Journal of the Korea Concrete Institute
Vol. 28, No. 3, pp. 317~328, June, 2016
http://dx.doi.org/10.4334/JKCI.2016.28.3.317

pISSN 1229-5515
eISSN 2234-2842
www.jkci.or.kr

고흡수성 수지(SAP)를 이용한 내부양생이 초고성능 콘크리트(UHPC)의 수화반응, 자기수축, 내구성 및 역학적 특성에 미치는 영향

강성훈 [1)*] · 문주혁 [2)] · 홍성걸 [1)]

[1)]서울대학교 건축학과 [2)]싱가포르국립대학교 건설·환경 공학과

Effect of Internal Curing by Super-Absorbent Polymer (SAP) on Hydration, Autogenous Shrinkage, Durability and Mechanical Characteristics of Ultra-High Performance Concrete (UHPC)

Sung-Hoon Kang,[1)*] Juhyuk Moon,[2)] and Sung-Gul Hong[1)]

[1)]Dept. of Architecture & Architectural Engineering, Seoul National University, Seoul 08826, Rep. of Korea
[2)]Dept. of Civil & Environmental Engineering, National University of Singapore, Singapore 117576, Singapore

ABSTRACT This research intends to understand the impact of super-absorbent polymer (SAP) as an internal curing agent in Ultra-High Performance Concrete (UHPC). Two different types of SAPs of acrylic acid (SAP_AA) and acrylic acid-co-acrylamide (SAP_AM) were examined with UHPC formulation. Isothermal calorimetry and x-ray diffraction experiments revealed the impact of polymers with the different chemical bonds on cement hydration. To test its feasibility as a shrinkage reducing admixture for UHPC, a series of experiments including flowability, compressive strength, rapid chloride permeability and autogenous shrinkage profile was performed. While both SAPs showed a reduction in autogenous shrinkage, it has been concluded that the SAP size and chemical form significantly affect the performance as an internal curing agent in UHPC by controlling cement hydration and porosity modification. Between the tested SAPs, SAP_AM which absorbs more water in UHPC than SAP_AA, shows better mechanical and durability performance.

Keywords : Super-absorbent polymer (SAP), internal curing, water-entraining agent, Ultra-high performance concrete (UHPC), autogenous shrinkage

1. 서 론

지난 수 십년 간 실리카 퓸, 고성능감수제 등과 같은 혼화제의 발전에 힘입어 콘크리트의 작업성 및 유동성을 확보하는데 필요한 최소한의 물-시멘트 비율(W/C) 또는 물-결합재 비율(W/B)이 점차 낮아지고 있다. 현재는 W/C가 0.2~0.35인 고성능 콘크리트(HPC) 및 초고성능 콘크리트(UHPC)가 실용화되고 있다. 낮은 W/C에 의한 밀실한 콘크리트의 개발은 고강도 및 고내구성을 유도할 수 있었지만, W/C가 0.42 이상인 일반 콘크리트에서 나타나지 않는 추가적인 수축현상을 발생시켰다.[1)] 이러한 추가적인 수축현상은 시멘트가 물과 함께 수화 반응함으로써 나타나는 자기건조(Self-desiccation) 현상과 관계된 것이며, W/C가 낮을수록 더욱 두드러지게 나타난다. 또한, 자기수축은 종결 이전 초기 경화과정에서 부터 발생하므로 초기 재령일에서 균열 발생 가능성을 높게 만든다.[2)] 특히, UHPC는 단위 시멘트량과 시멘트 대비 실리카 퓸의 중량비율이 각각 700~1,000 kg/m^3, 0.2~0.25 범위로 매우 높고, W/C는 0.25 이하로 매우 낮은 재료특성을 가진다.[3,4)] 이러한 재료특성 때문에 7일 이전의 초기 재령일에서 급격한 내부습도 감소가 발생하고 이는 급격한 자기수축으로 이어진다.[5)] 따라서 자기수축과 초기 재령일에서의 균열가능성을 근본적으로 막기 위해서는 자기건조를 차단해야 한다. 그러나 UHPC는 내부조직이 매우 치밀하게 구성되어 있고, 이 때문에 내구성과 수밀성이 뛰어나다. 따라서, 기존 콘크리트에 사용되고 있는 수중양생 또는 살수양생을 통해 외부의 수분을 내부로 확산시키는 방법은 UHPC의 자기건조 완화에 효율적이지 않다.

