

# 第9回 시멘트化學 國際會議 概觀

李 承 赫 (譯)

〈韓國洋灰工業協會 技術課長〉

제9회 시멘트화학 국제회의가 지난 1992. 11. 23 ~ 28 인도 뉴델리 Taj Palace 호텔 컨벤션센터에서 44개국 530여명이 참석한 가운데 개최된 바 있다. 이 대회는 1918년 런던에서 최초로 열린 이래 1968년 5회 대회 이후 현재까지 6년 주기로 개최 (<表-1>) 되고 있는데 이는 시멘트 화학분야의 연구 실적을 재정리하고 새로운 지식과 경험의 교류를 촉진코자 함에 그 목적을 두고 있으며 금번 대회에서는 ① 크링카의 화학, 구조, 특성, 품질 ② 포틀랜드 시멘트, 혼합시멘트 특수시멘트 및 신시멘트의 개발 ③ 시멘트 및 시멘트계 화합물의 수화 ④ 콘크리트 및 시멘트계 구조물의 성능과 내구성 등 4개 분야의 기조테마를 다루었다.

기조테마에는 지난 1986년 대회 이후의 진보상황이 초대자들에 의해 소개된 기조보고(Generic Theme Reports) 및 기술보고(Specific Theme Reports)에 잘 나타나 있다. 이와 함께 일반보고는 348건이 제출되었으나 236건만이 대회장에서 발표되었다.

모든 발표문은 총 3,500면으로 사전에 6권의 책으로 준비된 바 지난 리우 대회와는 달리 완전히 영어로 되어 있고 발표 또한 국제 공용어인 영어로만 진행되었다.

이제까지의 시멘트 관련 국제회의에서는 시멘트의 생산·소비와 관련하여 이론에 바탕을 둔 시멘트 화학을 중점적으로 다루어 왔던 것에 비해 금번 대회에서는 실제로 발생되고 있는 현안 문제점들에 대한 언급이 많았다는 점이 특징이다(<表-2>).

동 대회에서 언급된 주요 결과들에 대해 F. W. Locher 교수가 요약한 소감을 빌려 정리하면 다음과 같다.

## 1. 시멘트 크링카

EPMA (전자탐침 미량분석)에 의한 연구는 시멘트 크링카 및 그 합성물에 대한 미지의 성분을 규명하는 주요 원천이 되어 오고 있다. 크링카에는 항상 MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, f-CaO 등 이질의 고용체 성분들이 함유되어 있는데 이러한 성분들은 C<sub>3</sub>S / C<sub>2</sub>S비를 크게 변화시켜 평형에 영향을 미치고 있다. 즉 크링카 용융물의 표

역대 회의 개최지

<表-1>

회 수	개최년도	개최지
1	1918	런 던
2	1938	스톡홀름
3	1952	런 던
4	1960	워싱턴
5	1968	도오쿄오
6	1974	모스크바
7	1980	파리
8	1986	리우데자네이루
9	1992	뉴델리
10	1997	스톡홀름

면장력은  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$  등에 의해 현저하게 저하되기 때문에 크링카의 입자가 작아지는 결과를 낳게 되는 것이다.

키른 소성대에서 크링카 입자가 형성되기 위해서는 약 15 ~ 25%의 크링카 용융물이 존재해야 하는데 이 비율이 낮으면 여타 동일한 조건에서 굵은 입자의 크링카가 되기보다 더 많은 분쇄전력을 요하게 되는 더스트가 많고 입자가 작은 크링카가 만들어지게 된다.

$\text{CaO}$ 가 다량 함유된 타산업에서의 부산물 또는 폐기물이 크링카의 원료로 이용되고 있는데 이러한 물질은 순도가 낮은 석회석을 사용할 수 밖에 없는 여건하에서는  $\text{CaO}$  성분을 보충하는 부원료로서 이용될 수 있기 때문이다. 자원의 효율적인 이용 측면에서 보면 가연성 폐기물 연료를 빼 놓을 수 없는데 이의 이용에 있어서도 전세계적으로 확대 시도되고 있는 추세이다.

여러가지 원소들, 이들은 크링카 원료속에 제2의 또는 미량성분으로 함유되어 있거나 인위적으로 첨가되어짐으로써 용제로 작용하여 크링카 상의 열역학적 안정성 또는 수화반응성에 영향을 미치게 된다.

