



시멘트 수화열 시험방법 개선방안 검토

박동진* · 손영준 · 임채용

<쌍용C&E 기술연구소>

1. 연구 배경 및 목적

시멘트는 콘크리트 강도를 발현하는 주요 재료로써 균일한 품질을 위해 다양한 물성을 관리해야 한다. Table 1은 KS L 5102(포틀랜드 시멘트)의 물리 성능을 나타내며, 수화열이 중요한 물성인 2종 중용열 포틀랜드 시멘트 및 4종 저열 포틀랜드 시멘트의 물리 성능에는 수화열 기준이 있다.

수화열은 시멘트와 물의 수화반응에 의해 발생하는 것이며, 수화열은 콘크리트의 강도 및 내구성과 밀접한 관계가 있다. 한국은 KS L 5121(수경성 시멘트의 수화열 시험방법)에서 용해열 시험방법에 의해 수화열을 관리하도록 하고 있다. 반면에 미국은 ASTM C150 (Standard Specification for Portland Cement, 이하 포틀랜드시멘트 표준)에서 ASTM C186 (Standard Test Method for Heat of Hydration of Hydraulic Cement, 이하 용해열 시험방법)과 ASTM C1702 (Standard Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction Calorimetry, 이하 미소수화열 시험방법)을 표준으로 인용하여 수화열 시험방법을 채택하고 있었으나, 2019년 이

후 ASTM C1702(미소수화열 시험방법)만 채택하여 사용하고 있다. 수화열 시험방법의 특징(용해열, 미소수화열)은 Table 2와 같다.

용해열 시험방법은 ① 플루오르화수소산, 질산과 같은 위험 물질을 사용하므로 분석에 많은 주의가 필요하며, ② 측정 과정에서의 오차에 의한 변동성이 존재하며, ③ 시험장비의 운영이 상대적으로 어렵다는 단점이 있다. 반면, 미소수화열 시험방법은 위험 물질의 사용이 없으며, 분석 정밀도가 높으며, 시험이 용이하다는 장점이 있다. 이러한 점들을 고려하여, 미국과 캐나다의 연구자들은 수화열 시험방법을 용해열이 아닌 미소수화열 시험방법으로 변경하기 위해 지속적인 연구를 진행하였으며, 그 결과를 바탕으로 2019년 ASTM위원회는 수화열 시험방법으로서 ASTM C186(용해열 시험방법)를 폐지하고, ASTM C1702 (미소수화열 시험방법)을 표준으로 채택하여 적용하고 있다. Table 3은 ASTM C 150(포틀랜드 시멘트 표준)에서 규정하고 있는 Type II 중용열포틀랜드시멘트와 Type IV 저열포틀랜드시멘트의 수화열 기준을 나타낸 것이다.

본 연구에서는 기존 KS표준에 명시된 용해열 시험방법을 안전하고 정확한 방법으로 개선하기 위해 다양한 포틀랜드 시멘트의 용해열과 미소수화열을 측정하고 각

Table 1. KS L 5102(포틀랜드 시멘트 수화열 물리 성능)

구분		1종 (보통)	2종 (중용열)	3종 (조강)	4종 (저열)	5종 (내황산염)
수화열 (J/g)	7일	-	290 이하	-	250 이하	-
	28일		340 이하		290 이하	

Table 2. 수화열 시험방법 특징

구분	미소수화열	용해열
규격	ASTM C1702	KS L 5121, ASTM C186 (폐지)
시험 방법	시멘트와 물을 혼합하여 발생하는 열을 측정함	시멘트를 산으로 용해시켜 발생하는 열량을 측정함
시약	물	질산, 플루오르화수소산
정밀도	편차 적음	편차 큼
시험 편의성	측정이 단순함	측정이 복잡함

Table 3. ASTM의 시멘트 수화열 시험방법 변경 현황(ASTM C 150, 포틀랜드 시멘트 표준)

구 분		2009년판(용해열)	2020년판(미소수화열)
Type II Portland Cement	3일	-	335 kJ/kg (80 cal/g)
	7일	290 kJ/kg(70 cal/g)이하	-
	28일	-	-
Type IV Portland Cement	3일	-	200 kJ/kg (50 cal/g)
	7일	250 kJ/kg(60 cal/g)이하	225 kJ/kg (55 cal/g)
	28일	290 kJ/kg(70 cal/g)이하	-

방법 사이의 상관관계를 분석하여 유의성을 확인하고자 하였다.

