

포틀랜드 시멘트 모르타르의 미세구조와 동결융해저항성에 대하여

이종호 · 장복기

전남대학교 무기재료공학과
(1991년 8월 19일 접수)

Microstructure and Freeze-Thaw Resistance of Portland Cement Mortars

Jong-Ho Lee and Pok-Kie Chang

Dept. of Inorg. Mat., Chonnam Nat'l Univ.

(Received August 19, 1991)

요 약

상이한 혼합수 량(W/C=0.45와 0.50, 혼화제 불첨가) 및 고성능 감수제, 기포 연행제, 발수제와 같은 혼화제를 함유한 포틀랜드 시멘트 모르타르를 제조하였다. 이때 혼화제를 함유한 모르타르의 혼합수 량은 그 반죽물의 작업성이 혼합수 량 W/C=0.50 모르타르(혼화제 불포함) 경우와 같도록 책정하였다. 동결융해 저항성은 wide pore의 특성에 따라 크게 좌우된다. 그러나 기포연행제를 함유한 시편은 wide pore의 량이 큰데도, air pore로 말미암아 좋은 동결융해 저항성을 갖는다. 발수제를 함유한 시편 역시 큰 wide pore량에도 불구하고 그 미조직의 소수성 때문에 동결융해 저항성이 양호하다. 기포 연행제나 발수제를 첨가하면서 동시에 wide pore 형성을 억제하는 조치를 취한다면, 더 효과적으로 동결융해 저항성을 제고시킬 수 있을 것으로 사료된다.

ABSTRACT

For the present experiment five Portland cement mortars are in order: mortars with two different water/cement ratios (W/C=0.45 and 0.50, each having no chemical additive), and those with an additive such as superplasticizer, air-entraining agent or water-repelling agent. We fix the W/C ratio of mortars having additive so that their pastes can yield the same workability as that of the cement mortar of W/C=0.50 with no additive. It is shown that the freeze-thaw resistivity depends heavily on the characteristic of wide pores. Despite a good deal of wide pores, the air-entrained specimen shows a good freeze-thaw resistivity due to appropriate air-pores. And also the specimen with water-repelling agent, which proves to cause the microstructure to become hydrophobic, make good resistance to freeze-thaw cycles in spite of its high wide-porosity. Our suggestion is that the freeze-thaw durability of Portland cement mortar/concrete can be more effectively enhanced by using air-entraining agent or water-repelling agent, and simultaneously by taking proper measures against foaming and/or the increased tendency of wide-pore building due to additive.

1. 서 론

물은 결빙할 때 약 11%의 체적팽창을 일으킨다. 따라서 시멘트 경화체의 모세관공극내에 존재하는 자유수가 주위의 온도강하로 경화체 표면에서부터 동결하게 되면, 이 체적 팽창 때문에 경화체 내부의 未凍結水는 보다 내부로 이동하게 되고 동시에 큰 水壓이 발생한다. 그리고 이 수압은 경화체 안에서 팽창 즉, 인장력으로 작용하며 동결융해작용이 반복됨에 따라 인장력에 약한 시멘트 구조물은 조직의 劣化를 당하게 되고 균열이

발생하기에 이른다^{1,2)}.

동결융해작용에 의한 시멘트 구조물의 劣化는 이와 같이 모세관 공극수(水)에 그 원인이 있으므로, 시멘트 구조물의 동결융해 저항성을 제고키 위해서는, 가) 시멘트 경화체가 모세관 공극을 필수록 소량 함유케 하거나, 나) 결빙시 발생하는 경화체 내부 자유수의 압력을 흡수할 수 있는 기포를 연행시키거나, 다) 경화체를 아예 소수성(hydrophobic)으로 만들어 물이 경화체 외부에서 모세관 공극 안으로 확산해 들어가는 것을 차단하는 방법들이 고려될 수 있다³⁾.

이론적인 견지에서는 위의 3가지 방법이 다 효과적인 동결융해에 의한 시멘트 경화체 조직열화의 방지책으로 사료된다. 그리고 3자 중에서는 나)의 기포연행제 도입보다는 가)의 고성능 감수제에 의한 혼합수량 저하와 혼합재 사용에 의한 경화체 조직의 치밀화 방안이 보다 실용적일 것으로 보인다. 왜냐하면 기포연행은 그만큼 경화체의 강도 강하 등의 물성 열화를 초래할 것이기 때문이다. 또 경우에 따라서는 시멘트 구조물을 撥水性으로 할 필요가 있다.

물론 고성능감수제와 혼합재 및 기포연행제를 동시에 적용하여 시멘트 경화체의 동결융해 저항성을 극대화시키는 연구들이 다수 수행되고 있다^{1,15)}. 그러나 본 연구에서는 근본적인 문제로서 용도가 상이한 가) 고성능 감수제, 나) 기포연행제 및 다) 발수제가 각각 시멘트 경화체(모르타르)의 동결융해저항성에 미치는 영향을, 특히 이들 모르타르의 미세구조 차이를 고려하여⁶⁾ 비교 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 혼화제의 선택

포틀랜드 시멘트 모르타르 시편제조에 사용할 고성능 감수제와 기포연행제를 각각 1종씩 선정하기 위해서, 시판 중의 감수 및 기포연행용 혼화제 10종을 구입하여 우선 예비실험을 수행하였다. 고성능 혼화제 선택을 위한 예비실험은 슬럼프(KS F 2402), 공기함유량(KS F 2401) 및 재령 7일 압축강도(KS F 2405)의 측정 등이다. 시멘트 모르타르 대신 콘크리트 시편을 만들어 실험한 이유는 혼화제 시험방법(KS F 2560)상, 그리고 사용한 혼화제들이 원래 콘크리트 용이기 때문이다. 그리고 혼화제 첨가량은 제조사의 지시서에 따라 취하였다.

