

방해석 및 석고가 시멘트 수화과정에 미치는 영향에 대한 지구화학 모델링 연구

Geochemical Modelling of the Effect of Calcite and Gypsum on the Hydration of Cements

류 지 훈(Ji-Hun Ryu)* · 김 건 영(Geon-Young Kim) ·
고 용 권(Yong-Kwon Koh) · 최 종 원(Jong-Won Choi)

한국원자력연구원 방사성폐기물기술개발부
(Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-600, Korea)

요약 : 본 연구에서는 지구화학모델 프로그램인 GEM-PSI를 이용하여 방해석과 석고의 첨가에 의한 시멘트 수화생성물에 대한 영향을 조사하였다. 방해석과 석고는 시멘트 수화과정의 주요 생성광물인 C-S-H 및 포틀랜드라이트(portlandite)의 생성에 큰 영향을 주지 않는 것으로 예측되었다. 하지만 방해석을 시멘트 구성성분의 최대 5%까지 첨가하는 경우 시멘트 수화생성물인 칼슘 모노카보네이트(monocarbonate) 광물의 생성을 촉진시키는 것으로 본 모델링 결과는 예측하였다. 하지만 칼슘의 첨가가 시멘트 수화과정의 생성물인 AFm 광물 및 헤미카보네이트(hemicarbonate) 광물의 생성은 억제하는 것으로 예측되었다. 석고를 시멘트 구성성분의 최대 5%까지 첨가하는 경우 시멘트 수화과정에 의하여 에트링자이트 광물의 생성이 촉진되는 것으로 모델링 결과가 예측하였다. 방해석과 석고 첨가에 의한 시멘트 수화생성물의 공극률은 방해석 및 석고의 첨가량이 증가함에 따라 일반적으로 감소하는 것으로 계산되었다. 하지만 방해석을 첨가하는 경우 첨가량이 시멘트 구성성분의 3% 미만일 때 수화생성물의 공극률이 같은 양의 석고를 첨가했을 경우보다 낮게 예측되었다. 반면에 방해석이 3% 보다 많은 양이 첨가될 경우 같은 양의 석고를 첨가시킨 경우보다 시멘트 수화생성물의 공극률이 높을 것으로 예측된다. 이러한 현상은 첨가된 방해석이 적정량을 넘게 되면 모든 방해석이 시멘트 수화과정에 의하여 소모되지 않고 다시 시멘트 수화생성물로 나타남으로써 시멘트 수화과정에 따른 다른 광물로의 변이가 제한됨을 알 수 있다. 반면에 석고가 첨가된 경우 시멘트 수화과정에 의하여 석고가 계속적으로 소모되어 다른 시멘트 수화생성물 특히 에트링자이트로 변환된다.

주요어 : 시멘트, 수화과정, 방해석, 석고, 지구화학모델

ABSTRACT : The effect of calcite and gypsum on the hydration of Portland cement was investigated using GEM-PSI, a geochemical model. Addition of calcite and gypsum up to 5 wt% of total cement clinker into Portland cement was found to influence the hydrate assemblage of the hydrated cement in different ways. The results of geochemical modelling showed that the fraction of calcium monocarbonate increased by the hydration of cement with the increase of calcite addition. The results of modelling also indicated that gypsum increased the fraction of ettringite in the assemblage of hydrated cement as the amount of gypsum added increases. This study showed that porosity generated by the hydration of cement had a significant relation with the amount of calcite and gypsum added. The porosity of hydrated cement was lower when

*교신저자: jryu@kaeri.re.kr

calcite added up to 3 wt% of cement clinker compared to the hydrated cement with the same amount of gypsum addition. However, when calcite added more than 3% of cement clinker, the porosity of hydrated cement were higher than that of hydrated cement with the same amount of gypsum addition.

Key words : Cement, cement hydration, calcite, gypsum, geochemical model

서 론

콘크리트 수화과정 해석과 이와 관련되어 수행된 기존의 수많은 모델링들은 시멘트의 수화과정에 의한 다양한 생성광물들의 복잡한 화학과정에 그 초점을 맞추고 있다(Bennett *et al.*, 1992). 이는 시멘트의 수화과정이 콘크리트와 지하수 반응 체계를 개발하는데 핵심적인 내용이며 이 과정들을 이해하기 위해서는 무엇보다 시멘트 수화과정과 관련된 화학과정을 이해하는 것이 중요하기 때문이다. 따라서 시멘트의 수화과정을 열역학 및 화학적으로 정량화 하려는 노력이 기존 연구들에 의하여 시도되어왔다(Reardon, 1992). 하지만 시멘트의 수화과정에는 다양한 화학 과정들이 매우 복잡하게 얽혀 있기 때문에 이러한 과정들을 모델링하는 일은 그리 쉬운 일이 아니다. 또한 현재까지 실험연구에 의하면 조사된 시멘트의 수화과정에 의해 생성된 광물들의 화학성분이 매우 방대하고 또한 아직까지 명확하게 정의되지 못한 광물성분들이 많이 존재하기 때문에 시멘트 수화과정을 모델링하기 위해서는 이에 따르는 방대한 열역학데이터 베이스를 가지고 있는 검증된 모델링이 필요하다. 이러한 복잡한 화학과정을 모델링하기 위하여 EQ3/6, Geochemist's workbench, CHESS, PHREEQC 등의 다양한 지구 화학 모델링 프로그램들이 사용되어져 왔다. 이외에도 독자적으로 모델 프로그램을 개발하여 시멘트의 수화과정을 연구한 사례들도 있다(Berner, 2004). 이러한 다양한 모델 프로그램들만큼 기존 연구사례들에서 제시하고 있는 시멘트 수화과정에 대한 모델링 결과 또한 다양하다(Berner, 2004). 그 이유는 시멘트의 수화과정에 의해 생성된 광물들에 대한 열역학 데이터가 불일치하는 경우가 흔하고 또한 일부 광물들의 특성상 그들을 화학적으로 정의하고 이와 관련하여 열역학 데이터를 계산하는 것이 쉽지 않기 때문이다.

