



시멘트 응결 조절

이 경 희 (명지대학교 무기재료공학과 교수)

시멘트의 응결 현상

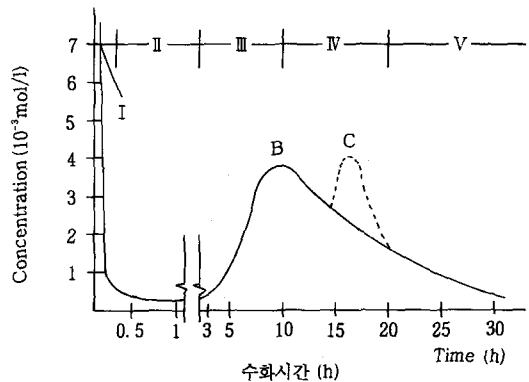
일반포틀랜드 시멘트는 시멘트 크링커에 소량의 석고를 첨가하여 분쇄한 것으로 물과 접촉하면 그 수화에 따른 발열속도는 <그림-1>과 같이 되며, 액상의 각종 이온농도는 <그림-2>와 같이 된다.

<그림-1>에서 0.5시간 이전에 일어나는 급격한 발열은 일반적으로 시멘트 성분중 미반응석회와 알루미늄이트(C_3A , C_4AF) 상의 수화 및 물질의 흡수열 등과 관계되는 것이다.

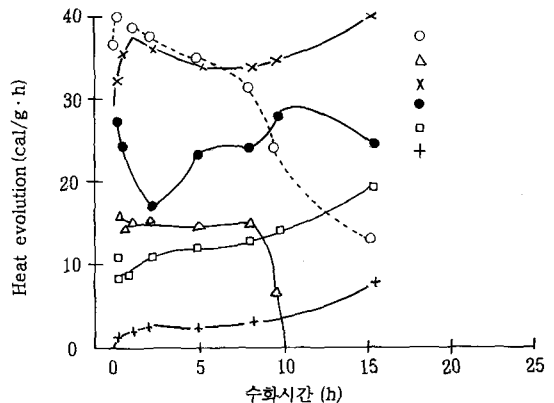
이 때의 반응은 Kondo¹⁾, Skalny²⁾, Regourd³⁾, Young⁴⁾의 C_3S 수화반응 실험결과에 의하면 C_3S 는 물과 접촉하면 Ca^{++} , H_2SiO_2 , OH^- 의 용출이 순간적으로 일어나며 입자 표면 조성이 CaO/SiO_2 비가 3이하로 떨어지게 되며, 그와 동시에 입자 표면에서 C-S-H gel의 얇은 피막이 형성되고 따라서 표면 불활성이 나타나게 된다.

한편 0.5시간부터 약 3시간에 걸친 유도기간에서는 꾸준히 Ca^{++} , H_2SiO_2 , OH^- 의 용출이 서서히 일어나는 기간으로써 <그림-2>에서 볼 수 있듯이 액상의 이온농도는 아직도 과포화 상태를 그대로 유지하게 된다. 수화 3시간 정도로부터 10시간까지에 이르는 급격한 발열은 <그림-2>에서도 볼 수 있듯이 과포화상태의 이온들이 결합되어 용해도가 낮은 C-S-

H(II) 수화물이 본격적으로 형성, 성장하는 기간으로서 시멘트의 응결현상은 이러한 수화물의 본격적



<그림-1> Concentration of ion in solution of cement paste



<그림-2> Heat evolution of OPC.



형성이 시작되는 3시간 전후에서 나타나는 현상이다. 즉 시멘트의 응결은 과포화상태의 액상으로부터 C-S-H(II) 화합물의 생성으로 인한 자유수의 소비와 더불어 이때 생성된 C-S-H(II) 화합물의 특이현상(foil상, 침상 등)으로 인한 수화물, 상호간의 교착으로 인하여 유동성의 상실로 인한 것이다.

시멘트의 응결조절

앞에서 언급하였듯이 시멘트의 응결현상은 시멘트 입자표면에 SiO₂성분이 상대적으로 높은 불활성 피막이 형성되어 수화반응이 수면상태로 들어간 후 비교적 느린 속도로 용해, 확산되어 나오는 Ca⁺⁺, H₂SiO₂, OH⁻ 이온들에 의해 입자 주위 액상농도가 C-S-H(II) 화합물의 과포화 농도로 충분히 높아진 후 비교적 빠른 속도로 일어나는 C-S-H(II) 화합물의 생성 단계에 나타나는 현상이다.

