

시멘트 化合物의 水和

崔 相 紘

〈漢陽大學校教授·工博〉

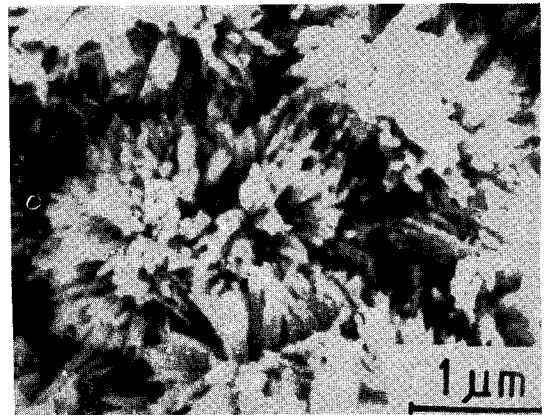
1. 시멘트의 수화반응

시멘트는 물과 반응하여 수화하면서 응결·경화한다. 시멘트의 수화와 이에 따라 일어나는 현상은 시멘트의 가장 중요한 성질로서 많은 연구가 이루어지고 있다.^{1,2)}

포틀랜드 시멘트는 alite, belite, aluminate 및 ferrite 상을 주성분으로 하고 소량의 f-CaO, MgO 및 alkali 등이 함유되어 있는 크링카를 석고와 함께 미분쇄한 것이므로 이 수화반응은 복잡하다. 즉 시멘트가 수화하는 과정에서 일어나는 반응은 시멘트 구성성분, 수화조건, 수화기간 등에 따라 수화생성물의 종류가 복잡하고 또 연구수단에 따라 얻어진 결과가 달라 일률적으로 논할 수 없다. 한 예를 들면 전자의 경우 수화생성물의 비화학량론성을 들 수 있으며 후자의 경우 수화발열속도 측정은 초기수화과정에서 얻어진 결과인데 비하여 X선 분석으로 추정된 수화율은 보통 장기 수화물에서 얻어지는 등 대상으로 되는 시기의 차이 등을 들 수 있다.

포틀랜드 시멘트가 상온에서 물과 반응하면 C-S-H, CH, AF_t 및 AF_m 상을 생성하면서 수화한다. 〈그림-1〉은 C-S-H(1)의 주사현미경 사진이다.

여기서는 시멘트 주요 화합물이 서로 상호작용 없이 독립적으로 수화하는 경우를 먼저 다루고자 한다.



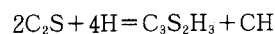
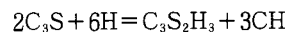
〈그림-1〉 SEM micrograph of type 1 C-S-H

2. 수화반응의 열역학

포틀랜드 시멘트와 관계있는 주요 화합물의 수화는 발열반응으로 반응 생성열과 자유에너지 변화의 예를 들면 〈表-1〉과 같다.

이 表에서 알 수 있는 바와 같이 CaO 함량이 많은 CaO, C₃S 및 C₃A 등의 화합물은 큰 발열과 함께 쉽게 수화하나 γ-C₂S는 발열도 적고 수화하기 힘들다는 것을 보여주고 있다.

수화반응의 반응성은 반응전후의 자유에너지의 차(ΔG)로 가늠할 수 있다. 예를 들어 C₃S와 C₂S의 수화반응을



Enthalpy and free energy changes for some hydration reactions

<表-1>

Reaction	ΔH_{298}	ΔG_{298}
$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$	- 65.27kJ/mol	- 55.27kJ/mol
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2.17\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O} + \text{Ca(OH)}_2$	- 118.58	- 78.24
$\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 1.17\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$	- 28.45	- 7.27
$\gamma\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 1.17\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$	- 24.27	- 3.01
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 289.03	- 234.35
$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O} + 1.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	- 19.26	- 5.52
$\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	- 16.74	- 1.05
$\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg(OH)}_2$	- 37.00	- 26.99

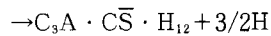
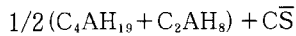
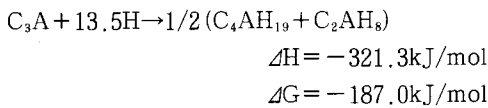
와 같이 가정하고 수화활성을 비교하면³⁾ 수화반응의 자유에너지의 차는 다음과 같다.

$$\Delta G_{\text{C}_3\text{S}} - \Delta G_{\text{C}_2\text{S}} = G_{\text{CH}} + G_{\text{C}_2\text{S}} - G_{\text{C}_3\text{S}} - G_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$= -68.6\text{kJ}$$

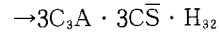
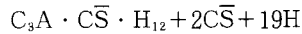
즉 C₃S가 활성이 커서 시멘트가 물과 반응하면 C₃S는 곧 반응이 진행하나 β-C₂S는 반응이 늦고 장시간이 걸린다.

