일반적으로 시공 5~6일 후부터 표면에 생기지만 거의 균일하게 생기는 경우에는 시멘트 색으로는 문제가 안되나 여기 저기 석출하면 구조물의 미관을 해치고 어려운 점이 많아진다.

백화의 성분은 발생장소, 시기, 시멘트, 골재, 물 등의 재료에 따라 다르지만 일반적으로 $CaCO_3$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Na_2CO_3 등이다. 포틀랜드시멘트는 수화에 따라 20% 정도

의 $Ca(OH)_2$ 를 유리시키고 또한 알칼리 성분으로서 Na_2SO_4 , K_2SO_4 를 각각 0.5~1.0% 함유하고, 어느 것이나 상당히 큰 용해도를 갖고 있다. 이들 가용 성분은 시멘트 겔의 공간의 모세관 공간 중 수분에 의해 녹는 것이며 수분의 증발에 동반하여 표면에 생긴다. 이 용액은 알칼리성이므로 공기 중의 CO_2 와 반응하여 표면에 $CaCO_3$, Na_2CO_3 등의 탄산염을 석출한다. 특히 $CaCO_3$ 는 용해도가 낮으므로 일단 석출하면 없애기가 어렵다.

일반적으로 백화는 시멘트의 수화반응이 늦어지는 동기의 공사에 발생하기 쉽다. 여름과 같이 수분의 증발이 빠른 때는 가용분이 모세관 내에서 석출하지만 동기에는 증발이 늦어 가용분이 수분과 함께 표면으로 가기 때문이다.

또 물비가 크면 모세관 공간이 크게되고, 수분량도 커지므로 가용분이 표면으로 가기 쉬워진다.

최근까지 백화의 발생을 완전히 방지할 대책을 구하지 못하고 있으나, 물비를 비교적 낮게하여 치밀한 경화체를 만들고 형틀의 탈형시기를 비교적 늦추면 어느 정도의 억제 가능하다. 또 스테아린산, 파라핀 에멀전과 같은 방수제를 혼합하여 수분의 이동을 억제시키는 것도 한가지 방법이다.

(3) 내황산염 저항성

콘크리트의 내구성에 영향을 미치는 요인은 많지만 무엇보다 문제가 되는 것은 황산염을 포함하는 토양, 지하수, 해수와의 접촉에 의한 침식이다. 황산염은 $MgSO_4$, $CaSO_4$, K_2SO_4 , Na_2SO_4 등이고, 해수 중에는 $MaSO_4$ 와 함께 $MgCl_2$ 가 포함되어 있다.

콘크리트가 이들 황산염 용액들과 접촉하면 침식되어 박리현상과 강도 저하가 발생한다. 침식이 심할 경우 구조물의 파괴도 발생

[표 7] 포틀랜드시멘트의 화학조성

항 목	종 류	1종	2종	3종	4종	5종
실리카(SiO ₂)	(%)		20.0이상			
산화알루미늄(Al ₂ O ₃)	(%)		6.0이하			
산화제이철(Fe ₂ O ₃)	(%)		6.0이하		6.5이하	
산화마그네슘(MgO)	(%)	5.0이하	5.0이하	5.0이하	5.0이하	5.0이하
삼산화황(SO ₃)	(%)					
C ₃ A 8%이하일 때	(%)	3.0이하	3.0이하	3.5이하	2.3이하	2.3이하
C ₃ A 8%이하일 때	(%)	3.5이하		4.5이하		
강열 감량	(%)	3.0이하	3.0이하	3.0이하	2.5이하	3.0이하
C ₃ S	(%)				35이하	
C ₂ S	(%)				40이하	
C ₃ A	(%)		8이하	15이하	7이하	5이하
C ₃ S + C ₃ A	(%)		58이하			
C ₄ AF + 2(C ₃ A), 혹은 (C ₄ AF + C ₂ F) 고용체	(%)					25이하

포틀랜드시멘트의 물리성능

항 목	종 류	1종	2종	3종	4종	5종
분말도	비 표면적(Blaine)(cm ² /g)	2800이상	2800이상	3300이상	2800이상	2800이상
안정도	오토클레이브 팽창도(%)	0.8이하	0.8이하	0.8이하	0.8이하	0.8이하
응결시간	길모아 시 험	초결 (분) 10이하	60이상 10이하	60이상 10이하	60이상 10이하	60이상 10이하
	비 커 시 험	초결 (분) 375이하	45이상 375이하	45이상 375이하	45이상 375이하	45이상 375이하
수화열 (cal/g)	7일		70이상		60이상	
	28일	-	(80이하)	-	70이하	-
압축강도 (kgf/cm ²)	1일	-	-	130이상	-	-
	3일	130이상	110이상	250이상	-	90이상
	7일	200이상	180이상	280이상	75이상	160이상
	28일	290이상	285이상	310이상	180이상	210이상

된다. 이 침식 작용은 콘크리트 중의 미수화 C₃A와 그 수화물, C₃AH₆가 남아있고 이들과 황산염의 반응에 의하여 에트링가이트를 형성하고 그 체적 팽창에 의한 파괴라고 생각된다.

