

고온에 노출된 콘크리트 미세조직의 특성
Microstructure Characteristics of Concrete Exposed to
High Temperature

태 순 호*

Soon-Ho Tae

이 병 곤**

Byung-Kon Lee

Abstract

Very often, whether accidentally or intentionally set fire, according as building are elevated, varied or complicated day by day. It is of primary importance that we have a treatment of fire damaged structure. In general, strength and elasticity modulus of heated concrete are reduced. Product background of cement, sand and coarse aggregate differ from country to country, so that thermal behaviour of concrete make a difference in high temperature. To cope with demand, this paper is a study on relation to microstructure and strength reduction. In consequence of experiments, concrete exposed to high temperature are estimating the reduction of mechanical properties in comparison with microstructure characteristics which are obtained from the SEM/EDX, XRD and DSC-TG analysis of heated specimens under various temperature.

국문 요약

고온에 노출된 콘크리트 미세조직의 변화가 강도에 미치는 영향을 규명하기 위하여 현재 건설현장에서 가장 많이 이용하고 있는 배합비와 쇄석으로 시험체를 제작하여 고온에 노출시킨 후 SEM/EDX, XRD 및 DSC-TG로 분석하여 각 온도별로 강도와 미세조직 특성을 분석하였다.

* 서울산업대학교 안전공학과

** 충북대학교 안전공학과 교수

1. 서론

일반적으로 콘크리트가 화재 등과 같은 고온에 노출되면 압축강도 및 탄성계수는 감소한다. 이것은 콘크리트를 구성하는 각 성분의 열특성 때문이며, 그 변화는 단순하지 않지만 주로 콘크리트 내부의 탈수로 인한 시멘트 페이스트의 수축과 골재의 팽창에 의해 생기는 내부균열이 콘크리트의 역학적 성질에 크게 영향을 주기 때문이다.^{1, 2, 3)} 특히, 인장강도 및 탄성계수가 이와 같은 영향을 크게 받는다. 콘크리트구조물의 화재 등으로 인한 고온에서의 성상은 시멘트의 종류, 골재의 성질, 배합비, 함수율, 재령 등에 의해 다르다. 일반적으로 연구·보고된 자료에 의하면, 보통 콘크리트는 상온에서 100℃까지는 물리적인 결합수인 흡착수, 겔수, 모세관수 등 증발 가능한 자유수가 증발하여 화학적으로는 안정하며, 100~400℃에서는 Al_2O_3 , Fe_2O_3 및 Tobermorite 계의 수화물이 탈수하여 겔 및 시멘트수화물이 붕괴한다. 또한 400~600℃에서는 $Ca(OH)_2$ 가 분해되고, 600~900℃에서는 $CaCO_3$ 의 분해로 탈탄산 반응이 일어난다.^{4, 5, 6)}

따라서 본 연구에서는 우리 나라 대부분 건설현장에서 사용하는 쇄석 및 물시멘트비를 이용하여 100~1300℃ 온도에서의 미세조직의 특성이 강도에 미치는 영향을 규명하였다.

2. 실험방법

2.1 강도용 시험체 제작 및 시험방법

시멘트는 보통 포틀랜드시멘트, 잔골재는 한강모래 및 굵은골재는 포천 송우리산 쇄석을 사용하였으며, 시험에 사용한 시멘트 및 골재의 물리적인 성질은 표 1, 2와 같다. 강도시험용 시험체(지름 : 10cm, 높이 : 20cm)는 표 3의 배합비로 하고 양생조건은 습윤양생을 시킨 후 탈형하여 수온 20 ± 3 ℃에서 수중양생하였다. 28일간 양생한 시험체는 채핑을 하고 각 시험체를 동일조건에서 실험하기 위하여 100℃ 건조로에서 24시간 건조시킨 후 전기 가열로에서 온도상승률 5℃/min.로 100~1300℃까지 100℃ 간격으로 가열하였으며, 가열지속시간은 60분으로 하였다. 압축 및 휨강도시험은 KS F 2405와 KS F 2408을 따랐다.^{7, 8)}

