

超高強度 시멘트의 硬化 및 燒成機構

李 承 燾(譯)

〈韓國洋灰工業協會 技術課 代理〉

1. 서 론

Bache¹⁾에 의해 제안된 초미립자를 함유한 치밀조직(DSP: Densified System containing homogeneously arranged ultra-fine Particle)은 초고강도 시멘트 콘크리트의 한가지로서 매우 흥미있는 것이다. 여기서는 이와같은 DSP 재료 중 초미립자로서 실리카 폼을 사용한 DSP 경화체의 치밀조직에 대하여 종래의 시멘트 콘크리트와 비교하여 보고자 한다.

DSP 재료는 수화물에 의한 결합이 그 주체이지만 최근 저온소성에 의한 세라믹스 결합이 아닌 화학결합에 의한 세라믹스의 검토가 실시되고 있으며 작년 도표에서 개최된 MRS 심포지엄에서도 다루어진 바 大門²⁾에 의해 그 상세한 보고가 이루어져 있다. 필자들³⁾은 칼슘알루미늄베이트 광물을 주체로 한 DSP 재료는 저온소성에 의한 화학결합물의 생성으로서 그 역학적 성상이 현저하게 개선되는 것을 보인 바 있

으나 본 보고에서는 DSP의 화학결합 세라믹스로서의 특성에 대하여, 특히 그 경화 및 소성기구면에서 밝혀보고자 한다.

2. 실험방법

실험에 사용된 칼슘실리케이트 광물을 주체로 한 포틀랜드시멘트 그리고 칼슘알루미늄베이트 광물을 주체로 한 시멘트 및 실리카 폼의 화학조성과 비표면적(BET)을 <表-1>에 나타내었다.

실리카 폼은 주로 비정질 相으로 되어 있는 것이 X선 회절(XRD)에 의해 확인되었으며 기타 성분으로는 3%의 석영, 소량의 마그네시아 페라이트 그리고 2.8%의 탄소가 함유되어 있었다. 또한 투과전자현미경(TEM)에 의한 실리카 폼의 평균 입경은 0.1 μ m 정도로 나타났다. 그 혼합에 있어서는 시멘트와 실리카 폼을 중량비로서 80:20으로 하여 분산제(알킬아릴설포산염계)를 분체에 대해 2wt.% 이하로 하

화 학 조 성

<表-1>

(단위: %)

시 료	S _{BET} (m ² /g)	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	R ₂ O	Total
포틀랜드시멘트	1.21	0.8	21.7	4.9	3.0	64.9	0.9	-	3.0	0.5	99.7
알루미나시멘트	1.32	0.2	4.3	53.5	1.1	37.3	0.2	3.2	-	0.1	99.7
실 리 카 폼	22.6	3.8	90.7	0.3	3.0	0.3	0.3	-	0.4	1.0	99.8

였다.

포틀랜드 시멘트를 이용한 보통의 고강도시멘트(HSC)에서는 물/시멘트비를 0.3으로 하였으며 분산제는 시멘트에 대해 0.5wt.%로 하는 한편 칼슘알루미네이트 광물을 이용한 보통의 고강도시멘트(HCA)에서는 분산제를 사용하여 물/시멘트비를 0.35로 하였다. 그 다음 양생은 20°C 및 50°C에서 하였으며 소성조건은 200~600°C 범위에서 실시하였다. 모르타르의 골재/분체비(A/S)는 1.0이다.

