

# 전기 임피던스 분광법을 이용한 시멘트계 재료의 응결 특성 평가

## Setting Characteristic Assessment of Cementitious Materials using Electrical Impedance Spectroscopy

이준철<sup>1\*</sup> · 박인용<sup>2</sup>Jun-Cheol Lee<sup>1\*</sup> · In-Yong Park<sup>2</sup>

(Received October 16, 2017 / Revised November 24, 2017 / Accepted November 28, 2017)

In this study, the evolution of electrical impedance of electric nodes was investigated to determine the setting time of cement paste using the electrical impedance spectroscopy method. The electric nodes were embedded in fresh cement paste and the electrical impedance signatures were continuously monitored. Vicat needle test and semi-adiabatic calorimetry test were also conducted to validate the electrical impedance spectroscopy method. During hydration period of cement paste, the magnitude of conductance gradually increased, and then started to decrease rapidly at a first certain time. After that, the magnitude of conductance gradually decreased at a second certain time. The times of turning point in the curves of magnitude of conductance seem to be related with the setting time by Vicat needle test. Also, the setting times by the electrical impedance spectroscopy method are well posed within the setting period estimated by the semi-adiabatic calorimetry test. Based on the results, it can be concluded that the setting time of cement paste can be effectively monitored through the electrical impedance spectroscopy method.

**키워드 :** 전기 임피던스 분광법, 응결, 시멘트계 재료, 콘크리트 전기저항

**Keywords :** Electrical impedance spectroscopy, Setting, Cementitious material, Electric resistance of concrete

### 1. 서론

시멘트는 물과 반응하여 순차적으로 다양한 형태의 수화물을 생성하게 된다. 이러한 시멘트의 반응을 수화반응이라고 한다. 시멘트의 수화반응 초기에는 시멘트가 굳지 않고 어느 정도 유동성을 지니는 유체상태(fluid state)를 일정시간까지 유지하게 된다. 그러다 특정 시점에 이르게 되면 유체상태의 시멘트는 급격한 발열반응과 함께 고체상태(solid state)로 상전이(phase transition)가 이루어지게 되어 유동성을 상실하게 된다. 이러한 과정을 시멘트의 응결(setting)이라고 하며, 시멘트가 유동성을 잃기 시작하는 최초시점을 초결(initial setting)이라고 하며, 유동성을 완전히 상실하고 고체상태가 되는 시점을 종결(final setting)이라고 한다(Neville 2000). 이러한 시멘트의 응결은 시멘트계 기반물질

(cementitious materials)에 있어서 양생시점, 하중재하시점, 표면마감시점, 콜드조인트방지시점 등을 결정하게 되는 중요한 요소로 작용을 하게 된다(Christensen 2006).

시멘트의 응결시점을 측정하는 대표적인 방법은 비카트 침 실험방법(Vicat needle test)과 관입저항시험(Penetration resistance test)이 있다. 이 두 실험방법은 시험장치가 비교적 저가이고 실험방법 및 장치의 조작이 매우 간단하여 시멘트의 응결에 가장 많이 사용되고 있는 방법이다. 하지만 두 실험의 경우 시멘트계 기반물질의 실제 응결상태를 평가하는데 있어서 한계를 가지고 있다. 두 실험방법은 모두 현장에 시공되어지는 시멘트계 기반물질을 일부 샘플링하여 실험실에서 진행하는 시험방법이기 때문에 외부온도, 골재의 양 및 크기, 타설량 등 다양한 환경조건에 따라 변화되는 현장에 시공되어지는 시멘트계 기반물질의 응결을 평가하기에는

\* Corresponding author E-mail: [uggenius@hanmail.net](mailto:uggenius@hanmail.net)

<sup>1</sup>경북대학교 대경권 국토교통기술지역거점센터 공학박사 ((Daekyung Regional Research and Development Center for Infrastructure Technology, Kyungpook University, Daegu, 41566, Korea)

<sup>2</sup>(주)건축사무소 도시21, 건축사공학기술사 (Dosi21, Daegu, 42071, Korea)

우리가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 현장에 시공되어지는 시멘트계 기반물질의 응결을 평가하기 위한 수화온도를 이용하는 방법(Carino 1995), 레올로지를 이용한 방법(Struble 1995), 초음파 분석방법(Chung et al. 2012) 등 다양한 연구가 수행되어지고 있으나, 장비의 고가 및 현장적용성에 있어서의 어려움 등의 문제점을 여전히 가지고 있다.