이 원소들이 용제로 작용하면 소성온도가 낮아짐은 물론 용융물이 먼저 생성되어 점도 또는 표면장력이 낮아지게 되므로  $\text{C}_3\text{S}$ 의 생성을 촉진하게 된다. 광화제는 이러한  $\text{C}_3\text{S}$ 의 안정입계를 낮추어 매우 낮은 온도에서도  $\text{C}_3\text{S}$ 의 생성을 가능케 한다.

$\text{Na}^+$ 와  $\text{K}^+$ 는 황산염과 결합하지 않으므로  $\text{C}_2\text{S}$ 와  $\text{C}_3\text{A}$ 의 결정격자 속에 편입하여 양 조성물의 반응을 촉진시킨다. 이 때문에  $\text{C}_2\text{S}$ 가 많은 시멘트는 더 빨리 굳게 되고,  $\text{C}_3\text{A}$ 가 많은 시멘트는 더 빨리 응결하게 된다. 여러 가지의 중금속은 일부 대체연료중의 농도가 증가함에 따라 발견되고 있는데 이로부터 소성과정에서 석회화합을 촉진시키고 실리케이트의

#### 제9회 시멘트화학 국제회의의 테마

<表-2>

기 조 테 마	I	크링카의 화학, 구조, 특성, 품질
	I - A	신공정에 의한 크링카 생성
	I - B	저품위 연료, 가연성 폐기물 및 종래와 다른 원료의 영향
	I - C	광화제, 개량제 및 활성화제 사용의 영향
	I - D	에너지 절약 및 환경지표의 영향
기 조 테 마	II	포틀랜드 시멘트, 혼합시멘트, 특수시멘트 및 신시멘트의 개발
	II - A	포틀랜드 시멘트 및 혼합시멘트의 진보
	II - B	비포틀랜드 시멘트의 개발
	II - C	DSP, CBC 등을 함유하는 시멘트계 화합물
기 조 테 마	III	시멘트 및 시멘트계 화합물의 수화
	III - A	저온, 실온, 고온에서의 시멘트 수화의 진보
	III - B	시멘트계 수화물의 구조, 조성, 특성
	III - C	수화 시멘트 페이스트의 구조 모델
	III - D	혼화제의 영향
기 조 테 마	IV	콘크리트 및 시멘트계 구조물의 성능과 내구성
	IV - A	콘크리트의 내구성에 대한 초기이력의 물리화학적 양상
	IV - B	모델에 의한 시멘트-골재의 적합성과 구조특성의 관계
	IV - C	환경 영향에 따른 물리화학적, 생체학적, 열적 붕괴
	IV - D	특수콘크리트와 그 합성물
포 스테 터 테 마		크링카, 특수시멘트, 수화물 및 콘크리트 구조물에 대한 물리화학적 진보, 특성화, QC 기술 및 시스템

수화반응을 촉진시키게 된다. 바륨은 일부 산업폐기물 속에 함유되어  $C_2S$ 의 경화를 촉진시키고 폴리브렌은 크링카 용융물속에서 농축되어 점도와 표면장력을 낮춤으로써 석회화합을 촉진시킨다. 크링카속의 불화물은 응결을 지연시키며  $F^-$ 함량이 어느 일정치에 달할때까지는 강도가 증가되다가 그 이후에는 함량이 높아질수록 강도가 저하된다. 28일 강도의 최고치를 얻기 위해서는 약 0.5wt.%가 최적치이며 초기강도를 위해서는 0.2wt.%가 적당하다.  $CaSO_4$  또는  $BaSO_4$  그리고  $CaF_2$ 의 혼합물은 광화제로서 특히 효과적인 것으로 나타나 있다.

연료에너지의 절약은 용제 또는 광화제를 사용함으로써 실현될 수 있다. 이는 최적의 경제성을 달성기 위해 키른내에 단 5%의 양만으로도 가능하다. 그러나 용제나 광화제는 소성온도를 현저히 낮출 목적으로 사용하는 것이 좋은데 예로서  $F^-$ 와  $SO_4^{2-}$ 가 복합적으로 첨가되면 100 ~ 180°C가 낮아지게 된다. 또한 이 방법은 키른으로부터 배출되는  $NO^x$ 의 실질적인 감소를 가능케 한다.

색다른 에너지 절감 방법으로서 원료중의  $CaCO_3$  함량을 낮추어 소성하는 방법이 기대되고 있으나 크링카중의  $CaO$  함량이 낮아진 만큼  $C_2S$  함량이 많아지기 때문에 시멘트 분쇄에너지가 현저히 높아지는 결과를 초래하게 되어 아직은 이론에 불과할 뿐이다.

