

혼합재를 사용한 시멘트경화체의 동결융해 저항성

이양수·김정환·최상훈*·한기성

인하대학교 요업공학과

*한양대학교 무기재료공학과

(1990년 2월 17일 접수)

Freezing and Thawing Resistance of Hardened Cement Paste Containing Blending Materials

Yang-Soo Lee, Jung-Hwan Kim, Sang-Heul Choi* and Ki-Sung Han

Dept. of Ceramic Eng., Inha Univ.

* Dept. of Inorg. Mat. Eng., Hanyang Univ.

(Received February 17, 1990)

요 약

시멘트 paste 조직을 치밀화 시키기 위해서 고성능감수제, slag, 규조토, fly ash 등의 혼합재를 사용하였고, 동결 융해에 의한 팽창을 흡수시키기 위해서 공기연행제를 첨가하여 paste 및 mortar의 동결융해저항성을 검토하였다. 혼합재로서 공기연행제와 고성능감수제를 모두 첨가하였을 경우 그 공기연행효과와 감수효과가 동시에 작용하여 우수한 동결융해저항성을 나타내었다.

혼합재를 혼합한 시편중 slag 40%를 혼합하였을 경우 동결융해저항성의 향상효과가 현저하였다.

또한 혼합재를 혼합한 시편이 혼합하지 않은 시편보다 양생기간의 영향을 더 크게 받는 경향이 있었으며 이는 양생 기간이 증가할수록 잠재수경성의 발현과 pozzolan 반응이 증가하여 조직을 치밀화하기 때문인 것으로 생각된다.

ABSTRACT

The resistivity of cement paste and mortar for freezing and thawing was investigated for densifying the structure of cement paste and mortar, slag, diatomaceous earth and fly ash as blending materials and superplasticizer were used, and air entraining agent was added to absorb the volume expansion by freezing and thawing reaction. And then the specimens were subjected to freeze-thaw in water.

When both of air entraining agent and superplasticizer as additives were mixed to specimens, their freeze-thaw resistance was enhanced by the air entraining effect and the water reduction effect.

When 40% of slag were added to cement, freeze-thaw resistance was especially excellent.

In addition, it was found that the specimens with blending materials were more influenced by curing periods than those without admixture. It is assumed that the curing periods contribute to exhibit the potential hydraulicity and pozzolanic reactivity of blending materials and to densify their texture.

1. 서 론

Concrete 구조물은 동결융해, 한서, 건습 등의 기상작용, 황산염, 해수, 산 등의 화학물질에 의한 침식작용, 차량이나 유수, 유사 등에 의한 마멸작용, 중성화작용 등의 다양한 작용을 받아서 열화가 발생한다.

이와 같은 concrete의 내구성은 골재영향을 배제한다면, cement paste의 성질에 의해서 결정된다고 볼 수 있을 것이다.

cement paste의 pore system은 공기포(air void), 모세관공극(capillary pore), gel 공극(gel pore)로 이루어져 있다¹⁾.

동결융해의 기본적인 열화기구는 동결과정에서 모세관공극 내의 자유수가 동결하여 얼음으로 상전이 하면서 약 1.09배의 체적팽창을 하고 그 체적팽창으로 미동결수가 내부로 이동하면서 생긴 수압에 의해 파괴되고²⁾ 융해(가열)과정에서 이미 형성된 얼음의 팽창으로 길이증가가 생기고 균열이 발생한다³⁾는 것이다.

따라서 동해의 방지를 위해서는 동결수량을 감소시킬 필요가 있으며 동결수에 의한 팽창을 완화시킬 수 있는 세공구조가 필요하다. 동결수량을 감소시키기 위해서는 적절한 W/C와 양생조건 하에서 충분히 경화됨으로써 치밀한 구조를 만들어 주어야 한다. 또한 다수의 미세기포를 생성시킬 수 있도록 AE제를 도입하여 수압을 완화시켜야 한다.

