

시멘트 수화물로 부터의 수화율 추정과 경화체 물성과의 상관관계 연구

구자술* · 이선우 · 손명수 · 강석화

<동양시멘트 연구개발팀>

1. 서 론

시멘트는 물과 반응하여 수화물을 생성하고, 미수화 시멘트 입자, 골재 등을 결합하여 콘크리트로써의 제물성을 발현한다. 콘크리트의 강도가 재령과 함께 증가하듯이, 콘크리트의 제물성은 수화과정, 수화도에 따라 변화하고, 혼합시멘트 콘크리트에서는 시멘트의 수화생성물의 하나인 Ca(OH)_2 와 혼합재와의 반응에 의해 생성하는 각종 수화물도 또한 콘크리트의 물성에 크게 영향을 준다. 특히 경화불량, 강도부족 등은 어떠한 원인에 의해 시멘트의 수화반응이 정상적으로 진행되지 않는 것이 주 요인인 경우가 많고, 내구성도 수화율과 밀접한 관련이 있다. 따라서 시멘트의 수화반응이 어느 정도 진행되는지를 파악하는 것은 경화 콘크리트의 물성을 추정하는 것과 더불어, 경화 콘크리트의 물성의 이상 요인을 해명하는 필요 불가결한 것이다. 이러한 시멘트의 수화율 추정 방법은 크게 미수화물의 양으로부터 수화율을 추정하는 방법과 수화생성물로부터의 수화율 추정 방법으로 나눌 수 있다.¹⁾

본 연구에서는 예비 실험을 통하여 수화생성물로부터의 수화율 추정방법이 그 재현성 및 신뢰성이 우수한 것으로 판단되어, 수화생성물로부터의 수화율 추정방법 중 가장 실험 오차를 줄일 수 있는 Ca(OH)_2 정량방법을 이용하여 수화율과 경화체 물성과의 상관관계를 알아보았다.

2. 사용재료 및 실험방법

2.1 Ca(OH)_2 정량 방법

수화반응의 진행에 따라 수화 시멘트 중의 Ca(OH)_2 양은 증가한다. Ca(OH)_2 양은 생성한 수화물 조성의 경시적인 변화 등에 따라 변화하기 때문에, 반드시 화학양론적인 양이 생성하는 것은 아니지만, 칼슘 실리케이트계 시멘트 조성 광물의 수화율을 추정하기 위한 유력한 지표 중의 하나이다. 수화물 중의 Ca(OH)_2 정량법은 용매 추출-적정법, 열분석법,²⁾ X선 회절법의 3가지로 대별되는데, 본 실험에서는 3가지 방법 중 가장 재현성이 우수한 열분석법을 주로 사용하여 Ca(OH)_2 정량을 통한 수화율을 추정하였다.

본 실험에서 채택한 열분석법에는 시차열분석(DTA), 시차주사열량측정(DSC), 열질량분석(TGA) 등이 있는데, 먼저 분석법에 대하여 간략히 설명하면 다음과 같다.

DTA는 일정한 속도로 온도를 올리고 내리는 과정에서 시료와 기준물질과의 열거동의 차이에 따라 발생하는 온도차이를 시간 또는 온도에 대하여 기록하는 방법이다. DSC는 시료 및 기준물질을 가열 또는 냉각에 의해 조절하면서 같은 조건하에 두어 이 둘 사이의 온도 차이를 0으로 유지시키는데 필요한 에너지를 시간 또는 온도에 대하여 기록하는 기법이다. TGA는 가열에 따르는 질량변화를 시간 또는 온도에 대하여 기록하는 기법이다.

식 (1)은 수화생성물 Ca(OH)_2 로부터의 수화율(수화반응율)을 정의하는 식이다.

