

# 水和熱測定에 의한 시멘트 水和反應研究

崔 相 紘

(漢陽大學校 工大 教授)

## I. 序言

시멘트는 물과 反應하여 水和物을 生成하며 凝結 硬化하는 過程에서 發熱을 수반한다. 熱量的 測定은 化學變化, 物理的 狀態變化에 따르는 熱力學的 에너지 變化에 관한 情報를 얻는 重要한 手段으로, 水硬性 化合物의 水和에 따르는 發熱量的 測定은 發熱量과 水和反應率이 반드시는 比例關係에 있다고는 할 수 없으나 水和反應 究明에는 勿論 製造나 使用에 관한 工學的 데이터도 提供해 주고있다.

시멘트의 水和熱 測定은 Beals의 眞空瓶 熱量計에 의한 시멘트의 凝結反應時의 水和熱 測定以後 多年間에 걸쳐 先行 研究者들에 의하여 이루어 졌으며<sup>1)</sup> 本 研究팀에서도 thermister를 利用한 裝置를 試作하여 水和熱을 測定함으로써 水和反應을 檢討한바 있다<sup>2)</sup>.

水和熱의 測定方法으로는 直接 溫度上昇을 測定하는 直接法 (眞空瓶 熱量計, 斷熱熱量計, 傳導熱量計 등)과 反應系와 生成系의 溶解熱差에서 구하는 間接法 (溶解熱熱量計)이 있다.

여기서는 本 研究室에서 組立한 conduction calorimeter와 이를 利用하여 測定한 例를 報告하고 아울러 水和熱에 영향을 주는 몇몇 因子를 概觀코저 한다.

## II. 시멘트의 水和反應

시멘트 原料인 石灰石, 粘土등은 물과 接하여도 反應을 하지 않는다. 이들 原料를 調合, 高溫으로 燒成하여 水硬性 化合物로 만들었을때 비로서 물과 反應하는 性質을 갖는다. 各 水硬性 化合物은 물과 反應하면 發熱하며, 그 反應性은 反應前後의 Gibbs의 free energy로 表示되나 反應條件에도 영향을 받는다. 시멘트 鑛物의 水和反應에서의 enthalpy, free energy의 變化는 <表-1>과 같다.<sup>3)</sup>

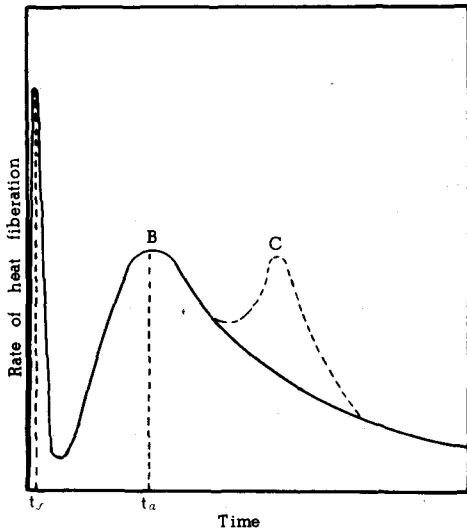
보통 포틀랜드 시멘트의 水和熱曲線은 <그림-1>과 같이 一般的으로 2個의 發熱 peak를 보인다<sup>4)</sup>. 첫째 peak는 시멘트가 물과 接觸한 直後에 나타나는 것으로 이것은 시멘트 粒子的 濕潤熱도 있긴하나 主로 水和活性이 큰 calcium aluminate, calcium alminoferrite, 石膏등의 加水分解 및 水和反應에 의한 것이다. 둘째 peak는 主反應인 calcium silicate 특히 alite 의