한편 혼합재, 예를 들면, fly ash^{4,5)}와 silicafume^{6,7)}을 혼합한 시멘트 경화체의 동결융해 저항성에 대한 보고도 많다. Livan 등에 의하면 다공성 규조토나 fly ash를 적절히 혼합하면 재래의 공기연행방법 없이도 동결융해저항성을 향상시킬 수가 있다고 보고한 바 있다.

지금까지의 동결융해에 대한 시험은 거의 concrete에 대하여 이루어져 왔고 cement paste나 mortar에 대해서는 대부분이 보통 포틀랜드시멘트만을 대상으로 연구되었다.

따라서 본 연구에서는 골재 등의 부재료의 영향을 배제한 concrete의 matrix인 cement paste 내지는 mortar를 대상으로 하여 보다 기본적인 면을 다루었으며 또한 공기연행제나 고성능감수제 등의 혼화제와 slag, 규조토, fly ash 등의 각종 혼합재를 혼합함으로써 보다 다각적으로 동결융해저항성에 미치는 영향을 시멘트 화학적인 입경에서 검토하였다. 이것은 실제 concrete 구조물에 적용하기 위한 기초적인 문제라고 생각한다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

시멘트는 시판되는 I종 보통 포틀랜드시멘트(Blaine 3400cm²/g)를 사용하고 혼화제로서 공기연행제(이하 AE제라 함) 및 고성능감수제(이하 SP라 함)를, 혼합제로서 slag, 규조토 및 fly ash를 사용하였다.

AE제는 비중 1.19의 음이온성 알콜유도체이며 SP는 비중 1.21의 나프탈린계 Sulfonate Naphthalene Formaldehyde Condensate의 암갈색 액체이다.

Slag는 프항체철에서 부산되고 있는 고로수쇄 slag를 Blaine 비표면적 5190cm²/g으로 분쇄하여 사용하였으며 규조토는 포함지방의 것을 74μ체를 통과하도록 분쇄하여 사용하였고 Fly ash는 시중에 판매되고 있는 것으로 Fig. 1에 그들의 X-선 회절도와 Table 1에 화학조성을 표시하였다.

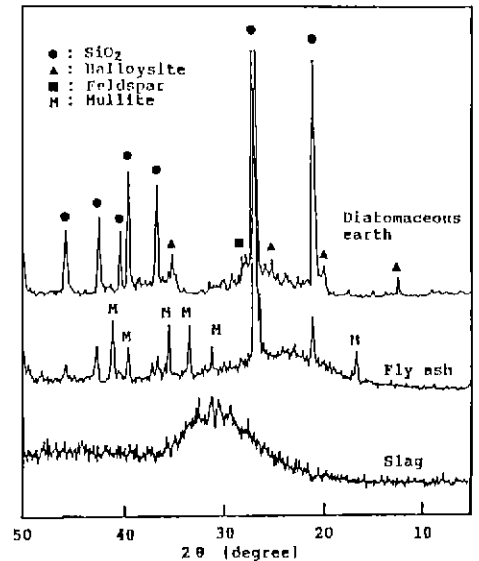


Fig. 1. XRD patterns of blending materials.

Table 1. Chemical Compositions of Blending Materials. (wt.%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Ig.loss
Slag	34.66	15.25	1.09	40.80	7.10	-0.30
Diat. earth	78.50	11.98	1.96	1.12	0.65	5.69
Fly ash	59.60	24.98	3.63	2.19	0.58	9.00

2.2. 시편의 제조

Table 2에 표시한 바와 같이 I종 보통 포틀랜드시멘트에 혼합재인 slag, 규조토, fly ash를 여러가지 비율로 혼합하고 여기에 일정비율로 혼합재가 첨가된 물과 고체의 비(W/C ratio)가 일정유동도를 갖도록 물을 넣어 혼련한 다음, 동결융해 시험용 시편을 5×5×20cm의 금속제 몰드에 주입 성형하였다

상온 (25±3℃)에서 1일간 습공양생하고 탈형하여 일정기간 수중양생한 것을 시편으로 하여 동결융해시험을 실시하였다.

