

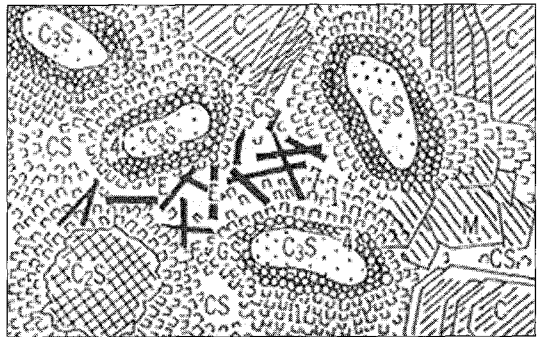
콘크리트 중의 기공

이 승 현 (군산대학교 재료·화학공학부 교수)

강도 및 내구성 등 콘크리트 물성에 기공이 미치는 영향은 매우 크다. 외관상으로 보면, 콘크리트는 20% 정도의 기공을 포함하고 있는 다공체이다. 콘크리트 중의 기공은 만들어진 원인에 의해 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 하나는 Entrained Air 및 Entrapped Air로서 연행된 공기에 의해서 만들어진 기포이다. 이것은 도입된 기체가 경화체에 남아서 만들어진 기공이다. 또 하나는 수화반응이 진행되었는데도 소모되어지지 않고 남아있는 자유수에 만들어진 모세관 기공과 수화물 CSH 결정의 층간에 있는 물에 의해서 형성된 겔 기공이다. 기타로는 건조 수축이나 팽창에 의해 만들어진 Crack, 브리딩에 의한 큰 기공, 모르타 및 콘크리트에서 골재와 시멘트 페이스트 경계면에서의 기공 등이 있으나, 여기서는 모세관 기공과 겔 기공을 중심으로 기공이 어떻게 만들어지고, 크기는 어느 정도인지에 대해 알아보자.

1. 시멘트 경화체의 미세조직

시멘트에 물을 섞어서 반죽하면, 시간의 경과와 더불어 응결·경화한다. 경화는 포틀랜드 시멘트가 물과 반응하는 것에 의해 생긴 시멘트 수화물이 원인이지만, 시멘트 경화체의 물성은 재령이나 물/시멘트의 비에 의해 달라지고, 경화체의 조직도 이러한 것에 의해 영향을 받는다. 시멘트 경화체의 미세구조는 <그림-1>과 같이 나타낼 수 있다. 미세조직

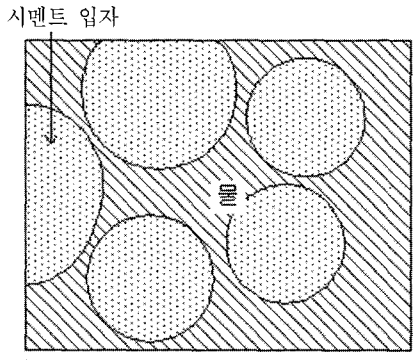


C : Ca(OH)₂, M : 모노설페이트, CS : 모세관 기공,
GS : 겔 기공, E : 에트링자이트,
3 : I-CSH, 4 : III-CSH

<그림-1> 시멘트 경화체의 미세구조

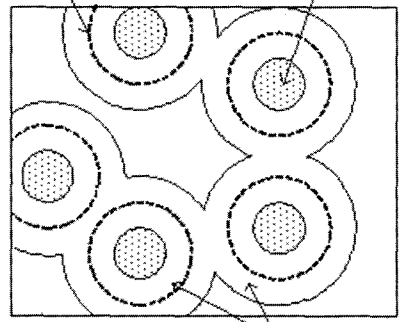
은 미수화 시멘트 입자, 저결정성 시멘트 겔(I-CSH, III-CSH), 약간 커다란 Ca(OH)₂ 결정 및 첨가된 물에 의해 형성된 미세 기공으로 되어 있다. 여기에서 Ca(OH)₂, 모노설페이트, 에트링자이트는 미수화 입자에서 분리되어 모세관 기공에 석출되어 있다. 이들 중 미세 기공은 미수화 입자 사이에 존재하는 0.1~1000 μ m 크기의 모세관 기공, 겔 속에 존재하는 약 20 Å 크기의 겔 기공으로 대별된다.