微粉 골재로서는 실리카 샌드, 슬래그, 에머리(Emery) 및 鐵粉, 그밖에는 스틸단섬유를 사용하였다. Ca(OH)₂의 생성량은 DSC로서 구하였으며 Alite, CA, CA₂의 수화물량 및 미반응 시멘트량은 X선 회절로서 구하였다. 그밖에 강열감량은 900°C에서 측정하였으며 실리카 폼의 반응량은 HCl-Na₂CO₃ 선택용해법으로 구하였다.⁴⁾

이들 시료는 아세톤으로 수화 정지시킨 후 105°C의 N₂ 분위기하에서 건조하였다. 경화체의 細孔徑 분포측정은 수은 포로시메타(Porosimeter)를 이용하였으며 미세조직의 관찰은 건조 등에 의한 조직의 파괴가 생기지 않도록 Cryo-SEM으로 실시하였다. 동결은 액체 푸로판을 이용하였으며 시료에는 金蒸着을 하였다. 그밖에 DSP 재료 경화체의 미세구조 관찰을 TEM (Joel TEM-200 CX)으로 구하였다. 모르타르의 압축강도 및 폭강도는 각각 2×2×8 cm, 4×4×16 cm의 공시체로 측정하였다.

3. 칼슘 실리케이트 베이스의 DSP재료 (DSP-S)

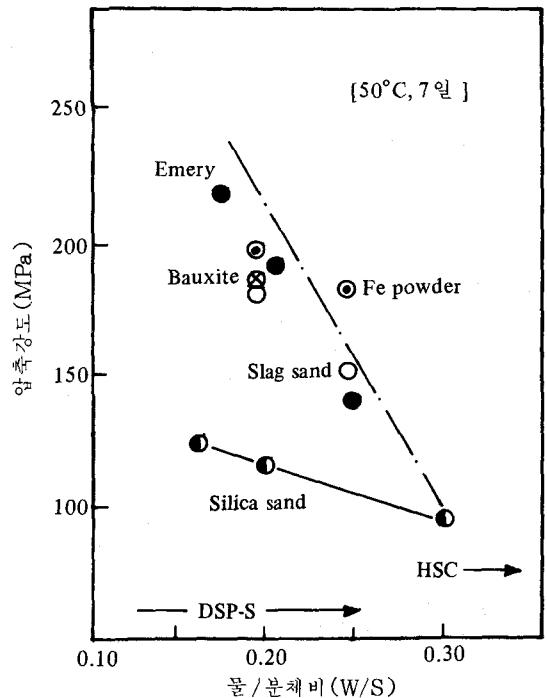
압축강도와 W/S와의 관계를 <그림-1>에 나타내었다. W/S가 감소함에 따라 압축강도는 상승하나 경질골재를 사용한 DSP-S 모르타르의 압축강도는 규사를 사용했을 때보다 상회하고 있다.⁵⁾

장기재령(1년)을 경과한 DSP-S 경화체에 있어서 포틀랜드 시멘트의 강열감량, 미반응 Alite의 XRD 상대회절강도 그리고 Ca(OH)₂량을 보통의 고강도 시멘트(HSC) 페이스트와

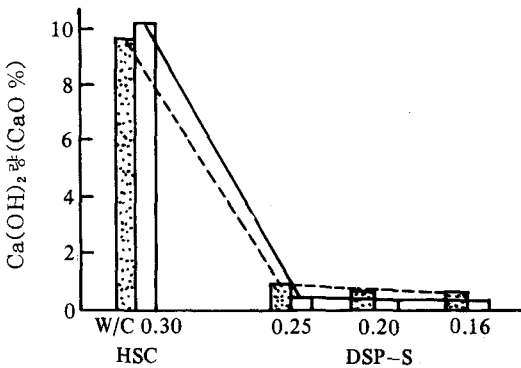
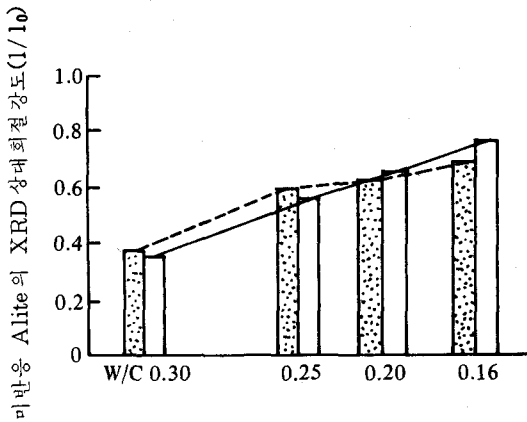
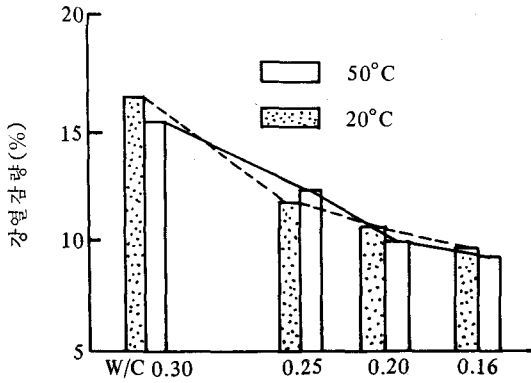
비교하여 <그림-2>에 나타내었다. W/S가 감소함에 따라 강열감량과 Ca(OH)₂량은 저하하는 한편 미반응 Alite량은 증가하며 DSP 경화체에서는 다량의 미반응 시멘트가 잔존하는 것으로 나타났다.