Series I은 동결융해에 미치는 혼합재의 영향을 검토해

Table 2. Mix Proportions of Specimens.

Series	No.	Specimens	Cement	Admixture		Blending materials			W/S	Remarks
				AE	SP	Slag	Diatom earth	F.a.		
I	1	P, M	100	-	-	-	-	-	0.50	W/C of paste : 0.35
	2			0.02	-	-	-	-	0.48	
	3			0.05	-	-	-	-	0.46	
	4			0.08	-	-	-	-	0.44	
	5			0.1	-	-	-	-	0.42	
	6	M		-	1.0	-	-	-	0.45	Immersed liquid : W
	7			-	2.0	-	-	-	0.42	
	8			0.08	1.0	-	-	-	0.42	
	9			0.02	2.0	-	-	-	0.40	
II	1	P	100	-	-	-	-	-	0.40	Curing time : 14, 56, 91 days
	2		100	-	-	-	-	-	0.40	
	3		80	-	20	-	-	-	0.40	
	4		60	-	40	-	-	-	0.40	
	5		90	0.05	-	-	10	-	0.40	Immersed liquid : W
	6		80	-	-	20	-	0.41		
	7		90	-	-	-	10	0.42		
	8		80	-	-	-	20	0.44		
III	1	M	100	-	-	-	-	-	0.50	Curing time : 28 days
	2		100	-	-	-	-	-	0.40	
	3		80	-	20	-	-	-	0.41	
	4		60	0.05	2.0	-	-	-	0.41	
	5		90	-	-	-	10	-	0.40	Immersed liquid : W
	6		80	-	-	-	20	-	0.39	
	7		90	-	-	-	-	10	0.41	
	8		80	-	-	-	-	20	0.43	

P : Paste specimen M : Mortar specimen W : Water
 AE : Air Entraining agent SP : Superplasticizer
 F.a : Fly ash

보기위한 것으로 AE제를 시멘트 중량의 0.02~0.1wt.%의 범위로, SP를 1.0~2.0wt.%의 범위로 사용하였다. 모르타에 쓰인 세골재는 주문진산 표준사를 사용하였고 시멘트 1에 대하여 브래 3의 중량비로 혼합하였다

Series II은 각종 혼합재를 첨가하고 AE제를 0.05 wt.%로 고정한 cement paste이다.

Series III은 역시 각종 혼합재를 첨가하고 AE제를 0.05, SP를 2.0wt%로 고정한 cement mortar이다.

2.3. 동결융해시험

2.2.항에서 제작한 시편을 0 cycle로 하여 ASTM C 666에 준하여 동결융해 시험을 실시하였다.

Series II에 대하여 양생기간의 영향을 알아보기 위해 양생기간을 14, 56, 91일간 각각 수중양생한 후 동결융해 시험을 실시하였다.

시편의 내부온도는 -18~5℃를 1 cycle로 하여 자동적으로 변화되도록 제어하고 1 cycle 당 소요되는 시간은 약 3~4시간이었다.

동결융해시험은 300 cycle까지 또는 상대동탄성계수의 값이 60% 이하가 될 때까지 계속 실시하며 30 cycle마다 시편을 꺼내어 동탄성 계수, 길이 및 중량변화를 측정 및 수은압입법에 의한 porosimeter로 기공율을 측정하여 시편의 동결융해에 의한 열화정도를 측정하였다.

2.4. 상대동탄성계수 측정

상대동탄성계수는 KSF 2437에 따라 500~1000Hz의 범위로 진동하는 구동 단자를 눌러주어 그때의 공명진동 주파수를 측정하여 계산하였다.

