

# 결합수와 건조조건

이 승 현 (군산대학교 재료·화학공학부 교수)

시멘트에 물을 가하면, 시멘트에 수화반응이 일어나서 각 종 수화물이 생성된다. 결합수는 이러한 수화물 중에 포함된 물로, 함수량은 수화물의 종류에 따라 다르다. 시멘트의 수화물을 보면, 에일라이트와 벨라이트에 의해 생성된 규산칼슘수화물(C-S-H)과 수산화칼슘, 간극물질과 석고로부터 생성된 에트링자이트와 모노설페이트로

## 1. 결합수의 정량

일반적으로 시멘트 페이스트의 조직은 큰 비표면적과 충전 공극을 갖는 C-S-H, 미수화 시멘트 입자 및 모세관 공극으로 구성되어 있다. 시멘트 페이스트 중의 수분은 화학적으로 결합한 결합수와 흡착(부착수)이나 공극에 채워져 있는 겔 공극수, 모세관수로 구분된다. 일반적으로 자유수는 부착수나 모세관수의 합으로 정의하고 결합수는 부착수와 모세관수를 제외한 물로 정의한다. 또, 결합수는 비증발성 수분, 자유수는 증발성 수분이라 하고, 이 두 가지를 합한 것이 전체 수량이다. 결합수는 시멘트 수화율의 지표로서 널리 사용되고, 자유수는 공극율에 기여를 한다.

결합수는 비교적 결합력이 약한 충전수와 결합력이 강한 결정수(구조수)로 분류할 수 있다. 증발성 수분은 시멘트 경화체 중의 모세관에 존재하는 자유수와 수화물 중에 존재하는 충전수(겔 공극수)의 합으로 표시된다. 따라서 증발성수분의 양은 자유수량 보다 크다. 그러나 충전의 공극에 존재하는 물과 모세관의 공극에 존재하는 물과는 구별이 된다는 보고도 있지만, 구별하기는 매우 힘들다.

비증발성 수분은 시멘트의 수화반응량의 지표로서 널리 이용되지만, 시멘트에 각종 혼화제가 첨가되기 때문에 비증발수를 측정할 때에는 다음과 같은 점에 주의를 하여야 한다.

- (1)미수화 시멘트의 강열감량
- (2)수화시료의 건조조건의 정밀성(기본적으로는 D-건조를 기준으로 하지만, 상대습도 15%에서 건조하는 경우도 있다.)
- (3)수화시료의 열변화(미리 DTA로 측정하여 둔다.)
- (4)수화시료의 취급에 주의한다. 취급 중에 시료가 변질되는 경우가 있다.

전체수량은 식(1)과 같다.

$$W_t = [I_t - I_a (CO_2)(1-M_{H_2O} / M_{CO_2})](1+A)/(1-I_0) \text{ -----(1)}$$

$W_t$  : 전체 수량,  $CO_2$ 양 및 첨가물의 양에 의해서 보정된다

$I_t$  : 강열감량한 시료에 대한 습윤상태의 강열감량

$I_a$  : 강열감량한 시료에 대한 첨가물의 강열감량

$(CO_2)$  : 강열감량한 시료에 대한 시료중의  $CO_2$ 의 양

$M_{H_2O}$  : 물의 분자량

$M_{CO_2}$  :  $CO_2$ 의 분자량

$A$  : 강열감량에 있어서 첨가물의 회분

$I_0$  : 1050℃에서 강열감량한 시료에 대한 원 시멘트의 강열감량

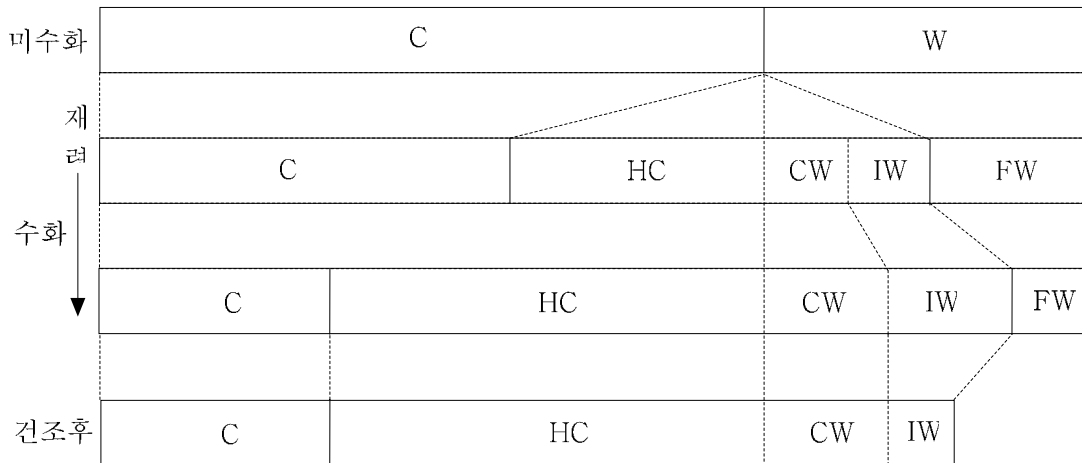
비증발성 수분양은 식(2)와 같이 구한다.

