

포틀랜드 시멘트의 水和生成物

崔 相 紘

〈漢陽大學校教授 · 工博〉

1. 수화반응에 의한 생성물

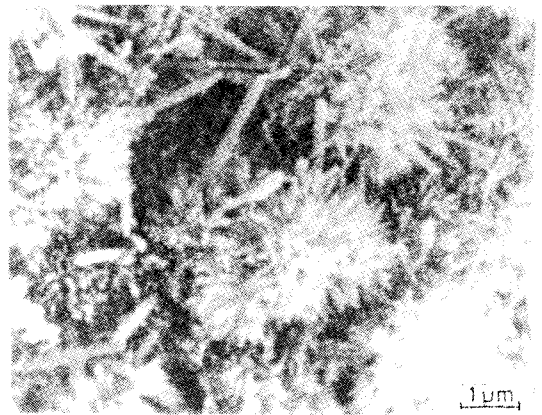
포틀랜드 시멘트는 비교적 복잡한 혼합물이다. 주요 구성 화합물은 alite (50~70%), belite (20~38%), aluminat (5~12%) 및 ferrite상 (5~13%) 등의 크링카 성분과 응결 제어 목적으로 가하여지는 석고 (3~5%)이다. 포틀랜드 시멘트는 적당한 비율의 물과 반죽하면 수화하여 응결, 경화한다.

포틀랜드 시멘트의 수화 화학은 단순화한 모델 실험으로 그들의 구성상에 대하여 많이 행하여졌다.¹⁾ 이들 순수한 화합물의 실험결과가 시멘트의 수화와 다른 점도 있으나 유사한 점도 많아 시멘트 수화에 많은 정보를 제공한다. C_3S 는 보통 28일만에 약 70%가 수화하고 1년만에 모두 수화한다. β - C_2S 도 유사하게 반응하지만 약 30%가 28일만에 반응하고 1년만에 90%가 반응한다. 물론 반응속도는 입도 분포, 온도 등 여러 인자에 의존한다.

여기서는 주로 보통 온도(실온)에서 페이스트 상태에 있는 수화 생성물 상에 대하여 다룬다. 시멘트의 수화 반응에 의한 생성물은 대부분 calcium silicate 수화물(C-S-H)과 수산화칼슘이다. 이외의 생성물로는 AF_t , AF_m 상 등이다. 〈그림-1〉은 보통 포틀랜드 시멘트 페이스트의 수화생성물을 보이고 있다.

2. 수산화 칼슘

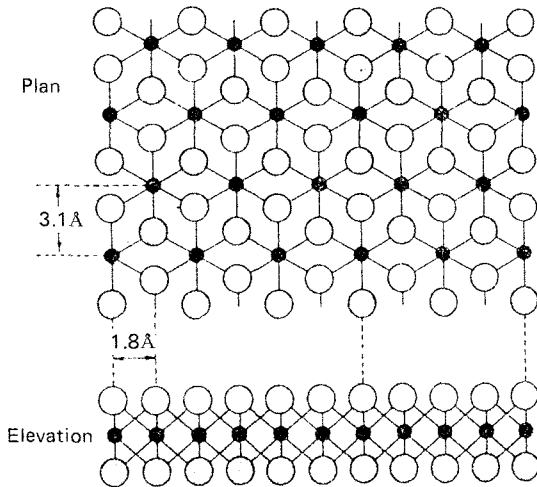
포틀랜드 시멘트나 C_3S 가 완전 수화했을 경우 수



〈그림-1〉 Fracture surface of one day old paste in the SEM.

