

시멘트경화체의 열전도 및 전기적 특성

김 남 호 · 구 자 술 · 안 상 욱* · 박 재 범
 <동양중앙연구소 건설재료연구실>

1. 서 론

산업구조의 고도화에 따라 건축 재료에도 새로운 기능을 갖는 재료에 대한 요구가 점점 증가하고 있다. 따라서 시멘트 재료과학 분야에도 기존의 물리적인 성질 이외에 시멘트 경화체의 열적, 전기적 성질 등 다양한 특성에 대한 연구가 진행되고 있다. 이러한 연구를 통한 기초적 자료들을 이용하여 시멘트 수화물의 분석이나 경화체의 미세구조를 파악할 수 있고, 또한 시멘트의 새로운 용도개발과 기존용도에의 보완 등에 활용하는 것이 가능하다. 이와같은 연구는 현재의 시멘트 재료 연구에 있어서 새로운 방식의 접근을 시도한다는 점에서 큰 의미가 있다.

본 연구에서는 시멘트 경화체를 구성하고 있는 수화물 종류와 기공을 등의 미세구조가 열전도 및 전기적 특성에 미치는 영향을 파악하기 위하여 시멘트의 종류, 물시멘트비의 변화 및 양생방법에 따른 시멘트 페이스트 및 모르타의 열적, 전기적 특성을 분석하였다.

측정항목으로는 열전도율, 전기저항율, 강도특성을 파악하였고, 특성에 따른 원인분석을 위하여 경화체의 미세구조 분석을 행하였다. 미세구조분석은 XRD, TG/DTA를 통하여 생성된 수화물을 확인하고, SEM, 기공을 등을 측정하여 구조분석을 행하였다.

이러한 실험을 통하여 시멘트의 종류에 따른 열전도율, 전기저항율, 강도특성을 미세구조와 연관하여 분석하였고, 물시멘트비가 미치는 자유수와 결합수, 수화율이 열적, 전기적 특성에 미치는 효과를 분석하고, 양생조건에 따른 수화물의 특성 변화를 관찰하였다.

2. 실험

2-1. 사용재료

실험에 사용한 시멘트는 보통포틀랜드시멘트, 알루미나시멘트, 페리알루미네이트시멘트이고, 이들의 화학적 특성은 표 1과 같다.

표 1 시멘트의 화학 조성 (단위 : wt%)

성분 종류	보통 시멘트	알루미나 시멘트	페리 시멘트
SiO ₂	20.51	4.65	3.01
CaO	62.30	36.62	39.15
Fe ₂ O ₃	2.89	0.85	3.59
Al ₂ O ₃	5.17	52.78	32.18
MgO	3.67	0.64	0.70
SO ₃	2.22	0.07	13.28
Na ₂ O	0.03	0.05	0.02
K ₂ O	0.94	0.14	0.06
lg.loss	1.66	0.47	5.36

2-2. 실험 인자 및 실험 방법

본 실험에 사용한 실험인자 및 실험 방법은 그림 1과 같다.

2-3. 측정 방법

2-3-1. 열전도율측정

열전도율 측정은 8×4×16cm의 공시체를 제작하여 소정일 양생후 "Kenthern QTM-D3 (Kyoto Electronics, Japan)" 기기를 사용하여 측정하였다.

