



## 칼슘실리케이트 수화물과 포도당을 이용한 시멘트 페이스트의 최대 수화온도 저감

문 훈<sup>1)</sup> · 김형근<sup>1)</sup> · 류은지<sup>1)</sup> · 진은지<sup>1)</sup> · 정철우<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>부경대학교 건축공학과

## The Reduction of Maximum Hydration Temperature in Cement Paste Using Calcium Silicate Hydrates and Glucose

Hoon Moon,<sup>1)</sup> Hyeong-Keun Kim,<sup>1)</sup> Eun-Ji Ryu,<sup>1)</sup> Eun-Ji Jin,<sup>1)</sup> and Chul-Woo Chung<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>Dept. of Architectural Engineering, Pukyong University, Busan, 608-737, Korea

**ABSTRACT** In this study, a method to reduce temperature rise due to hydration in mass concrete is investigated. It is to use retarder (glucose) for reducing heat of hydration and to use calcium silicate hydrate (C-S-H) for compensating the retardation effect due to its role as a nucleation seed. For this purpose, the temperature rise of cement paste due to hydration was measured and the effect of using both C-S-H and glucose on setting and 28-day compressive strength of mortar specimens was investigated. According to the experimental results, using C-S-H and glucose caused the reduction in the maximum temperature but accelerated the time to reach the maximum temperature compared to that of retarded cement paste using glucose. In addition, using C-S-H and glucose did not show significant effect on 28-day compressive strength of mortar specimens, indicating that the method shown in this study can be a successful alternative to control maximum temperature rise in mass concrete.

**Keywords** : temperature rise, setting time, calcium silicate hydrate(C-S-H), glucose, mass concrete

### 1. 서 론

매스콘크리트 시공시 수화열의 제어는 매우 중요한 요소이다. 이는 시멘트의 수화반응으로 인해 발생한 열이 콘크리트 자체의 단열작용으로 인하여 열이 효과적으로 외기로 빠져나가지 못하고 축적되기 때문이다. 이러한 현상이 발생하게 되면, 수화반응으로 인하여 내부는 온도가 계속 축적되어 상승하는 반면, 표면부는 외기온도에 의하여 냉각된 상태로 굳게 된다. 이후 온도상승으로 인하여 팽창된 상태로 굳게 된 내부 콘크리트의 열이 서서히 냉각되면 수축이 발생한다. 이는 콘크리트의 내부에 인장응력을 유발하여 균열을 초래하게 된다.<sup>1-4)</sup>

콘크리트 내외부의 온도차로 인한 균열을 제어하기 위해서는 최대 수화온도를 저감하는 것이 가장 효과적인 것으로 알려져 있다. 최대 수화온도를 저감해야하기 위한 방법으로는 프리쿨링(pre-cooling) 및 파이프쿨링(pipe-cooling) 공법 등이 있으며, 얼음이 함유된 배합수를 이용하는 방

법도 존재한다.<sup>5,6)</sup> 또한 단위시멘트량을 감소시키거나, 저발열 시멘트를 사용하는 방법, 다량의 시멘트를 슬래그 및 플라이애시와 같은 포졸란계 혼화제로 치환하여 발생하게 될 온도의 절대량을 낮추는 것도 이러한 부분의 문제점을 극복하기 위해 제안된 방법들이다. 대표적인 예로 high-volume fly ash concrete 및 high-volume slag concrete 등이 존재한다.<sup>7-9)</sup> 그러나 이들 방법은 시공관리의 까다로움, 공사비 상승 등의 우려가 항상 존재한다. 시공관리가 비교적 간단하면서 공사비의 상승 우려가 없는 방법으로 응결지연제를 사용하는 것이 있으나, 이 경우 응결지연으로 인하여 후속 공정에 악영향을 미치는 단점이 있다.

본 연구에서는 이러한 응결지연제를 사용하여 최대 수화온도 저감효과는 유지하면서 촉진제등을 사용하여 응결지연을 상쇄할 경우 후속공정 및 시공관리에 미치는 악영향이 적을 것으로 판단되므로 이점에 착안하여 연구를 진행하고자 한다. 본 연구에서는 포도당을 이용하여 지연된 콘크리트의 최대수화온도를 낮추고, 결정핵(nucleation seed)을 투입하여 최대수화온도의 상승을 최대한 억제하면서 응결-경화를 촉진시키는 방법을 사용하여, 이러한 방법의 실현가능성을 평가하고자 한다. 이를 통해 매스

\*Corresponding author E-mail : cwchung@pknu.ac.kr

Received November 10, 2014, Revised February 25, 2015,

Accepted March 2, 2015

©2015 by Korea Concrete Institute

콘크리트의 최대수화온도를 낮추고 시공시간 단축을 동시에 만족할 수 있는 기초 기술을 개발하고자 한다.

## 2. 이론적 고찰 및 선행연구 분석

### 2.1 포도당의 최대 수화온도 저감

응결지연제는 일반적인 유동화제 계열, 유무기 인산염계 재료 및 유기 당류계 물질(설탕, 포도당 등)이 존재한다. 통상적인 리그노설폰산 계열 및 카르복실산 계열의 유동화제는 그 작용 메커니즘상 시멘트 입자를 감싸게 되기 때문에, 유동성 개선을 위해 투입하게 되면 약간의 지연 효과가 함께 나타난다.<sup>10)</sup> 인산염계 재료의 경우에는 시멘트 입자에 불용성 막을 형성하여, 시멘트에서 칼슘이온의 용출을 억제시켜 시멘트의 수화반응을 지연하는 것으로 알려져 있다.<sup>11)</sup> 당류계 물질의 경우에는 인산염계 및 통상적인 유동화제 계열과는 달리 수화반응의 진행을 방해하여 지연효과를 얻는다.