또 C₃A는 물과 쉽게 반응하여 C₄AH₁₃와 C₂AH₈를 형성하며, 석고가 존재하면 C₃A · C $\bar{\text{S}}$ · H₁₂ (monosulfate) 로는 되기 힘들다 C₃S · 3C $\bar{\text{S}}$ · H₃₂ (ettringite) 로는 될 수 있음을 알 수 있다.⁴⁾



$$\Delta H = 30.5\text{kJ/mol}$$

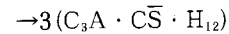
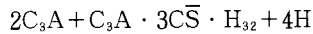
$$\Delta G = 16.7\text{kJ/mol}$$



$$\Delta H = -189.5\text{kJ/mol}$$

$$\Delta G = -19.0\text{kJ/mol}$$

Ettringite 생성 후 석고가 모두 소비되므로 C₃A가 남아있으면 ettringite는 C₃A와 반응하여 mono sulfate로 바뀔 수 있다.



$$\Delta H = -402.7\text{kJ/mol}$$

$$\Delta G = -322.2\text{kJ/mol}$$

한편 시멘트의 수화반응은 구성광물이 물과 반응

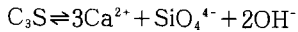
The change of bond-energies for hydration

<表-2>

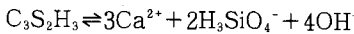
Cement compound	Ca-O bond energy (average) kJ/bond	Hydration products	Ca-O bond energy (average) kJ/bond	Increase of bond-energy kJ/mole Ca
CaO	537.60	Ca(OH) ₂	592.17	54.58
3CaO · SiO ₂	472.78	2CaO · SiO ₂ · 1.17H ₂ O	588.00	31.57
β-2CaO · SiO ₂	567.75	2CaO · SiO ₂ · 1.17H ₂ O	588.00	18.74
γ-2CaO · SiO ₂	568.75	2CaO · SiO ₂ · 1.17H ₂ O	588.00	19.24
3CaO · Al ₂ O ₃	534.25	3CaO · Al ₂ O ₃ · 6H ₂ O	626.38	92.13
12CaO · 7Al ₂ O ₃	537.64	4CaO · Al ₂ O ₃ · 12H ₂ O	650.55	112.91
CaSO ₄ · 0.5H ₂ O	651.56	CaSO ₄ · 2H ₂ O	694.21	42.66
CaSO ₄	641.52	CaSO ₄ · 2H ₂ O	694.21	52.70

하여 용해도가 보다 적은 수화물을 석출하는 과정으로, 반응성은 수화전후의 용해도차 즉 시멘트 화합물과 수화물의 용해도차로부터도 평가할 수 있다.⁴⁾ 즉 시멘트 화합물은 물에 대한 용해도가 크고 그 수용액으로부터 용해도가 낮은 수화물을 석출한다.

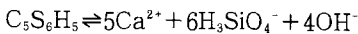
C₃S 경우



와 같이 해리한다고 보고⁵⁾ log k_{sp}를 구하면 0.47인데 칼슘실리케이트 수화물의 경우



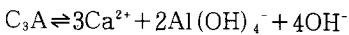
$$\log k_{sp} = -15.42$$



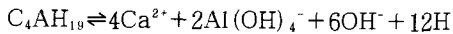
$$\log k_{sp} = -49.0$$

이다.