10종 혼화제에 대한 예비실험의 결과 중에서 그 효과가 우수한 4가지 혼화제의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에는 혼화제를 함유치 않은 zero(기준) 시편의 물성(슬럼프 6.0 cm, 공기량 1.3%, 압축강도 160 kg/cm²)에 대한 비교치(%)로써 각 혼화제의 영향을 도시하였다. Fig. 1의 시편 II는 A사의 고성능 감수제를 함유하며, 시편 III은 B사의 감수 및 조강형 혼화제를 그리고 시편 VI은 C사의 AE 감수제를, 또 시편 IX는 D사의 감수제를 각각 함유한 것이다.

상기 실험의 결과에 따라 고성능 감수제를 위해서는 Fig. 1의 III(감수 및 조강형 : 이하 WR라 함)을, 그리고 기포연행제로는 Fig. 1의 VI(AE 감수제 : 이하 AP라 함)을 최종 선정하였다. 이들 WR과 AP는 각각 좋은 감수

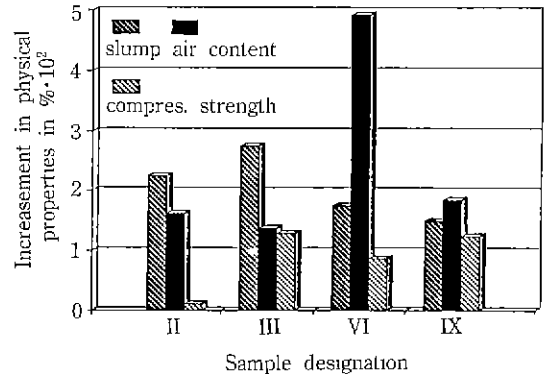


Fig. 1. Effect of some chemical admixtures on the physical properties of concrete.

II: specimen containing super plasticizer, III: waster reducing and rapid hardening type, VI: AE-water reducing agent, IX: water reducing agent

(슬럼프 기준) 및 기포연행 효과를 가져온다.

고성능 감수제로 선택한 WR에 대해서는 또 별도로 본 혼화제가 유동학적(rheological) 거동(Viscosity)에 미치는 영향도 아울러 검토하였다. 이때 시멘트 모르타르 대신 반죽물을 가지고 실험하였는데, 이는 본 실험에 사용한 viscotester가 slurry용이었기 때문이며, 또 감수제나 가소제가 점도에 미치는 영향을 시멘트 반죽물로 실험조사하는 경우가 많다.

WR의 첨가량이 시멘트 반죽물 점도에 미치는 영향을 각각 혼합수량(W/C)과 측정시간에 대하여 Fig. 2와 Fig. 3에 제시하였다.

반죽물 점도는 Haake사의 Viscotester VT-02로 측정하였다. Fig. 2에서 WR 첨가량 0.5 wt% 이상일 때 반죽물의 점도는 특히 측정초기에 극적으로 낮아짐을 볼 수 있다. 또 Fig. 2와 Fig. 3을 비교하면, 반죽물의 점도는 혼합수량(W/C)에 따라 크게 좌우된다. 감수제(가소제) 사용으로 반죽물 固狀입자들의 침전이 일반적으로 가소화되는데, 이로 말미암아 WR 첨가량이 많을 때 점도 측정 후기(Fig. 2의 경우 10분 이후)에 점도가 오히려 증가하는 경향을 나타낸다.

2.2. 시편의 제조

시멘트 모르타르의 미세(기공)구조를 변화시키기 위하여 우선 혼수량(W/C값)을 W/C=0.45와 W/C=0.50 두가지로 정하였다(이들 시편을 이하 WL과 WR라 칭함, Table 1 참고). 이때 시멘트는 시판 중의 1종 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였고 모래는 규격사(KS L 5100)

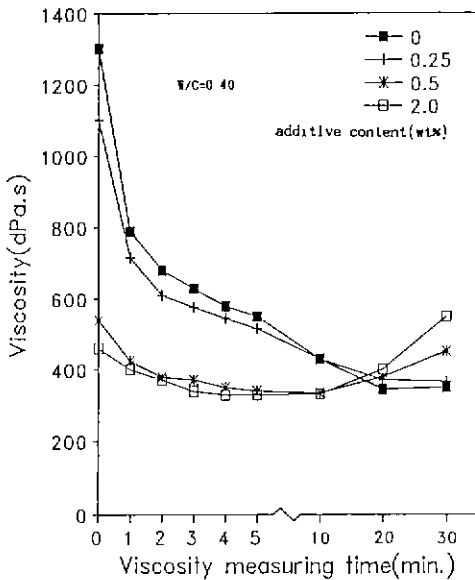


Fig. 2. Effect of water-reducing agent content on the viscosity of cement paste (W/C=0.40) in dependence on time.

