

고강도 콘크리트를 이용한 고강도 콘크리트의 수화거동과 미세구조에 관한 기초적 연구

A fundamental study on the Hydration and micro structure of High strength concrete used by High calcium sulfate cement

박 승범* 임 창덕**
Park, Seung Bum Im, Chang Duck

Abstract

The purpose of this fundamental study is to investigate the mechanism of high strength concrete using the high calcium sulfate cement from a point of view in cement hydration and micro structure. As a results, it was found that the internal pores of concrete are decreased by using the high calcium sulfate cement, because the hydrates of Ettringite which is densified in structure is much formed in early ages at steam curing. In addition to the ettringite needs the 32 times of free water from mixing water for hydration, This effect are not only decreased the water to cement ratio and also increase to comp. strength of concrete.

It was conclude that these above the two facts are the main mechanism of high strength concrete using high calcium sulfate cement.

1. 서론

고강도 콘크리트 제조는 시멘트 페이스트의 강도, 골재의 강도, 페이스트와 골재 계면의 부착강도등을 개선시켜 제조하는 방법⁽¹⁾이 있으나 본 연구에서 검토하고자 하는 시멘트 페이스트의 강도 개선 방법은 주로 시멘트 자체 강도를 증진시키는 방법과 고성능 감수제에 의한 물시멘트비 감소로 인한 강도증진, 혼화재료인 플라이 애쉬나 실리카흄등의 첨가재에 의한 강도증진 및 양생이나 다짐방법에 의한 강도 증진 방법으로^(2,3) 구분된다. 여기서 고성능 감수제에 의한 강도 개선방법은 보편화 되어 있으며 혼화재료인 플라이 애쉬나 실리카흄 사용에 의한 강도개선은 국내에서도 일부 연구자^(4,5)에 의하여 검토되고 있으나 현장에서의 실용화는 아직 미흡한 실정이다.

또한 양생 및 다짐방법에 의한 강도개선은 원심력 회전기에 의한 다짐과 촉진 양생 방법인 증기양생을 동시에 실시하는 콘크리트 말뚝이나 콘크리트관에 적용되고 있다.^(6,7)

일반적으로 시멘트 경화체 내부공극은 모세관 공극과 겔 공극으로 구분되고 강도 특성은 주로 모세관 공극⁽⁸⁾에 좌우되므로 시멘트 자체 강도를 증진시키기 위해서는 공극을 감소시켜야 된다. 따라서 공극내에 실리카흄과 같은 초미립 물질을 첨가하여 공극을 감소하는 DSP(Densified system contain homogenously arranged ultrafine particles)기술과⁽⁹⁾ 폴리머와 같은 주입재를 경화체중에 충전시켜 결함이나 기공을 추출하는 MDF(Macro defect free cement)시멘트등이⁽¹⁰⁾ 연구단계에 있으나 본 연구는 공극감소를 위한 방법중 시멘트 경화체내의 수화물량을 증대시켜 에트링자이트($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) 수화생성물이 시멘트 입자간의 공극충진과 조직을 밀실하게 함으로써 약 $900kg/cm^2$ 내외의 고강도 콘크리트 제조가 가능한 고허산염 시멘트(최근 국내 S사에서 개발)를 이용하여 고강도 콘크리트 제조시의 수화 거동과 미세구조를 구명하여 고강도 발현 기구에 관한 기초적 실험을 실시하였다.

* 정회원 : 충남대학교 토목공학과 교수

** 정회원 : 충남대학교 대학원 박사 과정

2. 실험방법

2.1 사용재료

최근 S사에서 제조한 고탄산염 시멘트용이
용하였으며 이들 화학성분 및 물리적 성질은
Table 1.2와 같다.

