

시멘트의 수화반응속도에 영향을 주는 인자

송 종 택 (단국대학교 재료공학과 교수)

1. 머릿말

포틀랜드 시멘트에 물을 가하면, 시멘트를 구성하는 크링카 화합물과 물과의 반응, 즉 수화반응이 진행되어 수화물을 만들며 이 반응의 과정에서 발열을 동반하여 서서히 응결 및 경화해서 강도를 나타낸다.

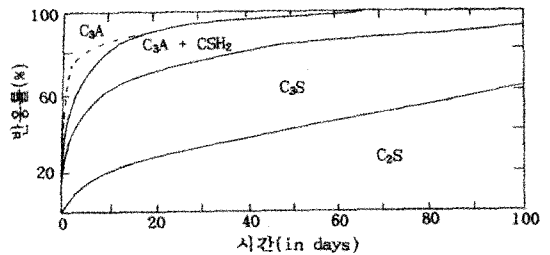
시멘트가 수화하는 과정에서 생기는 화학반응, 생성하는 수화물의 물성, 수화경화체의 제 성질 등은 몰탈이나 콘크리트의 응결·경화시의 제 현상, 경화 후의 제 특성과 밀접한 관계가 있으며, 시멘트화학이나 콘크리트공학에 있어서는 필수적 지식으로 되어 있다.

여기에서는 포틀랜드 시멘트의 수화, 특히 그 반응속도에 영향을 주는 인자인 시멘트의 조성, 분말도, 온도, 습도, 수량 등에 관하여 기술하고자 한다.

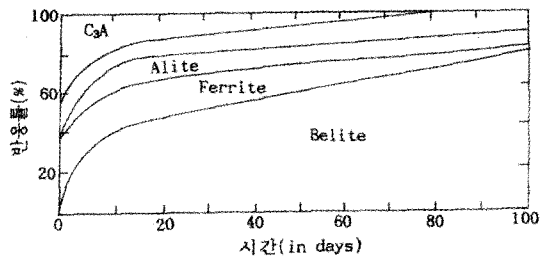
2. 수화반응속도에 영향을 주는 인자

가. 시멘트의 조성

포틀랜드 시멘트크링카는 엘라이트(alite, C_3S), 벨라이트(belite, C_2S), 알루미늄에이트상(C_3A), 페라이트상(C_4AF)의 4종류의 화합물로부터 이루어지고 있으며, 그밖에 MgO , 유리석회(free lime), 황산알칼리 등의 화합물이 소량씩 포함되어 있다. 크링카는 냉각된 후, 석고와 함께 분쇄되어 포틀랜드 시멘트로 된다.



a) 순수하게 합성한 화합물의 페이스트



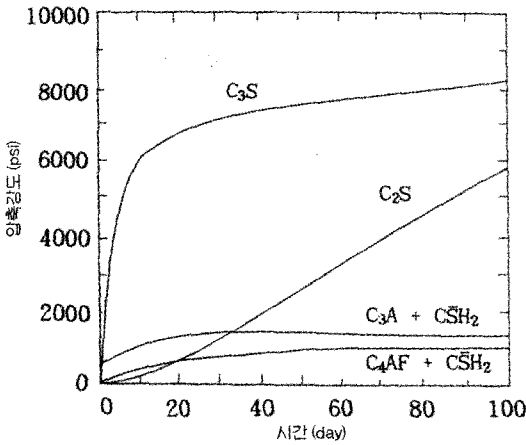
b) 시멘트 페이스트

<그림-1> 시멘트 화합물의 수화속도

<그림-1>은 시멘트를 구성하는 화합물의 수화속도를 나타내고 있다. 이 그림으로부터 수화가 가장 빠른 것은 C_3A 이며, 물과 혼합되자마자 수화가 시작되는 것을 알 수 있다.

따라서, 이를 그대로 수화시켜서는 작업상 문제가 있으므로 석고를 넣어 수화를 지연시킨다. 가장 적당한 석고의 양은 일반적으로 C_3A 와 알칼리(Na_2O 나 K_2O)로부터 정하여 진다.

