

Pore Structure Changes in Hardened Cement Paste Exposed to Elevated Temperature

Seung-Min Kang^{***}, Seung-Hyun Na^{**}, Kyung-Nam Kim^{*}, and Myong-Shin Song^{**†}

^{*}Department of Advanced Materials Engineering, Kangwon National University, Samcheok 245-711, Korea

^{**}Research Center of Advanced Convergence Processing on Materials, Kangwon National University, Samcheok 245-711, Korea

(Received October 27, 2014; Revised December 17, 2014; Accepted December 18, 2014)

고온 환경에 노출된 시멘트 경화체의 공극 구조 변화

강승민^{***} · 나승현^{**} · 김경남^{*} · 송명신^{**†}

^{*}강원대학교 기능소재공학과

^{**}강원대학교 재료융합공정연구소

(2014년 10월 27일 접수 ; 2014년 12월 17일 수정 ; 2014년 12월 18일 채택)

ABSTRACT

Hardened cement-based materials exposed to the high temperatures of a fire are known to experience change in the pore structure as well as microstructural changes that affect their mechanical properties and tend to reduce their durability. In this experimental investigation, hardened Portland cement pastes were exposed to elevated temperatures of 200, 400, 600, 800, and 1000°C for 60 minutes, and the resulting damage was studied by thermogravimetry (TG), mercury intrusion porosimetry (MIP) and density measurements. These results revealed that the residual compressive strength is increased at temperatures greater than 400°C due to a small pore size of 3 nm and/or rehydration of the dehydrated cement paste. However, a loss of the residual strength occurs at temperatures exceeding 500 and 600°C. This can be attributed to the decomposition of hydrates such as portlandite and to an increase in the total porosity.

Key words : Pore structure, Gel pore, Elevated temperature, Cement hydrate, Residual compressive strength

1. 서 론

다공질의 콘크리트는 건축 및 토목 구조물의 기반이 되는 필수불가결한 재료이다. 또한 시대적 및 사회적인 흐름으로 인해 이러한 콘크리트는 보다 고층화 및 거대화되어 연결되고 있으며, 고성능·고강도의 콘크리트의 개발이 요구되고 있다. 일반적으로 콘크리트는 낮은 열전도율과 비연소성인 특성을 갖기 때문에 어느 정도의 내화성을 갖고 있다고 알려져 있으나, 화재 시 고온에 노출되면 콘크리트 외부로부터의 물리적·화학적 변형으로 인하여 내구성능이 저하하는 것으로 보고되고 있다.¹⁾ 또한 고강도 콘크리트의 경우에는 화재로 인하여 표면이 심한 폭음과 함께 박리·탈락하는 폭렬의 현상이 발생할 수 있다. 폭렬 현상으로 콘크리트의 표면이 탈락되면 콘크리트 내부의 철근이 고온을 받아 철근의 강도저하로 구조물의 구조적 온전함이나 안전수준이 위태로울 수 있다. 이러한 이유로 인해 고온 하에서 콘크리트의 폭렬을 방지하기 위

하여 유기섬유의 혼입, 내화피복 등의 방법 등 다양한 방법이 보고되고 있다. 그러나 유기섬유의 혼입은 콘크리트 제조시의 유동성의 감소를 유발하는 단점이 있으며, 내화피복재의 시공은 제조 단가의 상승과 구조물의 유효공간을 감소시키는 단점이 있다.

한편, 대부분의 기존 연구는 화재가 발생하는 대상이 콘크리트 구조물인 이유로 콘크리트를 대상으로 평가하고 있다. 그 중에서도 고강도 콘크리트의 화재에 의한 폭렬 현상의 이해 및 방지에 관한 연구가 주를 이룬다. 콘크리트의 구성요소 중 일반적으로 안정한 성질을 가지고 있는 골재를 제외하면, 가장 지배적인 부분은 시멘트 페이스트 바인더라고 할 수 있다. 화재와 같은 고온 환경하에서 콘크리트 바인더인 시멘트 페이스트의 미세구조 및 공극 구조는 콘크리트에 매우 중대한 영향을 미친다고 할 수 있다.²⁾ 화재에 의해 열화된 시멘트 페이스트의 미세구조 및 공극 구조의 해석에 관한 연구결과에 의하면, 경화된 시멘트 페이스트는 고온의 환경에 노출되는 경우 물리·화학적 변화를 유발한다. 특히 시멘트 페이스트의 주요 구성 요소인 C-S-H (calcium silicate hydrate)와 portlandite (calcium hydroxide, Ca(OH)₂)는 약 150°C 이하, 450~500°C

[†]Corresponding author : Myong-Shin Song

E-mail : msong0422@kangwon.ac.kr

Tel : +82-33-570-6558 Fax : +82-33-570-6558

Table 1. Chemical Composition of OPC

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO ₃	P ₂ O ₅	LOI
20.63	5.39	2.91	61.58	3.67	2.17	1.04	0.04	0.34	0.14	0.11	1.04

Table 2. Physical Properties of OPC

Specific gravity	Blaine (cm ² /g)	Setting time (min)		Compressive strength (N/mm ²)		
		Initial	Final	3d	7d	28d
3.15	3,412	239	341	23.44	29.91	37.76

의 온도 범위에서 탈수하는데, 이러한 수화물의 변화는 공극 구조의 붕괴로 이어진다.²⁻⁴⁾ 따라서, 시멘트 페이스트에서 미세구조의 변화는 매크로 특성에 영향을 미친다. 본 연구에서는 고온 환경에 노출된 시멘트 경화체의 미세구조 및 공극 구조 변화에 대한 검토를 목적으로 고온 환경에 노출된 시멘트 경화체에 대하여 MIP, TG, underwater weighing 분석을 실시하여 시멘트 수화물의 분해와 공극 구조의 변화 관계를 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 실험 재료