당류계 물질과 같은 유기 응결 지연제는 시멘트와 함께 섞게 되면 수산화칼슘의 핵에 강력하게 흡착된다.<sup>11)</sup> 이를 통해 당류와 수산화칼슘의 복합체를 형성하고, 계속적으로 시멘트로부터 칼슘이온을 소모하게 만들어, 시멘트의 수화생성물(칼슘실리케이트 수화물: C-S-H 및 수산화칼슘: CH)이 자라는 것을 막는다.<sup>11,12)</sup> 이러한 현상이 극복되기 전까지는 수화가 매우 천천히 진행되기 때문에 내부에서 발생하는 열이 외부로 빠져나갈 시간이 충분하므로, 최대온도를 낮출 수 있다. 그러나 유기 당류물질을 매스콘크리트의 수화열 저감을 위해 사용하는 것은 과다량의 투입시에 응결시간이 매우 지연되어 후속공정을 지연시킬 수 있다.

### 2.2 응결 촉진

일반적으로 알려진 촉진제의 경우 시멘트 공극용액에서 칼슘이온의 농도를 인위적으로 높이는 방법으로 시멘트 수화생성물의 침전반응을 유도한다.<sup>12)</sup> 이는 당류계 지연제가 하는 작용과 정확하게 반대되는 입장이며, 이러한 관계로 선행 연구의 결과에 따르면, 설탕 및 포도당으로 지연된 시멘트 페이스트에 대표적인 촉진제로 알려진 염화칼슘( $\text{CaCl}_2$ )을 투입하는 경우에는 최대온도에 도달하는 시간은 빨라졌으나, 최대온도 또한 함께 상승하여 두가지의 재료를 함께 사용하는 의미를 찾을 수 없었다.<sup>13)</sup> 그러나 시멘트 공극용액 내부에서 칼슘이온의 농도 상승을 시키지 않고도 시멘트의 응결 및 경화반응을 촉진시키는 방법이 존재한다. 이는 시멘트 수화반응의 초기에 미세수화생성물들의 침전반응을 유도하기 위해 인위적으로 결정핵을 투입하는 것이다.<sup>14)</sup> 이러한 경우에는 결정핵의 크기 및 비표면적과 같은 성질이 침전유도 반응에 영향을 미칠 수 있다.

## 2.3 기존연구 고찰

본 연구의 선행 연구에서는 최대 수화온도 저감효과가 크고 타 지연제에 비하여 응결 지연효과가 비교적 낮은 포도당을 지연제로 사용하고, 시멘트의 수화열에 크게 영향을 미치지 않는 수화시멘트 입자를 촉진제로 사용하여 최대 수화온도를 저감하였다.<sup>13)</sup> 그러나 촉진제로 사용된 수화시멘트 입자의 반응성이 낮아 충분한 촉진효과를 얻을 수 없었다. 이는 수화시멘트 입자에 존재하는 칼슘실리케이트 수화물(calcium silicate hydrate, C-S-H)이 구속 없이 자유롭게 생성되지 못하여 결정핵생성 촉매로서의 역할에 제한을 받은 것으로 사료된다. 또한 수화시멘트 입자 제조시 물시멘트비를 5(w/c=5)로 하여 7일간 지속적으로 수화반응시켜야하므로 제조가 까다롭다는 단점이 존재하였다.

기존 문헌에 따르면, 결정핵으로 사용될 수 있는 물질은 비결정성이면 더욱 유리하며, 입자크기가 작을수록 효과적으로 작용하는 것으로 알려져 있다.<sup>14)</sup> 따라서 이러한 물질을 제조하여 지연된 시멘트 페이스트에 투입하게 된다면 칼슘이온의 농도조절과는 관계없이 미세수화물이 침전할 수 있는 자리를 제공하며, 이로 인해 당류계 지연제로 지연된 시멘트 페이스트의 반응속도를 최대온도의 큰 상승 없이 촉진시킬 수 있게 된다.

본 연구에서는 촉진제의 반응성을 개선하여 지연제 사용에 따른 최대 수화온도 저감효과는 유지하면서도, 응결 시간을 보다 플레인 시멘트에 근접하는 방안을 제시하고자 한다. 지연된 시멘트 페이스트의 침전유도제로서 순수한 형태의 칼슘실리케이트 수화물을 선택하였으며 이를 당류계 지연제와 함께 사용할 경우의 수화온도 특성, 응결경화 특성, 및 압축강도 특성을 비교 분석하고자 한다.

## 3. 실험방법

### 3.1 실험재료

#### 3.1.1 칼슘실리케이트 수화물(C-S-H) 제조

칼슘실리케이트 수화물(C-S-H)은 reagent grade의 시약(Junsei Chemical Co., Ltd., Japan, Calcium Silicate Hydrate)을 구입한 것과 직접 제조한 두 종류를 사용하였다. 직접 제조한 C-S-H는 용액을 반응시켜 침전시키는 형태로 제조하였다. 용액의 준비 시 대응되는 칼슘과 실리카 농도 비율(Ca/Si ratio)은 1.0으로 하였다. 용액에 사용된 시약의 양은 Table 1에 나타나 있다.