2. ASTM 수화열 시험방법 연구 현황

수화열 시험방법 표준의 변경을 위해 ASTM 소위원회 위원들의 주도로 다수의 실험실이 공동연구에 참여하여 미소수화열 시험방법에 대한 정밀도 및 편차를 검증하였다. 이를 통해 용해열과 미소수화열 시험방법 사이의 편차를 비교하기 위한 데이터를 도출한 결과, 미소수화열에 의한 수화열 시험 결과가 용해열에 의한 결과에 비해 변동성이 낮으며, 두 시험방법 간에 다소 편차는 있으나, 높은 상관관계가 있다는 것이 확인되었다. 이러한 이유로 ASTM C1702 (미소수화열 시험방법)가 ASTM C186(용해열 시험방법)의 대체 시험방법으로 제안되었으며, ASTM C150-20 (포틀랜드 시멘트 표준)에서는 수화열 시험 기준이 ASTM C186에서 ASTM C1702로 변경되었다.

2.1 미국

수화열 시험방법을 미소수화열 한가지 방법으로 규정하기 위해 다양한 종류의 시멘트 시료를 대상으로 여러 연구자 혹은 연구실이 동시에 용해열과 미소수화열을 측정 후 두 결과의 상관성을 파악하는 연구가 진행되었다. Table 4는 일부 연구에서 도출된 미소수화열 및 용해열 시험의 표준편차를 나타낸다. 결과에서 용해열 대비 미소수화열의 표준편차가 낮게 나타나, 미소수화열 시

험방법의 정밀도가 높은 것으로 확인되었다.

2.2 캐나다

캐나다는 미국, 독일 등의 대학과 시멘트 제조사 등 11곳과 미소수화열 시험방법의 정밀도 분석을 위한 공동연구를 진행하였다. ASTM에서 규정하는 미소수화열 시험방법은 내부혼합과 외부혼합 2가지 방법이 있다. 내부혼합에 의한 시험에서는 열량계 내부에서 시료와 물의 온도가 평형에 도달한 후에 혼합되며, 수화열을 측정하는 가장 직접적인 방법이다. 외부혼합의 경우 온도 평형에 도달한 시료와 물을 열량계 외부의 시료병에서 혼합한 후에 열량계에 넣는다. 외부혼합은 실용적이긴 하나, 초기 수화반은 과정에서 열량계에서 유입되거나 빠져나가는 열이 발생하여 오류가 발생할 수 있다. 미소수화열과 용해열 측정을 동시 진행한 결과 외부 및 내부혼합 시험방법 모두 용해열 시험 대비 편차는 비슷하나 이상값은 적게 나타나, 미소수화열 시험방법의 정밀도가 높은 것으로 확인되었다.

3. 실험개요

3.1 시료 및 실험내용

포틀랜드 시멘트 38개 시료를 대상으로 용해열 및 미소수화열을 측정하였다. 용해열은 7일, 28일 재령에, 미소수화열은 3일, 7일 재령에 대해 측정하였으며, Table 5에 시료 및 측정데이터 개요를 나타내었다.

Table 4. 미소수화열 및 용해열 시험 정밀도 비교

구분	표준편차		
	용해열	미소수화열 (Wadso 외)	미소수화열 (VDZ)
단독 연구	14.8kJ/kg (7일)	-	4.6kJ/kg (7일)
공동 연구	16.9kJ/kg (7일)	10.5kJ/kg (3일)	13.6kJ/kg (7일)