동결융해를 받지 않을 때(0 cycle)의 가로 1차 진동주파수(f_0), 동결융해 n cycle 후의 가로 1차 진동주파수(f_n)를 측정하여 n cycle 후의 상대동탄성계수 P_n 을 구하였다.

$$P_n = (f_n/f_0)^2 \times 100(\%)$$

또한, 상대동탄성계수의 값이 60% 이하가 되거나 시험이 끝날 때의 cycle의 수를 N, 동결융해에 노출이 끝날 때의 cycle의 수(본 실험에서는 300 cycle)를 M이라 하면 내구성지수(durability factor)DF는

$$DF = P_n N / M$$

으로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 동결융해저항성에 미치는 혼화제의 영향

Series I에 대한 동결융해 cycle의 수에 따른 시편의 열화상태를 알아보기 위하여 30 cycle마다 공명진동주파수를 측정하여 상대동탄성계수의 변화를 구하여 Fig.2에 나타내었다 전체적으로 감소하는 경향을 나타내고 있는데 이것은 동결융해가 진행됨에 따라 수분의 침투로 인한 조직의 이완으로 공명진동주파수가 낮아지기 때문인 것으로 생각된다.

혼화제를 첨가하지 않은 시편 I-1(P, M)의 경우 혼화제를 첨가한 나머지 시편보다 상대동탄성계수의 감소가 현저하였다. 특히 mortar 시편인 I-1(M)의 경우 300 cycle에서 60% 이하의 값을 보이고 있다.

또한 AE제나 SP를 단독으로 첨가한 것보다는 두 혼화제를 함께 첨가한 경우 (I-8, I-9)가 더 우수하였다. 이것은 AE제에 의한 공기연행 효과와 SP에 의한 감수효

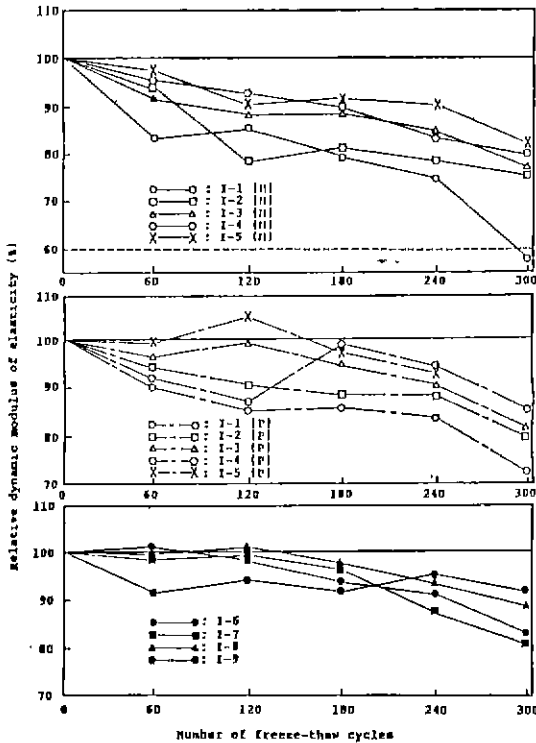


Fig.2. Relative dynamic modulus of elasticity of specimen(series I) subjected to freezing and thawing.

과가 동시에 작용하기 때문인 것으로 생각된다.

동해의 기본적인 mechanism은 시멘트 페이스트 내에 있는 모세관수의 동결로 인한 조직의 팽창으로 설명할 수 있다. Fig.3은 60 cycle마다 길이변화율을 나타낸 것이다. 혼화제를 첨가하지 않은 I-1은 모세관수의 동결로 인한 팽창을 흡수해 주지 못해 크게 팽창하고 있으나 혼화제를 첨가한 나머지 시편들은 그 팽창량이 적은 것을 알 수 있었다 이것은 AE제에 의해서 도입된 연행공기가 그 팽창을 흡수해 주기 때문이라 생각된다. 일반적으로 SP를 첨가하면 공기량에는 거의 변화가 없는 것으로 알려져 있으므로¹⁰⁾ AE제만을 첨가한 시편이나 AE제와 SP 모두 첨가한 시편이나 그 팽창의 정도는 비슷한 것으로 나타났다.