이러한 관점에서 볼 때 응결시간의 조절은 과포화 액상에서 본격적인 C-S-H(II)의 생성을 늦춰 주거나 촉진시켜 주는 작업에 의하여 조절이 가능하다.

시멘트 응결조절은 우선 온도에 의한 조절이 가능하다. 예를 들어 시멘트 양생온도를 5°C로 했을 때와 30°C로 했을 때 즉 겨울과 여름의 경우를 보면 5°C의 경우 초결이 4시간, 종결이 10시간인데 비하여 30°C인 경우 초결이 1시간 30분, 종결이 2시간 30분 정도로 단축된다. 이것은 주로 시멘트의 물에 대한 용해 속도와 온도와의 관계에서 오는 유도기의 길이와 관계된다고 볼 수 있다.

시멘트 속에 들어 있는 석고의 형태 역시 응결시간에 영향을 미친다. Lea⁸⁾의 연구결과에 의하면 이수석고와 반수석고가 시멘트 응결에 미치는 영향은 이수석고(CaSO₄·2H₂O)의 경우 CaSO₄로서 약 2.5%까지는 첨가량에 따라 응결시간이 30분에서 8시간까지도 변화하며, 그 이상 첨가량이 늘어날 경

우 첨가량에 영향을 받지 않으나 반수석고(CaSO₄·1/2H₂O)의 경우에는 CaSO₄로서 2%까지는 이수석고와 같이 첨가량에 따른 응결시간의 변화가 보이지만 그 이상의 양이 첨가되면 오히려 응결시간을 단축시키는 경향을 보이기도 한다. 이와 같은 현상은 이수석고 및 반수석고의 용해속도의 차이에서 오는 초기 C₃A반응에 따른 ettringite 생성 속도 및 형상 요인에 의한 것으로 풀이되고 있다.

응결 지연제의 작용 기구

포틀랜드 시멘트의 응결을 지연시키는 mechanism은 일반적으로 불활성 피막의 시멘트 입자표면에 생성 및 흡착으로 인한 물질이동의 저해라는 설과 액상 용출이온의 착화합물 형성에 의한 칼슘 이온의 안정화 등 두가지의 설로 대별되고 있다.

일반적으로 잘 알려진 시멘트 응결지연제는 유기 물질로는 옥시칼본산과 그 염, 아미노칼본산과 그 염, 알카리가용담백질, 당류 등을 대표적으로 들을 수 있으며 한편 무기질 응결지연 효과를 보이는 혼화제의 경우 일반적으로 잘 알려져 있는 것은 규산화물, 붕산, 인산염, 납산화물, 아연화합물, 동화합물 등이 있다. Kondo⁹⁾ 등은 conduction calorimeter에 의한 방향족 술폰산나트륨 첨가 효과를 연구한 결과 소수기의 길이가 짧은 경우는 응결지연 효과가 없으며 일정 길이 이상일 경우에만 응결지연 현상이 있음을 확인하고 있다.

또한 무기질 응결 지연 화합물은 일반적으로 적당 첨가량 범위에서는 응결지연과 첨가제 양사이에 비례관계를 가지고 있으나 경우에 따라서는 범위를 넘어설 경우 도리어 응결 촉진제로서 역할을 하기도 한다.

더욱이 흥미 있는 현상은 산화동, 산화납, 산화아연 등은 일반적으로 응결지연 현상을 보이지만 반수

석고의 응결에 대한 이들 첨가제의 효과는 단순하지가 않다.

즉 이들 혼화제는 반수석고에 단독으로 첨가되었을 경우 반수석고의 응결지연은 아주 미미하지만 만일 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 나 NaOH 와 같은 알칼리 화합물이 동시에 아주 미량만 존재 하여도 그 지연 효과가 급격히 커지는 현상을 나타낸다.