<그림-2>는 각 시멘트화합물의 압축강도를 보여주고 있다. C_3A 와 C_4AF 의 기여도는 매우 작으며,



〈그림-2〉 순수하게 합성한 각 화합물의 페이스트의 압축강도 발전

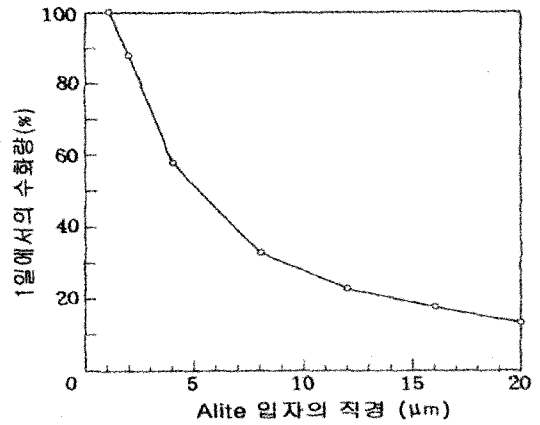
칼슘 실리케이트 화합물이 강도를 지배하고 있는 것을 알 수 있다.

칼슘 실리케이트 화합물의 수화는 〈그림-1〉과 〈그림-2〉로부터 알 수 있듯이, 엘라이트(C_3S)가 초기의 수화나 강도에 관계하고 있다. 일반적으로 시멘트에서는 수화초기에는 C_3A , C_4AF 나 석고가 작업성에 큰 영향을 주고 있으며, 그 후 응결, 경화나 탈형이란 문제에서는 C_3S 의 수화거동이 중요한 의미를 갖게 된다. 몰탈이나 콘크리트의 최종강도에는 벨라이트(belite)쪽이 영향을 주고 있다는 것을 알 수 있다.

나. 분말도

시멘트 입자가 수화해 가는 과정을 보면 생성물은 표면으로부터 내층으로 넓혀지고 있으며, 큰 입자도 작은 입자도 그 생성상의 두께는 시간에 의해서 변하지 않는다. 시멘트의 수화가 이와 같이 진행하고 있으므로, 작은 입자일수록 수화가 빠른 것은 당연하다. 따라서, 조강성이 요구되는 시멘트에서는 분말도를 크게 하고 있다.

엘라이트입자의 직경과 1일에서의 수화량의 관계를 〈그림-3〉에 나타내고 있다. 여기에서 직경 $2\mu m$ (Blaine 값 : 30,000 cm^2/g 상당)라면 약 90%는 수화



〈그림-3〉 입경과 수화량의 관계

한다. 보통 시멘트의 Blaine 3,000 cm^2/g 는 직경으로 환산하면 약 20 μm 로 되지만, 이 경우 약 15%수화가 진행된다.

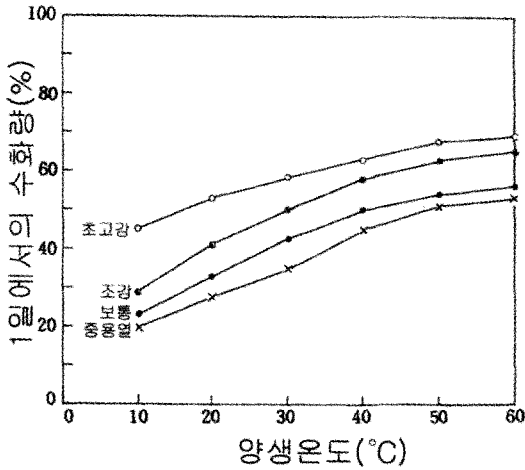
그러나, 분말도가 고우면 고울수록 좋은 시멘트라고 말할 수 없으며, 고와지면 콘크리트의 단위수량을 크게 하지 않으면 안되고, 또한 경화체의 수축도 커지는 등의 결점이 생기므로 오히려 바람직하지 못하다.

수화속도를 올리기 위해 분말도를 크게 하면 과분쇄로 되는 경우가 있는데, 이때 입자는 메카노케미칼(mechano-chemical)의 영향을 받는다.