침전 반응을 통한 C-S-H의 제조를 위하여, 0.5 M의 규산나트륨 수용액과 0.5 M의 염화칼슘 용액을 각각 준비한 후, 비커에 붓고 자기교반기를 활용하여 15분간 저으면서 반응시켰다. 15분 후 여과지를 사용하여 침전된 C-S-H를 추출하였으며, 침전된 C-S-H에 잔존하는 Na 및 Cl의

**Table 1** Proportion to make calcium silicate hydrate

Materials	Solid(g)	Mole(M)
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	284.20	0.5
CaCl <sub>2</sub>	110.98	0.5

**Table 2** Water/Solid ratio of calcium silicate hydrate

Solution(g)	Calcium silicate hydrate powder(g)	Water/Solid ratio(%)
4,184.30	139.30	30.04

**Table 3** Chemical compositions of glucose

Contents	Glucose(%)	Sodium saccharin(%)	Stevia(%)
A	95	5	-
B	95	5	-
C	75	-	25

함량을 낮추기 위하여 증류수를 사용하여 추가적으로 3회 여과하였다. 추출된 C-S-H는 Thomas et al.<sup>14)</sup>에서 사용한 방법인 오븐에서 115°C로 24시간 건조하여 완전히 수분을 제거한 후 사용하였다. Table 2는 건조 전 수용액의 중량과 건조 후 C-S-H의 중량을 측정하여 water/solid 비율을 도출한 것이다. 도출 결과 water/solid 비율은 30.04로 나타났다.

### 3.1.2 지연제

지연제는 시판되는 분말형태의 포도당을 구입하여 지연효과를 비교한 후 사용하였다. 포도당이 시멘트의 수화를 지연시키는 메커니즘은 정확하게 알려져 있지 않으나, 높은 Ca/Si 비율에 의해 C-S-H의 형성을 저해시키는 설탕의 사례와 유사할 가능성이 높다. Table 3은 구입한 포도당의 주요성분을 나타낸 것이다.

### 3.1.3 시멘트

수화온도, 응결경화, 및 압축강도 측정을 위한 시멘트 페이스트 및 모르타르 시험체의 제조에 사용된 시멘트는 KS L 5201 규준을 따르는 OPC이며 화학적 조성은 Table 4와 같다.

응결 지연된 시멘트 페이스트에서의 촉진효과를 침전 방식으로 제조된 C-S-H와 비교하기 위해서 앞선 연구<sup>13)</sup>에서 사용되었던 포틀랜드 시멘트를 미리 반응시킨 수화 시멘트 입자를 제조하였다. 수화시멘트 입자는 제조 시 통상적인 물시멘트비를 적용할 경우 C-S-H가 밀집된 상태로 생성되어 결정핵 생성 촉매로서의 역할에 제약을 받을 것으로 판단되었으므로 구속 없이 보다 자유롭게 C-S-H생성하기 위하여 높은 물시멘트비인 5(w/c=5)에서 제조하였다. 배합 후 7일간 플라스틱 통에 넣어 자기교반기(magnetic stirrer)로 저어가면서 반응시켰다. 7일간의 반응

**Table 4** Chemical compositions of OPC

CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	ZnO
63.42	19.48	4.69	4.08	3.11	3.04	1.32	0.38	0.20	0.13	0.11

**Table 5** Mix proportions of cement paste and mortar

Type	W/C	Glucose (%)	C/S ratio	Calcium silicate hydrate (0.5M)(%)	Calcium silicate hydrate (reagent) (%)
Plain	0.5	-	1:3	-	-
Glucose	0.5	0.1	1:3	-	-
C-S-H(0.5M)	0.5	-	1:3	3	-
C-S-H(0.5M)+glucose	0.5	0.1	1:3	3	-
C-S-H (reagent)	0.5	-	1:3	-	3
C-S-H(reagent)+glucose	0.5	0.1	1:3	-	3

이 끝난 후 여과지로 걸러낸 수화시멘트 입자를 오븐에서 105°C로 24시간 건조시켜 최종적으로 실험에 사용될 형태로 만들었다.

## 3.2 시험체 제조 및 분석

### 3.2.1 XRF 및 XRD

Reagent grade의 시약 및 직접 제조한 C-S-H의 화학적 성분을 파악하기 위하여 XRF(X-ray fluorescence spectrometer, Shimadzu, Japan, XRF-1700) 분석을 진행하고 결정구조를 파악하기 위하여 XRD(X-ray diffractometer, Rigaku, Japan, Ultima IV) 분석을 진행하였다.

### 3.2.2 수화온도 측정

수화온도를 측정하기 위한 실험은 온도 차이에 따른 효과를 명확하게 파악하기 위해 시멘트 페이스트를 사용하였다. 해당 실험에 사용된 배합은 Table 5와 같이 하였다. 물시멘트비(w/c)는 0.5로 하였으며, 포도당은 A를 사용하고 혼입률은 0.1%로 하였다. C-S-H의 혼입률은 3%로 고정하였으며, 시멘트 페이스트 배합은 기계식 블렌더(Philips Co., Ltd., Netherlands., HR2097)를 사용하여 2분간 고속 배합하였다.

수화온도는 Pico사의 TC-08 열전대 데이터 로거(thermocouple data logger)를 사용하여 분당 1회 측정 하였다. 수화온도 측정 시, 외기의 온도간섭을 최소화하기 위하여 발포 폴리스티렌(styrofoam)으로 단열컨테이너를 제작한 후, 내부에 배합된 시멘트 페이스트를 넣고, 페이스트의 중앙부에 열전대(thermocouple) K Type을 매입한 후 온도

를 측정하였다.

### 3.2.3 응결시간 측정

포도당과 C-S-H를 혼입하였을 때 최대 수화온도 저감 여부를 확인한 후, 응결·경화에 어떠한 영향을 미치는지 확인하기 위하여 ASTM C 403 규준에 따라 시멘트 모르타르의 관입 저항시험을 활용하였다. 응결시간의 측정에 사용된 시멘트 모르타르는 OPC와 KS L ISO 679에 준하는 표준사(SNL Co., Ltd., France, EN196-1)를 사용하였다. 시멘트 모르타르 제작시 Table 5의 배합에서 시멘트/잔골재비는 1:3으로 조절하였고, 물시멘트비를 0.5로 그대로 유지하여, 기계식 믹서(Kitchen Aid Co., Ltd., U.S.A., 5KPM50)을 사용하여 2분간 배합한 후, 측정용 용기에 모르타르를 투입하고 관입저항 침에 의한 응결시간을 측정하였다. 응결시간 측정은 ASTM C 403 규준에 의거해 지수함수로 회귀분석을 실시한 후 회귀분석으로 얻은 관계식을 이용하여 초결에 해당되는 관입저항성인 3.5 MPa 및 종결에 해당되는 관입저항성인 27.6 MPa에 해당되는 시간을 계산하여 추정하였다.