이와 같은 현상은 어떤 혼화제의 경우는 알칼리성 조건하에서만 칼슘 착화합물이 생성되며 그로 인해 응결지연이 일어난다고 보고 있다. 일반적으로 착염이 생성되면 전해도가 낮아지게 되며 또한 액상에 녹아있는 Ca^{++} 이온의 침전물 생성을 방해하는 요인으로 작용된다. 또한 착염은 일단 생성되면 고상에 흡착되는 성질을 가지고 있으며 Ca^{++} 이온은 칼슘 착염을 형성시켜 불활성화되며 액상의 Ca 농도가 높아지더라도 Ca^{++} 농도는 낮아져 과포화 용액으로부터 수화물 석출은 자연 늦어지게 된다. 이와 같은 현상들은 모두 착염의 형성에 의한 시멘트 응결지연의 좋은 예이다.

한편 불활성 피막설은 일반적인 유기질 지연제에서 나타나는 고분자의 시멘트 입자 흡착설과 C_3A 입자의 초기 수화 지연의 원인으로 생각되어지는 ettringite와 같이 일정 수화 생성물 및 불활성 침전물의 미수화 입자 표면에서의 Topochemical reaction에 의한 표면 코팅의 경우는 CaO 의 수화 반응시 표면에 CaF_2 와 같은 생성물이 생성되어 물질 이동을 지배하는 경우 등이 좋은 예가 되고 있다. 그러나 여기까지 검토된 결과들은 그 어느것도 모든 수화 지연 현상을 충분히 설명해 주지는 못하고 있으며, 불활성 물질의 흡착, 침전 화합물의 입자 표면 코팅 및 착염 형성설 등이 동시에 일어나는 경우도 있을 것으로 사료된다. 단 첨가물에 따라 그중 어느것이 중심적 역할을 하느냐 하는 것이 열쇠가 된다.

고알루미나계 시멘트의 응결 지연

일반시멘트+알루미나시멘트+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 같은 조성의 초속경시멘트의 응결 조절제로서 그루콘산 칼슘을 첨가 시켜 pH12~13을 유지시키면 이들은 칼슘과 착염을 형성시켜 응결을 3분 이상 지연시킬 수 있다.

内川^[11]씨는 초속경 시멘트의 수화에 미치는 붕산의 영향에 관한 연구 결과에서 초속경 크랭커 [$\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$ (25%), C_3S (62%)]에 17%의 무수석고를 혼합시킨 초속경성 시멘트에 구연산 및 붕산을 0.1~0.6% 첨가시켜 지연특성을 비교 검토하였다.

그 결과에 의하면 지연제의 액상으로부터의 소실 속도는 붕산의 경우가 구연산에 비하여 빠르며 이온농도의 경시변화를 보면 구연산이나 붕산의 경우 모두 plain일 때 비교하여 액상속의 Ca^{++} , SO_4^{--} 이온 농도는 높게 나타나고 OH^- 이온 농도는 낮게 나타나며 붕산의 경우가 구연산보다 동일한 효과를 나타내기 위하여 소요량이 많아진다.

시멘트가 물과 접촉한 직후의 이온농도는 붕산을 첨가했을 경우 Ca^{++} , SO_4^{--} 이온 농도가 극히 낮아지며, 저농도 Ca^{++} , SO_4^{--} 이온 농도, 고농도 Al^{+++} 의 용액농도를 유지하며 monosulfate가 생성된다. 한편 Alite의 용해속도는 붕산의 경우가 크다. 수화 생성물을 살펴보면 붕산의 경우는 수화초기 monosulfate의 생성이 보이며 구연산의 경우는 생성속도는 적으나 모두 ettringite만이 생성되고 있다.

이때 monosulfate상이 유지되는 기간은 붕산의 첨가량에 따라 길어지며 이때 생성물의 크기 역시 붕산의 경우가 무첨가나 구연산 첨가시에 비하여 크게 나타난다. 수화 발열 속도면에서 보면 일반 초속경시멘트의 경우 3개의 peak를 볼 수 있으며 수화 2시간 전후의 ettringite생성 peak, 수화 20시간 전후의 ettringite-monosulfate 전이에 따른 peak,



수화 60시간 전후의 C_3S 수화 발열로 되어 있다.

