

시멘트의 조성 및 수화반응(I)

정재동

〈대구대학교 건축공학과 교수·공학박사〉

1. 포틀랜드시멘트의 제조	5. 포틀랜드시멘트의 응결과 경화
1.1 시멘트의 역사	5.1 응결 경화 기구
1.2 우리나라의 시멘트 산업	5.2 경화페이스트의 조직
2. 시멘트의 제조	5.3 응결에 영향을 미치는 영향
2.1 제조원료	5.4 수화열
2.2 제조방식	5.5 강도발현
3. 시멘트클링커의 조성 및 구조	5.6 경화체의 성질
3.1 클링커 광물	6. 시멘트의 종류와 성질
3.2 시멘트 성분의 비율과 계수	6.1 포틀랜드시멘트
4. 포틀랜드시멘트의 수화	6.2 혼합시멘트
	6.3 특수시멘트

1. 포틀랜드시멘트의 제조

1.1 시멘트의 역사

시멘트를 사용하여 만든 것 중에서 가장 오래된 것으로 오늘날까지 남아 있는 것은 이집트의 피라미드로, 이때 사용된 시멘트는 석회석을 구워서 만든 생석회, 석고를 구워서 만든 소석고로서 돌을 쌓을 때 접착제로 사용하였다. (약 5000여 년 전) 그 후, 고대 그리스 로마시대에는 소석회와 모래를 혼합한 모르타르가 사용되었으며, 이때 화산재를 섞으면 더욱 내구성이 있다는 것이 알려져, 샌토린 섬이나 포졸리 지방의 화산재가 널리 사용되었다.

이후 중세를 지나 근세에 이르기까지 시멘트의 역사는 큰 변화나 진보가 없었으나 18세기 중엽의 산업혁명기에 들어 근대시멘트의 기본이 되는 중요한 연구와 발명이 계속되었다. 1756년 영국의 스미턴은 에디스톤 등대를 세울 때, 점토분이 있는 석회석을 구우면 우수한 수경성이 있음을 발견하고 수경성 석회를 만들었다. 1796년 영국의 파커도 같은 원리로 로만시멘트를 발명하였고, 1818년 프랑스의 비카는 석회석과 점토질 암석을 혼합 소성하여 천연시멘트를 발명하였다.

1824년 영국의 벽돌공 애스프딘은 석회석과 점토를 혼합하여 구워서 시멘트를 만드는 방법을 발명하여 특허를 얻었다. 이 시멘트는

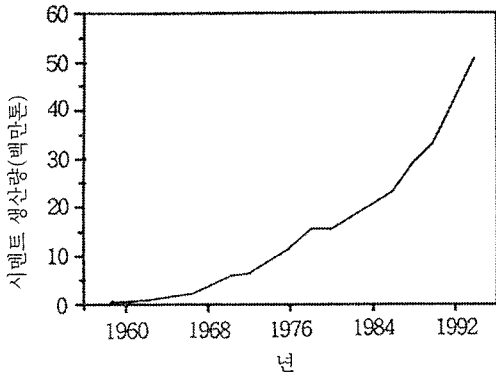


그림 1 국내의 시멘트 생산량 변화

굳은 상태가 영국의 포틀랜드 섬에서 산출되는 석재와 비슷하다고 하여 포틀랜드시멘트라는 이름이 붙여졌다. 이것이 오늘날의 포틀랜드시멘트의 기원이 되었다.

1862년에는 독일에서 고로슬래그를 혼합한 고로슬래그시멘트가 개발되어 혼합시멘트 제조의 시초가 되었다. 또 1907년경 프랑스와 미국에서 알루미나 시멘트가 개발되었으며, 1936년에는 팽창시멘트가 발명되는 등 20세기에 들어와서 시멘트의 종류도 다양화하기 시작하여 특수한 조건에서 사용되는 특수시멘트가 개발되어 오늘에 이르렀다.

1. 2 우리나라의 시멘트 산업

우리 나라의 시멘트 산업은 1919년 평양 근교의 승호리에 건설된 건식공정의 승호리 공장의 건설로부터 시작되었다. 그 후, 1945년에 이르기까지 6개의 공장이 건설되었으며, 시멘트의 총 생산 능력은 연간 170만 톤에 이르렀다.

