

# Silica Fume를 利用한 高強度 시멘트

李 在 桓

〈韓一시멘트(株) 丹陽工場〉

## I. 머리말

Silica fume은 Silica 또는 Ferro silicon 등의 규소 합금을 제조할 때 폐 Gas에 부유되어 발생하는 부산물이다. Silica fume은 초미분말(평균입경 0.15~0.20  $\mu\text{m}$ )의 활성이 높은 비정질의 Silica로서 Pozzolanic action 및 Micro filler 효과가 크므로 고강도 Cement mortar 및 Concrete 제조용 혼화재로 주목받고 있다.<sup>1,2,3)</sup>

Silica fume에 관한 연구는 Norway, Canada 등에서 검토되어 1970년대부터 실용화되었으며 1982년 Norway에서 「Silica fume의 이용에 관한 세미나」, 1983년 「산업 부산물의 콘크리트에의 이용에 관한 국제회의」에서도 보고가 있었고, 일본에서는 1984년부터 Cement에 혼합하여 특수 Cement로 시판되고 있다.<sup>2)</sup>

국내에서는 현재 년 200~300톤 정도 생산되어, 고무보강충진제, 내화용 Silica의 조제, 비료의 고결방지제 등에 쓰이고 있으나 Cement mortar나 Concrete용 재료로서는 실용화되지 않고 있다.

본 실험에서는 Cement에 Silica fume을 일정 비율씩 첨가한 Cement mortar를 제작하여 압축강도 변화를 시험하고, 수화생성물과 압축

강도 발현과의 관계를 검토할 목적으로 수화물에 대한 시차열분석(TG-DTA), X-선 회절분석(XRD) 및 주사전자현미경(SEM) 관찰을 하였다.

또한 Silica fume의 첨가에 따른 Cement의 화학적인 내구성을 검토할 목적으로 MgSO<sub>4</sub> 용액에 Cement mortar 경화체를 일정기간씩 침전시킨 후 압축강도를 측정하여 수중양생의 경우와 비교하였으며 X-선 회절분석 및 주사전자현미경 관찰로 수화생성물을 비교 검토하였다.

## II. 실험

### 1. 사용재료

본 실험에 사용된 재료는 국내에서 생산된 Silica fume과 보통 Portland cement 및 주문진 표준사를 사용하였다.

Silica fume과 Cement의 화학성분은(Table 1)과 같으며, Silica fume의 X-선 회절분석 결과는(Fig. 1)과 같다.

### 2. 실험방법

#### 2-1 시료조제

시료는 Cement에 Silica fume을(Table 2)와 같이 배합하여 Pilot mixer로 혼합하였으

(Table 1)

Chemical composition

(wt. %)

Materials \ Comp.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Ig-loss	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Silica fume	84.76	4.44	0.38	0.53	0.83	-	6.09	2.49	0.48
Cement	21.76	5.36	3.70	61.83	2.72	2.04	0.95	0.87	0.06

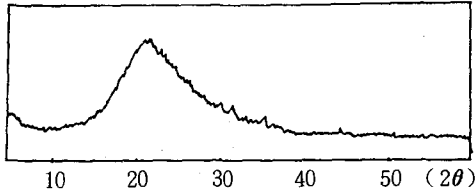


Fig. 1. XRD Pattern of silica fume

Mixing ratios of samples

(Table 2) (wt. %)

Sample (%)	Materials (g)		Silica fume	Cement
	mix ratio(%)			
No. 1	0		-	2,000
No. 2	2		40	1,960
No. 3	4		80	1,920
No. 4	6		120	1,880
No. 5	8		160	1,840
No. 6	10		200	1,800
No. 7	15		300	1,700
No. 8	20		400	1,600

Chemical compositions of samples

(Table 3) (wt. %)

Sample No.	Comp.							lg-loss
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>		
No. 1	21.76	5.36	3.70	61.83	2.72	2.04	0.95	
No. 2	23.02	5.34	3.63	60.60	2.68	2.00	1.05	
No. 3	24.28	5.32	3.57	59.38	2.64	1.96	1.16	
No. 4	25.54	5.30	3.50	58.15	2.61	1.92	1.26	
No. 5	26.80	5.28	3.43	56.92	2.57	1.88	1.36	
No. 6	28.06	5.26	3.36	55.69	2.53	1.84	1.06	
No. 7	31.21	5.22	3.20	52.64	2.44	1.73	1.72	
No. 8	34.36	5.18	3.04	49.57	2.34	1.63	1.98	

며 배합율에 따른 Cement 시료(Cement + Silica fume)의 화학성분은 (Table 3)과 같다.

