

# 포틀랜드 시멘트의 水和

崔 相 紘

〈漢陽大學校教授·工博〉

## 1. 포틀랜드 시멘트의 수화반응

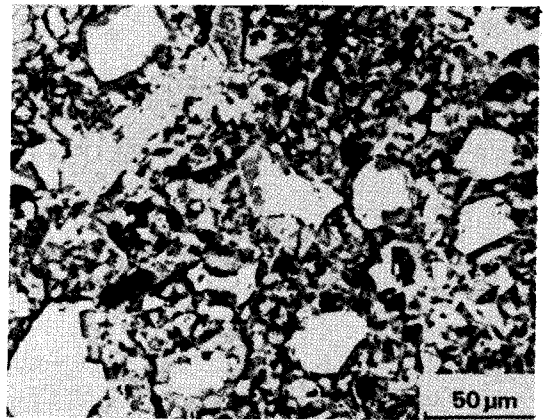
포틀랜드 시멘트의 수화반응은 시멘트 화합물의 단독수화를 총괄한 수화와 비슷하나 그들의 상호작용과 그 이외에도 각종 첨가제, 혼합재의 영향으로 상당히 복잡하다.<sup>1-9)</sup>

예를들면 C<sub>2</sub>S는 C<sub>3</sub>S가 공존하면 C<sub>2</sub>S 단독수화에 비하여 수용액중의 Ca<sup>2+</sup>나 OH<sup>-</sup> 이온농도가 바뀌므로 수화에 영향을 미치며 수용액 성분의 농도변화는 C<sub>3</sub>A나 C<sub>4</sub>AF의 수화에도 영향을 미친다. C<sub>3</sub>A나 C<sub>4</sub>AF는 수화시 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온을 소비하므로 C<sub>3</sub>A의 반응성이 크면 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온농도가 빨리 낮아져 결과적으로 C<sub>4</sub>AF에 대한 반응지연 효과를 약화시킨다. 규산칼슘의 수화는 석고에 의하여 촉진되며 주 수화 생성물인 C-S-H에 S, A, F 등을 함유하므로 C<sub>3</sub>A나 C<sub>4</sub>AF의 수화에 영향을 준다.

보통 포틀랜드 시멘트의 수화에서는 수화초기에 Ca(OH)<sub>2</sub>와 ettringite가 생성하고 이어 C-S-H가 생성한다. 석고가 소비되고 나면 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>(C<sub>3</sub>FH<sub>6</sub>)와 CH의 반응으로 C<sub>4</sub>(A,F)H<sub>13</sub>을 생성하고 AF<sub>n</sub>는 AF<sub>m</sub>으로 바뀐다. <그림-1>은 포틀랜드 시멘트의 수화 2개월된 페이스트의 BEI 사진이다.

## 2. 수화 과정

시멘트의 페이스트를 X선 회절분석, 열분석, IR 분석, 현미경 관찰 등으로 분석함으로써 시멘트의



<그림-1> BEI of a mature Portland cement paste, aged 2 months. Successively darker areas are of unreacted cement grains (bright), sometimes with visible rims of hydration products, Ca(OH)<sub>2</sub>, other ("undesignated") regions of hydration products, and pores (black).

- 註) · BEI = back scattered electron image  
 · DTA = differential thermal analysis  
 · HVTEM = high voltage transmission electron microscopy  
 · IR = infrared  
 · QXA = quantitative X-ray diffraction analysis  
 · SEM = scanning electron microscopy  
 · STEM = scanning transmission electron microscopy  
 · TEM = transmission electron microscopy  
 · XRD = X-ray diffraction