### 3.2.4 압축강도 측정

28일 재령에서의 압축강도는 3.2.3의 응결시간 측정용 시험체와 동일한 모르타르 시험체를 제작하여 측정하였다. 재료의 배합과정 및 재료의 배합비는 Table 5와 같다. 굳지 않은 상태의 시멘트 모르타르를 50 mm×50 mm×50 mm 크기의 큐브 몰드에 다져 넣은 후, 24시간 후에 탈형하였다. 이후 27일간 포화된 수산화칼슘 용액에 침지하여 양생하였다. 압축강도의 측정은 재령 28일에 이루어졌으며, KS L 5105에 따라 전동식 압축강도 시험기(S1 industry Co., Korea, S1-1471D)를 사용하여 측정하였다.

## 4. 실험결과

### 4.1 XRF

Table 6은 C-S-H의 XRF 분석 결과를 나타낸 것이다. 두 종류의 C-S-H는 51.6~54.6% 정도가 SiO<sub>2</sub>인 것으로 나타났다. CaO의 함량은 44% 정도로 나타났으며, 직접 제

**Table 6** Chemical compositions of C-S-H

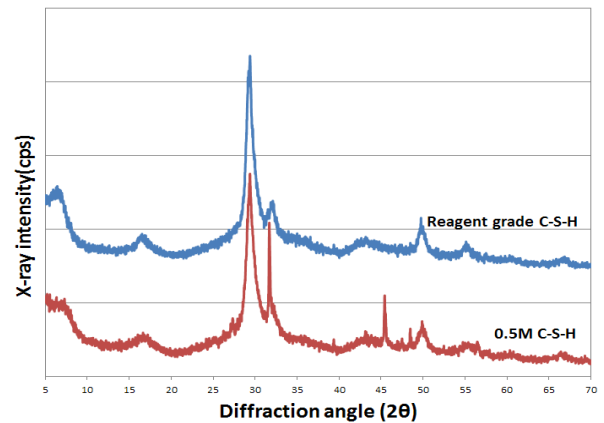
Chemical Component	0.5M(%)	Reagent grade(%)
SiO <sub>2</sub>	51.66	54.70
CaO	44.99	44.12
Na <sub>2</sub> O	1.76	-
Cl	1.19	-
MgO	0.32	0.92
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	0.17
SO <sub>3</sub>	-	0.10

조한 C-S-H의 경우 Na<sub>2</sub>O가 약 1.75%, Cl이 1.1% 정도가 함유되어 있는 것으로 나타났다. 이는 시약 형태의 C-S-H에서는 발견되지 않은 것으로, 제조 시 증류수로 세척하였음에도 Na 및 Cl 성분이 완전히 씻겨나가지 않아 미량 잔존한 것으로 생각된다. 이 경우 제조한 C-S-H를 사용할 경우 미량의 Na 및 Cl 성분으로 인하여 수화온도 상승을 유발할 것으로 사료된다. 따라서 이러한 성분이 존재하지 않는 시약 형태의 C-S-H보다 최대 수화온도가 상승할 가능성이 있을 것으로 생각된다.

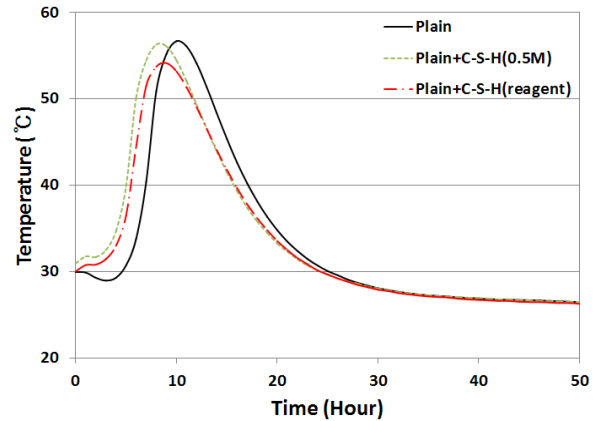
### 4.2 XRD

Fig. 1은 C-S-H의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Fig. 1에 따르면 C-S-H의 XRD 패턴은 완만하고 넓은 형태의 피크를 보인다. 이는 생성된 물질의 대부분이 결정성이 약하다는 것을 의미한다.

회절각(2θ)의 29.4°에 위치한 완만한 피크는 C-S-H의 피크이며,<sup>15)</sup> 이는 reagent grade C-S-H 및 직접 제조한 C-S-H (0.5 M C-S-H)에서 공통적으로 관찰되고 있다. 따라서 시약형태의 C-S-H 및 직접 제조한 C-S-H 모두 결정성이 약한 순수한 형태의 C-S-H인 것을 알 수 있다. 그러나 직접



**Fig. 1** XRD patterns of calcium silicate hydrate



**Fig. 2** Temperature rise in the cement paste, 0.1% glucose and 3% C-S-H

제조한 C-S-H에서, 회절각 35.7° 및 45.5°에서 날카로운 결정상의 피크를 관찰할 수 있다. 이는 halite(염화나트륨: NaCl) 결정상으로 3번의 세척작업에도 불구하고 완전히 제거되지 않고 C-S-H 구조체 내부에 흡착되어 잔류한 것으로 판단된다.