다. [표 1. 10]에서도 알 수 있듯이 에트링가이트는 밀도가 작고 올 체적이 큰 것이 팽창의 원인이 된다.

즉, MgSO₄ 용액이 콘크리트와 접하면 먼

저 C_3S 와 C_2S 의 수화에 의해 유리된 $Ca(OH)_2$ 와의 반응에 의하여 새롭게 석고가 생성된다. 이 석고가 미수화 C_3A 와 에트링가이트 이외의 칼슘알루미늄에이트 수화물, 예를 들면 C_3AH_6 와 반응하여 에트링가이트를 생성시킨다.

이러한 반응에 의하여 3몰의 $Ca(OH)_2$ 와 1몰의 C_3AH_6 가 3몰의 $Mg(OH)_2$ 와 1몰의 에트링가이트로 변하게 되고, 체적은 3.2배 증가한다. 또한 콘크리트 중 일단 생성된 모노설페이트도 외부로부터 Ca^{2+} , SO_4^{2-} , H_2O 등을 자유롭게 공급 받으면 다시 에트링가이트로 된다. 이 반응에 따라 모노설페이트가 에트링가이트로 변화하면서 2.4배의 체적 팽창을 가져온다.

이와같이 커다란 팽창이 즉시 콘크리트의 체적 팽창이 되는 것으로는 생각되지 않지만 어쨌든 팽창, 파괴의 주요 원인이 되는 것은 확실하다. 이와같은 침식을 방지하기 위해서는 시멘트 중 C_3A 를 감소시키는 이외의 방법은 없지만 C_3A 를 감소시키면 C_4AF 가 증가한다. C_4AF 는 수화속도는 느리지만 최종적으로는 에트링가이트를 생성한다. 그러나 C_4AF 는 C_3A 에 비하여 황산염에 대한 저항성은 있고 C_4AF/C_3A 비가 크게 되면 에트링가이트의 생성반응은 억제됨을 알았다. 일반적으로 C_3A 는 5% 이하, C_4AF 는 15% 이하가 바람직하다.

6. 시멘트의 종류와 성질

6.1 포틀랜드시멘트

포틀랜드시멘트는 가장 널리 사용되고 있는 시멘트이고, 시멘트 화합물의 성분 변화에 따라 그 성질을 변화시키는 것이 가능하다. 포틀랜드시멘트의 종류, 화학조성과 물리성

능을 [표 7]에 나타내었다.

1. 보통포틀랜드시멘트

일반 콘크리트 공사용으로 가장 많이 사용되고 있는 시멘트로 보통포틀랜드시멘트가 있다. 국내에서 생산되고 있는 시멘트의 대부분이 이 시멘트이다.

2. 중용열 포틀랜드시멘트

포틀랜드시멘트의 C_3S 의 양을 늘리면 단기 강도는 증가하지만 발열에 의한 균열 발생의 가능성도 커지게 된다. 그래서 수화열을 가능한 한 작게 하여 C_3S 와 C_3A 를 가능한 한 감소시키고 그 대신에 장기강도를 발현하는 C_2S 를 충분히 많이 한 것이 중용열 시멘트이다.

초기 수화과정의 발열이 작고 투수 저항성도 크기 때문에 큰 체적의 콘크리트 구조물, 예를 들면 댐공사의 매스콘크리트 공사용으로 이용된다.

[표 7]에서도 알 수 있듯이 3일, 28일 강도는 그 외의 시멘트에 비하여 낮지만 1년 후의 장기 강도는 보통, 조강포틀랜드시멘트보다 커진다. 특히 큰 특징은 C_3S , C_3A 가 적기 때문에 수화열이 낮고 물비도 작기 때문에 건조수축도 가장 적고 화학 저항성도 커진다. 따라서 도로 보수용 콘크리트로도 적당하다. 즉, 단기강도가 낮은 결점은 있지만 경화하면 가장 우수한 콘크리트가 된다고 할 수 있을 것이다.