$$W_n = [I_{td} - I_{ad} (CO_2) (1-M_{H_2O} / M_{CO_2})](1+A)(1-I_0) \text{ -----(2)}$$

$W_n$  : 시멘트 g 당 비증발성 수분양에 의해서 보정된다.

$I_{td}$  : 강열감량한 시료에 대한 D-건조 시료의 강열감량

$I_{ad}$  : 강열감량한 시료에 대한 D-건조 시료중의 첨가물의 강열감량



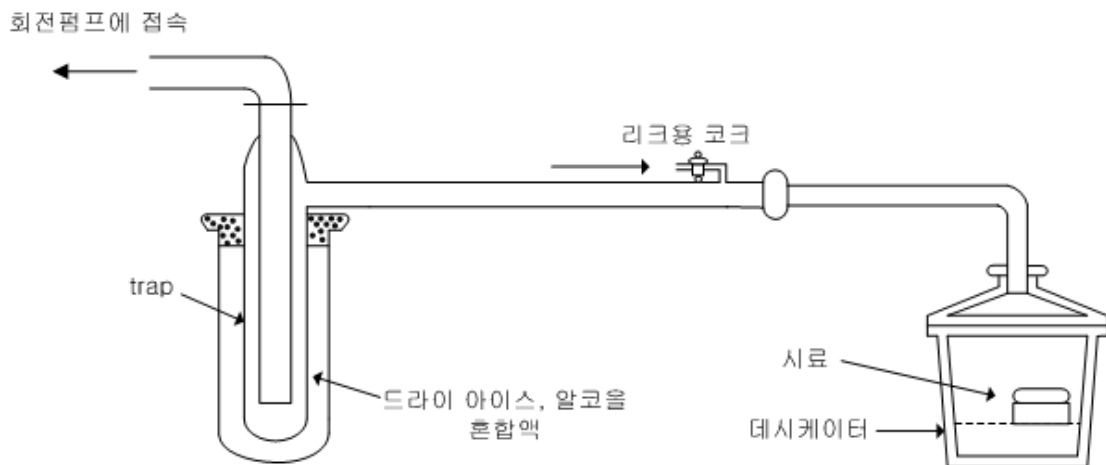
- C:미수화시멘트      CW:결합수
- W:혼합수            IW:충간수
- HC:수화시멘트     FW:자유수

<그림-1> 시멘트 페이스트 중의 수화 시멘트의 양, 결합수량의 변화.  
 <그림-1>에 시멘트 페이스트를 밀봉하여 증발에 의한 수분의 이탈이 없을

경우의 결합수량 및 자유수량의 변화를 나타냈다. 수화시간이 경과함에 따라 시멘트의 수화반응이 진전되어 결합수량은 증가되고 자유수량은 감소한다.

## 2. 수화의 정지와 건조방법

<그림-1>과 같이 결합수량을 측정할 때에는 자유수를 적당한 건조방법으로 제거하여 수화반응을 정지시켜야 한다. 수화정지에는 가열건조, 진공건조, 동결건조, 아세톤, 에탄올 등에 의한 방법이 있다. 큰 시료를 그대로 가열 건조시키면 건조 시간이 많이 걸리고, 건조 중에 어느 정도 수화가 진행되기 때문에 주의를 할 필요가 있다. 또 아세톤, 에탄올에의 침적(용매추출법)도 많이 이용하는 방법이지만, 건조가 어느 정도 진행되었는지를 판단하기가 매우 어려우므로, 적당히 처리하는 경향이 있다. 용매추출법에 관해서는 사용하는 용매에 의해 추출되는 수분의 양이 달라진다. <표-1>에 용매추출법으로 측정된 C-S-H의 결합수량을 나타냈다. 이때에 이용한 C<sub>3</sub>S의 평균입경은 5 $\mu$ m이하이고, 실험조건은 물/C<sub>3</sub>S 비 0.7, 수화기간은 20 $^{\circ}$ C, 3개월으로 하였다. 결합수의 계산은 추출 후의 유기용매의 수분량, 즉 자유수를 측정하고, 혼련수에서 이 값을 빼서 구했다. <표-1>의 결과를 보면 사용하는 용매의 종류에 의해 결합수량이 변하기 보다는 건조