이러한 배경에서, HPC 또는 UHPC의 자기수축을 저감시키기 위한 노력들이 최근에 진행되고 있다. 이러한 낮은

*Corresponding author E-mail : medesis@naver.com
Received November 19, 2015, Revised January 25, 2016, Accepted January 26, 2016
ⓒ2016 by Korea Concrete Institute

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

W/C를 갖는 콘크리트의 수축저감을 위해 수축저감제와 팽창재를 혼입하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다.[6-8] 이와 더불어 다공질의 경량골재(LWA)를 이용한 콘크리트의 내부양생 기법이 수축저감 효과와 더불어 가격 경쟁력 및 내구성 향상에도 기여하는 장점들 때문에 연구개발되어 왔다.[9] 최근에 개발되고 있는 HPC 및 UHPC의 경우 최대골재의 크기가 각각 13 mm 이하, 1 mm 이하로 줄어들고 있으며, 더불어 섬유를 혼입하여 인장성능과 연성능력까지 향상되고 있다. 그러나, 이러한 낮은 W/C 콘크리트의 내부양생을 위해 LWA를 사용할 경우 인장 및 압축강도 하락을 초래 할 수 있다.[10]

한편, 고흡수성 수지(Super-Absorbent Polymer, SAP)를 콘크리트 내부양생기법에 적용하기 위한 연구[1,11]가 2000년대 초반부터 진행되고 있다. SAP은 순수한 물(증류수)을 자기 중량 대비 최대 5,000배 까지 흡수할 수 있는 폴리머 물질로 현재 생산량의 대부분은 기저귀와 같은 개인 위생용품에 사용되고 있다.[1] 상업적으로 생산되는 SAP의 입자 크기는 보통 수십~수백 μm 범위로 콘크리트에 사용되는 결합재 및 잔골재와 유사한 입도범위를 갖는다. 콘크리트 내부양생에 있어 SAP의 장점은, 수분 흡수력과 유지력이 우수하므로 콘크리트 내부에서 발생하는 자기건조 현상을 완화시킬 수 있으며, 소량의 혼입율(보통 시멘트 중량대비 0.3~0.6% 범위)로도 내부양생 효과를 나타낼 수 있어 콘크리트의 가격 경쟁력을 유지할 수 있다. 더욱이 SAP은 지난 수 십년 동안 폴리머 분야에서 지속적인 연구개발이 수행되어 왔기에 물질에 대한 정보가 상세히 밝혀져 있으며, 유아용 기저귀에 사용될 정도로 인체에 대한 무해성과 제품의 안전성이 이미 확인되었다. 또한 제품의 생산, 포장 및 운송 체계가 확보되어 있어 원활한 공급이 가능하며, 소금, 설탕과 유사한 크기와 형태로 제조 및 판매되므로 시멘트, 잔골재 등과 같은 콘크리트 원재료들과 함께 섞어 현장 또는 프리믹스 제품에 사용되기에 적합하다.

이러한 SAP이 콘크리트에 혼입되면 초기 수~수십 분 동안 물을 흡수하여 스스로 팽창하며, 이 때 수십~수백 μm 였던 원래의 지름이 최대 수천 μm 까지 증가한다. 이후 주위 습도(콘크리트 내부 습도)가 감소함에 따라 흡수한 수분을 방출하고 SAP의 크기는 다시 줄어든다. 그러나 팽창할 때 형성시킨 수백~수천 μm 크기의 공극은 콘크리트가 굳은 후에도 그대로 남는다.[12] SAP이 형성시킨 공극의 크기는 갇힌 공기와 유사하며, 이러한 크기의 공극은 역학적 성능과 내구성능에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 경화된 콘크리트 내부에서 흡수한 수분을 방출하고 크기가 줄어든 상태로 남아있는 SAP이 다시 물을 만나게 되면 재흡수 작용을 일으킨다. 요약하면, 콘크리트에 혼입된 SAP은 혼합 및 타설 과정에서 물을 흡수하므로 유동성에 영향을 미치고, 초기 경화과정에서 흡수한 물을 방출하므로 수화반응 및 콘크리트의 내부수분과 관계된 수축특성에 영향을 미친다. 또한, SAP이 형성시킨 공극은 역학적 성능과 내구성에도 영향을 미친다. 마지막으로, 굳은 콘크리트 내부에서 체적이 줄어든 상태로 존재하는 SAP이 다시 물을 흡수하고 수분을 방출하면서 균열을 메우는 균열 자기치유 기능을 수행한다.[13] 즉, SAP의 혼입은 콘크리트 생의 전반에 걸쳐 물, 공극과 관련된 콘크리트의 재료 특성 및 성능에 영향을 미친다. 따라서, 현재 SAP과 관련된 콘크리트 분야의 연구는 앞에서 언급한 내용을 포함하여 매우 광범위하게 수행되고 있다.

