콘크리트 초기강도에 영향을 미치는 수화물의 정량분석에 관한 연구

A Quantitative Analysis on Feature of Hydrate Affecting Early-Age Strength

송태협* 이문환** 이세현*** 박동철****

Song, Tae Hyeob Lee, Mun Hwan Lee, Sea Hyun Park, Dong Cheol

ABSTRACT

Strength of concrete is very important factor in design and quality management and may represent overall quality of concrete. Such strength of concrete may differ depending on amount of cement mixed, water and fine aggregate ratio. Classic concrete products have been produced mainly with ordinary portland cement(hereinafter "cement"), water and fine aggregate as shown above, but various additives and mixture materials have been used for concrete manufacturing, along with development of high functional concrete and diversification of structures. Various kinds of chemical mixtures agents and mixture materials have been used as it requires concretes with other features which cannot be solved with existing materials only, such as high strength, high flexibility and no-separation in the water.

Such addition of various mixture agents may cause change in cement hydrate, affecting strength. Hydration of cement is the process of producing potassium hydroxide, C-S-H, C-A-H and Ettringite, while causing heat generation reaction after it is mixed with water, and generation amounts of such hydrates play lots of roles in condensation and hardening.

This study aims to analyze its strength and features with hydrates by making specimen according to curing temperature, types of mixture agent, mixing ratio and ages and by analyzing such hydrates in order to analyze role of cement hydrate on early strength of concrete.

1. 서론

콘크리트의 경화는 사용재료의 종류와 품위 및 환경요건등 여러 가지 요소에 의하여 다르게 나타날 수 있다. 사용재료는 결합재와 골재와의 혼합률, 물/결합재비, 혼화재료의 적용 여부, 유동화제 및 감수제의 사용 등의 요인이 있을 수 있으며, 환경적인 요건으로는 작업 당시의 온습도 및 양생 조건 등이 있다. 이와 같은 여러 가지 요인으로 인하여 동일재료를 사용한 콘크리트 생산품의 품질은 다양하게 나타날 수 밖에 없다. 이와 같이 다양한 재료의 배합 및 환경에 따라 경화메커니즘이 다르게 나타나는 것은 수화물의 생성 시기 및 변화의 시기가 다르기 때문이다. 물론 미분말에 의한 충전효과나 사용골재의 종류에 따른 강도의 영향과 같은 중요한 요인도 있다. 특히. 실리카퓸과 같은 미분말의 사용에 의한 초고강도 콘크리트의 제조나, 최근들어 6,000 blain 이상의 플라이애쉬 및 고로슬래그 미분말을 사용한 방법도 제시되고 있다.

*정회원, 한국건설기술연구원, 연구원
**정회원, 한국건설기술연구원, 선임연구원
***정회원, 한국건설기술연구원, 수석연구원
****정회원, (주)인트켐 기술연구소, 소장

콘크리트의 수화에 가장 영향을 많이 미치는 것이 결합재의 종류 및 함량이다. 결합재의 종류에 따라 수화물의 종류 및 형태가 다르게 나타나고 이에 따라 경화의 속도에 많은 영향을 미칠 수 있다. 특히 콘크리트의 초기강도를 향상을 위해서는 수산화칼슘 및 에트링자이트와 같은 수화물의 생성이 빠르게 이루어져야 한다. 이러한 수화물은 결합재 성분 중의 CaO 및 Al_2O_3, SO_3 성분 등의 함량에 따라 결정되어 진다.

본 연구에서는 이와 같이 콘크리트의 초기경화에 영향을 미칠 수 있는 수화물을 규정하고 시멘트 및 혼화재료를 사용하여 페이스트를 제작한 후 각각의 배합별로 재령에 따른 에트링자이트 및 수산화칼슘 생성량을 정량적으로 분석하고자 하였다. 특히 혼화재료로 고로슬래그 미분말(이하 BS)과 플라이애쉬(이하 FA)를 시멘트의 일정비율 치환하고 에트링자이트 생성을 활성화하기 위하여 칼슘설포알루미네이트(이하 CSA)의 배합비율을 달리하여 시료를 제조하여 실험을 진행하였다.