<표 1> 수화율 측정용 시멘트의 화학성분 및 F-CaO 분석 결과

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	f-CaO	LOI
A	19.38	4.84	3.18	62.92	4.07	2.48	1.08	0.06	1.88	1.05
B	20.49	4.51	3.23	62.65	3.70	2.40	0.95	0.03	1.11	0.84

각 재령에서의 Ca(OH)₂ 생성량(측정값)

$$\text{수화율(\%)} = \frac{\text{각 재령에서의 Ca(OH)}_2 \text{ 생성량(측정값)}}{\text{완전 수화시의 Ca(OH)}_2 \text{ 생성량(이론값 또는 실험값)}} \quad (1)$$

본 실험에서는 위 식의 Ca(OH)₂의 정확한 측정을 위하여 승온속도를 5°C/min으로 한 TG-DTA (Netzsch사, DSC404)를 이용하였으며, Ca(OH)₂에 해당하는 온도 구간(약 390 - 580 °C)에서 측정된 변곡점에서의 측정값을 Ca(OH)₂ 양으로 환산하여 Ca(OH)₂ 측정값으로 하였다. 또한 완전 수화시의 Ca(OH)₂ 생성량을 구하기 위해서 다양한 이론적인 방법이나 실험에 의한 측정 방법이 있어, 여러 방법 중 추후에 실험을 행하지 않고 빠른 예측이 가능한 이론적인 방법으로 완전 수화시의 Ca(OH)₂ 생성량을 구하였다. 단, 이 방법은 지속적인 실험으로 보완할 예정이다.

2.2 실험재료

시멘트의 수화는 시멘트의 재료적인 기본 특성 및 환경 특성에 의하여 좌우되는데, 재료의 기본 특성에는 화학적 특성, 클링커 광물의 광물학적 특성, 분체 특성 등을 들 수 있으며, 환경 특성에는 배합 및 첨가조건, 양생 및 성형 조건 등을 들 수 있다.

본 실험에서는 수화율을 측정하기 위하여 국내에 유통되는 2종의 보통 포틀랜드 시멘트에 대한 기본 특성인 화학적 특성, 분체 특성을 측정하였으며, 주도, 압축강도 등의 물리적 실험결과를 나타내었다.

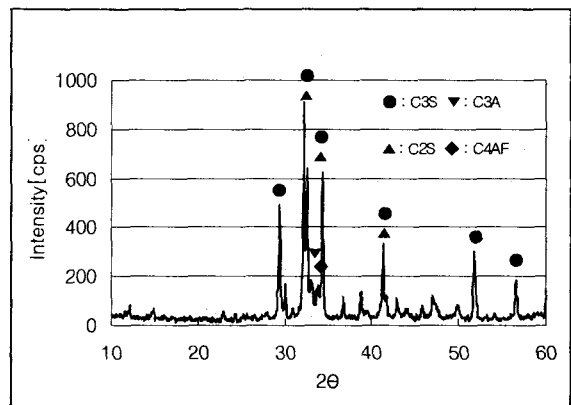
- 국내 유통 보통 포틀랜드 시멘트 (2종류) : 샘플 A, 샘플 B

<표 2> 수화율 측정용 시멘트의 광물조성 및 전알칼리 분석 결과

	광물 조성(% by Bogue) ^{3,4)}				Total Alkali
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
A	57	13	7	10	0.77
B	54	18	7	10	0.66

2.2.1 화학적 특성 분석 결과

<표 1>은 시멘트의 화학 성분을 나타내었으며, <표 2>는 화학성분을 이용하여 시멘트의 주요 4대 광물조성을 보그식을 이용하여 계산한 결과이다.^{3,4)} 또한 <그림 1>은 A 시멘트의 정성 분석을 위하여 X선 회절 분석(JEOL사, JDX-8030)을 한 결과이다. 이 결과 A, B 모두 보통 포틀랜드 시멘트의 광물조성을 가지고 있는 것으로 판단된다.



