

임피던스 측정에 의한 혼합재를 포함한 포틀랜드 시멘트의 수화

김훈상 · 배승훈 · 송종택[†]

단국대학교 재료공학과

(2002년 2월 28일 접수; 2002년 5월 24일 승인)

Hydration of Portland Cement Containing Blending Components by Impedance Spectroscopy

Hoon Sang Kim, Seung Hun Bae and Jong Taek Song[†]

Department of Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

(Received February 28, 2002; Accepted May 24, 2002)

초 록

본 실험에서는 Impedance Spectroscopy(IS)를 이용하여 플라이 애쉬, 고로 슬래그, 실리카 폼 등의 혼합재가 치환 첨가된 포틀랜드 시멘트의 수화거동을 검토하였다. 플라이 애쉬 및 고로 슬래그가 시멘트에 치환 첨가될 경우, 수화 초기 IS의 전기적 변수, $R_{t(s+1)}$ 과 $R_{t(int)}$ 의 증가폭이 감소하였다. 이것은 동일한 W/C비에서 혼합재를 포함한 시멘트의 수화가 늦게 진행되고 있음을 보여준다. 그러나, 실리카 폼의 경우 초기에 매우 빠른 포졸란 반응성으로 인하여 플라이 애쉬 및 고로 슬래그가 첨가된 경우에 비해 큰 폭의 $R_{t(s+1)}$ 및 $R_{t(int)}$ 변화를 확인 할 수 있었다. OPC-플라이 애쉬계의 경우 반원과 직선 영역 사이에서 특이 할만한 평할한 곡선 영역이 출현하였으며, 수화가 진행되고 플라이 애쉬의 치환첨가량이 증가할수록 그 영역이 증가하였다.

ABSTRACT

In this work, the hydration behaviour of portland cement pastes containing fly ash, blast-furnace slag and silica fume is investigated by Impedance Spectroscopy(IS). As fly ash or blast-furnace slag was added to portland cement, the values of $R_{t(s+1)}$ and $R_{t(int)}$ were decreased in the early hydration period. It showed that hydration of cement containing blending components was slower than it of the reference cement paste with the same W/C ratio. However, the cement paste containing silica fume had a large value of $R_{t(s+1)}$ and $R_{t(int)}$ due to very rapid pozzolanic reactivity of silica fume in the hydration time. In OPC-fly ash system, a characteristic plateau region appeared between straight-line and semicircle. The plateau region continued to grow in range with the content of fly ash and the hydration time.

Key words : Impedance spectroscopy, Hydration behaviour, Fly ash, Blast-furnace slag, Silica fume

1. 서 론

시멘트 페이스트에 임피던스를 적용하였을 때 얻어진 IS는 작은 반원과 직선부분으로 나타나게 되는데 이의 해석을 위해 Randle등가회로가 이용되어 진다. 등가회로란 임피던스의 결과를 해석하는 작업으로 대상계에 존재하는 전기화학반응의 물리적 의미를 함축하고 있다.¹⁻¹¹⁾ Fig. 1은 일반적인 시멘트 페이스트의 Randle등가회로를 보이고 있다.⁷⁻⁹⁾ $R_{t(s+1)}$ 은 고상의 저항에 의해 크게 좌우된다. 보통 포틀랜드 시멘트의 경우 수화초기에는 재령이 증가함에 따라 빠른 상승경향을 보이게 되나 장기재령에서

는 그 변화가 미미하게 되어 일정 수치를 유지하게 된다. 고상면과 액상사이에 존재하는 계면지역의 구조는 고상 및 액상과 구별되어 계면에 의한 $R_{t(int)}$ 는 특이한 경향을 나타내게 된다. $R_{t(int)}$ 는 고주파수 영역에서 출현하는 반원의 직경으로 나타나게 되며, 수화로 인한 계면적의 증가는 $R_{t(int)}$ 의 수치증가로써 확인할 수 있다. $C_{t(int)}$ 는 미세기공과 모세관에 존재하는 계면적에 흡착된 이온, 기공의 크기 및 구조적 연속성에 영향을 받으며, 수화가 진행됨에 따라 감소하는 경향이 나타나게 된다. C_{dl} 은 전극과 시멘트계 사이에 존재하는 경계면에 의한 것으로써 보통 저주파수 영역에서 나타나게 되며, R_{ct} 의 경우 전기화학반응에 요구되는 에너지로 표현되기도 하는 특성이다.^{3,7)}

이전 연구⁸⁾에서 고로 슬래그가 OPC에 첨가되었을 때, 수화초기에는 IS의 전기적 변수인 $R_{t(s+1)}$ 과 $R_{t(int)}$ 수치가 수

[†]Corresponding author : Jong Taek Song

E-mail : song8253@anse0.dankook.ac.kr

Tel : +82-41-550-3530 Fax : +82-41-550-3530

화에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서는 이전 임피던스 측정법을 이용하여 얻어진 OPC-고로 슬래그의 수화거동에 대한 연구 결과를 토대로 하여 포졸란 반응성의 혼합재로써 플라이 애쉬, 고로 슬래그 및 실리카 폼을 OPC에 혼합 첨가하였을 경우, 포졸란 반응이 시멘트 수화에 미치는 영향을 IS를 이용하여 검토하고, 이 때 나타나는 전기적 변수들인 $R_{t(s+l)}$, $R_{t(int)}$ 및 $C_{t(int)}$ 의 변화 특성을 관찰하였다.^{11,12)} 또한, 상기 결과들은 XRD, DSC, SEM, 미소수화열 결과와도 비교 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

실험에 사용되어진 OPC와 첨가된 플라이 애쉬, 고로 슬래그 및 실리카 폼의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. OPC는 국내 S사 제품을 사용하였으며, 플라이 애쉬는 태안 화력발전소의 부산물을 사용하였다. 고로 슬래그는 포항제철에서 나오는 분말도 4400 cm²/g의 것을 사용하였으며, 실리카 폼은 캐나다가 원산지인 비정질의 SiO₂가 주성분인 것을 사용하였다.

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials (wt%)

Chemical Composition	Raw Materials			
	OPC	Fly Ash	Slag	Silica Fume
SiO ₂	21.73	65.20	34.82	90.66
Al ₂ O ₃	6.01	17.20	16.19	0.60
Fe ₂ O ₃	3.00	4.82	0.47	0.30
CaO	62.08	7.37	41.25	0.54
MgO	2.77	0.89	8.05	0.71
SO ₃	2.16	0.47	0.16	0.16
K ₂ O	-	0.81	-	-
Na ₂ O	-	0.70	-	-
C	-	2.06	-	-
Ig.Loss	1.75	3.71	-1.86	4.07
Blaine Value (cm ² /g)	3400	3990	4400	19000

Table 2. Mixing Ratio of Specimens (wt%)

Notation	Raw Materials				W/S
	OPC	Fly Ash	Slag	Silica Fume	
OPC	100	-	-	-	
F-20	80	20	-	-	
F-40	60	40	-	-	
F-60	40	60	-	-	0.5
S-40	60	-	40	-	
F-SF	60	35	-	5	
S-SF	60	-	35	5	