〈表一〉 시멘트 鑛物의 水和 反應에서의 enthalpy 및 free energy<sup>3)</sup>

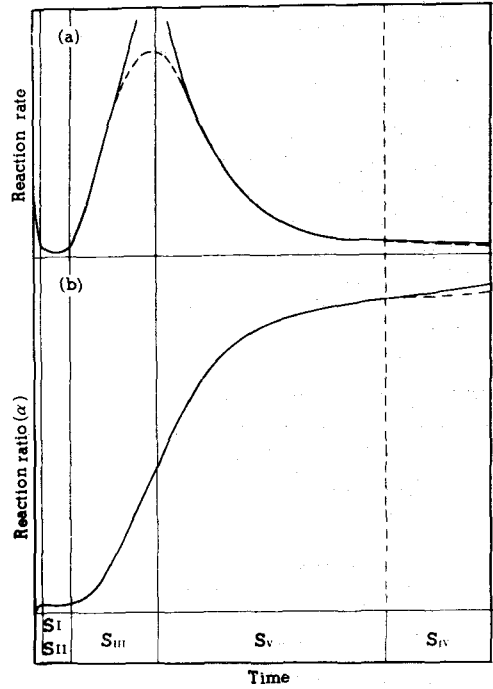
Hydration reaction	$\Delta G = f(T)$	$\Delta H_{298}$ (Kcal/mole)	$\Delta G_{298}$ (Kcal/mole)
$2CaO \cdot SiO_2 + 1.17H_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1.17H_2O$	$-7450 - 3.13T \ln T + 3.59 \times 10^{-3} T^2 + 2.13 \times 10^4 T^{-1} + 31.3T$	-5.4	-2.41
$2CaO \cdot SiO_2 + 2H_2O = \frac{1}{2}(3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O) + \frac{1}{2}Ca(OH)_2$	$-8986 - 0.07T \ln T + 7.94 \times 10^{-3} T^2 + 3.9 \times 10^4 T^{-1} + 37.1T$	-7.12	+3.94
$2CaO \cdot SiO_2 + \frac{7}{6}H_2O = \frac{1}{3}(4CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 1.5H_2O) + \frac{2}{3}Ca(OH)_2$	$-6017 + 1.66T \ln T + 3.81 \times 10^{-3} T^2 + 1.68 \times 10^4 T^{-1} + 1.95T$	-5.72	-1.71
$2CaO \cdot SiO_2 + \frac{7}{6}H_2O = \frac{1}{6}(6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O) + Ca(OH)_2$	$-3740 + 2.29T \ln T + 4.1 \times 10^{-3} T^2 + 1.42 \times 10^4 T^{-1} - 4.75T$	-3.83	-0.42
$2CaO \cdot SiO_2 + \frac{12.5}{6}H_2O = \frac{1}{6}(5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5.5H_2O) + \frac{7}{6}Ca(OH)_2$	$-4710 + 9.94T \ln T + 0.67 \times 10^{-3} T^2 + 1.37 \times 10^4 T^{-1} - 47.2T$	-6.81	-1.38
$2CaO \cdot SiO_2 + \frac{6.5}{3}H_2O = \frac{1}{3}(2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2.5H_2O) + \frac{1}{3}Ca(OH)_2$	$-9545 - 0.78T \ln T + 10.25 \times 10^{-3} T^2 + 4.65 \times 10^4 T^{-1} + 22.5T$	-7.1	-0.49
$2CaO \cdot SiO_2 + 2.5H_2O = \frac{1}{2}(CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O) + \frac{3}{2}Ca(OH)_2$	$-7705 + 2.57T \ln T + 13.55 \times 10^{-3} T^2 + 5.10 \times 10^4 T^{-1} + 6.14T$	-6.32	+1.38
$3CaO \cdot SiO_2 + 2.17H_2O = 2CaO \cdot SiO_2 \cdot 1.17H_2O + Ca(OH)_2$	$-32395 - 10.47T \ln T + 4.78 \times 10^{-3} T^2 + 8.07 \times 10^4 T^{-1} + 94.9T$	-24.2	-18.76
$3CaO \cdot SiO_2 + 3H_2O = \frac{1}{2}(3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O) + \frac{3}{2}Ca(OH)_2$	$-29720 - 13.46T \ln T + 11.84 \times 10^{-3} T^2 + 9.87 \times 10^4 T^{-1} + 126.5T$	-19.86	-12.15