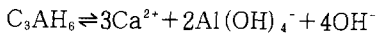
같은 방법으로 C₃A의 경우



로 된다고 보면 log k_{sp}는 10.6인데 칼슘알루미네이트 수화물의 경우



$$\log k_{sp} = -2.55$$



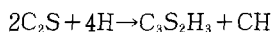
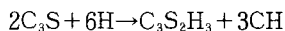
$$\log k_{sp} = -22.2$$

이다.⁶⁾

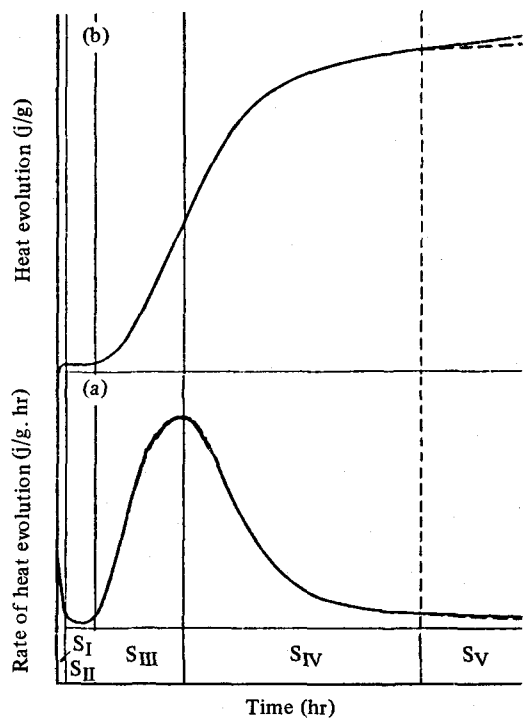
수화에 의한 용해도적의 감소는 수화열을 발생하는 만큼의 Ca-O 결합에너지가 증가하기 때문이라고 볼 수 있다. 시멘트 화합물과 그에 대응하는 수화물의 평균 Ca-O 결합에너지는 <表-2>와 같다.

3. 규산칼슘의 수화반응

포틀랜드 시멘트에서 가장 많은 양을 차지하고 있는 규산칼슘 화합물인 C₃S와 C₂S의 상온 상압하에서의 수화반응은 그 반응과정이 복잡하고 반응속도가 서로 다르나 최종적으로는 대략 다음과 같이 비슷한 식으로 나타낼 수 있다. 즉 수산화칼슘의 생성량이 다를 뿐 수화생성물은 같으며 수화에 따른 발열량은 C₃S가 많다.



수화생성물인 규산칼슘 수화물 (calcium silicate hydrate) C₃S₂H₃ (C₃S₂H₄로 표시하는 사람도 있다)는 실제로 화학조성이 어떤 범위에서 변화하는



<그림-2> Typical calorimetric curve of hydration of C₃S

저결정질의 아주 미세한 겔상입자로서 이런 특징을 나타내기 위하여 C-S-H로 표시하기도 한다. C₃S₂H₃는 천연의 tobermorite와 결정구조가 비슷하기 때문에 tobermorite 겔이라고 부르기도 한다. 한편 수산화칼슘은 화학조성이 균일한 결정성이 양호한 화합물이다.

C₃S의 수화에 따르는 발열속도 곡선은 <그림-2>와 같다. 즉 수화 직후 급격히 발열이 일어나고 (initial reaction) (제1단계), 이어 반응이 거의 멈춘 듯한 유도기(induction period) 또는 잠복기(dormant period) (제2단계)를 거쳐 다시 반응이 활발해지는, 즉 반응이 가속적으로 진행하여 반응속도가 최대가 될 때까지의 2~8시간의 가속기(acceleration period) (제3단계)가 된다. 그후 반응은 감속하여 감속기(deceleration period) (제4단계), 12~24시간 뒤에는 반응은 아주 느린 상태가 된다(제5단계). 이 각 단계의 반응은 <表-3>과 같다.

C₃S는 물과 반응하자마자 Ca²⁺ 이온 및 OH⁻ 이온이 C₃S로부터 용출하여 액상은 곧 고알칼리성

Sequences of hydration of C₃S

〈表-3〉

Reaction stage	Chemical process	Overall kinetic behaviour
I. Pre-induction period	Initial hydrolysis ; release of ions	Very rapid Chemical control
II. Induction period	Continued dissolution ; formation of early C-S-H	Slow Nucleation or diffusion control
III. Acceleration period (post-induction period)	Initial growth of permanent hydration products	Rapid Chemical control
IV. Deceleration period	Continued growth of hydration products ; development of microstructure	Moderate Chemical and diffusion control
V. Diffusion period (steady-state period)	Gradual densification of microstructure	Very slow Diffusion control

수용액 (pH 약 12) 으로 되나 이 가수분해 속도는 유도기에는 늦어진다. Ca²⁺ 이온농도와 OH⁻ 이온농도가 임계값에 이르면 CH의 결정화가 일어나고 C-S-H가 생성되면서 C₃S의 반응은 다시 활발해진다.