2.2. 실험방법

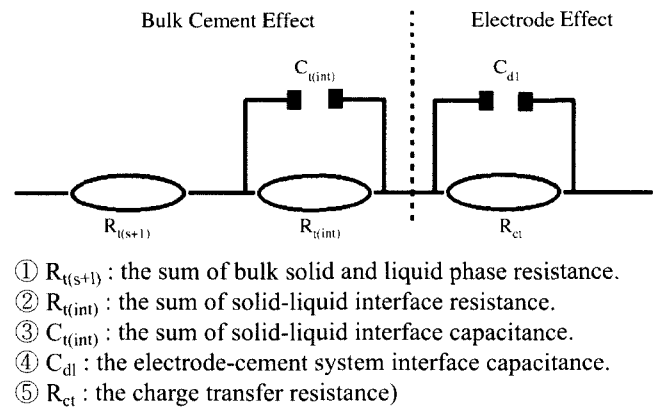
2.2.1. 임피던스 측정

OPC에 각각 혼합재를 Table 2와 같은 혼합비율로 치환 첨가한 후, V-mixer에서 4시간 동안 혼합하였다. 혼합이 끝난 후 모든 시료에 대해 W/C비를 동일하게 0.5로 하여 3분간 교반하고 $\phi 30$ mm의 플라스틱 용기에 높이 40 mm 까지 채웠다. 임피던스 측정은 stainless steel의 두 개의 봉을 10 mm의 간격을 두고 수직으로 시료에 30 mm 삽입하고 소정의 기간동안 양생한 후 Impedance Analyzer(HP 4192A)를 이용하여 약 13 MHz에서 5 Hz 주파수영역 사이에서 이루어 졌다. Fig. 2에 실험에 이용된 임피던스 측정장치의 간단한 모식도를 나타내었다.

2.2.2. 시멘트 페이스트의 수화 및 특성시험

임피던스 측정을 위하여 제작된 시편과 동일한 조건으로 준비한 시멘트 페이스트를 항온항습기(23°C, RH 90%)에서 1, 3, 7, 14, 28일간 습윤양생하였다. 소정의 기간을 양생한 후 얻어진 경화체는 아세톤을 이용하여 수화정지시켰으며, 건조기에서 45°C로 유지하여 24시간동안 건조를 행하였다.

건조된 시편들은 양생시간별로 각각 XRD(Shimadzu XD-D1, Voltage : 30 kV, Current : 30 mA, 2 θ : 6~65°, scan speed : 4 deg/min), SEM(Jeol JSM-5200, 25 kv, 배율 : 3500) 및 DSC(Shimadzu DSC-50, 온도측정범위 : room temp.~700°C, 승온속도 : 5°C/min, 분위기 : N₂ gas)을 사용하여 수화생



- ① $R_{t(s+l)}$: the sum of bulk solid and liquid phase resistance.
- ② $R_{t(int)}$: the sum of solid-liquid interface resistance.
- ③ $C_{t(int)}$: the sum of solid-liquid interface capacitance.
- ④ C_{dl} : the electrode-cement system interface capacitance.
- ⑤ R_{ct} : the charge transfer resistance)

Fig. 1. The simplified equivalent circuit for hydrating cement paste.

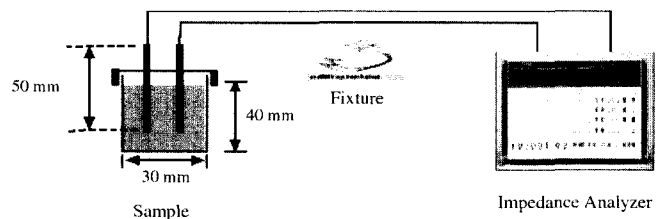


Fig. 2. The test setup for impedance measurements.

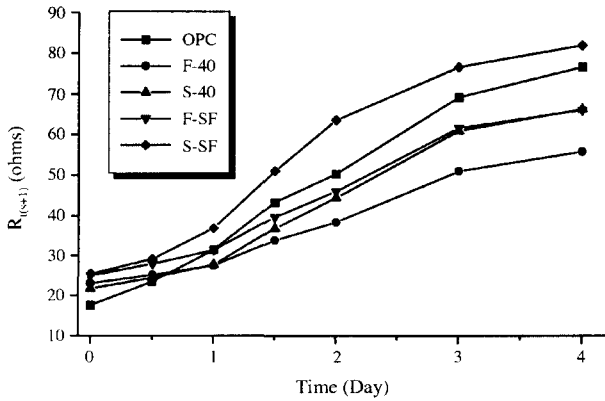


Fig. 3. Variation of electrical parameter $R_{t(s+1)}$ at hydration period until 4 days.

성물 확인 및 미세구조관찰을 수행함으로써 시멘트 경화체의 특성을 조사하였다.

또한, 혼합재가 첨가된 OPC의 수화발열 특성을 알아보기 위해서 W/S비 0.5, 20°C의 조건하에서 미소수화열량계(Rhesca CM204D6)를 이용하여 72시간 동안의 수화발열량을 비교하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 혼합재의 치환 첨가에 따른 OPC의 수화거동

3.1.1. 임피던스 거동

플라이 애쉬, 고로 슬래그 및 실리카 폼의 혼합재와 OPC를 40 : 60의 비율로 혼합한 페이스트에 대한 초기수화 4일 동안의 $R_{t(s+1)}$ 측정결과를 Fig. 3에 나타내었다. $R_{t(s+1)}$ 은 수화가 진행됨에 따라서 증가하게 된다. 수화초기 $R_{t(s+1)}$ 의 급격한 증가는 수화반응에 의한 자유수의 소비에 의한 것이다. 수화가 진행되어 자유수의 대부분이 소비되면 시멘트 미세구조에 의한 영향이 관찰되며, 미반응 시멘트와 수화생성물, 대개 C-S-H의 저항차이에 의해 $R_{t(s+1)}$ 변화가 나타나게 된다. OPC의 경우 초기 수화 4일 동안 비교적 급격한 $R_{t(s+1)}$ 의 증가를 확인할 수 있었으며, 혼합재가 첨가될 경우 늦은 포졸란 반응에 의해 그 변화가 완만한 것을 볼 수 있다. 그러나, 실리카 폼이 첨가된 F-SF과 S-SF의 경우 알려진 바와 같이 수분이내에 $Ca(OH)_2$ 와 포졸란 반응을 일으켜 C-S-H 수화물을 생성시킴에 따라 $R_{t(s+1)}$ 의 변화가 수화 초기 급격하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.¹⁵⁾

수화 7과 28일의 재령별 IS를 Fig. 4에 나타내었다. 플라이 애쉬가 단독으로 치환 첨가된 F-40의 경우 수화 7일까지 반원의 출현을 육안으로는 확인할 수가 없었으며, 고로 슬래그의 단독 치환 첨가에서는 OPC에 비해 미미하나 반원의 출현을 확인할 수 있었다. 그러나, 실리카 폼이 첨가된 경우, 수화 수분내의 급속한 포졸란 반응성으