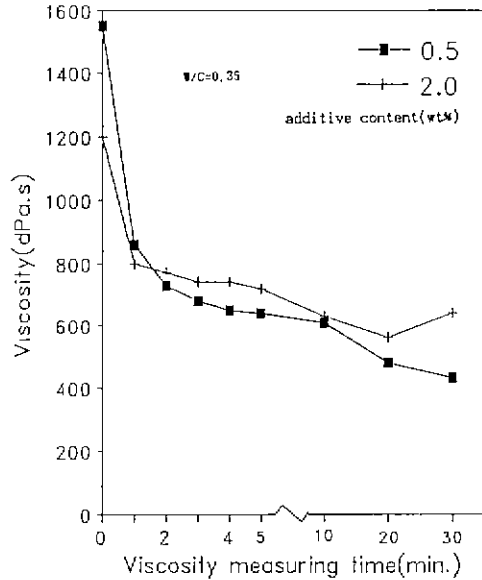


Fig. 3. Effect of water-reducing agent content on the viscosity of cement paste (W/C=0.35) in dependence on time.

Table 1. Mix Relation of Specimens and their 7-days strength

Specimens	W/C	Additive (wt%)	7-days compression strength (kg/cm ²)
WH	0.50	—	279
WL	0.45	—	385
WR	0.44	0.5 ¹⁾	462
AP	0.48	0.5 ²⁾	295
HP	0.50	0.5 ³⁾	290

¹⁾ III of Fig. 1; water reducing agent

²⁾ VI of Fig. 1; air-entraining agent

³⁾ Ca-stearate; hydrophobic additive

Ordinary Portland cement (KS L 5201) and sand (KS L 5100) were used for the preparation of specimens.

를 사용하였다. 그리고 혼화제를 사용한 경우는 감수 효과를 고려하여, AP의 시편은 W/C=0.48(W/C=0.50에 대하여 4% 혼수량 절감) 그리고 WR의 시편은 W/C=0.44(W/C=0.50에 대하여 혼수량 12% 절감)으로 제조하였다. 또 HP의 경우는 혼수량을 W/C=0.50으로 하였다.

Table 1에 각 시편들의 배합관계를 표시하였다. 시편 제조는 1) W/C의 대소에 따른, 그리고 2) 반죽물의 작업성(슬럼프)이 같은 조건하에서(즉 W/C=0.50의

WH 기준) 각 혼화제의 도입에 따른 동결융해 저항성 변화관계를 비교 고찰할 수 있도록 계획하였다.

모르타르 시편은 KS L 5105(수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법)에 따라 준비한 반죽물을 4×4×16 cm³ 금형에 넣어 진동 치밀화하여 제조하였다. 이 시편들은 탈형 후 7일간 실온에서 수중양생하였으며, 이 채령 7일 시편들을 동결융해 저항성 연구실험에 사용하였다. 참고로 이 시편들의 압축강도를 Table 1에 제시하였다.

2.3. 실험방법

위에서 언급한 7일 수중양생의 포틀랜드 시멘트 모르타르 시편들을 1차로 -20℃의 공기 중에 1일 이상 정지하였고, 그 다음 이 시편들을 다시 실온(20℃)의 수중에 1일 이상 양생하였다. 이러한 동결-융해작용을 반복하면서, 그 때의 각 시편들의 길이변화와 무게변화를 측정하였다.

시편의 미세구조와 동결융해 현상과의 관계를 조사하기 위하여, 수중양생 7일 시편들의 기공구조 분석을 수행하였다. 기공구조 분석은 N₂ gas의 흡착등온선에 의하였다. 또 같은 시편들의 SEM 분석을 실시하여 그 미세구조를 서로 비교하였다.

일정한 기간 반복적으로 동결융해실험을 행한 후, 각

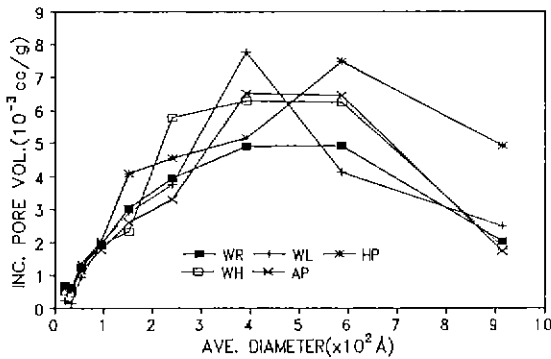


Fig. 4. Incremental pore volume curve of the specimens.

시편들의 표면에 나타난 균열의 정도를 관찰하였으며, 또 이 시편들의 강도를 측정하여 다른 물성들과 연계해서 검토하였다.

2.4. 약자설명

기공구조분석과 관계하여 사용되는 용어 및 약자들은 다음과 같다 :

Micropore - 직경(D)이 $D < 15(\text{Å})$ 인 기공들⁷⁾

Wide pore - 직경이 $15 < D < 3000(\text{Å})$ 의 기공들⁷⁾

Air pore - (기포연행체에 의해 생긴) 직경 약 0.1 mm의 기공들⁸⁾

S_{Bel} - BET 이론에 의한 비표면적

$V_{\text{mp,wp}}$ - micropore와 widepore의 비용적

$S_{\text{mp,wp}}$ - micropore와 widepore의 비표면적

$D_{\text{av,mp,wp}}$ - micropore와 widepore의 평균직경

$D_{\text{av,BET}}$ - BET 이론에 의한 전 pore의 평균직경 ($=4V/S$)

구형 또는 입방체 pore model을 전제.