그러나 광복 후 국토의 분단으로 남한에는 1942년 동해안의 삼척에 건설된 연산 8만 톤의 반건식 공정의 삼척공장 하나만이 남게 되었다. 삼척 시멘트 공장은 1956년에 오늘날의 동양시멘트(주)로 발족하여 1959년에 대

보수, 1961년의 증설로 연간 36만 톤의 생산 능력을 갖추게 되었다.

한편 1957년에는 경상북도 문경에 연간 24만 톤의 습식공정에 의한 대한양회(주) 문경공장이 준공되었으며, 1961년에 증설함으로써 연간 36만 톤 규모의 생산능력을 갖추게 되었다.

경제개발계획에 따른 시멘트의 수요는 날로 증가하여 정부는 시멘트 산업을 국가 기간 산업으로 적극 육성하게 되었다. 1964년에는 쌍용양회(주), 한일시멘트(주), 현대시멘트(주)가 건설되었고, 1966년에는 아세아시멘트(주), 1969년에는 성신양회(주)가 건설됨으로써 1971년까지 10년 동안의 생산능력은 700만 톤에 이르렀다.

그 후, 1973년에는 고려시멘트(주), 1985년에는 한라시멘트(주)가 건설되어 시멘트 공업은 더욱 기반을 다져갔다. 한편, 1964년에는 유니온 백시멘트(주), 1978년에는 한국고로시멘트(주)가 생산을 시작함으로써 시멘트 품종의 다양화가 이루어졌으며, 1976년에는 내황산염시멘트, 1982년에는 중용열시멘트, 1983년에는 조강시멘트, 1987년에는 유니온에서 알루미나시멘트를 생산 판매하게 되었다.

국내의 시멘트 생산량은 2차 석유파동이 있었던 1980년대 초반을 제외하고는 연간 10% 정도의 증가추세를 나타내고 있다. 국내의 시멘트 산업은 1990년대 신도시 건설 등 건설경기의 이상 과열로 인하여 시멘트의 소비가 폭발적으로 늘어나 1991년 국민 1인당 시멘트 소비량이 1톤을 넘게 되었다.

2. 시멘트의 제조

2. 1 제조원료

포틀랜드시멘트의 제조에 필요한 원료는 석회석, 점토, 규석, 산화철 원료, 석고이다.

이들 원료 중, 석회석은 시멘트의 주원료로서 석회석 광산에서 채굴한다. 석회석의 주성분은 CaCO_3 이지만 불순물로 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO 등을 포함하고 있다. 이들 불순물들은 점토질 원료에 포함되어 있는 성분과 같으므로, 시멘트 제조용 석회석의 CaCO_3 함량은 약 85% 이상이면 가능하다. 그러나 실제로는 품질의 변동, 원료 조합의 균일화 및 소성용 석탄에서 혼입되는 회분 등의 영향으로 순도를 90% 이상의 것을 사용하는 것이 좋다.

시멘트 중의 MgO 의 함량을 5% 이하로 규정하고 있는데, 이 성분이 많으면 이것이 클링커 중에 미반응된 상태인 유리 마그네시아로 남게 되며, 수화반응에 의해서 서서히 팽창하여 콘크리트 경화체에 균열을 일으키는 원인이 된다.

그리고 시멘트 중에 알칼리 성분이 많고, 콘크리트골재 중에 비정질 실리카를 함유할 경우, 알칼리 골재 반응을 일으켜 콘크리트 경화체에 균열을 일으키는 원인이 되기도 한다.

우리 나라의 석회석 광산은 주로 강원, 충북, 경북 지방에 분포되어 있고, 산출되는 석회석은 CaCO_3 함량이 85% 이상, MgO 함량이 3% 이하의 좋은 품질의 것이 많으나, 단단하고 품질의 변동이 많은 편이다.