Table 5. 시료 및 측정데이터

시료 종류	시료 개수	수화열 측정데이터	
		미소수화열	용해열
포틀랜드 시멘트	26	3일	7일, 28일
	12	3일, 7일	



용해열 측정 기기



미소수화열 측정 기기

Fig. 1. 실험 장비

3.2 실험방법

3.2.1 용해열 시험방법

용해열은 Yoshida seisakusho사의 수화열열량계(Hydration heat calorimeter)를 사용하여 측정하였다. 용해를 하기 위한 산 혼합 용액을 준비하기 위해 실온보다 낮은 온도에서 진공병 안에 2N 묽은 질산과 플루오르화수소산을 넣어 교반하였다. 교반을 실시한 후 20분 후 0.001°C까지 온도와 시간을 기록하고 시멘트 3g을 넣어 미수화 시료에 대한 용해열을 측정하였다. 그리고 7일 및 28일 용해열을 측정하기 위해 150g의 시멘트와 60mL의 증류수를 교반하고 유리병에 밀봉한 후 규정된 시험재령에 수화한 시멘트를 분쇄하여 시료를 제조하고, 미수화시멘트의 용해열 시험방법과 동일하게 용해열을 측정하였으며, KS표준에 명시된 다음 식을 따라 시멘트의 수화열을 계산하였다.

$$H = H_1 - H_2 - 0.4(t_h - 25.0)$$

H: 강열한 시멘트의 수화열

H₁: 건조시멘트의 용해열

H₂: 부분적으로 수화한 시멘트의 용해열

t_h: 부분적으로 수화한 시멘트에 대한 측정 후기의 최종 칼로리미터온도(°C)

3.2.2 미소수화열 실험방법

미소수화열은 Tokyo Riko사의 MMC-511SV6를 사용하여 측정하였다. 시료 용기에 시멘트 20g을 계량하여 시험장비에 장치하고, 교반기 물통에 물을 10g씩 넣은 후에 교반기 날개 및 시료통을 조립하고, 장비를 가동시켜 시멘트와 물을 교반하였다. 교반 시간은 6분으로 하였으며, 이후에는 정지한 상태에서 1시간 단위로 3일 및 7일 동안 수화 발열량을 측정하였다.

주요 화학 성분 분석

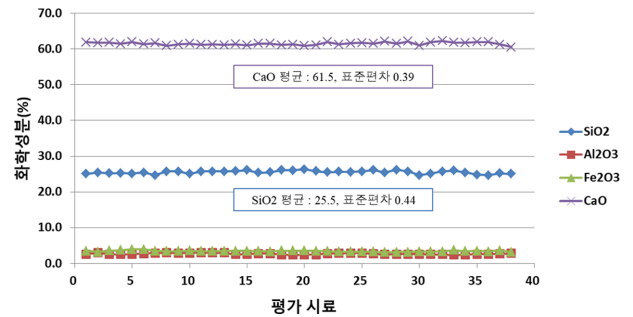


Fig. 2. 시멘트의 화학성분

4. 실험 결과

4.1 평가용 시료 성분 분석 결과

4.1.1 화학성분

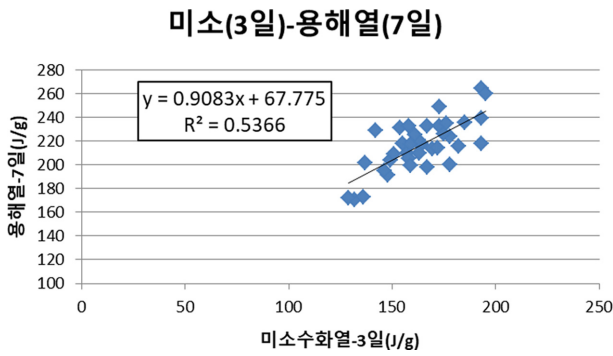
평가용 시료의 화학성분은 Fig. 2와 같다. 분석 결과 CaO 평균은 61.5%, SiO₂ 평균은 25.5%수준으로 나타났다.