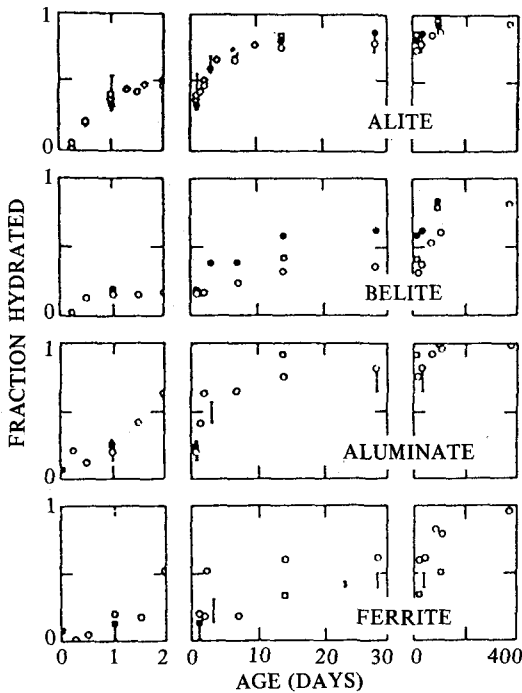
수화과정을 분석할 수 있다.

### 1) X선 회절분석

포틀랜드 시멘트를 W/C=0.45~0.65로 15~20°C에서 수화한 페이스트를 X선 회절분석으로 분석하면 수화과정에 관한 많은 정보를 준다.

수화직후 aluminate상의 수화가 빨리 일어나고 수화 1일경부터는 alite가 반응하고 있으며 90일 후에는 alite나 aluminate상은 거의 찾기 힘들다.

수화 생성물인 CH는 몇 시간만에 나타나기 시작하는데 이는 C<sub>3</sub>S나 β-C<sub>2</sub>S의 수화로 생성되는 C-S-H의 결정도와 양을 고려할 때 얼마동안은 수화물의 XRD 패턴을 지배한다. 보통 포틀랜드 시멘트 조성에서는 aluminate 수화물로는 ettringite가 몇



〈그림-2〉 QXDA results for the fractions of the clinker phases reacted in Portland cement pastes. Filled circles: Copeland and Kantro, w/c = 0.65. Diamonds: Bezjak et al. sample C2, Vertical lines: Osbaeck and Jons, range for 7 samples. Open circles: Dalziel and Gutteridge. Open squares: Patel et al. samples cured at 100% RH. Filled squares: Tang and Gartner, clinker interground with gypsum.

시간내에 나타나고 하루만에 최고 강도를 보이다가 그후 약해지면서 AF<sub>m</sub>상이 나타나기 시작한다. aluminate상의 다른 것으로는 hydrogarnet가 나타난다.

〈그림-2〉는 포틀랜드 시멘트 페이스트에서 크링카 광물의 수화되는 속도를 보인 것이다.<sup>1)</sup>

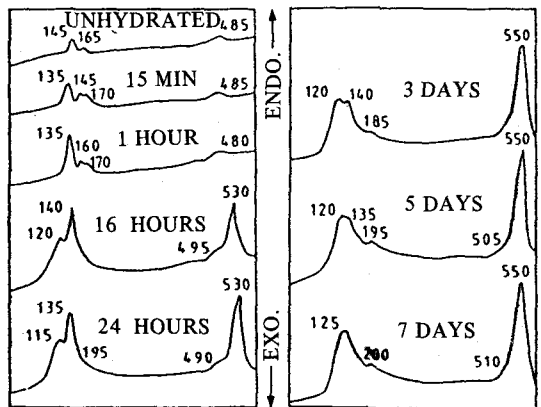
### 2) 열분석

〈그림-3〉은 7일간 양생한 시멘트 페이스트에 대한 DTA 곡선이다.<sup>4)</sup> 미수화 시멘트에 나타난 145°C와 165°C에서의 피크들은 석고에 기인한 것이고 485°C에서의 피크는 저장시 f-CaO의 풍화에 의한 CH의 생성에 의한 것이다. 수화 15분에 나타나는 135~140°C에서의 피크는 ettringite에 의한 것으로 1일 이내에 최대가 된다. 그후 185~200°C의 피크는 AF<sub>m</sub>상으로의 전화에 의한 것이다. 16~24hrs에 보이는 115~125°C의 피크는 C-S-H 혹은 시멘트 젤에 의한 것이고 530~550°C에서의 큰 피크는 CH에 의한 것이다.