표 1. 보통 포틀랜드시멘트의 물리적 특성

Type of cement	Specific gravity	Fineness (cm ² /g)	Setting time		Soundness (%)	Mortar compressive strength (kgf/cm ²)			Mortar tensile strength (kgf/cm ²)		
			Initial (min.)	Final (min.)		3 day	7 day	28 day	3 day	7 day	28 day
Ordinary portland cement	3.15	3230	190	320	0.08	173	208	321	15	26	45

표 2. 골재의 물리적 특성

Classification		Specific gravity	Absorption (%)	Fineness modulus	Unit weight (kg/m ³)	Solid volume (%)	Porosity (%)
Fine	standard	2.50~2.65	1.5~3.5	2.3~3.1	1500~1850	55~70	30~45
	experiment	2.53	3.0	2.3	1531	59.3	40.7
Coarse	standard	2.50~2.70	2.0 >	6~8	1550~1700	60~65	35~40
	experiment	2.61	1.5	6.8	1744	66.8	33.2

표 3. 콘크리트의 배합비

G _{max} (mm)	W/C (%)	S/a (%)	Unit Weight (kg/m ³)					Slump (cm)	Air (%)	σ _{c,28} (kgf/cm ²)	σ _{f,28} (kgf/cm ²)
			W	C	G	S	AE				
20	45	44	156	346	1004	783	0.85	2	4.0	439	-
	55		190					8	5.0	221	48
	65		225					14	6.0	208	-

2.2 미세조직 실험방법

2.2.1 SEM/EDX 실험

실험은 온도상승에 따른 콘크리트의 강도에 성분변화가 미치는 영향을 분석하기 위하여 SEM(scanning electron microscope)과 EDX (energy dispersive x-ray spectrometry)로 조직 촬영 및 성분을 분석하였다. 실험에 사용한 JSM-6400 SEM의 해상도는 3.5nm, 가속전압은 0.2~40kV, 배율은 10×~300,000× tilting각은 -5~90° 이며, EDX는 NORAN의 Voyager를 사용하여 분석하였다. SEM 및

EDX실험은 강도시험이 끝난 후 사용된 시험체로 행하였다. 실험하고자 하는 부위의 각 조건별 콘크리트 시험체를 SEM관찰에 적절한 크기의 덩어리로 만든 다음 CO tape에 부착하여 진공기로 Au코팅을 하고, 코팅된 시료를 SEM/EDX로 촬영 및 성분을 분석하였다. SEM 분석시 가속전압(acceleration voltage)은 20kV로 설정하였다.

2.2.2 X선회절 실험

실험에 사용한 장비는 FOCUS PLUS이며, tube anode는 Cuk α, goniometer는 반

경 185mm, 측정각도는 $-3 \sim 160^\circ$ 의 용량 3kW인 XRD(X-ray Diffraction)이다. 시료는 각 온도별로 압축강도시험한 시험체를 공기 중의 수분과의 수화반응을 방지하기 위하여 특급 아세톤 99.99%로 전처리를 하고, 실험시에는 아세톤을 건조시킨 후 분말화하여 실험하였다.^{9, 10)}

2.2.3 DSC-TG 분석

시료를 가열 또는 냉각하는 과정에서 결정구조가 변화할 때에 흡수 또는 방출하는 에너지를 열량으로 변환하여 측정하거나 용점이나 응고점에 대한 열량의 수치, 수화물의 물리적인 흡착수와 화학적인 결합수 등이 이탈하는 과정에서의 온도변화 등을 측정하고, 그 물성의 변화와 함께 수화물에 대한 물의 결합형태를 조사하기 위하여 시차열분석을 하였다. 시멘트화학에서 사용되는 열분석 방법으로는 DSC-TGA(differential thermal-thermo gravimetric analysis)가 있다. 실험에 사용한 NETZSCH STA 409(Simultaneous Thermal Analyzer)는 DSC 및 TG 분석을 동시에 실시할 수 있는 장비로서 시료 50mg을 온도상승률 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$ 으로 상온에서 1000°C 까지 가열하여 측정·분석하였다.^{10, 11)}