<그림-2>는 수화에 따른 기공의 형성과정을 나타낸 그림이다. 수화가 진행됨에 따라 모세관 기공은 수화물인 CSH에 의해 점차 채워져 감소하고 겔 기공은 점점 증가해 간다. 수화가 거의 종료된 경화체에서는 수화물인 겔(CSH)이 1/2, Ca(OH)₂가 1/4, 나머지 1/4이 기공이다. 포틀랜드 시멘트가 완전히



수화전 (반죽혼합직후)

수화전의 시멘트 입자표면 미화전 시멘트 성분



수화후 수화물

<그림-2> 수화에 따른 기공의 형성

수화하였을 때의 수분은 결합수가 25%, 겔 기공에 함유된 물이 15%, 합계 40%라고 한다. 모세관 기공 속에 있는 물은 건조함으로써 제거할 수 있지만, 겔 기공의 물은 제올라이트 수와 같은 형태로써, 시멘트 겔과 약한 결합력으로 연결되어 있기 때문에 증발하기 어렵다. 경화체에서 기공이 많고 적음은 물/시멘트의 비에 큰 영향을 받는다. 물을 많이 사용하면 반응은 빨라져 강한 경화체를 얻을 것이라는 생각은 잘못된 것이며, 물을 많이 사용하면 초기 기공율을 적게 하면 유도기에 유동성이 저하하여 작업이 어려워진다. 일반적으로는 물/시멘트 비가 0.5~0.6이 적당하다고 한다. 보통 포틀랜드 시멘트의 강도발현 과정을 보면, 3일에서 20%, 1주일

에서 약 40%, 1개월에서 약 80%, 3개월에서 약 90%로 매우 느리며, 그 사이에 생성된 시멘트 겔은 경화체의 기공을 조금씩 채워간다. 따라서 경화체가 건조하여 기공속의 물이 없어져 버리면, 수화반응과 경화 모두 멈추어 버린다. 충분히 경화시키기 위해서는 경화체가 건조하지 않도록 수분을 맞추어 주는 것이 필요하며, 이러한 조작용 양생이라 한다.

2. 기공의 종류

콘크리트에 존재하는 기공은 혼련시에 혼입되는 Entrapped Air, AE제 또는 발포제 등에 의해 제조된 기포(Entrained Air), 혼련수가 점했던 공간으로, 시멘트 수화 후에도 수화물로 채워지지 못한 모세관 기공, 수화물 사이의 작은 기공(겔 기공), 브리딩에 의해 만들어진 비교적 큰 기공, 경화 후 팽창 수축 등에 의해 만들어진 균열 등으로 분류할 수 있다.

혼련할 때 혼입되는 기포는 표면장력에 의해 구형에 가까운 형태를 취하는 경우가 대부분이고, 직경도 비교적 커서 수십 μm 이상의 것이 많다. 또한 골재와 시멘트 페이스트 사이의 계면에 천이대라 불리는 porous 한 영역이 존재하여 모르타나 콘크리트의 물성에 큰 영향을 미친다. 천이대의 두께는 물/시멘트의 비, 골재의 입도 등에 의존하고 약 $50\mu\text{m}$ 정도라도 보고되었다.

균열발생에 의한 것을 제외하고, 기공의 양은 수화반응율, 양생조건에 의해 변화하지만 물/시멘트 비에 의해 거의 결정되며, 수화반응율이 증가하면 전체 기공의 양은 감소하나, 겔 기공의 양은 증가한다. 콘크리트 중의 기공의 크기와 측정방법을 <표-1>에 나타냈다.