본 연구에서 사용된 시멘트는 KS L 5201에 따른 1종 보통포틀랜드시멘트(OPC)를 사용하였다. 그 물리·화학적 특성은 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 시험체 준비

고온 환경에서 경화 시멘트의 미세구조 변화를 관찰하기 위한 시험체는 시멘트 페이스트를 대상으로 물 시멘트 비율(W/C)은 40%로 설정하였다. 혼합된 시멘트 페이스트는 40 × 40 × 160 mm 크기의 몰드에 주입되고, 24시간 후 경화된 시험체는 몰드에서 분리되었다. 시험 전까지 20°C 수중에서 양생되었고, 고온 환경 조건을 위한 열처리 시험은 재령 28일 양생된 시험체를 대상으로 하였다.

열처리 시험을 위하여 시험체는 40 × 40 × 50 mm의 크기로 절단하였고, 항온기 25°C에서 24시간 동안 보관하여 무게를 안정화 시킨 후 열처리 시험에 사용되었다. 열처리된 시험체는 곧바로 무게를 측정 후 4~5 mm의 크기로 절단하였다. 이 후 수화정지를 위하여 아세톤에 침지한 후 D-dry 방법에 의해 건조하였다.

2.2.2. 열처리

시멘트 경화체의 고온 환경 조건 노출을 위하여 각 시험체를 Fig. 1에 나타낸 조건으로 열처리를 실시하였다. 박스형 전기로를 사용하여 200, 400, 600, 800, 1,000°C의 조건으로 각각 열처리를 실시하였다. 각각의 시험체는 목적된 온도까지 5°C/min의 가열속도로 상승하여 60분 등

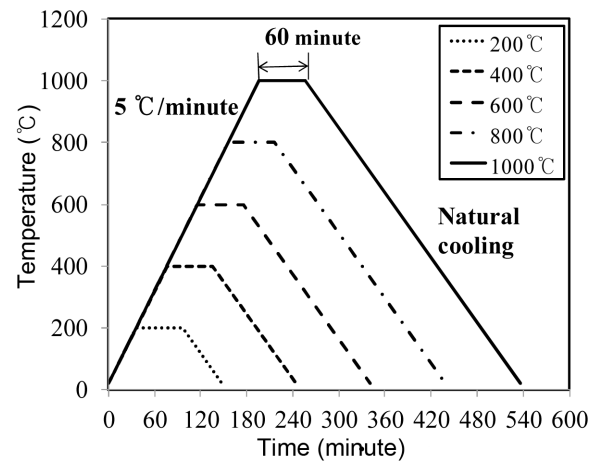


Fig. 1. The heat treatment of cement paste.

안 유지한 후 냉각하였다.

2.2.3. 열분석(TG)

열분석을 위한 샘플은 D-dry 방법에 의하여 건조시킨 후 100 μm 이하로 분쇄하였다. 고온 환경에 노출된 시험체의 열분석은 독일 NETZSCH사의 STA 229C Jupiter를 이용하여 N₂ 분위기에서 가열속도 5°C/min의 조건으로 상온에서 1,000°C까지 측정하였다. TG 분석의 무게 감량 결과를 이용하여 시멘트 주요 수화물의 Loss on Ignition (LOI)를 구할 수 있다.⁵⁾ 시멘트 경화체 수화물의 열분해에서 일반적으로 나타나는 500°C 부근에서의 portlandite의 분해에 의한 중량감소는 LOI(CH)로 표기하고, 600~800°C에서 나타나는 calcium carbonate의 분해에 의한 중량감소는 LOI(CC)로 표기한다. 400°C 이하의 온도 영역에서 분해되는 수화물의 중량감소는 LOI(Hyd)로 나타낸다. 각각은 식 (1), (2), (3)을 이용하여 구할 수 있다.

$$LOI(CH)(\%) = \frac{500^\circ\text{C에서의 Ca(OH)}_2 \text{ 질량감소}}{1000^\circ\text{C에서의 샘플 질량}} \times 100 \quad (1)$$

$$LOI(CC)(\%) = \frac{600 \sim 800^\circ\text{C 질량감소}}{1000^\circ\text{C에서의 샘플 질량}} \times 100 \quad (2)$$

$$LOI(Hyd)(\%) = (105 \sim 1000^\circ\text{C} \text{ 질량감소}) - LOI(\text{CH}) - LOI(\text{CC}) \quad (3)$$

TG의 결과에서 비증발성 수분의 함량을 이용하여 시멘트 경화체의 수화율을 계산할 수 있다. 재령 t에서의 수화율 $\alpha_{TG}(t)$ 는 식 (4)를 이용하여 계산할 수 있다.

$$\alpha_{TG}(t) = \frac{W_n(t)}{[M_c \cdot W_n(\infty)]} \quad (4)$$

여기서 $W_n(\infty)$ 는 시멘트 1g의 수화반응이 종료되는 시점인 재령 $t \rightarrow \infty$ 에서 비증발성 수분의 질량(시멘트에 대해 g/g)을 나타내는 것으로, Bogue 식에 의하여 $W_n(\infty)$ 는 0.2293 g으로 추정된다.⁶⁾ $W_n(t)$ 는 재령 t에서의 비증발성 수분의 함량을 나타내는 것으로 TG 결과에서 145~1,000°C 사이에서의 중량 감소 중 CO₂ 방출에 의한 중량 감소인 600~800°C 영역의 중량 감소를 제외한 값이다. M_c 는 샘플의 초기 미수화 시멘트의 질량(g)을 나타낸다.