시멘트의 수화과정을 살펴보면 이 과정은 개념적으로 시멘트 클링커의 용해반응과 침전반응으로 볼 수 있다. 즉, 시멘트 클링커와 물이 반응할 때,

시멘트 클링커 성분인 K, Na, Ca, Si, Al, Fe, OH 등이 시멘트 클링커로부터 용해되면서 반응액(물)에 배출되게 된다. 이때 용해된 화학요소 중 Si와 Ca가 반응하면 C-S-H와 같은 광물 등이 침전하여 생성되고 Al과 Fe이 OH와 반응하거나, S, C, Ca 등과 반응하게 되면 AFt, AFm 혹은 다른 광물 종류로 침전하여 생성되게 된다(Taylor, 1997). 결국, 클링커의 용해속도는 Ca, Al, Fe, Si, OH 등의 배출속도와 AFt, AFm, 포틀란다이트, C-S-H 광물 등의 침전(생성) 속도와 서로 연관되어 있다. 따라서 시멘트의 수화과정을 위한 모델링은 시멘트 클링커의 용해도를 포함한 열역학데이터와 시멘트 수화과정 생성광물들의 용해도를 포함한 열역학 데이터를 바탕으로 이루어져야 한다.

시멘트 클링커를 수화시키기 전에 다양한 광물을 첨가하여 시멘트 수화과정을 거침으로써 내구성이 보다 높은 시멘트를 만들기 위한 연구가 진행되어왔다. 대표적인 사례로써 Neville (2002)는 석고가 황산염(sulfate)의 가장 효과적인 형태로써 C_3A 의 수화과정을 조절하는 역할을 하며 이로써 석고가 시멘트의 강도에 중요한 역할을 한다고 밝히고 있다. 하지만 석고를 적정량보다 많이 첨가하면 시멘트 수화과정에 따른 시멘트의 응결 속도가 석고의 첨가량에 따라 반드시 감소되는 것은 아니라고 밝히고 있다(Strydom and Potgieter, 1999). 일반적으로 적정한 석고의 첨가량은 3~5%까지 다양하며 이러한 적정한 수준에서 석고의 첨가는 시멘트의 강도를 증가시키는 역할을 한다(Strydom and Potgieter, 1999). 한편 방해석 첨가 또한 화학적으로 시멘트 수화과정에 중요한 영향을 미친다. 방해석이 석회암의 형태로 첨가될 경우 일반적으로 시멘트 클링커의 0~5%가 이상적이라고 알려져 있다(Lothenbach *et al.*, 2008a). 석고의 첨가와 달리 시멘트 수화과정에서 방해석의 첨가가 약 5% 미만일 경우 시멘트의 응결과정에 그다지 큰 영향을 미치지 못하는 못하지만 방해석의 첨가는 수화과정동안에 다양한 화학적 과정을 발생시켜 수화과정에 의한 시멘트 생성물을 결정하는데 중요한 요소로 작용한다.

Table 1. Thermodynamic properties of major components for modelling

Phase	log K_{s0}	ΔG° [kJ/mol]	Molar volume (cm ³ /mol)	Refs ^{**}
*C _{1.67} SH _{2.1} (jen.)	-13.17	-2480.81	78	1,2
C _{0.83} SH _{1.3} (tob.)	-8.0	-1744.36	59	1,2
Portlandite	-5.20	-897.01	33	1,2
Ettringite	-44.9	-15205.94	707	1,2
Thaumasite	-49.4	-15128.46	663	1,2
Monocarboaluminate	-31.47	-7337.46	262	1,2
C ₃ AH ₆	-20.84	-5010.09	150	1,2
Strätlingite	-19.70	-5705.15	216	1,2
M ₄ AH ₁₀	-56.02	-6394.56	220	1,2
Calcite	-8.48	-1129.18	37	1,2
Gypsum	-4.58	-1797.76	75	1,2
Tricarboaluminate	-46.5	-14565.64	650	1,2

* C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, M=MgO, H=H₂O. ** 1: Lothenbach *et al.*, 2008b. 2: Matschei *et al.*, 2007.