<그림 1> A 시멘트의 X-선 회절 곡선

<표 3> 시멘트의 분체 특성 분석 결과

	Blaine (cm ² /g)	잔사량(%)		입도분포(입도분석기)	
		44μm	88μm	비표면적	D(v, 0.5)
A	3,600	6.60	0.80	2,965	18.00
B	3,600	6.85	0.75	2,974	17.10

2.2.2 분체 특성 분석 결과

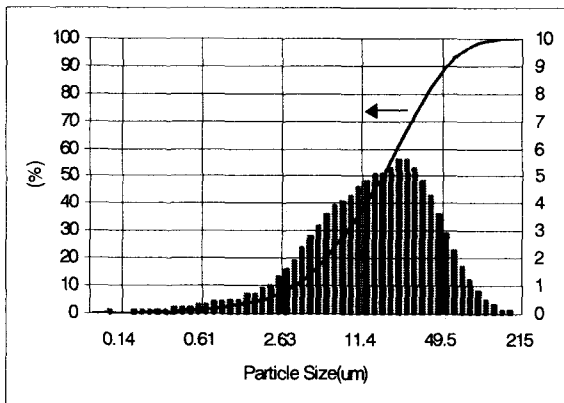
A, B 시멘트의 분체특성 분석결과는 <표 3> 과 같다. 단, 잔사량은 Air jet sieve 방법을 이용하였고, 입도분포는 입도분석장치(Malvern사, Mastersize E)를 이용하여 분석한 결과이다. 그리고 <그림 2>는 A 시멘트의 입도 분포 곡선을 나타낸 것이다.

2.2.3 물리적 특성 분석 결과

A, B 시멘트의 물리적 특성 분석 결과는 <표 4>와 같다. 물리적 특성, 특히 압축강도는 화학적 특성 및 분체 특성 분석 결과와 비교적 일치하는 결과를 나타내었다. 즉, 초기 강도가 비교적 높은 압축 강도 값을 갖는 것으로 분석되었다.

2.2.4 미소 수화열량계에 의한 수화발열 분석 결과

두 시멘트의 초기 수화 발열 양상을 파악하기



<그림 2> A 시멘트의 입도 분포 곡선

<표 4> 각 시멘트의 물리적 실험 결과

	주도 (%)	응결 시간		압축강도 (kgf/cm ²)			몰탈 플로우 (%)
		초결 (분)	종결	3일	7일	28일	
A	25.4	150	5:25	276	369	405	96
B	25.2	165	5:25	260	352	412	102

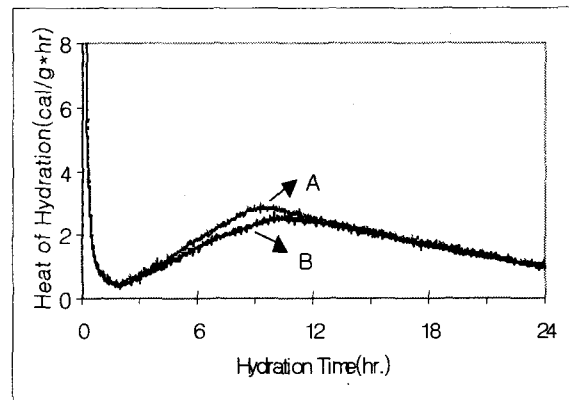
<표 5> 각 시멘트의 적산 수화 발열량 (단위 : cal/g)

	1 시간	24 시간	48 시간	72 시간
A	5.43	54.4	69.3	78.4
B	5.04	50.4	66.0	75.1

위하여 Conduction Calorimeter(Tokyo Riko사)를 이용하여 초기 수화 거동 및 적산 수화발열을 측정하였다. 그 결과는 <표 5> 및 <그림 3> 과 같다.

2.2.5 수화율 측정

수화물 중의 Ca(OH)₂ 정량법은 용매 적정법, X선 회절법, 열분석법 등의 3가지로 대별되는데, 본 실험에서는 3가지 방법 중 가장 재현성이 우수한 열분석법을 주로 이용하여 Ca(OH)₂ 정량을 통한 수화율을 추정하였다.