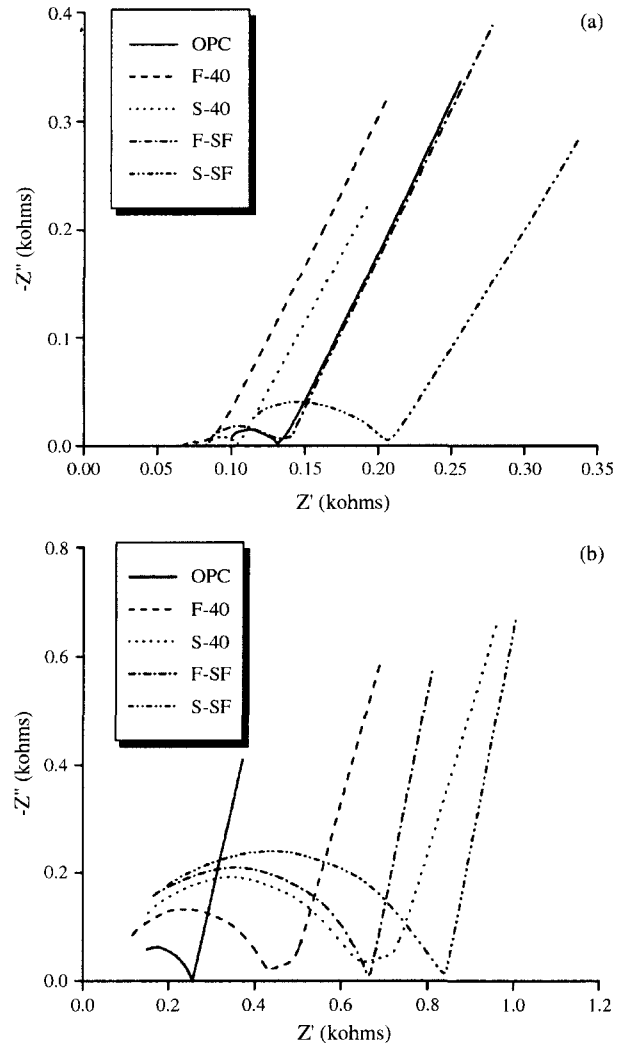


Fig. 4. Impedance spectra for the hydrating cement pastes containing blending components. (a) 7 days (b) 28 days.

Table 3. Electrical Parameters of the Hydrating Cement Pastes Containing Blending Components at 28 Days

	OPC	F-40	S-40	F-SF	S-SF
$R_{t(int)}$ (kohms)	0.06	0.13	0.21	0.19	0.24
$C_{t(int)}$ (nF)	0.36	0.38	0.21	0.32	0.22

로 인해 OPC에 비해 수화조직이 치밀화 된 것을 반원의 직경크기로써 알 수 있었다. 출현한 반원의 직경은 수화가 진행됨에 따라 증가하였으나, $R_{t(s+1)}$ 의 변화는 초기수화 이후 그다지 크게 나타나지 않았다.

수화 28일에서의 $R_{t(int)}$ 와 $C_{t(int)}$ 측정결과를 Table 3에 나타내었다. 혼합재의 포졸란 반응(또는 잠재수경성)에 의해 OPC에 비해 수화가 촉진되고 미세구조가 치밀화 된 것을 고상-액상 계면의 저항 $R_{t(int)}$, 즉 반원의 직경을 측정함으로써 확인할 수 있었다. 플라이 애쉬에 비해 고로

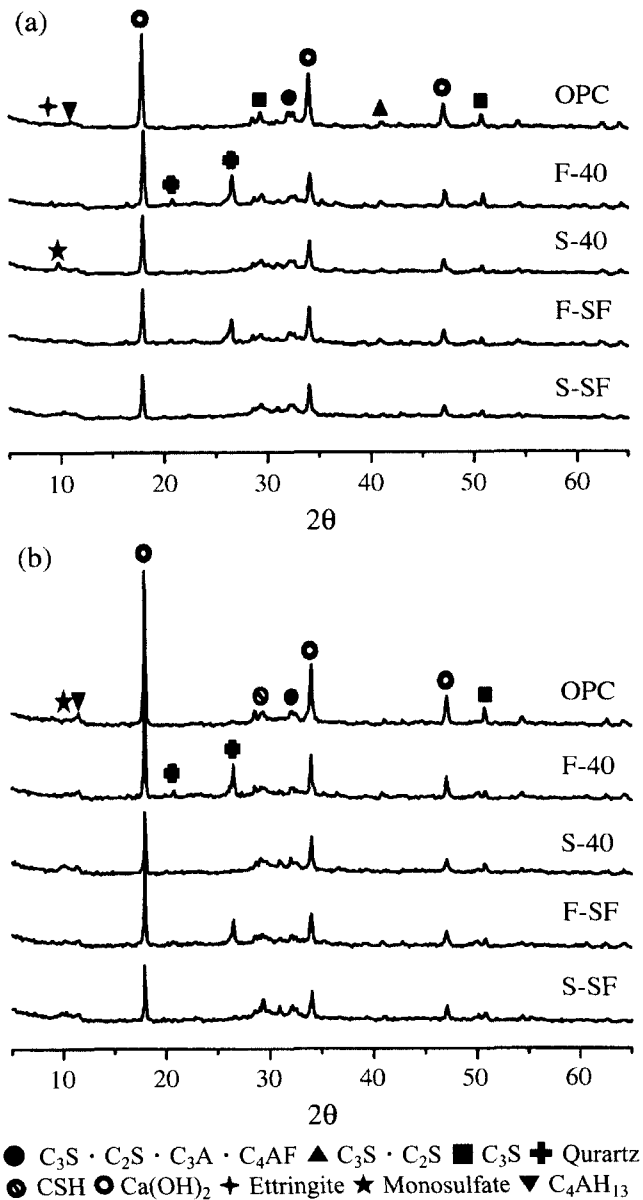


Fig. 5. XRD patterns for the hydrated cement pastes containing blending components. (a) 7 days (b) 28 days.

슬래그의 포졸란 반응성이 수화 28일까지 우수하게 나타나고 있으며, 실리카 폼에 의해 수화 초기에 급격한 수화축진이 이루어진 것이 28일까지 유지되고 있음을 확인할 수 있었다.^{11,13,14)}

3.1.2. 수화생성물 및 미세구조

혼합재를 포함한 OPC의 7일과 28일에서의 X선 회절 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. 양생기간이 경과함에 따라서 혼합재가 첨가된 OPC의 경우 18°(2θ) 부근에서 나타나는 Ca(OH)₂ 피크의 강도가 감소하는 경향이 나타나고 있다. 특히, 실리카 폼이 첨가된 F-SF과 S-SF의 경우

이러한 경향이 뚜렷이 나타나고 있다. 이는 실리카 폼이 초미립이어서 시멘트 입자 사이를 잘 충전시키고 OPC의 CaO와 실리카 폼의 SiO₂ 성분이 수분이내에 포졸란 반응을 하여 Ca(OH)₂ 생성이 일부 소비되고 있기 때문이다.

9°(2θ) 부근의 에트링자이트 피크는 OPC에 플라이 애쉬가 첨가된 시료의 경우 수화 7일까지 확인할 수가 있었으며, 고로 슬래그가 첨가된 S-40과 S-SF의 경우 10° 부근에서 모노설페이트 피크를 확인할 수 있었다. 이는 플라이 애쉬의 포졸란 반응성이 다른 혼합재에 비해 느리기 때문이라고 생각되어진다.¹⁴⁾

수화 28일에서는 C₄AH₁₃ 피크가 수화에 의한 석고의 소비로 12°(2θ) 부근에서 나타나고 있다. 수화시 Ca(OH)₂와의 포졸란 반응으로 C-S-H상이 생성되어 조직이 치밀