방해석과 석고의 첨가에 따른 시멘트 수화생성광물의 성분과 그들의 내구성과 밀접하게 관련되어 있는 수화과정을 광물적 및 화학적으로 고찰하고 이해하는 일은 매우 중요하다. 이는 시멘트를 이용한 건설 산업은 물론 방사성폐기물을 포함한 각종 폐기물처분연구에서 시멘트의 화학성분과 내구성이 중요한 연구과제이기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 지구화학 모델 프로그램을 적용하여 방해석과 석고의 첨가가 시멘트 수화과정에 미치는 영향을 조사하였다. 특히 방해석과 석고의 첨가에 따라 생기는 시멘트 수화생성물의 화학성분, 함량, 부피, 공극률 등을 계산하였다.

연구 재료 및 방법

본 연구에서는 지구화학 모델 프로그램인 GEM-PSI 2.3.1을 사용하여 시멘트 수화과정과 관련된 열역학 과정을 계산하였다. GEM-PSI는 다양한 용도로 쓰일 수 있는 지구화학 모델 프로그램으로써 복잡한 화학 체계에서 열역학적 평형에 도달한 상태의 고체생성물 및 반응용액의 화학성분을 계산하는데 주로 사용된다. 특히 이 모델 프로그램에서는 고체, 고용체, 액체상과 관련된 복잡한 화학과정을 동시에 계산한다(Kulik, 2007). GEM-PSI에서는 주

어진 온도와 압력에서 각 화학성분의 총 깃스 에너지가 최소화되어 열역학계산이 이루어지는데 이때 각 성분들의 열역학데이터를 망라한 데이터베이스가 필요하다. 열역학 데이터베이스는 log K 형태로 설계되어 있어서 온도에 맞는 질량 작용(mass action) 알고리즘을 이용할 수 있다. 본 연구에서 사용된 주요 광물성분의 열역학 데이터는 표 1에 표시된 바와 같다.

본 연구에서는 표 2에 제시된 시멘트 클링커의 화학조성을 바탕으로 물/시멘트(w/c) 비율을 0.4로 설정하여 시멘트 수화과정에 대한 모델링을 수행하였다. 반응은 대기와 접촉이 제한된 조건, 즉 대기 중 이산화탄소, 산소와의 반응이 제한된 상태에서 시멘트 광물들과 반응액사이의 열역학적 평형을 가정하여 계산하였다. 본 연구에서 수행한 모델링에서는 주어진 시멘트 클링커의 성분(표 2) 외에 방해석과 석고를 전체 시멘트 클링커의 최대 5 wt%에 도달할 때까지 첨가하고 시멘트 수화과정에 의하여 생성된 시멘트 수화생성물의 구성광물들의 화학적 성분, 농도, 부피, 그리고 이에 따른 공극률을 계산하였다. 용해된 화학종의 활동도 계수(activity coefficient)는 GEM-PSI에 내재된 Davies의 식으로 계산되었다.

Table 2. Composition of cement for modelling

Oxide	Weight %
CaO	62.5
SiO ₂	21.4
Al ₂ O ₃	5.4
Fe ₂ O ₃	2.8
MgO	0.7
K ₂ O	0.2
Na ₂ O	0.1
SO ₃	2.1
* C ₃ S	51.9
C ₂ S	22.3
C ₃ A	9.5
C ₄ AF	8.5

* C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃

배 경

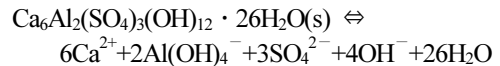
C-S-H

C-S-H(calcium-silicate-hydrate)와 관련된 열역학 데이터는 여러 연구에서 조사되어왔고 이들의 결과들을 서로 비교하면 서로 크게 다르지 않다(Suzuki *et al.*, 1985). 기존 연구에서는 C-S-H계에 속하는 광물들을 주요성분인 칼슘/규소의 비율에 의하여 분류하고 있다. 열역학 모델링 적용에 있어서 C-S-H는 Kulik and Kersten (2001)에 의하여 제시된 고용체 모델로 모델링될 수 있다. Kulik and Kersten (2001)은 C-S-H계를 두 개의 고용체가 함께 생성되는 형태라고 제시하였다. 두 개의 고용체 중 하나는 단종이 SiO₂ (am)와 토버모라이트(tobermorite) (Tob-I, (CaO)₂(SiO₂)_{2.4} · (H₂O)_{3.2})인 고용체이며 또 하나는 단종이 젠나이트(jennite, (CaO)_{1.67}(SiO₂)₁ · (H₂O)_{2.1})와 토버모라이트(Tob-II, (CaO)_{0.83}(SiO₂)₁ · (H₂O)_{1.3})인 고용체이다. 이러한 고용체 중에서 대부분의 기존문헌들은 토버모라이트 형태와 젠나이트 형태의 C-S-H를 단종으로 하는 고용체로 C-S-H계를 해석하고 있다.

