

# 시멘트 경화체 중의 물

이 승 헌 (군산대학교 재료·화학공학부 교수)

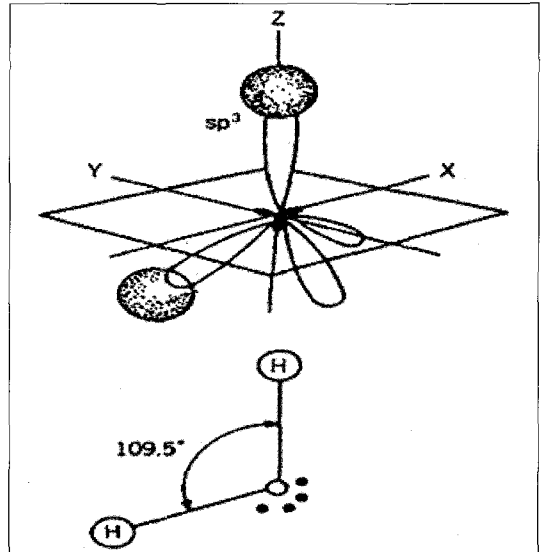
물은 광물이나 염류 등과 반응하여 수화물을 만든다. 즉 물은 결정수로 변화하고, 결합 형태는 물과 반응하는 광물이나 염류의 성질에 의존하지만, 오히려 물 자신이 처한 조건에 의해 결정되는 경우도 종종 있다.

액체 상태인 물의 구조는 명확하게 밝혀졌다고는 하지만, 정전기적 특성에 의해 구조가 변화되는 경우가 있다. <그림-1>에 나타난 물의 구조를 보면, 산소는 정사면체 중심에 놓여 있고, 4개의 모퉁이 중 두군데는 수소원자(양전하)가 위치하고, 남은 두군데는 음전하(비공유전자대)가 배치되는 형태를 취하고 있다. 정사면체로부터 H-O-H의 결합각은 109.5°이나 실제 H<sub>2</sub>O에서는 104.5°이다. <그림-1>과 같은 구조이기 때문에 물분자끼리 수소결합이 형성되어 응집체를 만든다. 또한 이러한 구조는 염류를 물에 녹일 수 있으며, 수화물에서 결정수의 배열 등에도 영향을 미친다.

여기서는 시멘트 수화물 중의 물의 상태와 종류에 관해 설명하고 시멘트 수화반응 종결 후에 수화물 형성에 관여한 물량이 얼마나 되는지에 대해 살펴보기로 한다.

## 1. 물과 관련된 용어

수화물의 생성과정을 보면 물질이 일단 물에 녹은 다음에 고체로 석출하는 방법과 물 또는 수증기와 직접 반응하여 수화물을 만드는 두가지 방법이 있



<그림-1> 물의 입체모형

다. 첫번째 방법은 용질이 물에 녹아 전하가 다른 수화이온을 만들고, 이것이 온도, 농도 조건 등에 의해 결합하여 응집체를 만든다. 이 경우 물분자는 수화이온이 되어 금속 양이온에 배위하는 형태로 되고, 무기염 중의 결정수(Water Of Crystallization)는 대부분 이러한 과정에 의해 만들어진다.

한편 산화물 등은 물이나 수증기와 직접 반응하여 OH<sup>-</sup> 이온 또는 -OH기를 포함하는 수화물로 변화한다. 이러한 물을 구조수(Constitution Water)라 부른다. 이러한 결정수와 구조수는 열을 가하면 물분자로 날라가서, 원래의 구조는 파괴된다. 그러나

간혹 탈수 후에도 골격구조가 그대로 남아있는 물질이 있는데, 이러한 구조에서의 결합수를 불석수(Zeolite Water)라 한다.

이외에 고체표면에 흡착된 물을 흡착수(Adsorption Water), 점토와 같은 층상구조 물질의 층 사이에 들어간 물을 층간수(Interlayer Water), 실리카 겔 등과 같이 다공성 물질에 흡수되어 모세관에 존재하는 물을 모세관수(Capillary Water)라 한다.