시멘트는 물과 접촉하면서 활성표면에서  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  등의 이온을 용출하게 된다(Mindess et al. 2003). 시멘트 수화과정에서 용출되는 이온으로 인해 수화반응중인 시멘트는 전기적인 측면에서 전도체의 역할을 할 수 있으며, 수화과정에서 이온양의 변화는 전기적 특성의 변화를 가져오게 된다. 이러한 전기적 특성을 이용하여 시멘트의 응결을 파악하기 위한 기법 중 하나가 전기 임피던스 분광법(electrical impedance spectroscopy)이다.

일반적으로 전기 임피던스 분광법에서는 두 개의 전기노드(electrical node)를 시멘트계 물질(cementitious materials)에 매립하여 교류저항인 임피던스를 측정하며, 수화시간에 따른 임피던스 신호의 변화를 이용하여 응결을 시점을 평가한다. 대부분의 연구에서는 측정된 임피던스 데이터값의 실수부(resistance)를 X축으로하고 허수부(reactance)를 Y축으로 한 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)형태로 신호를 변환하여 데이터를 분석하고 있다(Shin et al. 2014; Torrents et al. 1998; Christensen et al. 1994; Villat et al. 1994). 하지만 이 연구들에서는 시멘트의 응결이 발생하는 시점 부근에서 임피던스의 급속한 저하가 나타나며 나이퀴스트 플롯의 이동도 급격히 진행된다는 사실을 알 수 있었으나, 기존의 응결측정시험방법들과 비교시 명확한 상관관계를 도출해내지 못하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위한 방법의 일환으로 시멘트계 재료의 수화과정동안 전기 임피던스 응답 스펙트럼의 변화를 통해 응결시점을 평가할 수 있는 새로운 방법의 유효성을 검토하고자 한다.

## 2. 실험계획 및 방법

### 2.1 사용재료 및 시편의 제조

본 실험에서는 전기 임피던스 분광법을 이용하여 시멘트계 재료의 응결 특성을 평가하기 위해 시멘트 페이스트를 실험 시편으로 사용하였다. 이와 동시에 전기 임피던스 분광법에 의해 측정된 데이터와 상대적인 비교를 하기 위해 비카트침 시험과 간이단열 시험을 실시하였다.

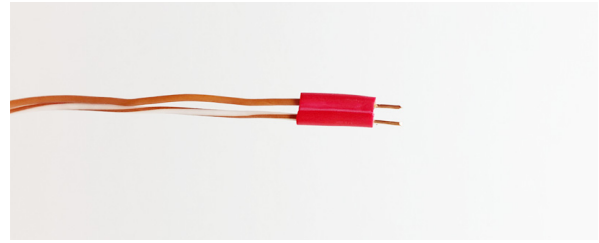


Fig. 1. Electric node embedded in cement paste

본 실험에 사용된 전기노드는 지름 0.5mm, 길이 3mm의 동선으로 노드 양끝단간의 거리는 2mm로 고정하였다. Fig. 1은 본 실험에 사용된 전기노드를 나타낸 것이다.

본 실험에서는 KS L 5201 규격의 1종 보통포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, 시멘트 응결에 미치는 영향을 최소화하기 위해 증류수를 배합수로 사용하였다. 시멘트 페이스트의 물시멘트비는 0.3, 0.4, 0.5로 하였으며, 시멘트 페이스트의 배합은 KS L 5109에 의거 실시하였다.