2.2.4. 수은압입법에 의한 공극률 측정(MIP)

고온 환경에 노출된 시멘트 페이스트의 공극률 측정은 미국 Micromeritics사의 Auto Pore IV 9520를 이용하여 최고 압력 60,000 psi까지 측정하였다. 공극의 측정 범위는 직경 360 μm에서 3 mm까지 측정되었다. 분석을 위한 샘플은 열처리된 시험체를 4~5 mm 크기로 절단 후 아세톤에 침지시켜 수화를 정지시켰다. 전체 샘플은 48 시간 동안 D-dry 방법으로 건조 후 분석을 실시하였다.

2.2.5. 수중무게 측정(아르키메데스의 원리)

아르키메데스의 원리를 이용한 수중무게의 측정은 분쇄된 후 D-dry 과정을 거친 샘플을 사용하였다.⁵⁾ 먼저 4시간 동안 물에 침지시킨 후 진공상태로 포화시켰다. 그 다음 수중에서 무게를 측정한 후 물에서 꺼내어 표면 건조하여 무게를 측정하였다. 이 후 105°C, 24시간 동안 건조 후 무게를 측정하였다. 부피 밀도, 진밀도, 전체 공극률, 전체 공극 부피는 다음의 식 (5), (6), (7)에 의하여 계산되었다.

$$\rho_{ap} = \frac{1}{v_{ap}} = \frac{m_d \rho_w}{m_s - m_w} \quad (5)$$

$$\rho_{tr} = \frac{1}{v_{tr}} = \frac{m_d \rho_w}{m_d - m_w} \quad (6)$$

$$V_{total} = v_{ap} - v_{tr} \quad (7)$$

여기서 $\rho_{ap}(g/cm^3)$: 겉보기 밀도, $v_{ap}(cm^3/g)$: 겉보기 진부피, $\rho_w(g/cm^3)$: 물의 밀도, $m_d(g)$: 105°C에서 24시간 건조 후 무게, $m_s(g)$: 포화상태에서 표면 건조 후 무게, $m_w(g)$: 수중 무게, $\rho_{tr}(g/cm^3)$: 진밀도, $v_{tr}(cm^3/g)$: 진부피, $v_{total}(cm^3/g)$: 전체 공극의 부피를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 잔존압축강도

3.1.1. 잔존압축강도의 저하

각 온도에 따라 열처리를 실시한 시멘트 경화체의 잔존압축강도 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 전체적으로 열처리 온도의 증가는 압축강도의 감소로 나타난다. 재령 7, 28일의 경우 열처리 온도 400°C까지 압축강도가 유지되었고, 이후 급격하게 감소하였다. 재령 91일의 경우 열처리 온도 400°C까지 오히려 잔존압축강도가 상승하는 경향을 나타내었다. 또한 비열처리 시험체에 대한 압축강도 잔존비와 가열온도의 관계를 나타낸 Fig. 3에서도 열처리 온도 400°C까지 잔존압축강도가 일정 수준 유지하는 것으로 나타난다. 이러한 잔존압축강도의 증가에 대하여 기존 연구에서는 400°C 이하의 온도에서 자유수가 증발되어 발생된 수증기가 미수화 시멘트 클링커(C₂S)

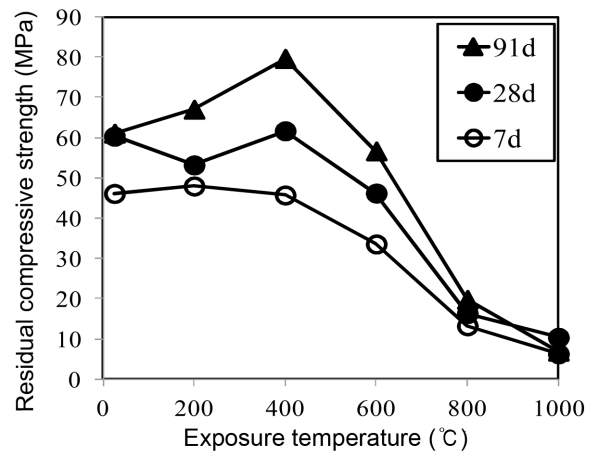


Fig. 2. Residual compressive strength after exposure to elevated temperature.

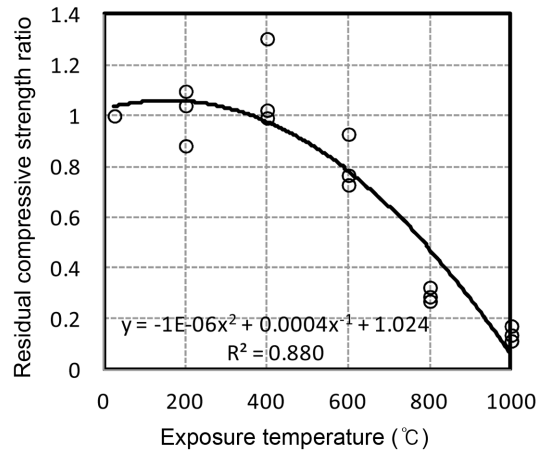


Fig. 3. Relation between the residual compressive strength ratio and exposure temperature.