여기에 붕산이 첨가되면 제일 peak가 두 개로 갈라지는 특색이 나타나게 되며 그 중의 첫 번째 peak가 monosulfate의 생성을 그리고 두 번째 peak가 ettringite의 peak로 나타난다. 이때 첫 번째 peak는 수분 내에 그리고 두 번째 peak는 1~2시간 내에 나타나게 된다. 内川¹¹⁾는 이러한 결과를 놓고 붕산 첨가시 monosulfate상이 먼저 형성되는 이유를 Ca^{++} , SO_4^{--} 이온 농도가 낮고 Al^{+++} 이온 농도가 높은 준평형상태로 설명하고 있다. 이와 같은 결론은 Lieber¹²⁾의 결과에서도 찾아 볼 수 있다. Liber는 시멘트 수화시 붕산을 첨가시키면 ettringite의 생성이 저해를 받는다고 한다.

일반적으로 초기 바보 생성물이 monosulfate인 경우 ettringite가 생성되었을 경우에 비하여 응결지연 효과가 더욱 더 나타나는 이유는 우선 monosulfate는 ettringite에 비하여 수화물의 자유수 고정량이 약 1/3정도밖에 되지 않으며 수화물의 상호간의 응집력을 비교해 보면 C-S-H인 경우 약 11.5 cal/g에 비하여 ettringite는 9.2cal/g, monosulfate인 경우 3.0×10^{-4} cal/g으로서 monosulfate입자 서로간의 응집력은 대단히 적기 때문이다.

생석회의 수화 속도와 첨가물의 영향

시멘트의 응결을 살펴보면 기존 연구 결과들의 종합적 의견은 주로 시멘트로부터 용출되어 나온 Ca^{++} 이온의 착이온화 혹은 착염의 생성을 통하여 액상의 Ca농도를 높여 줌과 동시에 Ca^{++} 이온 농도를 낮추어 주고 그로 인한 미수화물의 용출속도를 억제함과 동시에 수화물 핵생성 및 결정 성장속도를 낮추어 주는 칼슘 착이온 혹은 칼슘 착염 생성가능혼화제에 의한 응결지연 기구가 그 중심이 되고 있다.

여기서 좀 더 순수한 단순 화합물에 대한 영향을 보기 위하여 생석회의 수화 속도에 미치는 혼화제의 영향에 대하여 언급한다. 下田¹³⁾는 Na_2SiF_6 에 의한 CaO수화 억제 기구를 $CaO-Na_2SiF_6-H_2O$ 계에 있어 Ca^{++} 이온 농도, CaO수화 속도, XRD, IMA 등을 사용하여 연구하였다.

그 결과 Na_2SiF_6 는 CaO수화를 억제하며 그 이유는 수화 초기에 CaF_2 및 $SiO_2 \cdot XH_2O$ 가 생성되어 CaO입자 표면을 덮어 수화지연 현상이 일어난다고 보고 있으며 수화 초기에는 Na_2SiF_6 에 의하여 Ca^{++} 가 봉쇄되어 과포화를 형성시키는 것도 그 하나의 원인이 된다고 보고하고 있다.

또한 저자는¹⁴⁾ 각종 규불화 화합물을 사용하여 CaO 수화 반응에 미치는 영향을 연구하였다. 그 결과 일반적으로 모든 규불화 화합물이 생석회 수화반응에 영향을 주고 있으나 특히 흥미 있는 현상은 Mg_2SiF_6 과 같은 경우에는 그 단독으로 CaO의 수화지연효과가 아주 미미하지만 여기에 Na^+ , K^+ 와 같은 강알칼리 이온이 공존하게 되면 CaO수화를 급격히 지연시킨다고 보고하고 있다.

下田는 상기와 같은 일련의 실험 결과 규불화 화합물이 CaO수화에 첨가되면 NaF_2 , CaF_2 , $CaSiF_6$ 등이 생성되며 이러한 난용성 화합물의 생성이 수화반응을 지연시키는 주요 요인으로 생각하고 있다.