AFt

AFt는 calcium Al/Fe tri (세 개의 상대이온을 포

함하고 있음을 의미)를 간략하게 줄여 통상적으로 사용되고 있는 용어로서 (CaO)_x(Al₂O₃/Fe₂O₃)_yZ₃ · (H₂O)_n와 같이 일반화식으로 나타낸다. AFt에 속하는 대표적인 광물로써 에트린자이트(ettringite)가 있으며 이에 대한 열역학데이터가 다양한 연구에 의해 조사되어 왔다. 그 중 대표적인 사례로서 Perkins and Palmer (1999)와 Warren and Reardon (1994)은 에트린자이트와 관련된 과정을 다음과 같이 정의하고 이와 관련된 용해도 상수를 계산하였다.



Perkins and Palmer (1999)는 에트린자이트 광물은 모노설포알루미네이트(monosulphoaluminate) 광물로 변화할 수도 있는데 이 변이정도는 황산염과 수산화물(hydroxide)의 농도가 얼마나 이 과정에 영향을 주는가에 달려있다고 밝혔다. 또한 황산염과 알루미늄이 이러한 변이과정에 중요한 역할을 할 수도 있다고 밝혔다.

트리카보알루미네이트(tricarboaluminate, Ca₆Al₂(CO₃)₃(OH)₁₂ · 26H₂O)광물은 에트린자이트와 비슷한 구조를 가지고 있는데 칼슘 모노카보알루미네이트(monocarboaluminate)에 비하여 불안정한 광물 성질을 가지고 있다(Damidot *et al.*, 1994). 또한 황산염 에트린자이트와 탄산염 에트린자이트를 단종으로 하는 고용체계를 형성하기도 하는 것으로 알려졌다. 쏘마사이트(thauasite, (CaSiO₃)₂(CaSO₄)₂(CaCO₃)₂ · 30H₂O))는 에트린자이트와 구조적으로 비슷하고 에트린자이트와 제한적인 고용체를 구성하는 것으로 알려져 있다(Damidot *et al.*, 1992).

AFm

AFm은 calcium Al/Fe mono (하나의 상대이온을 포함하고 있음을 의미)를 간략하게 줄여 통상적으로 사용되고 있는 용어로 (CaO)_x(Al₂O₃/Fe₂O₃)_yZ · (H₂O)_n와 같이 일반화식으로 나타낸다. 여기서 Z는 상대이온을 나타내며 대표적인 이온으로서 황산염, 탄산염 혹은 규산염을 들 수 있다(Taylor, 1997). AFm에 속하는 광물들은 광물구조에 다양한 양의 물 분자 혹은 수산기, 황산염, 규소, 알루미늄이네이트 그리고 탄산염 등을 함유할 수 있기 때문에 광물학적으로나 화학적으로 매우 복잡한 광물이다(Glasser *et al.*, 1999). 이러한 복잡한 광물성분 때문에 AFm

광물에 대한 열역학데이터는 다른 광물들에 비하여 다소 제한적이다. 현재까지 C_2AH_8 - C_4AH_x 와 관련된 고용체에 대한 열역학자료가 조사 발표되었다 (Berner and Kulik, 2002).

결 과

본 연구에서는 주어진 시멘트 성분(표 2)을 입력 자료로 사용하여 AFt-AFm 광물 등을 포함하여 방해석과 석고가 시멘트 수화생성물에 어떠한 영향을 미치는지를 열역학 모델링을 수행하여 고찰하였다. 방해석과 석고 최대 첨가량을 시멘트 클링커 총량의 5 wt%까지 설정하여 모델링을 수행하였는데 이는 현재까지 개발된 열역학 모델링에 수반되어 있는 열역학 데이터가 높은 농도의 방해석과 석고를 첨가시킬 경우 그 결과에 대한 불확실성이 증폭되기 때문이다(Ingram, 1991). 방해석의 경우 시멘트 공극수와 화학적 평형상태에 도달할 때까지 부분적으로 용해된다고 밝히고 있다(Ingram, 1991). 기존의 연구들 중에 높은 방해석 함량을 첨가했을 경우에 따른 시멘트의 수화과정을 조사한 연구사례도 있었는데 이러한 경우 방해석이 시멘트 수화과정에 화학적으로 영향을 미치기보다는 수화과정동안 시멘트 클링커 사이의 공간을 채우는 채움재(filler) 역할이 더 두드러진다고 밝히고 있다(Ingram, 1991). 하지만 석고의 경우, 다른 알칼리 황산염과 마찬가지로 시멘트 수화과정에 의하여 대부분 용해되어서 수화과정 생성물로 다시 나타나는 경우가 드물다 (Tzouvelas *et al.*, 2004).