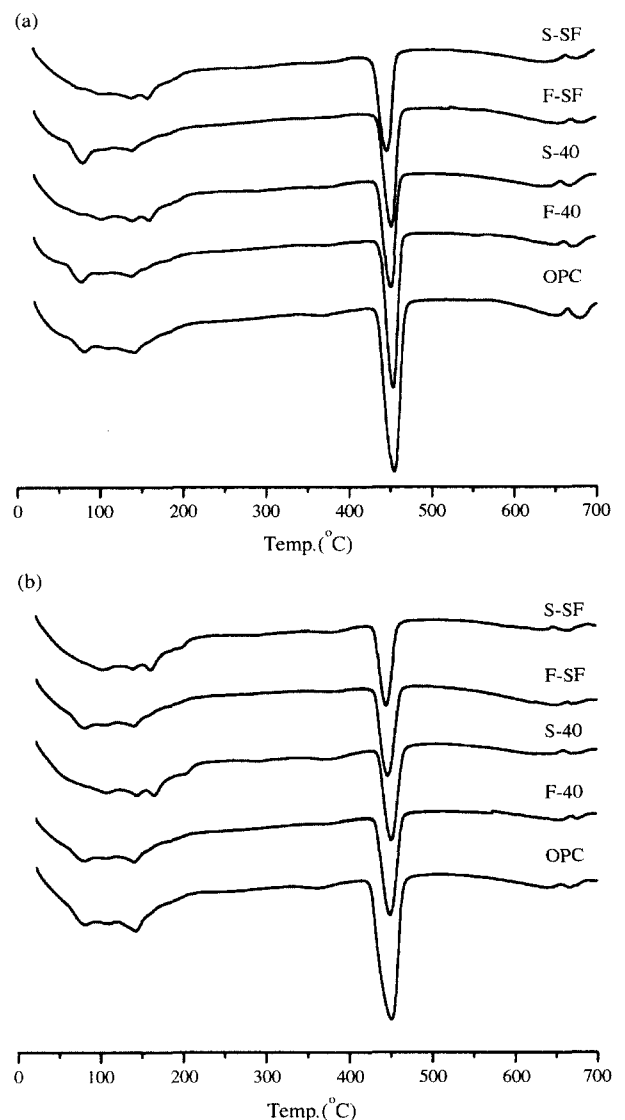


Fig. 6. DSC curves for the hydrated cement pastes containing blending components. (a) 7 days (b) 28 days.

화된 것을 29° 부근의 C-S-H 피크출현으로 판단할 수 있었다. 모든 시료에 대해 모노설페이트의 피크가 관찰되고 있으며, F-40과 F-SF의 경우 21°와 26° 부근의 SiO₂에 의한 quartz 피크강도변화가 수화 28일까지 그다지 큰 변화가 없었다.

수화 정지된 경화체에 대한 7일과 28일의 DSC 분석 결과를 Fig. 6에 나타낸다. OPC, F-40 및 F-SF의 경우 100°C 이하에서 에트링자이트의 흡열피크가 수화 7일까지 뚜렷하게 나타나고 있다. 고로 슬래그가 첨가된 S-40과 S-SF의 경우 재령이 증가할수록 모노설페이트에 의한 170°C 부근의 피크의 강도와 면적이 증가하였다. 이는 상대적으로 보다 빠른 고로 슬래그의 포졸란 반응성(또는 잠재수경성)에 의해 모노설페이트의 생성이 촉진되고 있는 것으로 생각되어진다.

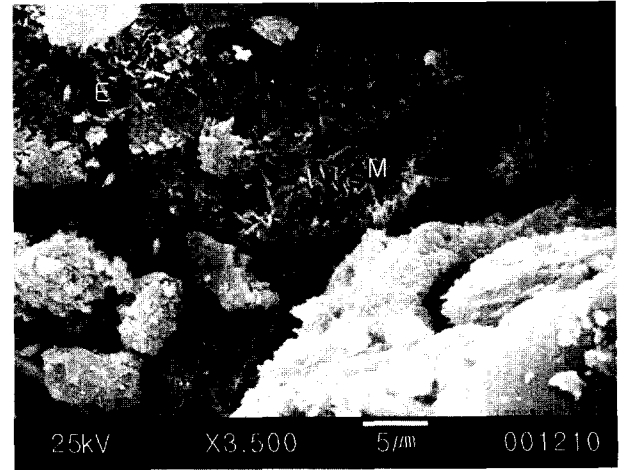
Ca(OH)₂ 흡열피크가 450°C 부근에서 나타나고 있으며, OPC의 경우 XRD 분석결과와 마찬가지로 재령이 증가할수록 면적과 강도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나, 혼합재가 첨가될 경우 포졸란 반응에 의한 소비로 그 크기와 면적이 감소하는 경향이 보이고 있다.

실리카 품의 첨가에서는 고로 슬래그가 단독으로 첨가된 시료에 비해 모노설페이트 피크의 크기가 감소하고 있으며, Ca(OH)₂ 피크의 크기와 면적의 감소폭이 증가하였다. 이는 실리카 품의 주성분이 SiO₂이기 때문에 칼슘실 포알루미네이트계 수화물 생성에는 큰 영향을 미치지 못하며, 수화초기 급속한 OPC의 CaO와 반응하여 Ca(OH)₂의 성장을 억제하였기 때문이라 생각된다.¹³⁾

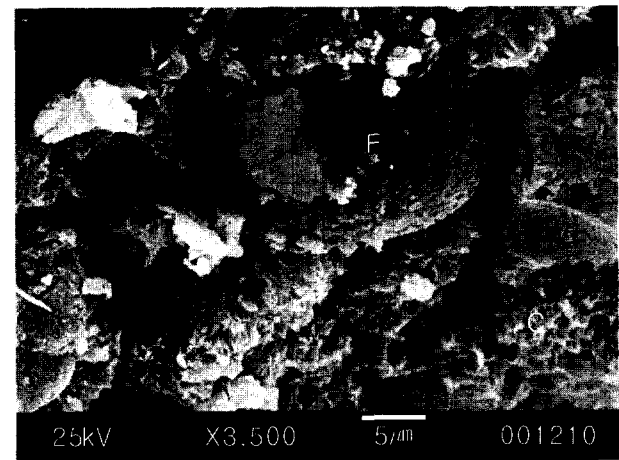
Fig. 7는 수화 28일 페이스트 경화체의 파단면 SEM 관찰사진이다. OPC의 경우 28일까지 침상의 에트링자이트가 남아있는 모습이 보이고 있으며, 한편으로는 판상의 모노설페이트가 생성되고 있는 것을 확인할 수 있었다. 플라이 애쉬와 실리카 품이 첨가된 F-SF의 경우 혼합재들의 포졸란 반응으로 인해 C-S-H상이 치밀하게 형성되어 있고, 플라이 애쉬입자가 상대적으로 느린 포졸란 반응성으로 수화되지 않은 구형의 형태를 유지하고 있는 모습이 보이고 있다. 고로 슬래그와 실리카 품이 첨가된 S-SF의 경우 고로 슬래그의 잠재수경성으로 인한 석고의 소비로 모노설페이트가 다량으로 생성되어져 있는 것을 확인할 수가 있었다. 이러한 SEM 관찰결과는 앞에서 언급되어진 IS, XRD 및 DSC 결과와 마찬가지로 혼합재가 첨가됨으로써 수화조적이 치밀화 되어진 것을 보여주고 있다.