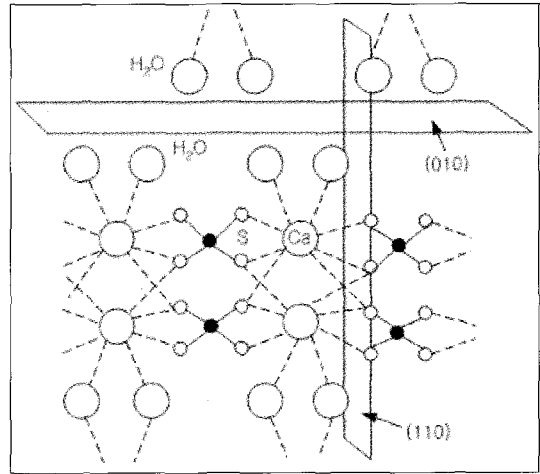
결합수(Bound Water)는 결정내의 특정 위치를 점하여 격자의 안정화에 기여하는 물을 지칭하는 것으로 결정수와 동의어로 사용하는 경우와 자유수(Free water)의 대조어로서 사용되는 경우가 있다. 후자의 경우는 강하게 작용하기 때문에 간단하게 제거할 수 없는 상태의 물을 일컫는 것으로 시멘트 화학에서는 이 경우를 말하며 흡착수와 모세관수를 제외한 것을 일컫는다.

## 2. 수화물 중의 결합수의 형태

### 가. H<sub>2</sub>O 분자 형태의 결합수

이수석고(CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) 구조 중에 함유되어 있는 물은 H<sub>2</sub>O의 분자형태로 결정에 참여하고 있는 결정수이다.

이수석고는 단사정에 속하며 그 구조는 <그림-2>와 같이 Ca<sup>2+</sup> 이온과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온으로 된 이온결합 층과 수소결합으로 이루어진 물분자 층으로 되어 있다. 즉 CaSO<sub>4</sub> 층과 H<sub>2</sub>O 층이 b축에 대해 직각방향으로 교차 배열하여 층상구조를 이루고 있다. H<sub>2</sub>O 층의 결합이 약해서 끊어지기 쉽기 때문에 (010)면에서 현저한 벽개성을 나타낸다. 또 Ca<sup>2+</sup> 이온과 H<sub>2</sub>O 분자 사이에는 약한 쌍극자결합으로 연결되어 있어서 석고내의 물분자는 불안정하다. 결합이 끊어져 H<sub>2</sub>O 분자가 표면에 노출된 (010)면은 매우 안정하여 표면에너지도 낮고 용해도도 낮다. 이에 비하여 (010)면과 직각으로 교차하는 (100), (110), (111)면은 CaSO<sub>4</sub> 층을 절단한 것이므로 표면에너지



<그림-2> 이수석고의 결정구조

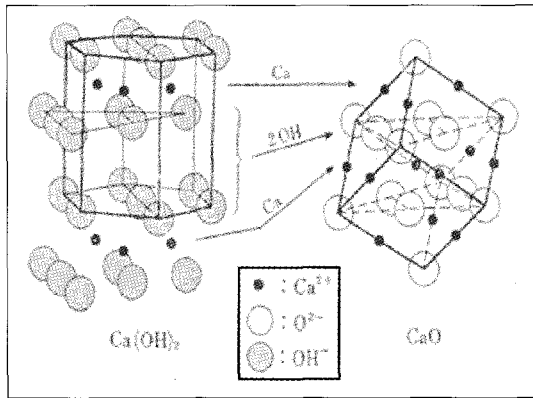
도 크고 용해도도 높다.

### 나. OH기 형태의 결합수

수산화칼슘은 Ca(OH)<sub>2</sub>의 시정식에서 나타난 바와 같이 OH기의 형태로 결정에 참여하는 물을 갖고 있는 수화물이며, CaO의 수화에 의해 생성된다. CaO는 활성이 매우 크기 때문에 수화가 빠르고, 수화열도 매우 크다. CaO의 구조는 <그림-3>에 나타난 바와 같이 이온성 면심입방격자이며 Ca<sup>2+</sup> 이온은 O<sup>2-</sup> 이온에 대해 6배위를 하고 있지만, Ca<sup>2+</sup> 이온이 6배위를 하기에는 이온 반경이 너무 커서 구조가 불안정하다. 따라서 반응성이 매우 크다. 그러나 석고 중의 Ca<sup>2+</sup> 이온은 H<sub>2</sub>O 분자를 포함해서 8배위를 하고 있으므로 안정하다.

