

20% 축압축 시킨 초기재령 시멘트 페이스트 미세 분석

Microscopic Analysis of Early Age Cement Paste Axially Compressed 20%

김 성 훈* 김 동 완** 양 종 석*** 김 장 호****
Kim, Sung Hun Kim, Dong Wan Yang, Jong Seok Kim, Jang Ho

ABSTRACT

Many researches in the past have shown that a majority initial cracking in concrete are caused during early age period. Therefore, the close examination of early age concrete behavior under various stress conditions is necessary to fully understand the cracking mechanism of concrete. In this study early age cement paste specimen is axially strained up to 20% of its original length by laterally reinforcing it. This type of test is called "Tube Squash Test" and has been previously used to apply up to 50% axial strain on concrete. Microscopic analyses (XRD, FESEM, EDS and DSE/TG) are performed on 20% axially strained early age cement paste specimen. The analysis results show that the microscopic structures and material characteristics of 20% axially strained cement paste remained same as the unstrained cement paste.

1. 서론

토목 및 건축 구조물에 가장 널리 사용되고 있는 건설재료는 콘크리트이다. 콘크리트 구조물의 대형화, 특수 구조물의 증가로 현재 보다 높은 사용성과 내구성이 요구되고 있는 실정이다. 콘크리트 타설 후 경화되는 과정에서 수화열이 발생한다. 콘크리트를 구성하는 주요 재료중의 하나인 시멘트는 물과 반응하면 발열화학반응에 의해 수화열을 방출하며 복잡한 수화물로 변화하여 안정된 미세 결정 조직을 생성하게 된다. 그러나 응결, 경화과정에서 서서히 콘크리트에 있는 열은 외부로 발산하게 되고 그로 인해 콘크리트는 수축과 동시에 인장응력이 작용하게 되므로 균열이 발생된다. 작용하중이 인장응력과 결합하면 콘크리트 구조물에 균열을 발생시킨다. 이는 구조물의 내구성, 안전성 및 사용성에 영향을 미치게 된다. 이러한 수화열은 대형 콘크리트 구조물에만 영향을 미치는 것이 아니라 비교적 고

* 세종대학교 토목환경공학과 석사과정

** 세종대학교 토목환경공학과 석사과정

*** 세종대학교 토목환경공학과 석사과정

**** 정희원, 세종대학교 토목환경공학과 조교수

강도 콘크리트 구조물에서도 유해한 균열을 일으키는 사례가 적지 않게 발생한다. 그러므로 보다 정확한 수화반응 특성의 관찰이 필요하다. 수화열은 초기양생시기에 높은 수화도를 나타내고 있다. 수화열에 의한 균열도 타설 후 2~7일 사이에 발생한다. 초기재령의 수화반응으로 인해 발생하는 미세균열이 구조물의 장기사용에 큰 영향을 미치고 내구성 결함을 가져온다는 것은 많은 연구결과로 밝혀졌다. 따라서 본 연구에서는 초기재령 시멘트 페이스트를 사용하여 수화반응을 분석해 보았다.

초기재령 시멘트 페이스트를 Stainless Steel로 보강시켜 삼축압축 구속효과를 주었으며 이를 미세 분석하였다. 이러한 실험은 극한 삼축압축 응력상태에서 시멘트 페이스트의 수화열 특성과 수화반응의 변화를 분석해 보고자 한 것이다.

본 논문은 콘크리트 재료의 수화반응에 따른 특성을 미시 해석하는 연구 과정의 일환이다. 28일재령 시편에 삼축압축 50%유한변형을 가한 이전 실험(Song et al., 2001)과 달리 수화도가 급격히 증가하는 시기인 초기재령 시멘트 페이스트의 삼축압축 유한변형을 가하였을 때의 수화반응을 관찰하였다.