점토질 원료는 종류와 품질이 다양하고, 석회석 원료의 화학성분에 따라 점토질 원료의 사용량이 결정된다. SiO_2 나 Fe_2O_3 성분이 부족한 경우에는 실리카질 원료나 산화철 원료를 사용하여 쉽게 조정할 수 있다. 점토질 원료의 화학성분과 물리적 성질은 시멘트 클링커의 소성 및 시멘트 품질에 많은 영향을 끼친다. 우리 나라에서는 SiO_2 의 함유량이 많은 규산질의 점토류와 혈암 등을 사용한다. 제철소에서 선철을 제련할 때 부산물로 나오

는 고로슬래그, 화력 발전소에서 미분탄을 소성할 때 배출되는 플라이애시 등도 점토원료와 동일한 목적으로 사용된다.

실리카질 원료는 점토원료 중의 실리카의 함유량이 충분하지 않을 경우 또는 중용열 포틀랜드시멘트나 저열포틀랜드시멘트와 같이 실리카율이 높은 시멘트를 제조할 경우 사용한다. 실리카질 원료는 SiO_2 성분이 80% 이상의 높은 것이 좋으며, 특히 분쇄성과 반응성이 높은 것이 좋다.

산화철 원료는 점토 원료 중의 산화철의 함유량이 부족한 경우에 사용한다. Fe_2O_3 성분은 클링커를 소성할 때 Al_2O_3 와 화합하여 소성반응을 쉽게 해준다. 또한 MgO 나 Mn_2O_3 와 함께 포틀랜드시멘트 특유의 회색을 나타내게 하는 요소의 하나이므로, 시멘트의 색상을 조절할 때 매우 중요한 성분이다.

포틀랜드시멘트의 원료 조합물을 소성한 클링커만을 분쇄한 것을 물로 반죽하면 응결이 너무 빨라 작업이 불가능하다. 따라서, 응결과 경화를 조절하기 위하여 소량의 석고를 클링커에 혼합한 후 미분쇄하여 시멘트를 제조한다. 이때 사용하는 석고는 천연석고가 바람직하지만 우리 나라에는 전혀 산출되지 않기 때문에 석고는 배연탈황, 인산제조, 티탄 정련 등의 부산물로서 화학적으로 제조되는 화학석고를 이용하는 경우가 대부분이다. 석고를 필요 이상으로 첨가하면 응결시간이 너무 늦어지거나 강도에 좋지 않은 영향을 미치므로 적당한 양만을 사용해야 한다.

2. 2 제조방식

시멘트의 제조공정은 원료를 조합, 건조, 분쇄, 혼합, 저장하는 원료 처리 공정, 조합 원료를 가열하여 분해, 소결한 다음 냉각하여 클링커를 얻는 소성공정, 그리고 소성한 클링

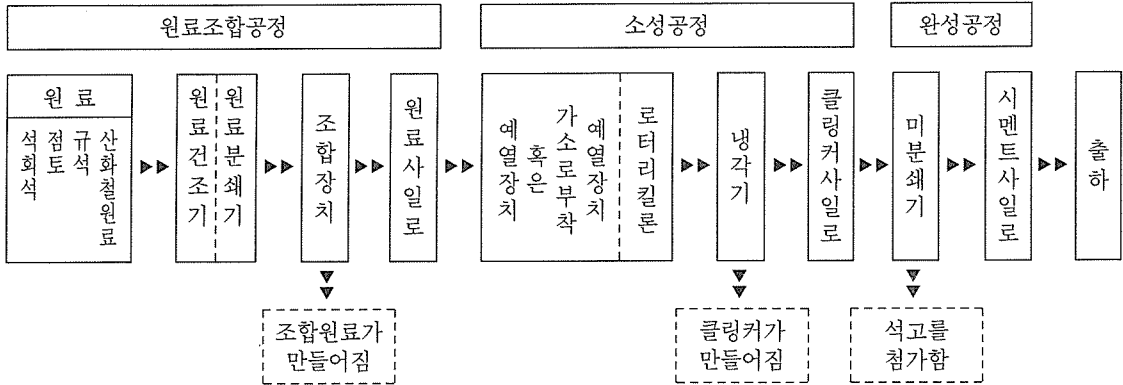


그림 2 포틀랜드시멘트의 제조과정

커에 석고를 가하여 분쇄한 다음 포장하는 시멘트의 제품공정으로 크게 나눌 수 있다.