$3CaO \cdot SiO_2 + \frac{13}{6}H_2O = \frac{1}{3}(4CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 1.5H_2O) + \frac{5}{3}Ca(OH)_2$	$-32210 - 12.96T \ln T + 8.65 \times 10^{-3} T^2 + 7.6 \times 10^4 T^{-1} + 111T$	-24.02	-17.86
$3CaO \cdot SiO_2 + \frac{13}{6}H_2O = \frac{1}{6}(6CaO \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O) + 2Ca(OH)_2$	$-36936 - 12.32T \ln T + 3.5 \times 10^{-3} T^2 + 7.36 \times 10^4 T^{-1} + 109.6T$	-22.63	-16.58
$3CaO \cdot SiO_2 + \frac{18.5}{6}H_2O = \frac{1}{6}(5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5.5H_2O) + \frac{13}{6}Ca(OH)_2$	$-52051 - 5.71T \ln T + 4.61 \times 10^{-3} T^2 + 7.31 \times 10^4 T^{-1} + 72.4T$	-25.85	-17.68
$3CaO \cdot SiO_2 + \frac{9.5}{3}H_2O = \frac{1}{3}(2CaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2.5H_2O) + \frac{7}{3}Ca(OH)_2$	$-36870 - 15.44T \ln T + 14.12 \times 10^{-3} T^2 + 10.12 \times 10^4 T^{-1} + 136.5T$	-25.4	-17.74
$3CaO \cdot SiO_2 + 3.5H_2O = \frac{1}{2}(CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O) + \frac{5}{2}Ca(OH)_2$	$-34460 - 11.94T \ln T + 17.47 \times 10^{-3} T^2 + 10.93 \times 10^4 T^{-1} + 116.3T$	-25.1	-14.85
$3CaO \cdot Al_2O_3 + 15H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 9H_2O$	$-46120 + 48.26T \ln T - 16.93 \times 10^{-3} T^2 + 2 \times 10^4 T^{-1} + 252.7T$	-57.68	-40.46
$3CaO \cdot Al_2O_3 + 15H_2O = \frac{3}{4}(4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 19H_2O) + \frac{1}{4}(Al_2O_3 \cdot 3H_2O)$	$-74420 + 127.62T \ln T - 106.26 \times 10^{-3} T^2 + 28 \times 10^4 T^{-1} + 639T$	-85.37	-48.62
$3CaO \cdot Al_2O_3 + 15H_2O = 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O + Ca(OH)_2 + 6H_2O$	$-66760 - 21.11T \ln T + 73.31 \times 10^{-3} T^2 + 7.46 \times 10^4 T^{-1} + 182.5T$	-61.92	-39.12
$3CaO \cdot Al_2O_3 + 15H_2O = CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O + 2Ca(OH)_2 + 3H_2O$	$-71610 - 2.69T \ln T + 93.42 \times 10^{-3} T^2 + 12.93 \times 10^4 T^{-1} + 87.8T$	-65.76	-36.5
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 20H_2O = 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 16H_2O + 2HF_2O_3$	-95.6	-47.2	
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 + 8H_2O = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 2HF_2O_3 + Ca(OH)_2$	-59.24	-36.81	