3.1.3. 미소수화열 측정

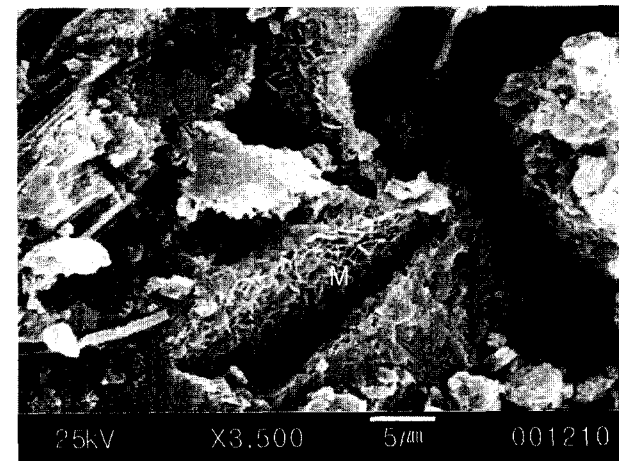
미소수화열량계를 이용하여 페이스트의 수화발열특성을 20°C, W/S; 0.5 조건하에서 관찰한 결과를 Fig. 8과 Table 4에 나타내었다. 혼합재가 첨가되면 수화열이 저하되고 있으며 특히, 플라이 애쉬를 단독으로 치환첨가시 수화발열이 현저히 감소되고 있다. 이러한 수화발열량의 저하는 주수 직후 급속한 수화를 일으키는 OPC의 함량



(a) OPC at 28 days



(b) F-SF at 28 days



(c) S-SF at 28 days

Fig. 7. SEM photographs for the hydrated cement pastes containing blending components.

(C : CSH, E : ettringite, M : monosulfate, F : fly ash)

이 감소하고 첨가된 혼합재의 수화반응이 상대적으로 느린 것에 기인한다.^{16,17)} 고로 슬래그가 단독 첨가될 경우

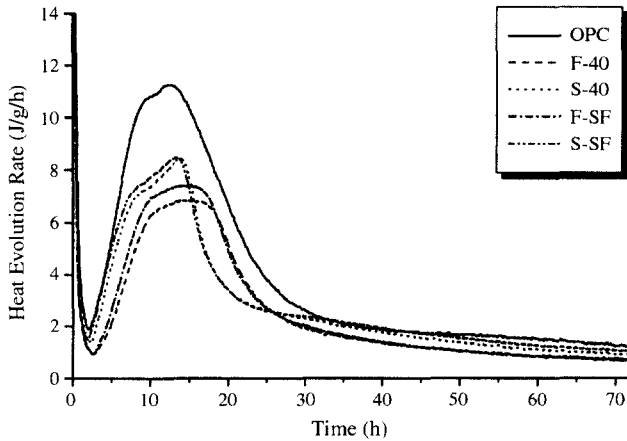


Fig. 8. Heat evolution rate of the hydrated cement pastes containing blending components.

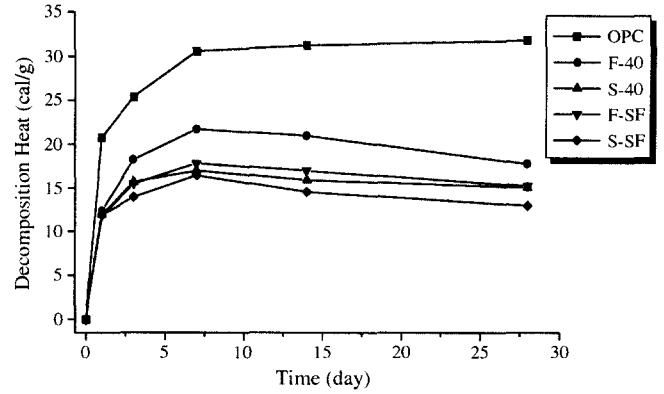


Fig. 9. Decomposition heat of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in hydrated cement pastes containing blending components analysed by DSC.

Table 4. Hydration Heat Comparison of the Hydrated Cement Pastes Containing Blending Components

Notation	Hydration Heat (J/g)			
	6 h	12 h	24 h	72 h
OPC	32.68	92.86	189.87	280.68
F-40	17.38	49.82	117.90	178.69
S-40	22.40	64.81	125.98	200.67
F-SF	19.34	55.94	126.23	199.92
S-SF	25.58	70.13	130.46	211.73

Table 5. Electrical Parameters of the Hydrating Cement Pastes with Different Contents of Fly Ash at 28 Days

	OPC	F-20	F-40	F-60
$R_{t(int)}$ (kohms)	0.06	0.09	0.13	0.12
$C_{t(int)}$ (nF)	0.36	0.28	0.38	0.40

72시간동안의 누적 수화발열량이 200.67 J/g이고 플라이 애쉬가 단독으로 첨가되면 178.69 J/g의 열량을 나타내는 것으로 보아 고로 슬래그의 포졸란 반응성(또는 잠재수경성)이 플라이 애쉬보다 빠른 것으로 추측되며, 특히 6시간부터 실리카 폼이 첨가되면 플라이 애쉬 및 고로 슬래그가 단독으로 첨가된 것보다 누적 수화발열량이 증가하는 것으로 보아 수화 초기에 실리카 폼이 급속하게 포졸란 반응성을 나타낸 것을 확인할 수 있다.

3.2. 플라이 애쉬 첨가량에 따른 OPC의 수화거동

3.2.1. 임피던스 거동

플라이 애쉬를 OPC에 각각 20, 40 및 60 wt% 치환 첨가한 페이스트에 대해 초기수화 4일 동안 측정된 벌크(고상과 액상)의 저항 $R_{t(s+1)}$ 의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 플라이 애쉬 첨가량이 증가할수록 $R_{t(s+1)}$ 의 증가폭이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 상대적으로 초기수화가 빠른 OPC의 양이 플라이 애쉬의 치환첨가량이 증가할수록 감소하고 느린 포졸란 반응성을 갖는 플라이 애쉬의 양이 증가하였기 때문이라고 생각되어진다.^{13,17)}

플라이 애쉬 첨가량을 달리한 페이스트에 대한 7일과 28일에서의 임피던스 거동을 Fig. 10에 나타내었다. 수화

7일까지 F-40과 F-60의 경우 수화상의 생성정도를 나타내는 반원의 출현을 쉽게 확인할 수 없었으며, 플라이 애쉬가 치환 첨가된 모든 시편이 OPC에 비해 모두 낮은 $R_{t(s+1)}$ 수치를 나타내었다. 이는 역시 플라이 애쉬가 첨가됨으로써 포졸란 반응에 소비되는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 공급하는 OPC의 양이 감소하여 수화상의 생성이 지연되고 있기 때문이라 생각된다. 그러나, 수화 28일에서는 플라이 애쉬의 포졸란 반응으로 인해 F-20, F-40 및 F-60이 모두 OPC에 비해 수화조직이 치밀화 되어 출현한 반원의 직경, $R_{t(int)}$ 가 높은 수치를 나타내고 있다. Table 5에 수화 28일에서 각각의 시료에 대한 $R_{t(int)}$ 와 $C_{t(int)}$ 를 나타내었다.

플라이 애쉬의 포졸란 반응에 의해 장기재령에서는 플라이 애쉬의 첨가량이 증가할수록 높은 $R_{t(int)}$ 수치를 기대할 수 있을 것이다. 그러나 본 실험에서는 Table 5에서 보이는 바와 같이 F-40이 F-60에 비해 높은 수치의 $R_{t(int)}$ 를 나타내고 있다. 또한, Fig. 11에 보이는 OPC-fly ash 계의 IS 모식도와 같이 플라이 애쉬가 첨가될 경우 반원과 직선영역 사이에 특이할만한 평할한 곡선영역이 나타나게 된다.¹²⁾ 포졸란 반응에 의한 플라이 애쉬입자의 수화에 의해 생성된 이중층 영역은 플라이 애쉬입자의 둥근 모양 때문에 교류전원을 걸어줌으로써 생기는 전류를 가해주게 되면 전하의 분극이 쉽게 발생하게 되고, 전하의 축전이 용이하게 된다. 따라서, 이러한 영역은 플라이 애쉬의 늦은 포졸란 반응 때문에 초기재령에는 나타나지 않으나 플라이 애쉬의 포졸란 반응이 활발해지기 시작하면 나타나기 시작하여 수화가 진행될수록 영역이 증가하는 모습을