CaO와 물이 접촉하면 H<sub>2</sub>O는 먼저 결정 표면의 Ca<sup>2+</sup> 이온을 O<sup>2-</sup> 이온으로부터 이탈시켜 물속에 용해하고, 표면의 O<sup>2-</sup> 이온은 H<sub>2</sub>O와 수화반응하여 OH기를 생성한다. Ca<sup>2+</sup> 이온과 OH<sup>-</sup> 이온 모두는 용해하여 액상을 과포화 상태로 만든다.

과포화 용액에서 Ca(OH)<sub>2</sub> 육방정이 석출한다. Ca(OH)<sub>2</sub>를 가열하면 약 450°C에서 탈수하여 CaO로 되돌아온다.



〈그림-3〉 Ca(OH)<sub>2</sub>와 CaO의 변위 관계

육방정 Ca(OH)<sub>2</sub>의 (0001)면에 있는 Ca 층은 그대로 입방정 CaO (111)면의 Ca 층으로 변환된다.

석고에 있는 H<sub>2</sub>O 분자는 양이온과 약한 쌍극자결합으로 연결되어 있기 때문에 200°C 이하에서 가열해도 탈수하지만, Ca(OH)<sub>2</sub>의 탈수에는 두개의 OH기의 반응이 필요하고, OH기는 Ca<sup>2+</sup> 이온과 이온결합으로 결합되어 있기 때문에 커다란 활성화 에너지를 필요로 한다. 따라서 Ca(OH)<sub>2</sub>는 400°C 이상으로 가열해야만 탈수가 일어난다.

#### 다. 수소결합 형태의 결합수

결합수가 수소결합의 형태로 되어 있는 예로서 수소규산이온을 들 수 있다. 이 이온은 포틀랜드 시멘트의 수화반응에서 중요한 역할을 한다. β-C<sub>2</sub>S는 Ca<sup>2+</sup> 이온과 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 이온으로 구성된 이온결정으로 물과 접촉하면 Ca<sup>2+</sup> 이온이 용출하고 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 이온은 고체에 남아 있다. 그러나 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 이온도 수화하기 시작하여 HSiO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, H<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub><sup>2-</sup> 이온과 같은 수소규산이온으로 변화한다. 이들 소형의 수화규산이온의 OH기는 주위의 수화규산이온의 O와 수소결합(O-H...O)으로 탈수 축합하여 Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup>, Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>8-</sup>와 같은 대형쇄상 규산이온으로 변화해 간다.

C<sub>3</sub>S도 β-C<sub>2</sub>S와 마찬가지로 SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> 이온을 가지고 있지만, 그 시정식은 Ca<sub>3</sub>O(SiO<sub>3</sub>)로 표현되는 바와

같이, CaO의 과잉구조이므로 반응이 급격하게 일어난다. 그러나 C<sub>2</sub>S와 마찬가지로 과정으로 대형규산이온이 만들어진다.

시멘트 페이스트내에서 Ca(OH)<sub>2</sub>의 포화농도에 도달하면 pH는 약 12가 되고, Ca(OH)<sub>2</sub>가 석출함에 따라 용액은 염기성에서 중성으로 가까워지며, 수화물의 규산이온 중합도는 점차 증가한다. 그러나 시멘트 수화에서 초기에 생성되는 수화규산 겔은 Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>6-</sup>나 Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub><sup>8-</sup> 이온과 같은 비교적 소형 규산이온으로 존재하는 것으로 생각되며, 사슬이 점차 길어지면서 섬유상의 CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O상, 즉 C-S-H상으로 성장한다.

### 3. 결합수의 측정과 C-S-H의 조성

다양한 형태의 결합수를 취급하는 시멘트 분야에서 결합수의 확인과 정확한 측정은 매우 어렵다. 그 주된 이유는 다음과 같다.

① 수화물이 분해되기가 쉽기 때문이다. 즉 상온의 물속에서 생성된 C-S-H, 규산알루미늄 수화물은 건조 또는 유기용매 처리에서는 탈수, 축합이나 분해 등의 변화가 일어나기 쉽다.

② 자유수의 선택분리에 어려움이 있다. 수중에서 생성된 겔 상태의 수화물은 모세관수나 흡착수를 포함하고 있다. 모세관수는 건조가 진행될수록 메니스커스의 곡률 반경이 작아지면서 안정화되므로 ①의 현상을 피하면서 자유수를 선택적으로 분리하는 것은 매우 어렵다.