<그림 3> A-시멘트의 미소수화발열 곡선

<표 6> 수화율 실험 조건

측정시료	A, B	혼합방법	소형 믹서, 2분, 2속
양생조건	10, 20, 30°C 밀봉 양생	수화정지	아세톤 이용
측정재령	1, 3, 7, 28 일	건조조건	60°C, 24시간
물시멘트비	50%	측정기기	TG-DTA

A, B 시멘트에 대한 수화율 추정 실험조건은 <표 6>과 같다.

2.3 결과 및 고찰

2.3.1 수화율 추정 결과

A, B 시멘트에 대한 수화율 측정 결과는 <표 7>에 각 재령에서의 Ca(OH)₂ 생성량(측정값)을, <표 8>에 완전 수화시의 Ca(OH)₂ 생성량(이론값)을, <표 9>에 이 결과로부터 산출한 추정 수화율을 나타내었다.

<표 7> A, B 시멘트의 Ca(OH)₂ 생성량(단위: wt. %)

	A 시멘트			B 시멘트		
	10°C	20°C	30°C	10°C	20°C	30°C
1일	6.66	12.66	13.81	6.37	11.63	11.84
3일	14.22	16.85	17.32	13.28	16.06	18.21
7일	16.73	19.56	19.43	16.11	19.33	19.12
28일	17.39	19.67	19.55	18.74	19.91	19.69

<표 9> A, B 시멘트의 추정 수화율

	A 시멘트			B 시멘트		
	10°C	20°C	30°C	10°C	20°C	30°C
1일	27.0	51.3	55.9	26.4	48.3	49.1
3일	57.6	68.2	70.1	55.1	66.6	75.6
7일	67.7	79.2	78.7	66.8	80.2	79.3
28일	70.4	79.6	79.1	77.8	82.6	81.7

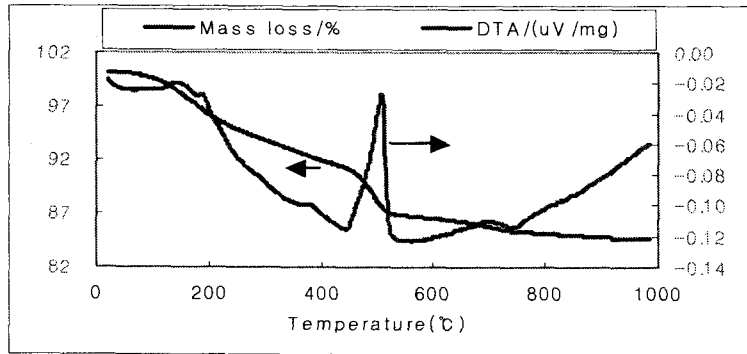
<표 8> A, T 시멘트에서의 완전 수화시 Ca(OH)₂ (CH) 생성량(이론값)^{1),2)}

이론적 Ca(OH) ₂ 생성식		
$C_3S + (2.5 + m)H = C_{1.5+m}SH_{1+m+n} + (1.5 - m)CH$ $C_2S + (1.5 + m)H = C_{1.5+m}SH_{1+m+n} + (0.5 - m)CH$		
(C/S=1.2~2.0 이나, 장기의 안정적 C-S-H 의 C/S=1.6~1.8)		
이론적 Ca(OH) ₂ 생성량 (C/S=1.7로 가정)		
C ₃ S ⇒ 42.1 wt% C ₂ S ⇒ 12.9 wt%		
	A-시멘트	B-시멘트
이론적 완전수화시 CH 생성량	25.7	25.1
완전수화시 CH 생성량(보정)*	24.7	24.1

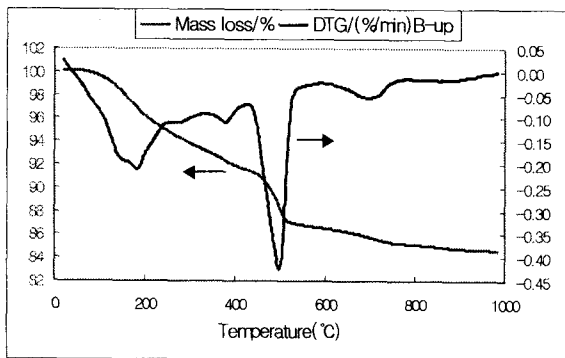
(*: C₃A, C₄AF와 반응하여 소비되는 CH 양을 약 1 wt%로 가정한 경우,