3. 모세관 기공

1940경 미국의 시멘트협회 연구소의 연구원인 Brunauer, Emmett, Teller에 의해 기체의 단분자

〈표-1〉 콘크리트 중의 기공 크기와 측정 방법

기공의 종류	기공의 크기								측정 방법	시료 조건
물에 의한 기공	←-----→								N ₂ 가스 흡착법	D - 건조시료
- 젤 기공										
- 모세관 기공	←-----→								수은 압입법	D - 건조시료
- 작은 입경의 entrapped air										
- AE제에 의한 entrapped air									광학 현미경법	연마면 관찰
- 큰 입경의 entrapped air										
									X선 CT법	비파괴 분석
	1nm	10	100	1μm	10	100	1mm	10		

흡착을 이용하여 고체의 비표면적이나 기공 크기의 분포를 측정하는 방법이 확립되었다. 이 이론은 발견자의 앞 글자를 따서 BET 이론으로 명명되어, 현재 각종 고체재료의 비표면적이나 기공분포를 측정하는데 널리 이용되고 있다. 원래는 콘크리트의 기공구조를 평가하기 위해 제안된 것으로, 수증기 흡착에 의해 수화 시멘트 페이스트의 비표면적을 측정하여, 페이스트를 구성하는 입자의 대략적인 크기를 구하기 위해 제안되었다.

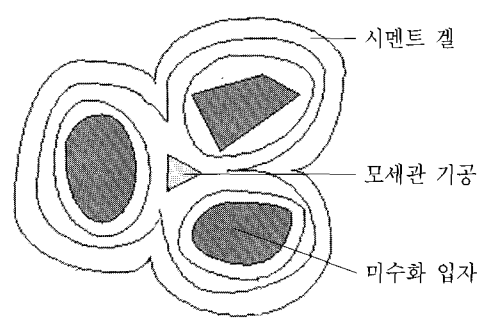
비표면적은 약 700m²/cm³이고, 이것은 직경 86 Å인 구의 비표면적과 같다. 이러한 것로부터 시멘트 페이스트는 매우 미세한 입자로 구성되어 있고, 시멘트 페이스트 중의 다량의 기공은 이 미세한 입자 사이의 공간(Interstitial Space)이라는 것이 추측되었다. 기공은 처음에는 모세관 모양의 것으로 생각되어 모세관 기공(Capillary Pore, Capillary Cavity)이라 불리워지게 되었다.

전자현미경의 발달로 모세관 기공은 시멘트 페이스트 중의 입자와 입자 사이의 간격, 즉 물이 채워져 있는 간격이 수화가 진행함에 따라 시멘트 수화물에 의해 충전되면서 남아있는 공간이다. 골재가

있는 모르타나 콘크리트는 골재와 페이스트와의 계면에 Ca(OH)₂나 Monosulphate가 석출이 용이하며, 이러한 천이대에서는 많은 모세관 기공이 존재한다. 시멘트 페이스트에서의 모세관 기공을 〈그림-3〉에 나타냈다.

4. 젤 기공

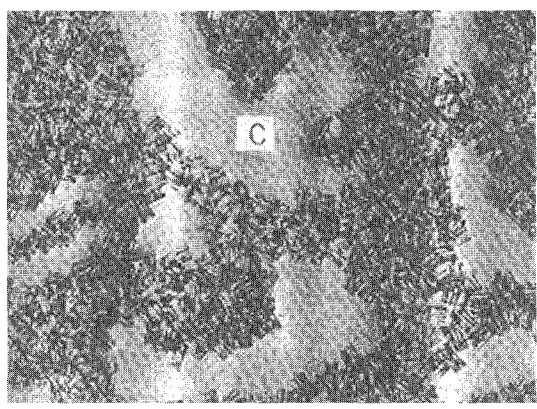
1950년대 후반에 미국 시멘트협회 연구소의 Powers는 전자현미경을 관찰을 근거로 하여 〈그림-4〉와 같은 시멘트 수화물의 미세조직 모델을 제안하였고, 모세관 기공보다 작은 젤 기공의 존재를 제안하였다. 시멘트 수화물의 주체인 CSH 수화물은 침상 또는 판상 결정이 층상으로 중복되어 다발을 형성하고, 그것이 무질서하게 배향하여 Network 구조를 형성하면, 침상 또는 판상 결정의 층간에 기공이 존재하게 되는데, 이것을 젤 기공(gel pore)이라 명명하였다. 젤 기공의 젤은 시멘트 페이스트가 콜로이드에 가까운 아주 미세한 입자가 물에 분산하여 고화한 것으로, 이른바 일반적으로 언급되는 젤과 유사한 구조를 갖기 때문에 시멘트 젤이라 불리



<그림-3> 시멘트 페이스트에서의 모세관 기공

우게 되었다.