본 연구에서 수행한 모델링 결과를 보면 주어진 시멘트 클링커 성분에 방해석과 석고를 첨가하지 않았을 경우 C-S-H, 포틀란다이트, 모노카보네이트가 주 시멘트 수화생성물로 생성되고 상대적으로 미량의 AFm, 침철석, 헤미카보네이트 광물들이 생성되었다(표 3). 방해석을 첨가시킨 경우 이들의 시멘트 수화과정에 미치는 영향을 모델링을 통하여 보면, 주요 시멘트 수화생성물인 C-S-H와 포틀란다이트의 생성에는 그다지 큰 영향을 미치지 않는다(그림 1). 하지만 방해석의 첨가량의 증가는 칼슘 모노카보네이트의 생성에 영향을 미침으로써 그 광물의 생성을 촉진시키는 것으로 나타났다(그림 1). 이는 결국 시멘트 수화과정에 의하여 방해석이 소모됨으로써 칼슘 모노카보네이트 광물이 생성되는 것으로 유추될 수 있다. 방해석을 첨가하지 않았을 경우에는 시멘트 수화과정에 의하여 생성되는 에트

린자이트가 상대적으로 미량으로 존재하였다가 방해석의 첨가량이 점차 증가함에 따라 에트린자이트의 생성 또한 촉진되는 것으로 예측되었다. 이는 다른 연구에서도 그 현상이 확인되었는데 Barker and Cory (1991)는 그들의 수행한 실험에서 방해석이 시멘트 수화과정에 있어서 모노설페이트(monosulfate) 보다는 모노카보네이트(monocarbonate)의 생성을 일으키고 그 결과로 에트린자이트의 양을 증가시킨다고 하였다. 또한 다른 연구에서는 방해석과 칼슘 모노카보네이트 생성과의 밀접한 관계가 칼슘 알루미늄네이트(aluminate)와 탄산염 상 사이의 높은 반응성 때문이라고 밝히고 결국 방해석의 첨가가 시멘트 수화생성물로 모노카보네이트의 생성을 증가시킨다고 밝혔다(Feldman *et al.*, 1965; Bensted, 1980).

본 연구에서 수행된 모델링의 결과를 살펴보면 방해석의 첨가량이 약 2%를 넘을 경우 방해석이 시멘트 수화생성물로 나타나는 것을 알 수 있다(그림 1). 따라서 방해석의 첨가량이 2% 이상일 경우 시멘트 수화과정에 의한 방해석의 소모량이 첨가량에 미치지 못하여 방해석이 시멘트 수화과정에 불구하고 남게 되는 현상을 나타낸다(그림 1). AFm (monosulfate) 광물의 경우 시멘트 수화과정에 의한 생성물은 방해석 첨가량이 적을수록 높은 것으로 나타났다. 방해석의 첨가량이 2% 이상일 경우 AFm 광물의 생성이 더 이상 이루어지지 않는 것으로 나타났다(그림 1). 하이드로가넷(hydrogarnet)은 C_3AH_6 - C_3FH_6 - C_3AS_3 - C_3FS_3 을 단종으로 하여 고용체계를 형성하는데(Bennett *et al.*, 1992), 비록 하이드로가넷이 표준상태에서 이론상 열역학적으로 안정된 광물상이지만 실질적으로 시멘트 수화생성물로서는 미량 생성되며 그들의 광물 결정구조 또한 불완전하다(Taylor, 1997). 기존 연구에서는 시멘트에서 방해석이 존재하는 경우, 칼슘 모노카보알루미늄네이트(monocarboaluminate)가 하이드로가넷보다 열역학적으로 더 안정된 광물이라고 밝혔다(Ingram, 1991). 따라서 방해석이 존재할 경우, 시멘트 수화과정에 의하여 하이드로가넷이 생성되기는 희박하다. 결국 방해석이 존재하지 않는다면 하이드로가넷이 생성될 수도 있다. 하지만 열역학 모델링에서는 시멘트 수화생성물로서 하이드로가넷의 생성을 고려하지 않는 경우가 많다. 이는 하이드로가넷과 관련된 반응속도(reaction kinetics)까지를 고려한다면 방해석이 없는 상태에서 하이드로가넷의 생성 가능성이 희박하기 때문이다(Ingram, 1991).

Table 3. Phase assemblage of hydrated cement with addition ratios of calcite and gypsum

Solid phase (g)	Calcite/gypsum (wt%/wt%)			
	0/0	5/0	0/5	2.5/2.5
C-S-H	65.4	65.4	65.4	65.4
Ettringite	0.000173	10.9	18.8	16.9
Hemicarbonate	5.49	0	0	0
Monocarbonate	10.1	22.5	12.9	19.8
AFm	5.52	0	3.32	0
Portlandite	26.7	27.1	27.1	27.1
Goethite	3.11	3.11	3.111	3.11
Calcite	0	3.31	0	1.29

따라서 이러한 이유로 하이드로가넷의 생성을 모델링에서 고려하지 않는다고 가정하면 열역학적으로 시멘트의 수화과정에 의하여 생성될 수 있는 광물은 AFm 광물일 확률이 높다. 이러한 현상은 본 연구에서 수행한 모델링의 결과에서도 나타났다(그림 1). 즉 방해석이 첨가되지 않거나 시멘트 수화과정에 의하여 방해석이 생성되지 않은 경우 AFm 광물이 생성되는 것으로 나타났다. 하지만 방해석이 시멘트 수화과정에 의하여 생성되는 경우, AFm 광물이 더 이상 생성되지 않는 것으로 나타났다(그림 1).