2-2 실험

2-2-1 압축강도와 수화생성물

1) 압축강도

압축강도 시험은 KSL 5105 “수경성 Cement

Mixing ratio of cement mortar

(Table 4)

배 합 (6 Batch)		
Cement ; 모래비	배 합 량 (g)	
	Cement (C+SF)	표 준 사
1 : 2.45	510	1,250

mortar의 압축강도 시험방법”에 준하였고, 혼합수량은 KSL 5111 “시멘트 시험용 플로우 테이블”에 의한 Flow value  $112 \pm 2$ 로 하여 그 양을 결정하였다.

Mortar 배합비는 (Table 4)와 같다.

2) 수화생성물

압축강도 측정과 동일한 배합으로  $40 \times 40 \times 120$  mm Mold로 시험체를 제작하여 1일 습윤양생 후  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 수중에서 90일간 양생시킨 다음 이를 (Fig. 2)와 같이 Cutter로 절단하고 수화정지시켜 이것을 시차열분석, X-선 회절분석 및 주사전자현미경 관찰로 생성수화물을 검토하였다.

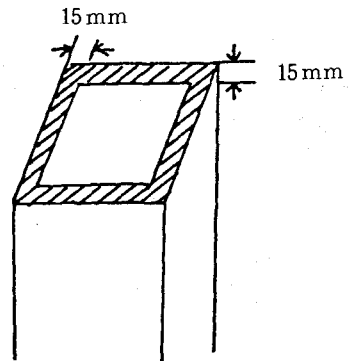


Fig. 2. Cutting method of the specimen

2-2-2 황산염 용액침지시의 압축강도와 수화생성물 및 외관변화

1) 압축강도

(2-2-1)의 압축강도 시험과 동일한 배합으로 시험체를 제작하여 1일 습윤양생, 6일 수중양생 ( $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ) 시킨 후 5% MgSO<sub>4</sub> 용액에 침지시켜 28 ~ 120일에 걸쳐 각 재령마다

파괴 시험하였다(각 재령별 6개)

## 2) 수화생성물

(2-2-1)의 압축강도 시험과 동일한 배합으로 시험체를 제작하여 1일 습윤양생, 6일 수중양생후 ( $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ), 5%  $\text{MgSO}_4$  용액에 90일간 침지시키고 Cutter로 절단한 다음 수화정지시켜 이것을 X-선 회절분석 및 주사전자현미경으로 외부의 수화생성물을 관찰하여 (2-2-1)의 수화생성물과 비교 검토하였다.

## 3) 외관변화

(2-2-1)과 동일하게 시험체를 제작하고 1일 습윤양생, 6일 수중양생후 ( $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ), 5%  $\text{MgSO}_4$  용액에 60일~120일 침지후의 시험체 외관변화를 관찰하였다.(이상 5%  $\text{MgSO}_4$  용액은 10일마다 교환하였다).

### 2-2-3 XRD와 DTA 측정

#### 1) XRD

수화생성물의 정성분석을 위해 본 실험에 사용된 X-Ray Diffractometer는 Philips사 PW 1710으로서 측정조건은  $\text{CuK}\alpha(\text{Ni filter})$ ; 40 KV 25 mA, Chart speed; 15 mm/min., Scanning range;  $2\theta = 5^\circ - 30^\circ$ , Full scale; 2,000 CPS로 하였다.

#### 2) DTA

본 실험에 사용된 시차열분석장치(DTA)는 일본 Rigaku사 PTC-10A로서 Heating rate;  $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ 으로 하여 측정하였다.