村上¹⁵⁾는 인산석고 속에 들어 있는 미량성분이 시멘트 수화에 미치는 영향에 대하여 연구한 결과 불화물(CaF_2) 및 silica gel의 생성과 $Ca^{++}(SiF_6)^{2-}$ 와 같은 칼슘 착화합물의 이온이 생성되어 불활성 피막의 생성과 더불어 액상의 생석회 과포화 현상이 수화지연의 주요 원인이라 보았으며 이와 같은 현상은 알칼리가 존재하면 더욱 그 효과가 커진다고 보고 있다.

笠井¹⁶⁾는 반수석고의 이수석고로의 수화 반응에서 반수석고의 수화 속도를 늦춰주기 위해서는 액상

의 Ca²⁺이온 농도를 이수석고 포화용해도 이상으로 과포화를 유지시키는 시간을 연장시켜 과포화 용액으로부터 이수석고 석출을 지연시켜 줄 필요가 있으며, 그 방법의 하나로써 액상중의 Ca²⁺이온을 착화합물로 만들 수 있는 성분을 공존시켜 주어야 한다고 보고하고 있다.

무기질 응결 지연제에 의한 지연 효과

문헌상에 나타난 응결 지연제들에 관한 비교 검토를 위하여 국내 D사의 1종 시멘트를 사용하여 KS 몰탈(Mortar)을 만들면서 이때 각종 무기질 지연제를 함량을 달리하여 첨가, 시험하여 그때의 발열, 응결, 흐름성 등을 측정하였다.

규불화 마그네슘

KS몰탈 혼합과정에서 MgSiF₆를 시멘트 양에 대하여 0.3wt%~5wt% 첨가 혼합한 후(〈그림-3〉) 발열의 경시 변화(〈그림-4〉) 및 Flow(〈그림-5〉)와 응결시간(〈그림-6〉)을 측정하였다.

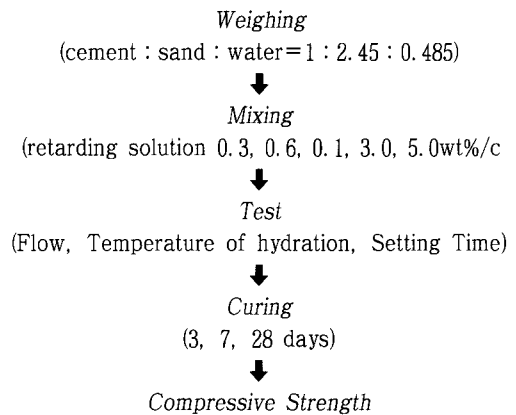
규불화 마그네슘은 CaO수화에 있어서는 단독으로 투입되면 수화 지연 효과가 없으나 본 실험에서 시멘트에 적용한 결과에 의하면 첨가량에 비례하여 그 응결 지연효과가 뚜렷하게 나타나고 있음을 볼 수 있다.

〈그림-4〉를 보면 0.3wt%까지 첨가시에는 단지 응결시기가 늦어지는 현상을 보이고 있으나 0.6wt% 이상이 첨가되면 초기 발열이 두드러지며 위응결 현상이 일어나고 있음을 보여준다.

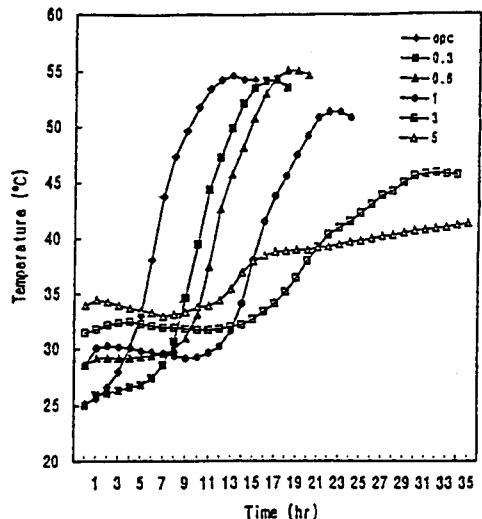
첨가량이 3wt% 이상으로 늘어나면 응결지연은 물론 경화 지연현상도 두드러지게 나타나고 있다.