의 수화 촉진에 의하여 나타날 수 있다고 한다.⁷⁾ 또한 C-S-H gel상의 수화물이 분해된 후 수증기 포화 상태에서 다시 수화반응이 진행되어 C-S-H의 상이 성장함으로써 잔존 압축강도의 증진이 나타날 수 있을 것으로 판단된다.^{8,9)} 열처리 온도의 변화에 따른 열처리 온도(T)와 열처리를 실시하지 않은 시험체에 대한 각각의 잔존압축강도 비율(Fr)의 관계를 식 (8)을 이용하여 간단히 나타낼 수 있고, 이에 대한 잔존압축강도의 예측값과 실측값의 관계를 Fig. 4에 나타내었다.

$$Fr = -1E-06(T)^2 + 0.0004(T)^{-1} + 1.024 \quad (R^2=0.880) \quad (8)$$

3.1.2. 잔존압축강도와 수화율의 관계

TG의 결과에서 식 (4)를 이용하여 계산된 시멘트 경화체의 수화율과 잔존압축강도를 비교하여 Fig. 5에 나타내었다. 열처리 온도가 상승할수록 경화체의 수화율이 낮게 나타나고, 특히 400°C에서의 잔존압축강도 증진의 원인이 재수화 현상이나 미수화물의 촉진의 영향이 있다면, 400°C의 열처리 온도까지 수화율이 유지될 것으로 예상하였다. 그러나 예상과는 다르게 400°C의 열처리 온도에서 급격한 수화율의 감소로 나타났는데, 이는 실제로 400°C 이하의 영역에서 잔존압축강도의 유지 및 증가는 실제로 시멘트 경화체의 수화율과는 다소 낮은 상관성을 나타내는 것으로 판단되며, 이에 따른 평가 및 해석은 향후에 면밀한 재검토가 필요할 것으로 사료된다.

3.2. 공극 구조 변화

3.2.1. MIP에 의한 공극 구조

열처리 온도에 따른 시멘트 경화체의 전체 공극률은 MIP에 의하여 측정되었다(Fig. 6). 열처리 온도, 즉 노출

된 온도가 상승할수록 경화체의 전체 공극률은 증가된다. 전체 공극률은 400°C까지는 서서히 증가하는 경향을 나타내는데, 이는 TG의 결과와 같이 모세관 공극 중에 포함된 수분과 결합력이 약한 수화물의 분해로 수분이 증발하면서 공극의 양이 서서히 증가하는 것으로 나타난다. 400~600°C 사이에서 급격한 공극률의 증가가 나타나는 데, 이는 portlandite가 분해되는 것에 기인한다. Portlandite는 다른 결정에 비하여 비교적 큰 결정이라고 할 수 있는데, 이러한 portlandite의 분해는 공극률의 큰 증가로 나타난다.¹⁰⁾

시멘트 경화체에서 공극의 크기는 Metha and Monteiro에 의하여 겔 공극(<4.5 nm), 메조 공극(4.5 ~ 50 nm), 중간 크기의 모세관 공극(50 ~ 100 nm), 큰 크기의 모세관 공극(> 100 nm)로 분류할 수 있다.¹¹⁾ 이러한 공극의 분류를 이용하여 MIP에 의하여 측정된 결과를 통해 고온에 노출된 시멘트 경화체의 공극 분포를 Fig. 7과 같이 나타

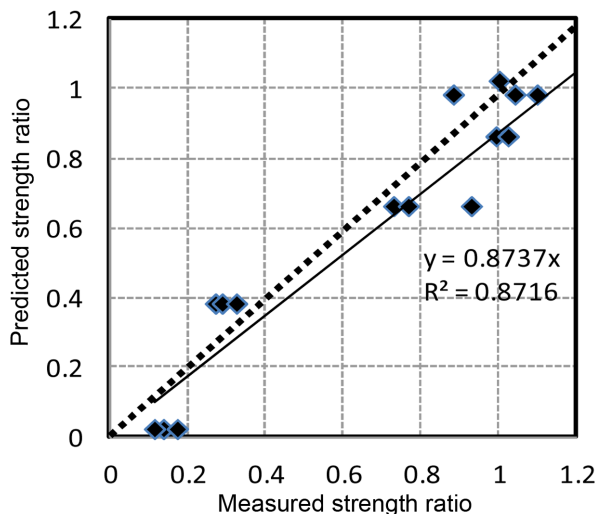


Fig. 4. Predicted versus measured for 28-day compressive strength model.

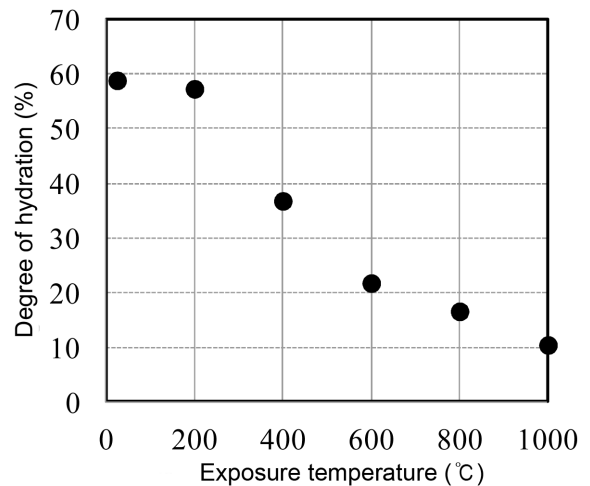


Fig. 5. Evolution of degree of hydration exposed to elevated temperature from TG results.