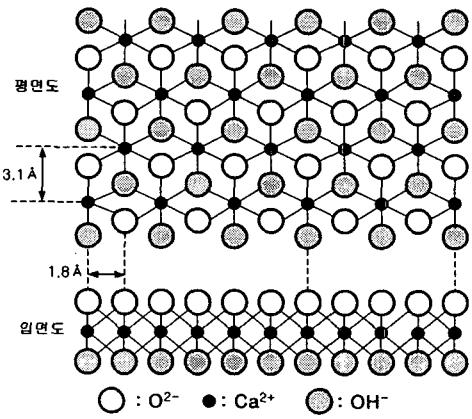

그림 3 수산화칼슘의 결정 구조

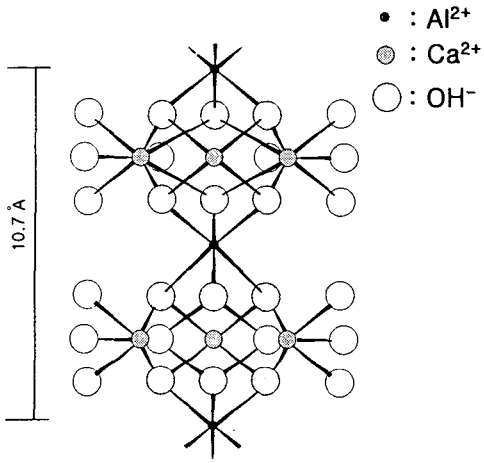

그림 4 에트링가이트의 결정구조

2. 실험계획 및 방법

2.1 실험계획 및 사용재료

보통포틀랜드시멘트(이하 OPC)의 주요성분인 엘라이트 및 벨라이트의 수화에 의하여 생성된 수산화칼슘과 석고의 수화에 의하여 생성된 에트링가이트는 앞서 기술한바와 같이 시멘트의 초기 경화에 많은 영향을 미치는 수화물이다. 수산화칼슘의 결정은 삼방정계로서 일반적으로 초기재령에서는 육각판상의 외형을 가지고 있으며, 에트링자이트 또한 삼방정계의 형태를 가지고 있다. 그림 1은 물시멘트 40%인 시멘트 페이스트의 수화 10시간 후의 X선 회절 도형을 나타낸 것이며, 그림 2는 에트링가이트 1개 기둥형태의 투영도를 나타낸 것이다.

본 연구에서는 재령에 따른 수산화칼슘 및 에트링자이트의 생성량을 분석하기 위하여 OPC를 주결합재로 하고 혼화재료로 FA, BS를 사용하였으며 각 배합에 에트링자이트의 활성을 위하여 CSA를 1% 혼입하여 페이스트를 제작하였다. 물결합재비는 충분한 수화를 위하여 55%로 하였다.

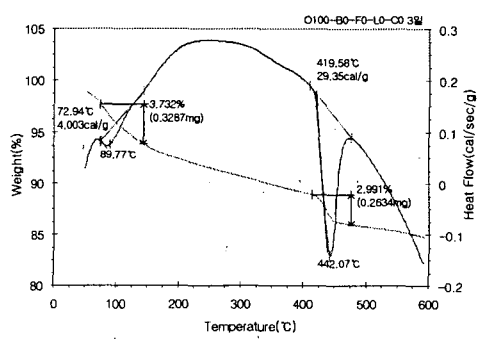

그림 5. TG-DTA 곡선

2.2 실험방법

제작된 페이스트는 23±3℃, 80%의 항온항습기에서 1, 3, 7, 28일간 양생을 실시하고 각각의 재령에서 아세톤에 침지한 후 온도 45℃ 저온건조하여 수화물의 변동이 발생하지 않도록 시료를 제작하였다. 수화물의 정량분석은 TG-DTA에 의하여 승온온도 15℃/min, 최고온도 600℃까지 가열하여 측정하였다. 에트링자이트의 정량분석은 실리콘 고무를 사용하여 130~160℃ 범위에서 나타나는 흡열피크를 측정하였으며, 수산화칼슘은 열중량분석을 통해 450~500℃ 범위에서 발생되는 강열감량으로 정량하였다.