산화칼슘은 전체 고체량의 20~30%를 차지한다. 화학 조성은 $Ca(OH)_2$ 로 조성이 거의 일정한 결정질 화합물로 층상 구조를 가지며 칼슘 원자는 팔면체로, 산소 원자는 사면체로 배위하고 층간 결합력은 아주 약하다. 이상적인 결정화 조건하에서는 육면체 판상을 형성한다(〈그림-2〉)²⁾. 첨가물들은 형태 특히 c : a비에 영향을 미친다. 시멘트 페이스트 중에서는 C-S-H와 교착하여 생성되며 강한 X선 회절 피크를 보인다. 페이스트 내에 일부 비정질의 $Ca(OH)_2$ 의 존재를 주장하는 연구는 실증되지 못하였으나 천연적인 비정질 $Ca(OH)_2$ 의 존재는 보고되었다.³⁾

물속에서 $Ca(OH)_2$ 의 용해는 발열 반응 (25°C에서 $\Delta H = -13.8 \text{ kJ/mol}$) 이고 용해도는 온도 상승에



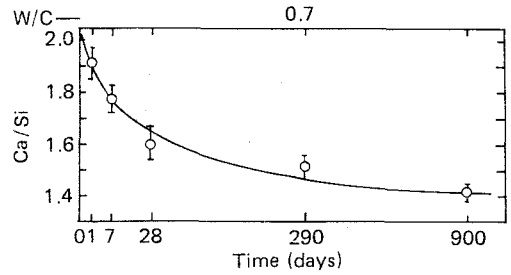
〈그림-2〉 Structure of a single layer of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Small, full circles represent calcium atoms, large open or shaded circles oxygen atoms; a hydrogen atom, not shown, completes the tetrahedral coordination of each oxygen atom.

따라 감소한다.

3. C-S-H

충분히 반응한 시멘트 또는 C_3S 페이스트에서 C-S-H는 전체 고체부분의 60~70%를 차지하는 것으로, calcium silicate 입자 표면에 생성한 C-S-H의 조성은 처음 몇 초 동안은 복잡한 변화를 하나 몇 시간 뒤에는 안정화되기 시작한다. 시멘트 페이스트에서 C/S의 평균값은 1일 뒤에는 약 2.0 정도로 되나 시간이 지남에 따라 감소하여 수 년 뒤에는 1.4~1.5로 된다(〈그림-3〉)⁴⁾. C-S-H란 비정질 또는 결정도가 매우 낮은 시멘트 페이스트 중의 calcium silicate 수화물로 C/S의 물비가 일정치 않아 다른 calcium silicate 수화물과 구별하기 위하여 C, S, H 사이에 짧은 선을 그어 표시하고 있다.

C-S-H 중의 물 함량은 C-S-H 구조 중의 물과 세공 중의 물을 구별하기 힘들어서 결정하기 힘들다. 가장 많은 상태는 포화된 페이스트 중에 존재하는 상태로 기공들이 전부 물로 채워진 상태이다. 시멘트 페이스트 중에는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 등 C-S-H 이외



〈그림-3〉 Mean Ca/Si atom ratios for C-S-H of cement pastes.

의 상도 물을 함유하고 있으므로 C-S-H 중의 물 함량 측정은 더욱 힘들다. 이 측정에는 건조 조건이 중요한데 너무 세게 건조하면 약하게 결합하고 있는 물이 달아나고 습도를 올리면 화학 변화를 일으킬 가능성도 있다. 구조 변화가 없는 조건으로서 상대 습도 11%로 평형화시키는 것으로 (LiCl 포화수용액의 평형 수증기압에서 건조, 25°C에서 수증기 분압=2.7torr) 이때 C-S-H의 H/S비는 2에 가깝다($\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_4$). 증발 수분과 비증발 수분의 분리는 D-dry로 가능하다. D-dry는 -79°C 어름의 평형 수증기압(수증기 분압 5×10^{-4} torr)에서 건조하는 것으로 이때 H/S비는 약 1이 된다($\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_2$). D-dry로 C-S-H로부터 달아난 물을 gel수라고 부르기도 하는데 그것은 기공수나 일부 층간수로 이루어졌다. 이 건조 조건에서는 AF_i 및 AF_m 상은 탈수되어 구조가 바뀔 수 있다. 또 최근에는 C-S-H도 같은 변화를 일으킨다고도 생각되고 있다. 따라서 이것은 화학 결합수의 척도로 보기는 힘들고 반응 정도를 아는 척도로는 사용할 수 있다. 동결 건조법⁵⁾도 사용된다.