본 연구에서 수행한 모델링의 결과에 의하면 석고 첨가량은 방해석을 첨가한 경우와 마찬가지로 시멘트 수화과정에 의한 C-S-H 및 포틀란다이트 생성에 별 다른 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 또한 시멘트 수화과정에 의한 C-S-H와 포틀란다이트 광물의 생성 함량은 석고 첨가량과 상관없이 일정한 것으로 나타났다(그림 2). 한편 방해석을 첨가했을 경우와는 다르게 석고를 첨가하였을 경우 시멘트 수화과정에 의한 모노카보네이트의 생성은 비교적 일정한 것으로 나타났다(그림 2). 석고 첨가량의 증가에 따른 가장 두드러진 시멘트 수화과정 생성물은 에트링자이트로써 이들 광물의 생성이 석고 첨가량의 증가에 따라 높아지는 것으로 예측되었다(그림 2). 따라서 석고의 첨가가 시멘트 수화과정에 의한 에트링자이트 생성에 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 기존 실험에서 이러한 현상이 확인될 수 있는데, Rahhal and Talero (2008)은 그들의 연구에서 석고가 칼슘 규산염 광물의 수화과정을 촉진시켜서 에트링자이트의 생성을 높게 한다고 밝혔다. 일반적으로 시멘트 수화과정에 있어서 석고가 시멘트의 물리적 강도를 높이는데 중요

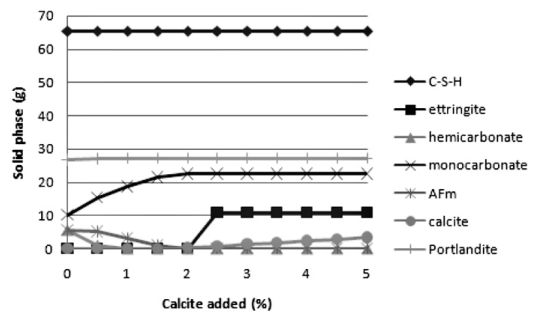


Fig. 1. Compositional change of hydrated cement as a function of calcite addition.

한 역할을 한다고 알려져 있는데 이는 시멘트의 응결과정속도를 완화시키기 때문이다. 하지만 과도한 석고의 첨가로 인하여 시멘트 수화과정 중 과도한 에트링자이트의 생성이 이루어 질 경우 이러한 현상은 시멘트 내구성에 그다지 좋은 영향을 미치지 못한다. 왜냐하면 에트링자이트가 시멘트 페이스트의 형성을 늦추게 하고 특히 부피에 있어서 높은 변화를 일으켜 결과적으로 미세한 팽창이나 균열을 유발시키기 때문이다(Neville, 2002). 한편 시멘트 수화과정에서 석고 첨가량의 증가는 AFm 광물 생성에 별다른 영향을 주지 않는 것으로 나타났다(그림 2). 석고 첨가량에 따른 시멘트 수화생성물 중 AFm 광물의 함량은 비교적 일정하게 유지되는 것으로 나타났다. 반면에 석고 첨가량이 1% 미만일 때 시멘트 수화과정에 의한 헤미카보네이트의 생성이 발생하다가 석고 첨가량이 1% 이상으로 증가함에 따라 시멘트 수화과정에 의한 헤미카보네이트 광물의 생성이 더 이상 이루어지지 않는 것으로 나타났다(그림 2).

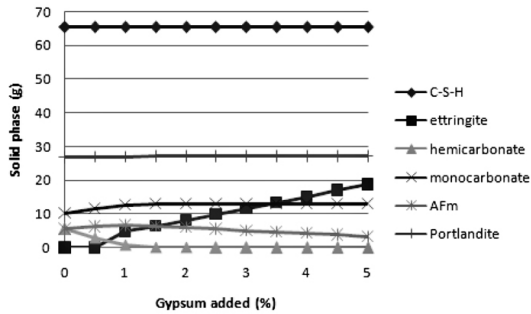


Fig. 2. Compositional change of hydrated cement as a function of gypsum addition.

본 연구에서 수행된 모델링 시나리오 중 대표적인 방해석과 석고 첨가량을 가지고 수행된 모델링 결과를 표 3과 같이 제시하였다. 앞에서 제시한 바와 같이 시멘트 수화과정의 주요 생성물인 C-S-H, 포틀란다이트의 함량은 방해석 혹은 석고의 첨가에 의해 달라지지 않는 것으로 나타났다. 하지만 에트린자이트의 경우 방해석 혹은 석고의 첨가에 의하여 시멘트 수화과정에 의하여 그 광물의 농도가 증가하는 것으로 예측되었다. 특히 석고를 첨가할 경우 에트린자이트의 농도가 상대적으로 높게 나타났다. 시멘트 수화과정의 생성물 중 모노카보네이트는 같은 양의 석고를 첨가할 경우와 비교하여 방해석을 첨가하였을 시에 그 광물의 농도가 상대적으로 증가하는 것으로 나타났다(표 3). 시멘트 수화과정 생성물 중 헤미카보네이트 생성은 방해석 혹은 석고의 첨가에 의하여 그 광물의 농도가 낮아지는 것으로 예측되었다. 시멘트 수화생성물 중 미량으로 존재하는 침철석의 경우 방해석 혹은 석고의 첨가가 광물생성에 큰 영향을 주지 않는 것으로 예측되었다(표 3). 또한 적정량보다 높게 첨가된 방해석은 다시 시멘트 수화생성물로 침전되는 것으로 예측되었다(표 3).