시편들의 X-선 회절분석결과, 종류가 다른 시료간에 수화생성물의 차이는 거의 찾아볼 수 없었고 단지 시간의

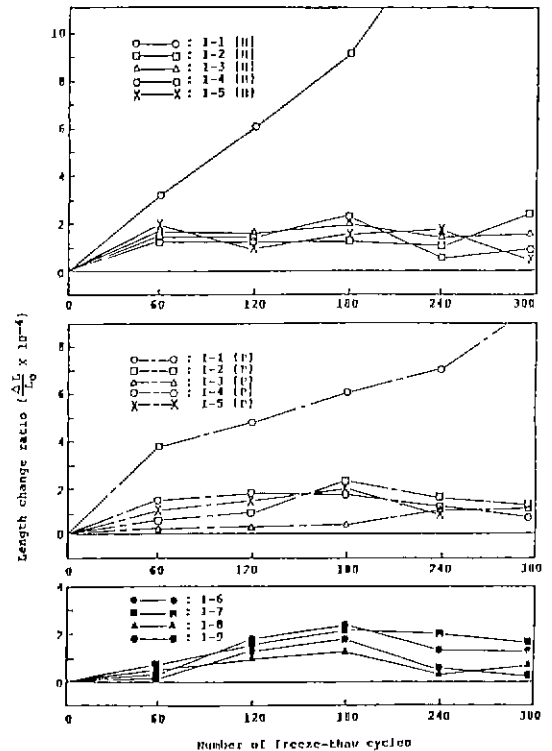


Fig.3. Length change ratio of specimens(series I) subjected to freezing and thawing.
 L_0 : Initial length of specimen
 ΔL : Length change of specimen subjected to freezing and thawing.

경과에 따른 수화진행으로 인한 피크강도만의 변화가 관찰되었으며 이것은 동결융해가 주로 물리적인 작용에 의한 것이라는 것을 알 수 있다.

3.2. 동결융해저항성에 미치는 혼합재의 영향

Series II와 series III는 paste와 mortar 시편에 대해서 slag, 규조토, fly ash 등의 혼합재의 양을 달리하면서 혼합하였을 때 이들이 동결융해저항성에 미치는 영향을 알아보기 위한 것이다. 또한 series II에 대하여 양생기간을 14, 56, 91일로 달리하여 동결융해시험을 실시하였다.

Fig.4에서 알 수 있듯이 양생기간 14일의 규조토와 fly ash를 혼합한 시편(II-5~8)의 동결융해저항성이 plain 시편인 II-2보다 떨어지는 것을 알 수 있었다. 이렇게 낮은 동결융해저항성을 갖는 이유는, 규조토를 혼합했을 때

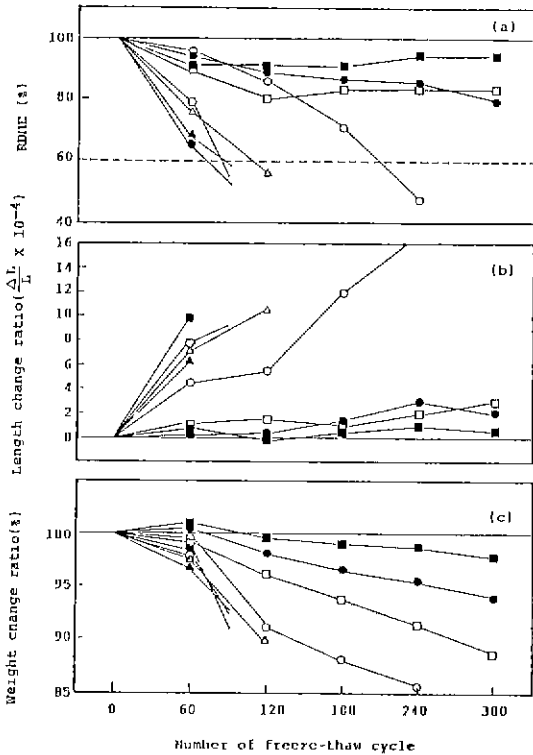


Fig.4. (a) Relative dynamic modulus of elasticity (b) Length change ratio and (c) Weigh change ratio of specimens (series II) cured normally for 14 days and subjected to freezing and thawing.