C-S-H의 밀도는 물의 함량에 의존한다. 약 11%의 상대 습도에서 처음 건조할 때 층간의 공간은 물로 채워져 있고 큰 공간은 비어있어 H/S의 비는 약 2로, 이때 측정한 완전히 반응한 C_3S 페이스트의 값은 2,350~2,360 kg/m^3 이고 C-S-H에 대하여는 CH의 값을 보정하여 2,430~2,450 kg/m^3 의 값을 얻었다.⁶⁾ W/S=0.4로 CH가 제거된 완전 수화된 C_3S 페이스트에서는 2,180 kg/m^3 또는 2,390 kg/m^3 이 얻어졌다.⁷⁾ D-dry한 C_3S 페이스트에 대하여는 2,320~2,350 kg/m^3 , 시멘트 페이스트에 대해서는 2,240 kg/m^3 의 값이 얻어졌는데 이것을 CH나 다른 상들의 값을 보정하면 C-S-H에 대해서

는 2,400~2,500kg/m³의 값을 나타낸다.

C-S-H의 형태는 전자 현미경으로 관찰되었으며 4가지 형태가 알려져 있다.⁸⁾ Type I C-S-H는 1~2μm의 섬유상으로 성장되어 있는데 박상 수화물이 딸린 것이란 견해도 있다. Type II C-S-H는 망목상 또는 벌집 모양의 모습이다. 후기 페이스트에서 보이는 Type III C-S-H는 10nm 크기의 덩어리 모습이며 Type IV C-S-H는 더 특징이 없는 덩어리 형으로 치밀하게 보여 좀 더 오래된 수화물로 생각되고 있다.

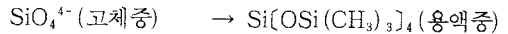
이 미세구조는 관찰 기기의 고진공 탈수에 의해 바뀔 수도 있다. 많은 정보가 여러 다른 기술을 이용하여 얻어졌는데 특히 물 손실을 감소시키기 위한 분위기 실, 즉 wet cell을 갖는 HVTM, TEM이나 STEM에 의한 ion-thinned 단면 연구, BEI에 의한 연구 등을 들 수 있다.

이들 각 형태의 C-S-H가 어떤 조건에서 생성되는지는 아직 명확하지는 않으나 Type I과 Type II C-S-H는 비교적 넓은 공간에서 수화 초기에 생성하는 경향이 있고 Type III과 Type IV C-S-H는 충분한 공간이 없는 장소에서 생성된 것으로 수화 후기 생성물로 보고 있다.

C-S-H에 대한 음이온 중합도는 trimethylsilyla-

tion (TMS) 법과 ²⁹Si NMR에 의하여 밝혀졌다.

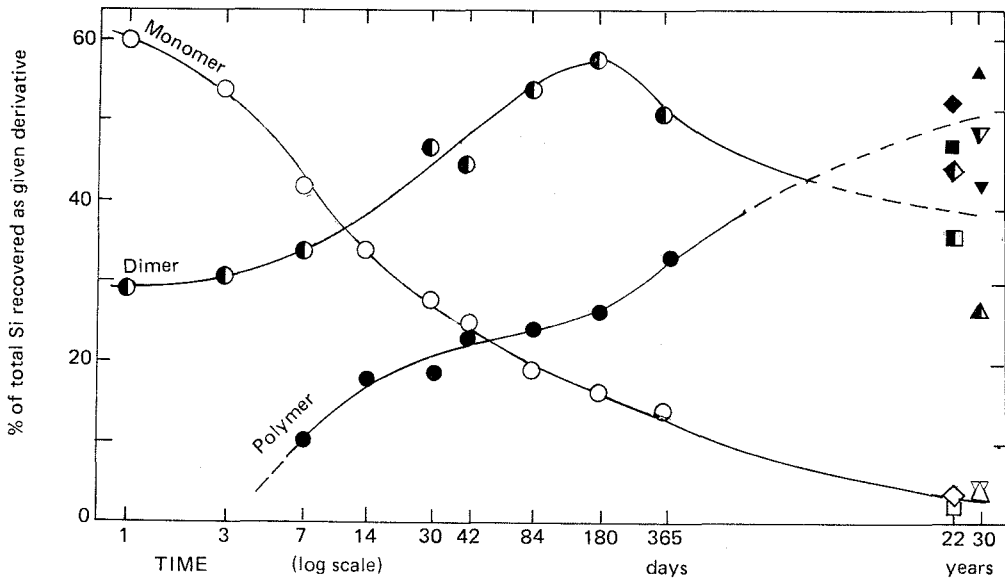
시료를 화학적으로 처리하여 규산 음이온을 TMS 유도체로 바꾼다.