수화반응기구 중 특히 관심의 대상이 되는 것은 유도기로 C₃S의 수화특성에 큰 영향을 미친다. C₃S의 수화에서 유도기에 대하여는 다음과 같은 몇 가지 가설⁷⁾로 설명되고 있으나 그 어느 것도 충분한 것은 못된다.

① 초기반응 생성물은 C₃S 입자에 보호막을 형성한다. 유도기는 시간이 경과하거나 상 변태로 인하여 이것이 파괴되거나 투과성이 있을 때 끝난다.^{8~10)}

② 초기반응 생성물은 반투과성의 막을 형성하고 삼투압 파열에 의하여 파괴된다.¹¹⁾

③ 유도기와 가속기에서의 반응속도는 핵 생성과 주 반응에서 형성된 C-S-H의 성장에 의하여 조절된다. 유도기는 성장이 시작할 때 끝난다.^{12~15)}

④ 유도기는 CH 핵들이 SiO₂에 의하여 파괴되고 자라지 못하기 때문에 생기고 이를 극복할 수 있을 정도로 과포화도가 충분할 때 끝난다.^{16~18)}

오와 최¹⁹⁾는 냉각상태를 달리한 C₃S를 사용하여 공기중과 CO₂ 분위기에서의 수화를 대비하면서 수화발열상태, 액상의 농도변화, zeta 전위측정에 의한 전기이중층검토, TMS 법에 의한 silicate 수화물의 polymerization 과정을 검토하고 초기 수화과

정을 다음과 같이 요약하였다.

C₃S의 초기수화반응은 C₃S가 물과 만난 후 즉시 protonated C₃S가 되고 곧이어 Ca²⁺, silicate 이온이 incongruent하게 용출되며 이로 인한 silicate rich layer의 형성과 Ca²⁺ 이온의 재흡착으로 전기이중층을 형성하면서 유도기에 들어가게 된다. 유도기에서는 Ca²⁺ 이온이 서서히 용출되어 액상중 Ca²⁺ 이온농도는 증가하고 H₂SiO₄⁴⁻ (silicate rich layer)의 존재로 인하여 과포화상태까지 도달하게 되면 Ca(OH)₂의 핵이 생성하게 된다. 이와 동시에 zeta 전위는 소멸되며 silicate rich layer는 액상중으로 신속하게 확산되고 가속기로 들어간다.

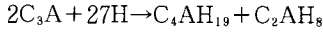
C₃S의 후기수화과정에서는²⁰⁾ H⁺ 이온이 수화반응물을 통해 내부로 이동, 미반응 C₃S와 반응하고 수화반응물층과 미반응층 경계에 원자재배열이 일어나 C₃S가 C-S-H로 되고 과잉의 Ca, Si는 반응층을 통하여 외부로 방출되어 외부 생성물(C-S-H 또는 CH)을 생성한다.

CH는 수용액중에서 정출하는데 비해 C-S-H는 C₃S 표면에서 생성하고 C₃S 입자를 둘러싸게 되어 수화반응이 진행함에 따라 수화물층의 두께가 증가, 물의 침투나 수화생성물의 확산이 저해되므로 C-S-H층 내의 물질이동(확산)이 반응속도를 지배하는 반응으로 되어 반응속도는 생성물층의 두께가 증가함에 따라 느려져 반응이 100% 진행하기는 쉽지 않다.

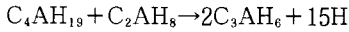
C₂S도 C₃S와 같은 양상으로 수화하나 반응성이 낮으므로 수화는 더욱 느리다.

4. 알루미늄산칼슘의 수화반응

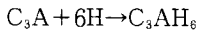
C₃A는 물과 반응하면 많은 열을 내면서 급격하게 수화가 진행된다.