경화 전 콘크리트와 관련한 연구로는 SAP이 콘크리트 내부에서 수분을 흡수하고 방출하는 원리와 과정에 관한 것[14,15]이 있으며, 콘크리트의 배합과정에서 SAP의 흡수작용으로 달라지는 유동성과 레올로지 특성에 관한 것[12,15]도 있다. 콘크리트의 경화특성과 관계된 연구로는 SAP이 시멘트의 초기 수화과정 및 최종 수화도(Degree of hydration)에 미치는 영향을 분석한 연구가 있으며,[16] SAP의 혼입이 다양한 수축(소성수축, 화학수축, 자기수축, 건조수축)에 미치는 영향도 연구되고 있다.[14]

SAP의 혼입이 콘크리트의 압축강도에 미치는 영향 역시 주요 연구주제이다. 그 이유는 압축강도는 콘크리트의 대표적인 재료특성이며, HPC와 UHPC는 높은 압축강도가 주요 장점인 재료이기 때문이다. 콘크리트에 SAP을 혼입한 실험결과를 살펴보면 대부분 강도 하락이 보고되고 있으며, 그 범위는 최대 30%까지 나타나고 있다.[14] SAP이 콘크리트의 압축강도에 미치는 영향에 관해서 현재 상반된 주장들이 제시되고 있다. Craeye et al.[17]는 연구의 결론 중 하나로 “SAP의 혼입은 콘크리트의 강도와 탄성계수의 심각한 저하를 초래한다”라고 제시하였다. 그러나 Hasholt et al.[18]은 콘크리트 내부에서 SAP의 정확한 흡수력의 예측과, 그에 따른 추가수(Extra water)가 정량으로 혼입되어야 하며, 추가수가 이보다 많이 혼입될 경우 콘크리트의 실제 W/C는 증가한 것이라고 언급하였다. 따라서 최적의 SAP 혼입율과 더불어 정확한 양의 추가수가 혼입 될 경우 강도 하락을 막을 수 있다고 하였다. 더욱이 Hasholt et al.[18]은 Craeye et al.[17]이 수행한 실험에서 SAP의 혼입율이 최적이 아니었으며, 추가수의 양이 너무 많았기에 논문은 잘못된 결론을 유도하였다고 지적하였다. Kolver[14] 역시 Hasholt et al.[18]와 동일한 맥락의 결론을 내렸다. 즉, 정확한 양의 SAP 및 추가수가 혼입되고, 콘크리트의 배합, 타설 및 양생이 최적으로 수행될 경우 SAP의 혼입으로 인한 콘크리트의 강도 하락은 막을 수 있다고 언급하였다. 이를 뒷받침 할 수 있는 근거로, SAP을 혼입한 경우에도 28일 압축강도가 소폭 증가한 몇몇 연구의 결과들을 제시하였으며, 그 원인은 최종 수화도가 증가했기 때문이라고 언급하였다.

SAP의 혼입이 콘크리트의 내구성에 미치는 영향은 주로 일반 콘크리트를 대상으로 검토되고 있다. 기존연구[19]에 의하면, SAP이 형성한 공극이 균등하게 분산될 경우 동결융해 저항성이 증가하는 것으로 나타났다. SAP이

HPC, UHPC와 같은 낮은 W/C를 갖는 콘크리트에 특히 효과적인 재료임에도 불구하고, 현재 SAP의 혼입이 UHPC의 내구성에 미치는 영향은 검토되고 있지 않다. 따라서, SAP을 이용한 내부양생이 UHPC와 관련된 내구성에 미치는 영향은 검토 될 필요가 있다.

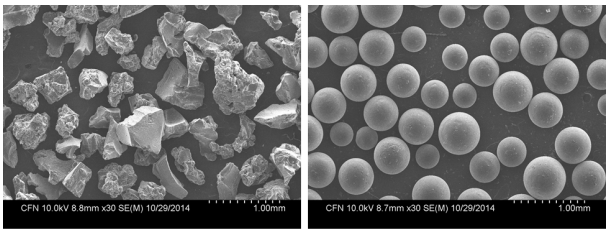
UHPC의 자기수축 저감을 위한 SAP의 활용 가능성은 이전 연구에서[4] 검증되었다. 타설 후 28째 자기수축에 의한 변형율이 약 500~700 μm/m를 나타내는 UHPC에, SAP과 추가수를 최적으로 혼입하여 작업성과 강도저하를 최소화하였으며, 동시에 자기수축 변형율을 200 μm/m 이하 수준까지 감소시킨 사례가 보고되었다. 이러한 연구를 통해 SAP을 이용한 내부양생은 UHPC의 유동성과 역학적 성능에 심각한 저하 없이 자기수축을 저감시킬 수 있는 방법이라는 것을 확인 할 수 있었다. 그럼에도 불구하고, SAP이 혼입된 UHPC에서 0~13% 범위의 강도감소가 발생 하였으며, 이러한 내부양생이 UHPC의 수화특성 및 내구성에 미치는 영향은 검토되지 않았다. 따라서 자기수축 저감과 더불어 보다 종합적인 재료특성의 분석과 강도개선을 위한 연구가 필요한 상황이다. 또한, SAP을 이용한 콘크리트의 내부양생이 성공적으로 수행되기 위해서는 최적의 SAP 종류가 우선적으로 선택되어야함에도 불구하고, SAP의 종류가 이러한 UHPC의 내부양생 효과에 미치는 영향도 검토되지 않았다.