포틀랜드시멘트를 제조하는 공정은 사용하는 원료의 처리 방법에 따라 습식공정, 건식공정 및 반건식공정 등이 있다. 이 중에서 세계적으로 널리 채택되고 있는 것은 건식공정인데 건식공정은 조합원료를 건조한 상태로 미분쇄하여 클링커를 제조하는 방법으로 열효율적인 측면에서 가장 좋다는 장점이 있다.

1. 원료공정

원료 처리 공정에서는 채굴된 석회석을 미리 분쇄, 혼합한 다음 점토 및 산화철 원료 등을 조합, 건조, 미분쇄하여 킬른에 공급할 수 있는 균일한 조성의 조합 원료를 사일로에 저장한다. 이때 조합원료가 미분말이고, 혼합이 잘 된 것일수록 다음의 소성공정에서 클링커의 소결이 잘 되므로 이것은 매우 중요한 공정이다.

2. 소성공정

시멘트 클링커의 소성에는 현재 대부분 로터리 킬른이 사용되고 있다. 로터리 킬른은 내부에 내화벽돌을 쌓은 강철제의 커다란 원통으로 3~5의 경사를 두어 1분에 2~3회의

속도로 회전한다. 원료처리 공정에서 제조한 조합 원료는 킬른의 위 끝으로부터 공급되고, 아래 끝으로부터는 중유나 미분탄 등의 연료를 버너로 불어넣어 연소시킨다.

조합된 원료는 킬른이 회전함에 따라 점차 이동하여 소성대에서 1450℃의 온도에서 소결되어 클링커로 된 다음 냉각장치로 이송되어 공기에 의해 급냉되고 클링커 적치장에 저장된다.

3. 마무리 공정

킬른에서 소성되어 냉각시킨 클링커는 석고 3~5%와 함께 시멘트 분쇄기에서 미분쇄하여 포틀랜드시멘트를 제조한다. 이때 클링커만을 분쇄하여 시멘트를 만들면 응결이 너무 빨라 시멘트의 작업이 곤란하다. 따라서 응결을 지연시키기 위하여 석고를 함께 넣어 분쇄한다.

3. 시멘트클링커의 조성구조

포틀랜드시멘트의 클링커는 석회석, 점토, 규석, 산화철의 원료들을 적당한 비율로 배합, 미분쇄하여 예열기를 거쳐 킬른으로 보내 약 1450℃의 고온에서 소성한 후, 냉각기로

급냉을 하여 제조된다. 이 클링커에 3~5%의 석고를 첨가해 미분쇄하면 포틀랜드시멘트가 된다.

클링커를 만드는 소성공정은 포틀랜드시멘트의 재료로서의 기능을 결정하는 가장 중요한 과정이다.

3. 1 클링커 광물

20~50 μ m 크기의 각진 대형 결정이 알라이트(alite; 주성분은 C_3S), 15~20 μ m 크기의 둥그스름한 중형 결정이 벨라이트(belite; 주성분은 C_2S)라고 부른다. 이러한 알라이트와 벨라이트의 결정간을 채우고 있는 미결정을 간극상(interstitial phase)이라 부르고, 그 중에서도 현미경으로 밝게 보이는 부분은 C_4AF 계 고용체로 페라이트상(ferrite phase)이라고 부르고, 어둡게 보이는 부분은 C_3A 를 주성

분으로 하는 결정으로 간단히 알루미네이트상(aluminate phase)이라 부른다.

알라이트, 벨라이트, 알루미네이트상, 페라이트상을 4대 클링커 구성광물이라 부르고, 시멘트 화합물 C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF 와 구별하기로 한다. 클링커 광물 중에 존재하는 시멘트 화합물은 순수한 것은 없고, 어느정도 불순성분을 미량 고용하여 그 성질도 복잡해진다.

클링커 광물이 어떠한 조성 및 구조를 지니는가는 시멘트의 수화 및 경화의 성질에 중요한 영향을 미친다. 4대 클링커 구성광물의 수화 및 경화시의 물성에 미치는 영향은 표 1에 요약된 바와 같이 알라이트는 단기강도에 영향을 미치며 수화열이 높다. 그리고 벨라이트는 장기강도의 발현에 관계하며 수화열이 낮다.