### 4.3 수화 온도

#### 4.3.1 C-S-H의 투입에 따른 영향

Fig. 2는 플레인 시멘트 페이스트, C-S-H를 혼입한 페이스트, 포도당을 혼입한 페이스트의 수화온도를 측정하는 것이다. 수화온도의 측정결과 플레인 시멘트 페이스트의 최대 수화온도는 56.71°C로 나타났으며, 10.1 hr에 해당 온도에 도달하는 것으로 나타났다. 0.5 M 농도로 제조한 C-S-H를 혼입한 페이스트는 최대 수화온도가 56.41°C로 플레인 시멘트 페이스트의 최대 수화온도와 거의 유사하게 나타났으나, 최대 수화온도에 도달한 시간은 8.3 hr로 1.8 hr 빠르게 도달하는 것으로 관찰되었다. 시약 형태의 C-S-H를 혼입한 페이스트는 최대 수화온도는 54.2°C로 플레인 시멘트 페이스트에 비해 2.5°C 감소하였고, 최대 수화온도에 도달한 시간은 8.7 hr로 나타나 C-S-H를 혼입할 경우 최대 수화온도에는 큰 영향을 미치지 않으면서도 최대온도에 도달시간이 약간 촉진되는 것으로 나타났다. 이는 C-S-H가 결정핵으로서의 역할을 수행하면서, 수화생성물질(특히 C-S-H)의 침전반응을 유도하고 있다는 것을 의미한다.

#### 4.3.2 포도당의 투입에 따른 영향

Fig. 3은 쉽게 구입이 가능하면서도 종류가 다른 3종류의 포도당을 시멘트 페이스트에 혼입하여 수화온도를 측정하는 결과를 나타낸 데이터이다. 실험결과 각 포도당간의 수화열 저감효과 및 응결 지연효과는 확실하게 증명되었으나, 최대온도에 도달하는 시점 및 최대온도의 차이가 명확하게 다른 것이 관찰되었다.

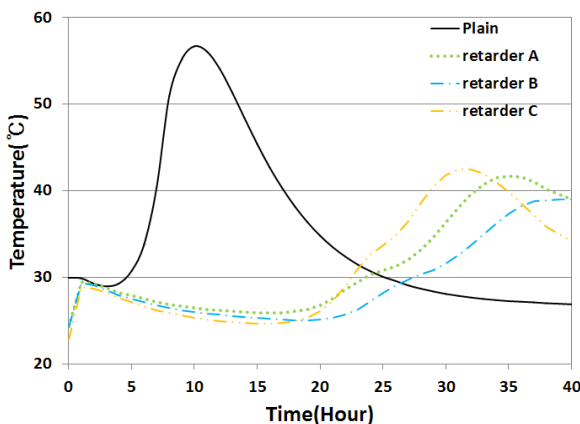


Fig. 3 Temperature rise in the cement paste with 0.1% glucose

포도당 A를 사용한 경우 최대 수화온도는 41.73°C로 나타났으며, 최대 수화온도에 도달하는 시간은 35.1 hr로 나타났다. 포도당 B를 사용한 경우 최대 수화온도는 38.99°C로 나타났으며, 최대 수화온도에 도달하는 시간은 39.4 hr로 포도당 A보다는 지연되는 것을 알 수 있다. 포도당 C를 사용한 경우 최대 수화온도는 42.57°C로 나타났으며, 최대 수화온도에 도달하는 시간은 31.35 hr로 가장 지연효과가 적은 것으로 나타났다. 각 포도당을 보면 최대 수화온도는 큰 차이를 보이지 않으나, 최대온도 도달시간은 많게는 약 7.6 hr만큼의 차이를 보였다. 포도당 C가 빨리 최대온도에 도달하는 부분은 포도당의 양이 적음으로 설명될 수 있다. 그러나 화학성분상 포도당 A 및 B는 큰 차이가 없는데도 지연효과에서 상당한 차이를 보였는데, 이는 포도당의 함유량만으로는 설명이 어렵다. 이 결과는 실험에 선택된 포도당의 생산자 및 종류에 따라서, 지연효과가 다를 수 있기 의미하므로, 다음실험에는 경제성을 고려하고(가장 저렴함) 지연효과가 중간치의 값을 보인 포도당 A만을 활용하여 실험을 진행하였다.

#### 4.3.3 C-S-H 및 포도당의 동시 투입에 따른 영향

Fig. 4는 시멘트 페이스트에 포도당 0.1%와 C-S-H를 동시에 혼입했을 때의 수화온도를 측정하는 것이다. 포도당 0.1%와 0.5 M 농도로 제조한 C-S-H를 동시에 사용하였을 경우 최대 수화온도가 43.94°C로 19.3 hr에 도달하는 것으로 나타났다. 이는 플레인 시멘트 페이스트의 최대온도와 비교했을 때 약 22.5% 감소한 결과이다. 그러나 최대온도 도달시간은 10.1 hr에서 19.3 hr로 증가하였다.