따라서, 이 연구에서는 각기 다른 종류의 SAP을 이용한 내부양생이 UHPC의 자기수축, 수화특성, 내구성 및 압축강도에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위해 등온열량계(Isothermal calorimetry) 및 XRD(X-Ray Diffraction)를 이용한 수화특성 분석, Scanning Electron Microscopy(SEM) 촬영을 통한 미세구조 분석, 스트레인 게이지를 이용한 자기수축 측정, 만능재료시험기를 이용한 압축강도 측정 및 RCPT(Rapid Chloride Permeability Test)를 이용한 내구성 평가를 수행하였다.

2. 사용재료

2.1 고흡수성 수지(SAP)

SAP의 종류가 UHPC의 재료특성에 미치는 영향을 확인하기 위해 두 종류의 SAP이 선택되었다. 사용된 SAP은 모두 국내에서 제조 및 판매되는 제품으로 크기는 서로 비슷하지만 구성 조직, 제조 방식 및 사용목적이 전혀 다르다. SAP의 형상은 Fig. 1에서 확인 할 수 있다. 아크릴산(Acrylic acid)으로 구성된 SAP_AA는 겔 중합법(Gel polymerization)에 의해 큰 덩어리로 만들어 진 후 원하는 입도에 맞도록 잘려서 제조된다. 따라서 입자의 모양이 불규칙한 비정형이다. 반면, 아크릴산과 아크릴아마이드의 공중합(Acrylic acid-co-acrylamide) 형태로 구성된 SAP_AM은 역상 현탁중합법(Inverse suspension polymerization)으로 제조되어 처음부터 구슬형이며, 이후 체가름을 통해 원하는 입자 크기로 분류된다. Fig. 2는 SAP의 입도분석 결과를 보여준다. 분석결과, 사용된 SAP은 건조 상태에서 최소크기가 약 200 μm, 최대크기는 800~1,000 μm 범위로 UHPC의 구성재료 중 잔골재의 크기와 유사한 것으로 확인되었다.



(a) SAP_AA (b) SAP_AM

Fig. 1 SEM images of SAPs

SAP 입자는 고분자전해질(Polyelectrolyte) 물질들이 서로 교차결합(Cross-link)하여 3차원 망상구조를 가지고 있다.[1,20] 용액의 흡수와 저장은 각각 이러한 전해질에 의한 삼투압과 3차원 망상구조 때문에 가능하다.[1] 따라서 접촉하는 용액의 이온특성과 농도에 따라 SAP의 흡수력이 달라진다.[20] 콘크리트의 경우 시멘트가 물과 접촉하게 되면 각종 이온들(Na^+, K^+, Ca^{2+}, SO_4^{2-}, OH^- 등)이 공극수에 용해되어 강알칼리 환경이 조성된다.[21] 현재, 대부분의 기저귀에 사용되는 아크릴산 기반 SAP의 경우, pH 5 이상인 환경에서 카르복실기(-COO^-)와 같은 음전하 그룹(Anionic functional group)으로 구성된다.[20] 반면, 아크릴산-아크릴아마이드의 공중합형 SAP은 이러한 카르복실기뿐만 아니라, 아마이드 모노머(-NH_2 등)로 구성되어 있어 알칼리 환경에서 음전하 밀도가 아크릴산 기반 SAP보다 낮을 가능성이 높다.

사용된 SAP의 기초물성을 평가하기 위해 티백 실험(Tea-bag test)[20,22]으로 흡수력을 측정하였다. 그 결과, 증류수에 대한 SAP_AA와 SAP_AM의 10분째 흡수력은 각각 자기중량대비 157배, 135배로 SAP_AA의 흡수력이 SAP_AA보다 16% 더 높았다. 평형상태(흡수 및 방출이 일어나지 않는 상태)에 도달하는 60분째 흡수력은 SAP_AA와 SAP_AM이 각각 215배, 206배로 SAP_AA의 흡수력이 SAP_AM