〈표 1〉 포틀랜드시멘트 중 주요화합물량의 일례

(단위 : %)

포틀랜드시멘트의 종류	알라이트(C_3S)	벨라이트(C_2S)	알루미네트(C_3A)	페라이트(C_4AF)
보통포틀랜드시멘트	50	25	9	9
조강포틀랜드시멘트	65	11	8	8
초조강포틀랜드시멘트	68	6	8	8
중용열포틀랜드시멘트	42	36	3	12
내황산염포틀랜드시멘트	63	15	1	15

〈표 2〉 주요 화합물의 성질 요약

	알라이트	벨라이트	알루미네트	페라이트
주요 화학조성	$3CaO \cdot SiO_2$	$2CaO \cdot SiO_2$	$3CaO \cdot Al_2O_3$	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$
수화반응속도	빠르다(수시간)	느리다(수일)	순간적	아주 빠르다(수분)
강도발현속도	빠르다(수일)	느리다(수주간)	아주 빠르다(1일)	아주 빠르다(1일)
최종 강도	높다	높다	낮다	낮다
수화열	120cal/g	60cal/g	200cal/g	100cal/g

3. 2 시멘트 성분의 비율과 계수

시멘트의 화학 분석치로부터 시멘트의 성질을 유추할 수 있는 수치로서 Bogue의 계산식에 의해 얻어지는 시멘트 화합물 조성은 가장 널리 이용되고 있지만, 그 외에도 종래로부터 시멘트 공장에 있어서 시멘트 원료의 조합관리 및 시멘트 클링커의 성분관리에 이용되고 있던 수치에 수경률, 규산율, 철률, 활동계수, 석회포화도라고 불리는 비율 및 계수가 있다. 이러한 비율 및 계수는 포틀랜드 시멘트의 주요 성분의 화학분석치로부터 간단히 계산할 수 있고, 시멘트의 물리적, 화학적 성질을 어느 정도 평가할 수 있다.

즉 이러한 4성분의 함량은 포틀랜드 시멘트 화학성분의 90% 이상을 차지하고 이들의 양적 비율의 극히 작은 변화에 의해 클링커의 제조조건 및 시멘트의 강도 발현성, 수화열, 화학 저항성 등의 대부분의 성질이 결정되기 때문에 품질의 판정에 중요한 의미를 지닌다.

비율 및 계수는 아래의 식에 의해 나타난다.

$$\text{수경률(H. M.)} = (\text{CaO} - 0.7 \times \text{SO}_3) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$\text{규산율(S. M.)} = (\text{SiO}_2) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$\text{철률(I. M.)} = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$\text{활동계수(A. I.)} = \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$$

$$\text{석회포화도(L. S. D.)} = (\text{CaO} - 0.7 \times \text{SO}_3) / (2.8 \times \text{SiO}_2 + 1.2 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \times \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

H. M., S. M., I. M.의 비율 및 계수로 얻어진 정보는 궁극적으로는 클링커 및 수화물 중의 C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF의 양적 관계를 구하여 시멘트의 성질에 어떠한 영향을 주는가를 종합해 보면 표 3과 같다.

포틀랜드시멘트의 화학 분석치를 이용하여 비율, 계수를 산출하여 Bogue의 계산식으로부터 구한 화합물의 조성의 일예를 표 4에 나타낸다.

1) 수경율

수경율은 염기성 성분 CaO의 산성성분 (SiO₂+Al₂O₃+Fe₂O₃)에 대한 비율을 나타

〈표 3〉 주요화합물의 특성

특 성		알라이트(C ₃ S)	벨라이트(C ₂ S)	알루미네트(C ₃ A)	페라이트(C ₄ AF)
강도발현	단기	대	소	중	소
	장기	대	대	소	소
수 화 열		대	소	극대	중
화학저항성		중	대	소	중
건 조 수 축		중	소	대	소

〈표 4〉 포틀랜드시멘트의 비율, 계수와 Bogue조성(%)

	H. M.	S. M.	I. M.	A. I.	L. S. D.	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄
보통시멘트	2.10	2.7	1.7	4.2	0.91	52	24	9	9	3
조강시멘트	2.22	2.7	1.9	4.2	0.96	62	14	9	8	4
중용열시멘트	2.03	3.0	1.1	5.9	0.87	47	32	4	11	3

내는 것이기 때문에 다른 비율이나 계수보다 가장 중요한 수치이다. 수경률이 클수록 C₃S가 많이 생성되기 때문에 단기강도가 높고 수화열이 큰 시멘트가 생긴다.