‘메카노’란 기계적이란 의미로 기계적으로 화학적 활성을 주는 경우를 메카노케미스트리라고 부르며 각방면에서 이용되고 있다. 그러나, 시멘트에서는 반응을 오히려 늦어지게 하는 효과를 나타내어, 다른 분야와는 전혀 반대의 현상을 나타내고 있다. 즉, 반응량 그 자체는 분말도가 클수록 커지지만, 반응 그 자체는 오히려 늦어지는 경우가 있다.

다. 온도

시멘트의 수화반응은 온도에 의해서 큰 영향을 받으며, 수화생성물이나 수화속도가 변화한다. 반응의 온도 의존성은 어렵게 설명하면 물질의 활성화 에너지



〈그림-4〉 보통 시멘트의 수화와 온도

지로서 나타낼 수 있지만, 여기에서는 수화현상을 가지고 설명한다.

〈그림-4〉에서는 보통 포틀랜드 시멘트가 양생온도에 의해서 그 수화가 어떻게 달라지는가를 보여주고 있다. 고온 하에서의 수화 생성물은 일반적으로 큰 결정으로 되므로, 이온의 이동이 용이하게 되어 점점 반응이 빨라진다. 이 생성물의 형태는 오히려 주상에 가까우며, 이 형상 때문에 반응이 빠르고 초기의 강도는 나오지만 생성물이 서로 엉켜 붙어 있는 것이 약하므로 최종강도는 의외로 작다. 한편, 저온에서 양생한 경우 생성물은, 일반적으로 작고 천천히 성장하여 치밀한 형태를 가지므로 반응의 빠르기는 작아져서 초기강도는 기대할 수 없다. 그러나, 서서히 성장한 결정은 얼마 안가서는 긴 섬유상의 생성물로 되어 생성물끼리 서로 엉켜 붙어서, 결국은 최종강도가 커진다.

〈그림-4〉는 온도의존성을 1일 정도의 수화에 관해서 나타낸 것이지만, 실제로 타설한 온도에서 몰탈이나 콘크리트의 강도를 알아보는 데는 간단한 "Saul의 식"이 있다. 이 식은

$$R = At(t+10)$$

로 나타내며, At는 온도 t°C에서의 재령을 나타내는 것이다. 따라서, 20°C에서의 28일간 양생한 경우

의 R은

$$R = 28(20+10) = 840$$

이것과 같은 값을 나타내는 5°C의 경우

$$R = 840 = At(5+10)$$

$$\therefore At = 56$$

56일을 필요로 하는 것을 알 수 있다.

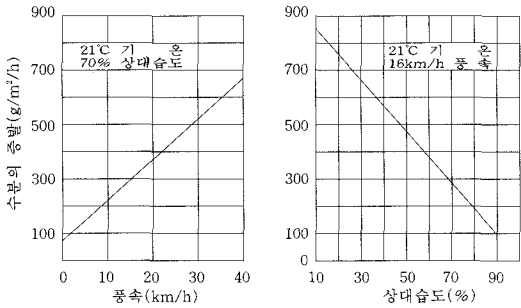
라. 습도

몰탈이나 콘크리트를 타설한 후 양생조건이 중요한 것은 말할 나위도 없지만, 여기에서는 습윤 양생과 수화속도나 경화체의 관계를 설명한다. 시멘트의 수화반응에서 액상을 통하여 이온이 이동하지만, 극단적으로 건조된 조건에서는 콘크리트의 수분의 증발에 의해 이온의 이동이 불가능하게 된다. 이와 같이 극단적이 아니더라도 진한 용액과 희박한 용액을 경계로 했을 때, 전자로부터 후자로 이동하여 혼합되지만, 그 빠르기는 농도의 차가 클수록 빠르다. 즉, 수분의 증발에 의해 액상의 농도가 커지면 시멘트 입자부근의 고농도로부터 이온의 이동이 늦어지며 수화에 영향을 주게 된다.