## III. 실험결과 및 고찰

### 1. 압축강도와 수화생성물

#### 1-1 압축강도

압축강도 측정결과(Fig. 3)과 같이 Silica fume를 첨가한 Cement mortar 압축 강도가 Neat cement mortar 압축강도에 비하여 강도 발현이 초기, 후기 모두 양호함을 알 수 있었다.

Silica fume의 Silica는 비정질의 초미분이기 때문에 수화활성이 크므로 초기에 Pozzolan 반응을 일으켜 4% (Sample No. 3) 첨가에서부터는 재령 7일의 압축강도가 Neat cement mortar 28일 강도를 상회하고 있음을 알 수 있

( $\text{kgf}/\text{cm}^2$ )

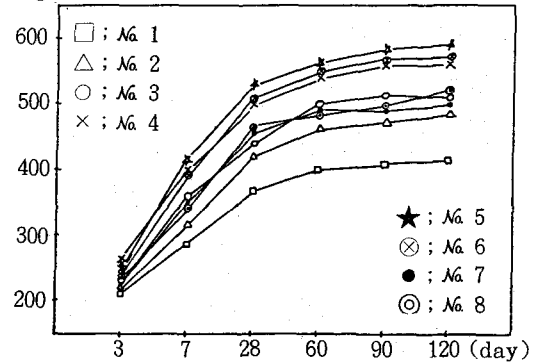


Fig. 3. The result of compressive strength test.

다. 대체적으로 Silica fume의 첨가율이 높아지면 압축강도 발현이 증가되다가 8% (Sample No. 5) 첨가에서 가장 양호하게 나타난 후 10% (Sample No. 6) 첨가에서부터 다소 하락하는 경향을 나타내고 있다.

이는 Silica fume 첨가율 증가에 따른 단위 수량의 증가에서 비롯된 것으로 생각되며 [물/Cement (%)—No. 1; 50.1, No. 2; 50.1, No. 3; 50.5, No. 4; 51.0, No. 5; 51.9, No. 6; 52.6, No. 7; 53.8, No. 8; 54.8] 고성능 감수제를 사용하여 단위 수량을 증대시키지 않고도 Neat cement mortar와 동일한 Flow value를 얻을 수 있다면 Silica fume 첨가율과 압축강도 발현관계는 본 실험 결과와 양상이 다르게 나타날 수도 있다고 생각된다.

M. Regourd<sup>4)</sup>에 의하면 고성능 감수제를 이용하여 물/Cement 비를 최소화시키고 Silica fume를 첨가하면 2, 7, 28일 강도를 2배 정도 증진시킬 수 있는 것으로 보고되어 있다.

본 실험에서는 Silica fume 8% 첨가때, Neat mortar에 비하여 약 1.4~1.5배 강도가 향상된 결과를 얻었다.

#### 1-2 수화생성물

(Fig. 4)는 Silica fume의 첨가율에 따른 Cement mortar의 90일 수화물에 대한 XRD pattern으로서 그림에서 보는 바와 같이 Silica fume의 첨가율 증가에 따라  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 Peak인