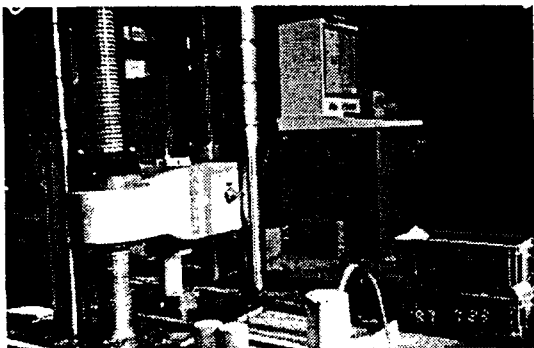


Fig. 1. UTM

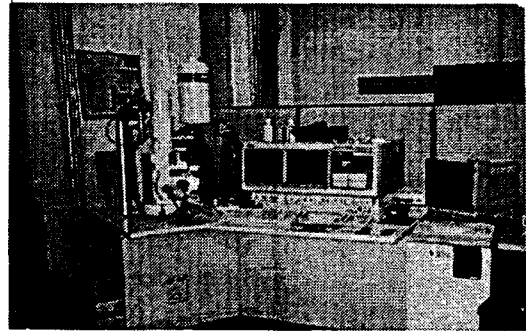


Fig. 2. SEM/EDX

3. 실험결과 및 고찰

3.1 잔존압축강도

Fig. 3은 표준 물시멘트비 0.55의 압축강도용 시험체를 전기로에서 100°C 에서 900°C 까지 100°C 씩 승온시키면서 압축강도실험한 결과를 상온시 압축강도와 비교한 결과이며, 직선은 그 값들의 평균이다. 가열 지속시간과 온도상승률 조건은 1시간 및 $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ 으로 하였다. 실험결과 100°C 건조로에서 24시간 건조시킨 시험체의 압축강도는 상온시 강도보다 약 18%, 가열온도 200°C 에서는 약 13%, 300°C 에서는 약 8% 정도 증가하여 300°C 까지는 압축강도가 상온시 강도보다 높았다. 가열온도 400°C 에서는 약 9%, 500°C 에서는 약 37%까지 저하하였으며, 가열온도 600°C 에서는 약 60%, 700°C 에서는 약 74%까지 저하되고, 900°C 이상에서는 강도 측정을 할 수 없었다. 특히 가열온도 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 구간에서는 잔존 압축강도 감소량이 상온시 압축강도의 약 30%나 되어 가장 많이 감소하였다.

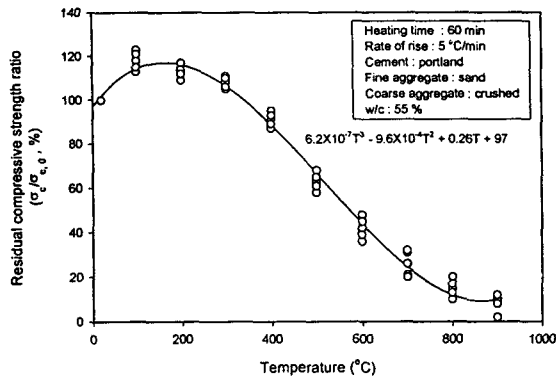
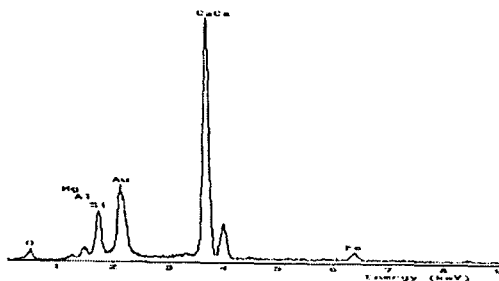