水和反應에 의한 것으로 보통 水和後 6~12時間뒤에 보이는데, 시멘트 組成에 따라서는 點線으로 表示된 다른 하나의 peak가 나타나기도 한다. 이것은 시멘트에 添加된 石膏量에 따른 것으로, 石膏의 作用으로  $C_3A$ 의 急激한 水和反應이 抑制되어 있었으나 石膏가 모두 消費된 뒤  $C_3A$ 의 水和가 一時的으로 進行되어 나타나게 된다.  $t_r$ 는 첫째 peak,  $t_a$ 는 둘째 peak의 最大發熱 速度를 보이는 時間이다.

〈그림-2〉는 反應率과 時間과의 關係이다.<sup>5</sup>  $S_I$ 과  $S_{II}$ 는 誘導期(induction period)로  $S_I$ 은 水和直後의 急速한 反應期,  $S_{II}$ 는 反應이 거의 進行하지 않는 潛伏期(dormant period)라고도 불리운다.  $S_{III}$ 는 加速期(acceleration period)로 活發한 反應이 進行하는 段階로서 加速의 이다.  $S_{IV}$ 와  $S_V$ 는 減速期(decay period)로  $S_{IV}$ 는 反應速度가 작아지는 減速段階이고  $S_V$ 는 減速되면서 反應이 아주 느린 段階이다.



〈그림-1〉 포틀랜드 시멘트의 水和熱 曲線



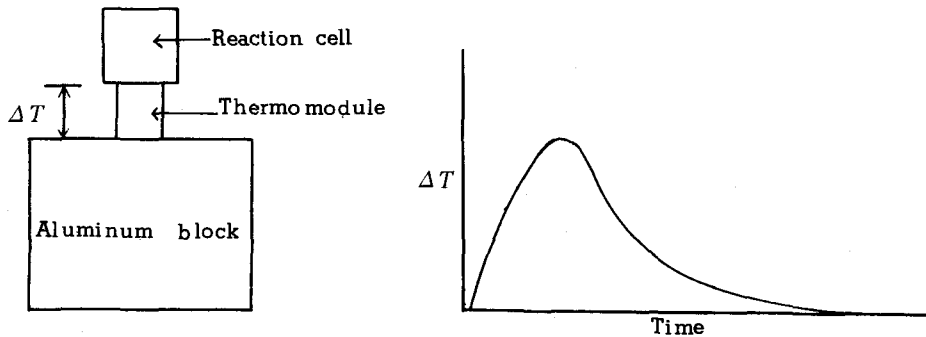
〈그림-2〉 시멘트의 水和 反應 過程

### Ⅲ. Twin Conduction Calorimeter의 組立과 水和熱 測定

傳導型 熱量計의 原理를 (그림 - 3)에 보인다. 熱容量이 큰 恒溫體와 試料容量을 熱傳導體 (傳熱係數  $\sigma$ )를 兼한 感熱體로 연결한다. 試料容器內에 생긴 熱變化에 依한 恒溫體와 試料容器間의 溫度變化를  $\Delta T$ 라 하면

$$Q = \sigma \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta T dt$$

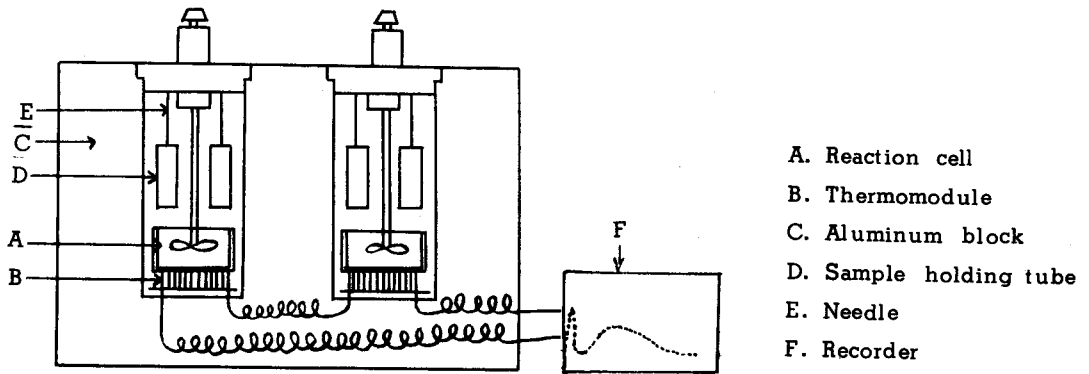
로 이 熱量은 溫度差-時間曲線과 橫軸으로 둘러싸인 面積에 比例한다.