본 연구에서는 또한 지구화학 모델 프로그램을 이용하여 방해석과 석고를 첨가할 경우 시멘트 수화과정에 따라 공극률이 어떻게 영향을 받을지 예측하였다. 이러한 방해석과 석고의 첨가에 따른 공극률의 변화를 그림 3에 제시하였다. 본 모델링 결과에 따르면 방해석 혹은 석고를 추가로 첨가하지 않는 경우 시멘트 수화과정에 의하여 발생할 수 있는 공극률은 약 6.2%로 계산되었다(그림 3). 하지만, 방해석과 석고의 첨가량을 증가시킴으로써 공극률이 점점 감소하여 방해석의 첨가량이 최대 5%에 도달할 때 시멘트 수화생성물의 공극률은 약

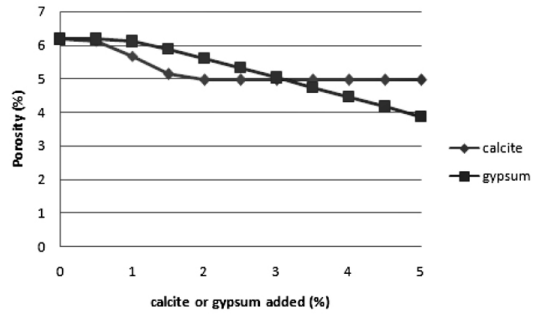


Fig. 3. Modelled changes of porosity as a function of calcite and gypsum addition.

5.0%로 계산되었고 석고의 첨가량이 최대 5%에 도달할 때 시멘트 수화생성물의 공극률은 약 3.8%로 예측되었다. 시멘트 수화과정에 의해 발생하는 공극률 생성에 미치는 방해석과 석고의 영향을 비교할 때 방해석 혹은 석고의 첨가량이 약 3% 미만일 경우 방해석 첨가에 의한 시멘트 수화생성물의 공극률이 석고가 첨가된 경우와 비교하여 상대적으로 낮게 나타난다(그림 3). 하지만 방해석 혹은 석고의 첨가량이 3% 이상이 될 경우 석고 첨가에 의한 시멘트 수화생성물의 공극률이 상대적으로 낮은 것으로 밝혀졌다(그림 3). 이러한 현상은 방해석이 적정량 이상 첨가되었을 경우, 첨가된 모든 방해석이 시멘트 수화과정에 의하여 소모되어 다른 시멘트 수화생성물로 전환되지 못하고 다시 수화생성물로 침전됨으로써 석고와 비교하여 상대적으로 시멘트 수화과정에 큰 영향을 미치지 못하게 됨을 의미한다. 하지만, 방해석이 미량 첨가되었을 경우 석고와 비교하여 수화과정에 의해 발생하는 광물의 생성을 촉진하는 것으로 나타났다. 반면에 석고의 경우 첨가된 석고가 시멘트 수화과정에 대부분 소모되며 따라서 석고의 첨가량과 시멘트 수화생성물 발생 사이에는 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다.

결론

본 연구에서는 시멘트의 수화과정과 방해석 및 석고의 첨가가 시멘트 수화과정에 어떠한 영향을 미치는지를 지구화학 모델 프로그램인 GEM-PSI를 이용하여 모델링을 수행하였다. 또한 이에 따른 시멘트 수화생성물의 화학성분, 농도 및 공극률을 계산하였다. 방해석 및 석고의 첨가는 주요 시멘트 수화생성물인 C-S-H 및 포틀란다이트에 영향을 미치지 않는다. 하지만 방해석을 첨가할 경우 시멘트

수화생성물로 모노카보네이트의 생성을 촉진하며 AFm 및 헤미카보네이트의 생성을 제한하는 것으로 예측되었다. 석고를 첨가하는 경우 가장 두드러진 시멘트 수화생성물은 에트린자이트로서 석고의 첨가량이 증가함에 따라 시멘트 수화과정에 따른 에트린자이트의 생성량도 증가하는 것으로 예측되었다. 본 모델링 결과에 따르면 방해석과 석고의 첨가에 의한 시멘트 수화생성물의 공극률은 방해석 혹은 석고 첨가량에 따라 일반적으로 감소할 것으로 예측된다. 하지만 방해석 혹은 석고 첨가량이 3% 미만일 때 방해석의 첨가에 따른 시멘트 수화생성물의 공극률이 같은 함량의 석고를 첨가한 경우에 비하여 상대적으로 낮을 것으로 예측되었다. 하지만 방해석 혹은 석고 첨가량이 3% 이상일 경우에는 석고의 첨가에 따른 시멘트 수화생성물의 공극률이 방해석을 첨가했을 경우에 비하여 상대적으로 낮을 것으로 예상되었다. 이와 같이 본 연구에서 수행된 모델링 프로그램은 시멘트의 수화과정을 비록 열역학적인 관점에서 계산하였지만 결국 시멘트의 수화과정에 의한 화학적인 용해작용 및 침전작용이 시멘트의 공극률과 같은 물리적 성질과 밀접한 관련이 있기 때문에 시멘트의 물리적 성질 변화를 효과적으로 예측하는 방법이 될 수 있다.