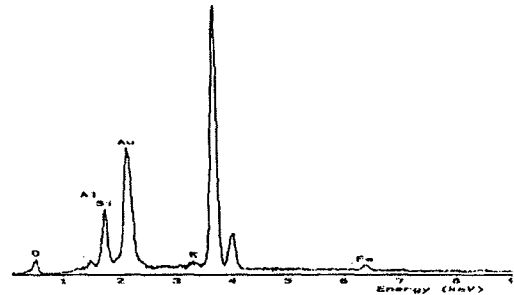
Fig. 3. 콘크리트 시험체의 각 가열온도별 잔존압축강도비

3.2 SEM 및 EDX 분석

Fig. 4.는 상온시 시멘트 페이스트 및 콘크리트의 EDX그림으로 스펙트럼상에서 Ca와 Si가 시멘트의 주성분임을 알 수 있고, 두 스펙트럼을 비교하면 Si성분이 콘크리트에서 많이 나타나 골재속의 실리케이트 성분이 발현된 것으로 보인다. Fig. 5.에서는 콘크리트 골재속의 규산성분이 분해나 용융 등으로 매우 높게 나타났다. 시멘트 페이스트는 상온과 1200°C에서 60분간 가열한 것을 비교하여도 성분상의 차이는 거의 없지만, 콘크리트는 상온시보다 가열 온도 1200°C, 가열지속시간 60분에서 실리케이트 성분이 매우 높음을 알 수 있다.

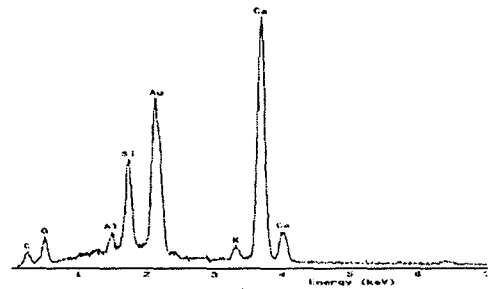


(a) 시멘트페이스트

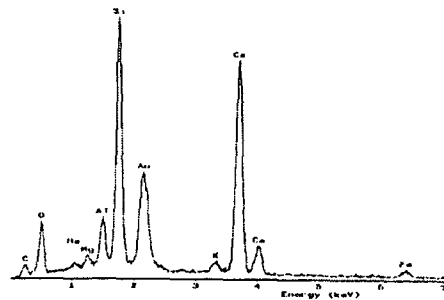


(b) 압축강도용 콘크리트

Fig. 4. 상온 샘플의 EDX 스펙트럼 : (시멘트 : 포틀랜드 시멘트, 잔골재 : 한강모래, 굵은골재 : 쇄석, W/C : 55%, 28일간 수중양생)



(a) 시멘트페이스트



(b) 압축강도용 콘크리트

Fig. 5. 1200°C 노출 샘플의 EDX 스펙트럼 : (시멘트 : 포틀랜드시멘트, 잔골재 : 한강모래, 굵은골재 : 쇄석, W/C : 55%, 28일간 수중양생, 온도상승률 5°C/min.)

Fig. 6.은 항온수조에서 28일간 양생한 물-시멘트비 55%인 시멘트 페이스트 및 콘크리트를 SEM으로 촬영한 사진이다.