<그림-1> D-건조의 기구의 구성

건조후의 시료 수분양은 강열감량의 시험이나 열분석 등의 측정에 의해서 구할 수 있다. 그러나 건조조건에 의해서 결합수의 일부를 잃어버리기 때문

<표-1> 유기용매 차이에 의한 C-S-H 결합수량의 변화

유기용매	결합수량(C <sub>3</sub> S에 대한 wt%)
Methyl alcohol	16.3±1.5
Ethyl alcohol	23.5±0.1
iso-propyl alcohol	25.8±0.1
n-butyl alcohol	25.15±0.15
Methyl ethyl ketone	29.3±0.1

에 건조방법에 관해서는 주의를 기울여야 한다. 건조방법에는 가열건조, D-건조, P-건조, 진공건조, 동결건조, RH 11% 건조 등이 있다. D-건조는 실험시 많이 이용하는 방법으로, 드라이-아이스 온도(-79℃)의 수증기압 5X10<sup>-5</sup>mmHg에서 건조하는 방법이다. <그림-2>와 같은 장치를 이용한다. 사용하는 시료는 체 번호 No. 30~No. 80 정도로 분쇄한 것을 사용하고, CO<sub>2</sub>의 영향을 피하기 위해서 CO<sub>2</sub>가 없는 상자 속에서 5~6g 정도의 시편을 취한다. 로타리 펌프를 작동하기 전에 드라이-아이스와 알코올의 혼합물로 trap을 미리 냉각시킨 다음, 데시케이터 속에 시료를 가능한 빨리 놓는다. 5-7일 후에 진공 상태에서부터 시료를 빼내 칭량한다. 건조는 칭량 결과가 1일 건조에 대해서 시료 1g당 수분의 양이 1mg이하가 될 때까지 계속 건조한다. 종점에 오면 시료를 1050℃에서 30분간 강열하고, 다시 한번 10분간 강열한 후 무게를 측정한다. 식(3)에 의해서 비휘발성 수분의 양을 계산한다.

$$W_n/C = W_1/W_2 \cdot (1-L) - 1 \quad \text{-----} \quad (3)$$

W<sub>n</sub>/C : (비휘발성 수분 g)/(원시멘트 g)

W<sub>1</sub> : 강열감량 전의 페이스트 중량

W<sub>2</sub> : 강열감량 후의 페이스트의 중량

L : 원 시멘트의 강열감량

이 방법에 의해서 증발하는 물을 증발성 수분, 증발하지 않는 수분을 비증발성 수분이라 한다. 그러나 23℃, 0.5mmHg에서 손실되는 것을 증발성 수분이라고도 한다. 또한 간편하게 100℃ 전후의 온도에서 일정한 시간 가열 후의 감량을 증발성 수분이라고도 한다.

P-건조는 습윤제로 Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>를 사용했을 때의 평형증기압에서 건조한 것

그리고 참고적으로 건조제(고체, 포화용액)의 평형 증기압을 <표-3>에 나타냈다. <표-3>은 일정한 온도에서 고체상이 공존하는 포화용액을 밀폐했을 때의 온도와 수증기압이다. 증기압은 다음과 같이 계산하였다. 즉 증기압을

p, 상대습도를 H, 같은 온도에서 순수한 물의 증기압을  $p_0$ 라고 하면, p는 다음 식에 의해 구할 수 있다.

$$p = p_0 \cdot H \text{ -----(4)}$$

<표-2> 대표적인 건조조건

건조조건	방법
D-건조	수증기압 $5 \times 10^{-3}$ mmHg 건조
P-건조	수증기압 $8 \times 10^{-3}$ mmHg 건조, 습윤제는 $Mg(ClO_4)_2$
11% RH 건조	수증기압 2.7 mmHg (25°C) 건조, 습윤제는 $LiCl \cdot H_2O$ 포화수용액
105°C 건조	습도의 제어는 하지 않는다.
용매추출	유기용매로 자유수를 추출하고, 용매의 냄새가 없어질 때까지 건조

건조방법에 의해 영향을 받는 것은 결합수량, 비중, 기공율, 기공분포, 비표면적, 수축, 수축균열 등이 있다. 건조조건에 의해 C-S-H의 비중은 습윤상태에서는 1.9~2.0, 상대습도 11%에서는 2.3~2.4, 110°C 건조 또는 D-건조한 것은 2.5~2.7이 된다. 이것은 각각 2.3~2.5, 1.3~1.4, 0.8~0.9의  $H_2O/Ca$  비가 되고, 이것은 경화체의 기공율을 구할 때 매우 중요하다.