본 기공구조 분석(V_{wp} , S_{wp} , $D_{\text{av,wp}}$)은 Micrometrics社의 ASAP 2000에 의하여 이루어졌으며, 본 기기는 BJH (Barrett, Joyner and Halenda)이론을 활용하여 컴퓨터로 자동해석 및 분석함.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기공구조분석

동결융해실험 직전의 수중 7일 양생 시편에 대하여 행한 N_2 gas 흡착 실험결과를 Fig. 4에 도시하였다. 흡착등온선과 탈착등온선은 hysteresis loop를 형성하고 또 이 loop의 모양은 각 시편간에, 특히 HP시편의 경우, 차이를 나타내나 본 실험 연구에서는 흡착등온선만을

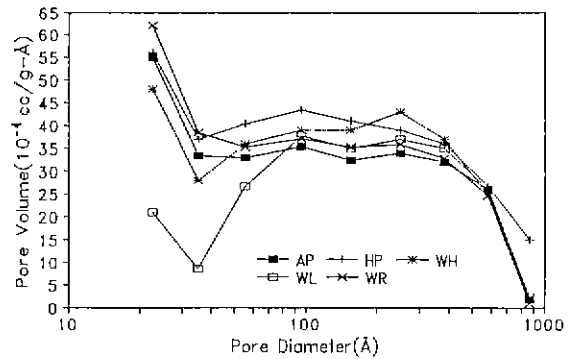


Fig. 5. Pore diameter distribution curve of the specimens.

기공구조 분석에 사용하였다.

우선 WH와 WL 시편을 비교하여 보면, $W/C=0.50$ (high)인 WH는 일반적으로 기공직경이 약 200Å 보다 큰 wide pore 에서 $W/C=0.45$ (low)인 WL보다 많은 흡착을 보여주고 있다. 이는 곧 WH 경우 큰 기공들을 상대적으로 다량 함유하고 있다는 의미이다. 단 WL 시편은 기공직경 약 400Å 에서 WH보다 높은 흡착량, 즉 다수의 기공분포를 보여준다.

WL과 W/C 값이 비슷한 WR($W/C=0.44$)의 경우를 비교하여 보면, WL의 흡착곡선의 특징인 직경 약 400Å 에서의 높은 peak와 또 wide pore (직경 약 830Å)에서의 약간 많은 흡착을 제외하고는, WL과 WR는 거의 동일한 기공분포를 나타낸다

기포연행체를 함유한 AP($W/C=0.48$)와 $W/C=0.50$ 의 WH는, 후자(WH)의 경우 직경 약 240Å 의 비교적 작은 wide pore 를 다수 함유하고 있는 점 외에는, 서로 매우 비슷한 흡착관계를 보여주고 있다. air pore 는 일반적으로 평균직경 $0.1\text{ mm}(10^2\text{ }\mu\text{m}=10^6\text{ Å})$ 의 기공을 지칭한다⁸⁾(Fig. 6의 AP 시편 SEM 사진에서는 기포연행체로 인하여 $100\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 의 air pore 가 도입된 것을 볼 수 있다). 그런데 N_2 gas 흡착으로 포착할 수 있는 기공의 직경은 약 $3000\text{Å}(0.3\text{ }\mu\text{m})$ 이하이므로 AP의 흡착량(Fig. 4)에는 대부분의 air pore 량이 포함되어 있지 않음을 알 수 있다.

HP 시편($W/C=0.50$)은 직경 약 500Å 이상의 wide pore 에 있어 많은 분포를 보여주고 있다. 같은 $W/C=0.50$ 의 WH경우보다 wide pore 흡착량이 훨씬 크게 보이는데, 이는 소수성 첨가제의 도입으로 물-첨가제간의 혼합이 잘 이루어지지 않음으로 해서 큰 기공들이 형성되기 때문으로 사료된다(Fig. 6 HP 그림 참조).

각 시편에 대한 N_2 gas 흡착실험의 결과를 Table 2에



Fig. 6. SEM micrograph of AP (:left)- and HP (:right)-specimen after 7-days curing in 20°C water.

제시하였다. Fig. 4에서와 같이 WH는 WL보다 wide pore (용적 및 표면적)를 많이 갖고 있다. 그런데 흥미있는 것은 wide pore의 평균크기이다. 평균직경은 WL이 WH보다 210.1 : 179.9로서 훨씬 크게 나타나 있다. wide pore의 표면적 및 용적이 공(共)히 작은 WL의 pore 직경이 WH경우보다 크다는 사실은 WL시편에 상대적으로 큰 wide pore가 비교적 다수 함유되어 있음을 의미한다(Fig. 4의 WL 곡선 참조).

Micropore는 wide pore와는 반대로 WL경우에 있어 WH에서 보다 큰 기공 용적 및 표면적 값을 보이고 있다. 이는 W/C의 차이에 따른 기공구조 변화의 일반적인 경향에⁷⁾ 상부하는 것이며, 그 이유는 W/C가 작은 시멘트 경화체에서는 수화물이 본래 작은 기공(원래 혼합수가 차지했던 공간)으로 석출되면서 원래 작은 기공들을 더욱 작게 만들기 때문이다.