20°C에서 Ca(OH)₂량의 시간경과에 따른 변화를 <그림-3>에 나타내 본 바 실리카 폼을 함유하지 않은 보통의 고강도 시멘트 페이스트에서는 Ca(OH)₂량이 2~3일 이후 급격히 생성되어 그 후에도 서서히 증가하는 반면 DSP-S 페이스트에서는 재령이 경과함에 따라 감소하며 장기재령에서는 흔적만 남는다. 더욱이 이것은 50°C에 있어서도 같은 형태의 결과로 나타나고 있다.

이러한 것 이외에 DSP-S 경화체에서는 장기에 달하면 실리카 폼의 포졸란 반응이 일어나는 것으로 생각되는 바 실리카 폼의 반응률은 <表-2>에서 보는 바와 같이 DSP-S 경화체에서는 약 80%의 실리카 폼이 Ca(OH)₂와 반응하며 또한 W/S가 증가함에 따라 실리카



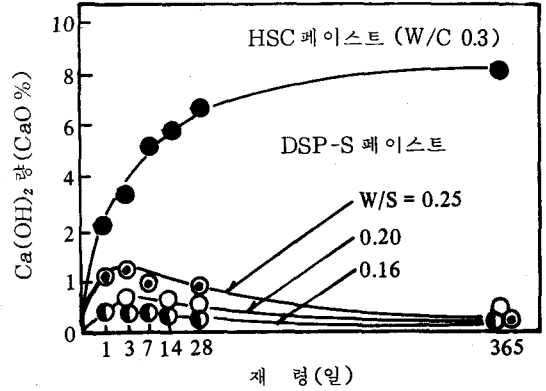
<그림-1> 각종 골재를 사용한 DSP-S 모르타르의 압축강도



〈그림-2〉 1년 경과된 DSP-S 및 HSC 페이스트의 수화상태

폼의 반응량도 증가한다.

DSP-S 페이스트 경화체의 Ca/Si 비는 0.67 ~ 1.1 정도이며 시멘트 입자로부터 멀어지면 감소하고 인접한 시멘트 입자에 접근하면 다시 증가한다. 일반적인 시멘트계의 수화생성물에 대한 Ca/Si 비는 1.4~2.7⁶⁾이며 실리카 폼의 양이 증가함에 따라 Ca/Si 비는 감소하는 것으로

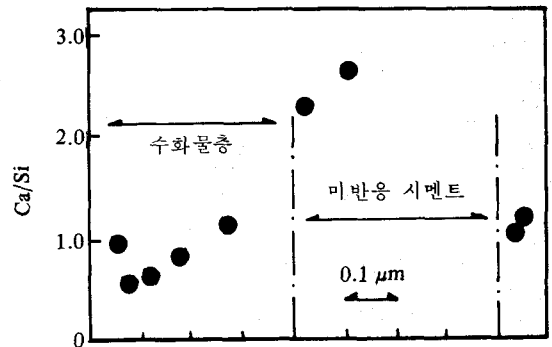


〈그림-3〉 DSP-S 페이스트 경화체의 시간에 따른 Ca(OH)₂ 량의 변화

실리카 폼의 반응률

〈表-2〉 (20°C, 1년)