3. 조강포틀랜드시멘트

긴급 공사에 사용되는 시멘트로 조강포틀랜드시멘트가 있다. 보통포틀랜드시멘트에 비해 C_3S 를 많이 C_2S 를 적게 함과 동시에 미분쇄하여 분말도를 $4000\sim 4500\text{cm}^2/\text{g}$ 으로 하고 있다. 따라서 수화는 신속하고 단기강도가 큰 특징을 갖고 있다. 재령 1일의 강도가

보통포틀랜드시멘트의 재령 3일 강도와 거의 같다.

이와같이 조강시멘트는 단기강도가 높기 때문에 도로 및 수중공사 등 긴급공사에 사용하고, 일반적인 콘크리트 공사에서도 공기를 단축하기 위하여 사용하고 있다. 보통 포틀랜드시멘트는 1~7일 강도가 낮기 때문에 기온이 낮은 곳에서 공사를 하는 경우에는 거푸집의 제거가 오래 걸려 공사가 지연된다. 공기를 단축시키기 위해서는 충분한 보온양생을 필요로 한다. 거푸집의 제거가 가능한 콘크리트 압축강도 100kgf/cm^2 을 얻기 위한 최소양생기간을 보통 포틀랜드시멘트와 비교하면 양생온도가 5°C 에서도 $1/2\sim 2/3$ 정도로 단축된다. 시멘트 2차제품을 만드는 경우에 이용해도 탈형시기가 빨라져서 생산성을 높일 수 있다. 증기 양생에 있어서 단기 강도의 발현은 보통포틀랜드시멘트보다 우수하다.

조강포틀랜드시멘트의 발열량을 시멘트 1g 당 열량으로 비교하면 1~3일에서 보통포틀랜드시멘트 열량의 1.3배로, 이것은 약 5°C 의 온도가 높아지는 것으로 계산된다. 따라서 단열 저온 양생을 행할 경우에는 그에 상당하는 강도가 기대된다.

또한 투수에 대한저항도 크고, 건조 수축은 보통포틀랜드시멘트의 경우와 거의 변함이 없다.

4. 초조강포틀랜드시멘트

조강포틀랜드시멘트보다 경화가 더욱 신속하기 때문에 초조강시멘트라 불린다. 이 시멘트는 조강시멘트 보다 C_3S 를 많게 하고, C_2S 를 적게하고 분말도도 더 미세하게 $5000\sim 6000\text{cm}^2/\text{g}$ 으로 한 것이다. 조강포틀랜드시멘트의 3일 강도를 24시간 후에는 발현 가능하다. 공사에 있어서 작업성도 양호하고 재령 1일에 탈형이 가능하다. 건조수축은 보통포

틀랜드시멘트보다 작다.

이 시멘트는 긴급공사 및 시멘트 2차제품 제조에 잘 이용된다. 경화는 신속하기 때문에 특별히 증기양생을 행할 필요는 없다.

이 시멘트의 큰 결점은 수화열이 큰 것으로 C_3S 의 양이 늘어난 만큼 발열량도 커진다. 이 시멘트는 추울 때 콘크리트의 시공에는 유리하지만 매스 콘크리트용으로는 열전도성이 낮은 콘크리트 중에 축열되어 내외부의 온도차에 의해 변형을 일으켜 균열을 발생시킬 우려가 있기 때문에 충분히 주의해야 한다.

5. 저발열 포틀랜드시멘트

중용열시멘트보다 C_2S 의 생성량을 늘려, 수화열이 적게 제조한 시멘트이다.

6. 내황산염 포틀랜드시멘트

포틀랜드시멘트의 내황산염 저항성은 C_3A 량의 다소와 밀접한 관계가 있다. 이 C_3A 는 팽창이 큰 에트링 가이트의 생성을 촉진하여 콘크리트를 파괴로 이끄는 것이다. 이 시멘트의 조성은 C_3S 를 중용열 시멘트보다도 약간 적게 하고 대신에 내황산염 저항성이 큰 C_4AF 를 중용열 시멘트 이상으로 늘린다.

[표 1.11]에서도 알 수 있듯이 강도는 보통시멘트보다 약간 낮은 정도이지만, Mg_2SO_4 용액 중에서의 팽창률의 차이는 확실히 나타난다.