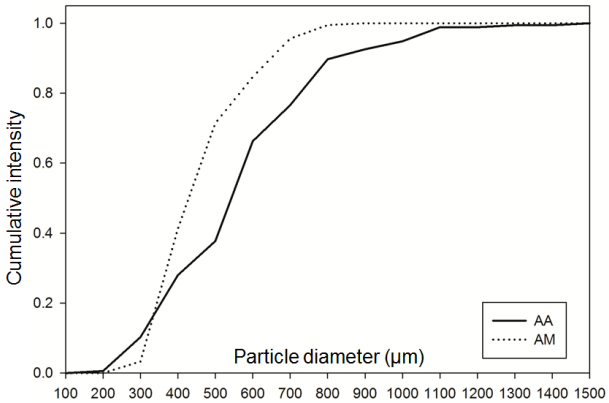


Fig. 2 Particle size distribution of SAPs

대비 4% 더 높게 나타났다. 그러나, 3.2절에도 언급되어 있듯이 실제 UHPC 내부에서 물과 접촉한지 10~15분째 흡수력은 SAP_AM(약 20배의 흡수력)이 SAP_AA(약 10배의 흡수력)의 2배 이상인 것으로 나타났다. 중성인(이온 환경이 전혀 없는) 증류수와 강알칼리 환경인 UHPC 내부에서 나타난 이러한 상반적인 흡수력 측정 결과는 음전하 밀도와 관계하는 SAP의 이온특성 때문에 도출되었을 가능성이 높다.[22] 즉, UHPC 내부와 같은 강알칼리 환경에서 음전하 밀도가 더 높은 SAP_AA의 흡수 능력이 SAP 내부와 외부의 전해질농도 차이 감소에 의한 삼투압의 감소와, 더불어 Na^+, K^+, Ca^{2+}와 같은 양이온에 의한 전하차단효과(Charge screening effect) 때문에 크게 감소한 것[20]으로 판단된다. 특히, 카르복실기(-COO^-)는 Ca^{2+}와 같은 다가 양이온과 집합체를 이루려는 경향이 강하기 때문에 이러한 경향은 음전하 그룹밀도가 높은 SAP에서 더욱 두드러지게 나타난다.[22] 따라서 SAP 종류에 따른 흡수거동 차이가 UHPC의 내부양생 효과 및 이와 관련한 재료특성에 영향을 미칠 수 있다.

2.2 초고성능 콘크리트(UHPC)

사용된 UHPC는 시멘트, 실리카 퓸, 충전재, 잔골재, 물, 고성능 감수제, 그리고 강섬유로 구성되어 있으며, SAP은 실험변수에 따라 혼입된 것과 그렇지 않은 것으로 구분된다. 이에 따른 재료 및 배합비를 Table 1에 제시하였다.

시멘트는 국내산 보통 포틀랜드 시멘트이며, 실리카 퓸은 국내에서 유통망이 확보된 노르웨이산 제품으로 자세한 정보는 Table 2를 통해 확인 할 수 있다. 잔골재는 입도 범위가 75~800 μm인 국산 규사이고, 충전재는 평균 입경이 2.2 μm이고 SiO_2 성분이 99% 이상 포함된 국산 제품이다. 고성능 감수제(PCE type)와 강섬유(직경 0.2 mm, 길이 13 mm, 인장강도 2,500 MPa 이상)도 모두 국내산을 사용하였다.

Table 1에 제시된 재료 중 수화 반응에 관여하지 않는 강섬유와 잔골재는 수화열 및 XRD 분석을 위한 시편에는 포함되지 않았다. 나머지 자기수축, 내구성 및 역학적 성능 측정을 위한 시편에는 물과 고성능 감수제를 포함하여 시멘트, 실리카 퓸, 충전재, 잔골재, 강섬유와 같은 UHPC의 구성 재료가 모두 포함되었다. 특히, 강섬유는 자기수축, 내구성 및 역학적 성능에 영향을 미칠 가능성이 매우 높은 재료이며, 연구의 목적 중 하나가 SAP의 혼입이 UHPC의 재료특성에 미치는 영향을 확인하는 것이므로, 재료성능 측정을 위한 시편 제작시 강섬유가 전체 체적의 2% 비율로 혼입되었다.

3. 실험방법

3.1 시편준비

UHPC는 품질확보 및 목표성능 구현을 위해 재료와 배합비의 최적화와 더불어 정립된 혼합 및 타설 기술의 구현이 필수적이다. 더욱이, SAP이 혼입된 콘크리트의 경우 SAP의 분산 정도에 따라 수화반응 및 공극분포가 달라 질 수 있고, 이는 수축특성과 역학적 성능에 영향을 미칠 수 있는 요인이므로 타설시 SAP의 원활한 분산이 이루어져야 한다. 이 연구에서는 UHPC의 안정적인 품질과 목표성능을 확보하기 위해 기존 연구[23]에 제시된 제조법을 적용하였다. 더불어 SAP과 UHPC의 혼합은 예비실험을 통해 UHPC 내부에서 SAP의 균등한 분산성이 확인된 방식에 따라 진행되었으며, 이러한 방식은 아래에 제시하였다.