WR 시편은 모든 시편들 중에서 가장 작은 평균기공 크기($D_{av,wp}$ 와 $D_{av,BET}$)를 보여준다. 이는 감수제의 가스 효과로 말미암아 혼합수가 균일하게 잘 분산된 것 때문으로 보인다. 또 WR경우는 이 분산효과에 따라 V_{wp} 는 WL과 유사하면서도 S_{mp} 는 WL보다 크게 나타나 있다. 즉 비교적 작은 크기의 wide pore가 다수 분포되어 있다. 또 WR(W/C=0.44)는 W/C=0.45인 WL과 대체로 비슷한 wide pore data를 보이지만, micropore에 있어서는 여타의 시편들처럼 WL과 상당히 다르다. 즉 micropore의 표면적 및 용적이 WL경우의 절반($S_{mp}=1.39 : 0.59$)에도 미치지 않는데, 이는 AP에서와 마찬가지로, WR로 인한 수화 지연작용 때문으로 사료된다.

AP 시편의 pore data는 대강 WL과 WH의 중간(V_{wp} , S_{wp} , $D_{av,wp}$) 값을 보이고 있다. 물론 전술한 바와 같이 Table 2의 pore data에는 AP 시편의 air pore data 대부분이 포함되어 있지 않다.

물과 혼합이 잘 안되는 소수성 첨가제를 함유한 HP

Table 2. Pore Data of Specimens

Specimen (W/C)	WH (0.50)	WL (0.45)	WR (0.44)	AP (0.48)	HP (0.50)
$S_{BET}(m^2/g)$	6.02	5.76	5.98	5.68	6.56
$V_{wp} \cdot 10^{-3}(ml/g)$	27.294	24.281	23.379	24.697	30.799
$S_{wo}(m^2/g)$	6.07	4.62	6.03	5.74	6.76
$D_{av,wp}(\text{Å})$	179.9	210.1	155.1	172.2	182.4
$V_{mp} \cdot 10^{-3}(ml/g)$	0.276	0.621	0.215	0.220	0.206
$S_{mp}(m^2/g)$	0.71	1.39	0.59	0.58	0.58
$D_{av,BET}(\text{Å})$	179.9	170.9	154.6	172.2	173.0

시편에서는 최대의 V_{wp} 값을 볼 수 있다. 이는 같은 W/C=0.50인 WH 시편보다 약 10% 이상 큰 값이다. 그리고 주목할만 하게도 S_{BET} 값이 모든 시편들 중에서 가장 크게 나타나 있다.

Fig. 5에 각 시편들의 기공경 분포도를 도시하였다. WH시편은 기공경 약 250Å에서 maximum을 나타내며, WL은 wide pore(100~370Å)의 분포도가 WH보다 낮으나 이 범위에서 균일한 분포를 보여준다. 또 WL은 직경 20~100Å의 범위에서 다른 시편들보다 훨씬 적은 분포를 보여주는데, 이는 혼합수량(W/C)이 작아서 혼합이 W/C가 큰 다른 경우보다 비교적 잘 안된 때문인 듯하다.

WR 시편은 직경 약 20Å에서 많은 분포를 보이는데, 이는 WR의 가스작용으로 혼합수의 작용이 잘된 때문으로 사료된다. 또 같은 이유로 직경 35~350Å의 역에서 균일한 기공분포를 보여준다.

HP 시편의 경우는 같은 W/C=0.50인 WH(maximum 250Å)와 비교하여 maximum이 직경 약 100Å에서 나타나고 있다. 이는 HP 자체가 물과는 혼합이 안되지만, 반면에 HP에 의해 排水된 혼합수가 이 반발력에 의해 시멘트와 보다 집중적으로 혼합된 때문인 것 같다. 한편

감수효과 약 4%의 AP 시편은 WR경우와 비슷한 분포, 즉 직경 35~350Å 범위에서 균일한 분포를 보여주고 있다.

3.2. SEM 분석

Fig. 6은 AP와 HP 시편의 SEM 사진이다. HP 시편은 소수성 첨가제로 반죽물의 wetting 및 혼합이 불량하여 생긴 큰 기공들을 함유한다. 그리고 이들 기공들은 Fig. 4에서와 같이 wide pore 흡착량을 증가시키는 요인이 되는 것 같다.

AP 시편에서는 기대했던 바 대로 air pore들이 많이 생성되어 있다. 일반적으로 기포연행체를 함유한 시멘트 구조물이 탁월한 동결융해 저항성을 갖기 위해서는 모세관 공극보다 직경이 훨씬 큰 air pore량 뿐만 아니라, 이 기공들은 전 시멘트 경화체를 통하여 균일하게 서로 고립되어 분산해 있어야 한다. 즉 이 기포 간격 계수(spacing factor)는 시멘트 경화체내의 한 점에서부터 인접한 air pore까지의 最短距離의 통계적 평균거리를 말하며 ≤ 0.25 mm에 달할 필요가 있다²⁾(Fig. 7 참조). 그리고 이들 air pore 중에서도 특별히 직경이 ≤ 0.3 mm인 기공들이 특히 적합하다고 한다²⁾. 이들은 시멘트 구조물이 충분히 습윤되더라도 아직 물로 채워지지 않은 상태에 존재하며 그로써 결빙시 발생하는 모세관 공극

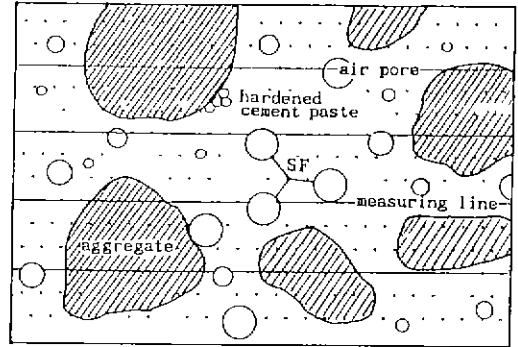


Fig. 7. Schematized representation of air-entrained concrete. The horizontal lines represent the microscopic measuring lines (SF; spacing factor).