측정샘플의 열도전율(λ_N) 측정원리는 아래의 식과 같이 히터의 온도 상승속도에 기초하여 도출할 수 있다

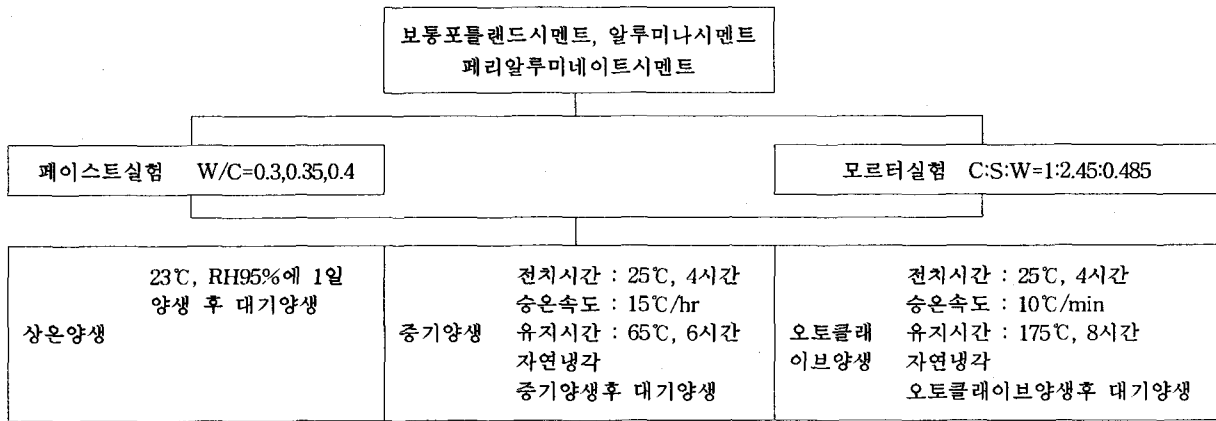


그림 1. 실험 인자 및 실험 방법

$$\lambda_N = \frac{q \ln(t_2/t_1)}{4\pi(T_2 - T_1)} = \frac{q \ln(t_2/t_1)}{4\pi \Delta T} \dots (1)$$

여기에서

- q : 열선 1m 당의 열(kcal/m.h)
- q = 0.86RI² = 0.86VI/L
- V : 전압(V)
- I : 전류(A) 일정한 전류
- L : 측정하는 전압강하 V에 대한 열선의 길이(m)
- R : 열선 단위 길이당 저항(Ω/m)
- r : 열선의 반경(m)
- α : 샘플의 열확산율(m²/h)
- t₁, t₂ : 샘플링 시간(s)
- T₁, T₂ : t₁과 t₂에서의 온도

식 (1)은 아래와 같이 변화될 수 있다.

$$\lambda_N = \frac{0.00277 I^2 R \ln(t_2/t_1)}{(V_2 - V_1)} \dots (2)$$

⇒ Probe법

여기에서

- V₁, V₂ : K 열전대의 출력(mV)
- V₁ = η T₁
- V₂ = η T₂
- η : K 열전대의 열기전력(-10 ~ 200℃에서 η = 0.0405mV/℃)

만약 한쪽이 열전도율을 알고 있는 단열재로 대체된다면 샘플의 열전도율은 식 (3)과 같이 설명될 것이다.

$$\lambda_b = K \frac{I^2 \ln(t_2/t_1)}{V_2 - V_1} - H \dots (3)$$

여기서 K와 H는 probe의 상수이고, 그들은 열선의 저항, 열전대의 열기전력, 알고 있는 단열재의 열전도율을 포함한다.

2-3-2 전기저항을 측정

전기저항을 4×4×16cm공시체를 제작하여 소정일 양생후 저항을 측정하여 아래식을 적용하여 구하였다.

전기저항(Ω-cm) =

$$\text{공시체 저항}(\Omega) \times \frac{\text{공시체 전극면적}(\text{cm}^2)}{\text{공시체 길이}(\text{cm})}$$

2-3-3. 압축강도

KS L 5105의 “수경성 시멘트 모르터의 압축강도 시험방법”에 따라 시험체를 제작하여 소정일 양생후 압축강도를 측정하였다.

2-3-4. 수화특성

시멘트 페이스트 및 모르터를 물과 혼합하여 소정일 양생후 XRD, TG/DTA, SEM, EDAX를 이용하여 수화생성물을 관찰하였고, 미세구조를 관찰하기 위하여 기공율, 자유수, 결합수 등의 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 시멘트의 수화반응은 온도, 습도 등에 의해 수화생성물의 생성시기, 생성량 등에 많