7. 백색 포틀랜드시멘트

시멘트의 착색 성분으로는 Fe_2O_3 , TiO_2 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 등이 있다. 그 중에서 Fe_2O_3 성분의 영향이 가장 크다. 따라서 Fe_2O_3 성분이 적은 원료를 사용하고, 석탄회 중의 Fe_2O_3 성분의 혼입을 막기 위하여 중유 소성을 행하고, 분쇄도 철 볼 대신 알루미늄이나 볼을 사용하는 등 주의를 하여 제조한다.

[표 8] 슬래그시멘트의 화학적·물리적 특성

		구분	KS L5210	OPC KS	
화학 성분	무수황산(SO ₃)%		3.0이하	-	
	강열감량(L.O.I)%		3.0이하	3.0이하	
	황분(S)%		2.0이하	-	
물리 성능	분말도	비표면적(cm ² /g)	2800이상	2800이상	
	안정도(%)	오토클레이브팽창도	0.20이하	0.8이하	
	응결시간	길모아시험	초결(분)	60이상	60이상
			종결(시간)	10이하	10이하
	수화열(cal/g)	7일		70이하	-
		28일		80이하	-
	압축강도(kgf/cm ²)	3일		130이상	130이상
		7일		200이상	200이상
		28일		250이상	290이상
모르타르의 공기 함유량(%)			12이하	-	

여기에 안료를 첨가하면 착색되어 컬러 시멘트를 만드는 것이 가능하다.

성질은 보통포틀랜드시멘트와 비슷하고, 도장용, 장식용, 채광용, 인조 대리석 제조용 등에 사용된다.

6.2 혼합시멘트

포틀랜드시멘트의 성질을 개선하기 위하여 사용되는 혼합재로는 고로슬래그, 플라이애시, 천연 또는 인공의 포졸란 혼합재 등이 있다. 이들의 혼합재를 포틀랜드 시멘트 클링커와 혼합하여 만든 시멘트를 일반적으로 혼합시멘트라 한다. 슬래그시멘트, 포졸란시멘트, 플라이애시시멘트 등이 대표적인 혼합시멘트이다.

혼합시멘트는 일반적으로 시멘트 경화체가 치밀하며, 강도나 수밀성이 커지고, 여러 가지 염류에 대한 화학적 저항성이 커지는 특징을 가지고 있다. 또 혼합시멘트는 에너지 절약과 자원보존의 측면에서도 큰 역할을 하는

시멘트이다.

1. 슬래그시멘트

고로슬래그시멘트는 포틀랜드시멘트 클링커에 고로수쇄슬래그와 적당량의 석고를 첨가하여 혼합한 후, 시멘트 밑에서 분쇄하여 만드는 혼합분쇄 방식과 고로수쇄슬래그와 포틀랜드시멘트 클링커 및 석고를 각각 분쇄한 후, 일정한 비율로 혼합하여 만드는 분리분쇄 방식이 있다.

혼합되는 슬래그의 양은 KS L5210에서 25~65%로 규정하고 있는데, 외국에서는 슬래그의 함량에 따라 품질을 분류하고 있다.

고로슬래그는 제철공장에서 선철을 만들 때 철광석, 석회석, 코크스를 고로에 교대로 투입하여 노의 하부로부터 뜨거운 공기를 불어 넣으면 철광석 중의 Fe₂O₃는 환원되어 Fe로 되고, 철광석 중의 SiO₂, Al₂O₃ 등은 석회석의 CaO와 반응하여 1200~1400°C에서 용융하여 슬래그가 된다. 그 성분은 포틀랜드시멘트와 마찬가지로 SiO₂, Al₂O₃, CaO의 3

성분으로 되어 있고, 대략적인 조성은 SiO_2 33~35%, Al_2O_3 14~18%, Fe_2O_3 0.5~2%, CaO 38~45%, MgO 4~8%의 범위를 갖는다.

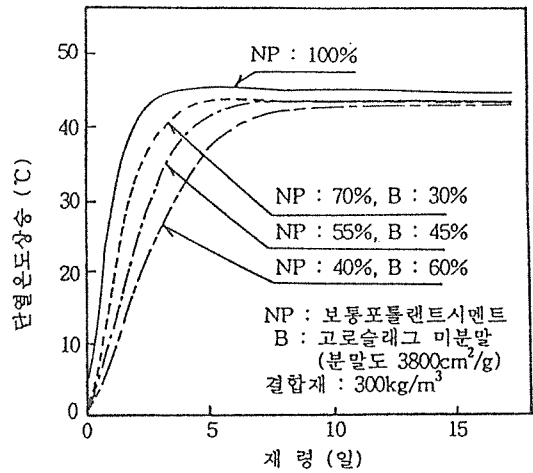
이렇게 형성된 슬래그는 비중차에 의해 선철과 분리되어 노밖으로 배출되는데, 이때 물에 의해 급냉되면 유리질의 1~5mm 크기의 입상 물질이 된다. 이러한 수쇄슬래그는 자신만으로는 경화하지 않지만 포트랜드 시멘트, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 , 알칼리 염류 등과 반응하여 수경성을 나타내는데, 이러한 성질을 잠재수경성이라 한다. 이 수쇄 고로슬래그는 고로슬래그 고로슬래그 시멘트나 기타 슬래그계 시멘트, 슬래그 벽돌, 기포 콘크리트 제품에 이용된다.