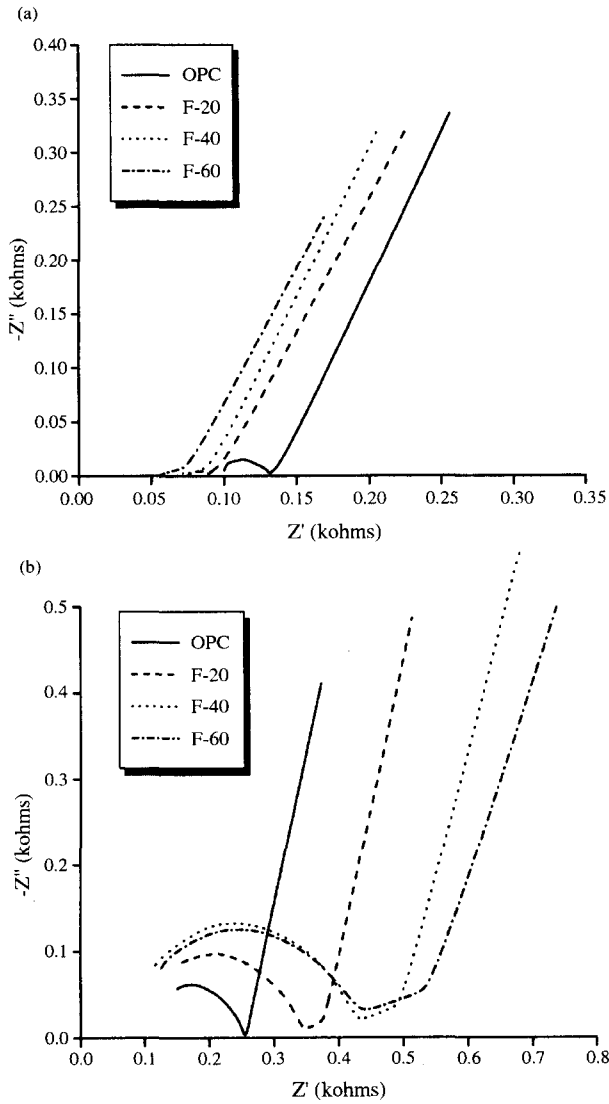


Fig. 10. Impedance spectra for the hydrating cement pastes with different contents of fly ash. (a) 7 days (b) 28 days.

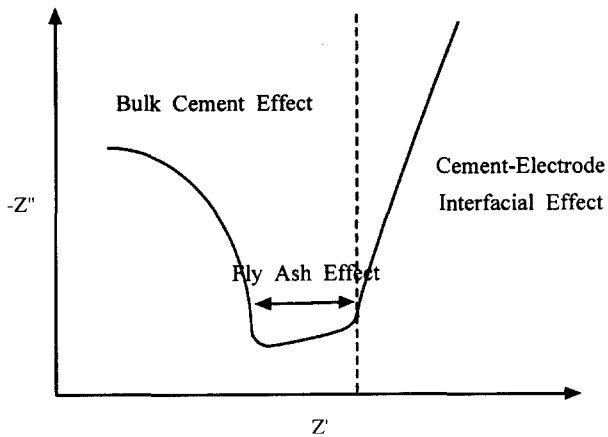


Fig. 11. Schematic of impedance spectroscopy for OPC-fly ash system.

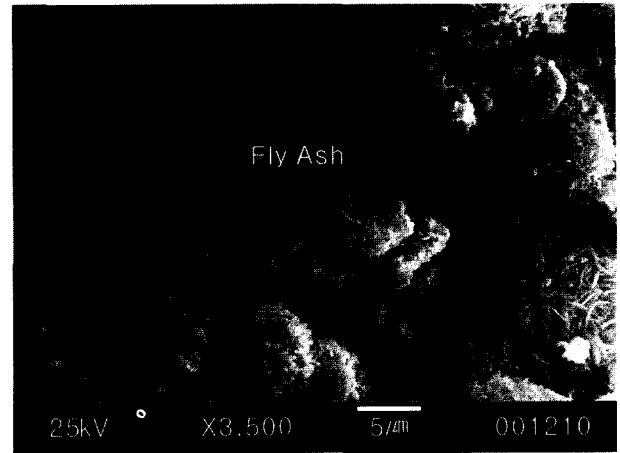


Fig. 12. SEM photograph of OPC-fly ash system.

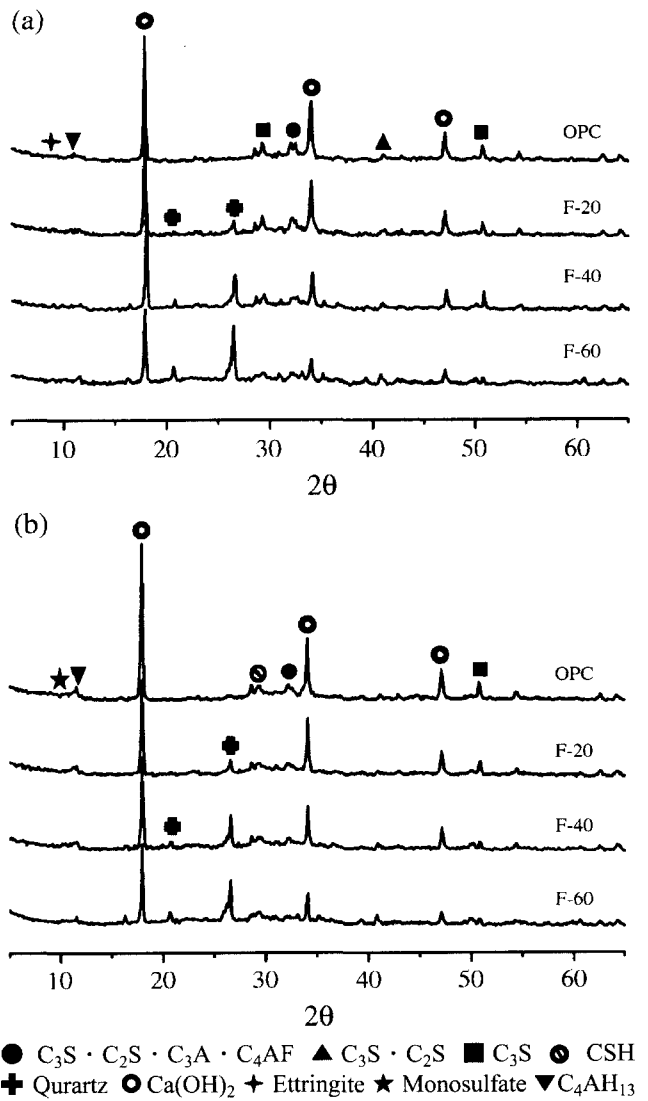


Fig. 13. XRD patterns for the hydrated cement pastes with different contents of fly ash. (a) 7 days (b) 28 days.

보이고 있다.^{11,12)} 또한, 플라이 애쉬의 첨가량이 증가할 수록 뚜렷이 나타나는 경향을 확인할 수 있었다. Fig. 12의 SEM 관찰사진은 둥근 모양의 플라이 애쉬입자 주위로 수화생성물들이 밀집되어 있는 모습을 보여주고 있다.