2) 규산율

규산율은 SiO₂성분의 (Al₂O₃+Fe₂O₃)성분에 대한 비율을 나타내고, 규산율이 커질수록 원료 배합물의 소성에 높은 온도를 필요로 하고, 킬른의 내화물을 침식하여 운전이 지장을 초래할 수 있다. 또한 완성된 클링커는 C₂S를 많이 함유하기 때문에 강도발현이 느린 장기강도형의 시멘트가 된다. 규산율이 낮은 원료 배합물은 소성은 용이하지만 C₃A가 많이 생성되어 단기강도형의 시멘트가 된다.

3) 철 율

철률은 Al₂O₃ 성분의 Fe₂O₃성분에 대한 비율로서, 철률이 크면 클링커 중의 C₃A의 생성량이 많아져 단기강도는 높지만 수화열은 크고, 화학저항성이 작은 시멘트가 생긴다. 반대로 철율이 낮으면 Fe₂O₃성분이 많아지기 때문에 C₃A가 적고 C₄AF가 많아져 단기강도가 낮지만 수화열이 작고 화학저항성이 큰 시멘트가 얻어진다.

4) 활동계수

활동계수는 SiO₂ 성분의 Al₂O₃성분에 대한 비율을 나타내는데 이것은 SiO₂ 성분의 다소로 나타내는 계수이기 때문에 S. M. 대신에 자주 이용된다.

5) 석회포화도

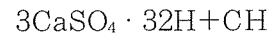
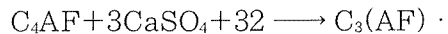
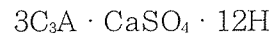
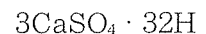
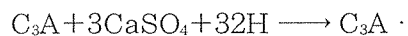
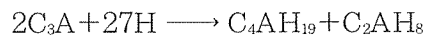
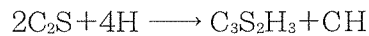
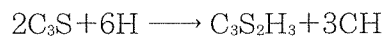
석회포화도는 산성성분 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃와 결합할 수 있는 최대 CaO양을 포화 CaO량 1.0으로서 나타낸 것이다. 석회포화도가 1.0에 가까운 원료 배합물을 잘 소성하면 SiO₂

는 전부 C₃S로 되어 조강형의 시멘트가 얻어지고, 0.9에서 0.8로 됨에 따라 C₂S가 많아져 장기 강도형의 시멘트가 얻어진다.

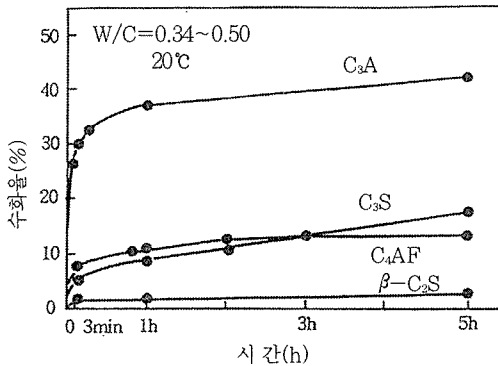
4. 포틀랜드시멘트의 수화

시멘트는 물과 반응하여 수화물을 생성하고 응결, 경화한다. 따라서, 수화와 경화는 밀접한 관계가 있다. 시멘트의 수화는 시멘트 중에 존재하는 시멘트 화합물의 수화가 주체가 되지만 그것들의 수화를 하나로 해도 그 기구와 속도에 대해서는 아직도 명확하지 않은 점이 많다.

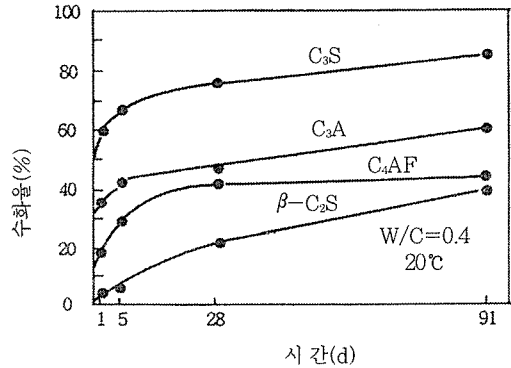
포틀랜드시멘트의 수화반응은 매우 복잡하고, 긴 세월에 걸쳐 변화하기 때문에 단순한 화학반응식으로 표현하기는 불가능하다. 그러나 시멘트 화합물의 상온에서의 수화반응을 요약하여 식으로 표시하면 아래와 같다.