표 1. 사용재료의 물리화학적 특성

구분	비중	분말도 (cm^2/g)	강열감량 (%)	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	K_2O (%)	TiO_2 (%)	MgO (%)	SO_3 (%)
CSA	2.9	3,800	0.1	3.8	9.1	1.4	54.8	-	-	1.5	27.5
FA	2.2	3,200	0.3	61.0	19.4	6.3	5.2	2.4	2.3	-	-
BS	2.9	4,600	0.9	31.8	16.2	1.3	39.2	0.3	0.5	6.6	1.7

3. 실험결과

3.1 OPC의 정량결과

OPC 만을 사용한 배합의 수산화칼슘 및 에트링자이트 생성량을 분석한 결과 재령 1일에서 수산화칼슘은 8.56%, 에트링자이트는 7.09%가 생성되었다. 수산화칼슘은 재령 7일까지 생성량이 증가하였으며, 7일 이후에는 수산화칼슘의 생성이 크지 않아 재령7일과 28일의 생성량은 동일한 것으로 분석되었다.

전체적으로 에트링자이트량이 재령 경과와 함께 감소하는 것은 수화기간이 지속되면서 에트링자이트가 모노설페이트 등의 수화물로 전이되거나 기타의 수화물의 발생량이 증가하기 때문에 전체적인 생성량의 감소가 발생하는 것으로 판단된다.

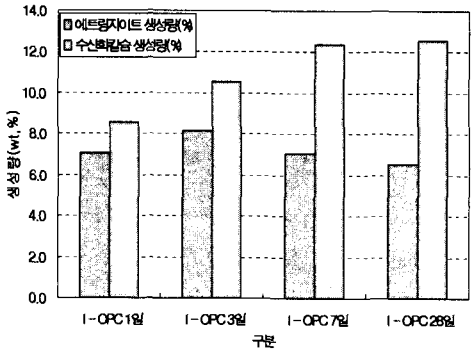

그림 4 OPC 배합 정량결과

3.2 FA 15% 배합의 정량결과

에트링자이트는 재령 1일에서는 7.51%, 7일에서는 9.74%가 생성되었고 이후 재령 7일에서는 3일보다 감소한 8.21%, 28일에서는 5.69%로 감소하였다. 재령 28일에서의 에트링자이트 생성량이 재령 1일에 비하여 약25% 정도 감소하여 OPC 배합보다 감소 폭이 크게 나타났다. 이러한 이유는 공급되는 혼합수중 많은 양이 흡수성이 높은 FA에 공급되어 최종적으로 에트링자이트 수화물의 유지에 필요한 수분이 양이 감소하였기 때문인 것으로 판단된다.

수산화칼슘의 경우 재령 1일에서는 6.87%가 생성되었으며, 다른 배합과 동일하게 재령이 경과할수록 증가하는 것을 알 수 있다. FA를 15% 치환할 경우 재령 3일까지 에트링자이트의 생성량이 수산화칼슘보다 높게 나타나고 있는 것을 알 수 있는데 이는 수산화칼슘 생성의 주요 성분의 공급이 크지 않기 때문이다.

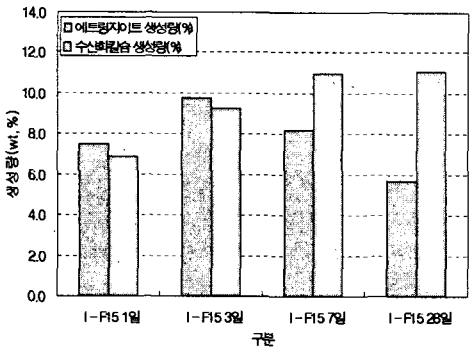

그림 5. FA 15% 배합 정량결과

3.3 BS 35% 배합의 정량결과

에트링자이트는 재령 1일 7.56%, 3일 10.21%, 7일 8.31%, 28일에서는 2.82%가 생성되었다. 재령 3일까지의 초기에 에트링자이트 생성량이 높은 것은 CSA에서 공급되는 CaO 및 Al_2O_3외에 자체적으로 공급 가능한 성분량이 높기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 CSA의 공급되는 성분과 BS 자체적인 성분이 결합하여

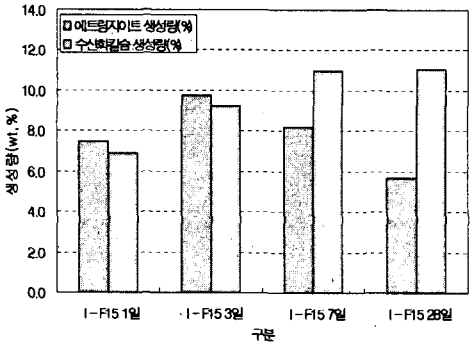

그림 6. FA 15% 배합 정량 결과

초기 에트링자이트의 발생량이 높은 것으로 판단된다.