서냉된 고로슬래그는 괴상으로 결정화되어 있으며, 수화현상을 일으키지 않는다. 이것은 분쇄하여 철도나 도로에 까는 자갈의 대용이나 콘크리트용 골재로 사용된다.

슬래그 시멘트의 성질은 [표 8]에서도 알 수 있듯이 작업성이 양호하고, 유동성도 좋아서 물비를 낮게 하여도 유동성을 유지하는 것이 가능하다. 강도면에서 보면 재령 28일까지는 보통포틀랜드시멘트보다 낮지만 재령 6개월을 지나면 훨씬 앞지른다.

또한 고로슬래그시멘트의 장점은 화학적 저항성을 들 수가 있다. 포트랜드시멘트의 경우 C_3S , C_2S 의 수화에 의해 다량의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성하고 이것이 황산염과 반응하여 에트링가이트를 만들어 팽창, 파괴를 초래하지만 슬래그시멘트의 경우 포틀랜드시멘트의 혼합량이 적을수록 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 생성량은 적어지고 생성된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 즉시 슬래그와 반응하여 불용성의 C-S-H 겔을 만들어 안정화 한다.

일반적으로 시멘트 중의 SiO_2 함량이 높고, CaO 양이 낮을수록 내산성은 커지는 경



(그림 16) 슬래그분말 첨가량과 단열온도 상승

향이 있다. 슬래그시멘트는 포틀랜드시멘트에 비하여 SiO_2 함량이 높고, CaO 함량이 낮기 때문에 내산성이 우수하고, 슬래그 혼합량이 증가할수록 SiO_2 함량이 늘어나 화학적 저항성이 커지기 때문에 항만공사, 하수도공사, 배수처리 공사 등에 유리하다.

슬래그시멘트의 수화열은 슬래그의 혼합량에 비례하여 낮아진다. 그 예를 [그림 16]에 나타내었다. 건조 수축은 보통 포틀랜드시멘트와 거의 변화가 없기 때문에 매스콘크리트 공사에 많이 사용된다.

2. 포졸란시멘트

포졸란시멘트에 혼합되는 실리카질 혼합재는 천연산 및 인공의 것을 전부 포졸란이라 한다. 포졸란은 자체만으로는 경화하는 성질을 가지고 있지 않지만, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 나 포틀랜드시멘트와 혼합하여 수화시키면 물에 불용성인 규산칼슘 수화물을 생성하게 되어 경화하는데, 이러한 작용을 포졸란 반응이라 한다.

포졸란시멘트는 포틀랜드시멘트 클링커와 실리카질 혼합재에 적당량의 석고를 넣은 다음 혼합 분쇄하여 만든다. 실리카질 혼합재의

혼합량은 5~30%이다. 포졸란으로서는 화산재, 규산질 백토, 규조토 등의 천연 포졸란과 하소 점토, 석탄재, 플라이애시 등의 인공 포졸란이 있다. 포졸란은 석회에 대한 활성도를 가지고 안정한 규산칼슘 수화물을 생성해야 한다. 우리 나라 공업규격에서는 실리카질 혼합재는 SiO_2 를 60% 이상 함유하도록 규정되어 있다.

포졸란시멘트의 성질은 사용하는 포졸란의 성질, 함량 및 분말도 등에 많은 영향을 받는다. 우리 나라 공업 규격에서는 실리카질 혼합재의 함량에 따라 A종, B종, C종의 세 가지로 분류하고 있다. 일반적인 특성을 살펴보면 블리딩이나 재료 분리가 적어지고, 백화현상이 감소되고 마무리 처리가 좋다. 또한 수밀성을 높여 내구성을 증가시키고 조기 강도의 발현성은 떨어지나 장기 강도는 증가한다. 화학적 저항성이 뛰어나고, 알칼리와 쉽게 반응하므로 알칼리 골재반응에 의한 팽창을 방지할 수 있다.