○—○ II-1 ●—● II-2 □—□ II-3 ■—■ II-4 △—△ II-5 ▲—▲ II-6 ○—○ II-7 ●—● II-8

Fig.1에 나타난 바와 같이 본 실험에서 사용한 규조토는 soluble silica와 일부 활성이 낮은 α-quartz로 이루어져 있어서 soluble silica와 반응성이 높은 α-cristobalite를 함유하는 규조토보다 낮은 pozzolanic reactivity를 가지기 때문에 양생초기인 14일에 있어서는 조적이 치밀화되지 못한 상태일 것이라고 생각된다⁹⁾. 또한, fly ash 혼합의 경우 Table 1에서 보듯이 약 9%의 감열감량을 발생하고 이것은 잔류탄소분의 연소 때문이며 그 탄소성분이 AE제를 흡착하여 AE제의 공기연행효과를 저지시키기 때문인 것으로 생각된다¹⁰⁾. 그러나 이들 혼합재를 혼합한 시편들의 경화체가 양생시간이 증가할수록 보통 포틀랜드 시멘트만의 경화체보다 동결융해 저항성의 향상정도가 더 큰 것을 볼 수 있었다(Fig.5). 특히 slag 40% 혼합시편인 II-4는 양생시간에 관계없이 가장 우수한 내동결융해성을 나타내었다.

14일간 수증양생을 거친 시멘트 페이스트(series II) 시편들의 수온압입법에 의해 기공크기 분포 측정결과 Fig. 6은 앞서 결과와 마찬가지로 내동결융해성이 좋은 시편 II-4가 가장 porosity가 낮는데 이것은 미립의 slag 분말

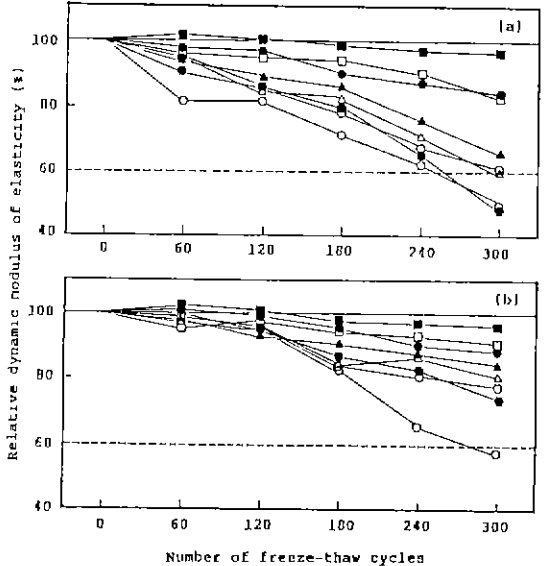


Fig.5. Relative dynamic modulus of elasticity of specimens (series II) cured normally for (a) 56 days and (b) 91 days and subjected to freezing and thawing.

○—○ II-1 ●—● II-2 □—□ II-3 ■—■ II-4 △—△ II-5 ▲—▲ II-6 ○—○ II-7 ●—● II-8

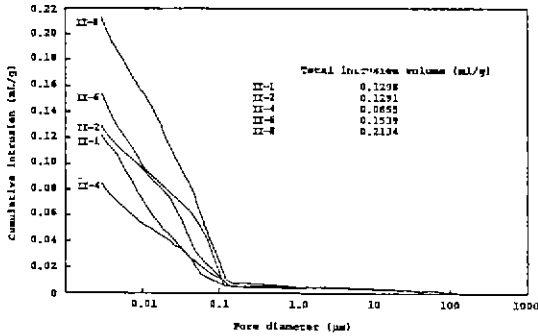


Fig. 6. Pore size distribution curves of specimens (series II) cured normally for 14 days.