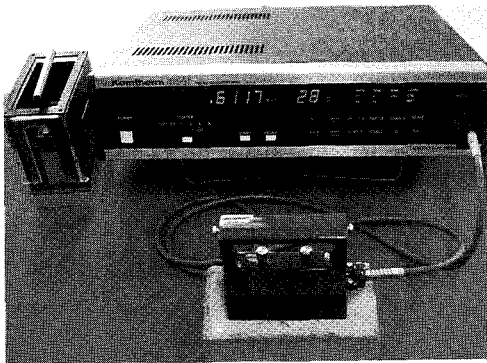


사진 1. 열전도를 측정

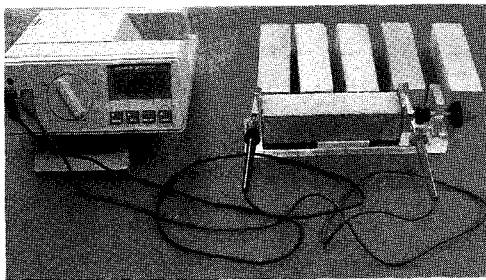


사진 2. 전기저항 측정

은 영향을 받을 뿐만 아니라, 이들 수화 생성물에 의해 물성도 크게 영향을 받는다. 또한 시멘트의 종류에 따라 수화반응 메커니즘이 다르게 나타난다. 이와같은 시멘트의 수화특성에 대해서는 많은 연구활동을 하고 있지만, 열적, 전기적특성에 대한 연구는 아주 미흡한 실정이다. 본 연구에는 시멘트의 종류에 따라 양생방법, 물시멘트비 등에 의해 나타나는 수화반응을 검토하였으며, 또한 시멘트 경화체에 대하여 열전도 특성, 전기적 특성에 대하여 검토하였다.

3-1. 수화 특성

그림 2는 보통포틀랜드시멘트의 양생방법에 따른 XRD 분석결과이다. XRD 분석결과에서 알 수 있는 바와 같이 보통포틀랜드시멘트 수화시 생성되는 Ca(OH)_2 피크가 나타나고 있으며, 증기양생과 오토클레이브 양생직후 수화물의 피크 강도 폭은 거의 없었다. 상온양생 재령 7일 경화체와 증기양생 직후의 수화물 경화체의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과(사진 3)을 보면 대부분 C-S-H수화물이 관찰 되었으며, 에트링가

이트와 Ca(OH)_2 수화물도 관찰할 수 있었다.

그림 3은 알루미나시멘트의 양생방법에 따른 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 알루미나시멘트는 주로 CA와 C_{12}A_7 광물로 구성되어 있었으며, 상온양생으로 수화시 재령 7일에서 C_2AH_8 수화물 피크와 CAH_{10} 수화물 피크가 나타났으며, 증기양생에서는 안정한 C_3AH_6 수화물 피크와 AH_3 (Gibbsite)수화물 피크가 나타났다. 오토클레이브 양생에서는 안정한 C_3AH_6 수화물 피크만이 나타났음을 알 수 있다. 상온양생 재령 7일에서 TG/DTA 결과(그림 4)를 보면, 151°C 와 300°C 부근에서 CAH_{10} 수화물의 탈수에 의한 흡열 피크가 나타나고 있으며, 923°C 부근에서의 발열피크는 CA의 재결정화에 의한 것으로 분석된다. 증기양생 직후 TG/DTA 결과에서는 C_3AH_6 수화물의 탈수에 의한 흡열피크가 나타나고 있으며, 이는 XRD 분석결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

그림 5에 나타낸 페리알루미네이트시멘트의 양생방법에 따른 XRD 분석결과를 보면, 페리알루미네이트시멘트의 주요 구성광물은 $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ ($3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$)로 이루어 졌으며, CaSO_4 피크도 약하게 나타나고 있다. 상온양생과 증기양생에서 페리알루미네이트시멘트의 수화생성물로는 XRD 분석결과에서 에트링가이트가 형성됨을 알 수 있었으며, 증기양생직후 시편에 대한 주사전자현미경 관찰 및 EDAX분석(사진 4)에 의해서도 확인할 수 있었다. 오토클레이브 양생에서는 에트링가이트, 모노설페이트 및 무수석고가 존재함을 알 수 있다.