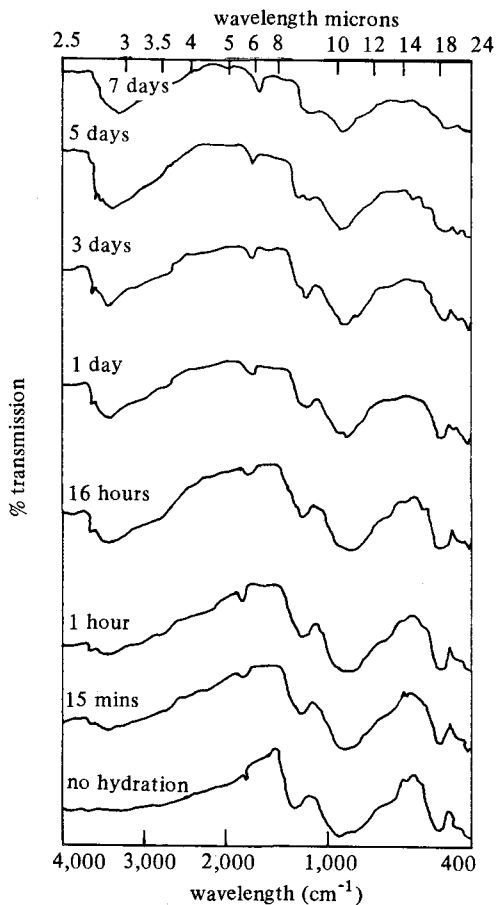
### 3) IR분석

〈그림-4〉는 시멘트의 수화에 따른 IR 스펙트럼이다.<sup>5)</sup> 미수화 시멘트는 525cm<sup>-1</sup>와 925cm<sup>-1</sup>에서 alite, 1,120cm<sup>-1</sup>와 1,145cm<sup>-1</sup>에서 석고에 의한 스펙트럼을 보인다.

수화시 ettringite의 초기 생성은 1,120cm<sup>-1</sup>의 황산염 흡수에 의하여 분석되고 1,100과 1,170cm<sup>-1</sup>에서의 2중 피크로 monosulfate로의 변환을 알 수



〈그림-3〉 DTA curves for pastes of a typical Portland cement.



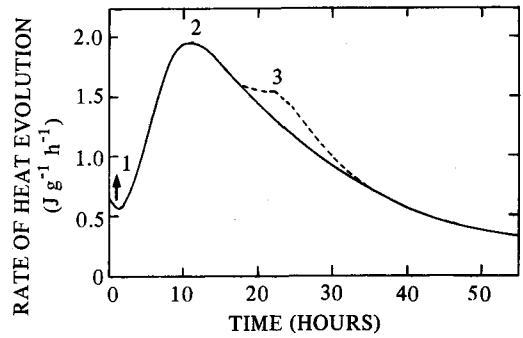
〈그림-4〉 IR spectra of hydrated Portland cement.

있다. ettringite는  $3,420\text{cm}^{-1}$ 에서 그리고 약한 것이  $3,635\text{cm}^{-1}$ 에서 보이며  $3,100$ ,  $3,550$  (broad),  $3,540$ ,  $3,675\text{cm}^{-1}$ 에서 monosulfate 피크가 나온다. 실리케이트의 수화는  $925$ 에서  $970\text{cm}^{-1}$ 의 넓은 Si-O 흡수밴드를 보인다. CH의 피크는  $3,640\text{cm}^{-1}$ 에서 나온다. 수화가 진행되면  $1,650\text{cm}^{-1}$  근처에서  $\text{H}_2\text{O}$ 의 굽힘밴드가 그리고  $3,100\sim 3,700\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{H}_2\text{O}$  혹은 OH의 신축밴드가 나타난다.