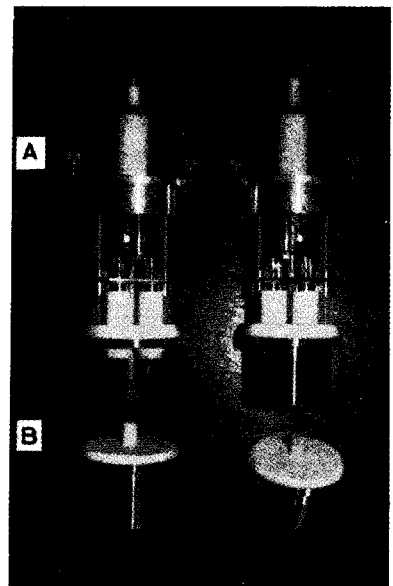
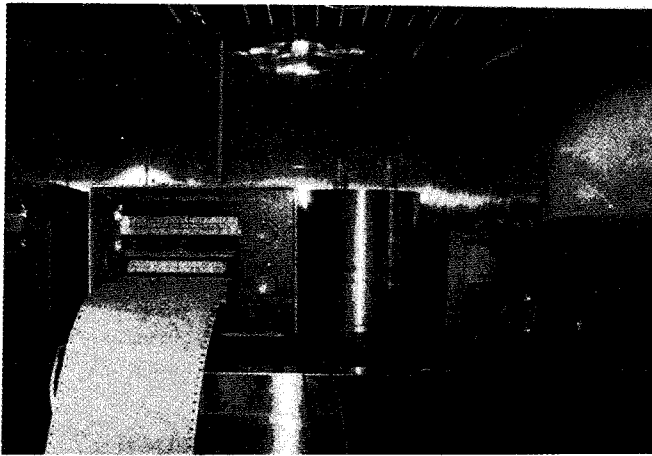
(그림-3) 傳導 熱量計의 原理圖(左) 및 傳導熱量計의 溫度-時間曲線(右)

(그림 - 4)는 組立한 twin conduction calorimeter의 構成圖로서, 물과 시멘트가 接觸 直後부터의 發熱을 連續的으로 追跡할 수 있도록 되어있다. 알루미늄 불럭內에 幾何學的으로 對稱으로 한쌍의 測定機構를 장치하고, 그 한쪽은 試料 다른 한쪽은 比較用으로 하여, 外部條件의 變動에 따른 熱의 出入을 相殺하여 水和反應熱만을 檢知할 수 있게한 쌍둥이型 差動熱量計로 東京理工(日)의 雙子型 傳導 熱量計와 같은 裝置이다. (그림 - 5)는 그 外觀과 測定機構이다.

測定機構는 물과 接觸후 即時 自動的으로 교반하면서 水和시켜 發熱量을 測定할 수 있는 自動裝置(그림의 A)와 試料에 물을 加하고 外部에서 手動으로 교반하여 水和시켜 熱量計에 裝入하여 水和後 0.5~1時間 뒤부터 測定할 수 있는 手動裝置(그림의 B)를 함께 使用할 수 있게 設計하였다.



〈그림-4〉 組立한 熱量計의 構成圖

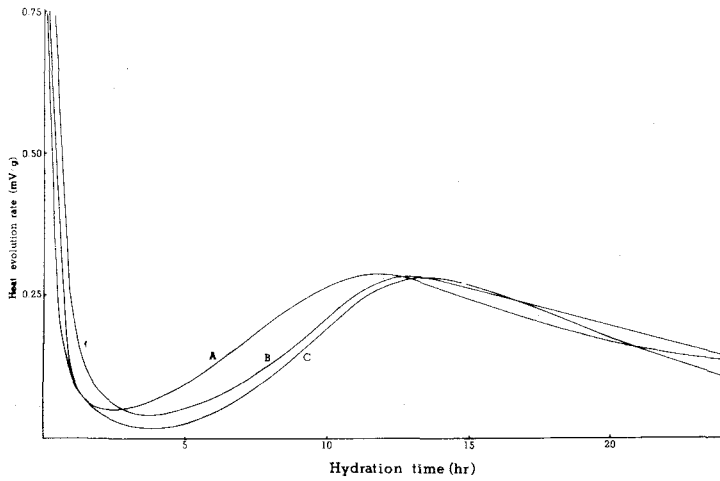


〈그림-5〉 組立한 熱量計의 外觀(左)과 測定機構(右)