포도당과 시약 형태의 C-S-H를 동시에 사용하였을 경우 최대 수화온도는 43.45°C로 나타났다. 또한 최대온도에 도달하는 시간은 20.5 hr로 나타났다. 이를 플레인 시멘트 페이스트와 비교하였을 때, 최대온도는 23.3% 감소하였으며, 도달시간은 10.1 hr에서 20.5 hr로 약 2배정도 증가하였다. 시약 형태의 C-S-H를 사용한 경우 최대온도가 약간 높고 최대온도 도달시간도 약간 빠른 것은 0.5 M

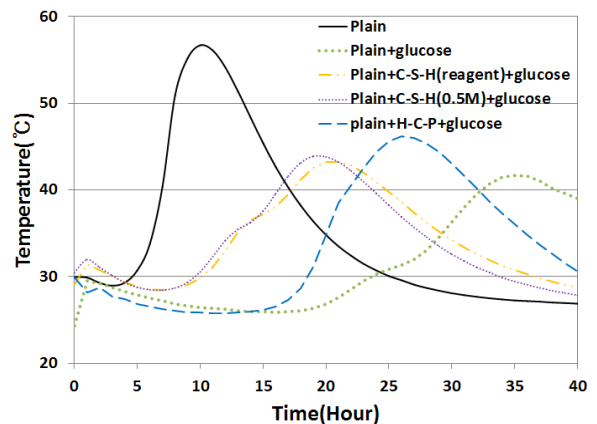


Fig. 4 Temperature rise in the cement paste with 0.1% glucose and 3% calcium silicate hydrate

농도로 제조된 C-S-H 내부에 존재하는 미량의 염분 때문으로 사료된다. 또한 Fig. 4에 따르면 직접 제조된 C-S-H 및 시약 형태의 C-S-H를 포도당과 동시에 사용하는 경우, 포도당만 사용한 경우에 비해 최대온도는 약간 상승되지만, 최대온도에 도달하는 시점은 매우 촉진시킴을 알 수 있었다. Fig. 2에서 나타난 바와 같이 포도당 0.1%만을 사용하여 지연된 시멘트 페이스트가 도달한 최대 수화온도는 41.73°C, 최대온도 도달시간이 35.1 hr인 것을 고려해 보면, 동시 투입시에 온도는 약 2°C 만큼의 상승으로 최대온도 도달시간을 약 14.6 hr 단축시켜, C-S-H의 사용이 매우 효과적으로 지연된 시멘트 페이스트의 응결 및 경화를 촉진시킬 수 있음을 보여주고 있다.

Fig. 4에는 물시멘트비 5로 제조된 수화시멘트 입자와 포도당 0.1%를 혼입한 시멘트 페이스트의 온도상승곡선도 나타나 있다. 수화시멘트 입자를 사용하였을 경우 최대 수화온도는 44.16°C로 나타났으며, 최대수화온도에 도달시간은 23.2 hr로 나타났다. 이 결과로 볼 때, 0.5 M 농도로 제조한 C-S-H와 시약형태의 C-S-H가 포도당을 투입해 지연된 시멘트 페이스트의 촉진에 더욱 효과적임을 알 수 있다. 이는 수화시멘트 입자의 경우 순수한 C-S-H만을 함유하지 않고, 수산화칼슘 및 칼슘 알루미늄이 수화물을 같이 함유하고 있어, C-S-H에 의한 결정핵으로서의 역할만 기대하기는 어렵기 때문이다. 또한 수화시멘트 입자의 경우 마이크로미터 크기의 시멘트 입자 주변으로 C-S-H가 자라나가기 때문에, 나노크기의 C-S-H 입자가 효율적으로 자라기 어려운 구조이다. 그러나 침전 방식으로 생성된 C-S-H는 무작위적인 형태로 나노크기의 입자를 생성할 수 있기 때문에, 수화시멘트 입자에 비해 나노크기의 C-S-H를 많이 함유하고 있다. 따라서 결정핵으로서 더욱 효과적으로 작용하고 있는 것으로 보인다.

#### 4.4 응결시간

Christensen<sup>16)</sup>에 의하면 수화온도를 시간에 대하여 미분하여 그 값이 최대가 되는 지점을 선택하면, 이 지점이 시멘트 페이스트의 종결(final set)시간과 상호 연관될 수 있음을 보였다. 이러한 방식으로 Fig. 2 및 4에 나타난 수화온도를 시간에 대하여 미분한 것을 나타낸 데이터를 Fig. 5에 나타내었다. 플레인 시멘트 페이스트의 미분 최대값 지점은 7.30 hr로 나타났으며, 직접 제조한 0.5 M의 C-S-H를 혼입한 페이스트는 5.68 hr, 시약 형태의 C-S-H를 혼입한 페이스트는 6.05 hr로 나타나 C-S-H를 투입하는 것이 응결시간을 촉진시킴을 알 수 있었다.

포도당만을 혼입한 페이스트는 온도에 의한 종결시간이 29.5 hr로 나타났다. 특히 포도당과 C-S-H를 동시에 투입하는 경우에는 온도 미분값의 그래프가 쌍봉형태로 나타났으며 이 경우에는 두 번째 최고점을 종결시점으로 평가하였다. 0.5 M 칼슘실리케이트와 포도당을 혼입한 페

이스트는 16.28 hr, 시약 형태의 C-S-H와 포도당을 혼입한 페이스트는 16.86 hr로 나타났다. 포도당으로 지연된 시멘트 페이스트에 C-S-H를 투입하는 것이 응결시간을 촉진시킴을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 ASTM C 403에 따라 관입저항 침에 의한 응결시간을 측정된 것이다. 이는 Fig. 5에서 구한 온도에 의한 종결시간의 추정치 정확성 여부를 판별하고, 실제 응결에 도달한 시간의 차이를 규명하기 위한 데이터로 사용할 수 있다. 데이터의 추세선은 기준에 따라 지수 함수(exponential fit)로 데이터를 회귀 분석하였으며, 구해진 함수를 사용하여 초결에 해당되는 침투저항성 값인 3.5 MPa 및 종결에 해당되는 침투저항성 값인 27.6 MPa에 해당되는 시간을 구하여 이를 초결 및 종결 시간으로 산정하여 비교하였다.