이 TMS 유도체는 gas liquid chromatography (GLC), gel permeation chromatography (GPC) 등으로 분석한다.

또 ²⁹Si magic angle NMR의 사용은 TMS법을 보완해 준다. C₃S나 β-C₂S 중의 규산 음이온은 단량체 (monomer), 즉 SiO₄⁴⁻의 4면체는 중합하지 않고 독립되어 있다. 시간이 지남에 따라 중합도의 평균값은 많아지며, 2량체 (dimer, Si₂O₇⁶⁻)로 바뀌고 다시 고 중합도의 다량체 (polymer)로 된다. dimer로 존재하는 silicon은 약 6개월에서 최대가 되며 20~30년 뒤에도 40% 정도이다. 다량체는 실제적으로 5량체 이상으로 생각된다. 6개월 재령에서 다량체는 주로 pentamer와 octamer로 이루어지며 20~30년 후에는 수십개의 SiO₄ 사면체를 포함하는 큰음이온도 존재한다.

<그림-4>는 C₃S 페이스트의 TMS법에 의한 측정 결과⁹⁾이다.



<그림-4> Percentages of the total silicon in C₃S or alite pastes recovered as monomer (open symbols), dimer (half-open symbols) and polymer (closed symbols) by a trimethylsilylation method. Differently shaped symbols denote different C₃S or alite specimens.

Crystal data for 1.4nm tobermorite,
jennite and related phases

<表-1>

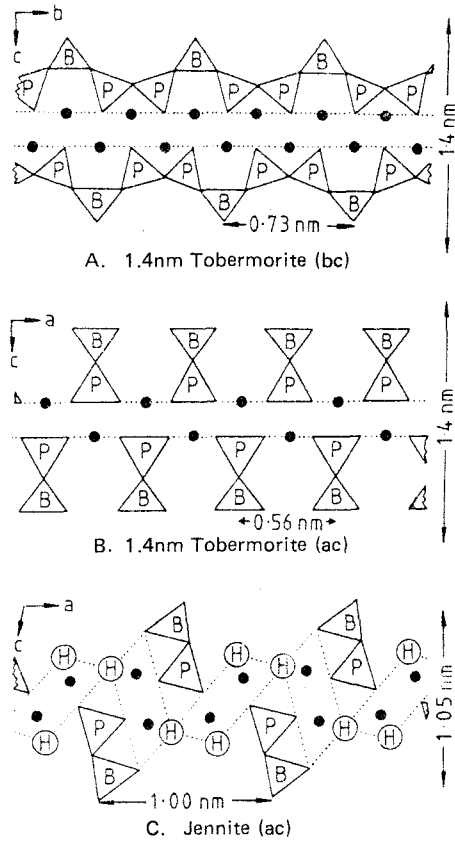
Phase	1.4nm tobermorite	C-S-H (I)	Jennite	C-S-H (II)
Molar ratios				
CaO	5	5	9	9
SiO ₂	5.5	5	6	5
H ₂ O	9	6	11	11
Pseudo-cell parameters				
a (nm)	0.5264	0.560	0.996	0.993
b (nm)	0.3670	0.364	0.364	0.364
c (nm)	2.797	2.5	2.136	2.036
α	90.0°	90.0°	91.8°	90.0°
β	90.0°	90.0°	101.8°	106.1°
γ	90.0°	90.0°	89.6°	90.0°
Lattice type	I	I	A	A
Z	I	I	I	I
D _x (kgm ⁻³)	2,224	2,250	2,332	2,350
Reference	F17, T5	T20, T5	G46, T5	G47, T5

4. C-S-H gel의 구조 model

시멘트가 물과 반응하여 생성된 유동성을 가진 페이스트는 시멘트 입자, 시멘트 수화물 입자 등이 물을 분산매로 한 현탁물로 gel상 성질을 보이며 시멘트 gel이라 불리고 있으나 이것은 그 물성에서 붙여진 이름으로 그 결정성과는 무관한 것이다.