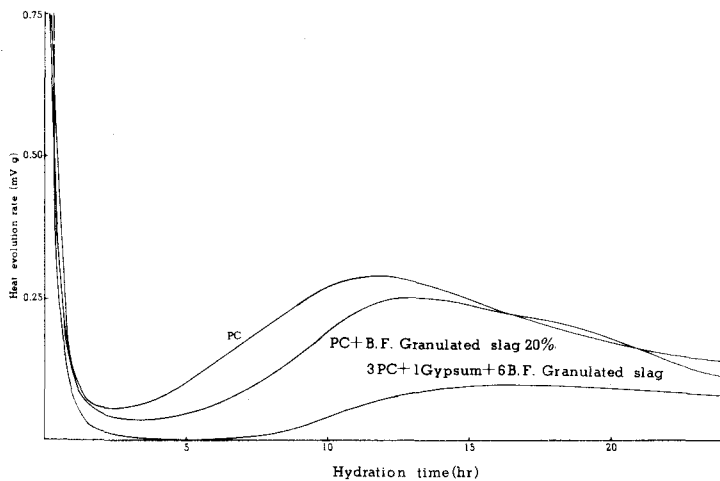
이 裝置를 利用하여 시멘트의 水和熱을 測定한 例는 다음과 같다. 水和는  $W/C=0.5$ 로 水和反應溫度와 室內溫度는  $20^{\circ}\text{C}$ 로 하였다.

6 시멘트 심포지움

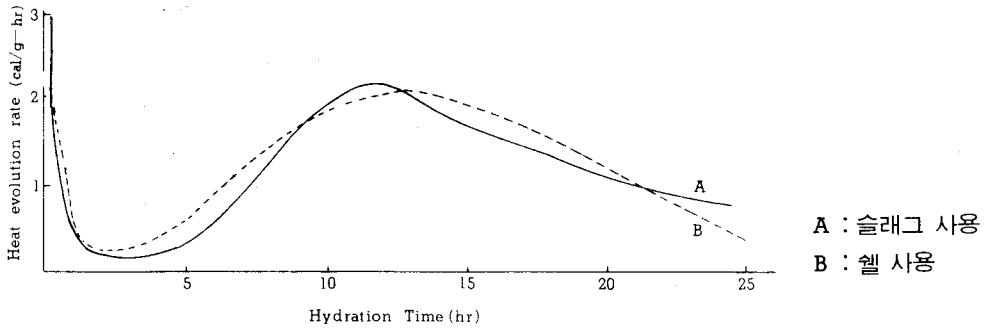
〈그림-6〉은 市販 포틀랜드 시멘트의 水和熱曲線이다. A, B, C 모두 비슷한 傾向이며 A가 둘째 peak의 發現이 若干 빠르다. 〈그림-7〉은 A 시멘트에 水碎 슬래그를 20% 添加한 것과, 역시 A 시멘트에 슬래그 60%, 石膏 10%를 加했을때의 水和熱曲線으로 슬래그의 混合으로 水和熱의 減少를 보인다. 〈그림-8〉은 시멘트 原料로 슬래그, 쉘등을 使用하여 燒成한 크링커로 만든 시멘트의 水和熱曲線이다.