수산화칼슘의 경우 재령별로 4.63%, 7.76%, 8.09%가 생성되어 OPC만을 사용한 배합의 재령 1일에서의 생성량과 재령 28일에서의 생성량이 비슷한 것을 알 수 있다. 일반적으로 BS를 사용할 경우 초기 강도의 저하가 발생하는데, 이와 같이 강도에 많은 영향을 미치는 수산화칼슘의 생성이 늦기 때문이다.

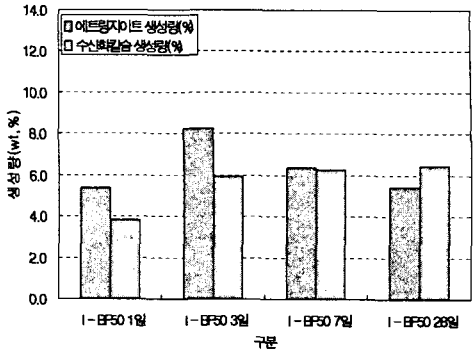

그림 7 FA 15%, BS 35% 배합 정량결과

3.4 FA 15%, BS 35% 배합의 정량결과

에트링자이트는 1일에서는 5.36%, 3일에서는 8.24%가 생성되었고 재령 7일에서는 다소 감소한 6.35%가 생성되었으며, 재령 28일에서는 5.42%로 재령 1일과 동등한 생성량을 유지하는 것으로 나타났다. 에트링자이트 생성량이 적은 것은 CaO 및 Al_2O_3의 공급이 각각 BS 및 FA에서 충분하게 점유하고 있으나 전체적으로 한정된 함수량에서 수화발현이 늦은 BS 및 FA의 양이 많기 때문인 것으로 판단된다. 또한 전체적으로 가장 많은 비율을 점유하고 있는 OPC의 양이 감소함으로써 여기에서 공급되는 CaO의 양이 감소되었기 때문이다. 수산화칼슘의 경우 재령 1일에서는 3.8%가 생성되었으며, 재령 3일에서는 5.92%, 재령 7일에서 6.29%, 재령 28일에서 6.47%가 생성되었다. 다른 배합과 동일하게 재령 7일 이후 생성량의 증가는 없는 것으로 나타났다.

4. 결론

콘크리트 초기강도에 영향을 미치는 수산화칼슘 및 에트링자이트에 대한 생성량을 분석하기 위하여 OPC, FA, BS, CSA를 사용한 페이스트를 제작하여 TG-DTA를 사용한 정량분석결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) OPC 배합의 경우 재령 7일까지 수산화칼슘의 생성량이 증가하였으며, 에트링자이트는 재령 3일 이후 감소하는 것으로 나타났다.
(2) CSA를 1% 첨가한 FA 배합 및 BS의 배합은 재령 7일까지 OPC에 비하여 에트링가이트의 생성량이 높게 나타났으나, 수산화칼슘의 경우는 전체적으로 낮게 나타났다.
(3) CSA를 1% 첨가하고, BS 35%, FA 15% 치환한 배합은 OPC 배합 및 각각 단독으로 치환한 배합에 비하여 전체적으로 에트링가이트 및 수산화 칼슘의 생성량이 낮은 것으로 나타났다.
(4) 이와 같이 초기강도에 영향을 미치는 수화물의 정량분석 결과 CSA 1% FA 및 BS를 적적량 혼입할 경우 초기경화를 촉진할 수 있는 수화물의 생성량이 높게 나타나는 것을 알 수 있었으며, 이러한 수화물은 궁극적으로 콘크리트의 초기강도를 개선하는 데 효과적으로 작용할 수 있을 것으로 판단한다.

참고문헌

1. 송태협, CSA를 사용한 폴라이애쉬 콘크리트의 조기강도 개선에 관한 연구, 박사학위논문, 건국대학교, 2005
2. 박춘근, 칼슘설포알루미네이트 시멘트 경화체내에서 물의 존재상태 및 미세구조, Korea-Japan Colloquium, 한국요업학회 시멘트 위원회, 1995
3. 無機マテリアル學會編, セメント·セッコウ·石灰ハンドブック, 技報堂出版, 1995. 11
4. 日本コンクリート工學協會, ヒメントコンクリートの反 モデル解析に關するシンポジウム, JCI-C639, 1996.5