환경보전에 대한 욕구가 장차 끊임없이 증대될 것으로 예상되기 때문에 더불어 이를 위한 설비가 지속적으로 개발될 것으로 기대된다. 이를테면 특히 휘발성분들은 키른의 가동 및 크링카의 품질에 영향을 미칠수가 있는데 알칼리, 중금속, 황, 염화물, 불화물 등은 연료나 원료로부터 발생되는 탄소 성분과 함께 증발 및 응축과정이 순환하여 키른 또는 예열기의 일정부위에 코팅을 형성케 한다.

활성 belite 시멘트에 있어서  $C_2S$ 는  $\alpha'$ -변형태로 존재하는데 알칼리 및 크링카의 급냉으로 안정화 된다.  $SO_3$ 의 활성화는 LSF가 78 ~ 82에 있을 때만 효과적이다.

시멘트 제조공정상 문제점에 대한 특별보고로서 H. Uchigawa는 일본내 시멘트 제조공정기술의 새로운 개발에 관해 짧은 소개를 한 바 있다. 이에 새로운 유동층 소성방식이 일본 시멘트 업계와 설비사 공동으로 개발된 바 있는데 파일릿 플랜트 시험

결과  $NO_x$  배출을 현저히 감소시키고 연료원단위도 상당히 절감시킬 수 있는 것으로 나타났다. 이밖에 일본의 폐기물 연료 사용비율은 1981년의 3.1%에서 1991년에는 8.3%로 증가된 것으로 보고 되었다.

## 2. 포틀랜드 시멘트, 혼합시멘트, 특수시멘트, 신시멘트의 개발

크링카에 함유된 제2의 성분들은 시멘트의 응결·경화에 지대한 영향을 미치는데 특히  $Na_2O$ 는 응결을 가속화하며 초기강도를 증대시킨다. 황산염의 함량이 높으면  $C_3S$ 의 함량을 감소시키고  $C_2S$  함량을 증가시켜 강도 저하를 유발하게 된다. 대다수의 공업용 크링카 및 시멘트에 있어서  $C_3S$ 의 함량,  $C_3S$  결정의 크기, 수용성 알칼리 함량 등 강도에 실질적인 영향을 미치고 있는 것이 회귀분석조사에서 나타났다. 그리고 대부분의 일반보고는 생산 부문과 여러 가지 belite 시멘트의 성분과 특성 등에 관해 조사되어 있다. 특기할점은 Calcium ferrite sulphate ( $C_4F_3 \cdot SO_3$ )는 Calcium aluminate sulphate ( $C_4A_3 \cdot SO_3$ )와 함께 초기강도 증진을 위해 적합하다는 점이다.

여러 가지 야금공정에서 부산되는 고로슬래그는 입상으로 공급되어 슬래그 시멘트 제조원료로 사용된다.  $CaO$  함량이 풍부한 슬래그는 잠재수경성을 가지며  $CaO$  함량이 부족한 슬래그는 포졸란 특성을 가진다. 또한 입상슬래그는 5% 이하의 적은 결정성분으로도 분쇄성을 개선시키고 수경성을 증대시킨다.

천연포졸란이나 소결점토로 제조된 포졸란 시멘트의 수경성은 포졸란이나 점토의 종류에 따라 상당한 차이가 있으며 특히 온도에 의해서도 상당한 영향을 받는다. 인공 포졸란으로서 플라이 애쉬의 특성은 시멘트 제조상 중요한데 이러한 특성인자로서 유리질 함량, 유리의 응력과 균열, 입도분포, 미연탄소 등이 있으며 포졸란의 특성은 유리질의 분율에 있다. 플라이 애쉬는 구형으로서 속이 비어 있는 것도 있으며 유리질을 20wt.% 이상 함유하고 있기 때문에 높은 수화반응도를 가진다.

Pfa 시멘트의 수화는 유리표면에 밝게 예칭된 부분으로부터 시작하는데 이는 7일 이후에 뚜렷하게 볼 수 있으며 28일 이후에는 1 ~ 2 $\mu m$ 의 입자들이

완전히 반응한다. 이의 칼슘실리케이트는 그 수화물이 생성되기 전에 먼저  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 유리입자 표면에 침착된다. 그리고 기타의 수화물로서는 tetracalcium aluminate 수화물로서  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ , gehlenite 수화물로서  $\text{C}_2\text{ASH}_5$ 이 있으며 이후에는 hydrogarnet으로 된다.