	W/S	반응률(%)
DSP-S 페이스트	0.25	84.2
	0.20	74.9



〈그림-4〉 DSP-S 페이스트 경화체의 AEM에 의한 Ca/Si 비

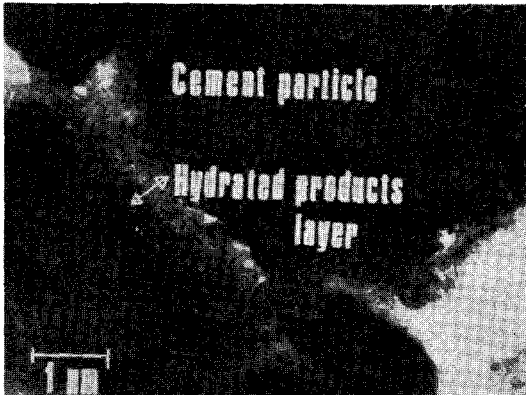
보고되어 있으며⁷⁾ DSP-S 경화체의 수화생성물은 실리카 폼을 함유한 보통의 W/S를 가진 시멘트페이스트 경화체보다 더욱 낮은 Ca/Si 비를 보여주고 있으나 확실치 않으므로 수화생성물의 Ca/Si 비와 미반응 실리카 폼에 관해서는 보다 상세한 검토가 필요한 것으로 생각된다.

DSP-S 경화체의 박편에 대한 TEM 사진은

〈사진-1〉에서 보는 바와 같다. 사진의 어두운 부분은 시멘트 입자의 Ca/Si 비와 같은 조성을 나타내며 이것은 미반응 시멘트 입자로 판단된다. 이 시멘트 입자의 結晶 부분은 低暗部의 가장자리에 이루고 있으며 이 저암부는 앞서 언급한 시멘트의 수화에 의해 생성된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 실리카 폼과의 반응 생성물이라는 것을 보여주고 있다.

이상과 같이 TEM에 의한 관찰로서 Bache¹⁾가 최초로 묘사한 미세조직이 실증되고 있다.

〈表-3〉에서와 같이 수은 포로시메타로 측정된 DSP 경화체의 공극률은 HSC 페이스트보다 낮고 細孔徑 또한 보다 작은 것으로 나타나 있다. 강압시 공극률(B)의 승압시 공극률(A)에 대한 비율은 DSP-S 및 HSC에서 각각 0.298, 0.465로 나타났다. 또한 DSP-S의 (A-B)/A 비는 0.702로서 HSC의 0.535보다 크며 DSP 경화체의 세공구조는 침입한 수은이 이탈된 것으로 나타났다. 이것은 DSP 경화체의 세공구조가 HSC와 달리 나타난다는 것을 보여주는 것



〈사진-1〉 DSP-S 페이스트 경화체의 TEM 사진 (20 °C, 1년)

전 공극률

〈表-3〉 (단위 : cc/g)

시 료	W/S	승 압 (A)	강 압 (B)	(A-B)
				A
HSC	0.3	0.086	0.0040	0.535
DSP-S	0.2	0.0647	0.0193	0.702

이다.

세공구조에 관해서 Li 와 Roy⁸⁾에 의하면 DSP 페이스트 경화체는 보통의 시멘트 페이스트 경화체보다 굵어져 있는 것으로 보고되어 있으나 차후의 검토가 필요하다.

이와 같은 DSP 경화체의 특유한 세공구조로 인해 Ca^{2+} 이온의 확산이 저해되어 시멘트의 수화는 지연된다. DSP 재료에 있어서의 시멘트는 주로 실리카 폼과 포졸란 반응을 일으키는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 공급원 및 inner filler로서 작용하는 것으로 생각되므로 시멘트 크링카의 특성은 매우 중요하다고 볼 수 있다.