Table 1 Chemical composition of high
calcium sulfate cement

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	lg. loss	Sum
20.3	5.4	2.4	60.9	2.9	0.12	0.75	6.0	1.2	99.97

Table 2 Physical properties of high
calcium sulfate cement mor-
tar at steam curing

Specific gravity	Blaine (cm ² /g)	Sound- ness	Setting		* Comp. Strength(kg/cm ²)			
			Ini.	Fin.	1d	3ds	7ds	28ds
3.12	4800'	0.06	300	7:45	439	441	507	616

* Steam curing 65°C. 5hrs

2.2 실험계획 및 내용

고탄산염 시멘트 페이스트의 수화거동을 분
석하기 위하여 Table 3과 같이 2단계로 나누
어 실험을 진행하였다. Series I에서는 재
령기간에 따른 수화물 거동 관찰과 수화물 기
공율을 양생조건별로 구분 실시하였으며 X-선
회절분석 및 시차열 분석에 의한 에트린자이
트 수화물 정량 분석을 실시하였고 Series II
에서는 물시멘트비 변화와 시멘트종류 및 양
생온도 변화에 따른 수화발열 속도를 측정하
여 수화 특성에 미치는 영향을 검토하였다.

Table 3. Experimental design for mor-
phology and hydration

Series	Cement Kind	W/C (%)	Curing condition	Ages	Test Item
I (morphol- ogy)	Ordinary Portland Cement	0.4	Standard (23°C)	1day	- Morphology - SEM - Micro structure analysis - XRD - DTA - Mercury Porosimetry
	2days				
	High Calcium Sulfate Cement		Steam (65°C. 5hrs)	7days 28days	
II (Heat of hydration)	Ordinary Portland Cement	0.3	23°C		- Heat liberation
	High Calcium Sulfate Cement	0.4			
		0.5	65°C		

2.3 측정방법

(1) 주사 전자현미경(SEM)을 이용한 시멘트 페이스트 경화체의 조직관찰

수화조직 관찰은 물시멘트비 별로 시멘트를
반죽하여 5분간 잘 비빈후 밀봉할 수 있는 용
기에 넣은후 각 온도조건에 따라 양생시키면
서 각 재령별로 시료를 파쇄하였다. 파쇄단면
을 금으로 증착시킨후 주사 전자 현미경으로
(日本 明石社, 최대 30만배율)수화조직을 관
찰하였다.

(2) XRD를 이용한 시멘트 페이스트 경화체의 수화물 분석

물시멘트비별 및 양생온도 변화에 따른 시
멘트 페이스트 경화체의 수화상태를 재령 기
간별로 아세톤을 이용하여 수화반응을 정지시
킨 후 시료를 X-선 회절장치 (Philips社)를
이용하여 에트린자이트 수화물 거동을 분석하
였다.

(3) 시멘트 페이스트 함유된 결합 수량 측정

경화된 시멘트 페이스트중에 함유된 에트린
자이트의 결합수량을 측정하기 위하여 독일
Netzsch 社의 시차열 분석기 (DT-TGA)를 이용
하여 분석하였다.

(4) 시멘트 페이스트중의 함유된 기공율 분석

시멘트 페이스트중에 함유된 기공율 측정은
경화된 시멘트 페이스트의 재령기간 및 양생
온도 변화에 따른 수화물 생성으로 인한 페이
스트내의 공극률을 분석하기 위하여 미국
Micro meripices社의 Porsimeter를 이용하여
수은 압입법에 의한 0.003~200μm범위의 細
孔徑 分布와 총 기공률을 측정하였다.

(5) 시멘트 페이스트의 초기 수화열 발생량

시멘트 시료 3g과 물시멘트비 변화 및 양생
온도 조건별로 twin conduction micro
calorimeter를 이용하여 수화 발열속도를 측
정하였다.