그 중 양적으로 많은 C-S-H로 표현되고 있는 calcium silicate 수화물인 소위 C-S-H gel은 매우 결정도가 낮은 C/S비가 1.7~2.0의 것으로 1.1nm tobermorite와 비슷한 구조를 가졌다 하여 tobermorite gel이라 불리기도 하였으나 생성조건, C/S비, H/C비, 여러 건조조건에서의 밀도 변화, 열간 중량 변화, 전자 하전 상태, 전자 현미경 관찰 등의 연구로부터 jennite와 유사한 구조임이 보고 되어¹⁰⁾ jennite 및 1.4nm tobermorite와 비슷한 층상 구조를 기본으로 하고 있는 것으로 제안되고 있다.¹¹⁾ <表-1>은 결정 데이터를, <그림-5>에는 구조를 보이고 있다.

1.4nm tobermorite는 $[\text{Ca}(\text{Si}_3\text{O}_9\text{H})_2]\text{Ca} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, jennite는 $[\text{Ca}(\text{Si}_3\text{O}_9\text{H})_2(\text{OH})_9]\text{Ca} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 로 main layer ()내는 main layer)와 inter layer



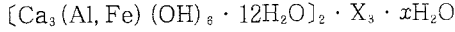
<그림-5> (A) and (B) Structure of a single layer of 1.4-nm tobermorite in *bc*- and *ac*- projections, respectively. In (B), the chains are seen end on. (C) Suggested structure for a single layer of jennite, in *ac* projection; the chains are seen end on and the Ca-O sheets edge on, parallel to their corrugations, and circled H's denote hydroxyl groups. In (A), (B) and (C), full circles denote calcium atoms, P and B denote paired and bridging tetrahedra, respectively.

로 이루어진 층상구조를 갖고 있는데 이 두 구조는 반복 단위가 달라 서로 쉽게 병합되기는 힘들고 저 결정상의 혼재된 상태만이 가능하다. C-S-H gel은 silicate tetrahedron의 이탈로 2, 5, 8, ...3n-1개의 tetrahedron의 사면체로 된 체인이 생긴다고 추정되고 있는데 jennite와 1.4nm tobermorite의 C/S비와 체인 길이와의 관계(<그림-6>)와 C-S-H gel의 C/S비(1.7~2.0)로 보아 수화초기에는 jennite와 tobermorite의 혼합상태가 생성되었다가 jennite

구조의 비중이 커지는 것으로 보인다.

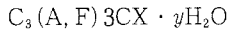
5. AF_t 상

AF_t상(Al₂O₃-Fe₂O₃-tri 상)은 일반식이



여기서 $x \leq 2$

X는 2가의 전하를 띤 하나의 formula unit 또는 1가의 전하를 띤 2개의 formula unit의 음이온으로 달리 다음과 같이 표현하기도 한다.

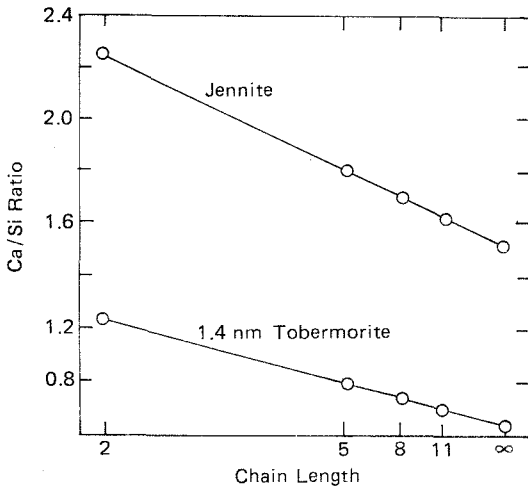


여기서 $y = x + 30$

가장 중요한 AF_t상은 ettringite(C₃A · 3CaSO₄ · 32H₂O)로 포틀랜드 시멘트의 초기 수화에서 생성한다. 이것은 high-sulphate calcium sulphoaluminate라고도 불리고 있다. 이것은 천연 광물로도 산출된다.