이와 같은 현상은 〈그림-5,6〉에서 다시 한번 확인 할 수 있으며 첨가제의 양이 늘어날수록 flow값

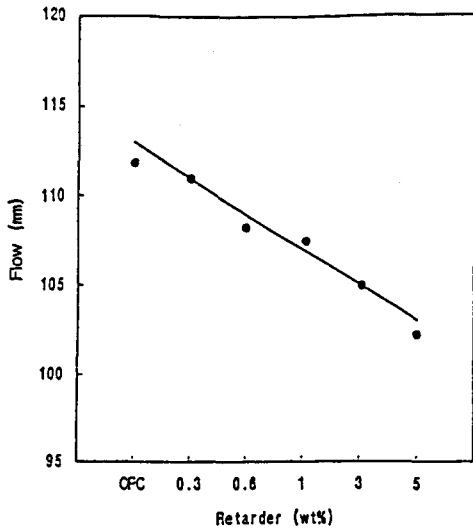
은 떨어지며, 이것은 초기의 발열에 동반되는 급격한 화합물의 생성에 기인되는 것이라 생각되며 이때의 생성물은 K₂SiF₆임이 밝혀졌다. 이러한 현상에도 불구하고 응결시간은 첨가량 1wt%까지는 길어져 약 10시간의 응결지연을 보이고 있다. 이때의 수화 생성물을 XRD로 보면 K₂SiF₆ 및 CaF₂ 등이 나타나고 있다.



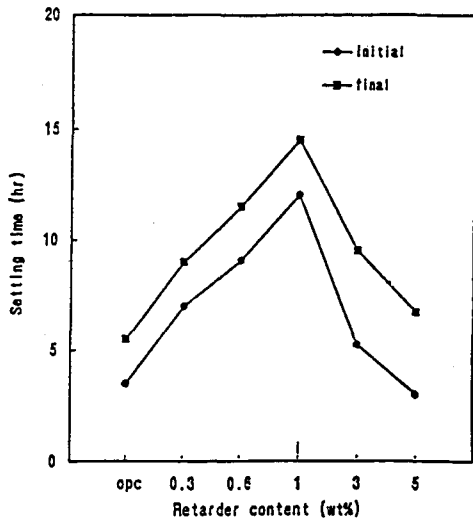
〈그림-3〉 Flow chart of experimental procedure.



〈그림-4〉 The profile heat evolution of mortar depend on the retarder content.



〈그림-5〉 The variation of flow value of the mortar by the amount of retarder.



〈그림-6〉 The setting time of cement mortar depend on the amount of retarder.

인산 칼슘

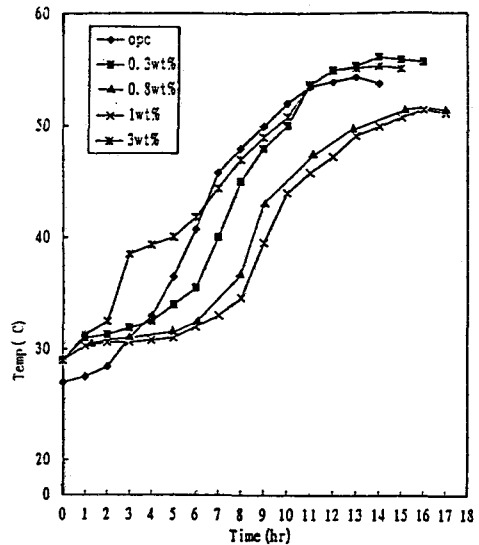
〈그림-7~9〉는 칼슘 함량이 서로 다른 인산염을 사용하여 KS 몰탈을 만들고 그때의 응결지연을 측정 한 결과이다. 〈그림-7~9〉를 보면 k함량이 늘어

날수록 약간씩 지연 효과가 크게 나타나고 있음을 볼 수 있다.

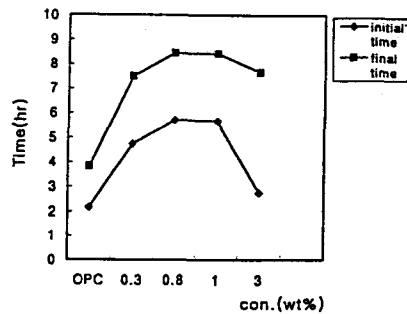
다른 한가지 특징은 약 1%를 경계로 하여 지연 효과의 포화상태가 오고 있음을 볼 수 있다.