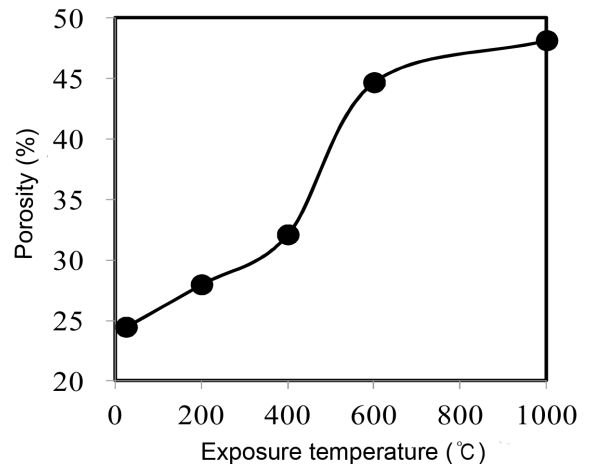


Fig. 6. Change of porosity of cement paste samples exposed to elevated temperature determined by MIP.

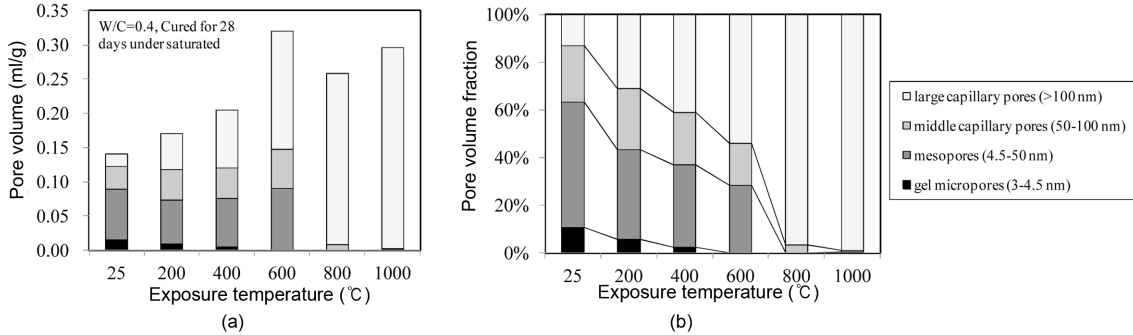


Fig. 7. Pore volume distribution of paste samples exposed to elevated temperature measured by MIP with pore classification from Metha and Monteiro. (a) Pore volume and (b) pore volume fraction.

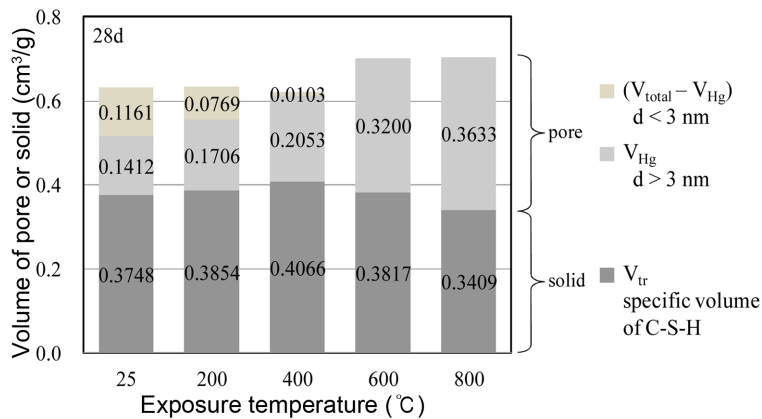


Fig. 8. Comparison of specific volume of pore and solid in paste samples exposed to elevated temperature.

내었다. 일반적으로 공극의 분포는 대부분 메조 공극과 모세관 공극으로 이루어져 있다. 이러한 시멘트 경화체가 고온에 노출되면 4.5 nm 이하의 겔 공극은 열처리 온도 400°C에서 대부분 붕괴되어 더 큰 크기의 공극으로 나타난다. 이는 앞서 언급한 것과 같이 겔 공극을 가지는 C-S-H의 수화물이 낮은 온도에서 분해되면서 완전히 소멸되는 것으로 판단된다.

3.2.2. 수중무게 측정에 의한 공극 구조

수은압입법에 의하여 측정되는 공극률 측정은 수은의 주입 압력에 따라 측정되는 것으로 측정 가능한 공극의 크기에 한계가 있다. 본 실험에서 MIP의 측정 결과는 최고 압력 60,000 psi까지 측정된 결과로 측정 가능한 공극의 최소 지름이 약 3 nm이다. 반면 아르키메데스의 원리를 이용하여 측정한 공극률의 경우 그보다 더 작은 크기의 공극까지 측정이 가능하다. 수중무게 측정에 의한 전체 공극 부피(V_{total})와 MIP 측정에 의한 전체 공극 부피(V_{Hg})를 이용하여 3 nm 이하의 공극 부피(V(d < 3 nm))는 식 (9)에 의하여 계산되었고, 이에 대한 결과는 Fig. 8에 나타내었다.

$$V(d < 3 \text{ nm}) = V_{total} - V_{Hg} \tag{9}$$

시멘트 경화체는 열처리 온도 400°C까지 3 nm 이하의 미세 겔 공극이 붕괴되는 것으로 확인되었다. 일반적으로 시멘트 경화체에서의 공극은 압축강도와 높은 상관관계를 나타내고 있으며, 공극의 분포는 압축강도 추정에 있어 중요한 지표가 된다. 즉 공극의 붕괴로 인한 공극의 거대화는 잔존압축강도의 저하로 나타난다. 그러나 측정된 3 nm 이하의 겔 공극 붕괴는 잔존압축강도의 저하로 나타나지 않았고, 이는 아주 미세한 겔 공극의 존재는 시멘트 경화체의 압축강도에 크게 기여하지 않는 것으로 판단된다.