〈그림-6〉 市販 포틀랜드 시멘트의 水和熱曲線



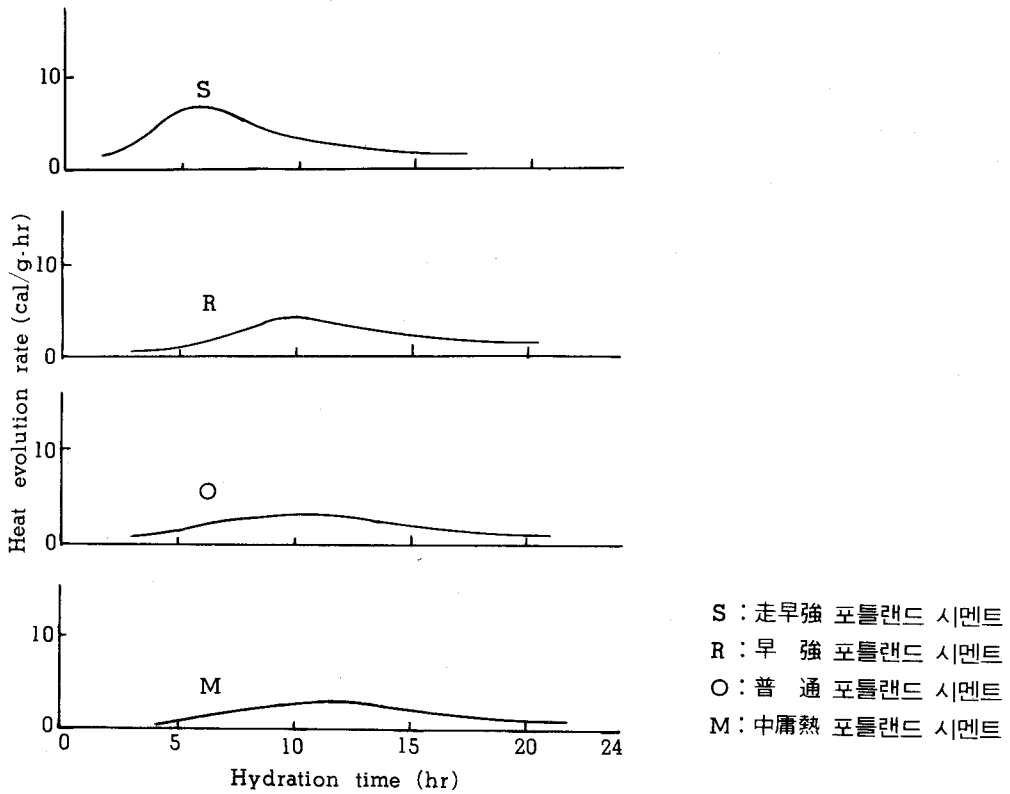
〈그림-7〉 試製한 混合시멘트의 水和熱曲線



(그림-8) 試製한 포틀랜드 시멘트의 水和熱 曲線

#### IV. 水和反應熱에 영향을 주는 因子

水和反應速度는 시멘트 構成鑛物의 種類와 量, 粒度分布, 反應溫度, 添加物 등에 依하여도 左右된다.



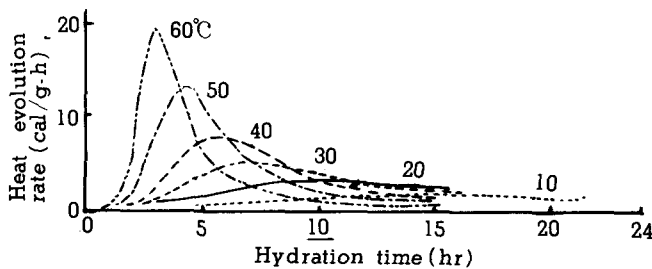
(그림-9) 各種 포틀랜드 시멘트의 水和熱曲線

〈그림-9〉는 超早強, 早強, 普通 및 中庸熱 포틀랜드 시멘트의 20°C에서의 水和熱曲線<sup>6)</sup>으로, 主反應의 最大 發熱速度를 보이는 時間  $t_a$ 가 順次的으로 늦어지고 있으며, 發熱量도 적어지고 있다. 이는 主 構成礦物의 하나인 alite量의 變化와 같은 傾向을 보인다.

시멘트의 水和反應 速度는 反應溫度에 따라서도 變化한다. 〈그림-10〉은 普通 포틀랜드 시멘트의 反應溫度에 따른 水和熱曲線의 變化를 보인것으로<sup>6)</sup> 反應溫度가 높아짐에 따라  $t_a$ 가 빨라지며 發熱量도 크다.

물/固體의 比率도 水和熱에 영향을 주고 있다. W/C의 比가 커지면 誘導期가 길어지며 加速期의 反應速度도 적어진다.