실리카 폼은 실리콘 및 실리콘합금제조공정의 부산물로서 대부분이 90% 이상의 비정질  $\text{SiO}_2$ 로 구성되어 있어서  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 급격하게 반응하여 칼슘실리케이트 수화물이 되는 경화특성이 있다. 단지  $15 \sim 25\text{m}^2/\text{g}$ 의 높은 비표면적을 가지며 평균입자 크기가 약  $0.1\mu\text{m}$  정도로 미세하기 때문에 매우 많은 혼합수량을 필요로 한다. 대체로 콘크리트에는 혼화제를 사용치 않고 시멘트에 대해 약 5wt. %로 제한하고 있다. 이는 매우 높은 포졸란 활성도로 인해 경화 시멘트 페이스트 중의  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  함량을 실질적으로 감소시키는데 실리카 폼을 시멘트에 30wt. % 정도 혼합하면 14일 이후부터는 거의 검출되지 않는다.

왕겨재 또한 시멘트 콘크리트 혼합재로 사용될 수 있다. 이는 왕겨를  $350 \sim 600^\circ\text{C}$ 에서 연소시켜 얻을 수가 있는데 유동층 하소기에서는 90 wt. % 이상의 비정질  $\text{SiO}_2$ 가 만들어 진다.

DSP 및 MDF 재료는 특수시멘트로 분류된다. DSP 재료는  $0.5 \sim 100\mu\text{m}$  크기의 포틀랜드 시멘트가  $70 \sim 80\text{wt.}\%$ 이며 나머지  $20 \sim 30\text{wt.}\%$ 는  $0.005 \sim 0.5\mu\text{m}$  크기의 초미립 재료로서 시멘트 입자 사이의 공간을 충전한다. 이에 혼화제와  $W/C = 0.14$  정도의 소량의 물을 혼합하면  $120 \sim 250\text{N}/\text{mm}^2$ 의 대단히 높은 압축강도에 달하게 된다. 반면에 매우 부서지기도 쉽다. 그러나 이러한 기계적 특성은 섬유보강으로 개선될 수 있다.

MDF 재료는 포틀랜드 시멘트 또는 고알루미나 시멘트에 하이드록시프로필 메틸셀룰로오스(HMC), 폴리아크릴아미드 또는 가수분해한 폴리비닐아세테이트 등의 수용성 폴리머를 혼합하여 만든다. 이에 딱딱한 가소성 혼합물을 섞어 가압성형하면 상온 또는 그 이상의 온도에서 경화한다. MDF 재료는 포틀랜드 시멘트를 주성분으로 하면 20% 정도의 기공률로서  $150\text{N}/\text{mm}^2$ 의 압축강도를 얻을 수 있으며, 고알루미나 시멘트를 주성분으로 하면 기공률이 5% 정도로서  $300\text{N}/\text{mm}^2$ 의 압축강도를 얻을 수 있다.

그러나 MDF 재료는 수분을 흡수하게 되면 폴리머가 부풀어서 강도가 현저하게 저하된다.

결합재로서 코로슬래그 미분말에 플라이 애쉬나 포졸란을 혼합하고 활성화제로서 알칼리성 재료를 첨가한 것을 F-시멘트로 명명하고 있다. 이러한 것은 매우 높은 함량의 포졸란과 알칼리성 활성화제로 만든 포졸란 시멘트에 속한다고 볼 수 있다.

고알루미나 시멘트는 약  $22^\circ\text{C}$ 의 온도에서 수분을 흡수하면 불안정해져서 실질적인 강도에 영향을 주는  $\text{CAH}_{10}$ 으로 변환되기 때문에 그 사용에 상당한 제약이 따른다. 이는 먼저  $\text{C}_2\text{AH}_8$ 로 변하고 다시 젤라틴질의  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로 변환한뒤  $\text{C}_3\text{AH}_6$  및 gibbsite인  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ 로 된다. 그러나 다량의 코로슬래그를 첨가함으로써 변환을 억제할 수 있는데, 이로써  $\text{CAH}_{10}$  대신 더욱 안정한 gehlenite 수화물인  $\text{C}_2\text{ASH}_5$ 로 된다. 이렇게 되면 시멘트의 실질적인 경화속도는 느려지지만 강도저하는 없다.