또한, 수분의 증발은 용액의 농도에 주는 영향보다도 용액이 존재하고 있는 세공 쪽에 오히려 큰 영향을 준다. 수분의 증발은 세공을 작아지게 하여, 수화반응에 영향을 주면서 시멘트 경화체의 구조에도 영향을 준다.

수분의 증발은 경화후의 시멘트보다도 신선한 시멘트 콘크리트 쪽이 민감해서 마르기 쉽다. 따라서 콘크리트의 타설 후 초기의 습윤 양생이 매우 중요하므로, 현장에서는 충분히 주의하지 않으면 안 된다. 수분의 증발에 미치는 영향은 습도 문제이지만, 습도에는 온도, 일광, 바람 등이 영향을 주므로, 이들을 고려해서 양생하지 않으면 안 된다.

이 점에 관해서는 경험적으로도 현장에서 파악하고 있을 것으로 생각한다. 참고로 풍속, 대기습도에 의한 콘크리트로부터의 수분의 증발을 〈그림-5〉에 나타낸다.



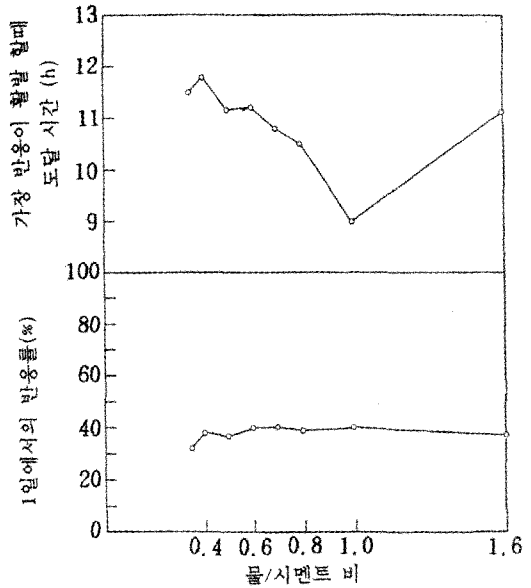
〈그림-5〉 풍속, 대기습도에 의한 콘크리트로부터의 수분의 증발

마. 물/시멘트 비의 영향

물/시멘트 비의 대소는 수화반응이 행하여지는 장소의 크기에 관계하고 있으며, 앞에서 기술한 외부생성물의 상태를 지배한다.

일례로서 물/시멘트 비 50%와 100%의 페이스트에 관해서 생각하면, 블리딩 수를 제외한 실제의 반응이나 조직에 기여한 물/시멘트는 48%와 83%로 된다. 반응이 행하여지고 있는 페이스트 부분의 체적을 비교하면 1.44배의 차이로 되며, 그만큼 외부수화의 장소가 넓어지게 된다.

그러나, 시멘트의 수화반응 속도는 물/시멘트 비에 의해서 그다지 큰 차이가 없다. 특히 1일 이내 수화의 주반응은 물/시멘트 비에 의해서 다르지 않다는 것이 〈그림-6〉에 의해서 알 수 있다. 주반응이 가장 활발하게 일어나고 있는 시간이나 1일 후의 반응률은 거의 틀리지 않는다. 단, 물/시멘트 비가 극단으로 작아 질 때에는 반응에 필요로 하는 물의 부족이나 액상이 높은 농도로 되기 때문에 반응은 상



〈그림-6〉 물/시멘트 비의 영향 (25°C)

당히 늦어질 것이다. 물/시멘트 비와 수화속도는 오히려 31일 이후의 수화에 영향을 미치며, 후기에서는 물/시멘트 비가 큰 경우, 수화가 빠르다는 것이 알려져 있다.

3. 맺는 말

이상과 같이 주로 포틀랜드 시멘트의 수화반응속도에 영향을 주는 시멘트의 조성, 분말도, 온도, 습도 등의 인자에 관하여 기술했다. 이러한 지식이 몰탈 및 콘크리트의 성질이나 거동을 이해하는데 조금이나마 도움이 되기를 바라 마지않는다. ▲