添加劑도 水和速度에 영향을 미친다. 〈그림-11〉은 포틀랜드 시멘트에 凝結 促進劑와 遲延劑로서 一般的으로 使用되는 鹽化 칼슘(1.0%) 및 리그닌 슬웬酸칼슘(0.3%)을 添加했을때의 영향을 보인다. 兩者 모두 水和直後의 反應에는 큰 영향을 주지 않으나 시멘트 主礦物인 alite의 水和反應에는 영향을 주어 그 結果로 시멘트의 凝促進 및 遲延을 가져옴을 알수 있다.



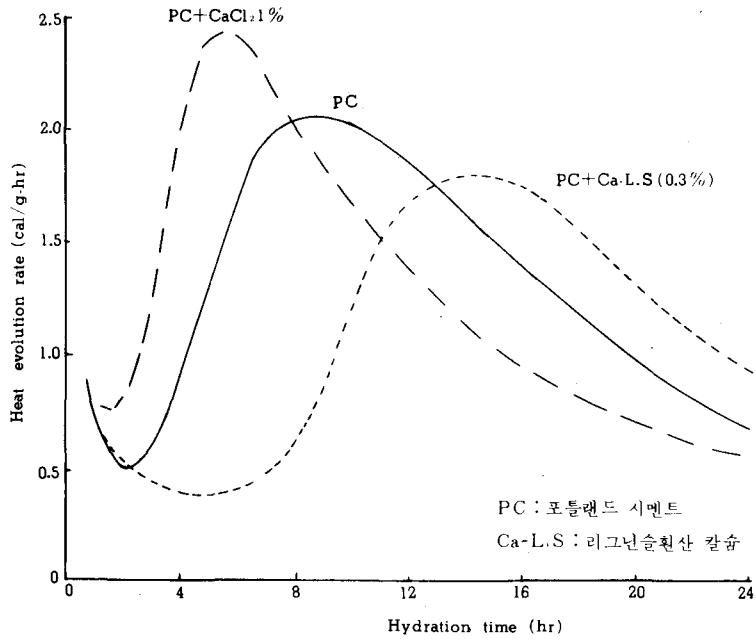
〈그림-10〉 反應溫度에 따른 水和熱曲線의 變化

## V. 結言

시멘트 化學은 最近 系統化되고 있으며 시멘트의 諸性質이 本質的으로 究明되고 있고 熱力學的 考察도 本格化 되고 있다. 새로운 시멘트의 개발, 새로운 시멘트製品的의 개발도 多樣化되고 있으며 시멘트의 化學的 研究方法이 適用되고 있다.

水和反應熱의 測定은 시멘트의 水和反應의 研究手段으로 많은 先行 研究員에 依하여 遂行되었으며, 最新 機器의 開發은 이 水和反應熱 測定을 더욱 쉽게 하였다. 우리나라에서는 水和熱 測定에 依한 水和反應研究가 아직 많지 않으나 앞으로 이에對한 연구가 활발해지고 많은 分野에 利用되기를 기대한다.





〈그림-11〉 水和熱에 미치는 添加劑의 영향

參 考 文 獻

1. 예를 들면

1. H. N. Stein, J. Appl. Chem 11 474, (1961)
2. F. M. Gragg and J. Sialmy, Cement and Concrete Research, 2 (6), 745(1972)
3. 近藤, 大門, 坂井, 山中, 시멘트 技術年報, XXX, 49 (1976)
4. 峯岸, 大門, 세라믹스(日), 11 (5), 408 (1976)
5. 韓基成, 崔相紘, 韓相穆, 徐一榮, 窯業學會誌, 12 (4), 3 (1975)
6. O. P. Mehedlov-Petrosyan and V. I. Babushkin, 6th International Congress on the Chemistry of Cement, (1974)
7. F. M. Lea, The Chemistry of Cement and Concrete, P 307, Chemi. Pub. Co. Inc., (1971)
8. R. Kondo and S. Ueda, 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, II 203 (1968)
9. 山田 山田 有泉 시멘트 콘크리트의 和試 P62 鹿馬出版 東京 (1977)