그림 6과 7은 증기양생 및 오토클레이브 양생

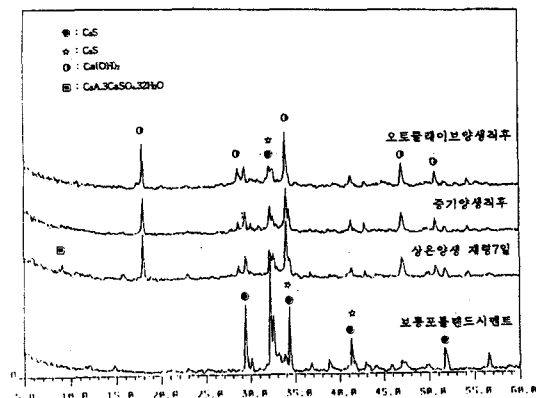


그림 2. 보통포틀랜드시멘트의 양생방법에 따른 XRD 분석결과

시 모르터의 압축강도결과이다. 증기양생직후 보다 오토클레이브 양생직후의 모르터 압축강도가 보통포틀랜드시멘트는 60%, 알루미나시멘트는 61%, 페리알루미네이트시멘트는 18%의 강도증진 효과가 있었지만, 재령 증가에 따른 강도증진은 증기양생 조건에서 크게 나타났다.

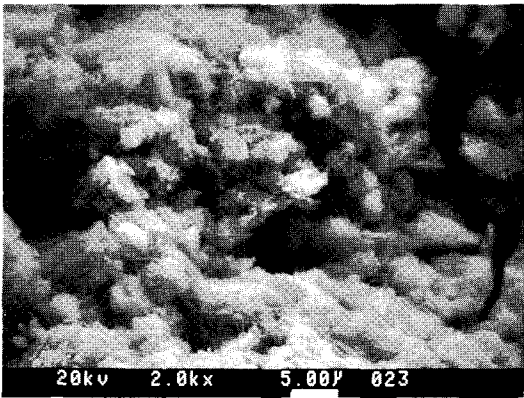
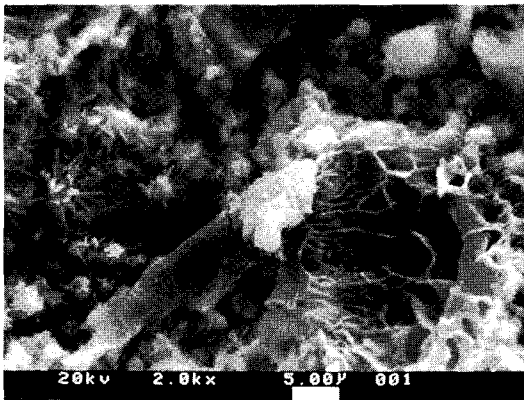


사진 3. 보통포틀랜드시멘트 경화체 파단면의 주사전자현미경 사진

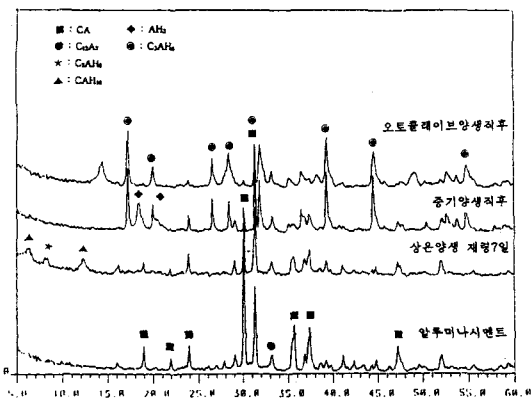


그림 3. 알루미나시멘트의 양생방법에 따른 XRD 분석결과

3-2. 열전도 특성

일반적으로 요업체 내에서 열전도가 일어나는 과정은 두가지로 생각할 수 있다. 하나는 격자진동간의 연결 또는 전자기동이고, 다른 하나는 원자끼리의 충돌이다. 대부분 요업체는 전기절연체인데 이러한 것의 원자들은 결정내를 통하여 움직일 수 없으므로 열전도는 주로 격자진동에 의존한다. 만일 이 격자진동이 완전히 조화탄성체라면 열흐름에는 아무런 저항을 받지 않겠지만 실제의 결정에서는 비조화진동이고 이 때문에 열탄성파는 약하게 되어 열전도도는 낮은 값을 갖게 될 것이다.