3.2.3. 잔존압축강도와 프랙탈차원(fractal dimension)

프랙탈은 언제나 부분이 전체를 닮는 자기유사성(self-similarity)과 순환성(recursiveness)을 특징으로 갖는 기하학적인 형상을 일컫는다. Aono 등⁵⁾은 건습반복 작용을 통하여, C-S-H의 나노구조모델을 제시하였으며, 그 결과 건조 및 습도의 변화에 의해 C-S-H의 실리케이트 체인이 중합하고, 층상에 배위하는 것과 동시에 수십 나노미터 정도의 공극이 변화하는 것을 보고했다. 이러한 프랙탈

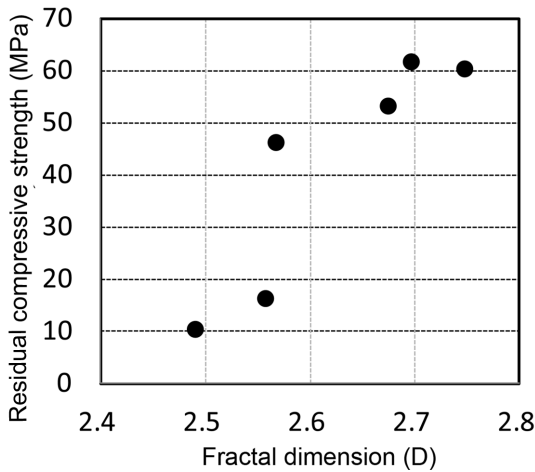


Fig. 9. Relation between the residual compressive strength and fractal dimension.

차원을 표현하기 위해 MIP, 질소 및 수증기 흡착법이 주로 이용된다. 프랙탈차원은 1, 2, 3차원의 정수 차원이 아닌 소수 차원을 나타내는 것으로 공극 구조에서의 프랙탈 차원은 공극 형태의 복잡함을 나타내는 지표(degree of convolution)가 되며, 공극률, 비표면적과의 관련성이 높다. 또한 수증기 흡착법에 의한 측정결과의 의하면 일반적인 20°C 건조 및 수증 양생한 경우의 프랙탈 차원은 약 2.48~2.65가 된다.

본 논문에서의 프랙탈차원은 MIP 분석에 의하여 계산되었다. Fig. 9에 열처리 온도에 따른 잔존압축강도와 프랙탈차원의 변화에 대한 관계를 나타내었다. 일반적으로 시멘트가 수화반응이 진행됨에 따라 프랙탈차원의 값은 높아지는데, 이는 수화 반응에 의하여 수화물이 성장하면서 나타나는 현상으로 공극의 형태가 복잡해지는 것이다. 열처리를 실시한 시멘트 경화체는 온도의 증가에 따라 프랙탈차원이 감소하는데, 프랙탈차원의 감소는 잔존압축강도의 감소로 나타났다. 이것은 고온에 노출된 시멘트 경화체는 공극의 크기가 증가하고, 복잡한 형태의 공극이 단순화되면서 압축강도의 저하에 영향을 미치는 것을 의미한다. 따라서 시멘트 경화체의 공극 구조에 있어 공극의 크기가 잔존압축강도에 영향을 미치는 것과 함께 공극의 형태 또한 잔존압축강도에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

3.3. TG 분석 결과

고온 환경에 노출된 시멘트 경화체의 TG 분석 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 고온에 노출되지 않은 일반적인 시멘트 경화체의 경우 세 번의 중량 감소가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 첫 번째 중량 감소는 100~450°C에서 나타나는데, 이는 재료 중에 물리적 결합수의 증발과 200~450°C 사이에서 모세관 공극수의 증발에 의해 나타

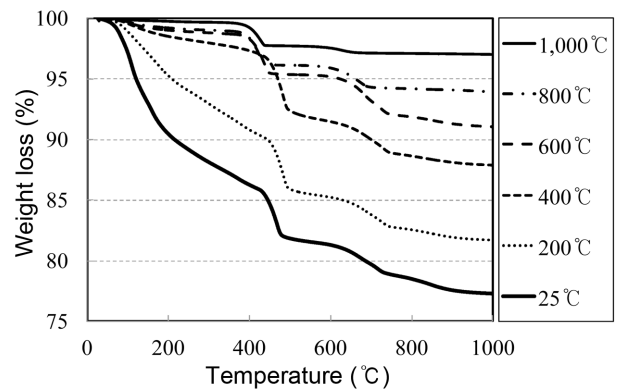


Fig. 10. TG curves of cement paste exposed to elevated temperature.

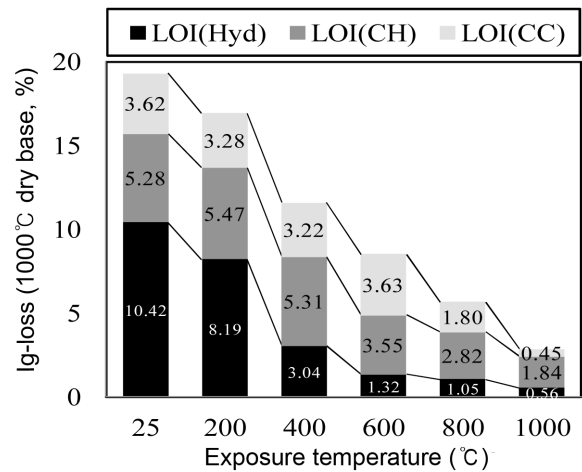


Fig. 11. Loss on ignition of paste samples exposed to elevated temperature.