Fig. 6(a).는 상온시 시멘트 페이스트로 가운데 6각형의 판상모양은 시멘트수화물이 수화작용에 의하여 생성된 수산화칼슘의 결정이고, 상하의 미세한 돌기 형태는 CSH(cement gel)이다. 수산화칼슘과 CSH입자 사이의 작은구멍은 겔 공극(gel pore), 큰 구멍은 모세관 공극(capillary pore)으로 추정된다.⁴⁾

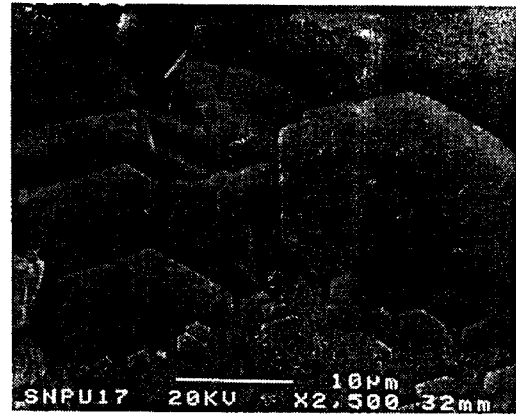
Fig. 6(b).는 상온시 콘크리트의 사진으로 수산화칼슘의 결정은 시멘트 페이스트와 같이 많이 성장하지는 않았지만 일부 성장한 것이 보이며, 또한 모노설페이트(monosulfate), 미수화 생성물, 겔 공극 및 모세관 공극을 볼 수 있다.

Fig. 6(c).는 400℃로 가열된 시멘트 페이스트의 사진으로 시멘트 수화물 거의 대부분은 분해되고, 시멘트 수화물(C₃S, C₂S 등)에 미세한 돌기 형태의 CSH가 약간 보이며, 잔골재와 그 주위에는 모세관 공극이 겹겹이 보인다.

Fig. 6(d).는 400℃로 가열된 콘크리트의 사진으로 수산화칼슘 결정이 일부 남아 있고, 토버머라이트가 성장하였음을 알 수 있다.

Fig. 6(e).와 (f)는 600℃로 가열된 시멘트 페이스트 및 콘크리트의 사진으로 수산화칼슘과 시멘트 수화물은 거의 대부분 분해되었다.

Fig. 6(g).와 (h)는 800℃로 가열된 시멘트 페이스트 및 압축시험용 콘크리트의 사진으로 CSH 돌기 등 다른 결정은 없으며, 수화물이 작은 덩어리로 존재하는 것은 700℃이상의 온도에서 CSH상이 분해되어 생긴 것으로 보이고, 그 사이로 무수한 미세공극은 800℃ 이상의 탈탄산 반응($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$)으로 생긴 것으로 추정된다.⁴⁾