그림 8은 상온양생에서 몰시멘트비 변화에 따른 보통포틀랜드시멘트의 열전도율을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 몰시멘트비가 증가함에 따라 열전도율은 감소하는 경향을 보이

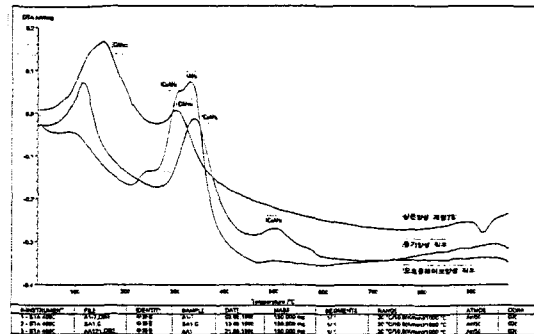


그림 4. 알루미나시멘트의 양생방법에 따른 TG/DTA 결과

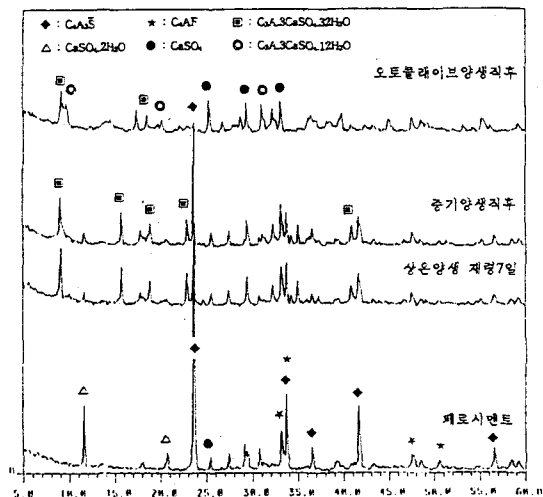


그림 5. 페리알루미네이트시멘트의 양생방법에 따른 XRD 분석결과

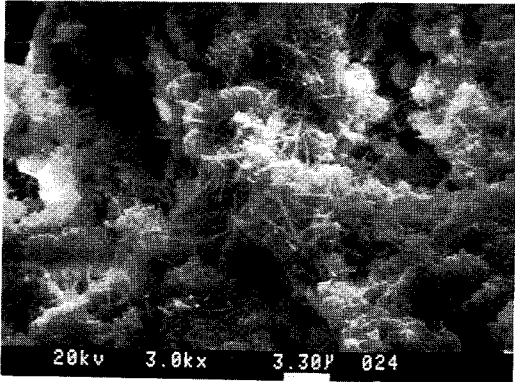


사진 4. 페리알루미네이트시멘트의 증기양생직후 파단면의 주사전자현미경 사진

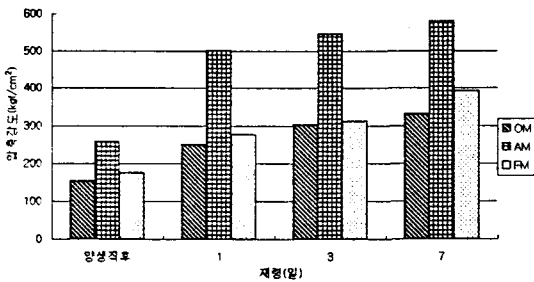


그림 6. 증기양생시 모르타의 압축강도

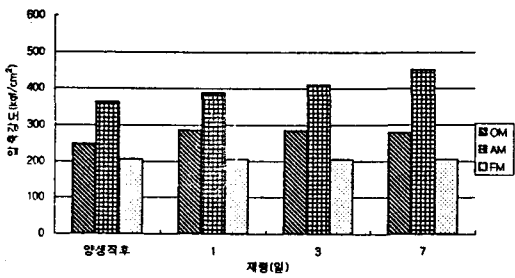


그림 7. 오토클레이브양생시 모르타의 압축강도

고 있으며, 수화재령이 증가함에 따라 열전도율이 감소하고 있다. 이와같은 경향은 알루미나시멘트 및 페리알루미네이트시멘트에서도 동일하게 나타났다. 재령 7일에서 물시멘트비 변화에 따른 열전도율을 보면, W/C=0.30에서 0.9849w/m·k(29℃), W/C=0.35에서 0.8828 w/m·k(29℃), W/C=0.40에서 0.8090 w/m·k(29℃)였다. 재령 7일에서 물시멘트비 변화에 따른 기공율(Porosity)은 26.26% (W/C=0.30), 28.91%(W/C =0.35), 34.22 % (W/C = 0.40)로 나타났다. 이것으로 보아 물시멘트비가 증가함에 따라 열전도율이 감소되는 것은 동일한 수

화물이 형성되었을 경우 경화체 내에서의 기공을 증가에 따른 수화물의 격자진동간의 연결 또는 원자끼리의 충돌에 의해 전달되는 열전달을 방해하기 때문인 것으로 판단된다.