수화 초기에 있어서는 시멘트 화합물은 거의 위에서 나타낸 반응식을 따르고, 각각 단독으로 반응을 개시하지만 그 속도는 조금씩 다르다. 일반적으로 반응속도는 물비가 높은 만큼, 시멘트 입자가 작은 만큼, 온도가 높은 만큼 크게 된다. 또한 시멘트 화합물도 순수한 화합물로서 존재하지 않고, 약간의 다른



시멘트화합물의 수화속도(1)



시멘트화합물의 수화속도(2)

그림 3

성분을 고용하여 이들의 수화 반응은 매우 복잡해 수화속도도 큰 영향을 받는다. X선회절에 의한 보통 포틀랜드시멘트 중의 클링커 광물의 수화속도를 비교해 보면 그림 3와 같다. 또한 경화체의 시간에 따른 강도변화를 그림 4에 나타내었다.

이것을 살펴보면 순수한 시멘트 화합물의 수화속도와 비교하여 매우 빠르다는 것을 알 수 있다. 보통 포틀랜드 시멘트의 수화율과 온도와의 관계를 비교하면 그림 5과 같이 되고 수화속도의 온도 의존성이 나게 된다. 시멘트 수화반응의 진행 상황을 연속적으로 구하는 데는 여러 가지 방법이 있지만 수화와 함께 발열량의 경시 변화를 측정하는 것이 무엇보다도 편리한 방법이다. 클링커 광물의 수화반응은 모두 발열이고, 초기 수화반응의 발열 속도를 전도식 열량계로 측정하면 그 수화기구를 고찰할 수 있다. 결과의 한 예를 그림 6에 나타내었다.

수화 직후의 예리한 발열 피크는 먼저 물에 용해된 석고가 클링커 광물 중에서 가장 활성이 큰 알루미늄이트와 반응해서 생성된 에트링가이트의 생성열 및 알라이트의 표면 용해열에 원인이 있다고 알려져 있다. 만약 시멘트 중 Free-CaO가 있다면 그에 따른 수화

열도 더해져야 한다.

제 1 피크에서 제 2 피크 사이의 2~4시간은 소위 말하는 유도기로서 알루미늄이트 입자 주위에 에트링가이트에 의해 덮여지고, 알라이트 주위에도 불용성의 C-S-H막으로 인해 덮여져 각각의 수화 반응을 억제하는 것이다. 액상 중에 Na^+ , K^+ 농도가 높아지면 제 2 피크의 출현이 촉진되어 유도기가 짧아지는 경향이 있다.

제 2 피크는 덮여 있는 C-S-H 막이 내부에서의 침투압 때문에 팽창 파괴되어 알라이트의 수화가 다시 활발해지는 시간이다.