예) C₃A + CH + 12H → C₄AH₁₃)

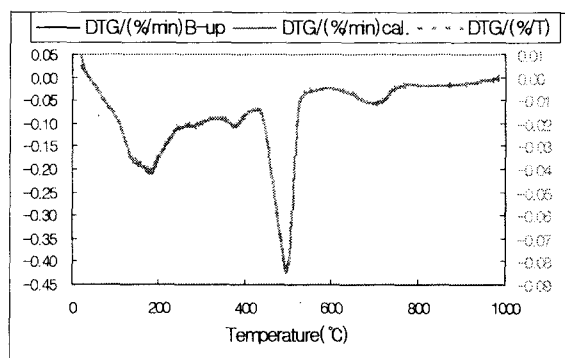
(단, 이론적 CH 생성량은 C₃S, C₂S 조성에 따라서 차이가 나며, 본 이론값은 표 2의 보그식에 의한 광물조성 계산값을 사용하였음.)



(a) B 시멘트의 TG/DTA분석결과



(b) TG Curve의 시간에 대한 미분곡선



(c) TG Curve의 시간 및 온도 미분곡선

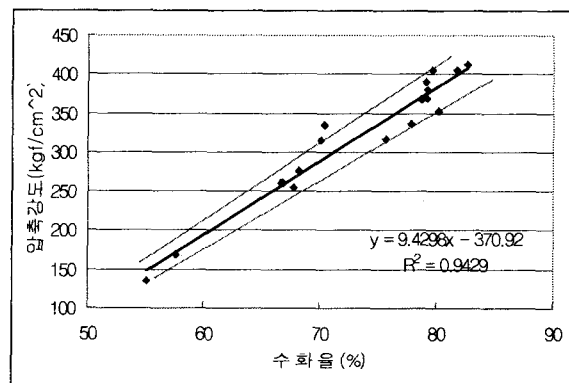
<그림 4> B 시멘트의 TG/DTA분석결과(수화 7일, 20°C양생)

<그림 4>는 B시멘트에 대한 20°C양생조건에서 7일 양생한 시편에 대하여 TG/DTA를 분석한 결과이다. 그림 (b)는 TG Curve에 대하여 시간의 함수로 미분한 결과이며, (c)는 TG Curve에 대하여 시간 및 온도의 함수로 미분한 결과이다.

2.3.3 수화율과 경화체 물성과의 상관관계

A-시멘트와 B-시멘트를 사용하여 제작한 몰탈의 3일, 7일, 28일 압축강도와 이때의 수화생성물 Ca(OH)₂로부터 추정된 수화율을 기타의 다른 인자를 전혀 고려하지 않고 비교하여 보면 <그림 5>와 같이 높은 상관관계를 가지고 있음을 알 수 있다.

화 3일에서의 주사전자현미경(Akashi사, SR-50) 사진으로 예를 보여 주고 있다. 초기 재령에서 양생온도가 10, 20, 30°C로 높아짐에 따라서 시



<그림 5> 수화율과 압축강도와의 상관관계 (단, 수화율, 압축강도 이외의 다른 인자는 고려하지 않음)

2.3. 3 경화체의 미세구조 특성 분석

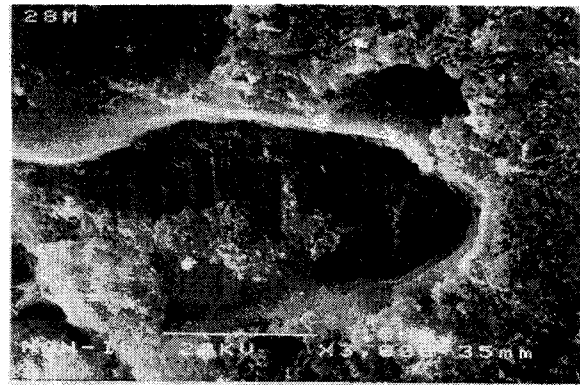
(1) 시멘트 페이스트의 미세구조

A 시멘트의 미세구조를 <사진 1>과 같이 수



<사진 1> A-시멘트 경화체의 주사전자현미경 사진(수화 3일, 10, 20, 30℃ 양생)