상온양생에서 시멘트 종류에 따른 시멘트페이스트 경화체(W/C=0.3) 및 모르타 경화체의 열전도율 결과를 그림 9에 나타내었다. 시멘트 종류에 따른 시멘트페이스트 경화체의 열전도율 특성은 보통포틀랜드시멘트, 알루미나시멘트, 페리알루미네이트시멘트 순으로 높게 나타났으며, 모르타 경화체는 재령 1일에서는 시멘트페이스트 경화체와 같은 경향을 나타냈으나, 재령3일 이후부터는 알루미나시멘트, 보통포틀랜드시멘트, 페리알루미네이트시멘트 순으로 나타났다. 시멘트 종류에 관계없이 시멘트페이스트 경화체의 열전도율(0.6309~1.1180 w/m·k(29~32℃)) 보다 모르타 경화체의 열전도율(1.717~2.279 w/m·k(27~30℃))이 높게 나타났다. Van Wijk의 연구에 의하면 Quartz의 밀도는 2.65g/m³, 열전도율은 8.4 w/m·k(20℃)라고 보고되고 있다. 또한 물의 열전도율은 0.6 w/m·k(20℃), 공기의 열전도율은 0.026 w/m·k(20℃)정도라고 한다. 이것으로 보아 시

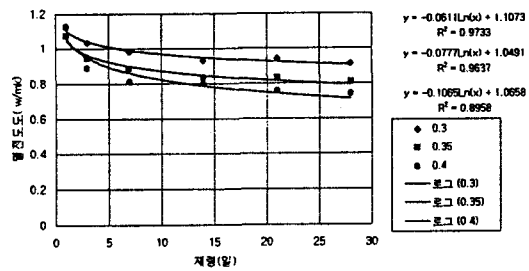


그림 8. 상온양생에서 물시멘트비 변화에 따른 보통포틀랜드 시멘트의 열전도율

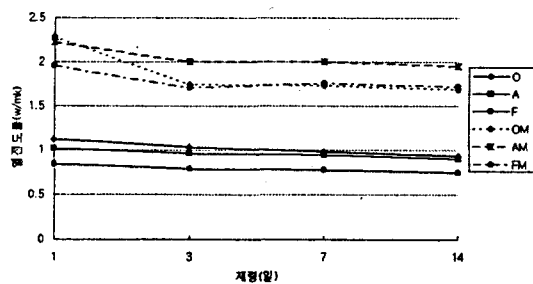


그림 9. 상온양생에서 시멘트 종류에 따른 시멘트페이스트 (W/C=0.3) 및 모르타의 열전도율

멘트페이스트의 경화체보다 모르터 경화체의 열전도율이 높게 나타난 것은 표준사의 영향에 의한 것으로 생각된다.

그림 10과 그림 11은 시멘트 종류에 따른 시멘트페이스트 및 모르터에 대하여 증기양생과 오토클레이브양생을 실시하였을 경우의 열전도율 결과를 나타낸 것이다. 증기양생과 오토클레이브양생을 실시한 시멘트페이스트 경화체의 열전도율 특성은 알루미늄시멘트, 보통포틀랜드시멘트, 페리알루미늄네이트시멘트순으로 높게 나타났으며, 모르터 경화체에서도 동일한 경향을 나타내었다.

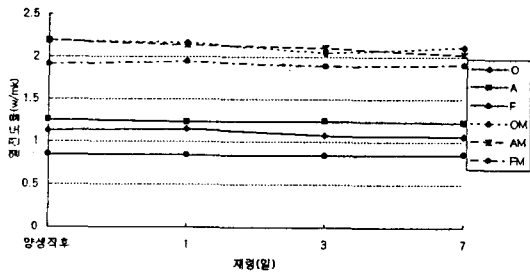


그림 10. 증기양생에서 시멘트 종류에 따른 시멘트페이스트 및 모르터의 열전도율

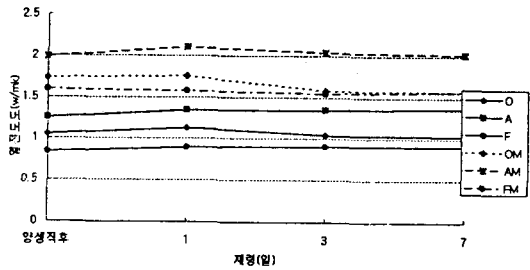


그림 11. 오토클레이브양생에서 시멘트 종류에 따른 시멘트페이스트 및 모르터의 열전도율

증기양생직후 시멘트페이스트 경화체의 기공율은 보통포틀랜드시멘트 32.28%, 알루미늄시멘트 23.14%, 페리알루미늄네이트시멘트 31.35% 정도였다.