특별보고로서 A. K. Mullick는 「포틀랜드 시멘트의 진보와 산업폐기물의 활용을 위한 지속적인 개발」이라는 제목으로 시멘트 산업의 에너지 절약을 위한 노력을 소개하고 있는데 가능한 한 제한된 천연원료를 보존하기 위해 타산업의 부산물이나 폐기물의 사용을 적극 권장하고 있다. 이 목표에는 시멘트 생산공정 기술 및 시멘트 조성 모두의 변화가 요구된다.

그리고 건축물의 안전성에 대한 요구 또한 증대되고 있는 시점이지만 낮은 CaO 함량의 크링카로 만든 시멘트를 건축물에 적용코자 하는 유효한 생산활동 경험이 없기 때문에 기존 조성의 포틀랜드 시멘트를 대체할 수 있게 될지는 아직 의문시되고 있다. 다만 실질적으로 가장 큰 중요 현안은 산업부산물의 이용에 있다고 하겠다.

### 3. 시멘트의 수화

칼슘실리케이트 수화물은  $\text{C}_3\text{S}$ 가 수화될 때 생성되는데 이는  $1.7\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 의 화학식에 상당하는 조성을 가진다. 결합수 n은 건조상태에 따라 달라지는데 상대습도가 90%일때  $n=4$ , D-drying ( $-79^\circ\text{C}$ 에서 얼음 증기의 분압) 상태에서는  $n=1.2$ 가 된다. 물의 양에 따른 밀도의 변화는  $n=4$ 일때  $1.85 \sim 1.90\text{g}/\text{cm}^3$ 이며  $n=1.2$ 일때는  $2.39\text{g}/\text{cm}^3$

로 된다. 이에 완전히 수화하기 위한 이론적인 최소 W/C 비는 0.42이다. 활성 실리카가 부여됐을 때 수화물은 적은 CaO 함량의 C-S-H가 생성되는데 수분의 존재하에서 D-drying이 약 1일때 C/S = 1.4 ~ 1.5, S/H=3.8 정도가 된다.

C-S-H는 C<sub>3</sub>S가 수화할 때 생성되어 침상, 긴 조각 모양 또는 얇은 판상을 이루지만 젤라틴질의 외피 안쪽인 핵심 주위까지는 먼저 반응하지 않는다. 따라서 이는 원래의 C<sub>3</sub>S 입자 표면 내부의 C-S-H와 처음부터 혼합수로 채워져 있던 입자 사이공간에 존재하는 외부의 C-S-H와 구별할 필요가 있다.

C-S-H의 구조를 이루는 원소들은 [CaO<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>층 양쪽에 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 사면체로 구성되어 있다. [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 사면체는 유리상태 (축합률 0)로 존재하거나 2, 3 또는 그 이상의 축합형을 이루고 있는데 이는 사면체 (1, 2... n의 축합률) 모서리의 산소원자끼리 연결되어 있다. 실리카의 축합률은 다른 방법도 있겠지만 요즈음은 핵자기 공명(NMR) 분광법으로 측정되고 있는데 이로부터 수화된 것과 수화되지 않은 것을 구별가능함에 따라 실리케이트를 정량할 수가 있다.

C-S-H는 수화개시 12시간 동안은 먼저 유리된 [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 사면체만 수화되다가 그 이후 2개 이상의 사면체 수화가 진행된다.

칼슘실리케이트의 또다른 수화물은 C<sub>2</sub>S의 진행과정에 생성된다. 그러나 축합률은 C<sub>3</sub>S에서 보다 더 높다. C<sub>3</sub>S 및 C<sub>2</sub>S의 혼합물에서 C<sub>2</sub>S의 수화는 실제로는 C<sub>3</sub>S에 의해 가속화 된다. 그러나 역으로 C<sub>3</sub>S 또한 C<sub>2</sub>S의 수화에 의해서도 가속화되기도 하므로 시멘트에서의 C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S는 수화방식이 서로 유사하다고 볼 수 있다.