4. 칼슘 알루미늄에이트 베이스의 DSP 재료 (DSP-A)

〈表-4〉에 DSP-A 경화체의 기계적 특성을 나타내었다. 특히 곡강도가 저온소성으로 인해 현저하게 증가하였으며 이들 수치는 고전적 세라믹스(porcelain)나 주조 글래스와 같은 정도의 값으로 나타나 있다.

DSP-A와 HCA 페이스트 경화체의 수화물 및 미반응 광물에 대한 XRD 상대강도의 시간 경과에 따른 변화를 〈그림-5〉에 나타냈다.

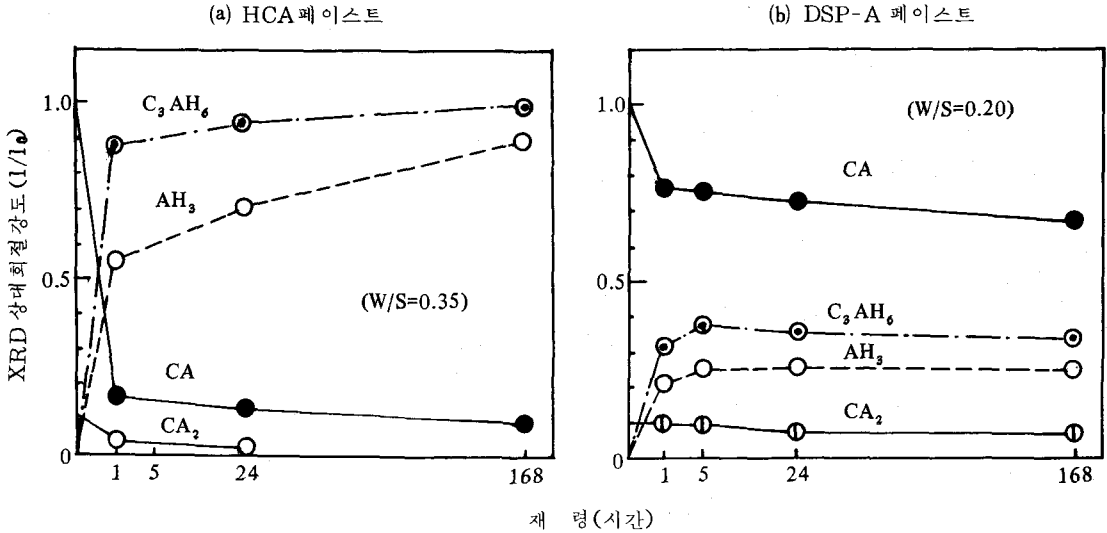
〈그림-5 (a)〉의 HCA에서는 미반응 광물인 CA와 CA_2 가 급격히 감소하고 수화물인 C_3AH_6 와 AH_3 는 현저히 증가하는데 반해 〈그림-5 (b)〉의 DSP-S 수화물에서 C_3AH_6 , AH_3 는 비슷한 양상을 띄지만 미반응 광물인 CA, CA_2 가 다량으로 남아 있다.

DSP-A 모르타르의 기계적 특성

〈表-4〉

양생온도 (°C)	재 령	압축강도 (MPa)	곡 강 도 (MPa)
50	7 일	210	35
110	7 일*	270	41
200	7 일*	290	43
400	3 시간*	290	52
600	3 시간*	290	64

註 : * 50 °C, 7 일 후, filler : 철분, 스틸화이버 : 1 vol.%.