2. 본론

2.1. 실험개요

시멘트 페이스트의 수화특성을 얻기 위해 시편에 삼축응력 상태의 횡방향 구속을 가하여 수화반응 이후의 재수화 반응을 관찰해 보았다. 실험은 거시적 균열이 일어나지 않은 시멘트 페이스트의 상당히 높은 전단 응력 및 deviatoric 변형률을 얻기 위해 upgrade "Tube-Squash Test"를 사용하였다.(Bazant et al. 1986) 기존 Bazant의 "Tube-Squash Test"를 향상시킨 실험방법이다. 초기재령 시멘트 페이스트 시편(이후 Virgin specimen)과 20%삼축압축 유한변형을 가한 초기재령 시멘트 페이스트 시편(이후 Deformed specimen)에 대하여 코어를 채취하였다. 시멘트 페이스트 내부의 화학반응과 수화반응의 특성 분석을 위해 모든 시편에 대하여 미시 해석을 수행하였다. 미세분석으로는 FESEM 분석법, EDS 분석법, XRD 분석법, DSC/TG 분석법을 수행하였으며 각 시편의 미시 해석 결과를 비교, 분석하였다. 본 연구에 사용된 시편은 항온에서 7일 동안 양생되었으며 포트랜드 시멘트를 사용하였다. "tube squash" test에 사용되는 보강재료는 큰 변형률에도 삼축압축 구속효과를 발휘할 수 있어야 한다. 균열 없이 거의 100%의 변형을 견딜 수 있는 높은 연성의 합금으로 Stainless Steel SUS-304를 사용하였다.

시편은 직경 100mm, 벽면 두께는 20mm로서 큰 연성을 가진 합금 튜브에 포트랜드 시멘트 페이스트가 채워졌다.(그림 1) 20%압축된 튜브에서 시멘트 페이스트 코어를 채취하였다. 비교·분석 하기 위해 튜브시편과 같은 재령, 성질의 비압축 시멘트 페이스트 시편에서 똑같이 코어를 채취하였다. 시멘트는 종류별로 화학성분이 다르다. 본 실험에서는 1종 보통 포트랜드 시멘트(KSL 5201)를 사용하였다. 포트랜드 시멘트의 화학조성비는 SiO₂ 21.59%, CaO 62.39%, Al₂O₃ 5.85% 등이다.(표 1) 물-시멘트 비는 0.40이고 배합비는 표 2와 같다.

표 1 Chemical Composition of Ordinary Portland Cement

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Free CaO	Ig. loss
21.59	5.85	3.25	62.39	2.72	2.03	0.78	0.56

표 2 Cement Paste Mix Proportion

Mixtures	W/C(%)	Unit water weight (kg)	Unit cement weight (kg)
Cement Paste	40	228	573

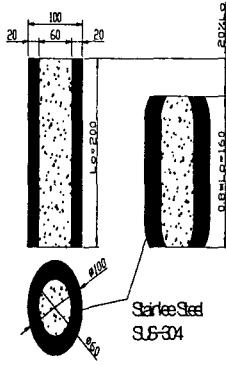
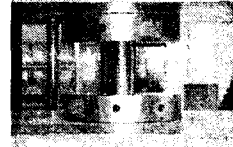
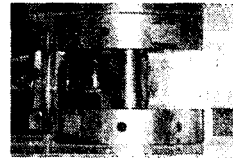


그림 1 Tube squash test with 20% axial strain and tube dimensions



(a) Before Squash-Tube Test



(b) After Squash-Tube Test

그림 2 Test Set-up

2.2 미시해석

미세 분석의 중요한 초점은 시멘트 배열 변화를 관찰하는 것이다. 객관성을 유지하기 위해 7일 재령 Virgin specimen 2개와 Deformed specimen 2개, 총 4개의 코어를 채취한 후 각기 수화반응을 미세 분석하여 그 차이점을 비교하였다.

콘크리트 표면의 결정상태 및 미세 조직을 분석하기 위하여 FESEM 분석(Field Emission Scanning Electron Microscope Analysis)을 수행하였다. 수화생성물을 관찰하기 위한 방법으로 많이 사용하는 5,000x, 10,000x 분석을 실시하였으며 시편의 균열 관찰을 위하여 200x 분석을 수행하였다.