Fig. 6에 따르면 플레인 모르타르의 종결은 8.9 hr에 측정되었으며, 0.5 M의 농도로 제조된 C-S-H를 혼입할 경우 플레인 모르타르에 비해 0.5 hr 종결이 촉진되었으며, 시약형태의 C-S-H를 혼입한 경우 플레인 모르타르에 비해 약 1 hr 가량 종결이 촉진되는 것으로 나타났다. 포도당만을 혼입한 모르타르의 경우 플레인 모르타르보다 16.27 hr 지연되어 25.17 hr에 종결에 도달하는 것으로 측

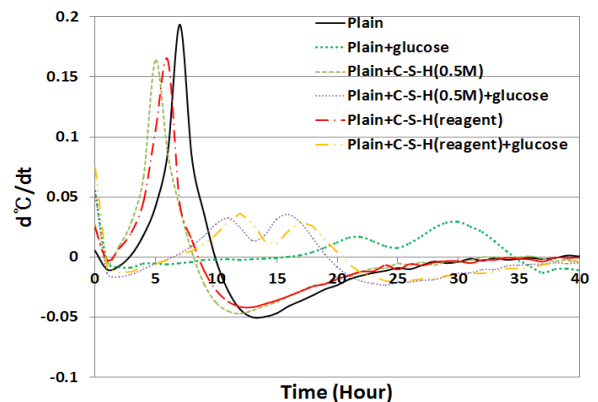


Fig. 5 First derivative of temperature rise data shown in Fig. 2 and 4

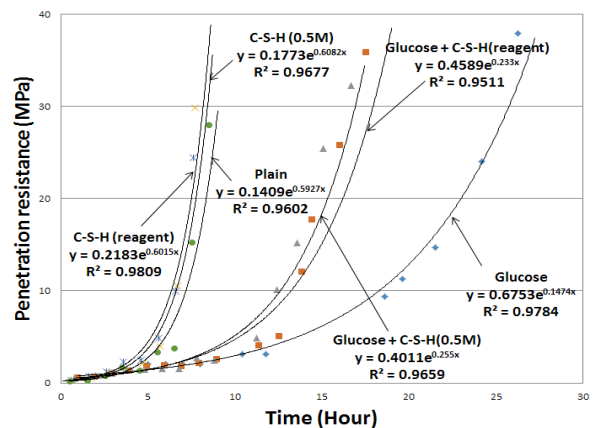
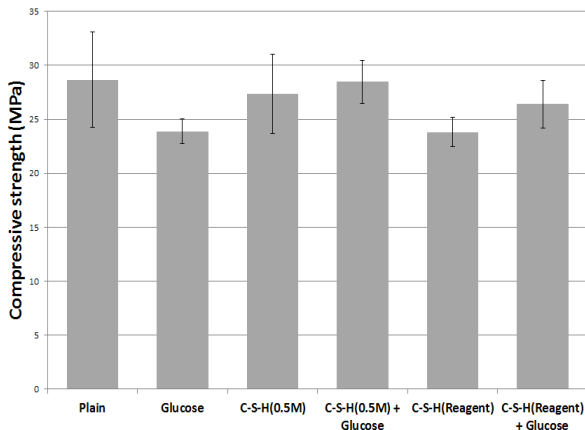


Fig. 6 Penetration resistance of cement mortar incorporating 0.1% glucose and calcium silicate hydrate



**Table 7** Setting time of cement mortar with 0.1% glucose and 3% calcium silicate hydrate

Type	Initial set(hr)	Final set(hr)	d°C/dt Peak(hr)
Plain	5.42	8.9	7.28
Glucose	11.17	25.17	29.5
C-S-H(0.5M)	4.9	8.3	5.68
C-S-H(0.5M)+glucose	8.5	16.59	16.28
C-S-H(reagent)	4.61	7.95	6.05
C-S-H(reagent)+glucose	9.12	18.37	16.86



**Fig. 7** 28day compressive strength of mortar incorporating 0.1% glucose and C-S-H

정되었다. 포도당과 0.5 M의 C-S-H를 동시에 혼입한 모르타르의 경우 종결은 플레인 모르타르에 비해 7.69 hr 지연되어 16.59 hr에 종결이 일어나는 것으로 측정되었다. 포도당과 시약형태의 C-S-H를 혼입한 경우에는 종결이 플레인 모르타르 대비 9.47 hr 지연되어 18.37 hr로 측정되었다. 그러나 이는 포도당으로 지연된 모르타르에 비해 각각 8.58 hr 및 6.8 hr 빨라진 것으로 C-S-H의 혼입이 지연된 페이스트의 응결을 촉진할 수 있음을 알 수 있었다. 온도미분값 및 관입저항침에 의해 얻어진 초결 시간 및 종결 시간과 의 데이터는 Table 7에 정리하여 나타내었다.

#### 4.5 압축강도

Fig. 7은 포도당과 C-S-H를 혼입한 시멘트 모르타르의 28일 압축강도를 나타낸 것이다. 압축강도 측정결과 플레인 시멘트 모르타르의 압축강도는 28.67 MPa로 측정되었으며, 포도당만을 혼입한 모르타르의 경우 응결 지연효과로 인하여 23.88 MPa로 플레인 모르타르에 비하여 다소 낮은 강도를 나타냈다. 0.5 M 농도의 C-S-H를 혼입한 모르타르의 압축강도는 27.36 MPa로 측정되었으며,

포도당을 함께 혼입한 경우 28.48 MPa로 플레인 모르타르와 유사한 강도가 측정되었다. 시약형태의 C-S-H를 혼입한 모르타르는 23.8 MPa로 강도가 다소 낮은 편이었으며, 포도당을 함께 혼입하였을 때 26.4 MPa로 측정되었다. 데이터의 표준편차를 고려할 경우 포도당 및 C-S-H를 혼입하였을 때 지연제와 C-S-H를 투입하는 것은 28일 압축강도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

## 5. 결 론

매스콘크리트의 높은 수화온도를 제어하기 위하여 지연제로 포도당을 사용하고 그에 따른 응결 지연효과를 상쇄하기 위해 결정핵으로 C-S-H를 혼입한 실험의 결과는 다음과 같다.