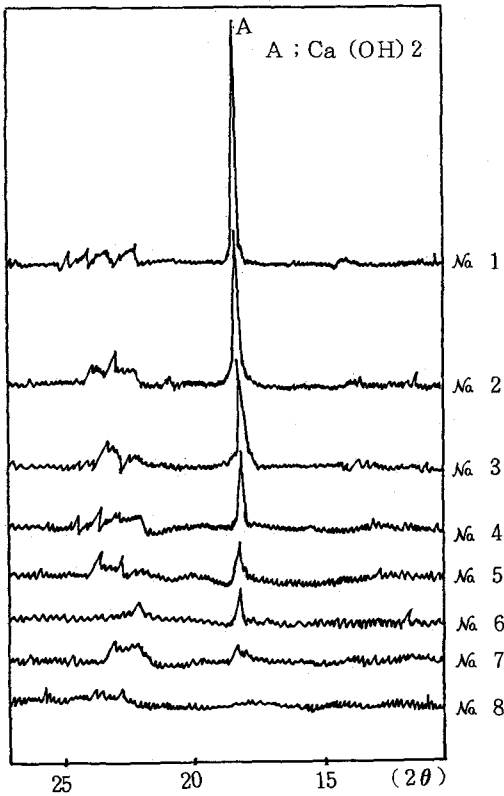


Fig. 4. XRD patterns of hydrtaion products

2θ = 18° 부근 [d = 4.90(001)]에서의 Peak intensity가 감소함을 알 수 있었다.

또한 (Fig. 5)는 동일시료의 DTA curve를 나타낸 것으로 Ca(OH)<sub>2</sub>의 탈수 Peak가 나타나는 460°C 부근에서 Peak intensity가 감소함을 알 수 있었다. 이러한 (Fig. 4)와 (Fig. 5)의 결과로부터 Silica fume의 첨가율이 증가함에 따라 Ca(OH)<sub>2</sub>의 양이 감소함을 알 수 있었으며 이것은 Mortar의 수화생성물인 Ca(OH)<sub>2</sub>가 Silica fume의 Pozzolan 반응에 의하여 그 첨가 비율이 높아짐에 따라 점차 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

Silica fume과 Ca(OH)<sub>2</sub>의 반응은 Ca(OH)<sub>2</sub> 용액에 Silica fume이 급격히 용해하여 입자표면에 Silica질의 Gel 층을 형성하고, 이것이 대단히 치밀한 Calcium silicate 수화물을 형성함으로써 고강도를 발현하게 되고, 투과성을 적게