(a) 상온 시멘트페이스트



(b) 상온 콘크리트



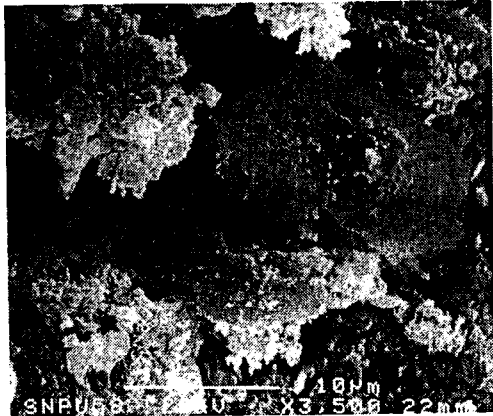
(c) 400℃ 콘크리트



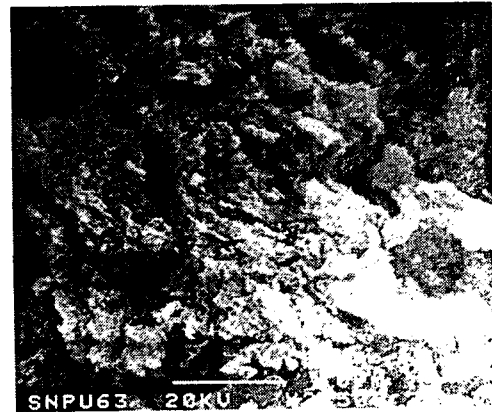
(d) 400°C 시멘트페이스트



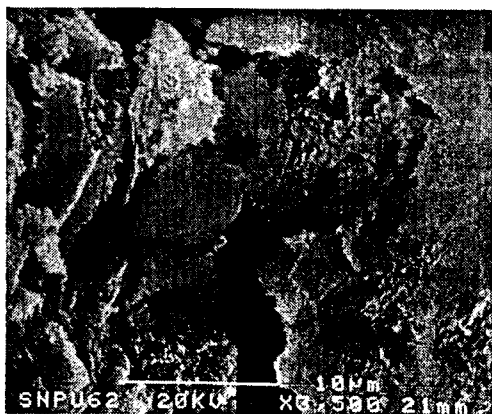
(g) 800°C 시멘트페이스트



(e) 600°C 콘크리트



(h) 800°C 콘크리트



(f) 600°C 시멘트페이스트

Fig. 6. 압축강도 콘크리트 샘플의 SEM 사진 : (시멘트 : 포틀랜드시멘트, 잔골재 : 한강사, 굵은골재 : 쇠석, W/C : 55%, 28일간 수증양생, 온도상승률(c~h) : 5°C/min.)

3.3 X선회절 분석

Fig. 7.은 28일간 양생한 상온 콘크리트의 스펙트럼 패턴으로서 18.0°, 29.3° 및 34.1°의 스펙트럼 패턴은 수산화칼슘, 9.1

° 는 에트링가이트, 26.6° , 20.9° 는 잔골재 및 굵은 골재의 석영(quartz, SiO₂) 및 27~28° 는 굵은 골재의 장석류 스펙트럼이다. 그러나 시멘트의 주광물인 칼슘시리케이트(C₃S, C₂S), 칼슘알루미네이트(C₃A) 및 칼슘페라이트(C₄AF)의 스펙트럼은 다른 스펙트럼에 비하여 약하기 때문에 이 수화물들의 스펙트럼 패턴은 나타나지 않았다.

Fig. 8(a)는 가열지속시간 60분, 온도상승률을 5°C/min.으로 하여 가열한 압축강도 시험체의 스펙트럼 패턴이다. 그림에서 스펙트럼 패턴의 순서는 아래쪽부터 상온, 200°C, 450°C, 550°C 및 700°C이다. 시료 채취시의 골재량에 따라 석영패턴에서 다소의 차이는 있지만, 수산화칼슘 값(18.0°)이 200°C까지는 증가하고, 그 이후는 조금 감소하면서 550°C까지는 많이 존재한다. 그 이후로는 급격히 감소하여 700°C 이후는 열에 의해 수산화칼슘이 완전히 분해되어 스펙트럼 패턴은 거의 없어졌다.

Fig. 8(b)의 스펙트럼 패턴 순서는 아래쪽부터 900, 1100, 1200 및 1300°C이다. 그림에서 가열온도가 높아질수록 굵은 골재의 장석류가 용융되면서 실리케이트가 많이 나타난다는 것을 알 수 있다. 특히 1200°C에서는 거의 대부분 장석류가 용융되면서 스펙트럼이 소멸됨과 동시에 석영 스펙트럼만 존재한다.

이상의 결과에서 온도가 상승하더라도 200°C까지는 계속 수화작용이 진행되는 것으로 생각되며, 그 이후는 온도상승에 따라 시멘트 수화물의 분해 및 탄산칼슘화로 열에 의한 탄산화가 계속 진행되고, 1200°C 이상의 온도에서는 굵은 골재가 용융되어 잔 골재의 석영 성분만 존재한다는 것을 알 수 있다.