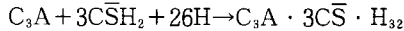
이들 수화물 C₄AH₁₉ (또는 C₄AH₁₃으로 표시하는 사람도 있다)나 C₃AH₆는 안정상이 아니므로 곧 C₃AH₆ (hydrogarnet)로 바뀐다.



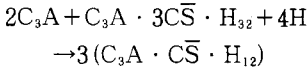
즉 이 두 반응은 다음과 같이 종합할 수 있다.



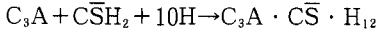
C₃A의 수화반응시 석고가 존재하면 반응은 다음과 같이 진행된다.



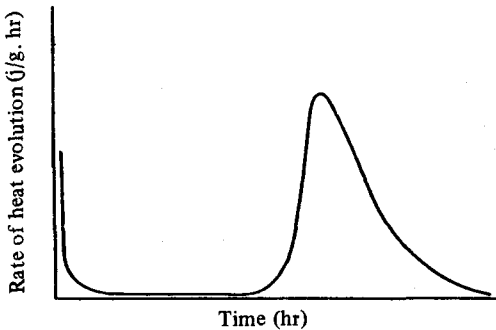
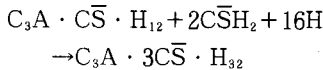
이 수화생성물 C₃A · 3C \bar{S} · H₃₂ (ettringite)는 안정한 수화물로 C₃A 입자표면에서 생성하여 C₃A의 수화를 억제하나, 충분한 황산염이 존재하지 않으면 즉 SO₄²⁻ 농도가 저하하면 ettringite는 불안정하게 되어 monosulfate로 바뀐다.



즉 이 두 반응을 종합하면



Monosulfate상은 새로 석고와 공존하면 다시 ettringite를 생성한다.

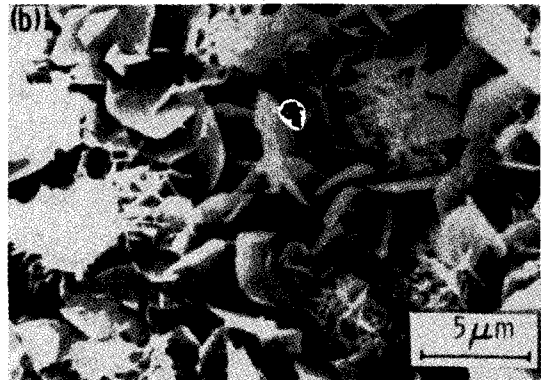


〈그림-3〉 Typical calorimetric curve of hydration of C₃A in the presence of calcium sulfate

석고가 존재할 때 C₃A의 수화시 발열속도 곡선은 〈그림-3〉과 같다. 수화직후 C₃A와 CaSO₄와의 반응에 의하여 ettringite의 생성에 의한 발열이 일어나고 액상중의 SO₄²⁻가 소비된 후 미수화 C₃A와 ettringite와의 반응에 의한 monosulfate의 생성에 의하여 두번째 발열이 일어나는데 이 시기는 황산염의 양에 따라 다르며 석고 공급량이 많으면



(a)



(b)

〈그림-4〉 SEM micrograph of ettringite (a) and calcium monosulfoaluminate hydrate (b)

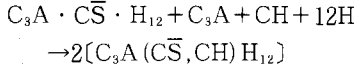
Hydration products of C₃A

〈表-4〉

C $\bar{S}H_2$ / C ₃ A	Products
3.0	ettringite
3.0~1.0	ettringite + monosulfate
1.0	monosulfate
< 1.0	monosulfate - C ₄ AH ₁₃ solid solution
0	C ₃ AH ₆ C ₄ AH ₁₃ + C ₂ AH ₈

ettringite는 오래동안 안정한 상태가 된다.

포틀랜드 시멘트에 석고가 존재하지 않으면 C₃A의 빠른 반응으로 급결(flash setting)을 일으키므로 적당량의 석고를 가하여 C₃A의 반응을 조절한다. 보통 포틀랜드 시멘트는 12~36시간에 석고가 소비되고 monosulfate로 변화하며 석고의 양이 적으면 ettringite가 monosulfate로 되고 미반응 C₃A가 남는다. 이런 경우 C₃A(C \bar{S} , CH)H₁₂ 고용체가 생성된다.