이 pore 를 채우는 한편 잠재수경성의 발현으로 조직이 치밀화되었기 때문인 것으로 생각된다. 또한 동결융해저항성이 낮은 시편 II-6와 II-8의 경우는 양생기간이 짧아 pozzolan 반응이 채 일어나지 않았기 때문에 높은 porosity 를 보이고 있다. Marsh¹¹⁾ 등에 의하면 plain 시편의 경우, 양생기간이 증가할 수록, 수화물이 모세관 공극을 채워서 총기공율은 감소하나 fly ash 를 첨가한 시멘트 경화체의 경우는 비다공성 물질인 Ca(OH)₂가 다공성인 CSH 로 변화하기 때문에 기공율은 오히려 증가한다고 보고하였다. 그러나 본 실험에서는 이러한 영향이라기 보다는 규조토의 경우 pozzolan 반응성이 낮기 때문이고, fly ash 의 경우도 품질이 좋지않아 양생초기 단계에서의 반응이 미약한 때문인 것으로 생각된다. 또한 II-1과 II-2의 경우 거의 비슷한 기공 크기 분포를 보이지만 (Fig.6) 큰 동결융해저항성의 차이를 나타내는 것은 AE 제에 의한 공기연행효과 때문인 것으로 생각된다.

양생시간에 따른 혼합체의 영향을 보기 위하여 내구성 지수(durability factor)를 Fig.7에 표시하였다. 양생시간의 증가에 따라 내구성지수는 증가하고 있으나 Plain 시편의 경우(시편 II-1, 2)보다는 규조토나 fly ash 혼합시편인 II-5~8의 경우가 훨씬 빨리 증가하고 있다. 이것은 양생기간이 증가할 수록 pozzolan 반응이 진행하여 조직을 치밀화 시키기 때문인 것으로 생각된다.

즉, paste 시편에 혼합재를 치환혼합할 경우 pozzolan 반응에 의해 강도가 채 발현되기도 전에 초기 동해를 받을 경우, 팽창을 흡수하지 못하고 미세한 균열이 시편 전체에 걸쳐 발생하게 되어 동결융해저항성은 상당히 나빠게 된다. 본 실험에서 사용된 규조토의 경우 soluble silica 의 양이 적어서 pozzolanic activity 가 나쁘기 때문에 장

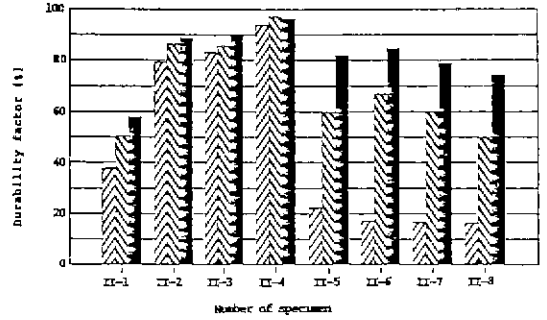


Fig. 7. The effect of curing time on the durability factor of specimens (series II) subjected to freezing and thawing.

14 days 56 days 91 days

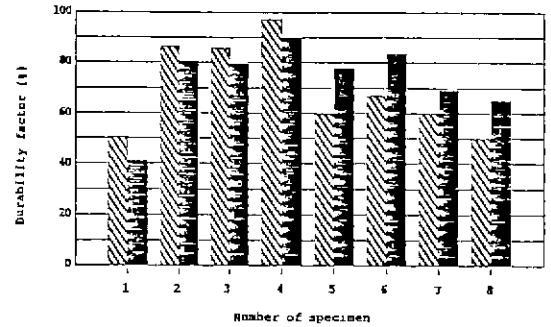


Fig. 8. Durability factor of specimens (series II, III) subjected to freezing and thawing in water.

II-56 III-28

기양생 뿐 아니라 적절한 양생조건이 필요하게 되며, fly ash 의 경우 함유된 탄소분의 양이 증가함에 따라 동일 공기량을 얻기위한 AE 제의 첨가량은 증가되어야 한다고 생각하며 본 실험에서 fly ash 혼합시편에 사용된 AE 제의 양 0.05wt.%은 동결융해에 의한 팽창을 흡수할만한 충분한 양이 아니었음을 알 수 있었다. 그러나 AE 제를 많이 투입할 경우 강도감소의 영향이 있으므로 잔류탄소량이 적고 pozzolan 반응성이 좋은 fly ash 를 혼합재료로써 사용하는 것이 바람직스러운 것으로 생각한다.