봉 산

〈그림-10〉은 봉산을 KS몰탈 혼합시 첨가하여 응결지연을 본 것이다. H_3BO_3 의 경우는 다른 무기질 지연제와는 다르게 포화지연 현상이 없이 첨가량에

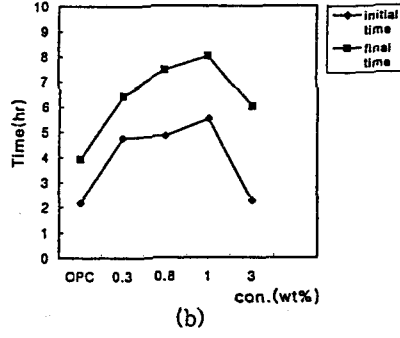
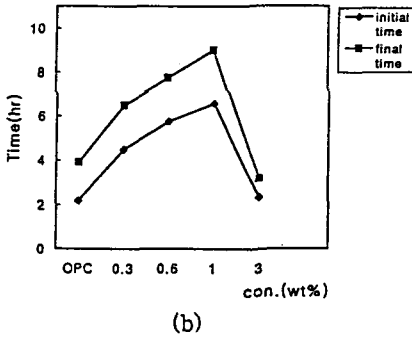
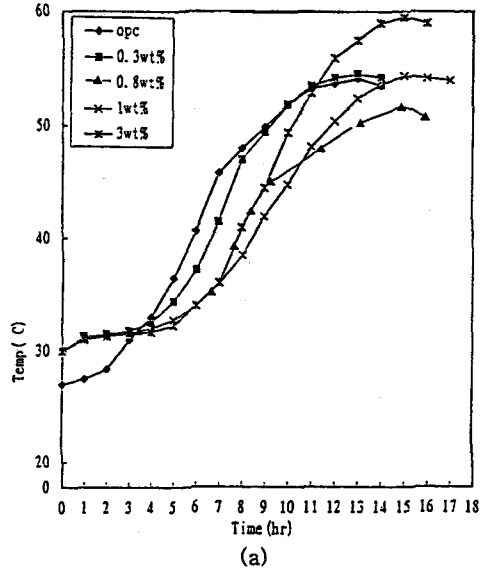
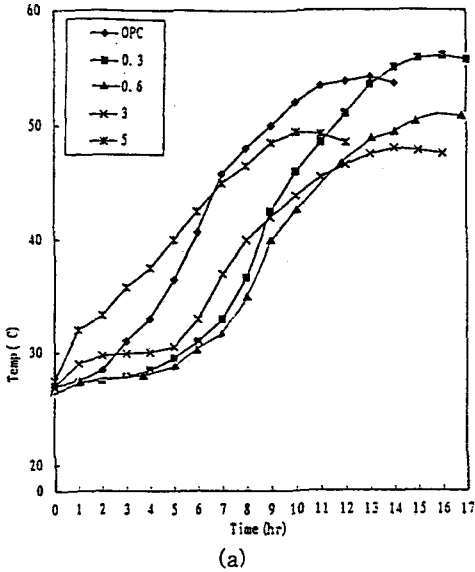


(a)



(b)

〈그림-7〉 Temperature rising profile (a) and setting time (b) by KH_2PO_4 addition.



<그림-8> Temperature rising profile (a) and setting time (b) by K_2HPO_4 addition

<그림-9> Temperature rising profile (a) and setting time (b) by K_3PO_3 addition

따라 지연을 시킬 수 있음을 볼 수 있다.

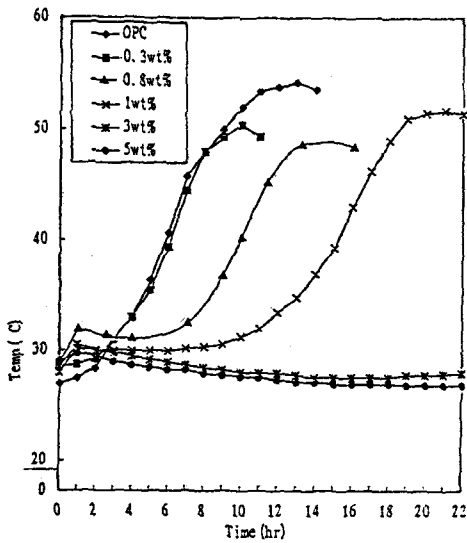
맺 음 말

시멘트의 응결 조절은 시멘트의 활용범위를 극대화 시키는데 필수적 요건이다.