사용된 두 종류의 SAP은 모두 건조 상태일 때의 입자

Table 1 Mix proportions of samples (by weight ratio of cement)

Sample name	SAP/C	W/C	We/C	Wt/C*	Cement	Silica fume	Filler	Fine aggregate**	Super-plasticizer	Steel fiber** (vol.%)
Ref_0.215	-	0.215	0	0.215	1	0.25	0.35	1.1	0.04	2
Ref_0.255	-	0.215	0.04	0.255						
AA_0.255	0.004 (SAP_AA)	0.215	0.04	0.255						
AM_0.275	0.003 (SAP_AM)	0.215	0.06	0.275						

*Wt/C=(W+We)/C
**Not included for hydration heat and XRD samples

Table 2 Properties of cement and silica fume

Materials	Fineness/Specific surface area (cm^2/g)	Density (g/cm^3)	Chemical composition (%)									
			SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	MnO	P_2O_5
Cement	3,492	3.15	21.18	5.88	0.23	2.46	3.89	53.07	0.15	0.90	0.06	0.40
Silica fume	200,000	2.20	96.90	0.29	0.01	0.15	0.18	1.54	0.16	0.64	0.03	0.05

크기가 잔골재와 유사하다. 따라서 회전속도와 용량이 각각 60 rpm, 60 liter인 강제식 팬믹서에 잔골재와 SAP을 가장 먼저 투입하고 1분간 혼합하여 분산이 원활히 이루어지도록 하였다. 이후 순차적으로 실리카 퓸을 넣고 5분, 시멘트와 충전재를 함께 넣고 다시 5분 동안 재료들을 혼합하였다. 건조 상태 재료들의 균질한 혼합이 이루어지면 물(Table 1에서 Wt)과 고성능 감수제를 투입하였고, UHPC가 유동성을 나타내면 강섬유를 마지막으로 투입하고 혼합하여 배합을 마쳤다. SAP은 콘크리트 내부에서 시간에 따라 물을 지속적으로 흡수하고 이는 유동성 손실로 이어진다. 따라서 물을 투입한 후 10~15분 사이에 UHPC를 준비된 몰드에 타설하여 시간 경과에 따른 유동성 영향을 최소화 하였다.

타설 후 모든 시편은 온도 20±2°C, 습도 60±2%인 항온·항습기에서 양생되었다. 자기수축 실험을 위한 시편의 양생방법은 KS F 2586[24]을 참고하였다. 즉, 시료로부터 수분이 증발하는 것을 막기 위해 타설 후 10분 내로 완성 면을 두께 약 0.1 mm인 폴리에스테르 필름으로 덮고, 그 위를 젖은 수건으로 덮었다. 다만, 이 연구에서는 초기 7일 동안 시편을 탈형하지 않고, 온도 20±2°C의 물로 적신 수건을 매일 교체하여 습윤 상태를 유지하였다. 이는 초기경화 과정에서 탈형과 밀봉을 위해 약 1시간 이내라도 시편이 대기와 직접 노출 될 경우 수분 증발이 발생할 수 있으며, 수분의 유입 및 유출이 발생한 상황에서 측정된 수축량은 정확한 자기수축이라고 정의하기 어렵기 때문이다. 특히, SAP을 포함하는 콘크리트의 경우 밀봉조건에서 재령 7일 이후에도 SAP에 의한 높은 내부습도가 유지되는 것이 확인되었고,[11] SAP은 상대습도가 낮은 환경에 노출 될 경우 머금고 있는 수분을 방출하는 특성을 나타내므로,[15] 초기재령 기간에서의 탈형 작업으로 인한 수분손실을 막기 위해 자기수축 측정시 7일간 시편을 탈형하지 않고 밀봉 후 습윤 상태를 유지하였다. 이후 재령 7일째 시편을 탈형하여 알루미늄 점착 테이프로 시편을 감싸 수분의 유출 및 유입을 차단하였다. 이러한 작업시에도 시편의 수분손실을 최소화하기 위해 개별 시편에 대한 대기 노출시간을 10분으로 제한하였다. 자기수축을 제외한 나머지 역학적 성능, 내구성, 이미지 촬영 및 미세구조 분석을 위한 시편들은 모두 초기 24시간 동안의 밀봉 과정을 거친 후 탈형하여 설정된 항온·항습 조건에 그대로 노출시켰다.