나게 된다.¹²⁾ 이것은 대부분 초기 수분의 증발이 주도한다고 할 수 있다. 두 번째로 나타나는 450~500°C의 중량 감소는 portlandite 및 C-S-H의 분해에 의하여 발생하는데, 이는 결정수의 증발로 인한 것이다. 세 번째로 750°C 부근에서 calcium carbonate가 CaO와 CO₂로 분해되면서 중량 감소가 발생된다. 식 (1), (2), (3)을 이용하여 시험체의 중량감소율을 계산하였고, 이를 Fig. 11에 나타내었다. 400°C에서 열처리된 시험체의 경우 LOI(Hyd)의 감소가 뚜렷하게 확인된다.

시멘트 경화체는 400°C까지 급격하게 LOI(Hyd)가 감소하는데, 이는 주로 결합수 및 모세관 공극 중에 포함된 수분의 증발이 중량 감소를 지배한다. 여기에서 LOI(Hyd)로 표시된 Ig-loss의 양이 10.42 > 8.19 > 3.04의 순으로 감소하지만, LOI(CH), LOI(CC)의 변화는 없는 것을 확인할 수 있다. 400~600°C 범위에서는 LOI(Hyd)와 LOI(CH)가 중량 감소를 주도하고 있음을 알 수 있는데, 이것은 모세관 공극 중에 부분적으로 남아 있는 공극수의 탈락과 portlandite의 분해에 의한 것으로 판단된다. 600°C 이상에

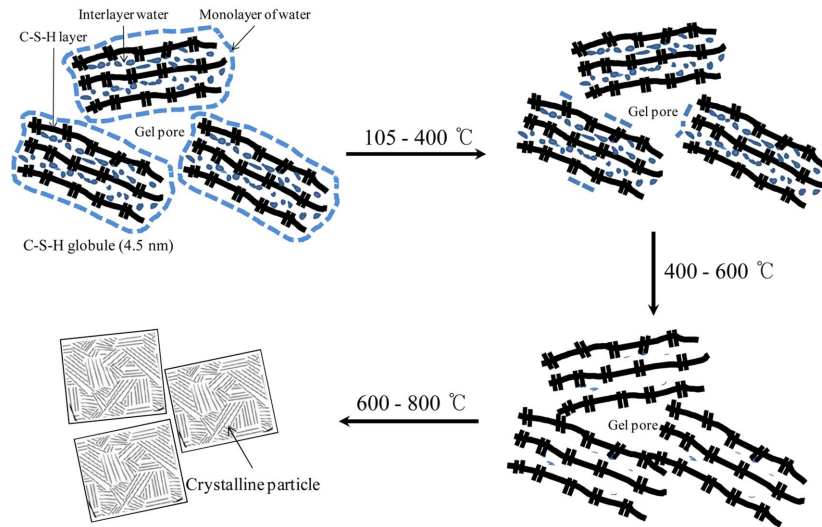


Fig. 12. The schematic of C-S-H at elevated temperature.

서는 모세관 공극수의 탈락은 미미하고 LOI(CH)와 LOI(CC)가 중량 감소를 주도하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 주로 portlandite, C-S-H 및 calcium carbonate 등의 결정수의 분해에 의한 것으로 판단되며, 이러한 결정수의 증발은 열처리 온도 600°C 이상에서부터 진행되는 것으로 판단된다. portlandite 및 C-S-H의 분해는 600°C 이후부터 1,000°C까지 꾸준히 나타났다.

3.4. 고온 환경에 노출된 시멘트 경화체의 공극 구조 변화 기구

시멘트의 수화 반응에서 반응이 진행됨에 따라 모세관 공극은 수화물인 C-S-H에 의해 점차 채워지면서 모세관 공극은 감소되고 겔 공극은 점점 증가된다. 수화가 거의 종료된 경화체에서는 수화물인 C-S-H 50%, portlandite 25%이고, 나머지 25%가 공극이다. 포틀랜드 시멘트가 완전히 수화하였을 때의 수분은 결합수가 25%, 겔 공극에 함유된 물이 15%, 합계 40%이다. 모세관 공극 속에 존재하는 물은 건조에 의하여 쉽게 제거 될 수 있지만 겔 공극의 물은 제올라이트 수와 같은 형태로써, 겔과 약한 결합력으로 연결되어 있기 때문에 낮은 온도 영역에서 쉽게 증발하지 않는다. 그러나 400°C 이하의 온도에 노출되면 경화체에서는 시멘트 입자와 입자 사이에 존재하는 수분, 즉 건조에 의해 쉽게 증발할 수 있는 수분의 분리 단계와 수화가 진행되지 못한 수분, 즉 C-S-H 생성을 위한 초기단계의 약한 결합에 의해 결합된 수분이 다시 재분리되면서 증발이 진행되는 단계가 동시에 진행되는 것으로 판단되며, 이로 인하여 공극의 크기가 커지거나 공극율이 높게 나타나는 것으로 판단된다. 이는 Fig. 6에서와 같이 시멘트 경화체에서 약 5%의 공극률 증가로 나타났다. 이러한 현상은 시멘트 경화체의 물성에 영향을