시멘트 페이스트의 배합이 끝난 즉시, 전기 임피던스 분광실험과 간이단열 시험을 위해 비흡수성 원통 용기(높이 72mm, 지름 60mm)에 담아 시편을 제조하였다. 동시에 비카트침 시험을 위해 비흡수성 철제 원추형 링(상부 내부지름  $60 \pm 3$ mm, 하부 내부지름  $70 \pm 3$ mm, 높이  $40 \pm 1$ mm)에 배합된 시멘트 페이스트를 담아 시편을 제조하였다.

### 2.2 실험방법

전기 임피던스 분광법 실험을 위해 제조된 시편은 전기 임피던스를 측정하기 위해 시편의 중앙부에 전기노드를 매립하였다. 전기노드를 매립한 즉시 전기임피던스 신호를 측정하였으며, 최초 측정된 값을 시간상 0시간(zero time)값으로 설정하였다. 시편의 전기 임피던스는 LCR meter (3235-50 LCR HiTESTER, Hioki사)를 이용하여 측정하였다. LCR meter의 교류전압은  $\pm 2$ V로 설정하였으며, 측정주파수의 범위는 20kHz에서부터 480kHz까지로 설정하였다. 주파수의 측정간격은 1kHz의 간격으로 하였으며 매 10분마다 12시간동안 시편의 전기 임피던스를 측정하였다. Fig. 2는 본 실험에서 전기임피던스를 측정하는 장치를 나타낸 것이다.

본 실험에서는 전기 임피던스 분광법을 이용한 시멘트 페이스트의 응결특성을 평가하기 위해, 기존의 응결측정 시험방법인 비카트침 시험과 간이단열을 이용한 수화온도 측정을 통해 상대적인 비교를 실시하였다. 비카트침 시험은 KS L 5108에 의거 실시하였다. 간이단열을 이용한 수화온도를 측정하기 위해서, 지름 60mm,

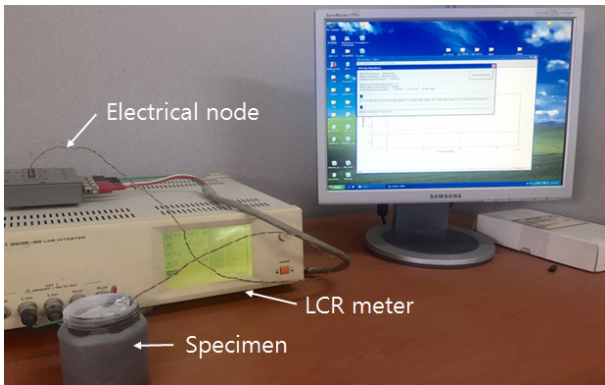


Fig. 2. Test setup for measuring electrical impedance

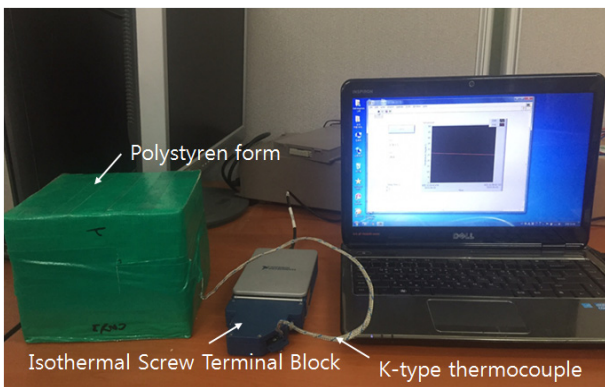


Fig. 3. Test setup for measuring hydration temperature

높이 72mm의 플라스틱 용기에 시멘트 페이스트를 담아 중앙부에 K타입 열전대를 매립하여 두께 100mm의 폴리스티렌 박스에 용기를 넣어 단열을 실시하였다. 시멘트 페이스트의 수화온도는 매 10 초 간격으로 16시간동안 측정하였다. Fig. 3은 간이단열실험 장치를 나타낸 것이다.