멘트의 수화반응이 촉진이 되어 칼슘실리케이트 광물의 수화생성물인 Ca(OH)_2 가 많아짐을 알 수 있다. 또한, 일반적으로 보통 포틀랜드 시멘트에서 수화 초기(가속기 전)에 나타나는 CSH II가 별집상 모양으로 나타나 있다. 그리고 온도에 따라서 재령 1일에 세공구조의 변화를 알 수 있도록 수은압입법에 의한 기공을 측정결과의 예를 <표 10>에 나타내었다. 초기재령에서 양생 온도가 높아짐에 따라서 세공의 직경이 작아짐을 알 수 있다.



<사진 2> A-시멘트 몰탈 경화체의 주사전자현미경 사진(수화 28일, 20℃ 양생)

(2) 시멘트 몰탈의 미세구조

<사진 2>는 시멘트 몰탈에서의 골재와 페이스트 접합면(전이대)에 대한 재령 28에서의 주사전자현미경 사진이다. 골재와 페이스트 사이에 직경이 20~30 μm 인 기공이 존재하고 있으며, Ca(OH)_2 가 다량 존재하고 있음을 알 수 있다.

추정된 수화율과 경화체 물성과의 상관관계에 관한 연구를 통하여 얻어진 결론을 정리하면 다음과 같다.

4. 결론

시멘트 수화물인 Ca(OH)_2 의 정량분석으로부터

<표 10> A-시멘트의 세공경 분포
(수은압입법에 의한 기공을 측정)

	10℃	20℃	30℃
Median pore Diameter(Volume)	0.1980	0.1629	0.1147
Median pore Diameter(Area)	0.0097	0.0084	0.0068
Average pore Diameter(4V/A)	0.0483	0.0349	0.0254

1) 열분석법에 의해 시멘트 수화물인 Ca(OH)_2 의 생성량을 측정함으로써 시멘트의 수화율을 추정하는 것이 가능하였으며, 이때 완전 수화시의 Ca(OH)_2 생성량을 구하기 위하여 추후에 실험을 행하지 않고 빠른 예측이 가능한 이론적인 방법을 사용하여 적용하였다.

2) 10℃, 20℃, 30℃의 온도에서 시멘트 수화물로부터 추정된 수화율은 동일 시멘트를 이용하여 제작한 몰탈의 압축강도와 높은 상관관계를 가지고 있음을 알 수 있었다.

3) 초기재령에서 양생온도가 높아짐에 따라서 수화가 촉진이 되어 칼슘실리케이트의 수화물인 Ca(OH)_2 가 많아짐을 전자현미경 사진

을 통해 확인하였다. 그리고 세공율을 측정
한 결과 양생온도가 높아짐에 따라 세공의
직경이 작아짐을 알 수 있었다.

<참고 문헌>

1. 社團法人 日本コンクリート工學協會, “反應モデル解析研究委員會報告書(I)”, pp25~40, 1996
年 5月
2. 内川 浩 외 2인, “TG-DSCによるセメント水和硬化體中の水和物の定量方法”, セメント技術
年報, No.34, pp58~62, 1980
3. 박동철 외 2인, “시멘트 클링커의 정량분석(신
보그식에 의한)”, 제4회 동양기술세미나,
pp201~207, 1997
4. 藤井 欽二郎, 高橋茂, “セメントクリンカーの鑛
物組成の計算”, セメント・コンクリート, No
536, pp28~34, 1991
5. Young F, “Hydration of Portland Cement, J.
of Material Education, Instructional Modules
in Cement Science”, Edited D.M.Roy, The
Pennsylvania State Univ., pp1~24, 1985