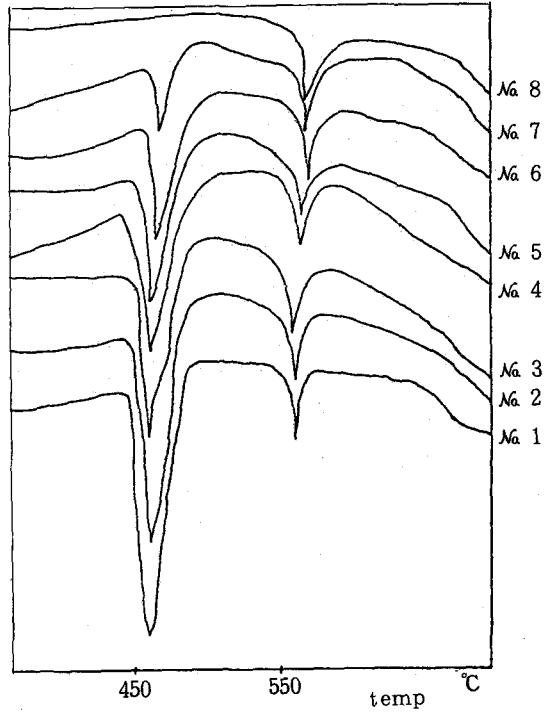


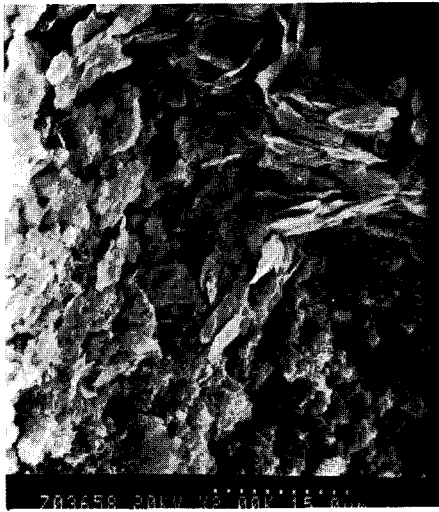
Fig. 5. DTA curve of hydration products

하여 주는 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup>

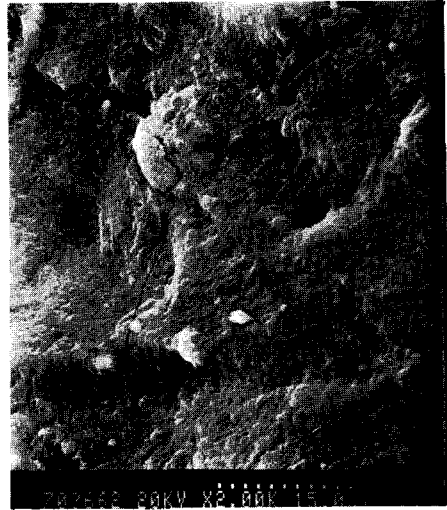
앞의 (Fig. 3)에 나타난 바와 같이 Silica fume의 첨가율이 증가함에 따라 강도가 증가하는 것은 이러한 Pozzolanic action에 기인하는 것으로 생각되며 (Fig. 6)의 주사전자현미경 사진에 나타난 바와 같이 Silica fume이 첨가되지 않는 (a)시료에서는 편상의 Ca(OH)<sub>2</sub> 결정상이 나타나나 Silica fume을 20% 첨가한 (b)시료에서는 이러한 결정상이 사라진 것으로부터 앞서의 Pozzolanic action을 확인할 수 있었다.

또한 (Fig. 6)의 (b)에서 보는 바와 같이 그 조직이 상당히 치밀해져 있어 Silica fume의 첨가에 따른 Micro filler 효과 또한 상당히 좋아지는 것으로 생각된다.

결론적으로 Silica fume의 첨가율이 증가함에 따라 Cement mortar의 강도가 증가하는 것은 Pozzolanic action 및 Micro filler 효과에 기인하는 것으로 한다.



(a) No. 1



(b) No. 8

Fig. 6. SEM Photographs of hydration products.

## 2. 황산염용액 침적시의 압축강도와 수화생성물 및 외관변화

### 2-1 압축강도

(Fig. 7)은 Cement mortar 시험체를 5%  $MgSO_4$  용액에 침지시켜 각각의 압축강도를 측정 후 이것을 담수에 침지시켰을 때의 강도를 100%로 하여 각각 상대강도치를 나타낸 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 Neat cement mortar 보다 Silica fume 을 첨가할수록 상대강도치가 증가하며 (Fig. 3)과 거의 동일한 결과를 나타내고 있어 결국 Silica fume 을 첨가함에 따라 화학적 내구성 역시 양호해지는 것으로 나타났다.

### 2-2 수화생성물

(Fig. 2)와 같이 절단한 시험체 외부의 X-선 회절분석은 (Fig. 8)과 같으며 (Fig. 9)는 주사전자현미경 관찰 결과이다. (Fig. 8)의  $Ca(OH)_2$  Peak는 Silica fume 첨가율이 증가함에 따라 점차 감소되며  $SO_4^{2-}$ 의 침투로 인한 Gypsum peak ( $2\theta = 12^\circ$ )가 No. 1 ~ No. 4에 걸쳐 약간 나타나고 있음을 알 수 있다.

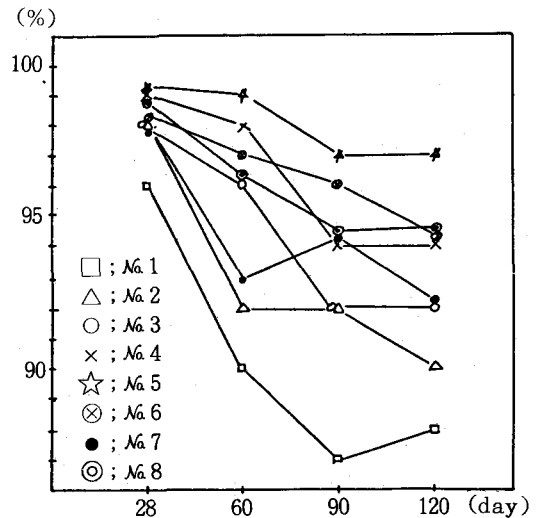


Fig. 7. The result of relative compressive strength test of mortar which immersed in 5%  $MgSO_4$  solution (Compressive strength of mortar immersed in water is 100%)

(Fig. 9)의 주사전자현미경 관찰에서도  $SO_4^{2-}$ 의 침투에 의한 것으로 여겨지는 침상의 Gypsum 및 Ettringite가 잔존하는 것으로 나타났다.