기존의 D-건조법(수증기압 0.5μmHg, Dry Ice-Ethanol 혼합액의 온도, -79°C 얼음의 증기압 등의 조건으로 건조한 공기를 통과하여 시료감량이 2일 간에서 1mg/g이 될 때까지 건조)이나 용매추출법(Ethanol이나 Acetone 등으로 자유수를 분리 추출 후, 용매 냄새가 없어질 때까지 공기 중에서 건조)이 결합수를 측정하는 실험에서 이용된다.

그러나 D-건조법의 경우 자유수와 비교하여 2.54 kcal/mol 만큼 안정한 결합수까지 증발시킨다고 알

〈표-1〉 시멘트 구성 광물과 수화물의 분자량 및 밀도

종 류	분 자 량	비 중	종 류	분 자 량	비 중
C <sub>3</sub> S	228.3	3.14	Ca(OH) <sub>2</sub>	74.1	2.23
β-C <sub>2</sub> S	172.3	3.28	Mg(OH) <sub>2</sub>	58.3	2.40
C <sub>3</sub> A	270.2	3.04	1.7CaO·SiO <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	200.4	2.11
C <sub>4</sub> AF	486.0	3.77	4CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·19H <sub>2</sub> O	668.6	1.80
MgO	40.3	3.58	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·CaSO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	622.5	1.99
CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	172.2	2.32			

려져 있다. 용매추출법에 사용되는 용매는 시료와 화학변화를 일으키지 않고, 물과의 혼합 자유에너지가 매우 적은 것이 바람직하나 현재 사용되는 용매는 이러한 조건을 만족시키지 못한다.

C-S-H의 일반식은  $n\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (n+0.8)\text{H}_2\text{O}$ ,  $0.8 \leq n \leq 2$ 로 표시되는 고용체로 나타낼 수 있다.  $n=5/6$ 일 때가 14 Å Tobermorite 조성에 해당된다. C<sub>3</sub>S와 β-C<sub>2</sub>S의 상온 수화에서 생성되는 C-S-H는 각 평균 실축값이  $n=1.68$  및 1.80이다. 포틀랜드 시멘트의 수화반응에 의해서 생성되는 C-S-H는 평균값이 대략  $n=1.7$ 로  $1.7\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 로 표시할 수 있다.

#### 4. 시멘트 경화체의 결합수량 추정

시멘트의 수화반응이 완결될 때까지 어느 정도의 물량이 필요하고, 또 반응에 의한 고체의 체적변화는 어느 정도인가에 대해 알아보자. 이러한 것은 수화생성물의 조성과 밀도를 알면 계산으로부터 구할 수 있다.

지금 상온에서 수화반응이 완결되고 자유수가 남아 있다면, 포틀랜드 시멘트 최종 경화체는 주로 C-S-H, C<sub>4</sub>(AF)H<sub>19</sub>, C<sub>3</sub>A(AF)·CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, Free-Ca(OH)<sub>2</sub>로 구성되어 있다. C<sub>4</sub>(AF)H<sub>19</sub>는 4CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·19H<sub>2</sub>O와 4CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·19H<sub>2</sub>O와의 고용체를 나타낸 것이다.

Ettringite(3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3CaSO<sub>4</sub>·32H<sub>2</sub>O)는 수화의 초기단계에서 생성되지만 점점 없어지므로 최

종 수화물에서 제외하였다.(〈표-1〉)

〈표-1〉의 밀도 데이터를 이용하여, A 조성 보통 포틀랜드 시멘트에 대해 다음과 같은 요령으로 각 수화물의 양을 계산하면 〈표-2〉와 같다.

① C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S의 SiO<sub>2</sub> 성분 전부가 C-S-H를 생성하고, C-S-H의 평균조성은 앞서 논한 1.7CaO·SiO<sub>2</sub>·2.5H<sub>2</sub>O로 한다. C<sub>3</sub>S와 C<sub>2</sub>S 각 1몰을 수화반응식으로 나타내면, 반응에 의한 전체 체적의 변화는 C<sub>3</sub>S에서 2.0vol%의 수축, C<sub>2</sub>S에서는 역으로 2.0 vol% 팽창된다.