### 3. 실험결과

#### 3.1 비카트 침 실험결과

Fig. 4는 물시멘트비에 따른 시멘트 페이스트의 비카트침 실험 결과를 나타낸 것이다. 실험결과, 물시멘트비가 증가할수록 시멘트 페이스트의 초결과 종결이 발생하는 시점이 지연되는 것으로 나타났다. 그리고 물시멘트비가 증가할수록 시멘트 페이스트의 초결에서부터 종결까지 걸리는 총응결시간이 증가하는 것으로 나타났다. Table 1은 비카트침 시험에 의해 산출된 시멘트 페이스트의 응결시간을 나타낸 것이다.

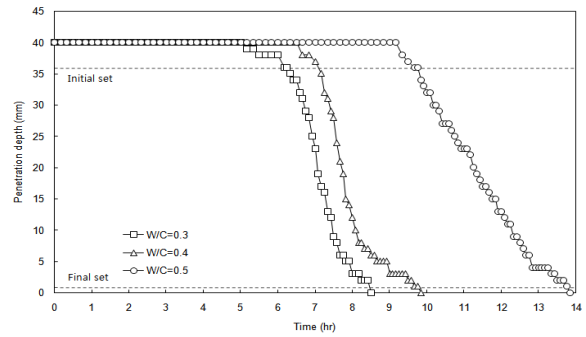


Fig. 4. Penetration depth of cement paste by Vicat needle test

Table 1. Setting time by Vicat needle test

| Water to cement ratio | Initial setting time (min) | Final setting time (min) |
|-----------------------|----------------------------|--------------------------|
| 0.3                   | 370                        | 510                      |
| 0.4                   | 420                        | 590                      |
| 0.5                   | 570                        | 830                      |

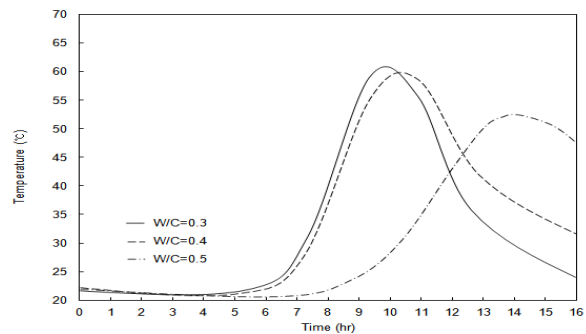


Fig. 5. Hydration temperature of cement paste by semi-adiabatic calorimetry test

Table 2. Setting time by Semi-adiabatic test

| Water to cement ratio | Initial setting time (min) | Final setting time (min) |
|-----------------------|----------------------------|--------------------------|
| 0.3                   | 288                        | 585                      |
| 0.4                   | 306                        | 618                      |
| 0.5                   | 423                        | 835                      |

#### 3.2 물시멘트비에 의한 수화온도

Fig. 5는 물시멘트비에 따른 시멘트 페이스트의 수화온도 변화를 나타내고 있다. 전반적으로 물시멘트비가 높을수록 시멘트 페이스트의 수화온도가 상승하는 시점과 최고온도에 도달하는 시점이 지연되는 것으로 나타났다. 또한 물시멘트비가 낮을수록 시멘트 페이스트의 최고 수화온도가 높아지는 것으로 나타났으며, 물

시멘트비가 높아질수록 수화온도 상승시점과 최고온도 도달시점 간의 시간간격은 커지는 것으로 나타났다. 시멘트의 초결은 일반적으로 수화온도가 상승하기 시작하는 시점 이후에 발생하며, 종결은 수화온도가 최고점에 도달하기 이전에 발생하게 된다 (Neville 2000; Minedss et al. 2003). 이를 바탕으로 했을때 간이 단열에 의한 시멘트 페이스트의 응결시간은 Table 2와 같다.