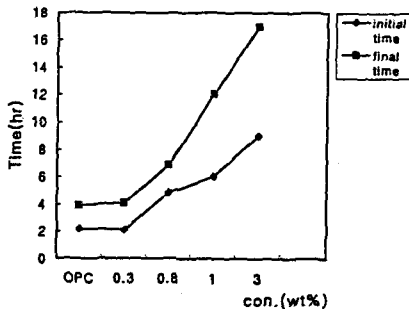
일반적으로 유기질 혼화제에 의한 시멘트 응결지연은 많이 이루어지고는 있으나 이때에는 지연의 한계가 너무 좁고, 과량 첨가시 콘크리트 기공률의 증

대 등 사용한계가 있으며, 사용에 있어서도 액상의 혼화제가 많으므로 반드시 콘크리트 혼합시에 투입되어야 하는 결점을 가지고 있다.

한편 무기질 혼화제는 드라이 몰탈(Dry Mortar)에의 사용이 가능하며 취급이 간단하고 단순 지연 효과만도 얻을 수 있어 용도에 따라서는 꼭 필요한 혼화제이다. 이러한 혼화제의 효율적 활용을 극대화시키기 위해서는 응결지연의 기구를 확립할 필요가 있다. 그러나 현실적인 면에서는 지연작용을 완전히



(a)



(b)

<그림-10> Temperature rising profile (a) and setting time (b) by H₃BO₃ addition.

파악하기란 지극히 어렵다. 특히 착화합물의 생성을 원인의 하나로 생각할 경우 워낙 미개척 부분이 많고 측정 방법이 확립되어 있지 않아 더욱 어려움이 따른다.

Reference

1. Kondo, R., and S. Ueda, 5th Intern. Symp. Chem. Cement, vol. II, pp.203~255, 1968

2. 藤井欽二郎, 近藤和吉, 窯業協會誌, vol. 83, NO. 5, pp.214~226, 1975

3. Skalny, J., et al, Cement and Concrete Reserch, vol. 9, pp. 473~482, 1979

4. Regourd, M., et al, Cement and Concrete Reserch, vol. 10, pp. 223~230, 1980

5. Skalny, J. and, J. f. YOUNG, 7th Intern. Symp. Chem. Cement, vol.1, II-1/3, 1980.

6. 笠井順一, 窯業協會誌, vol. 71. NO. 2, C55~59, 1963

7. 地人書館 建築材料工學 핸드ブック

8. Lea, F. M., The Chemistry of Cement and Concrete, 3rd ed, p-298.

9. 坂井悦郎, 山中清二, 大門正機, 近藤連一, 日本化學協會. vol. 8, NO. 2, pp. 208~213, 1977

10. 佐野親幸, 三浦邦彦, 笠井順一, 石膏の石灰 NO. 151, pp. 271~275, Nov. 1977

11. 内川浩, 宇智田俊一郎 秒速硬 セメントの水和にはぼすホウ酸の影響 小野田研究報告 vol. 29, NO. 2 98號(1977) pp. 43~51

12. W. Lieber, heidelberg. Wirkung an organischer Zusätze auf das Erstarren und Erhärten von Potland ZEMENT Z-K-G No. 2 (1973) pp. 75~79

13. 下田正雄, 岡田能彦, 笠井順一 Na₂SiF₆による CaO の水和抑制機構に關する研究 小野田研究報告 V. 29, No. 1, 97호(1977) pp. 1~9

14. 下田正雄 生石灰 の 水和機構に關する研究 小野田研究報告 V. 27, No. 1, 93호(1975) pp. 12~39

15. 村上惠一, 田中弘文, 左藤健朗, 橋本國男, 序村一彦 ボルトウインドセメントの凝集 調節劑てしこの磷酸 石膏中の 微量成分が水化特性におよぼす影響 窯業協會誌 76(8). P. 253~263

16. 笠井順一 窯業協會誌 V. 71, No. 2, P. 27 (1963) A