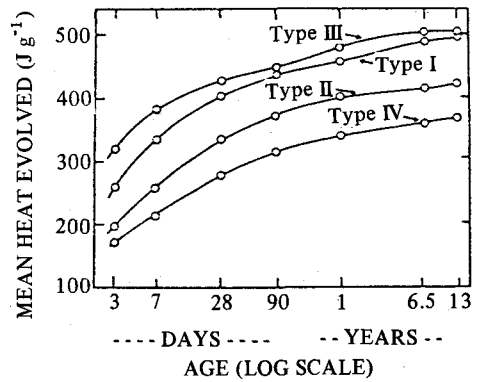
### 3. 수화 발열

시멘트는 수화하면서 발열을 수반한다. 포틀랜드 시멘트의 수화반응 과정에서의 수화발열 속도곡선은 〈그림-5〉와 같이  $\text{C}_3\text{S}$  경우와 비슷하다.

수화 직후의 급격한 반응이 일어나는 첫 발열(피크 1)은 시멘트 광물이 물에 용해하면서 그 용해열



〈그림-5〉 Rate of heat evolution at  $20^\circ\text{C}$  for a typical Portland cement: for significance of numbered peaks, see text.



〈그림-6〉 Average cumulative heat evolution for a total of 20 Portland cements of Types I, II, III and IV, hydrated at  $w/c = 0.4$  and  $21^\circ\text{C}$ .

과, 활성이 큰  $\text{C}_3\text{A}$  등 aluminate가 석고와 반응하여  $\text{AF}_1$ 상의 생성에 기인한 발열에 의한 것이다. 주 발열(피크 2)은 alite의 수화가 활발해지는 단계로 주 생성물은 C-S-H와 CH이다. 일부 시멘트의 경우는 피크 3의 발열이 나타나는데 이는  $\text{AF}_1$ 상의 새로운 생성 혹은  $\text{AF}_1$ 상의  $\text{AF}_m$ 상으로 바뀔 때의 발열이다. 그후 발열은 점점 줄어들면서 반응은 계속 진행된다.

〈그림-6〉은 각종 포틀랜드 시멘트의 수화발열 곡선이다.<sup>6)</sup>

### 4. 수화 미세구조<sup>1,7,8)</sup>

시멘트 수화물의 미세구조 연구는 광학현미경, TEM, SEM 등을 비롯하여 HVTEM, STEM,

BEI 등에 의하여 이루어지고 있다.

수화반응 과정의 미세구조 변화는 <그림-7>과 같다.<sup>9)</sup>

### 1) 수화 초기

수화 3시간 이내의 유도기까지의 기간이다. 수화 후 곧 비정질의 AI 성분의 많은 겔을 형성하고 이 겔 바깥쪽에 AF의 핵이 형성한다. 이 반응은 through solution 기구로 진행된다.

수화 1시간경부터 AF상은 짧은 막대 상으로 성장하여 보통 길이 250nm, 두께 100nm에 이르고 건조되면 입자표면에 불균일하게 침적한다. 이어 C-S-H의 foil 또는 벌집구조와 같은 형태의 생성물이 생긴다.