앞의 XRD분석 및 주사전자현미경 관찰결과에 의하면, 보통포틀랜드시멘트는 C-S-H와 Ca(OH)₂의 수화생성물이 주로 생성되었으며, 알루미늄시멘트는 C₃AH₆, 페리알루미늄네이트시멘트는 에트링가이트(C₃A·CaSO₄·32H₂O) 수화생성물이 생성되었음을 알 수 있었다. 이것으로 보아 시멘트의 종류에 따른 열전도율의 특성은 경화체의 기공율에

의한 영향 보다는 수화생성물에 의한 영향이 더 크다고 할 수 있으며, 에트링가이트(C₃A·CaSO₄·32H₂O) 수화물 보다 C₃AH₆ 수화물이 열전도율이 크다고 생각할 수 있다. 또한 상온양생에서와 마찬가지로 시멘트페이스트경화체 보다 모르터경화체의 열전도율이 높게 나타났다.

3-3. 전기적 특성

물질을 전기전도성에 따라 크게 3가지로 분류하면 도체, 반도체, 부도체로 분류 할 수 있으며, 시멘트 경화체는 부도체로 잘 알려져 있지만, 지금까지 전기적특성을 파악한 결과에 대해서는 미흡한 실정이다. 여기에서는 시멘트페이스트의 전기저항율에 대한 측정 결과를 논의하는데 의의를 두고자 한다.

그림 12는 상온양생 재령 7일에서 시멘트 종류와 물시멘트비 변화에 대한 페이스트 경화체의 전기저항율을 나타내었다. 물시멘트비에 관계없이 페리알루미늄네이트시멘트, 알루미늄시멘트, 보통포틀랜드시멘트 순으로 전기저항율이 높게 나타났다. 시멘트 종류에 따른 전기저항율에 미치는 영향을 시멘트 수화물로 고려하여 보면, 에트링가이트 수화물보다 C-S-H, Ca(OH)₂ 수화물을 형성하였을때가 전기저항율을 낮추는 요인으로 크게 작용하고 있음을 알 수 있다. 물시멘트비 증가에 따라 페리알루미늄네이트시멘트와 보통포틀랜드시멘트는 전기저항율이 감소되는 경향을 보이고 있는데, 이것은 표 2에서 알 수 있는 바와 같이 결합하지 않은 잉여수 함량이 많아질수록 전기저항율을 낮추는 요인으로 작용했기 때문으로 생각된다. 알루미늄시멘트는 W/C=0.35에서는 전기저항율이 증가되었지만 W/C=0.4에서는 감소

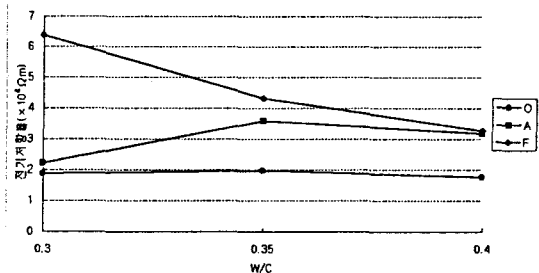


그림 12. 상온양생 재령 7일에서 시멘트 종류와 물시멘트비 변화에 대한 전기저항율

시멘트 종류와 물시멘트비 변화에 따른 잉여수 및 강열감량(상온양생, 재령 7일)

표 2 (단위:wt%)

종류 \ W/C	0.3	0.35	0.4
보통포틀랜드 시멘트	7.27(18.88)	8.79(20.86)	9.91(22.67)
알루미나 시멘트	9.64(20.85)	10.26(22.69)	11.24(24.80)
페리알루미늄네이트 시멘트	12.76(24.99)	12.72(24.93)	13.97(26.76)

* () : 강열감량

하였다. 시멘트페이스트의 전기저항율은 $1.5 \sim 7.0 \times 10^4 \Omega m$ 정도의 범위로 나타나고 있으며, 전기저항율에 미치는 인자로는 크게 수화생성물, 잉여수 함량을 들 수 있으며, 이외에 기공율, 결합수 등에 의한 영향도 있을 것으로 생각된다.