본질적으로 슬래그, 포졸란, pfa, 실리카 폼, filler 등이 수화될 때도 포틀랜드 시멘트로부터 생성된 것과 같은 수화물이 생성된다. 그러나 대체로 칼슘실리케이트의 C/S 몰비는 현저하게 낮다. 예를 들면 약 40wt.%의 플라이 애쉬가 혼합된 pfa 시멘트에서는 평균 1.2 정도에 불과하며 이 또한 플라이 애쉬 입자 주위는 더 낮고 크링가 입자 근처는 높게 나타나고 있다. Ca(OH)<sub>2</sub> 함량과 C/S 비의 저하는 특히 실리카 폼 시멘트에서 현저하다. 그리고 고로슬래그가 함유된 경화시멘트 페이스트에서 「내부」 수화물은 Al 및 Mg 수준이 매우 높은

칼슘실리케이트 수화물이다.

경화시멘트 페이스트의 물리적·기술적 특성에 있어서 중요 인자는 그의 구조로서 여러가지 모델이 제시되고 있다.

Powers와 Brownard의 모델을 소개하자면 다음과 같다. 경화시멘트 페이스트는 수화물은 물론 시멘트의 미수화된 부분과 모세공극으로 이루어져 있다.

일정량의 수화물에 결합된 물은 증발될 수 없으며 수화물의 주요부분은 극히 미세한 입자의 젤라틴질로 구성되어 있다. BET 비표면적이 약 200m<sup>2</sup>/g인 미세한 입자는 수증기를 흡수한다. gel 기공률로 불리는 gel 입자간의 공극은 피할 수 없는 것으로서 W/C 비나 시멘트의 수화율에 관계없이 경화시멘트 페이스트 부피의 28vol.%를 차지한다. 그리고 시멘트 페이스트가 완전히 수화하기 위해서는 적어도 0.38의 W/C 비가 필요하다. gel 입자의 응집성은 판데르발스 힘에 따르며 수축, 팽창, 왜곡 등은 건조하거나 습해 질때 또는 기계적 응력에 의해 gel 입자 표면에 흡수된 수막의 형성이 불안정해지기 때문이다.

Feldmann과 Sereda의 모델에 의하면 칼슘실리케이트 수화물은 경화시멘트 페이스트의 기본성분으로서 구조상 내부층위의 물 분자가 저장될 수 있는 곳에는 적지만 약한 결정의 토베르모라이트 층이 생긴다고 한다. 따라서 내부 층 공간은 기공률로 분류되지 않으며 gel 공극도 없다. 그러므로 기공률은 내부층공간을 차지하지 않는 일정한 조건을 만족하는 매체로서 이소프로판올, 질소 또는 헬륨으로만 측정되어질 수 있다. 흡수 등온선은 전환될 수 있는 영역과 없는 영역을 가지며 매우 강한 자기이력을 나타낸다. 화학적으로 결합된 물은 물 분율로 표시할 수 있는데 이는 경화시멘트 페이스트가 11%의 상대습도 분위기에서 초기 건조된 이후에도 평형을 유지하기 위해 시료속에 존재하게 된다. 수축, 팽창은 두께의 변화로 인해 내부 층간수가 방출되거나 다시 합쳐지기 때문인데 이는 전환될 수 없는 층의 배열이 원인이다. 왜곡은 층들 사이에서 미끄러짐과 응력작용이 생기기 때문이며 또한 C-S-H 층에서 축합률의 변화도 원인이 된다.

Wittmann과 Munich의 모델은 경화시멘트 페이스트는 미소다공성의 dry gel(xerogel)로서 이는

흡수작용으로 자유표면에너지가 변화되었기 때문인데 특히 수분상태의 변화로 인해 강도의 변화를 가져올 수 있다는 사실을 암시하는 것이다.

Dimon 등의 모델은 Feldmann과 Sereda 모델과 유사하나 2가지 형태의 gel 공극을 구별하고 있는데 이는 총 사이의 큰 gel 공극과 이와 유사한 내부의 gel 공극이다.

Taylor의 모델은 토베르모라이트 ( $C_5S_6H_8$ )와 Jennite ( $C_9S_8H_{11}$ )의 구조를 이루는 원소들의 결합으로서 C-S-H 구조를 해석하고 있다. 이는 경화시멘트 페이스트의 연구결과에서와 마찬가지로 여러 가지의 C/S 비와 물의 양에 따른 C-S-H의 변화로서 설명할 수 있다.