### 3.3 물시멘트비에 전기 임피던스 거동

Fig. 6은 물시멘트비 0.3인 시멘트 페이스트의 시간에 따른 전기 임피던스 응답스펙트럼을 나타낸 것이다. 본 연구에서는 교류저항인 임피던스의 역수인 어드미턴스(admittance)의 실수부인 컨덕턴스(Conductance) 신호를 분석하였다. 시멘트 페이스트의 수화초기에는 각 주파수에 대해 컨덕턴스가 지속적으로 상승하는 패턴을 보이다가, 특정시점부터 급속하게 감소하는 패턴을 나타내기 시작했다. 이후 또 다른 특정시점에서부터는 컨덕턴스의 감소가

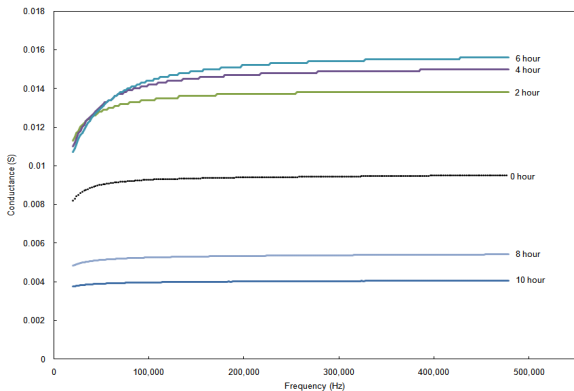


Fig. 6. Electrical impedance signatures of cement paste of water to cement ratio of 0.3

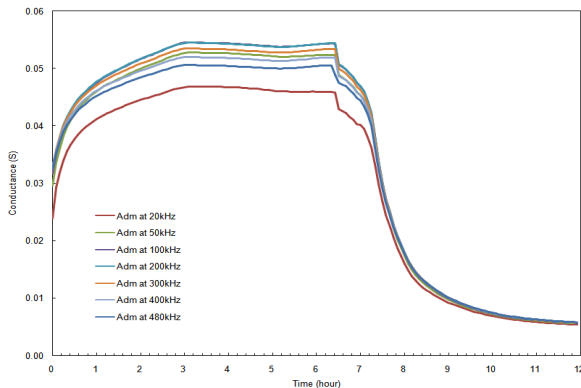


Fig. 7. Magnitude of conductance of cement paste of water to cement ratio of 0.3 at various frequency

완만하게 진행되었다.

Fig. 7은 물시멘트비 0.3인 시멘트 페이스트의 전기 임피던스 스펙트럼 거동에 있어서 20kHz, 100kHz, 200kHz, 300kHz, 400kHz, 480kHz의 주파수에서 컨덕턴스의 거동을 나타내고 있다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 각 주파수에서의 컨덕턴스는 상대적인 크기는 다르지만 시간에 따른 컨덕턴스의 거동형태는 유사하게 나타났다. 시멘트 페이스트의 수화초기에는 컨덕턴스가 지속적으로 상승하다 특정시점에서부터 급격한 감소를 나타내다 다시 완만한 형태의 감소를 나타냈다. 이러한 형태의 컨덕턴스의 거동패턴은 물시멘트비 0.4, 0.5에서도 동일하게 나타났다.

Fig. 8은 물시멘트비가 서로 다른 시멘트 페이스트의 수화시간에 따른 480kHz의 주파수 지점에서의 컨덕턴스 거동을 나타내고 있다. 물시멘트비가 높을수록 컨덕턴스가 급격히 감소하기 시작하는 시점과 급격한 감소 후 완만한 감소를 나타내는 시점이 지연되는 것으로 나타났다. 컨덕턴스가 급격히 감소하기 시작하는 시점은 물시멘트비가 0.3인 경우 445분, 0.4인 경우 462분, 0.5인 경우 744분으로 나타났다. 그리고 컨덕턴스가 급격히 감소 후 다시 완만한 감소를 시작하는 시점은 물시멘트비가 0.3인 경우 516분, 0.4인 경우 597분, 0.5인 경우 810분으로 나타났다.

컨덕턴스가 급격히 감소하기 시작하는 시점과 이후 완만한 감소를 나타내기 시작하는 시점간의 시간간격은 물시멘트비가 0.3인 경우 71분, 0.4인 경우 135분, 0.5인 경우 66분으로 나타났다.

### 4. 결과고찰

본 실험에서는 물시멘트비에 따른 시멘트페이스트의 응결시점을 비카트침 실험과 간이단열실험을 통해 측정하였으며, 이를 컨덕턴스 스펙트럼의 거동과 비교분석하고자 하였다.