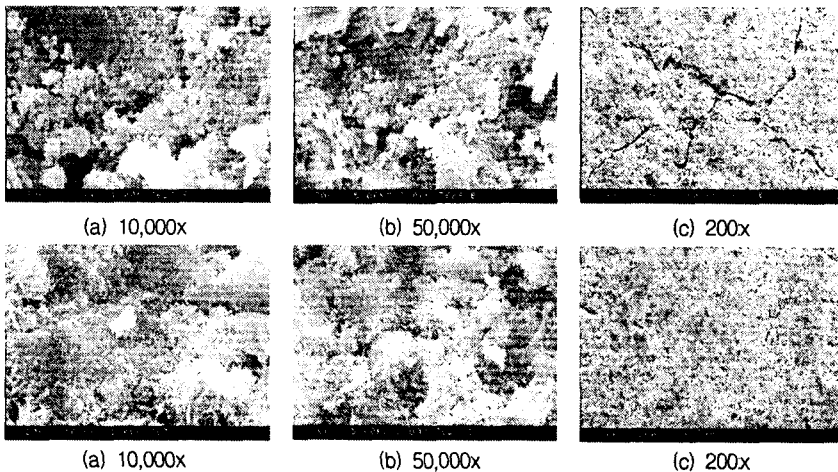


그림 3 Planar deformed 7 day specimen & planar virgin 7 day specimen

FESEM분석 실험결과는 그림 3에 나타나 있다. 시멘트 페이스트는 물과 접촉하여 생성된 각 수화생성물, 즉 C-S-H gel, Ettringite 등의 결정이 시간이 경과됨에 따라 성장하여 서로 엉키면서 치밀한 조직을 형성해 간다. 그러므로 시간이 경과하면서 안정된 미세 결정 조직을 생성하게 된다. 수화물은 무정형처럼 보이지만 전자 현미경 관찰결과 수화물이 결정체의 성질을 가지고 있는 것을 알 수 있었다. 그림 3은 5,000x, 10,000x의 미세 사진이다. Tube-Squash Test 이후 시편의 일부분에서 덩어리 형태의 결정체가 관찰되었다. 이것은 삼축압축 유한변형으로 인하여 Tube 내부의 시멘트 페이스트가 Virgin specimen보다 많은 수화반응을 일으켰다는 것을 보여 준다. 하지만 2종류 시편의 시멘트 페이스트 수화반응의 큰 변화는 일어나지 않았음을 알 수 있다. 균열 관찰을 위한 200x의 미세 사진을 비교, 관찰할 때 부분적으로 보이는 검은 덩어리는 수화물이 비어 있는 공극을 나타낸다. Virgin specimen에서 치밀한 구조에 부분적으로 공극이 관찰되었으나 Deformed specimen은 공극이 거의 없어졌으며 균열이 많이 관찰되었다. 이런 현상은 20%삼축압축 유한변형으로 인한 수화열 발생으로 공극이 줄어들었으나 균열은 증가한 것으로 판단된다. 기존의 제시된 연구결과(Song et al., 2001)와 비교하여 보면 다소의 균열 증가를 관찰할 수 있었다. 이것은 강도 발현이 완전하게 일어나기 전 단계인 초기재령 시편의 영향으로 판단된다. 수화생성물의 미세 조직 비교에서는 변형 후 시편에서 미세 균열들이 다수 관찰되었을 뿐 변형 전 시편과 큰 차이는 없었다.