Fig.8은 series II와 series III에 대한 각 시편의 내구성 지수를 나타낸 것이다. series II와 series III를 직접 비교 할 수는 없으나 series III에 있어서 양생시간이 28일 임에도 불구하고 혼합체를 혼합시편들이 전반적으로 우수한 동

결융해저항성을 보여주고 있다. 이것은 SP 에 의한 감소 효과로 인한 동결가능수의 감소 뿐만 아니라 세골재에 의한 팽창의 흡수 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

Cement paste 와 mortar 에 공기연행제 및 고성능감수제의 혼화제와 slag, 규조토 및 fly ash 등의 혼합재를 혼합했을 때 동결융해저항성을 검토해 본 결론은 다음과 같다.

1) 혼화제를 첨가한 시편이 첨가하지 않은 시편보다 훨씬 우수한 내동결융해성을 나타내었다. 이것은 혼화제의 사용으로 동결융해에 의한 조직의 팽창이 흡수되기 때문인 것으로 생각된다.

2) 공기연행제나 고성능감수제를 단독으로 넣은 경우보다 두 혼화제를 모두 첨가한 시편에서 더 우수한 동결융해저항성을 나타내었다.

3) 시멘트에 혼합제로써 slag, 규조토, fly ash 등을 치환혼합한 시편의 동결융해저항성 향상 효과는 slag 시편의 경우가 특히 우수하였다.

4) 혼합재를 혼합한 시편의 경우가 혼합하지 않은 경우보다 양생기간에 따른 내구성 향상 효과가 더 크게 나타났다.

5) paste 시편과 mortar 시편을 비교할 때 세골재에 의한 팽창흡수 역할 때문에 mortar 시편의 동결융해저항성이 더 우수하였다.

REFERENCES

1. 鎌田英治, "凍結作用お受けたコンクリートの舉動と細孔構造," *セメント・コンクリート*, No. 480, 28~35 (1985).
2. T. C. Powers, "A Working Hypothesis for Further Studies of Frost Resistance of Concrete," *Proc. of ACI*, **41** (1945).
3. P. Grübl, *Beton*, **31**(2), 54~58 (1981).
4. G.G. Litvan and P.J. Sereada, "Particulate Admixture for Enhanced Freeze Thaw Resistance of Concrete," *Cem. Conc. Res.*, **8**(1), 53~60 (1978).
5. B.W. Langan and M. Ward, "Significance of Interrupted Testing on the Freeze-Thaw Resistance of Fly Ash Concrete by ASTM C 666 (Method A)," *Cement, Concrete, and Aggregates*, *CCAGDP*, **9**(2), 113~116 (1987).
6. 大和竹史, 添全政可, 江本幸雄, "ツリカフュームを用いたコンクリートの凍結融解抵抗性," *セメント技術年報*, **39**, 122 (1985).
7. H. Cheng-yi and R.E. Feldman, "Dependence of Frost Resistance on the Pore Mortar Containing Silica Fume," *J. Amer. Conc. Inst.*, Sept. ~Oct., 740~743 (1985).
8. M.R. Rixom, "Chemical Admixtures for Concrete," *John Wiley & Sons*, 33-34 (1978).
9. 한기성, "Silica 의 添加가 Pozzolan 反應性에 미치는 影響," *요업학회지*, **11**(1), 10~18 (1974).
10. 笠井芳夫, 小林正凡, "セメント・コンクリート用混和材料," *技術書院*, pp. 91~93 (1986).
11. B.K. Marsh and R.L. Day, "Some Difficulties in the Assessment of Pore Structure of High Performance Blended Cement Pastes," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **42**, 113~121 (1985).