3.2 추가수의 결정

콘크리트 내부에서 SAP은 물과 접촉 즉시 팽창하면서 물을 흡수하며, 일정시간이 지나면 최대흡수력이 도달한다. SAP의 흡수특성으로 인해 콘크리트 내부의 자유수가 감소하며, UHPC에서 자유수의 감소는 극심한 유동성 감소로 이어진다.[23] 이렇게 감소한 유동성을 보상시키기 위해 추가로 혼입하는 물을 추가수(Extra water, We) 또는 내부 양생수(Internal curing water, Wic)라고 한다. 기존 연구[11]에 따르면 SAP은 물과 접촉 후 5분 내에 최대 흡수력의 50%을 넘어서고, 10분이 지나면 최대 흡수력의 80% 이상을 나타낸다. 따라서 이 연구에서는 추가수의 양을 결정하기 위한 기준 시간대를 SAP이 물과 최초로 접촉 한 이후 10~15분 사이로 결정하였으며, 이 시간대에서 SAP과 추가수가 혼입된 배합 역시 기준 배합인 Ref_0.215와 동일한 목표 슬럼프 플로우 750±50 mm를 만족하도록 하였다. 이러한 기준 시간대의 결정에는 UHPC의 제조과정에서 최초로 물을 혼입한 시점부터 믹서에서 토출하고 실제 슬럼프 플로 측정이 이루어지는 시점까지 경과되는 시간도 고려되었다. SAP이 포함된 두 시편의 추가수 비율(We/C)은 목표 슬럼프 플로우를 만족시키는 물-시멘트 비(Wt/C)를 찾은 후 Ref_0.215의 물-시멘트 비(W/C)를 제외하는 방법으로 결정하였다. 여기서, 슬럼프 플로우 시험은 KS F 2594[25]에 따라 진행하였다. 이렇게 결정된 We/C는 Table 1과 같으며, 시편 이름 중 숫자는 시멘트 중량 대비 전체 포함된 물의 양을 의미한다. We/C는 AA_0.255의 경우 0.04, AM_0.275의 경우 0.06으로 SAP_AM이 혼입된 시편이 SAP_AA가 혼입된 시편 대비 50% 더 높다. 그러나, SAP의 혼입율(SAP/C)은 AA_0.255의 경우 0.4%, AM_0.275 0.3%로 SAP_AM이 혼입된 시편이 오히려 0.1% 더 낮다. 혼입된 SAP이 추가수만 흡수하여 목표 슬럼프 플로우를 달성했다고 가정하면, 2장에서도 이미 언급하였듯이 UHPC 내부에서 SAP_AM이 SAP_AA 대비 약 2배의 흡수력을 나타낸다고 볼 수 있다. 한편, Ref_0.255의 경우 AA_0.255와 포함된 전체 물의 양(Wt)은 동일하지만, SAP이 포함되지 않은 관계로 목표 슬럼프 플로우를 상회한다. 기본 UHPC 시편인 Ref_0.215에서 SAP 없이 We/C만 4% 더 포함된 Ref_0.255가 추가로 계획된 이유는, 추가수와 SAP이 모두 혼입된 시편에서 발생하는 압축강도와 내구성, 그리고 수화반응 특성에 있어 SAP과 추가수의 기여도를 각각 검토하기 위해서이다. 다만, 자기수축의 경우 이러한 각각의 기여도 보다는 추가수를 흡수하고 있는 SAP이 전체적으로 미치는 영향을 검토하기 위해, Ref_0.255 시편이 별도로 고려되지 않았다.

3.3 압축강도

압축강도의 측정은 KS F 2405[26]에 따라 진행되었다. 재령 28일째 직경 100 mm 길이 200 mm 크기의 원통형 시편을 최대용량 2,000 kN인 유압식 만능재료시험기를 이용하여 1 MPa/sec 속도로 가력 하였다. 압축강도는 최대하중을 시편의 단면적으로 나눈 값으로, 동일한 시편 3개의 평균값으로 결정하였다.

3.4 내구성

UHPC의 내구성을 평가하기 위해 ASTM C1202[27]에 따

른 RCPT(Rapid Chloride Permeability Test)를 진행하였다. 시편은 직경 100 mm, 높이 50 mm인 원통형이며, 양생방법 및 준비과정은 압축강도 시편과 동일하게 진행 되었다. 28일간 양생된 시편의 한쪽 면에는 3.0%의 염화나트륨 용액을 다른 쪽에는 0.3 M의 수산화나트륨 용액을 접촉시켰으며, 60 볼트의 직류를 총 6시간 동안 흘려보내어 통과한 전하의 회수를 각 시편별로 측정하였다. 콘크리트 종류별 전하 통과 회수의 범위는 Table 3과 같다.

3.5 자기수축

자기수축 변형율은 기존 연구에서 사용된 방법[6,8]에 따라 측정되었다. 100×100×400 mm^3 크기의 직사각형 몰드 정 중앙에 시편의 길이 방향으로 매립형 콘크리트 스트레인 게이지와 열전대를 설치하여 시편을 타설하였다. UHPC는 굵은 골재를 포함하지 않고 초유동성을 나타내므로 미세하고 세밀한 부분까지 충전될 수 있는 재료이다. 따라서 아령형으로 생긴 매립형 게이지를 포함하여 몰드 내부를 빈틈없이 메워, 게이지가 시편과 동시에 거동 할 수 있도록 하였다. 매립된 게이지와 열전대를 모두 데이터로거에 연결하여 5분 간격으로 데이터를 계측하였다. 몰드에 의한 구속효과를 방지하기 위해 시편과 접촉하는 몰드의 모든 면에 테프론 판을 부착하였으며, 수분의 유출 및 유입을 차단시키기 위해 타설 직후 시편을 밀봉하였다.