그림 13은 물시멘트비 0.3에서 시멘트종류와 양생방법에 따른 시멘트모르타 경화체의 전기저항율을 나타낸 것이다. 상온양생에서와 마찬가지로 증기양생 및 오토클레이브양생에서도 페리알루미늄네이트시멘트, 알루미나시멘트, 보통포틀랜드시멘트 순으로 동일한 경향으로 나타났다. 페리알

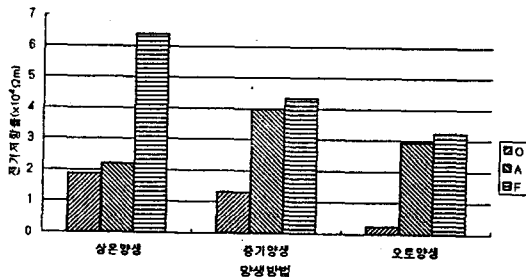


그림 13. 시멘트종류와 양생방법에 따른 시멘트페이스트 경화체의 전기저항율(W/C=0.3)

루미네이트시멘트와 보통포틀랜드시멘트의 전기저항율은 상온양생에서 보다 증기양생과 오토클레이브양생을 실시한 경우가 낮게 나타났으며, 이는 고온, 고압양생시 수화물 생성량이 많아졌기 때문으로 생각된다. 보통포틀랜드시멘트의 경우 상온양생에서 $1.869 \times 10^4 \Omega m$ 였고, 오토클레이브양생에서는 전기저항율이 $0.2349 \times 10^4 \Omega m$ 로 낮아졌다. 알루미나시멘트의 경우는 상온양생보다 증기양생 (잉여수:2.71wt%)과 오토클레이브양생

(잉여수:5.39wt%)을 한 경우 전기저항율이 높게 나타난 것은 수화생성물이 다르기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

- (1) 상온양생인 경우 시멘트의 종류에 따른 열전도율은 보통포틀랜드시멘트(CH,C-S-H) > 알루미나시멘트(C₂AH₈,CAH₁₀) > 페리알루미늄네이트시멘트(Ettringite)의 순으로 나타났는데, 이것은 수화생성물의 구조적인 원인에 따른 것으로 분석된다.
- (2) 동일 수화물을 생성할 경우, 물시멘트비가 증가함에 따라 기공율의 증가로 열전도율은 감소하는 경향을 나타내었다.
- (3) 양생방법에 있어서는 수화물이 치밀하게 다량 생성되는 증기양생이나 오토클레이브양생을 행한 경우 열전도율이 증가하였다.
- (4) 알루미나시멘트를 증기양생 했을 때의 열전도율이 가장 높게 나왔는데, 이것은 C₃AH₆ 수화물의 생성에 인한 것으로 판단된다.
- (5) 상온양생에서 시멘트의 종류에 따른 전기전도율은 보통포틀랜드시멘트(CH,C-S-H) > 알루미나시멘트(C₂AH₈,CAH₁₀) > 페리알루미늄네이트시멘트(Ettringite)의 순서로 나타났다.
- (6) 보통포틀랜드시멘트와 페리알루미늄네이트시멘트는 상온양생에서 증기, 오토클레이브양생으로 진행됨에 따라 전기전도율이 좋아지지만 알루미나시멘트의 경우는 반대경향을 나타내었다.

<참고 문헌>

1. H.F.W.Taylor, "The Chemistry of Cement", Academic Press, 1964
2. V.S. Ramachandran, "Applications of Differential Thermal Analysis in Cement Chemistry", Chemical Publishing Company, 1969
3. Hideo Bannai and Koji Nakagawa, "Thermal Properties of Ettringite", Gypsum & Lime, No.97, P253, 1968
4. "Principle of measurement Thermal Conductive Meter", Kyoto Electronic Company
5. Omar T. Farouki, "Thermal Properties of Solids", Trans tech Publications, 1986