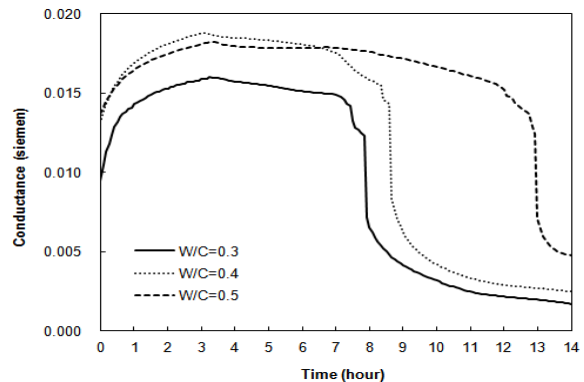


Fig. 8. Magnitude of conductance of cement pastes of water to cement ratio of 0.3, 0.4 and 0.5 at 480kHz

시멘트 페이스트의 수화시간에 따른 컨덕턴스의 거동은 시멘트가 물과 최초반응을 하면서부터 주파수에 따른 컨덕턴스는 증가하는 패턴을 나타냈으며, 특정시점에서부터는 컨덕턴스가 급격히 감소하는 패턴을 나타냈다. 이후 특정시점에서부터는 컨덕턴스가 완만하게 하강하는 패턴을 나타냈다.

시멘트는 물과 최초 반응을 하게 되면서 물과 접촉한 활성표면이 반응하여 이온의 용출이 급격하게 진행된다. 이후 알루미늄이트 입자 주변으로 에트링가이트가 형성되며 지속적인 이온의 용해

가 진행되어 과포화 상태로 진행되는 유도기를 거치게 된다. 유도기 이후, 알루미늄이트 내부로 물이 침입하여 수화속도가 증가하게 되는 가속기를 거치게 된다. 이때에 생성된 수화물은 클러스트를 형성하여 입자간극을 채우고 이온이 이동하기 어렵게 된다. 일반적으로 시멘트 페이스트의 초결은 유도기 말에 발생하게 되며, 종결은 가속기 말에 발생하게 된다(Neville 2000).

이러한 시멘트 페이스트의 수화과정을 살펴볼 때, 본 실험에서의 수화초기 컨덕턴스의 상승시점은 시멘트 페이스트가 초기수화과정에서 지속적으로 이온을 용출하여 과포화상태로 이어지는 유도기까지의 시점으로 판단된다. 이후 컨덕턴스의 급격한 감소는 알루미늄이트가 수화반응을 시작하여 단기 반응형 수화생성물을 생성함으로써 클러스트를 형성하여 이온의 흐름을 급격히 방해하기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 컨덕턴스의 급격한 감소시점은 시멘트 페이스트의 수화과정 중 가속기에 해당하는 것으로 판단된다. 이를 통해 컨덕턴스의 급격한 저하가 발생하는 시점을 시멘트 페이스트의 초결시점, 이후의 컨덕턴스의 저하가 완만해지는 시점을 시멘트 페이스트의 종결시점으로 간주할 수 있을 것이다.

Fig. 9는 물시멘트비에 따른 컨덕턴스의 거동을 비카트침 시험결과와 간이단열 시험과 비교한 것이다. 비카트침 시험에서의 응결시점 기준은 경험에 의해 선택된 임의적인 값으로, 실제 시멘트의 응결시간을 명확하게 나타내지는 못한다(Mindess et al, 2003) 따라서 컨덕턴스의 거동시점과 비카트침 시험에 의한 응결시점이 상이하다고 하여 컨덕턴스의 거동시점을 응결시간이 아니라고는 볼 수 없다. 컨덕턴스의 거동시점과 비카트침 시험에 의한 응결시점이 일치하지는 않지만, 비카트침 시험에서 시간에 따른 침의 관입깊이 패턴과 컨덕턴스의 거동패턴이 거의 유사하다는 것을 알 수 있다.