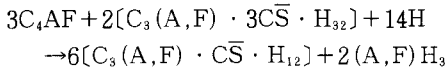
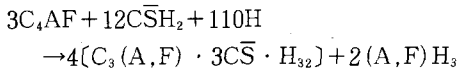
C₃A의 수화생성물은 <表-4>와 같다. <그림-4>는 석고 존재시 C₃A의 수화생성물인 ettringite(위)와 monosulfate(아래)의 주사현미경 사진이다.

저황산염인 monosulfate C₃A · C \bar{S} · H₁₂ (4 calcium aluminate monosulfate-12 hydrate)는 AFm 상(Al₂O₃-Fe₂O₃-monosulfate, 시멘트 수화물에서 Al의 일부가 Fe로, SO₄²⁻가 다른 음이온으로 치환된 고용체)으로 또 고허산염형인 ettringite C₃A · 3C \bar{S} · H₃₂ (6 calcium aluminate trisulfate-32 hydrate)는 AFt 상(Al₂O₃-Fe₂O₃-trisulfate)으로 불리기도 한다.

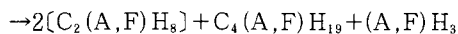
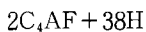
5. Ferrite 상의 수화반응

포틀랜드 시멘트 중의 ferrite 상은 C₆A₂F~C₄AF~C₆AF₂의 연속 고용체로서 그 조성에 따라 반응속도가 달라지는데 철 함량이 많을수록 반응은 늦어진다. 따라서 ferrite 상은 C₃A와 같이 빠른 수화반응은 하지 않으며 발열량도 적다. 산화철은 알루미늄과 비슷한 거동을 하여 수화물중에서 치환된다.

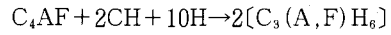
Ferrite 상은 석고가 존재하면,



SO₄²⁻가 존재하지 않는다면,



역학적으로 안정한 상은 C₃(A, F)H₆이다.



<참 고 문 헌>

- 1) H. F. W. Taylor, Proc. 8th Int. Cong. Chem. Cement, Vol. 1, 82 (1986)
- 2) R. Kondo, S. Ueda, Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cement, Vol. 2, 203 (1968)
- 3) S. Brunauer, S. A. Greebering, Proc. 4th Int. Symp. Chem. Cement, Vol. 1, 135 (1960)
- 4) 近藤連一, セメント技術年報, XXIX, 17 (1975)
- 5) H. N. Stein, Cem. Conc. Res., 2, 167 (1972)
- 6) V. M. Nikushehenko, V. S. Khotimchenko, P. F. Rummyantsev, A. I. Malinin, Cem. Conc. Res., 3, 625 (1973)
- 7) H. F. W. Taylor, "Cement Chemistry", P. 162, Academic Press (1990)
- 8) H. N. Stein, J. M. Stevels, J. Appl. Chem., 14, 334 (1964)
- 9) P. W. Brown, J. Pommersheim, G. Frohnsdorff, Cem. Conc. Res., 15, 35 (1985)
- 10) H. M. Jennings, J. Am. Ceram. Soc., 69, 614 (1986)
- 11) D. D. Double, phil, Trans. R. Soc. London, A 310, 53 (1983)
- 12) R. Sicra, in Proc. 6th Int. Cong. Chem. Cement, Vol. 2, Part 1, 138 (1976).
- 13) I. Odler, J. Schüppstuhl, Cem. Conc. Res., 9, 277 (1979)
- 14) P. Fierens, J. P. Verhaegen, Cem. Conc. Res., 6, 337 (1976)
- 15) P. Barret, D. Bertrandie, D. Menetrier, in Proc. 7th Int. Cong. Chem. Cement, Vol. 2, 261 (1980)
- 16) N. R. Greeing, quoted by J. F. Young in Cem. Conc. Res., 2, 415 (1972)
- 17) M. E. Tadros, J. Skalny, R. S. Kalyoncu, J. Am. Ceram. Soc., 59, 344 (1976)
- 18) Z. Q. Wu, J. F. Young, J. Am. Ceram. Soc., 67, 48 (1984)
- 19) 오희갑, 최상훈, 요업학회지, 23, 35 (1986), 24, 133 385 (1987)
- 20) H. F. W. Taylor, Proc. 10th Int. Symp. Reactivity of Solid (1985)