3. 플라이애시시멘트

포틀랜드시멘트에 플라이애시를 혼합한 시멘트이다. 플라이애시는 미분탄 연소의 화력 발전소에서 보일러의 연소 가스 중의 미분탄 회분을 집진기에서 포집한 것이다.

플라이애시는 5~20 μm 크기의 구상 입자로 되어있다.

비정질이고 조성은 석회의 종류에 따라 다르지만 SiO_2 45% 이상, 분말도 2400 m^2/g 이상의 것이 시멘트용으로 사용되고 있다. 구상 입자이기 때문에 입자끼리 서로 미끄러져 볼베어링 작용에 의해 유동성을 개선한다. 이 때문에 콘크리트에 필요한 단위 수량을 감소시키고 작업성의 향상을 도모한다. 또한 플라이애시 단독으로는 경화성을 가지지 않지만 포졸란 및 백토와 같이 가용성의 SiO_2 를 많

이 함유하고 있기 때문에 C_3S , C_2S 로부터 유리한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 포졸란 반응을 일으켜 불용성의 C-S-H 겔을 형성한다. 따라서 28일까지의 단기강도는 낮지만 6개월 이상의 장기 강도는 보통시멘트보다 높다. 그리고 포졸란 반응에 의해 생성하는 수화물이 조직을 치밀하게 하기 때문에 방수성, 화학적 저항성도 함께 커지게 된다. 수화열도 낮기 때문에 매스콘크리트 공사에도 적당하다.

6.3 특수시멘트

1. 알루미늄시멘트

Al_2O_3 가 50%이상 함유되어 있기 때문에 알루미늄시멘트라는 이름이 붙었다. 주된 화합물은 Cl_2A_7 , CA, CA_2 의 3종으로 이루어져 있다.

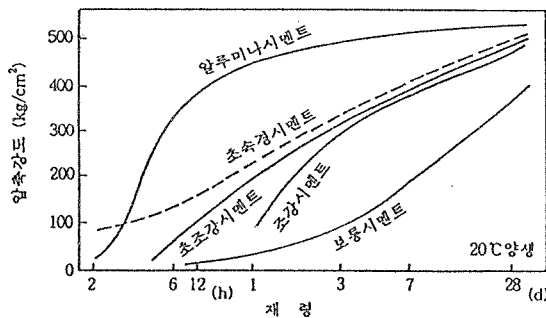
알루미늄시멘트는 내화콘크리트, 캐스터블 내화물 등에 사용되고 있다.

알루미늄시멘트의 특징은 포틀랜드시멘트에 비하여 강도의 발현이 극도로 신속하여 물과 혼합후 6~12시간에 포틀랜드시멘트의 28일 강도와 같은 정도의 강도에 도달한다. 이와같이 강도의 발현이 신속하지만 응결시간은 거의 변화가 없다. 한편 수화열은 24시간분의 열량이 보통포틀랜드시멘트의 1개월분의 열량에 해당한다. 따라서 변형의 발생을 방지하기 위하여 콘크리트의 표면에 물을 뿌려 건조되지 않도록 하는 처리가 필요하다.

알루미늄시멘트는 내황산염시멘트, 슬래그시멘트보다 더 우수한 화학적 저항성을 지니고 있다.

알루미늄시멘트의 제조는 석회석, 보크사이트를 적당한 비율로 배합하여 고온에서 가열, 반응시켜 일단 클링커를 만들고 이것을 분쇄하여 제품으로 하는 단순한 공정이다.

소성은 대부분이 전기로에서 1400 $^\circ\text{C}$ 이상



(그림 17) 알루미나시멘트와 포틀랜드시멘트의 단기강도

의 온도에서 용해시켜 만든다.

알루미나시멘트의 클링커는 유리에 흡이 생길 정도로 단단하기 때문에 분쇄에는 포틀랜드시멘트 클링커 이상의 동력을 필요로 한다. 분말도는 $4,000\sim 5,000\text{m}^2/\text{g}$ 의 미세한 제품이 많다. 석고와 같은 첨가물은 전혀 필요로 하지 않는다.

2. 팽창시멘트

시멘트에 골재와 물을 가해 모르타르 및 콘크리트를 만들 때의 물의 양은 사용 목적에 맞는 작업성을 주기 위하여 시멘트의 수화에 필요한 수량보다 꽤 많아질 필요가 있다. 이 여분의 물은 모세관 공극 및 겔공극에 수분으로 남게되어 건조에 수반되는 공간 및 공극의 수축이 일어난다.