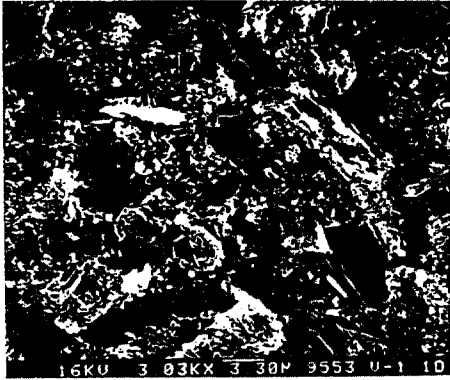
3. 실험결과 및 고찰

3.1 에트린자이트 수화물이 수화거동에 미치는 영향

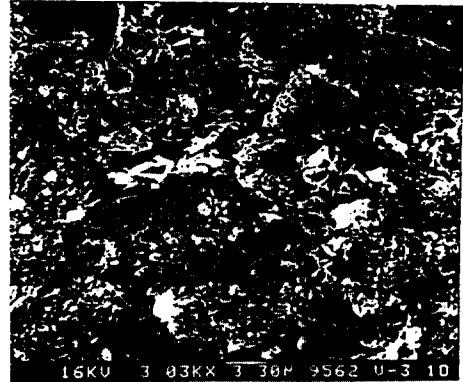
물시멘트비가 40%인 시멘트 페이스트를 시멘트종류, 양생온도 및 재령별로 주사형 전자현미경으로 수화상태를 관찰한 결과는 Photo 1과 같이 보통시멘트에 비해 고허산염 시멘트 페이스트는 재령 1일과 7일 모두 수화조직이 매우 치밀하게 되어 있으며 특히 증기양생시 재령 1일에서 에트린자이트 수화물이 보통 시멘트에 비해 다량 석출되어 Fig. 1과 같은 X-선 회절분석 결과에서도 확인되었다.

이때 X-ray intensity 랑과 에트린자이트 수화물의 재령별 거동을 측정한 결과는 Fig. 2와 같이 표준양생할 경우 재령 28일 까지 고허산염 시멘트 및 보통 시멘트에서 에트린자이트가 모두 존재하며 특히 재령 1일에서 최대 생성되고 증기양생할 경우 보통시멘트에서는 에트린자이트 수화물이 보이지 않고 고허산염 시멘트에서만 표준양생시 보다도 많이 생성되었다. 이는 보통시멘트를 증기양생할 경우 식(1), (2)와 같은 반응으로 에트린자이트 수화물이 생성되지만 시멘트중의 석고가 C₃A와 반응하여 전부 소비하면, C₃A는 다시 에트린자이트 수화물과 반응하여 식(3)으로 되어 결국 안정한 칼슘 모노 설페이트 수화물로 전환된 것으로 판단된다.

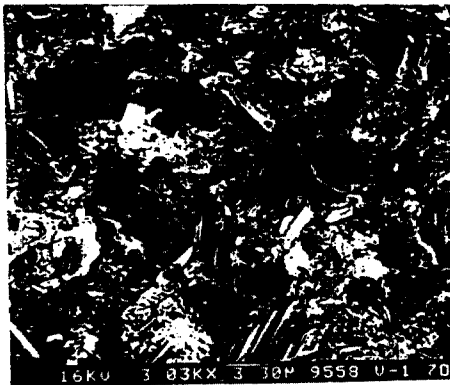
(a) ordinary portland cement at 1day



(c) high calcium sulfate cement at 1day



(b) ordinary portland cement at 7days



(d) high calcium sulfate cement at 7days

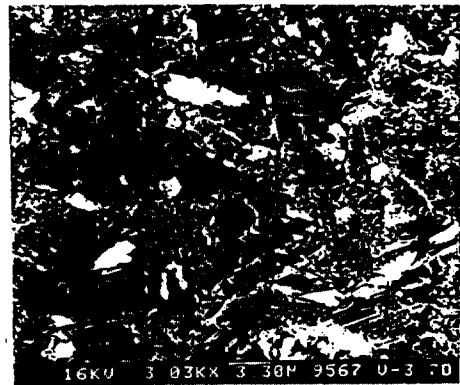


Photo 1. Microscopic analysis of cement hydration compared ordinary cement with High calcium sulfate cement at steam curing condition (65°C, 5hr)

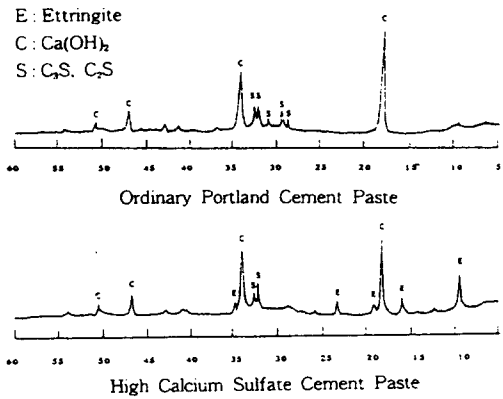
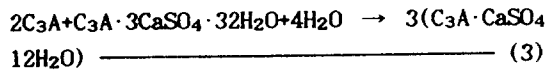
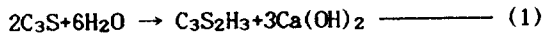