미칠 수 있을 것으로 판단되나, 잔존압축강도의 결과에서 열처리 온도 400°C까지 강도가 유지되거나 오히려 증가하는 결과로 나타났다. 이것은 기존 연구에 의하면 미수화 클링커(C₂S)가 일정 온도까지에서는 증발하는 수증기에 의하여 미수화 성분의 수화반응이 일부 수화 촉진되거나 분해된 C-S-H의 부분적인 재수화에 의한 상 변형 또는 성장에 의한 영향일 수 있다. 즉, 400°C까지는 수분의 증발과 더불어 부분적인 재수화가 일부 반복적으로 진행되어 공극율은 증가할 수 있으나, 압축강도의 저하에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. C-S-H의 상 변형은 수열합성법을 이용한 tobermorite의 생성과 같이 고온하에서 C-S-H 상의 변형으로 나타날 수 있을 것이다. 이러한 결정 구조의 생성은 높은 온도에 노출된 시멘트 경화체를 더욱 수밀한 구조로 만들 수 있다고 판단된다. Fig. 12에는 Jennings의 콜로이드 모델에 의하여 C-S-H가 분해되는 모식도를 나타내었다.¹³⁾ 400~600°C에서는 그림과 같이 겔 공극수가 모두 증발된 C-S-H 겔 수화물이 분해되면서 β-C₂S 입자로 변한다. 이로 인한 전체적인 체적의 감소가 크게 나타나게 된다. 또한 비교적 크기가 큰 portlandite의 분해가 급격히 일어나는데, 이에 따라 시멘트 경화체의 급격한 공극률 증가로 나타난다. Zhang *et al.*에 연구에 의하면 시멘트 경화체가 800~1,000°C의 온도에 노출되면 C-S-H의 분해로 생성된 작은 크기의 β-C₂S 입자는 보다 큰 크기의 β-C₂S 입자로 합쳐진다고 한다.²⁾ 이러한 현상에 의하여 공극의 크기는 100 nm 이상으로 커지면서 전체 공극률에서 약간의 증가를 나타낸다. 또한 공극의 크기 증가와 함께 공극의 형태 변화가 수반되면서 압축강도의 급격한 저하와 같은 경화체의 물성 저하로 나타난다.

4. 결 론

화재와 같은 고온에 노출된 시멘트 경화체의 공극 특성에 대하여 시험체의 잔존압축강도, TG, MIP 분석을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 400°C의 온도까지 열처리된 시멘트 경화체에서 C-S-H의 겔 수화물은 분해되면서 수분이 증발하지만 잔존 압축강도는 유지되거나 오히려 증가하는 것으로 나타났다. 이는 수증기 발생에 의한 재수화나 미수화물의 축진 현상에 의한 것으로 판단된다.

(2) 열처리 온도 400~600°C에서는 비교적 크기가 큰 portlandite의 분해가 급격하게 이루어지고, C-S-H의 분해로 인하여 β -C₂S가 생성된다. 열처리 온도가 600°C 이상으로 상승하면 β -C₂S는 입자의 성장 과정을 거치면서 전체 공극률 및 공극의 크기 증가와 함께 공극의 형태 변화가 수반되어 시멘트 경화체의 압축강도 저하로 나타난다.

Acknowledgments

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. NRF-2012R1A1A2005258).

REFERENCES

1. C. G. Han, "Concrete with Spalling Resistance," *J. Korea Concr. Inst.*, **10** [6] 5-10 (1998).
2. Q. Zhang, G. Ye, and E. Koenders, "Investigation of the Structure of Heated Portland Cement Paste by using Various Techniques," *Const. Build. Mater.*, **38** 1040-50 (2013).
3. K. Y. Kim, T. S. Yun, and K. P. Park, "Evaluation of Pore Structures and Cracking in Cement Paste Exposed to Elevated Temperatures by X-ray Computed Tomography," *Cem. Concr. Res.*, **50** 34-40 (2013).
4. G. F. Peng and Z. S. Huang, "Change in Microstructure of Hardened Cement Paste Subjected to Elevated Temperatures," *Const. Build. Mater.*, **22** 593-99 (2008).
5. Y. Aono, F. Matsushita, S. Shibata, and Y. Hama, "Nanostructural Changes of C-S-H in Hardened Cement Paste during Drying at 50°C," *J. Adv. Concr. Technol.*, **5** [3] 313-23 (2007).
6. P. Mounanga, A. Khelidja, A. Loukilib, and V. Baroghel-Bouny, "Predicting Ca(OH)₂ Content and Chemical Shrinkage of Hydrating Cement Pastes Using Analytical Approach," *Cem. Concr. Res.*, **34** 255-65 (2004).
7. H. H. Seleem, A. M. Rashad, and T. Elsokary, "Effect of Elevated Temperature on Physico-mechanical Properties of Blended Cement Concrete," *Constr. Build. Mater.*, **25** 1009-17 (2011).
8. S. G. Yoo, "Improvement of Fire Resistance for Railroad Tunnel Concrete Structures," pp. 35-6, Ph. D. Thesis, Seoul National University of Science and Technology, Korea, 2011.
9. A. Mendes, J. G. Sanjayan, W. P. Gates, and F. Collins, "The Influence of Water Absorption and Porosity on the Deterioration of Cement Paste and Concrete Exposed to Elevated Temperatures, as in a Fire Event," *Cem. Concr. Compos.*, **34** 1067-74 (2012).
10. H. Song and Y. S. Soh, "Variation of Pore Structure of High Strength Concrete Including Silica Fume Exposed to High Temperature," *J. Korea Concr. Inst.*, **16** [5] 597-604 (2004).
11. Q. Zeng, K. Li, T. Fen-chong, and P. Dangla, "Pore Structure Characterization of Cement Pastes Blended with High-volume Fly-ash," *Cem. Concr. Res.*, **42** 194-204 (2012).
12. L. Alarcon-Ruiza, G. Platretb, E. Massieub, and A. Ehrlicher, "The Use of Thermal Analysis in Assessing the Effect of Temperature on a Cement Paste," *Cem. Concr. Res.*, **35** 609-13 (2005).
13. H. M. Jennings, "Refinements to Colloid Model of C-S-H in Cement: CM-II," *Cem. Concr. Res.*, **38** 275-89 (2008).