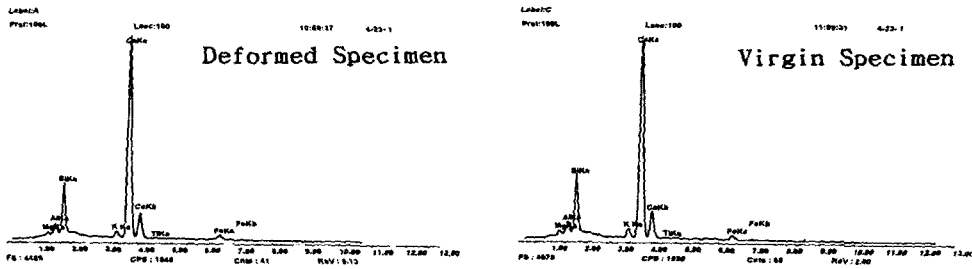


그림 4 EDS Analysis data from planar cut specimen

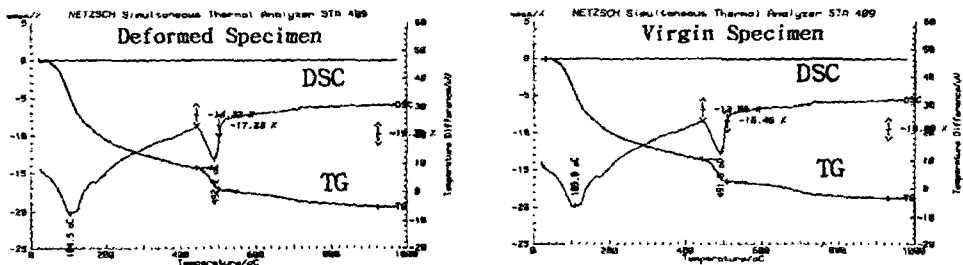


그림 5 DSC/TG analysis data

EDS 분석(Energy Dispersive x-ray Spectrometer Analysis)을 통하여 시편의 미세 성분요소 weight를 측정하고 수화반응에 의한 에너지 변화를 관찰하였다. FESEM 분석결과를 사용하여 Deformed specimen 균열의 한 부분을 지정하여 EDS분석을 수행하였다. 시멘트 페이스트의 EDS분석 결과는 그림 4에 나타나 있다. Deformed specimen은 Ca/Si비가 2.86이었으며 Virgin specimen에서는 2.52로 나타났다. 하지만 이 결과는 수화반응에 의한 에너지 분산을 판단하기에는 미소한 차이로 두 시편에서의 수화반응은 거의 차이가 없다고 판단된다. 모든 시편의 Ca/Si비는 대략 2.6~2.7이었다.

일정하게 온도 변화시켜 물질의 Physical parameters를 온도의 함수로 나타내는 DSC/TG 분석(Differential Scanning Calorimeter/Thermo-Gravity analysis)을 수행하였다. DSC그래프에서 대략 450°~ 550°에서 일어나는 Ca(OH)₂계열의 반응과 700°~ 900°에서 변화하는 CaCO₃계열의 변화로 수화반응을 판단한다. TG그래프에서 450°~ 550°부분의 급격한 변화는 Ca(OH)₂가 흡열반응에 의해 CaO와 H₂O로 분해되어 일어나는 현상이다. Virgin specimen과 Deformed specimen 모두 Ca(OH)₂계열에서 수화반응에 의한 weight loss가 관찰되었다.(그림 5) 그러나 Virgin specimen과 Deformed specimen의 수화반응 차이를 구별할 수 없었다. 이와 같은 결과는 시편 재료가 초기재령 시멘트 페이스트로 물성변화가 크지 않았으며 20%삼축압축 유한변형만 발생시켰기 때문으로 판단된다.

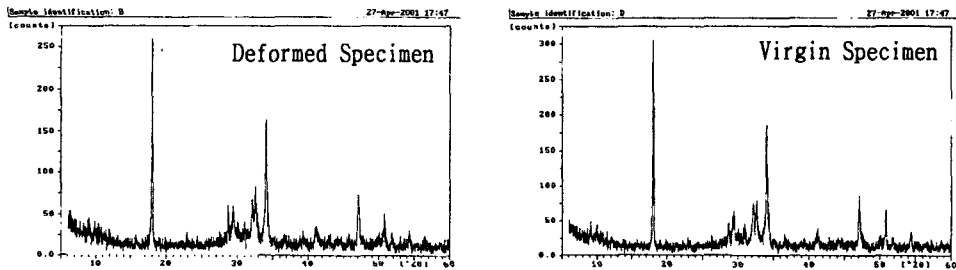


그림 6 XRD analysis data from planar cut specimen

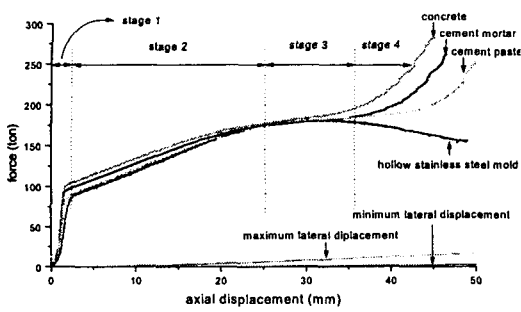
7일 재령 시멘트 페이스트 시편 재료의 수화생성물과 광물을 분석하기 위해 XRD 분석법(X-Ray Diffraction Analysis Method)을 실시하였다. X-선 회절무늬가 각 결정광물에 따라 특이하게 다르다는 것을 이용하여 광물의 조성을 확인하는 방법으로 1912년에 Von Laue가 개발한 미시분석법이다. 변형 전 시편의 18°와 34°의 첨점에서 Ca(OH)₂에 대한 세기가 높게 나타났으나 그림 6에서 볼 수 있듯이 매우 미소한 차이이므로 Virgin specimen과 Deformed specimen의 수화반응 변화는 없는 것으로 판단된다.

3 실험 결과 분석

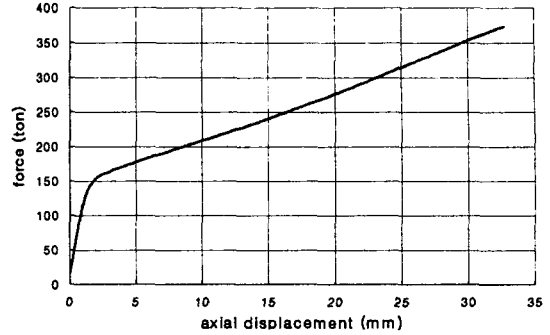
초기재령 시멘트 페이스트 Deformed specimen을 10kx배율로 FESEM 분석해 본 결과 구형의 덩어리 형태가 일부 나타났지만 이는 Virgin specimen과 비교했을 때 매우 작은 양으로 수화반응의 차이는 크지 않았음을 나타낸다.