AF_t상은 육방정의 prism이나 rhomb 결정을 하는데 페이스트 중에서는 수 μm의 크기까지 성장한다. <그림-7>은 ettringite의 구조를 보이고 있다. ettringite의 밀도는 1,780kg/m³이다.

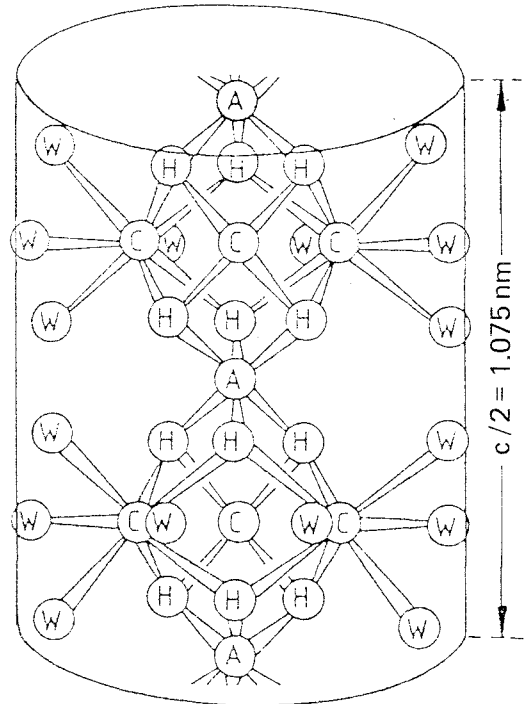
Al³⁺의 위치에는 Fe³⁺나 Si⁴⁺가, SO₄²⁻에는 OH⁻,



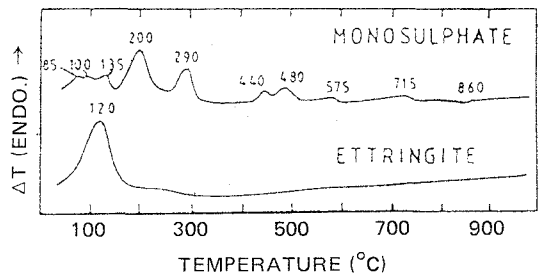
<그림-6> Calculated Ca/Si ratio plotted against a function of chain length for jennite and 1.4-nm tobermorite modified by omission of bridging tetrahedra.

CO₃²⁻ 또는 규산 이온 등 음이온이 들어갈 수 있다.

통상 습도에서 ettringite는 약 50°C에서 급격히 물을 잃는다. 시멘트 페이스트에 존재할 때 ettringite는 125~130°C에서 흡열피크를 보이고 있다. 분말 XRD 분석에서 ettringite는 0.973nm와 0.561nm에서의 피크로 쉽게 판별되나 가열이나 강력한 건조로 없어진다.



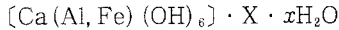
<그림-7> Crystal structure of ettringite, A = Al C = Ca, H = O of an OH group, W = O of an H₂O molecule.



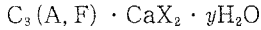
<그림-8> DTA curves for monosulphate and ettringite (10 deg C min⁻¹).

6. AF_m 상

AF_m상(Al₂O₃-Fe₂O₃-mono 상)은 일반식이



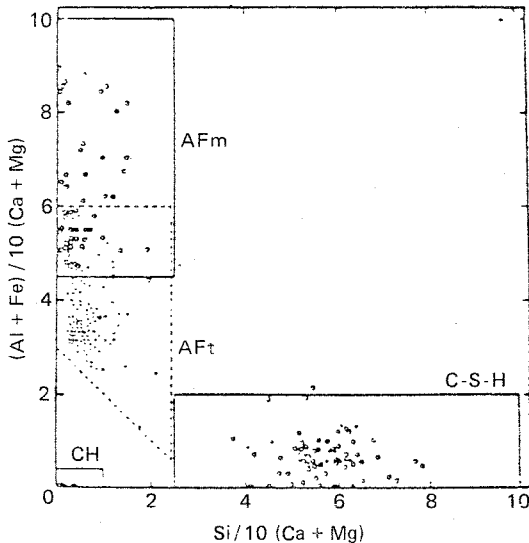
여기서 X는 1가의 전하를 띤 하나의 formula unit 또는 2가의 전하를 띤 formula unit의 1/2의 음이온으로 달리 다음과 같이 표현하기도 한다.