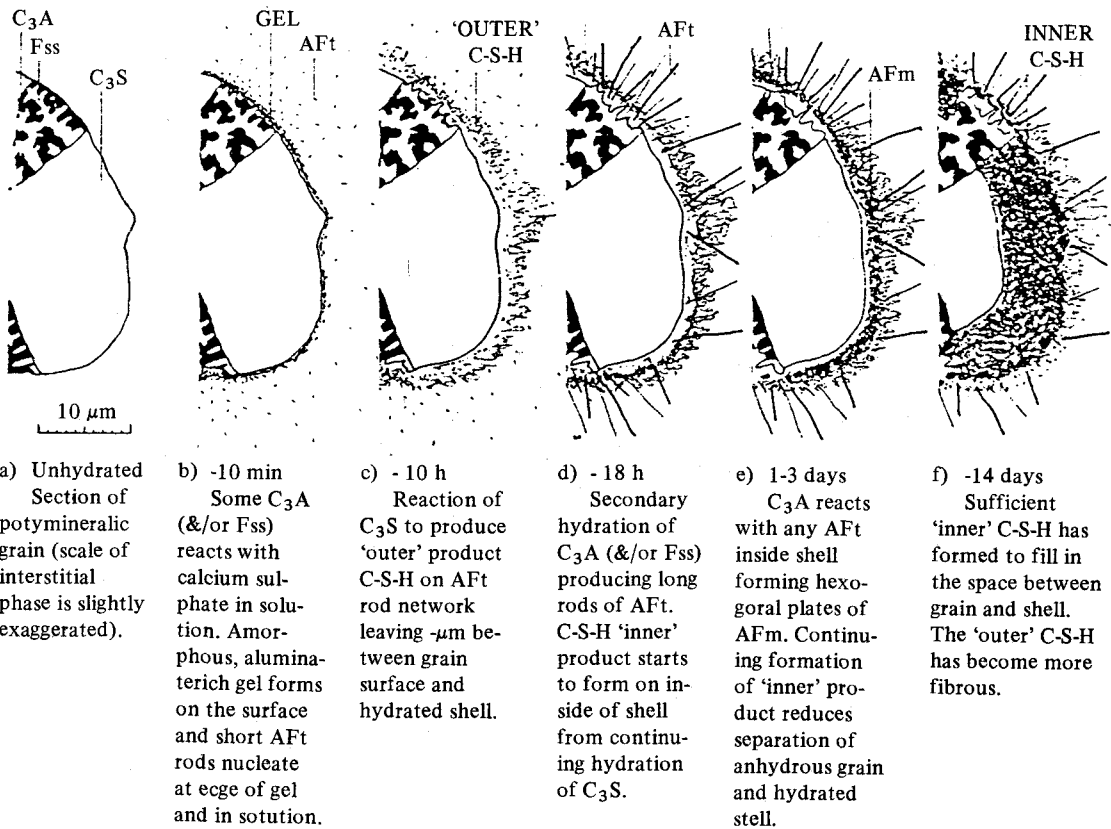
### 2) 수화 중기

수화 3시간에서 20~30시간 이내의 기간으로

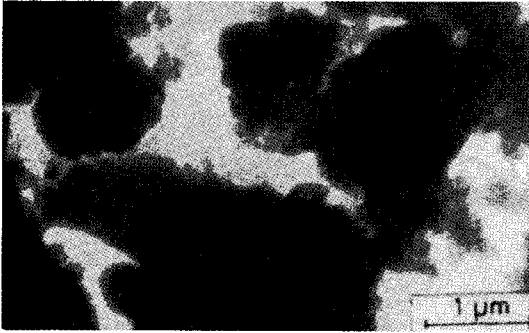
C-S-H 및 CH가 급속히 성장하며 이 기간에는 약 30% 정도의 수화가 이루어진다.

C-S-H는 시멘트 입자에서 뺏어나오는 섬유상 (Type I C-S-H)과 때로는 벌집 또는 그물모양 (Type II C-S-H)인데 젖어있을 때는 foil형이나 건조되면서 섬유상이나 벌집모양으로 되었다고 보고 있다. C-S-H는 AF<sub>1</sub>상의 골격에 핵을 형성하고 시멘트 입자주위에 얇은 층상을 형성한다. 수화 3시간경에는 상당량 생성되어 4시간경에는 입자주위를 거의 둘러싸며 12시간에는 0.5~1.0μm의 층이 바깥쪽으로 성장한다. 이때가 수화발열 속도가 최대인 시기에 해당하며 응결이 끝나는 때이다.

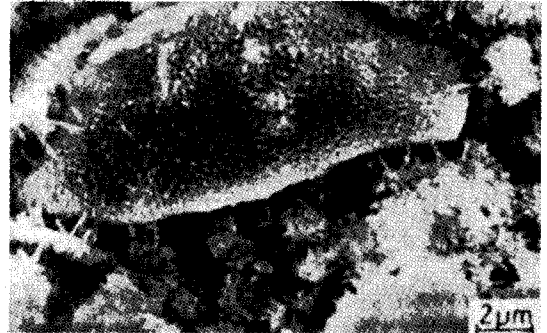
미수화 입자와 수화층 사이에는 공극이 생기는데 수화 5시간경부터 관찰되고 12시간에는 0.5μm 크기에 이르며 농도가 짙거나 콜로이드성 용액으로 채워진다. 수화층은 투과성으로 반응은 용해-석출에 의해 일어나며 수화층은 성장하고 수화층 내부에서



<그림-7> Development of microstructure during the hydration of Portland cement.