EDS 분석을 통해 미세 성분요소 weight를 분석할 수 있었으며 DSC/TG 분석에서 Ca(OH)₂계열에서 CaO와 H₂O의 흡열반응이 일어남으로 H₂O가 증발한 것이 관찰되었다. XRD 분석으로 Virgin specimen과 Deformed specimen의 Ca(OH)₂의 상대적인 차이를 관찰하였으며 수화생성물과 수화도를 비교하였다. 그러나 초기재령 시멘트 페이스트를 사용하여 20%삼축압축 유한변형률을 발생시킨 시편의 미시 해석 데이터를 종합 분석한 결과 Virgin specimen과 Deformed specimen의 큰 차이는 관찰되지 않았다. FESEM 분석결과에서 변형 후 시편 일부에 수화반응이 진행되었지만 이는 매우 미세한 차이로 재료 내부 특성은 변화되지 않았다고 판단된다. 완전한 수화반응이 일어나기 이전인 초기재령 시멘트 페이스트 시편을 사용하여 기존의 제시된 연구결과(Song et al., 2001)와 비교하였을 때 시멘트계 재료의 특성이 바뀌지 않았다는 것이 관찰되었다.

4. 결론



[A] Previous test data of 50% axial strain



[B] Current test data of 20% axial strain

그림 7 Axial force versus axial displacement graph of tube squash cement paste specimens

초기 재령 시멘트 페이스트에서 Free water와 미수화된 시멘트 입자들의 거동을 분석해 본 결과 20%삼축압축 유한변형률이 발생한 시편은 비압축된 시편과 큰 차이는 나타나지 않았다. 20%축방향 압축하중은 보강재인 Stainless Steel의 변형에만 영향을 주었음을 알 수 있다. 따라서 미시분석 결과 수화반응 변화에 의한 재료 특성이 변하지 않았다. 20%삼축압축 유한 변형을 받는 시편 거동에서 시멘트 페이스트 재료는 내부에 삼축 응력상태를 거의 받지 못한 것으로 사료된다. 본 연구의 결과와 50%축방향 유한 변형률을 발생시킨 기존 연구결과(Song et al., 2001)를 비교하여 관찰할 때 내부 콘크리트 재료의 재정렬과 미세구조 변화로 인한 재수화의 영향은 30%삼축압축 유한 변형률(그림 7 [A] stage 3영역)이 일어난 이후에 내부 시멘트 페이스트 재료 특성이 변화되는 것을 알 수 있다. Stainless Steel 보강재 내부의 시멘트 페이스트는 30%삼축압축 유한 변형률이 발생한 이후부터 삼축 응력 상태를 받는 것이다. 따라서 재료에 보다 큰 변형률을 발생시킬 수 있다면 더욱 정확한 수화반응 특성을 파악 할 수 있을 것이다. 향후 초기재령 콘크리트 재료의 50%삼축압축 유한변형을 받는 실험을 통하여 초기재령시의 재수화 반응에 따른 수화반응의 변화를 측정해 볼 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구비(R01-2000-00365)지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Burdette, E.G. and Hilsdorf, H.K. (1971) Behavior of Laterally Reinforced Concrete Columns, *Journal of Structural Engineering*. ASCE. pp. 587-602.
2. Bazant, Z.P., Bishop, F.C., and Chang, T.P. (1986) Confined compression Tests of Cement Paste and Concrete up to 3000 ksi, *ACI Materials Journal*, Vol. 33, pp. 553-560.
3. Bazant, Z.P., Kim, J.J.H., and Brocca, M. (1999) Finite Strain Tube-squash Test of Concrete at High Pressures and Shear Angles up to 70 degrees, *ACI Materials Journal*, Vol. 96, pp. 580-592.
4. Song, H.W, Kim, J.H.J., Choi, J.H., and Byun, K.J. (2001) Microscopic Analysis of 50% Axially Strained Cementitious Materials, *Cement and Concrete Research*, Pergamon Academic Publishers. Vol. 31(2001), pp. 1191-1202.