4.1.2 수화열 분석

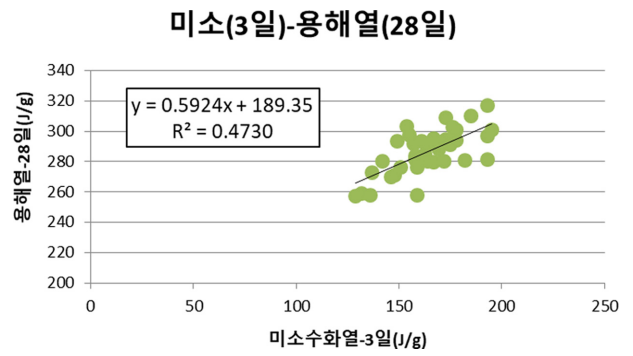
Table 6는 7, 28일 용해열 및 3,7일 미소수화열의 평균 및 표준편차를 나타낸 것으로, 용해열 시험방법에 의한 수화열은 7일 평균 217.1 J/g, 28일 평균 285.9 J/g, 미소수화열 시험방법에 의한 수화열은 3일 평균 162.9 J/g, 7일 평균 182.9 J/g으로 나타났다.

Table 6. 용해열 및 미소수화열의 평균 및 표준편차

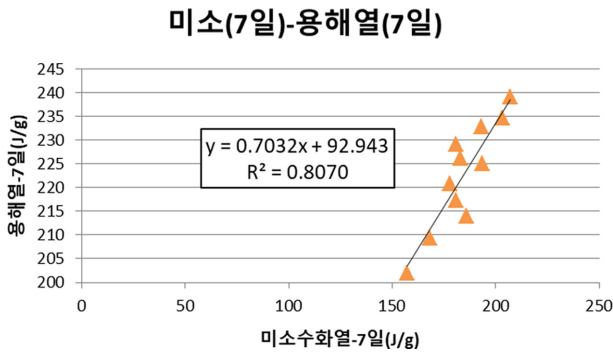
구분	용해열(J/g)		미소수화열(J/g)	
	7일	28일	3일	7일
평균	217.1	285.9	162.9	182.9
표준편차	21.7	14.9	17.6	15.1