수만을 흡수할 수 있다. 본 연구실험의 AP 시편에서는 직경 약 0.3 mm의 air pore가 전체 air pore의 약 절반에 달하였으며, 기포간격계수가 약 0.20~0.25 mm인 경우도 전체 시멘트 경화체의 대략 2/3에 이르렀다.

7일간 수중 양생한 시편들에 대하여 동결-융해 반복 작용(90회 이상; 3.3 참조)을 거친 후 SEM 분석한 결과를 Fig. 8에 제시하였다. WH시편은 동결융해 반복으로 인하여 생긴, 모든 시편들 중에서 가장 돋보이는 느슨한 조직을 보여준다. WL시편에서는 WH보다 미세구조는

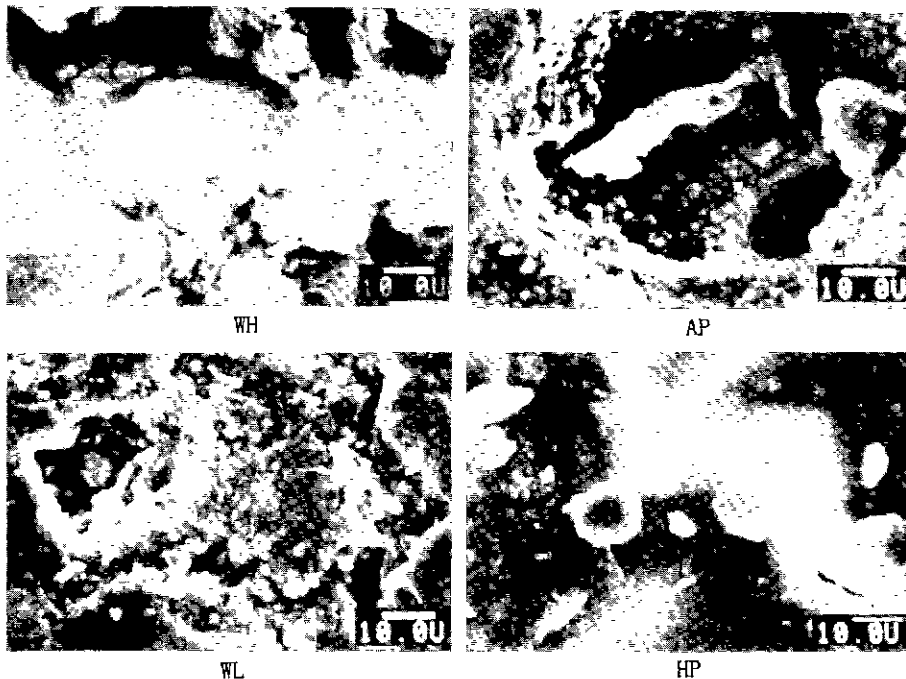


Fig. 8. SEM micrograph of the specimens after 8 times freeze-thaw tests.

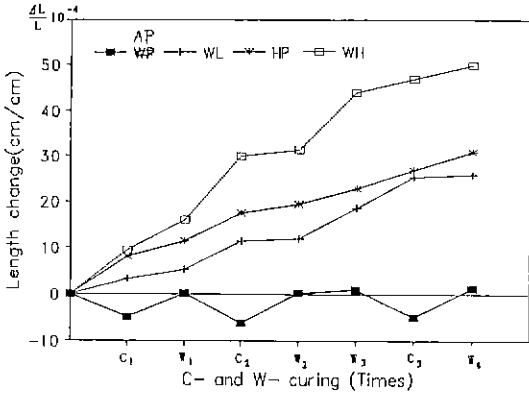


Fig. 9. Length change of the specimens in the course of worm (W) and cold (C) curing (W: in water at ca. 20°C, C: -20°C air-curing).

치밀하나 큰 균열이 형성되어 있다. AP시편에서도 air pore 표면에 균열이 보이며, HP 시편에서는 발계 보이는 두터운 곡선대의 부위를 따라 균열이 가 있음을 볼 수 있다. 즉 Fig. 8의 SEM 결과로 모든 시편들에서 동결융해작용으로 인하여 미세조직에 균열이 생성되었음을 확인할 수 있다.

3.3. 동결융해실험

동결융해 저항성 실험은 길이변화, 흡수율, 압축강도, 균열형성 등을 조사함으로써 수행하였는데, 균열형성의 경우는 육안으로 균열을 확연히 관찰할 수 있을 때까지 동결(-20°C)과 융해(실온의 수중 경치)작용을 반복하였고(90회 즉 90주 이상), 기타 항목의 실험기간은 통산 8주간으로 정하였다