#### 4. 콘크리트 및 시멘트계 구조물의 성능과 내구성

콘크리트의 내구성은 철근부식, 동결융해, 알칼리 골재반응, 화학적 침식 특히 황산염에 의한 팽창 등에 의해 크게 손상된다. 이 가운데 콘크리트 속의 철근과 기공액이 접촉하여 생기는 부식은 콘크리트나 철근의 불균질로 인해 철근 표면에서 위치의 변화가 생기기 때문인데 이로부터 용액 속의  $Fe^{2+}$  이온에 의한 양극 및 물과 물에 용존된 산소로부터  $OH^-$  이온을 이루는 음극의 국부전지를 형성하게 된다.

용액이 이와 같은 전장의 영향을 받으면 양극으로 확산되어  $Fe^{2+}$  이온은 수산화철 형태로 반응하게 되는데 공극용액과 확산작용이 매우 중요한 요소가 됨을 알 수 있다. 그러므로 W/C 비를 낮출수록 부식의 위험성을 줄일 수 있으며 또한 슬래그, 플라이 애쉬 또는 실리카 폼 등의 혼합물을 높임으로써 콘크리트의 침투성을 감소시킬 수 있다.

철근의 표면을 안정화시키는 콘크리트의 알칼리도는 콘크리트의 탄산화로 인해 낮아지게 되는데 공기중의  $CO_2$ 와 콘크리트와의 반응은 상대습도가 50 ~ 65°C 일때가 가장 빠른 것으로 나타나고 있다. 높은 기공률 및 투수성, 낮은 시멘트 함량, 높은 W/C 비, 부적절한 양생 등은 콘크리트의 탄산화를 촉진시키는 원인이 된다. 여러분야의 연구결과가 있지만 요는 시멘트의 종류와 양생조건에 관심을 두는 것이 탄산화 방지에 효과적이라고 볼 수 있다.

철근의 부식방지는 염화물에 의해 손상된다. 이것은 신선한 콘크리트에 함유되어 있거나 외부로부터 침투되는 수가 있는데, 염화물의 발생원은 해수나 해빙제 또는 PVC 조각가스이다. 이는 용액으로서, 확산 범위가 작아도 탁월하게 침투되며 침투속도는 콘크리트의 확산저항과 수화된 시멘트의 결합력에 따라 다르다. 염화물의 수송은 골재와 경화시멘트 페이스트 사이의 경계층에서 주로 이루어지기 때문에 염화물이 콘크리트 속으로는 이동할 수 없으며 따라서 염화물의 함량이 최대치에 달해도 콘크리트 품질이나 철근 포위상태로 인한 철근의 부식은 없다는 결론이다. 이에 용액에 포함된 다른 이온 특히  $OH^-$  이온이 중요한 인자로서 단지 시멘트의 염화물 결합력 측정만으로는 충분치 않다는 점이 다.  $Cl^-$  이온의 한계치에 대해서는 다방면의 연구결과가 있으나 대체로 시멘트에 대해 0.4 ~ 2.2wt. % 정도로 나타나 있다.

반복되는 동결융해 사이클은 콘크리트에 팽창현상을 일으켜 손상을 입히게 되는데 이는 공극수의 이동으로 생기는 삼투압으로 인해 팽창된 물이 결빙되면서 부피팽창을 가져오기 때문이다. 따라서 동결융해에 대한 강도는 급속히 물을 흡수하게 되는 모세공극량에 따라 결정된다. 특히 AE제를 사용하지 않고도 영하에 견딜 수 있는 불침투성 콘크리트를 얻기 위해서는 60 ~ 120N/mm<sup>2</sup>의 높은 강도를 필요로 한다. 실험실에서 간혹 나타나는 콘크리트의 손상은 ASTM C 666 시험방법에서와 같은 지나치게 가혹한 조건에서 시험하였기 때문이다. 또한 경화시멘트 페이스트 및 골재의 열팽창계수에 큰 차이가 있기 때문이라는 견해도 있다.

알칼리-골재반응은 알칼리-실리케이트 반응 및 알칼리-탄사염 반응의 두가지 경우 모두를 의미하는데 이 또한 콘크리트 팽창의 원인으로 동일하게 취급되어 왔다. 알칼리에 민감한 실리카로서는 단백석(opal), 옥수(chalcedony), 이형 석영(quartz), 화성암으로서 유문암(rhyolite), 안산암(andesite), 침전암으로서 경사암(greywacke) 및 판상 점토, 변성암으로서 천매암(phyllite) 등이 있다. 특히 점토를 함유하는 돌로마이트질 석회석은 알칼리에 매우 민감한 탄산암이다.