### 2-3 외관변화

5%  $MgSO_4$  용액에 침지시킨 후 외관의 변

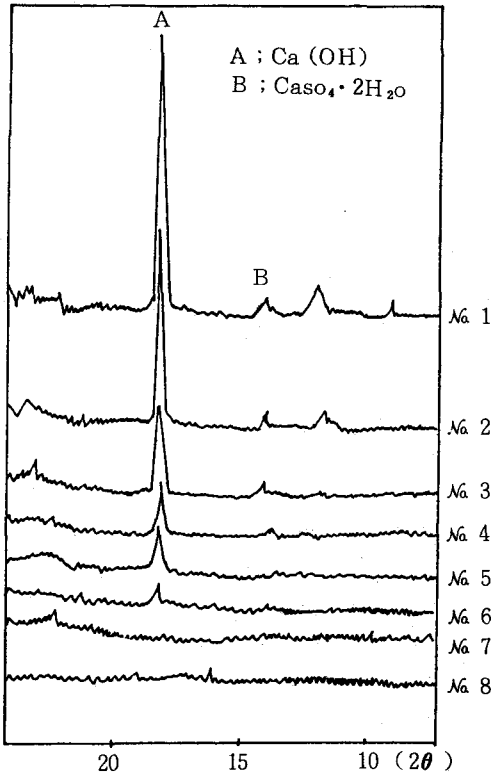


Fig. 8. XRD patterns of hydration product immersed in 5%  $MgSO_4$  solution for 90 days.

화는 (Fig. 10)과 같고, 60일의 경우 Silica fume 을 첨가한 Cement mortar 가 Neat cement mortar 에 비하여 표면 붕괴현상을 덜 받았으며, 120일의 경우 모든 시험체의 표면 붕괴현상이 심하게 일어나고 있음을 알 수 있었고, Neat cement mortar 가 Silica fume 을 첨가한 Cement mortar 보다 붕괴 정도가 다소 심한 것을 알 수 있었다.

(Fig. 7)~(Fig. 10)에 나타난 바와 같이 Silica fume 을 첨가한 경우가 Neat cement mortar 보다  $SO_4^{2-}$ 의 침투 및 강도발현에 있어서 양호한 결과를 나타내고 있음을 알 수 있다. 황산염에 의한 Cement 경화체의 내구성 저하 및 열화는 주로  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 의 생성과 Ettringite의 생성에 따른 체적 팽창 등이 원인이 되고 있다.<sup>5, 6, 7)</sup>

R.H Bogue<sup>8)</sup>는 Cement의 수화반응에 의하여 생성한  $C_3A$  수화물과  $Ca(OH)_2$ 가  $SO_4^{2-}$ 과 반응, Ettringite ( $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ )를 생성하여 Cement 경화체 조직의 붕괴가 일어난다고 보고하였고 R.Kondo<sup>9)</sup>는  $MgSO_4$ 에 의한 Cement 경화체의 침식은  $Ca(OH)_2$ 와 반응하여  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 를 생성하는데 있다고 하



(No.3)



(No.4)

Fig. 9. SEM Photographs of products immersed in  $MgSO_4$  solution for 90 days.