Fig. 9와 Fig. 10에 8주간 동결융해 정치시의 길이변화와 흡수율 관계를 도시하였다. (C, W)_n에서 C는 동결, W는 융해 그리고 n은 각 정치의 회차수를 표시한다(각 정치의 회차 사이의 기간은 대략 1주일). 동결과 융해를 반복함으로써 시멘트 경화체의 조직이 느슨해짐을 볼 수 있는데, WH와 AP 시편간의 차이는 매우 인상적이다. AP의 경우는 반복적인 동결과 융해의 조건 변화에도 시편의 원길이가 거의 그대로 보존되고 있다. HP(W/C=0.50) 시편은 발수제의 첨가로 같은 W/C=0.50인 WH보다 흡수율 증가 및 길이변화가 훨씬 작으며, 오히려 WL(W/C=0.45) 시편과 대체로 비슷한 경향을 나타내고 있다. HP 시편의 WH 경우보다 훨씬 더 큰 wide pore 용적을 고려한다면(Fig. 4 참조), W/C를 저하시키고 동시에 반경이 작은 wide pore를 도입할 수 있는 발수제 첨가는 동결융해 저항성에서 매우 좋은 결과를 가져올

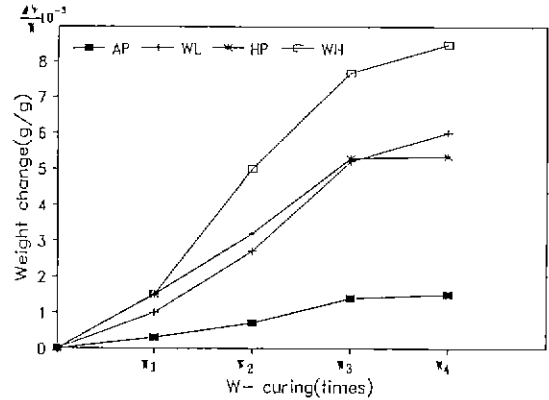


Fig. 10. Weight change of the specimens in the course of worm curing.

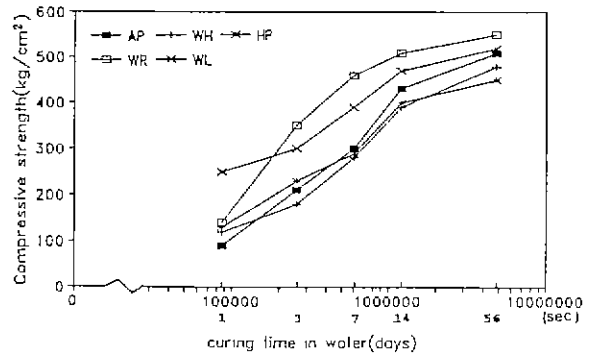


Fig. 11. Strength development of the specimens during water curing.

수 있을 것으로 기대된다. 그리고 WR 시편의 길이변화 및 흡수율 관계는 WL보다 더 좋았으나 그 정도는 별 큰 차이가 없었다.

Fig. 11에 각 시편들을 수중에 8주간 계속적으로 양생시켰을 때 나타내는 강도를 양생기간에 따라 도시하였다. 그리고 Table 3에는 8주간 동결융해를 교대로 정치한 후 각 시편들이 나타내는 강도와 또 이를 Fig. 11의 56일 강도에 대비한 값, 즉 동결융해반복으로 인한 강도의 감소 정도를 나타내었다.

우선 8주간 동결과 융해를 교대로 정치한 후 각 시편들이 나타내는 강도의 절대치를 비교하면, WH 시편은 그 W/C(=0.50)에 상응하게 가장 낮은 강도를 보인다. 그러나 W/C=0.48로서 W/C=0.45인 WL보다 혼합수량이 많은 AP 시편은 WL(425 kg/cm²)보다 오히려 약 14% 정도 더 높은 강도를 보인다.

각 시편들을 수중에 같은 기간(56일) 동안 연속 양

Table 3. Compressive Strength Difference Due to Frost-Thaw Curing

	WH	WL	WR	AP	HP
56-days Compr. Strength (kg/cm ²) (:I)	479	524	548	508	452
Compr. Strength (kg/cm ²) after 8 times (weeks) frost-thaw curing (:II)	380	425	—	480	395
Strength reduction in % ¹⁾	-20.7	-18.8	—	-5.6	-12.7

$$*1) = \frac{I - II}{II} \times 100$$

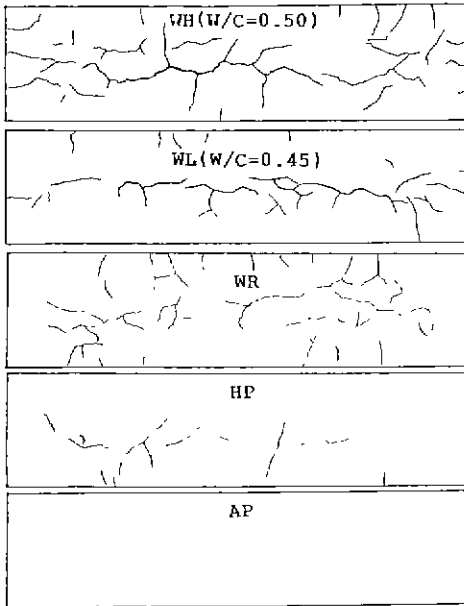


Fig. 12. Crack building after 90-times frost-thaw cycling.