비표면적, 기공구조를 측정할 때에는 수은압입법, 수증기 흡착법, 질소 흡착법 등에 의해 측정되지만, 각각의 측정값은 다르다. 여기서도 건조조건이 중요한 인자로 작용하고 있다. Feldman 등은 D-건조에서는 일단 닫힌 C-S-H 층간은 RH 42% 조건에서 다시 열린다는 것이 확인하였다. 투과율도 건조조건에 크게 영향을 받는다는 것이 보고 되었다. 20°C 진공건조에서 62일, 20°C 상대습도 50%에서 58일 건조, iso-propanol 치환 후 38°C에서 60일 건조한 시료에 대해 산소의 투과율을 측정했다. iso-propanol 치환한 시료가 제일 투과율이 낮았다.

합성한 에트링자이트를 RH 70%에서 장기간 건조하면, 액상 중의 용해 성분의 석출에 의한 것과 같은 형태가 관찰되어 졌다. 건조조건에 의한 에트링자이트의 결합수량의 변화를 조사한 결과, 에트링자이트의 결합수는 건조할 때의 수증기압에 의해 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

<표-3> 일정한 온도를 부여하는 용액

고상	온도 (℃)	습도(%)	증기압(mmHg)	고상	온도(℃)	습도(%)	증기압(mmHg)
BaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	24.5	88	20.1	NH <sub>4</sub> Cl+ KNO <sub>3</sub>	25.0	71.2	16.7
CH <sub>3</sub> COOK	20	20	3.47		30.0	68.6	21.6
	168	13	738	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	20.0	93.1	16.2
CH <sub>3</sub> COONa · 3H <sub>2</sub> O	20	76	13.2		25.0	93.0	21.9
CaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	5	39.8	2.59		30.0	92.9	29.3
	10	38	3.47	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20.0	81.0	14.1
	18.5	35	5.54		25.0	81.1	19.1
	20	32.3	5.61		30.0	81.1	25.6
24.5	31	7.08	108.2		75	754	
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	18.5	56	8.86	NaBr	100.0	22.9	174
	24.5	51	11.6	NaBr · 2H <sub>2</sub> O	20	58	10.1
CaSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	20	98	17.0	NaBrO <sub>3</sub>	20	92	16.0
CrO <sub>3</sub>	20	35	6.08	NaCl+ KNO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub>	16.39	30.49	4.23
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	20	76	13.2	NaClO <sub>3</sub>	20	75	13
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 1/2H <sub>2</sub> O	24.5	9	1.99		100.0	54	410
KBr	20	84	14.6	NaF	100.0	96.6	734
	100	69.2	526	NaHSO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	20	52	9.03
KF	100.0	22.9	174	NaI	100.0	50.4	383
KHSO <sub>4</sub>	20	86	14.9	NaNO <sub>2</sub>	20	66	11.5
KI	100.0	56.2	427	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O	18.5	92	14.6
KNO <sub>2</sub>	20	45	7.81		24.5	87	20.9
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	18.5	44	6.96	Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O	20	52	9.03
	24.5	43	9.82	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O	20	95	16.7
K <sub>3</sub> CrO <sub>4</sub>	20	88	15.3	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> · 7H <sub>2</sub> O	20	95	16.7
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	20	92	16.0	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	20	93	16.1
KNCS	20	47	8.16	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	20	78	13.5
LiCl · H <sub>2</sub> O	20	15	2.60	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	98	17.0
Mg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	20	65	11.3		103.5	88.4	760
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	18.5	56	8.86	TlCl	100.1	99.7	761
	24.5	52	11.9	TlNO <sub>3</sub>	100.3	98.7	759
NH <sub>4</sub> Cl	20.0	79.2	13.7	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	104.7	84.8	768
	25.0	79.3	18.7	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	20	42	7.29
	30.0	79.5	25.1	ZnSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	5	94.7	6.10
NH <sub>4</sub> Cl+ KNO <sub>3</sub>	20.0	72.6	12.6		20	90	15.6