② C<sub>3</sub>A와 C<sub>4</sub>AF로부터 C<sub>4</sub>(AF)H<sub>19</sub> 또는 C<sub>3</sub>(AF)·CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O를 생성한다. 생성량은 후자의 경우 시멘트 중의 석고와 같은 몰량으로 계산하고, 남아있는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양으로부터 전자가 생성된다. 단, C<sub>4</sub>(AF)H<sub>19</sub>는 C<sub>4</sub>(AF)H<sub>19</sub>, C<sub>3</sub>(AF)·CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>A·CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O와 동일한 비용적(ml/mol)을 갖는다.

③ Free-Ca(OH)<sub>2</sub> 생성량은 ①에 의한 생성량으로부터 ②에 의한 소비량을 뺀 것으로 하였다. Mg(OH)<sub>2</sub>는 MgO로부터 생성된다.

계산 결과를 〈표-2〉에 B로 나타냈다.

이 표로부터 100g의 보통 포틀랜드 시멘트(고상 체적 30.98ml)를 완전 수화시키려면 42.4ml의 물을 필요로 하고, 이것이 결합수로 변화하여 68.7ml의 수화물이 만들어진다. 그리고 처음의 페이스트 체적(30.98ml+42.4ml=73.38ml)은 6.4vol%만큼 수축하고, 만약 수축이 없었다면 기공율이 6.4%인 경화체가 된다. 경화체를 구성하는 수화물의 체적점유율

<표-2> 보통 포틀랜드 시멘트(조성A) 100g으로부터 생성되는 수화물 양(B)의 계산 예

		C <sub>3</sub> S	β-C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	MgO	합 계
A	중량(g)	50	24	11	8	4	1	98(기타2g)
	mol 수	0.219	0.139	0.041	0.0165	0.023	0.025	
	체적(ml)	15.92	7.32	3.62	2.12	1.72	0.28	30.98
		C-S-H 1.7CaO·SiO <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Ca(OH) <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> (AF)H <sub>19</sub>	C <sub>3</sub> (AF) CaSO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	Mg(OH) <sub>2</sub>	합 계	
B	생성량(mol)	0.358	0.243	0.051	0.023	0.025		
	체적(ml)	34.02	8.08	18.73	7.26	0.61		68.70
	결합수(mol)	0.896	0.243	0.958	0.278	0.025		2.40(43.2ml)

은 C-S-H 49.5%, C<sub>4</sub>(AF)H<sub>19</sub> 27.3%, Ca(OH)<sub>2</sub> 11.8%, C<sub>3</sub>(AF)·CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 10.6%, Mg(OH)<sub>2</sub> 0.9%가 된다.

시멘트 경화체 중의 결합수는 종종 D-건조법으로 측정되어져 왔다. Powers는 완전수화에 필요한 물량은 물/시멘트=0.227 라고 언급하였지만, 이러한 값은 건조방법, 건조조건 등에 의해 변동하므로 절대적인 값이라고는 말할 수 없다.

D-건조법에서 Ettringite는 변질되고, C<sub>3</sub>A·CaSO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O와 C<sub>4</sub>AH<sub>19</sub>는 각각 7-8수염, 8-9수염까지 탈수한다.

## 5. 맺는 말

시멘트 구성광물이 물과 수화반응하여 수화물이 생성되면 반응에 참여한 물은 수화물의 결정구조에 자리하게 된다. 그러나 물의 참여 형태와 결합 정도가 다르므로 시멘트 경화체에서 결합수(흡착수와 모세관수를 제한 것)를 정확하게 측정하기는 매우 어렵다. 따라서 시멘트 경화체의 결합수 또는 기공을 데이터는 실험조건에 따라 변동되므로 경화체의 결합수 및 기공을 데이터를 해석할 때는 조심해야 한다. ▲

## 시사 용어 해설

### ▶ 제이커브 효과(J-Curve Effect)

환율의 변동, 특히 평가절하 이후 무역수지가 당초 예상과는 반대방향으로 움직이다가 시간이 경과함에 따라 점차 기대했던 방향으로 변동하는 현상을 말한다. 일국 통화의 평가절하가 통화당사국의 무역수지에 미치는 영향은 일정시차를 두고 나타나는데 동영향에 따른 무역수지의 변화가 J-커브와 유사하다고해서 J-커브 효과라고 한다. 즉, 평가절하의 초기에는 수출입 물량은 큰 변동이 없는 반면 수입상품의 가격은 상승하고 수출상품의 가격은 하락함으로써 무역수지가 악화되나 일정시간이 경과하면 수입물량은 감소하고 수출물량은 증가함으로써 무역수지가 점차 개선되는 양상을 가리킨다.