또한, 컨덕턴스의 거동시점과 비카트침 시험에서의 응결시점은 간이단열 시험에 의해 측정된 응결구간 내에 위치함을 알 수 있다. 시멘트의 수화과정에서 유도기 말에 규산3칼슘(C<sub>3</sub>S)의 수화반응으로 수화온도가 상승하기 시작하며, 이때 시멘트의 초결이 발생하게 된다. 이후 가속기 말까지 수화온도가 지속적으로 상승하게 되며 최고온도에 이르기 전에 종결이 발생하게 된다(Neville 2000; Mindess et al, 2003) 따라서, 전기 임피던스 분광법에 의해 측정된 컨덕턴스의 거동시점을 통해 시멘트 페이스트의 응결시점을 평가하는 것이 가능하리라 판단된다.

### 5. 결론

본 연구에서는 전기 임피던스 분광법을 이용하여 시멘트 페이

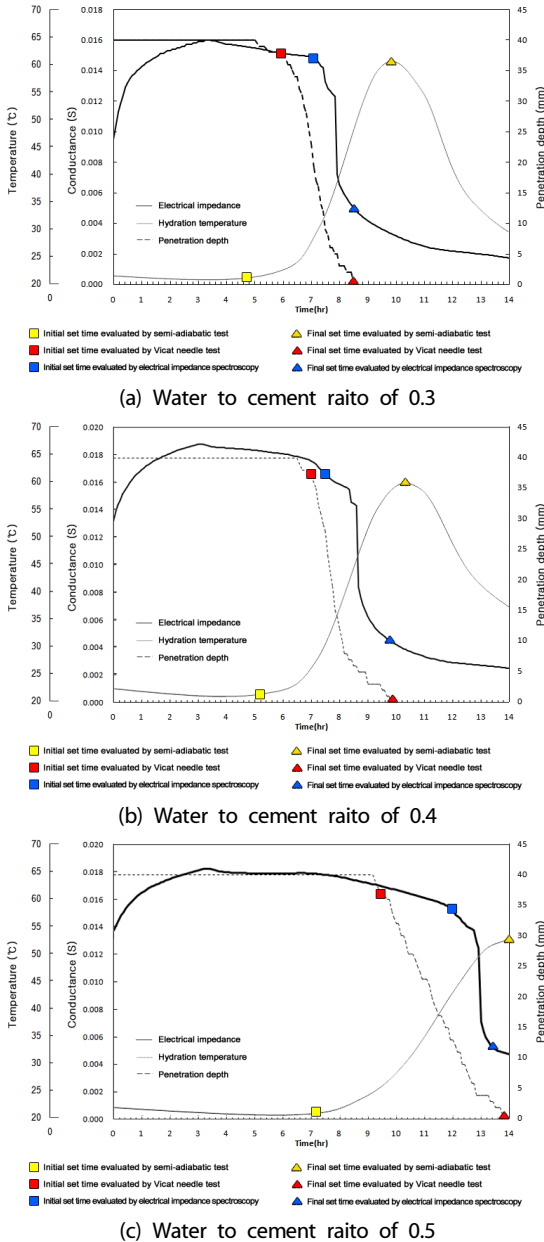


Fig. 9. The setting times by various testing methods

스트의 수화시간에 따른 전기 임피던스 응답스펙트럼을 측정하였다. 측정된 전기임피던스 응답스펙트럼을 비카트침 실험과 간이단열실험에서 측정된 시멘트 페이스트의 응결시간과 상호 비교분석함으로써 전기 임피던스 분광법을 이용한 시멘트 페이스트의 응결시점 산정 가능성을 평가하였다.