사 사

이 연구는 교육과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다. 원고를 읽고 세심하게 교정하여 주시고, 건설적인 비평을 주신 익명의 심사위원 두 분께 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

Barker, A.P. and Cory, H.P. (1991) The early hydration of limestone filled cements, In: Swamy, R.N. (Ed.), Proc. Blended Cements in Construction, Sheffield, UK, Elsevier, 107-124.

Bennett, D.G., Read, D., Atkins, M., and Glasser, F.P. (1992) A thermodynamic model for blended cements: II. Cement hydrate phases; thermodynamic values and modelling studies. *J. Nucl. Mater.*, 190, 315-325.

Bensted, J. (1980) Some hydration investigations involving Portland cement effect of calcium carbonate substitution of gypsum. *World. Cem. Technol.*, 11, 395-406.

Berner U. (2004) Status of Cement Modelling-Future Investigations in the View of Cement/Bentonite Inter-

actions. In: Proceedings of International Workshop on Bentonite-Cement Interaction in Repository Environments, April 14-16, Tokyo, Japan.

Berner, U.R. and Kulik, D.A. (2002) Ca-Al-hydrates: solid solutions? Goldschmidt 2002 Conference, Davos, Switzerland.

Damidot, D., Atkins, M., Kindness, A., and Glasser, F.P. (1992) Sulphate attack on concrete: limits of the AFt stability domain. *Cem. Conc. Res.*, 22, 229-234.

Damidot, D., Stronach, S., Kindness, A., Atkins, M., and Glasser, F.P. (1994) Thermodynamic investigation of the CaO-Al₂O₃-CaCO₃-H₂O closed system at 25°C and the influence of Na₂O. *Cem. Conc. Res.*, 24, 563-572.

Feldman, R.F., Ramachandran, V.S., and Sereda, P.J. (1965) Influence of CaCO₃ on the hydration of 3CaO · Al₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 25-30.

Glasser, F.P., Kindness, A., and Stronach, S.A. (1999) Stability and solubility relationships in AFm phases: Part I. Chloride, sulfate and hydroxide. *Cem. Conc. Res.*, 29, 861-866.

Ingram, K.D. (1991) A review of limestone addition to portland cement and concrete. *Cem. Conc. Composites*, 13, 165-170.

Kulik, D. (2007) GEM-PSI 2.1, <http://gems.web.psi.ch/>, PSI-Viligen, Switzerland.

Kulik, D.A. and Kersten, M. (2001) Aqueous solubility diagrams for cementitious waste stabilization system: II. End-member stoichiometries of ideal calcium silicates hydrate solid solutions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, 3017-3026.

Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E., and Scrivener, K. (2008a) Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cem. Conc. Res.*, 38, 848-860.

Lothenbach, B., Matschei, T., Moschner, G., and Glasser, F.P. (2008b) Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cem. Conc. Res.*, 37, 1379-1410.

Matschei, T., Lothenbach, B., and Glasser, F.P. (2007) The AFm phase in Portland cement. *Cem. Conc. Res.*, 37, 118-130.

Neville, A.M. (2002) Properties of Concrete. Pearson Education Limited, 844p.

Perkins, R.B. and Palmer, C.D. (1999) Solubility of ettringite (Ca₆[Al(OH)₆]₂(SO₄)₃ · 26H₂O) at 5~75°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 1969-1980.

Rahhal, V. and Talero, R. (2008) Calorimetry of portland cement with metakaolines, quartz and gypsum additions. *J. Therm. Anal. Cal.*, 91, 825-834.

Reardon, E.J. (1992) Problems and approaches to the prediction of the chemical composition in cement/water systems. *Waste Manage.*, 12, 221-239.

Strydom, C.A. and Potgieter, J.H. (1999) Dehydration

- behaviour of a natural gypsum and a phosphogypsum during milling. *Thermochimica Acta*, 332, 89-96.
- Suzuki, K., Nishikawa, T., and Ito, S. (1985) Formation and carbonation of C-S-H in water. *Cem. Concr. Res.*, 15, 213-224.
- Taylor, H.F.W. (1997) *Cement Chemistry*. Thomas Telford Publishing, London, 475p.
- Tzouvalas, G., Rantis, G., and Tsimas, S. (2004) Alternative calcium-sulfate-bearing materials as cement retarders: Part II. FGD gypsum. *Cem. Concr. Res.*, 34, 2119-2125.
- Warren, C.J. and Reardon, E.J. (1994) The solubility of ettringite at 25°C. *Cem. Concr. Res.*, 24, 1515-1524.
-
- 접수일(2010년 6월 15일), 수정일(1차 : 2010년 6월 24일),
게재확정일(2010년 6월 25일)