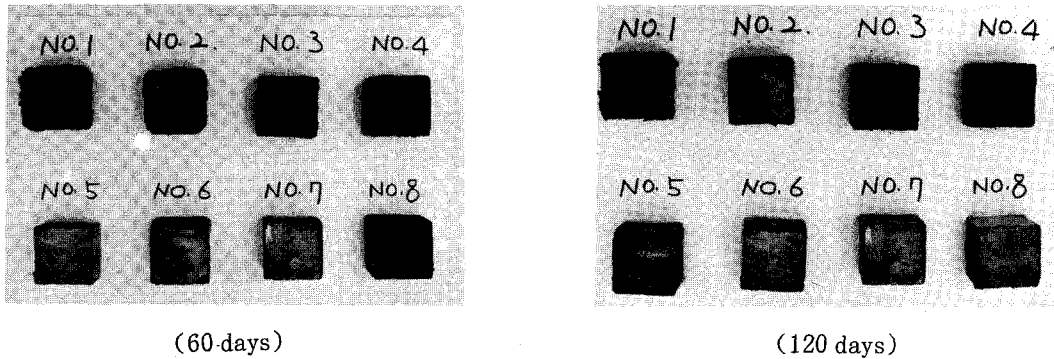


Fig. 10. Photographs of cement mortar immersed in  $MgSO_4$  solution.

였다.

또한 Cement 수화에 의해서 생성된  $Ca(OH)_2$  용출에 의해 경화조직체가 이완되고, 다공화되므로  $Ca(OH)_2$ 가 다량 용출되면  $SO_4^{2-}$  등의 침투가 용이하여 진다.<sup>10)</sup>

그러므로 Cement의 화학적인 내구성은 수화 생성물인  $Ca(OH)_2$ 와 밀접한 관계가 있다고 생각된다.

결론적으로 Silica fume에 의해  $Ca(OH)_2$ 가 불용성인 Calcium silicate 수화물을 형성함으로써  $SO_4^{2-}$ 의 침투를 저지한 것으로 보이며 이로 인하여 Silica fume 첨가 Cement mortar가 Neat cement mortar에 비하여 화학적인 내구성이 양호하게 나타난 것으로 생각된다.

#### IV. 맺음 말

Silica fume을 첨가한 Cement mortar와 첨가하지 않은 Cement mortar의 압축강도 발현 상태를 비교하고, 고강도 발현의 원인으로 알려지고 있는 Pozzolanic action과 Micro filler 효과를 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Silica fume을 첨가한 Cement mortar의 압축강도가 첨가하지 않은 것에 비하여 최고 약 1.5배 높게 강도발현이 되었음을 알 수 있었다.

2) 압축강도 증가는 Silica fume의 Pozzolanic action과 Micro filler 효과에 의한 것으로 나타났다.

3) 고성능 감수제를 사용하여 물/Cement 비

를 조정하면 (Flow value 일정유지) 압축강도를 더 상승시킬 수 있을 것이다.

4) Silica fume을 첨가한 Cement mortar가  $SO_4^{2-}$ 의 침투를 적게 받았다.

이것은 Micro filler 효과에 의한  $SO_4^{2-}$ 의 침투저해 및 Pozzolanic action에 의해  $Ca(OH)_2$ 가 감소되었기 때문이다.

#### (참 고 문 헌)

1. 關愼吾, 田原直樹, 小浜哲, 千秋學, “超高強度 輕量 콘크리트의開發”, *セメント・コンクリート*, No. 473, July, (1986).
2. *セメント協會, 海洋開發專門委員會*, “シリカフュームを用いたコンクリート”, *セメント・コンクリート*, No. 480, Feb., (1987).
3. 柿崎正義, 岡本公夫, 高野俊夫, “シリカフューム, アラム系 鑛物, フライアッシュを用いた 超高強度 콘크리트”, *セメント・コンクリート*, No. 482, Apr., (1987).
4. M. Regourd, “High Strength Mortars Containing Condensed Silica Fume”, *Cement and Concrete Research*, Vol. 14, (1984).
5. 小林和一, 岡林茂生, 片岡信裕, “各種セメントの耐硫酸性に関する研究”, *セメント技術年報*, 28, (1974).
6. G. L. Kalousek, L. C. Porter, E. J. Benton, “Concrete for Long Time Service in Sulfate Environment”, *Cem. Con. Res.*, 2, (1979).
7. 小林和一, 岡林茂生, “セメントの化學抗性に関する研究”, *セメント技術年報*, 33, (1979).
8. R. H. Bogue, W. Lerch, W. C. Taylor, “Industrial and Engineering Chemistry”, 26(10), (1934).