Fig. 1 X-ray patterns of each cement paste on 1day at steam curing condition (65°C, 5hr)

그러나 고허산업 시멘트의 경우 다량의 석고가 존재하기 때문에 증기양생 조건에서도 식(2)와 같은 에트링자이트 수화물이 계속 존재하므로 이로 인한 내부 조직이 치밀하게 된 것으로 판단된다.(11)



3.2 양생조건이 기공률에 미치는 영향

물시멘트비 40%인 시멘트 페이스트에서 수화물내에 함유된 총 기공률 (Total pore volume)과 모르타르 압축강도 측정 결과는 Table 4와 같다. 이들 결과는 Fig. 3과 같이 재령 기간이 증가함에 따라 총 기공률이 점차 감소되고 있으며 시멘트 종류별로 보면 표준양생에서 보통 시멘트에 비해 고허산업 시멘트가 약 23%의 공극 감소현상이 나타났다.

한편 양생조건이 기공률에 미치는 영향은 증기양생 방법은 표준양생시 보다 재령 1일의 보통시멘트에서 0.074ml/g, 고허산업 시멘트 0.0326ml/g 으로 각각 기공률이 감소되므로써 촉진 양생에 의해 시멘트 경화체 내부 조직이 초기에 치밀하였음을 확인하였다.

또한 각 재령기간에 따른 총 기공률 변화와 압축강도 상관성을 고찰하기 위하여 물시멘트

Table 4. Test results of total pore volume and comp. strength at each ages

Condition		cement	1 d	3ds	7ds	28ds
Standard curing (23°C)	Ordinary	Pore Volume	0.2501	0.2236	0.2081	0.1842
		Comp. Strength (kg/Cm ²)	215	298	425	496
	High calcium sulfate	Pore volume	0.1936	0.1806	0.1789	0.1750
		Comp. Strength	256	326	445	509
Steam curing (65°C)	Ordinary	Pore volume	0.1760	0.1581	0.1417	0.1309
		Comp. Strength	274	315	368	437
	High calcium sulfate	Pore volume	0.1610	0.1503	0.1396	0.1278
		Comp. Strength	458	482	536	648

비 40%와 고성농감수제 1%를 첨가하여 제조한 모르타르 압축강도 상관식은 Fig.4와 같이 기공률이 작으면 작을수록 압축강도가 증가되고 특히 보통 시멘트를 증기 양생할 경우보다도 고허산업 시멘트를 증기양생할 경우 재령 28일에서 수화물 조직내의 총 기공률에 29% 감소함에 따라 강도 증진이 약 27% 향상되는 결과를 얻었다.

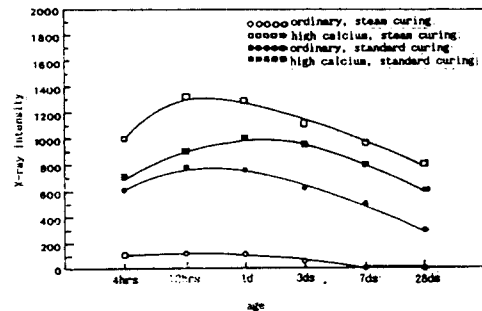


Fig. 2 Relationship between the amount of ettringite and age

3.3 물시멘트비 변화와 양생온도가 수화 발열 속도에 미치는 영향

물시멘트비 변화와 수화 양생 온도 변화에 따른 시멘트 종류별 수화발열 속도 측정결과는 Table 5와 같고 이를 Fig. 5,6으로 나타내면 물시멘트비를 증가시키에 따라 1차 발열속도는 저하되고 있으며 가속기인 2차 최대 발열 시기도 점차 지연현상을 보이고 있다.