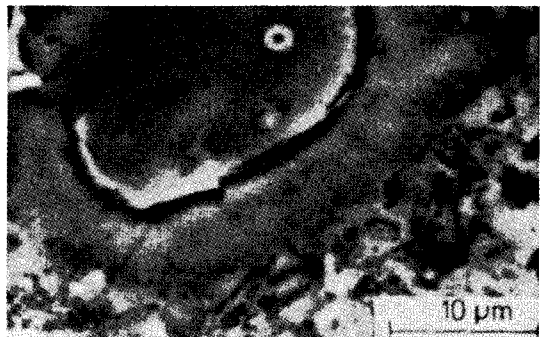
〈그림-8〉 Cement paste hydrated for 10 min\* in the environmental cell of the HVEM. The surfaces of the grains have a gelatinous appearance and several short rods of AFt can also be seen.



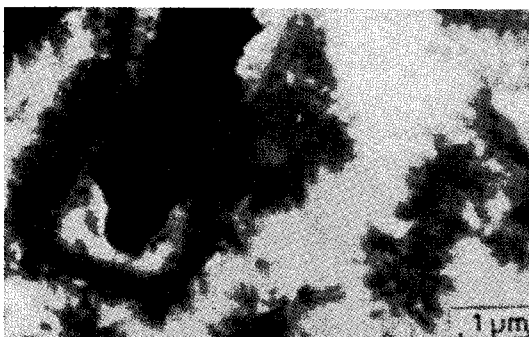
〈그림-11〉 Partially reacted grain of anhydrous cement with a separated shell of hydration product revealed on the fracture surface of a one-day-old paste. Rods of AFt and plates of AFm can be seen between the shell and core.



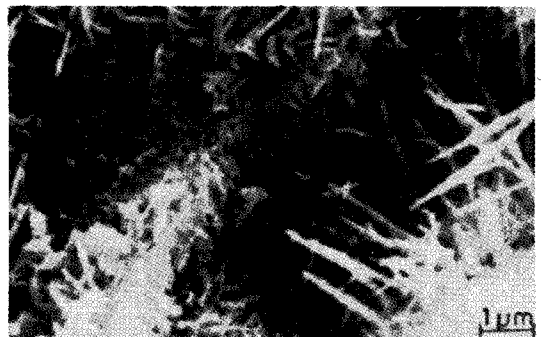
〈그림-9〉 Ion-beamed thinned section of cement paste hydrated for 2 h (STEM). Product with a gelatinous appearance can be seen with some AFt rods.



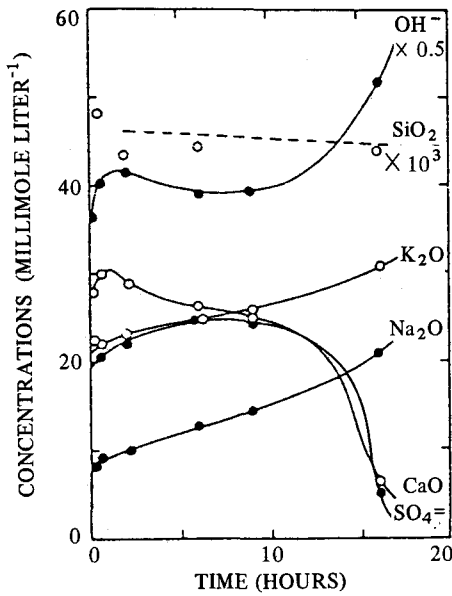
〈그림-12〉 Relic of fully reacted grain in a 23-year-old paste (bse image).



〈그림-10〉 Ion-beam thinned section of a 12-h-old paste (STEM). Shells of hydration product can be seen around, but separated from, the dark anhydrous cores. Rosettes from the hydration of small grains and some hollow shells of C-S-H can also be seen.