제 2 피크의 어깨에 나타나는 제 3 피크는

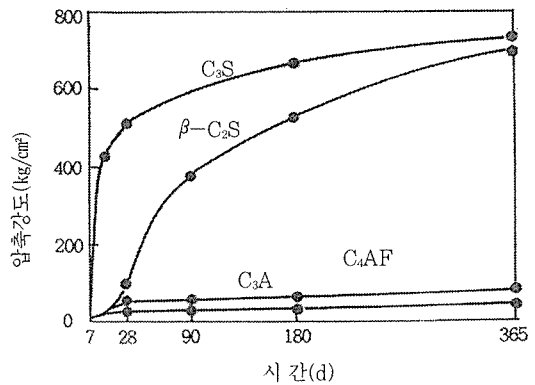


그림 4 시멘트화합물의 수화에 의한 강도발현

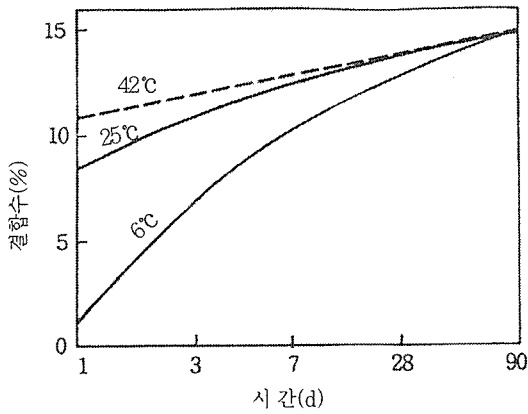


그림 5 보통포틀랜드시멘트의 수화에 미치는 온도의 영향

알루미늄이온 입자 둘레의 에트링가이트 막이 결정 팽창압으로 파괴되어, 다시 내부의 C_3A 가 수화를 시작하고 석고가 부족해 육각판상의 모노설페이트로 변화하는 동안의 발열이다.

제 2 피크 이후는 분명한 발열 피크는 보이지 않지만 알라이트와 벨라이트는 다량으로 생성된 C-S-H상에 의해 옮겨져서 이온 이동이 어려워지고, 수화속도도 느려지고 수화물끼리의 접촉에 의해 응결이 시작된다. 제 2 피크의 위치 및 그 후 수화과정은 클링커 광물과 석고의 양적 관계, 시멘트 입자의 크기, 물비 등에 따라서 큰 차이가 난다. 보통포틀랜드시멘트의 경우 적당량의 물을 섞으면 2

~4시간에 제 2 피크에 달해 응결이 일어난다. 보통 포틀랜드 시멘트에는 C_3A 9%, C_4AF 9%가 함유되어 있어, 이들을 모두 에트링가이트로 하기 위해서는 석고량이 27%이지만, 일반적으로 시멘트에 가해지는 석고의 양은 3~5% 이므로 약 1/7 정도이다. 그러나, C_3A 의 초기 수화를 나타내는데는 그 정도 양으로 충분하다.

앞서 기술한 것과 같이 시멘트의 정상 응결은 2~4시간으로 그때까지 C_3A 의 수화를 정지시키면 좋다. 물론 석고가 들어 있지 않은 상태에서 물을 첨가하면 알루미늄이온은 급격히 반응해서 C-A-H가 생성되고 이는 시멘트 입자를 서로 연결시켜 급결 현상을 일으킨다. 이와같이 석고는 시멘트의 응결시간을 억제함으로써, 제거기능을 충분히 해주는 것이다. 이상과 같이 C_3A 는 수화가 빠르고, C_3A 의 수화열은 다른 시멘트 화합물의 그것과 비교해서 매우 커서 열응력이 발생해 변형이 발생하기도 하고, C_3A 의 수화물 C_3AH_6 는 SO_4^{2-} 이온을 함유하는 지하수나 해수와 접촉하면 에트링가이트로 변화해 체적 팽창으로 인해 콘크리트를 파괴시키기도 한다. 이와같이 생각하면 C_3A 는 시멘트에 해를 일으켜 필요없는 존재라고 생각되나, 그 특성을 살려서 팽창 시멘트나 급결성 시멘트를 만들어 사용하는 것이 가능하다. (다음호에 계속)

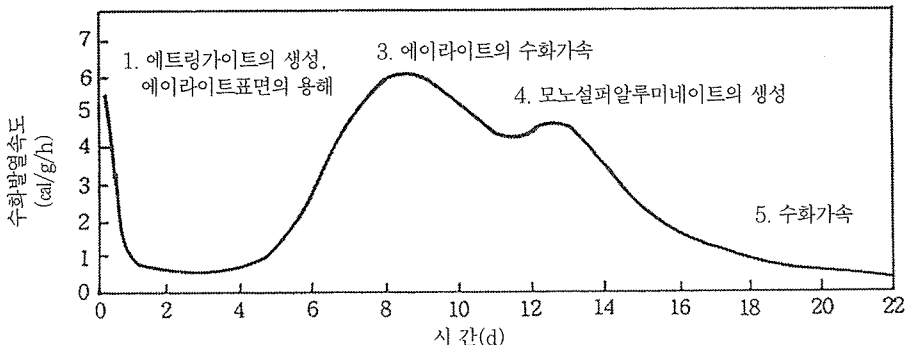


그림 6 포틀랜드시멘트의 수화발열 곡선