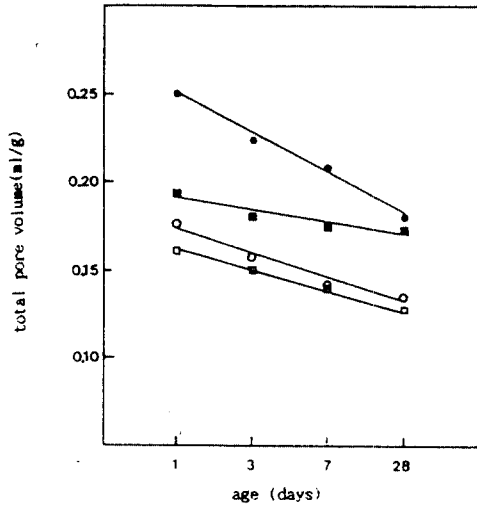


Fig. 3 Relationship between total pore volume and age

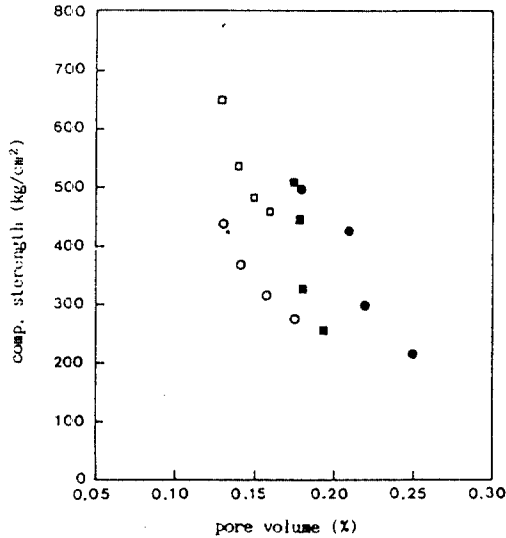


Fig. 4 Relationship between total pore volume and comp. strength

또한 시멘트 종류간에도 차이가 나타나고 황산염 시멘트가 보통 시멘트에 비해 표준양생 온도에서는 초기 반응 속도가 오히려 작게 나타나고 있으나 증기양생 조건인 65°C에서는 수화반응이 격렬히 일어나 1차 수화발열 및 2차 수화발열 시기도 매우 빠르게 나타났다.

Table 5 Heat liberation of each cement paste and curing condition

Cement	Temp (°C)	W/C (%)	1st Peak	2nd Peak	2nd Peak
			(Cal/g · h)	time (Hr : min)	height (cal/g · h)
High Calcium Sulfate Cement	23°C	30	13.4	13:05	2.4
		40	13.1	14:35	2.3
		50	12.3	15:25	2.1
	65°C	30	55.7	5:45	6.6
		40	55.0	6:30	6.5
		50	53.5	6:45	5.6
Ordinary Portland Cement	23°C	30	22.8	17:25	2.3
		40	21.4	17:45	2.2
		50	18.4	19:45	1.9
	65°C	30	31.7	6:55	9.5
		40	31.1	7:10	8.2
		50	28.2	7:20	7.8

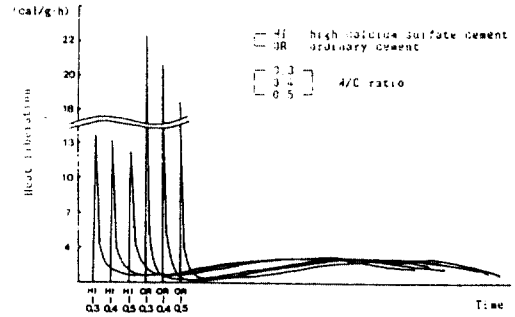


Fig. 5 Heat liberation of each cement and W/C ratio at standard curing condition

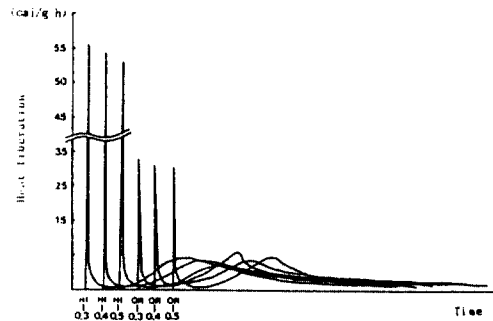


Fig. 6 Heat liberation of each cement and W/C ratio at steam curing condition

이는 증기양생시 촉진 양생으로 인한 에프린자이트 수화물의 대량 생성과 이때 C₃S를 촉진(12) 시킴으로써 수화 발열 속도가 높게 나타난 것으로 판단된다.