이 수축의 크기가 선수축률로서 모르타르의 경우 $0.07\sim 0.1\%$ 를, 콘크리트의 경우 $0.04\sim 0.06\%$ 를 넘게 되면 균열이 발생된다. 그래서 시멘트에 미리 적당량의 팽창재를 혼합하여 두어 그 팽창성분으로 뒤따르는 건조 수축을 소멸시키는 것을 목적으로 만들어진 시멘트가 팽창시멘트이다. 용도는 팽창성의 도입에 의한 콘크리트의 균열방지가 주된 것이지만, 그 외에도 바닥 지붕의 방수, 수조 지하구조물 등의 습기가 많은 공사에 주입재,

수도용 흡관 등에도 사용된다.

팽창시멘트는 포틀랜드시멘트에 적당량의 팽창재를 혼합하여 만든 시멘트이다. 팽창재는 석고, 철분이 적은 보크사이트, 석회석으로 된 배합물을 킬른에서 $1100\sim 1300^\circ\text{C}$ 정도의 온도에서 소성하여 얻어진 클링커를 분쇄하여 제품으로 한다.

3. 초속경시멘트

초조강 포틀랜드시멘트보다 더 큰 단기 강도가 얻어지기 때문에 초속경시멘트라 불린다. 제조 원료는 통상의 포틀랜드시멘트 제조에 이용되는 원료 이외에 Al_2O_3 원료 보크사이트, CaF_2 원료 형석이 사용된다. 제조 방법은 포틀랜드시멘트와 유사하고, 보통 포틀랜드시멘트 클링커 조성과 비교하면 C_2S , C_3A 가 없어지고 대신에 C_{11}A_7 , CaF_2 가 주요 화합물로 등장한다. 여기에 석고를 첨가하고 분말도 $5000\text{cm}^2/\text{g}$ 정도로 분쇄한다.

C_{11}A_7 , CaF_2 는 물과 혼합하면 즉시 용해하여 C_3S 의 수화에서 유리된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 및 따라 용해한 CaSO_4 와 신속하게 반응하여 에트링가이트를 생성하고 수분 후에는 경화가 시작되어 급결한다. 그 외의 시멘트 화합물의 수화반응은 통상의 포틀랜드시멘트와 같다.

물과 혼합 후 2~3시간에 압축강도는 $100\text{kgf}/\text{cm}^2$ 에 달하고 그 후의 강도 증진율은 초조강 포틀랜드시멘트와 같은 정도이다. 긴급공사, 시멘트 2차제품, 땀칠용 콘크리트 등에 사용된다.

4. 메이슨리시멘트

포틀랜드시멘트는 그 자체의 강도는 좋지만, 가소성이 적고, 응결후 수축이 크며, 경화 후의 탄성이 적어지므로, 이러한 단점을 보완하기 위하여 여러 가지의 혼합재료를 섞어서 만든 시멘트를 메이슨리 시멘트라 한다.

메이슨리 시멘트는 주로 벽돌이나 시멘트 블록 또는 석재 등을 쌓을 때 접합용으로 사용한다. 메이슨리 시멘트의 혼합재료는 포틀랜드시멘트 클링커와 석회석, 돌로마이트이고, 그 밖에 소량의 소석회, 소화 돌로마이트, 미분 슬래그, 석고 및 미량의 공기연행제이며, 이들을 적당한 양씩 배합하여 미분말로 하면 점착성이 커지고 가소성을 가지게 된다.

메이슨리 시멘트는 벽돌이나 블록을 쌓을 때 접합용으로 사용될 뿐만 아니라, 때로는 건축물의 벽면 재료 또는 표면 도장용으로도 사용된다.

5. DSP 시멘트

포틀랜드시멘트 경화체 중에 포함되어 있는 기공 안에 초미립자의 물질을 균일하게 분산시켜 치밀화 함으로서 고강도를 얻기 위한 것을 DSP 시멘트라 한다.

DSP 시멘트 경화체는 포틀랜드시멘트를 주원료로 하고, 여기에 실리카폼과 같은 초미립자의 물질과 고유동화제 등을 첨가하여 물시멘트비를 0.15~0.2 정도로 하여 제조한다.