- 1) 시약형태의 C-S-H와 0.5 M로 제조한 C-S-H는 큰 차이가 발견되지 않았으며 응결 촉진효과도 유사한 것으로 나타났다.
- 2) 포도당과 0.5 M의 C-S-H, 시약형태의 C-S-H를 혼입할 경우 수화 최대온도는 저감하고, 도달시간은 수화시멘트 입자보다 빠른 것으로 나타났다.
- 3) 포도당과 C-S-H를 혼입한 모르타르의 응결시간은 플레인 모르타르에 비하여 지연되는 것으로 나타났으나, 포도당으로 지연된 모르타르에 비해 촉진되는 것을 확인하였다.
- 4) 압축강도 측정 결과 포도당과 C-S-H를 혼입하여도 28일 강도에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

추후 초기재령에서의 물성평가, 포졸란과 동시 혼입시의 효과 및 경제성 평가가 진행된다면 매스콘크리트의 최대수화온도 저감을 위한 하나의 대안이 될 수 있을 것으로 판단된다.

## 감사의 글

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2014년)에 의하여 연구되었음.

## References

1. Jung, J. D., Jo, H. D., and Park, S. W., "Properties of Hydration Heat of High-strength Concrete and Reduction Strategy for Heat Production", *Journal of the Korea Institute of Building Construction*, Vol.12, No.2, 2012, pp. 203-210.
2. Kang, S. H., Jeong, H. J., and Park, C. L., "Evaluation on the External Restraint Stress in Mass Concrete", *Journal of Korea Concrete Institute*, Vol.8, No.5, 1996, pp. 111-122.
3. Yoo, D. S., Sim, B. K., Yoon, C. W., and Han, C. G., "A

- Study on the Control of Hydration Heat of Mass Concrete Using Super retarding agent”, *Journal of Korea Concrete Institute*, Vol.13, No.1, 2001, pp. 469-474.
4. Park, W. T., “A Study of the Thermal Analysis for the Crack Control of Underground Pier Footing,” *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, Vol. 10, No.2, 2006, pp. 91-101.
  5. Baek, D. I. and Kim, M. S., “Application of heat pipe for hydration heat control of mass concrete”, *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol.20, No.2, 2008, pp. 157-164.
  6. Seo, T. S. and Cho, Y. G., “Analytical Study on Thermal Cracking Control of Mass Concrete by Vertical Pipe Cooling Method,” *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol.26, No.1, 2014, pp. 57-62.
  7. Chung, C. W. and Kim, Y. S., “A study on the Frost Resistance of High-Volume Fly Ash Concrete”, *Journal of the Architectural Institute of Korea Structure & Construction*, Vol.16, No.3, 2000, pp. 61-68.
  8. Lee, J. W. and Kim, Y. S. “A study on Steel Corrosion Resistance of High Volume Fly Ash Concrete,” *Journal of the Architectural Institute of Korea Structure & Construction*, Vol.21, No.2, 2001, pp. 439-442.
  9. Ryu, D. W., Kim, W. J., Yang, W. H., and Park, D. C., “An Experimental Study on the Carbonation and Drying Shrinkage of Concrete Using High Volumes of Ground Granulated Blast-furnace Slag”, *Journal of the Korea Institute of Building Construction*, Vol.12, No.4, 2012, pp. 393-400.
  10. Mindess, S., Young, J. F., and Darwin, D., *Concrete*, Prentice Hall, Upper Saddle River, 2003, pp. 176-181.
  11. Taylor, H. F. W., *Cement Chemistry*, London, 1997, pp. 323-328.
  12. Mindess, S., Young, J. F., and Darwin, D., *Concrete*, Prentice Hall, Upper Saddle River, 2003, pp. 200-205.
  13. Moon, H., Kim, J. H., Cho, Y. H., Lee, J. Y., and Chung, C. W., “Effect of Sugar and Hydrated Cement Powder on the Reduction in Heat of Hydration”, *Journal of the Korea Institute of Building Construction*, Vol.14, No.2, 2014, pp. 135-142.
  14. Thomas, J. J., Jennings, H. W., and Chen, J. J., “Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement”, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol.113, No.11, 2009, pp. 4327-4334.
  15. Cong, X. and Kirkpatrick, R. J., “SI MAS NMR Study of the Structure of Calcium Silicate Hydrate,” *Advanced Cement Based Materials*, Vol.3, pp. 144-156.
  16. Christensen, B. J., “Time of Setting,” *Significance of Tests and Properties of Concrete and Concrete-Making Materials, ASTM STP 169D*, Lamond and Pielert, Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, 2006, pp. 86-98.

**요약** 본 연구에서는 매스콘크리트의 높은 수화열을 제어하기 위하여 결정핵(C-S-H)과 지연제(포도당)를 동시에 사용하여 최대 수화온도를 낮추면서, 응결지연효과를 상쇄시키는 방법이 제시되었다. 이를 위하여 시멘트 페이스트의 수화온도를 측정하고, C-S-H와 포도당의 동시 사용이 시멘트 모르타르의 응결시간 및 압축강도에 미치는 영향을 조사하였다. 실험결과에 따르면, 칼슘실리케이트 수화물과 포도당을 동시 사용할 경우 최대 수화온도를 저감하면서도 최대수화온도에 도달하는 시간을 줄일 수 있음을 확인하였다. 또한 C-S-H와 포도당의 동시 사용은 시멘트 모르타르의 28일 압축강도에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타나, 이러한 방법이 매스콘크리트의 수화열 조절에 효과적인 대안이 될 수 있음을 알 수 있었다.

**핵심용어** : 수화온도, 응결시간, 칼슘실리케이트 수화물(C-S-H), 포도당, 매스콘크리트