한편 재령 기간에 따른 시멘트 종류와 양생 방법에 따른 시차열 분석은 Fig. 7, 8과 같고 그림중 온도별 형상은 115~125°C 부근에서의 피크는 CSH결 중의 수분에 의한 흡열 반응이고 135~140°C 부근에서는 매우 작게 나타났지만 에트린자이트에 의한 것이며 485~500°C 부근에서의 큰 흡열 반응은 Ca(OH)₂ 생성에 의하고 700°C부근은 탈탄산에 의한 탄산가스 방출에 의한 것이다.

먼저 Fig. 7의 표준양생 조건을 보면 시멘트 종류에 따라 약간의 차이는 있으나 보통 시멘트의 경우에는 에트린자이트 생성이 재령 3일에서 보이기 시작하였고 고허산염 시멘트의 경우 재령 1일에서 생성되어 고허산염 시멘트가 에트린자이트 수화물이 초기에 빨리 생성되고 있으며 125°C 부근에서의 CSH 결량도 고허산염 시멘트가 많아 수화가 촉진 되었음을 확인하였다.

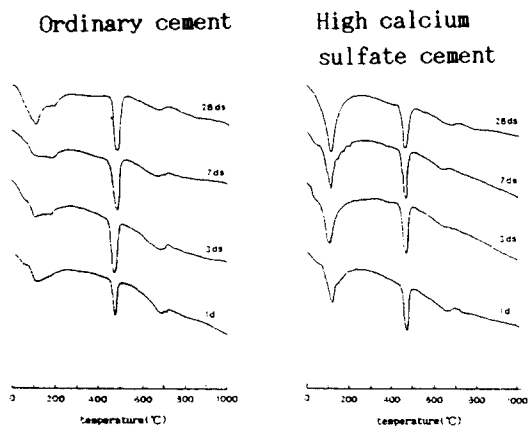


Fig.7 DTA curves for paste at each ages in standard curing condition (W/C 0.4)

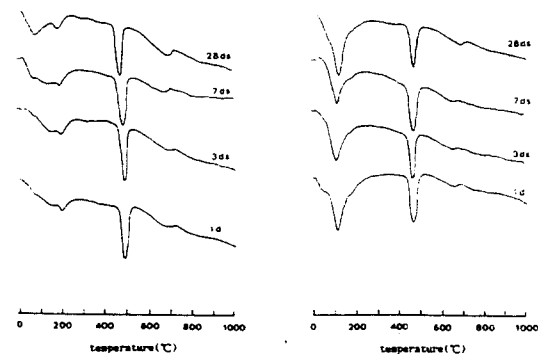


Fig.8 DTA curves for paste at each ages in steam curing condition (65°C, 5hr, W/C 0.4)

또한 Fig. 8의 증기양생 조건에서 보통 시멘트는 에트린자이트 수화물이 보이지 않아 X-ray intensity 에 의한 결과와 동일하며 고허산염 시멘트는 초기 재령부터 나타나고 특히 125°C 부근에서의 CSH 결 량이 고허산염 시멘트에서 더 많이 생성되었다.

따라서 고허산염 시멘트가 수화시 초기에 다량의 에트린자이트 수화물이 생성되고 이때 C₃S 결 량도 증가된 것으로 판단된다.

또한 에트린자이트 생성시 32배의 결정수를 함유함으로써 시멘트 페이스트내의 혼합수중의 물시멘트비를 감소시키는 효과도 동시에 가지므로 고허산염 시멘트를 사용할 경우 콘크리트의 초기 강도 향상과 고강도 발현의 주 메카니즘으로 판단된다.

4. 결론

고황산염 시멘트의 미세구조 및 수화거동에 관한 기초적 실험으로 부터 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 고허산염 시멘트중에 함유된 에트린자이트 수화물 거동을 고찰하기 위하여 물시멘트비 0.4인 페이스트를 전자현미경으로 관찰한 결과 재령 1일에서 7일까지를 보면 표준양생에서 고허산염 시멘트가 보통 시멘트 보다도 에트린자이트가 작은 침상결정이 많이 존재하였으며 증기양생시에도 수화가 치밀하게 생성되어 초기 재령에서 공극 감소로 인한 강도 증진효과가 있음을 보이고 있으며 재령 28일에서도 수화조직이 고허산염시멘트의 경우가 더욱더 치밀하게 형성되고 있어 고강도 강도 발현은 수화물내의 공극 감소로 인한 것으로 판단된다.