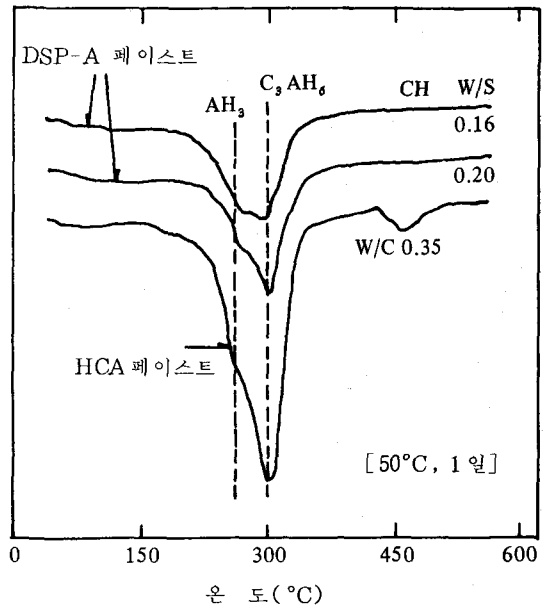
〈그림-5〉 DSP-S 및 HCA 페이스트의 수화속도

〈사진-2〉는 50°C에서 7일간 양생한 페이스트 경화체의 破斷面에 대한 Cryo-SEM 사진을 보여주고 있다. DSP-A의 C_3AH_6 는 HCA에 비해 작은 것이 특징이다.

〈그림-6〉은 경화체의 DSC 곡선을 나타낸다. 실리카 폼을 함유하지 않은 HCA 페이스트에서 AH_3 의 탈수 피크는 C_3AH_6 의 그것보다 작으나 실리카 폼을 함유하고, W/S가 낮은 DSP-A에서는 AH_3 와 C_3AH_6 의 탈수피크가 거의 같게 나타나고 있다.

즉 DSP-A에서는 실리카 폼과 $Ca(OH)_2$ 와의 포졸란 반응에 의해 칼슘 실리케이트 수화물(C-S-H)이 생성되며 C_3AH_6 의 생성은 억제되는 것으로 생각된다. DSP-A 경화체의 구조가 치밀하게 충전되어 있는 것은 inner filler 및 $Ca(OH)_2$ 의 공급원으로서 작용한 미반응시멘트가 C_3AH_6 , AH_3 또는 C-S-H로서 결합되어 있는 것으로 보는 견해가 있다.⁹⁾

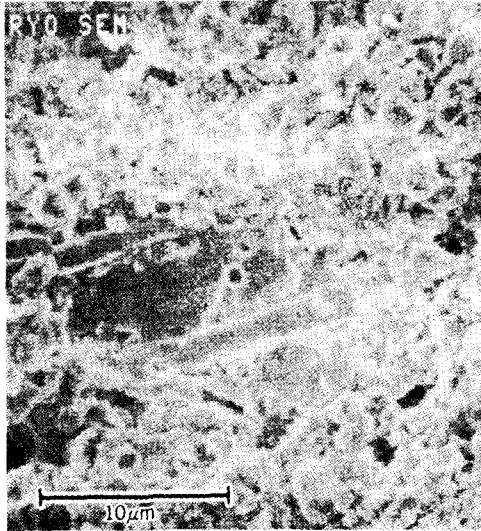
C_3AH_6 와 AH_3 는 〈그림-6〉에서 보는 바와 같이 약 200°C에서 탈수되기 시작한다. HCA에서의 탈수생성물은 XRD에 의하면 $C_{12}A_7$ 및 CH이지만 DSP-A에서는 CH가 검출되지 않는다. 따라서 DSP-A 경화체의 저온소성에 의한 주요 생성물은 $C_{12}A_7$ 및 C-S-H이다. 〈사진-2(b)〉에서 나타난 바와 같이 수화물로서



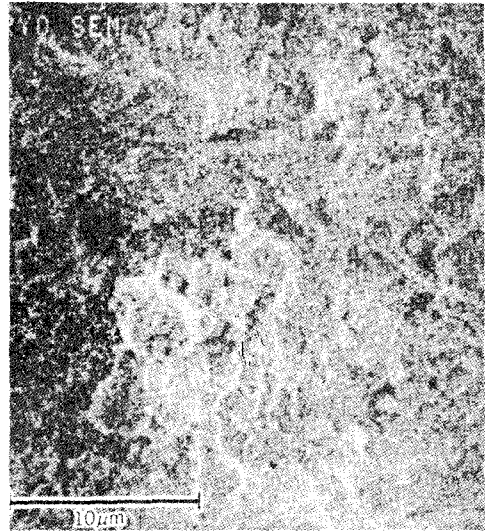
〈그림-6〉 DSP-A 및 HCA 페이스트의 DSC 곡선

생성되어 있는 C_3AH_6 가 미세하고 치밀하기 때문에 탈수에 의해 형성된 $C_{12}A_7$ 도 매우 작을 것으로 생각된다.