CSH의 구조에 대해서는 Powers의 모델 이후에 Feldman을 비롯하여 많은 연구자들에 의해 모델이 제시되었다. 현재까지의 결과를 종합하여 그림으로 나타낸 것이 <그림-5>이다. CSH는 층상 구조를 가지고 그 내부에 Intracrystallite Pore라고 칭하는 기공과 Intercrystallite Pore로 칭하는 기공이 존재한다. 전자는 겔 기공에 해당되고, 후자는 겔 기공이라기보다는 미세한 모세관 기공으로 간주하는 것은 적당하다. 시멘트 페이스트 중의 수분은 겔 기공이나 모세관 기공을 채운 기공수와 수화물의 분자 중에 결합한 결합수로 대별된다. 기공수는 드라이아이스의 평형증기압(-78℃, 0.5μHg)에서의 건조(D-건조)에 의해 제거할 수 있으므로, 시멘트의 수화율을



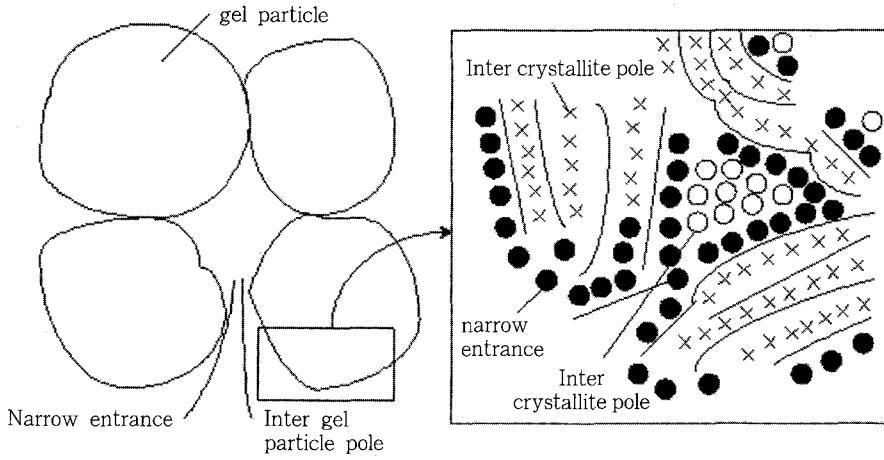
[C : 모세관 기공]