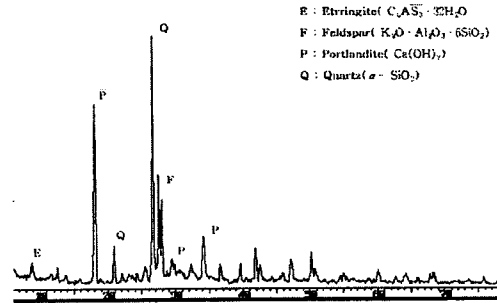
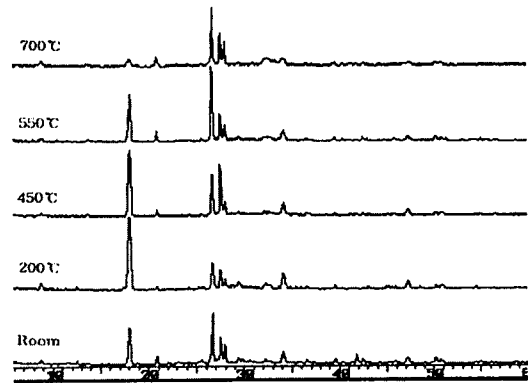
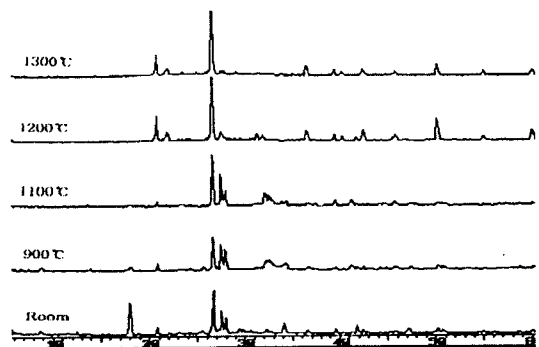


Fig. 7. 상온 콘크리트의 XRD(시멘트 : 포틀랜드시멘트, 잔골재 : 한강모래, 굵은골재 : 쇄석, W/C : 55%, 28일간 수중양생)



(a) 윗 방향 - 상온, 200°C, 450°C, 550°C, 700°C



(b) 아래방향 - 상온, 900°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C

Fig. 8. 압축강도용 콘크리트의 각 온도별 XRD 스펙트럼의 비교 : (시멘트 : 포틀랜드시멘트, 잔골재 : 한강모래, 굵은골재 : 쇄석, W/C : 55%, 28일간 수증양생, 온도상승률 5°C/min.)

가열온도 400~600°C 구간에서는 수산화칼슘의 분해로 압축강도는 약 50% 정도 저하하였다. 가열온도 600~900°C 구간에서는 탄산칼슘의 분해로 전체 감소중량의 약 40.5%가 감소하고 콘크리트의 압축강도시험은 불가능하였다.

3.4 DSC-TG 분석

표 4와 Fig. 9.는 상온시 압축강도 시험체의 시료를 온도 100°C 건조로에서 24시간동안 증발 가능한 수분(evaporable water)은 탈수시키고, 상온에서 1000°C까지 시차열중량 분석한 것이다. 표와 그림에서 100°C까지 중량은 감소하지만 시멘트 페이스트가 콘크리트 내부에 일부 남아있는 공극수 등과 수화작용하여 압축강도는 증가하였다. 가열온도 100~400°C 구간에서는 시멘트 겔수, 칼슘실리케이트 수화물 및 칼슘알루미늄에이트 수화물 등의 탈수로 인한 중량감소와 함께 압축강도가 상온시 압축강도보다 약 27%정도 저하하였다.

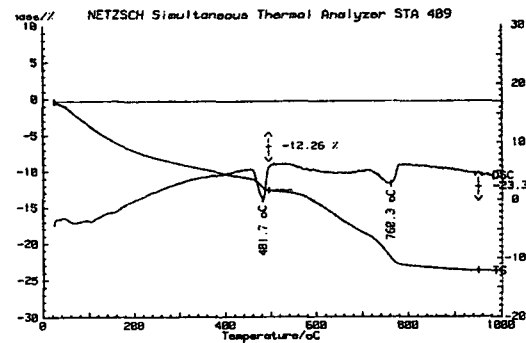


Fig. 9. 100~1000°C의 압축강도 콘크리트 시료의 DSC-TG 곡선(시멘트 : 포틀랜드시멘트, 잔골재 : 한강모래, 굵은골재 : 쇄석, W/C : 55%, 28일간 수증양생, 온도상승률 5°C/min.)