이같이 새롭게 형성된 화학결합으로서 DSP-A 경화체의 곡강도는 현저하게 향상될 것으로 생각되며 나아가 이 점에 관해서는 AH_3 의 탈



(a) HCA 페이스트 W/C=0.35



(b) DSP-A 페이스트 W/C=0.20

〈사진-2〉 페이스트 경화체의 Cryo-SEM 사진

수에 의해 생성된 것으로 생각되는 비정질 Al_2O_3 문제를 포함하여 더욱 상세한 검토가 요망된다.

5. 결 론

① DSP-S 경화체에서는 장기에 달하면 실리카 폼과 $Ca(OH)_2$ 와의 포졸란 반응을 계속하여 최종적으로 약 80%의 실리카 폼이 반응한다. 경화체 수화물층의 Ca/Si 비는 0.67~1.1로 낮으며 경화체의 세공은 작고 공극률도 작다. 또한 세공구조는 HSC 페이스트에 비해 다르게 나타나며 일단 침입한 수은은 이탈된 것으로 나타났다.

② DSP-A 경화체는 HCA와 비교해 볼 때 C-S-H의 생성으로 인해 C_3AH_6 생성은 억제되며 DSC 곡선에서 AH_3 와 C_3AH_6 의 탈수피크는 거의 같게 나타난다. 또한 경화체에는 다량의 미반응 광물인 CA와 CA_2 가 잔존한다. 경화체의 저온소성에 의한 주요 생성물은 $C_{12}A_7$ 및 C-S-H이며 곡강도가 현저하게 향상되는 원인으로 미반응 광물이 이루는 inner filler의 치밀충전구조와 C_3AH_6 의 저온소성으로 생성된 $C_{12}A_7$ 의 화학결합이 기여하는 것으로 생각된다.

〈참 고 문 헌〉

- 1) H. H. Bache, presented at the second International Conference on Superplasticizers in Concrete, Ottawa, CANADA (1981) 特公昭 60-59182, 登録 No. 419493 (15 May 1980), WO 81/03170 (2 November 1981)
- 2) 大門正機, セメント・コンクリート No. 498, p.26 (1988).
- 3) 西岡朝明, 木田 勉, 坂井悦郎, 蓑 巖, 日本セラミックス協會 昭和 63 年 年會講演予稿集, p.69 (1988).
- 4) 淺賀喜與志, 確井俊一, 大門正機, 小野啓一, 坂井悦郎, 蓑 巖, 石膏と石灰 208, p.151 (1987).
- 5) 坂井悦郎, 柴山幸夫, 特願昭 61-295654 號(昭和 61 年 9 月 11 日), 特願昭 62-41745 號(昭和 62 年 2 月 23 日).
- 6) H. F. W. Taylor, 8th Int'l Cong. on the Chem. of Cement, Riode Janeiro, 1985, 1, 82 (1986).
- 7) M. Regourd, *Condensed Silica Fume*, edited by P. C. Aitcin (Les Editions del Universite de Sherbrooke) p. 23 (1983).
- 8) S. Li and D. M. Roy, *Cement & Concrete Res.*, 16, 749 (1986).
- 9) 坂井悦郎, 木田 勉, 特願昭 62-265158 號(昭和 62 年 12 月 18 日), 特願昭 62-265159 號(昭和 62 年 12 月 18 日). ♣

〈資料: セメント・コンクリート No. 503. 1989〉