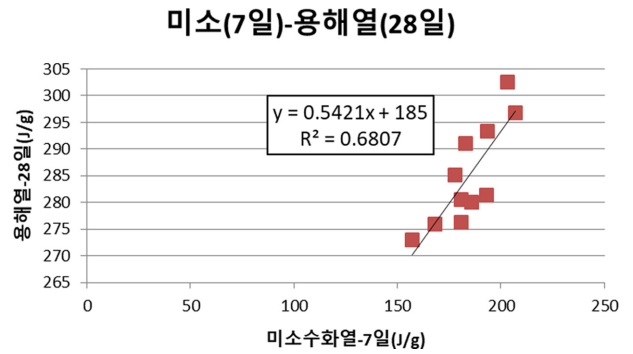
a. 3일 미소수화열과 7일 용해열



b. 3일 미소수화열과 28일 용해열



c. 7일 미소수화열과 7일 용해열



d. 7일 미소수화열과 28일 용해열

Fig. 3. 미소수화열 및 용해열 상관관계

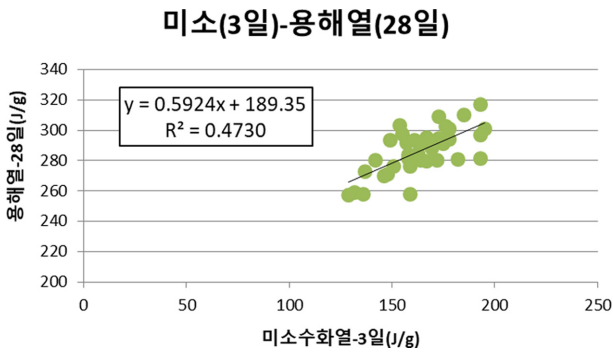


Fig. 4. 7일 용해열과 C₃S 함량 비교

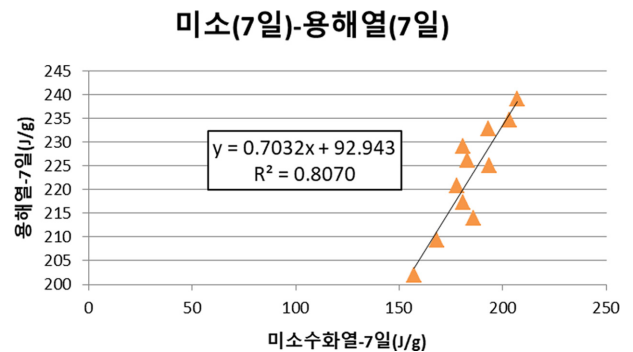


Fig. 5. 3일 미소수화열과 C₃S 함량 비교

4.2 수화열 시험 상관성 분석

KS L 5121에서 규정하는 용해열 시험방법과 ASTM C1702에서 규정하는 미소수화열 시험방법 간의 상관성 분석을 위해 두 데이터를 비교하였다. 용해열 및 미소수화열 사이의 상관성 그래프를 그림 3에 나타냈다. 상관관계 분석 결과 용해열 7일 및 미소수화열 7일 간 상관관계가 $R^2=0.8070$ 로 가장 높고, 용해열 28일 및 미소수화열 7일 간 상관관계는 $R^2=0.6807$, 용해열 7일 및 미소수화열 3일 간 상관관계가 $R^2=0.5366$, 용해열 28일 및 미소수화열 3일 간 상관관계가 $R^2=0.4730$ 으로 가장 낮게 나타났다. 전체적으로 상관계수 R^2 가 0.47이상 나타나고 밀집된 데이터분포를 보이면서 용해열 및 미소수화열 시험방법의 상관성은 높은 것으로 판단된다.

또한, 수화열 시험의 정밀도를 판단하기 위해 시멘트

의 주요 광물이며 수화열에 영향을 미치는 C₃S를 광물 함량 별 각 수화열의 상관성을 분석하였다. C₃S 및 용해열 7일 간 상관관계는 $R^2=0.2771$, C₃S 및 미소수화열 3일 간 상관관계는 $R^2=0.5835$ 가 나타나며 용해열 대비 미소수화열이 C₃S와 상관성이 더 높은 것으로 확인되었다.

5. 결 론

KS L 5121과 동일한 시험방법인 미국의 ASTM C186(용해열 시험방법)은 위험한 화학물질을 사용하고, 분석 결과의 오차범위가 크며, 시험방법이 복잡하다는 점을 고려하여, 2019년 폐지되고, ASTM C1702(미소수화열 시험방법)이 시멘트 수화열의 표준 시험방법으로 변경되었다. 따라서 국내에서도 이러한 문제점을 고려하여 KS표

준의 개정을 검토할 필요가 있는 것으로 판단된다.

본 연구에서는 KS L 5121 (수경성 시멘트의 수화열 시험방법)에 규정되어 있는 시멘트 용해열 측정에 의한 수화열 시험방법과 ASTM C1702 (미소수화열 시험방법)에 의한 수화열 시험방법의 상관성을 분석하였다.

38개의 포틀랜드시멘트 시료를 대상으로 화학성분 및 용해열과 미소수화열에 의한 재령별 수화열을 측정하고, 수화열 시험방법 간의 상관성 분석을 수행하였다. 7일재령에서의 용해열과 미소수화열에 의한 수화열 값은 시험방법의 차이로 인해 상호간 평균값의 차이는 있으나, 상관성이 높은 것으로 나타났다. 따라서, ASTM C 150-20과 같이 KS L 5201 포틀랜드시멘트 표준의 수화열 측정에 사용되는 시험방법을 용해열 시험에 의한 방법에서 미소수화열에 의한 방법으로 변경 가능할 것으로 판단된다.

금번 연구에서는 KS 표준의 수화열 시험방법 개정 검

토를 위해 두 가지 수화열 시험방법의 결과에 대한 비교, 분석을 수행하였으며, 향후 시험 정밀도 및 신뢰도 향상을 위한 추가 검증을 통해 KS 표준의 개정을 추진할 예정이다.

<참고문헌>

1. KS L 5121:2017. 수경성 시멘트의 수화열 시험방법
2. ASTM C186-17. Standard Test Method for Heat of Hydration of Hydraulic Cement
3. ASTM C1702-17. Standard Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction Calorimetry
4. Wang, Hugh, et al. "Use of isothermal conduction calorimetric method for measuring the heat of hydration of cement." *Journal of ASTM International* 6.10 (2009): 1-9.