알칼리 반응에 의한 콘크리트의 손상을 피하기 위해서는 저알칼리 시멘트를 사용하거나 고로슬래

그, 천연포졸란, 플라이 애쉬 또는 실리카 폼 등의 혼합재를 사용하는 방법이 있다. 그러나 팽창현상에는 여러 가지 원인이 있으며 실험실내에서 신속하게 시험할 수 있는 표준규격 또한 마련되어 있지 않으므로 그 효용성에 대해서는 신뢰할만한 평가를 내릴 수가 없다.

황산염의 팽창은 에트링가이트의 생성에 의한 것으로서 에트링가이트 결정의 성장은 결정화 속도, 분말도, pH 값 등의 주위 상태에 따라 변한다.

황산염에 대한 콘크리트의 저항성에 대해서는 시멘트의 성분보다도 불침투성 구조가 더 중요하다. 즉 매우 낮은 W/C 비의 콘크리트는 포틀랜드 시멘트의 성분에 관계없이 혼화제를 첨가함으로써 높은 황산염 저항성을 가질 수 있다. 또한 고로슬래그, 플라이 애쉬, 실리카 폼 등의 혼합재를 사용하면 상당한 불침투성 구조를 얻을 수 있다.

F. W. Wittmann이 소개한 특별보고 「Implementation of durability」에서는 오늘날의 콘크리트를 그 기계적 특성에 따라 분류하는 경향이 있으나 그 내구성을 설명하는데는 충분치 않다고 보고 있다. 본 대회에 제출된 보고서들에서는 콘크리트 구조물의 내구성을 보충하기 위해 필요한 측정방법들이 소개되고 있다.

<譯者註 : 본문은 제9회 시멘트화학 국제회의에서 발표된 보고서의 전반적인 검토내용으로서 독일의 F. W. Locher 교수가 ZKG(No. 4, 1993)에 기고한 것을 내용 중심으로 번역한 것임. 본문 중에는 저자와 독자의 견해가 일치하지 않는 부분이 있을수도 있음.> ▲

<기초보고 및 기술보고의 주요 저자와 제목>

#### Cement clinker

M. Moranville-Regourd (France) and A. I. Boikova (Russia) **Chemistry, structure, Properties and quality of clinker**

V. Johansen (Denmark) and T. V. Kouznetsova (Russia)

#### **Clinker formation and new processes**

S. C. Ahluvalia and C. H. Page (India) **Effect of low-grade fuels, combustible wastes and non-traditional raw materials**

G. K. Moir and F. P. Glasser (Great Britain) **Mineralizers, modifiers and activators in the clinkering process**

S. Sprung (Germany) and M. Delort (France) **Effect**

**of energy conservation and environmental control measures on clinker properties**

#### Portland cement, cements with interground additives, special cements, new cements

K. C. Narang (India) **Portland cement and cements with several main constituents**

A. K. Chatterjee (India) **Special and new cements**

R. Sersale (Italy) **Advances in Portland cements and cements with several main constituents**

J. B. Udachkin (Russia) **Cements with several main constituents**

Su Muzhen (P. R. China), W. Kurdowski (Poland) and F. Sorrentino (France) **Developments in non-Portland cements**

D. M. Roy (USA) **Advanced cement systems including CBS (chemically bonded ceramics), DSP (densified systems containing homogeneously arranged ultra-fine particles), MDF (macro-defect-free systems)**

#### Hydration of cements

F. Massazza (Italy) and M. Daimon (Japan) **Chemistry of the hydration of cements and cementitious systems**

K. L. Scrivener (Great Britain) and W. Wieker (Germany) **Advances in hydration at low, ambient and elevated temperatures**

J. J. Beaudoin (Canada) and P. W. Brown (USA) **The structure of hardened cement paste**

M. Collepardi (Italy) and V. S. Ramachandran (Canada) **Effect of admixtures**

#### Durability of cement-bound building materials

P. K. Mehta (USA), P. Schiessl and M. Raupach (Germany) **Performance and durability of concrete systems**

H. M. Jennings (USA) and Y. Xi (P. R. China) **Cement-aggregate compatibility and structure property relationships including modelling**

A. K. Mullick (India) and S. Chandra (Sweden) **Physico-chemical, biological and thermal degradation, including environmental effects**

A. J. Majumdar (Great Britain) **Fibre-reinforced cement - thin sheets**

S. P. Shah and C. Ouyang (USA) **Effect of fiber-matrix interaction on concrete strength**