〈그림-13〉 Fracture surface of a 14-day-old paste. The edge of a hydrate shell runs diagonally across the micrograph. On the inner surface (top left) many plates of AFm can be seen. Outside the shell AFt rods protrude into the pore space.



〈그림-14〉 Concentrations in the pore solution (scaled as indicated in the cases of  $\text{OH}^-$  and  $\text{SiO}_2$ ) of a Portland cement paste of w/c ratio 0.5.

도 수화물이 생긴다.

CH는 물이 차있는 공간에서 6각 판상으로 형성되어 수화물 사이의 공간을 채운다. 수화층 안쪽에  $\text{AF}_1$ 와  $\text{AF}_m$ 도 생성된다(수화발열 곡선의 ③에 해당)

### 3) 수화 말기

수화후 20~30시간후로 수화층이 두꺼워지면서 투과성이 감소되고 반응이 느린 단계이다. 이 기간에는 topochemical reaction으로 반응은 진행된다. C-S-H는 안쪽으로 침적하면서 커지고 수화층과 미수화물간의 공극은 없어지고 alite의 수화는 늦어진다.

완전히 수화한 오래된 시멘트 페이스트에서 C-S-H는 세 영역으로 되어 있다. 〈그림-12〉에서 제일 바깥쪽의 얇은 층(=1 $\mu\text{m}$ )인 외부 C-S-H와 그 안쪽의 약 8 $\mu\text{m}$  두께의 내부 생성물은 through solution 기구로 그리고 제일 안쪽의 내부 생성물은 topochemical reaction 기구로 생성되었다.

수화기간이 짧은 경우 belite의 수화는 찾기 힘들다. 수화기간이 길어지면서 수화가 진행되며 충분히 수화한 경우 완전히 반응한다. 수화층의 안쪽에서

$\text{AF}_1$ 는 aluminata나 ferrite와 반응하여  $\text{AF}_m$ 으로 된다(〈그림-13〉).

## 5. 페이스트의 공극용액

시멘트 페이스트에서의 계속된 용해와 석출은 공극용액의 변화를 준다. 공극용액은 시멘트 페이스트를 큰 압력으로 압착하여 기공내 용액을 추출하고 이 용액을 분석한다.<sup>10)</sup>

〈그림-14〉는 전형적인 결과로서  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 와  $\text{OH}^-$ 는 상당히 높은 농도에서 빨리 도달하여 12시간까지는 농도변화가 거의 없이 용해와 석출간에 어느 정도의 균형을 보인다. 12시간후  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 농도는 급격히 떨어지고 그후 alkali hydroxide의 용액이 된다.  $\text{SiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 농도는 낮다.

하루 이상된 페이스트에서 수 m mol/l 이상의 농도로서 검출되는 이온들은  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ 이다. 이들 이온의 농도는 시간에 따라 증가하여 28~90일에 한계값에 이른다.

### 〈참 고 문 헌〉

- 1) H.F.W.Taylor, Cement Chemistry, p.199, Academic Press(1990).
- 2) 최상훈, 양송 남기동선생 교회 기념논총, p.288 (1988).
- 3) 서일영, 요업재료의 과학과 기술, 2(37), 210 (1987).
- 4) K.L.Scrivener, P.L.Partt, 6<sup>th</sup> ICCM, Moscow, p.145(1974).
- 5) J.Bensted, S.P.Varma, Cem. Technol., 5, 144 (1974).
- 6) L.E.Copeland, D.L.Kantro, G.Verveck, 4<sup>th</sup> ISCC., Vol.1, p.429(1960).
- 7) H.F.W.Taylor, 8<sup>th</sup> ICCM., Vol.1, p.82(1986).
- 8) K.L.Scrivener, Material Science of Concrete I, ed. J.P.Skalny, p.127, Am.Ceram.Soc. (1989).
- 9) K.L.Scrivener, Ph.D.Thesis, University of London (1984).
- 10) 김남중, 최상훈, 정재동, 한기성, 콘크리트학회지, 4 (1), 97(1992).