본 연구의 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 전기 임피던스 분광법을 시멘트 페이스트에 적용한 결과, 시멘트 페이스트의 수화와 동시에 컨덕턴스는 서서히 증가하는 경향을 나타냈다. 이후, 특정시점에 이르러 컨덕턴스는 급격히 감소하는 경향을 나타냈으며, 이후 또다른 특정시점에서 완만하게 감소하는 경향을 나타냈다.
2. 전기 임피던스 분광법에 있어서 시멘트 페이스트의 초결시점은 컨덕턴스가 급격히 감소하기 시작하는 시점으로 간주되어질 수 있으며, 컨덕턴스가 급격한 감소를 보이다 완만한 감소를 나타내기 시작하는 시점을 종결시점으로 간주할 수 있을 것으로 판단된다.
3. 비카트침 실험에서의 수화시간에 따른 침의 관입깊이 패턴과 전기임피던스 응답 분광법에 의한 컨덕턴스의 거동 패턴이 유사하게 나타났다. 또한 간이단열 시험에 의한 응결구간 내에 전기임피던스 분광법에 컨덕턴스의 특이 거동 시점이 존재하는 것으로 나타났다.
4. 이를 통해 전기 임피던스 분광법을 이용하여 시멘트 페이스트의 응결시점을 파악하는 것이 가능하다고 판단된다.

## 감사의 글

본 연구는 국토교통부 국토교통기술지역특성화사업의 연구비 지원(17RDRP-B076268-04)에 의해 수행되었습니다.

## References

Carino, S.J. (1995). The Use of Temperature as an Indicator

of Setting Time of Mortar Specimens, Undergraduate Research Project, Cornell University, Ithaca, NY.

Christensen, B.J. (2006). Time of Setting, Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete-Making Materials, ASTM STP 169D.

Christensen, B.J., Coverdale, T., Olson, R.A., Ford, S.J., Garboczi, E.J., Jennings, H.M., Mason, T.O. (1994). Impedance spectroscopy of hydrating cement-based materials: measurement, Interpretation, and application, Journal of the American Ceramic Society, **77(11)**, 2789-2804.

Chung, C.W., Suraneni, P., Popovics, J.S., Struble, L.J. (2012). Setting time measurement using ultrasonic wave reflection, ACI Material Journal, **109(1)**, 109-118.

Mindess, S., Young, J.F., Darwin, D. (2003). Concrete, Second Edition, Pearson Education, Inc.

Neville, A.M. (2000). Properties of Concrete, 4th Ed., Longham, ELBS.

Shin, S.W., Hwang, G.R., Lee, C.J. (2014). Electrical Impedance Response Model of Concrete in Setting Process, Journal of the Korean Society of Safety, **29(5)**, 116-122.

Struble, L.J., Lei, W.G. (1995). Rheological changes associated with setting of cement paste, Advanced Cement Based Materials Journal, **2(6)**, 224-230.

Torrents, J.M., Roncero, J., Gettu, R. (1998). Utilization of impedance spectroscopy for studying the retarding effect of a superplasticizer on the setting of cement, Cement and Concrete Research, **28(9)**, 1325-1333.

Villat, C., Tran, V.X., Pradelle-Plasse, N., Ponthiaux, P., Wenger, F., Grosogeat, B., Colon, P. (2010). Impedance methodology : a new way to characterize the setting reaction of dental cements, Dental Materials, **26(12)**, 1127-1132.

#### 전기 임피던스 분광법을 이용한 시멘트계 재료의 응결 특성 평가

본 연구에서는 전기 임피던스 분광법을 이용하여 시멘트계 재료의 응결 시점을 평가하였다. 시멘트 페이스트 시편을 제작한 후 전기노드를 매립하여 전기 임피던스 응답 스펙트럼의 변화를 연속적으로 모니터링하였으며, 이와 동시에 간이단열시험을 통한 수화온도측정과 비카트침 시험을 함께 수행하였다. 전기 임피던스 분광법에서는 시멘트 페이스트의 수화와 동시에 컨덕턴스가 서서히 증가하는 경향을 나타냈다. 이후, 특정시점에 이르러 컨덕턴스는 급격히 감소하는 경향을 나타냈으며, 이후 또다른 특정시점에서 완만하게 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 특정 시점은 간이단열시험 및 비카트침 시험에 의해 측정된 응결시점과 부합하는 것으로 나타났다. 이를 통해 전기 임피던스 분광법을 이용하여 시멘트계 재료의 응결을 효과적으로 모니터링하는 것이 가능하리라 판단된다.