표 4. 가열 콘크리트의 각 온도별 압축강도와 특성변화

Classification Heating Temperature(°C)	DSC-TG	Reduction ratio of compressive strength (%)	Characteristic variation ^{4, 6)}
Room ~ 100	◦ 수분증발	(+) 18	◦ 흡착수, 겔수, 모세관수 등 증발 가능한 자유수의 증발 ◦ 화학적으로 안정
100 ~ 400	◦ 겔 및 시멘트 수화물의붕괴	(-) 27	◦ Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ 및 Tobermorite계의 수화물 탈수 ◦ (CaO) ₃ SiO ₂ ·CaSO ₄ ·nH ₂ O → (CaO) ₃ SiO ₄ +nH ₂ O ↑
400 ~ 600	◦ 481.7°C에서 수산화칼슘의 분해(흡열반응)	(-) 49	◦ Ca(OH) ₂ 의 분해 Ca(OH) ₂ → CaO+H ₂ O ↑
600 ~ 900	◦ 760.3°C에서 탈탄산반응 ◦ 중량변화는 거의 없음	(-) 34	◦ CaCO ₃ 의 분해 CaCO ₃ → CaO+CO ₂ ↑

4. 결론

고온에 노출된 콘크리트의 SEM/EDX, XRD 및 DSC-TG로 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 가열온도 100°C까지는 토버머라이트겔 및 수산화칼슘의 결정성장 및 함수량의 변화 등으로 강도가 조기에 발현된 것으로 추정되었다.
- 2) 가열온도 200~400°C 구간에서는 시멘트겔, 시멘트수화물 및 수산화칼슘 일부의 분해로 강도가 상온강도의 2/3로 저하되었다.
- 3) 400~600°C 구간에서는 수산화칼슘의 분해로 500°C 전후에서 가장 많은 강도가 저하하였다.
- 4) 600~900°C 구간에서는 탄산칼슘의 분해로 인한 탈탄산반응으로 전체 강도감소량의 약 1/3이 감소하였으며, 900°C에서의 압축강도는 거의 0이 되었다.
- 5) 1200°C 이상의 온도에서는 굵은 골재의 장석류가 용융되고 잔골재의 석영부분만 존재하였다.

참고문헌

- 1) 田中弘文, "セメントコンクリート硬化の耐熱性", *コンクリート工學*, Vol. 18, No. 9, 1978.
- 2) 阪本好史, "セメントコンクリートの高温度に對する抵抗性", *コンクリート工學*, Vol. 17, No. 11, pp. 10~14, Nov., 1979.
- 3) 太全福男, 伊藤尙之, "火害コンクリートの強度特性に關する研究", *セメント技術年報*, No. 307, 1972.
- 4) 森永 繁, 山崎庸行, 林 章二, (1983) *コンクリートの熱的性質*, (技報堂出版, 清水建設 研究所).
- 5) 태순호, 이병곤, "콘크리트의 고온에서의 거동", *한국산업안전학회지* 제12권 제2호, pp140~145, 1997.
- 6) 태순호, 이병곤, " 고온가열 콘크리트의 강도 특성과 현상", *한국산업안전학회지* 제12권 제3호, pp132~138, 1997.
- 7) KS F 2405, 콘크리트의 압축강도 시험 방법
- 8) KS F 2408, 단순보의 3등분점 하중법에 의한 콘크리트의 휨강도 시험방법
- 9) 伊藤祐敏, "粉末X線回折チャート見方", *セメント・コンクリート*, No. 502, pp. 27~29, December 1988.
- 10) 이종덕, (1996) *콘크리트 조직구조 진단*, (도서출판 일광, 서울).
- 11) Chan C.F. M. Sakiyama and T. Mitsuda, "Kinetic of the CaO-Quartz-H₂O Reaction at 120°C to 180°C in Suspension", *Cement and Concrete Research*, Vol. 8, No. 1, pp. 1~5, 1978.