3.2.2. 수화생성물 및 미세구조

플라이 애쉬가 첨가된 OPC의 7일과 28일에서의 XRD 분석결과를 Fig. 13에 나타내었다. 플라이 애쉬가 첨가되면서 21°와 26°(2θ) 부근에서 quartz의 피크가 나타나고 있으며, 수화 28일까지 피크의 강도변화는 그다지 크지 않았다. OPC의 경우 수화 7일에 12°(2θ) 부근의 C₄AH₁₃ 피크가 나타나고 있으며, 플라이 애쉬가 첨가된 시료는 9°(2θ) 부근에서 미세하게나마 에트링자이트 피크가 관찰되고 있다. 18°(2θ) 부근의 Ca(OH)₂ 피크의 경우 플라이 애쉬의 치환첨가량이 증가할수록 Ca(OH)₂를 생성시키는 OPC의 부족으로 강도가 감소한 것을 볼 수 있으며, 수화가 진행될수록 플라이 애쉬의 포졸란 반응에 의한 소비로 인해 그 강도가 감소하고 있다.

수화 28일에서는 플라이 애쉬의 포졸란 반응에 의한 석고의 소비로 나타나는 12°(2θ) 부근의 C₄AH₁₃ 피크는 치환첨가량이 증가하면서 강도가 감소하고 있으며 또한, 29°(2θ) 부근에 C-S-H 피크의 경우 OPC 함량이 적음에도 불구하고 강도가 유지 및 증가하는 경향이 나타나고 있다. 9°(2θ) 부근의 에트링자이트 피크는 관찰되어지지 않고 있으며, 10°(2θ) 부근에서 모노설페이트 피크가 확인되어지고 있다. 모노설페이트 피크의 강도차이는 시편에 따라 그다지 크게 나타나지 않는 것으로 보아 수화 28일까지 플라이 애쉬가 칼슘설포알루미네이트계 수화상의 생성엔 큰 영향을 미치지 못하고 있는 것으로 생각되어진다.

Fig. 14에 보이고 있는 DSC 분석결과도 XRD 분석결과와 같은 경향성을 보이고 있다. 450°C 부근에서 나타나고 있는 Ca(OH)₂ 흡열피크의 경우 플라이 애쉬의 포졸란 반응에 의한 소비와 치환첨가량의 증가로 F-40 및 F-60에

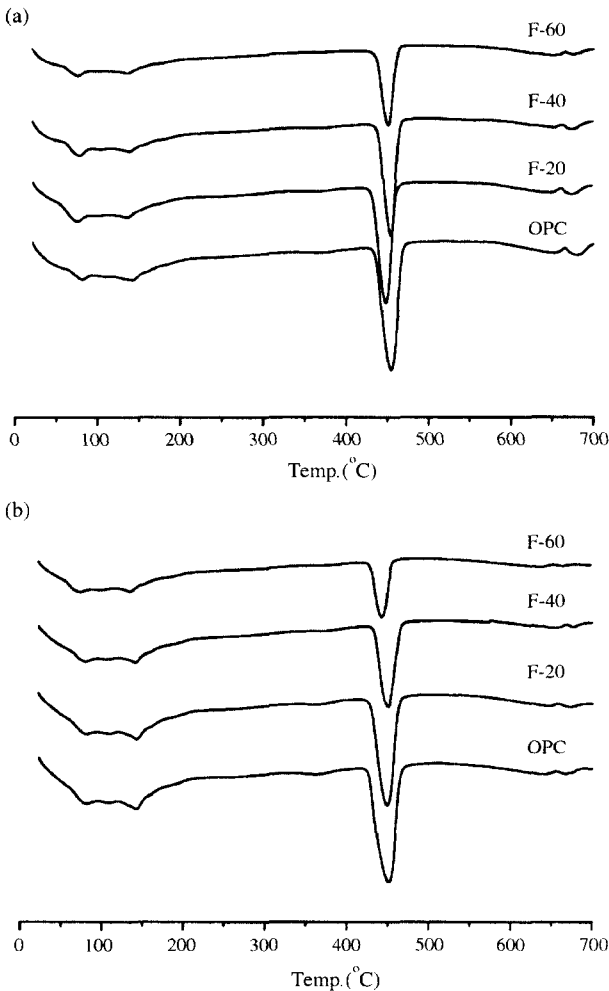
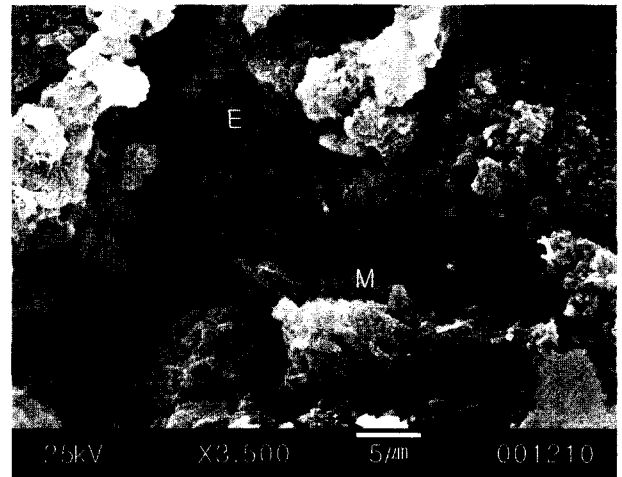
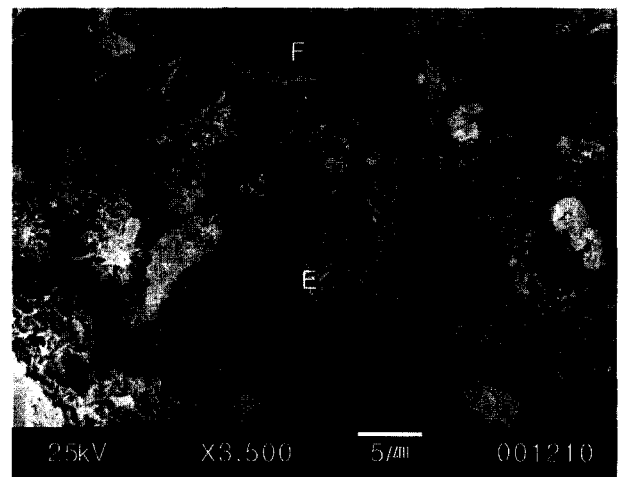


Fig. 14. DSC curves for the hydrated cement pastes with different contents of fly ash. (a) 7 days (b) 28 days.



(a) OPC at 7 days



(b) OPC-Fly Ash system(20 wt%) at 7 days

Fig. 15. SEM photographs for the hydrated cement pastes containing fly ash.

(E : ettringite, M : monosulfate, F : fly ash)

서는 그 면적과 강도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 140°C 부근에 나타나고 있는 C₄AH₁₃ 피크의 경우 OPC는 그 면적과 강도의 증가가 뚜렷이 나타나고 있으나, 플라이 애쉬가 첨가된 시편에서는 그 변화를 쉽게 구별할 수 없었다. 100°C 이하에서는 모든 시편에 대해 수화 7일까지 에트링자이트에 의한 결합수의 흡열피크가 나타났다.