<그림-4> CSH의 미세조직 모델

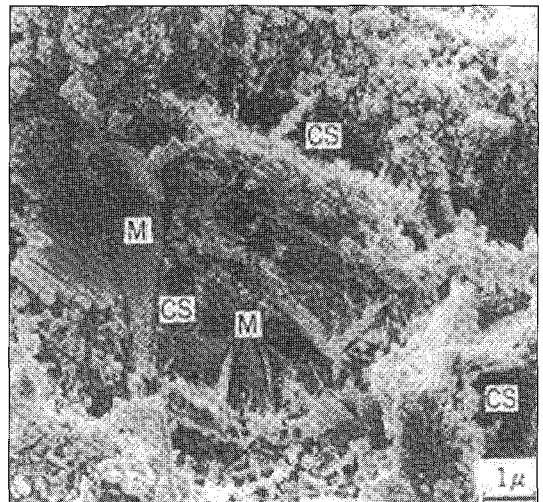
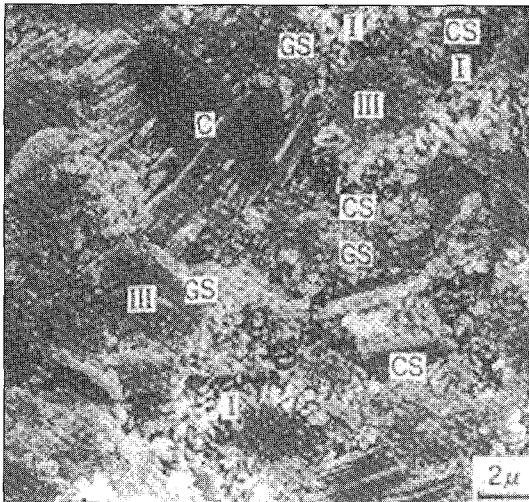
나타내는 결합수량 측정에는 D-건조한 시료를 사용해야 한다. 겔 기공은 시멘트의 수화반응의 결과에 의해 만들어진 것으로 수화의 진행과 더불어 증가한다. 겔 기공에 있는 물은 수화물 표면에 강하게 흡착되어 있으므로 보통의 물과는 달라 동결온도는 매우 낮고, 일반적인 조건에서는 수화반응에 참여하지 않는다. Uchikawa 등이 보고한 수화과단면의 전자현미경 사진을 <그림-6>에 나타냈다. CSH 수화물의 입자 사이, Ca(OH)₂ 판상 결정의 사이, 모노셀 페이트 수화물의 Card House 구조의 간격 등에 모세관 기공 등이 존재한다. 겔 기공은 CSH 수화물 중에 존재한다.

5. 기 포

콘크리트는 AE제를 혼합하여 공기량을 4~5%로 하면 작업성이나 동결융해 저항성은 크게 증가한다. AE제를 사용하지 않고 콘크리트를 제조하면 Entrapped Air(잠재공기)라 불리는 공기가 1~2% 포함된다. 이것에 비해 AE제를 사용한 경우에는 Entrapped Air보다 훨씬 작은 Entrained Air(연행공기)가 다수 포함된다. 공기량이 3% 미만이면 동결융해 저항성에 대한 개선효과가 없고, 또 5% 이상에서는 공기량을 더 증가시켜도 효과가 그다지 크지 않고, 강도나 내구성 저하 등 나쁜 효과가 나타난다. 따라서 콘크리트의 공기량은 조골재의 최대 크기에 따라 3~5% 정도로 하는 것이 바람직하다. Entrapped air는 비교적 크고 불규칙한 형태를 하고 있으나, Entrained Air는 직경이 25~250 μm 정도의 독립된 구형의 형태를 하고 있으면서, 콘크리트 중에 균일하게 분포되어 있다. 기포의 분포상태는 기포간격 계수로 나타내며, 공기량 1% 정도로 AE제를 첨가하지 않은 콘크리트의 기포간격 계수는 600~700 μm인 것에 비하여, 양질의 AE제를 사용하여 공기량을 4% 정도로 맞춘 콘크리트는 200~400 μm이다. 기포간격 계수는 콘크리트의 동결융해 저항성을 판단하는 중요한 지표이다.



〈그림-5〉 CSH 구조 모델



I : I-CSH, III : III-CSH, C : Ca(OH)₂, M : 모노설페이트, CS : 모세관 기공, GS : 겔 기공

〈그림-6〉 수화 시멘트 페이스트 파단면을 전자현미경으로 관찰한 Image

6. 맺는 말

시멘트 경화체의 물성은 기공의 양, 크기 분포, 모양 등에 의해 크게 변한다. 예를 들어 강도나 투수성에 대해서는 모세관 기공이나 기포의 양이 크게 영향을 미치고, 동결이나 건조수축은 모세관 기공에 존재하는 물이 영향을 미친다.

또한 재령이 경과함에 따라 시멘트 경화체의 여러 가지 물성이 변화하는 것은 주로 모세관 기공의 감소와 큰 관계가 있다. 기포는 동결융해 저항성 등 내구성 향상과 밀접한 관계가 있다. 따라서 콘크리트 중의 기공 종류와 크기, 형상에 대해서는 주의를 할 필요가 있다. ▲