여기서 $y=2(x+3)$

포틀랜드 시멘트의 수화시에는 이 AF_m상은 ettringite의 감소와 함께 나타나는데 C₃A · CaSO₄ · 12H₂O로 완전히 수화한 페이스트 중에 10% 정도 포함되어 있다. 이것은 low sulphate calcium sulphoaluminate 또는 mono-sulphate라고도 불리고 있다. C₃A · CaSO₄ · 12H₂O의 비중은 2,020 kg/m³이다.

AF_m상은 판상 결정으로 자유롭게 성장하면 육방 대칭형으로 Ca(OH)₂와 형태가 비슷하나 아주 얇다. 층내의 SO₄²⁻ 이온은 다른 음이온과 치환되는데, OH⁻ 이온과는 절반 정도까지 치환 고용체를 형성한다. 또 층간 물분자 수도 변화한다. 분말 X선 회절 분석에서 0.7~1nm에서 특징 피크를 보이는



〈그림-9〉 Atomic ratios in particles of hydration products in some cement pastes, determined using analytical electron microscopy.

데 이는 층의 간격을 나타내며 층간 이온의 종류나 물분자 수에 의하여 결정된다.

AF_t상이나 AF_m상은 〈그림-9〉의 화학 조성의 분포에서 보는 바와 같이¹²⁾ 그 조성이 큰 폭으로 변하고 있으며 미량 성분도 많이 함유하고 있었다.

7. Hydrogarnet 상

Ca₃[Al(OH)₆]₂와 같은 결정구조로 Al³⁺를 Fe³⁺로, 4OH⁻를 SiO₄⁴⁻로 부분적으로 치환한 결정질 화합물이다. 결정구조는 garnet (Ca₃Al₂Si₃O₁₂)와 유사하다. 실온에서 1년 이상 수화한 시멘트 페이스트에 생성하기도 하며 고온에서는 더 빨리 생성한다. C₆AFS₂H₈ 또는 Ca₃AlFe(OH)₆(SiO₄)에 가까운 조성물로 작은 결정으로 생성하며 수 % 이상은 존재하지 않는다. C₆AFS₂H₈의 밀도는 3,040kg/m³이다.

〈참 고 문 헌〉

- 1) 최상훈, 시멘트, No.126, 22 (1992)
- 2) H. F. W. Taylor, *Chem. Ind*, 620 (1981)
- 3) C. Neal, G. Stranger, *Mineral Mag*, 48, 237 (1984)
- 4) E. E. Lachowski, K. Mohan, H. F. W. Taylor, C. D. Lawrence, A. E. More, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 319~321 (1981)
- 5) A. Kunar, D. M. Roy, *Cem. Concr. Res*, 16, 74 (1986)
- 6) R. F. Feldman, *Cem. Concr. Res*, 2, 123 (1972)
- 7) W. Hamsen, quoted by J. F. Young and W. Hansen in *Marter. Res. Soc. Symp. Proc.*, 85, 313 (1987)
- 8) S. Diamond, in *Hydraulic Cement Paste: Their Structure and Properties*, P.2, Cement and Concrete Association, Slough, UK (1976)
- 9) K. Mohan, H. F. W. Taylor, *Cem. Concr. Res*, 12, 25 (1982)
- 10) H. F. W. Taylor, *Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cement*, Vol. 2, 1 (1969)
- 11) H. F. W. Taylor, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 464 (1980)
- 12) H. F. W. Taylor, D. M. Roy, *Proc. 7th Int. Cong. Chem. Cement*, Vol. 1 II-2/1 (1980)