생시켰을 경우 나타내는 강도와 비교하여 보아도, WH 시편은 약 20.7%의 강도 감소로서 역시 가장 큰 동결융해 영향을 입은 셈이다. AP 시편은, 앞서의 길이변화결과 (Fig. 9)와는 달리, 약 5.6%의 감소를 보이는데, 이 차이는 동결융해작용으로 인한 시멘트 경화체 미세조직의 열화로 인한 것이라기 보다는 동결시 수화진행이 거의 중단되는 때문에서 오는 결과로 보아야 할 것이다. 또 HP 시편의 경우는, 56일 강도대비시 약 12.7%의 감소에 그쳐 WL 경우(18.8%)보다 양호하다. 전반적으로 압축 강도의 비교로 본 결과도 길이변화나 흡수율 관계에서 고찰한 결과와 일치한다.

동결융해작용을 90회(90주) 이상 반복하여 각 시편 표면에 균열이 형성된 것을 Fig. 12에 도시하였다. 본 그림에서 厚線으로 표시된 부분은 육안으로 확인된 균열을 나타내며, 이 육안으로 인지되는 크기를 기준으로

하여 균열의 세기에 따라 선의 굵기를 상대적으로 약하게 표시하였다. 그림을 보면, 동결융해 저항성이 AP>HP>WR>WL>WH순으로 좋게 나타나 있으며, AP 시편의 경우는 균열이 육안으로 확인되지 않았다(그러나 Fig. 8의 SEM 사진에서는 air pore 표면에 균열을 확인할 수 있다)

동결융해 반복으로 시멘트 모르타르가 경험하는 미세 조직의 열화, 즉 균열생성 정도는 위에서 고찰한 강도 감소의 경향(Table 3)과 잘 일치한다. 즉 동결융해작용으로 시편길이와 흡수율 증가가 클수록 그러한 시편은 심한 균열형성을 나타내게 된다. 다만 HP 시편의 경우, 흡수율과 길이변화가 대강 WL과 비슷하면서도 균열생성에 있어서는 훨씬 양호한 결과를 보여준다.

기공구조 분석자료와 Fig. 12의 결과를 서로 비교하여 보면, 1) wide pore가 많을수록 (WH>WL>WR) 동결융해작용의 영향을 크게 받는다. 다만 HP의 경우는 WH보다도 더 많은 wide pore를 함유하면서도, 발수제의 작용 - 모르타르 조직의 소수성화 - 때문에 균열 생성에서 좋은 물성을 나타내는 것 같다. HP 시편은 발수제 함유로 wide pore가 많으면서도 WH만큼 많은 물을 흡수치 않으며 그만큼 기공들은 물로 덜 채워지고, 따라서 이러한 pore water가 결빙하더라도 WH의 pore water가 결빙할 때처럼 큰 수압을 발생치 않아서 좋은 동결융해 저항성을 결과하는 것으로 사려된다. 적당한 계면활성제를 활용하여 발수제 첨가에도 불구하고 wide pore의 생성을 억제할 수 있다면, 더욱 좋은 결과를 얻을 수 있을 것이다. 2) wide pore가 많더라도(WH와 AP는 wide pore량이 비슷함, Fig. 4 참조), 한편 air pore들이 적절히 함유돼 있으면, 이들이 wide pore내의 물이 결빙할 때 발생하는 수압을 흡수하는 작용을 하기 때문에, 역시 좋은 동결융해 저항성을 갖게 된다.

4. 결 론

1. wide pore의 형성을 될수록 억제(W/C의 저하)하는

것이 동결융해 저항성을 위해 좋다.

2. 기포연행제 첨가는 오히려 wide pore 형성을 조장하는 경향이 있다. 그러나 한편 air pore의 작용으로 기포연행제 함유 시편은 좋은 동결융해 저항성을 나타낸다.

3. 기포연행제 함유 시편에서는 수분의 확산이 방해되지 않기 때문에, 방습 등의 목적을 겸한 용도를 위해서는 wide pore의 형성을 억제하면서 발수제를 사용하면 -예: 액상의 발수제 첨가시 emulsifier 사용-, 양호한 동결융해 저항성을 얻을 수 있을 것으로 사료된다(발수제만으로는 wide pore를 더 증가시킴).

REFERENCES

1. 이양수, 김정환, 최상훈, 한기성, "혼합제를 사용한 시멘트 경화체의 동결융해 저항성," 한국요업학회지, **27**(3), 437-443 (1990).
2. D. Knofel, "Einfluß von Frost and Taumittel anf Zementstein und Zuschlag," *Betonwerk + Fertigteil-Technik*, **45**(4), 221-227 (1979).
3. R.J. Detwiler, B.J. Dalgleish and R.B. Williamson, "Assessing the Durability of Concrete in Freezing and Thawing," *ACI Materials Journal*, **86**(1), 29-35 (1989).
4. M. Pigeon, P. Plante and M. Plante, "Air-Void Stability Part I: Influence of Silica Fume and Other Parameters," *ACI Materials Journal*, **86**(5), 482-490 (1990).
5. M. Moukwa, "Deterioration of Concrete in Cold Sea Water," *Cem. Conc Res.*, **20**(3), 439-446 (1990).
6. W. Reichel und A. Günther, "Aussagen zum Frostwiderstand von Beton durch Charakterisierung seines Porensystems," *beton-technik*, **5** (Oktober) 138-140 (1990).
7. P. Chang, "Chemische and Hydraulische Raumänderungen Gemessen an Ausgewählten Zementsteinen," Dissertation, TU Berlin, 1984.
8. W. Czernin, "Zementchemie für Baingenieure," 3. Auflage, S. 137-141, Bauverlag GmbH, Wiesbaden U. Berlin, 1977.