Fig. 15은 OPC와 플라이 애쉬가 치환 첨가된 시편에 대해 수화 7일에서 관찰한 SEM 사진이다. OPC의 경우 수화 7일까지 미량의 에트링자이트가 잔존하고 있는 모습이 확인되었으며, 석고의 부족으로 인한 침상의 에트링자이트가 판상의 모노실페이트로 상전이하고 있는 모습을 관찰할 수 있었다. 플라이 애쉬의 첨가에서는 수화 7일까지 에트링자이트가 다량으로 남아 밀집되어 있고, 그 외의 수화상들이 플라이 애쉬입자 주위로 조밀하게 생성되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

3.2.3 미소수화열 측정

플라이 애쉬의 첨가량을 달리한 OPC의 수화발열 특성을 미소수화열량계를 이용하여 측정하였고 그 결과를 Fig. 16에 나타내며, 수화 시간에 따른 누적 수화발열량을 Table 6에 나타내었다. 수화 초기부터 플라이 애쉬의 첨가량이 증가할수록 수화열이 감소하고 있다. 수화 초기에 수화발열에 직접적인 영향을 미치는 OPC 함량이 감소하고 느

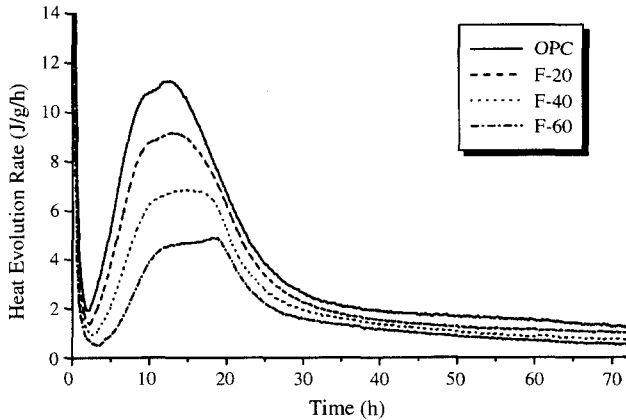


Fig. 16. Heat revolution rate for the hydrated cement pastes with different contents of fly ash.

Table 6. Hydration Heat Comparison of the Hydrated Cement Pastes with Different Contents of Fly Ash

Notation	Hydration Heat (J/g)			
	6 h	12 h	24 h	72 h
OPC	32.68	92.86	189.87	280.68
F-20	25.50	73.10	158.18	231.07
F-40	17.38	49.82	117.90	178.69
F-60	11.72	30.86	81.27	130.46

린 포졸란 반응성을 가진 비정질의 플라이 애쉬가 증가하였기 때문이다.

4. 결 론

포졸란 반응성의 혼합재로 플라이 애쉬, 고로 슬래그 및 실리카 폼을 OPC에 치환 첨가하였을 경우, 혼합재의 포졸란 반응(또는 잠재수경성)이 OPC의 수화에 미치는 영향을 Impedance Spectroscopy를 이용하여 실험한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 초기 재령에서는 플라이 애쉬 및 고로 슬래그를 포함한 OPC의 경우 고상과 액상의 저항, R_{t(s+1)},의 증가폭이 감소하였으며, 수화가 진행될수록 혼합재의 늦은 포졸란 반응성으로 인해 수화생성물의 정도를 나타내는 R_{t(int)}가 높은 수치를 나타내었다. 그러나, 실리카 폼의 첨가에서는 수화 초기부터 실리카 폼의 매우 빠른 포졸란 반응성으로 인해 플라이 애쉬 및 고로 슬래그가 단독 첨가된 경우에 비해 큰 폭의 R_{t(int)} 변화를 확인할 수 있었다.
2. OPC에 대한 플라이 애쉬의 치환첨가량이 증가할수록 초기 재령에서는 R_{t(s+1)}의 변화가 적었으나 수화가 진행될수록 플라이 애쉬의 포졸란 반응으로 인하여 시멘트 페이스트의 조직이 치밀해진 것을 R_{t(int)}의 수치를 비교함으로써 확인할 수 있었다.
3. OPC-플라이 애쉬계의 경우 반원과 직선영역 사이에서 특이 할만한 평할한 곡선 영역이 출현하였으며, 수화가 진행되고 플라이 애쉬의 치환첨가량이 증가할수록 그 영역이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
4. Impedance Spectra에 나타나는 혼합재를 포함한 OPC의 수화거동은 DSC, XRD, SEM 및 미소수화열 분석결과에서도 비슷한 경향성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(No. 2001-1-30100-014-1)지원으로 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. M. Park, "Electrochemical Impedance Spectroscopy(in Kor.)," Chemical World, **33** [12] 893-906 (1993).
2. S. H. Bae, "Electrochemical Application to Concrete Structures(in Kor.)," J. of the Kor. Concrete Institute, **12** [4] 83-90 (2000).
3. P. Gu, P. Xie, J. J. Beaudoin and R. Brousseau, "A. C. Impedance Spectroscopy(I): A New Equivalent Circuit Model for Hydrated Portland Cement Paste," Cement and Concrete Research, **22** 833-40 (1992).
4. P. Xie, P. Gu, Z. Xu and J. J. Beaudoin, "A Rationalized A. C. Impedance Model for Microstructural Characterization of

- Hydrating Cement Systems," *Cement and Concrete Research*, **23** 359-67 (1993).
5. P. Xie, P. Gu, Z. Xu and J. J. Beaudoin, "Application of A. C. Impedance Techniques in Studies of Porous Cementitious Materials(I) : Influence of Solid Phase and Pore Solution on High Frequency Resistance," *Cement and Concrete Research*, **23** 531-40 (1993).
 6. P. Xie, P. Gu, Z. Xu and J. J. Beaudoin, "Application of A. C. Impedance Techniques in Studies of Porous Cementitious Materials(II) : Relationship Between ACIS Behavior and the Porous Microstructure," *Cement and Concrete Research*, **23** 853-62 (1993).
 7. R. Tate Coverdale, E. J. Garboczi, H. M. Jennings, B. J. Christensen and T. O. Mason, "Computer Simulation of Impedance Spectroscopy in Two Dimensions : Application to Cement Paste," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [6] 1513-20 (1994).
 8. J. T. Song, H. S. Kim and I. S. Hwang, "Early Hydration of Portland Cement-blast Furnace Slag System by Impedance Techniques(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [1] 99-107 (2002).
 9. B. J. Christensen, R. T. Coverdale, R. A. Olson, S. J. Ford, E. J. Garboczi, H. M. Jennings and T. O. Mason, "Impedance Spectroscopy of Hydrating Cement-based Materials : Measurement, Interpretation and Application," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [11] 2789-804 (1994).
 10. C. A. Scuderi, T. O. Mason and H. M. Jennings, "Impedance Spectra of Hydrating Cement Pastes," *J. Mat. Sci.*, **26** 349-53 (1991).
 11. P. Xie, P. Gu and J. J. Beaudoin, "Microstructural Characterization of the Transition Zone in Cement Systems by Means of A. C. Impedance Spectroscopy," *Cement and Concrete Research*, **23** 581-91 (1993).
 12. W. J. McCarter, G. Starrs and T. M. Chrisp, "Immittance Spectra for Portland Cement/Fly Ash-based Binders during Early Hydration," *Cement and Concrete Research*, **29** 377-87 (1999).
 13. C. E. Kim, *et al.*, "The Hydration of Hardened Fly Ash-Ca(OH)₂-CaSO₄·2H₂O System(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **23** [3] 27-34 (1986).
 14. E. S. Chu and J. H. Kim, "Effects of Blending Materials on the High Strength of Hardened Cement Paste(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [12] 1536-44 (1994).
 15. M. C. Jung, "Studies on the Properties of High Performance and High Strength Cement Mortar Using Meta Kaolin and Silica Fume(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [5] 519-23 (1996).
 16. P. C. Hewlett, "Lea's Chemistry of Cement and Concrete," *J. Wiley & Sons Inc*, c1998. 471-708 (1998).
 17. Korea Concrete Institute, "Admixture for Concrete," *Gi Mon Dang*, 159-233 (1997).