DSP 시멘트의 낮은 물시멘트비에서 유동성을 향상시키기 위하여 초미립자 물질과 분산제를 효과적으로 사용하면 분산된 초미립자 물질이 물과 같은 역할을 하여 유동성을

갖게 된다. 이와 같이 잘 혼합된 DSP 시멘트는 유동성이 좋아 주입성형이 가능하고, 미립자 분체의 충전율을 높임으로써 공극률은 감소되고, 1000~3000kgf/cm² 정도의 압축강도를 얻을 수 있다.

이들 초고강도 시멘트 경화체는 내마모성이나 치밀성이 높은 것을 이용하여 내화학적, 내약품성이 요구되는 화학공장, 냉동실, 중기계 공장 등의 바닥에 이용된다. 건축재료 분야 이외에도 금속 대체품으로의 이용이 검토되어, 동작기계를 올려놓는 받침대, 분체 수송관의 내장재, 정밀한 기계부품, 여러 가지 종류의 금형에 대한 이용이 검토되고 있다.

6. 벨라이트시멘트

최근 건설 환경의 변화에 따라서 콘크리트에는 저발열·고유동·고강도의 특성들이 요구되고 있다. 이러한 요구에 대응한 시멘트로서 향후 각광받을 것으로 예상되는 것이 벨라이트시멘트이다. 벨라이트시멘트는 저발열용 시멘트로 사용되던 슬래그시멘트나 2, 3성분계 혼합시멘트를 대체할 것으로 예상되고, 보통포틀랜드시멘트보다 소성온도가 낮기 때문에 CO₂ 배출량도 작아 환경 문제에도 적극 대응할 수 있다는 장점이 있다.

벨라이트시멘트는 시멘트 클링커의 소성과

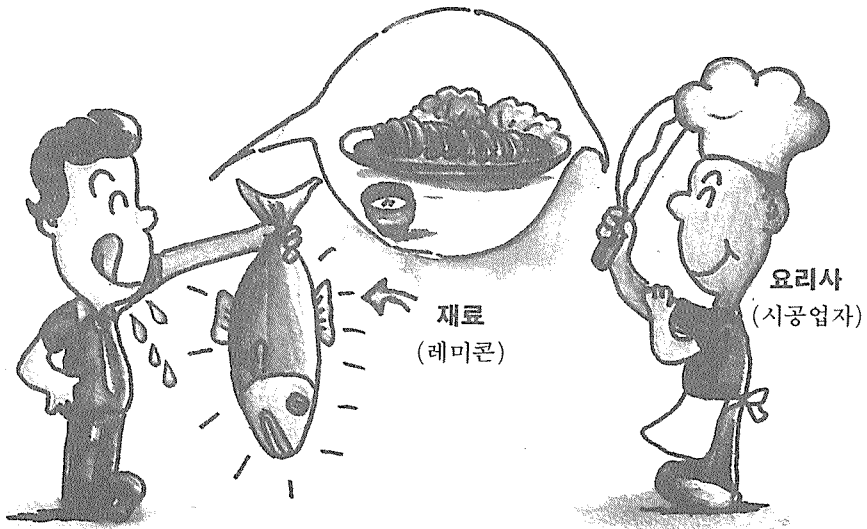
[표 9] 벨라이트시멘트의 광물조성과 물성

시멘트의 종류	화합물(%)				비중	비표면적 (cm ² /g)	모르타르압축강도 (kgf/cm ²)				수화열 (cal/g)		
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF			3일	7일	28일	91일	7일	28일	91일
벨라이트계 (저발열)	27	58	2	8	3.22	3,350	76	115	322	609	48.3	63.6	74.7
벨라이트계 (고유동)	35	46	3	9	3.20	4,080	127	178	416	647	61.7	73.7	80.8
중용열	44	33	4	12	3.21	3,040	116	170	365	526	64.6	76.3	84.0
보통	52	23	9	9	3.16	3,250	151	257	423	491	78.0	89.2	95.8

정에서 벨라이트의 양을 증가시켜 수화열을 감소시키고, 낮은 초기강도 발현성을 보완하기 위하여 벨라이트상의 물성을 변화시키거나 수화 활성이 높은 물질들이 생성되도록 유도하여 초기강도 발현성을 높인다.

일본에서는 92년부터 상품화되어 고유동·

고강도가 요구되는 구조물에 사용되고 있고, 미국·중국 등에서도 유사한 종류의 벨라이트시멘트가 연구되고 있다. 일본에서 시판되는 벨라이트시멘트의 광물조성과 물성을 중용열시멘트와 보통포틀랜드시멘트와 비교하여 [표 9]에 나타내었다.



재료가 좋고, 요리사의 솜씨가 좋으면 훌륭한 요리가 된다