2) 이때 에트린자이트 수화물을 각 재령별로 X-선 회절분석기로 정량 분석한 결과, 표준양생 1일 전후로 에트린자이트가 최대 생성되는 것을 알 수 있고 증기양생할 경우 보통 시멘트는 에트린자이트 수화물이 보이지 않고 있는데 이는 고온에 의해 에트린자이트가 생성되지 않고 칼슘 모노설페이트 수화물로 빠르게 전환된 것으로 판단되며 고허산염시멘트

는 고온에서도 과잉의 석고 존재로 인해 에트링자이트 수화물이 형성되어 초기강도가 향상된 것으로 판단된다.

3) 시멘트 페이스트내의 미세구조를 검토하기 위하여 각 제령 기간에 따른 총 기공량분포는 제령 기간이 증가함에 따라 총 기공량이 감소되는 경향이며 표준양생의 경우 제령 1일에서 고험산업 시멘트가 보통 시멘트에 비해 약 23% 공극 감소현상이 있으며 특히 양생조건이 기공량에 미치는 영향은 증기 양생일 경우에도 표준양생시보다 56%의 공극이 현저히 감소되어 촉진 양생방법에 의해 수화물 내의 미세구조가 밀실하게 되는 것이 고강도 발현기구로 판단된다.

또한 총 기공량과 압축강도의 상관성은 총 기공량이 적으면 적을수록 압축강도가 증가되고 있으며 보통 시멘트를 증기양생할 경우 보다도 고험산업 시멘트를 증기양생할 경우 수화물 조직내의 총 기공량이 감소함에 따라 압축강도가 향상되었다.

4) 물시멘트비 변화와 수화 양생 온도변화에 따른 고험산업 시멘트의 수화발열 속도는 표준양생시 보통 시멘트보다 수화발열 속도가 늦으나 증기양생할 경우 수화발열속도가 매우 높는데 이는 석고의 다량 첨가에 의한 에트링자이트 수화물 생성과 이때 C₃S 수화물 촉진 시킴으로써 수화발열 속도가 높게 나타난 것으로 판단된다.

1. 三宅信雄, “無機系混和材を用いた高強度コンクリートの力學的性狀”, 콘크리트工學, Vol18, No. 4, 1980, pp23-29
2. 磯屋孝代, “高強度コンクリートの特性に及ぼす練り混ぜ因子の影響”, 콘크리트工學年次論文集, 13-1, 1991, pp219-220.
3. 谷川恭雄, “高強度・超高強度コンクリートの壓縮破壊性狀に及ぼす粗骨材品質の影響”, 콘크리트工學年次論文集, 13-1, 1991, pp209.
4. 吳炳煥, “실리카흙을 사용한 高強度콘크리트의 力學的 特性과 最適 配合 研究”, 콘크리트 학회지, 제1권, 1호, 1989, 9, pp 75-86.
5. 정헌수, “실리카흙 및 플라이애쉬를 사용한 고강도콘크리트에 관한 연구”, 레미콘지, No. 25, 1990, 9, pp46.
6. 한국 공업 규격, “프리텐션 방식 원심력 고강도 콘크리트 말뚝”, KSF 4306, 1988.
7. 한국 공업 표준 협회, “원심력 철근 콘크리트관”, KSF4403.
8. 服部健一, “高強度コンクリートの壓縮強度とセメント空隙比の關係について”, セ技年報34, 1980, pp250-252.
9. 渡部道, “シリカフェム・高爐スラグ微粉末を使用した高強度コンクリートの諸特性”, 콘크리트工學年次論文集, 12-1, 1990, pp99-104.
10. 坂井悅郎, “高強度・超高強度コンクリート用セメント”, セメントコンクリート, No. 5 35, 1991, pp25-31.
11. 朴承範, 任昌應, “高黃酸鹽시멘트를 이용한 高強度 콘크리트의 壓縮強度 特性에 關한 實驗的 研究”, 콘크리트학회논문집, 제4권 3호(9), 1992, pp135-137.
12. 柿崎正義, “水和熱は高強度コンクリートの強度發現にどう影響するか”, セメントコンクリート, No. 544, 1992, pp66-67.