시편 중앙에 매립된 열전대를 통해 수집된 온도는 수화열에 의해 상승하는 UHPC 내부 온도의 관찰과 이로 인해 발생하는 온도변형을 보상하기 위해 활용되었으며, 수화열에 의한 팽창효과를 보정하기 위해 식(1)이 사용되었다.[29] 식 (1)을 적용하기 위한 UHPC의 열팽창계수 값은 AFGC 기준[30]에서 제시하는 수치(11×10^{-6} μm/m/°C)를 사용하였다.

$$\epsilon_{as} = \epsilon_m - \alpha_t \Delta T \quad (1)$$

Table 3 Chloride Permeability Based on Charge Passed[28]

Charge passed (Coulombs)	Chloride permeability	Typical of concrete
>4,000	High	High W/C (>0.60) conventional PC Concrete
2,000 ~4,000	Moderate	Moderate W/C (0.40-0.50) conventional PC Concrete
1,000 ~2,000	Low	Low W/C (<0.40) conventional PC Concrete
100 ~1,000	Very Low	Latex-modified concrete or internally-sealed concrete
<100	Negligible	Polymer-impregnated concrete, Polymer concrete

여기서, ϵ_{as}는 자기수축 변형율(μm/m), ϵ_m은 온도변형이 포함되지 않은 자기수축 변형율(μm/m), ΔT는 양생온도(20°C)와 시편 내부 온도의 차이(°C)

자기수축에 의한 변형율은 산정 기준이 되는 측정 시작 시점에 따라 크기가 달라진다. UHPC의 자기수축 변형율을 정확히 산정하기 위해서는 재령 초기부터 측정이 진행되어야 한다. 만약 측정이 타설 후 24시간 이후부터 진행 될 경우, 자기수축으로 발생하는 변형율 중 상당량이 제외된다.[14] 더욱이, 수축저감 물질이 혼입되지 않은 UHPC의 자기수축은 재령 24시간 이내에 전체의 절반 이상이 발생하고,[4,6,8] SAP을 혼입한 UHPC는 재령 24시간 이내에 발생하는 급격한 자기수축의 완화에 특히 효과적인 것으로 나타났다.[4] 이러한 측정 시작 시점을 결정하기 위해 이 연구에서는 재령 24시간 이내에 초음파 속도를 측정하였다. 초음파 속도는 Freshmor I[31]을 Pundit lab plus의 표준 54 kHz 트랜듀서 크기에 적합하도록 수정한 장치를 이용하여 측정하였다. UHPC의 타설 후 초음파 속도가 급격하기 상승하기 시작하는 시점을 재료의 탄성계수가 발현되는 시점으로 간주하고, 이 시점을 자기수축 측정 시작 시점으로 결정하였다.[6]

3.6 수화열, XRD 분석

수화반응성을 확인하기 위해 등온열량계(Isothermal calorimetry)를 이용한 수화열 측정을 진행하였다. 측정 시 Table 1에 제시된 재료들 중 수화반응과 관계없는 골재와 강섬유는 제외되었으며, 나머지 재료들이 혼합된 10 g의 페이스트가 각 변수별로 사용되었다. 수화열은 총 3일간 측정되었으며, 실험결과의 재현성을 확인하기 위해 동일한 측정을 2회 실시하였다. 또한, 수화생성물 확인을 위해 XRD 분석을 수행하였다. 이를 위해 수화열 측정 실험과 동일한 배합으로 시편을 제작하였으며, 재령 28일 후 시편을 분쇄하여 측정을 위한 홀더에 위치시킨 후 분석을 진행하였다.

3.7 SEM 촬영

SAP이 혼입된 UHPC의 미세구조를 확인하기 위해 Scanning Electron Microscopy(SEM) 촬영을 수행하였다. 이를 위해 AM_0.275 배합을 이용한 박편을 제작하였다. 박편 제작 시 우선, 충분히 경화된 시편을 건조시킨 후 에폭시를 주입하여 미세구조를 고정시켰고, 이후 시편을 100 μm 두께로 얇게 만들고 표면을 탄소코팅 하였다.

4. 결과 및 분석

4.1 압축강도

28일 압축강도 측정결과를 Table 4에 평균과 표준편차

로 나타냈다. 우선 SAP이 혼입되지 않은 경우, UHPC의 물-시멘트 비(W/C)가 0.215에서 0.255로 증가함에 따라 16.7 MPa 또는 12%의 강도 감소가 발생하였다. 이러한 감소는 콘크리트에서 나타나는 일반적인 현상이지만, UHPC는 특히 W/C에 따른 압축강도 변화가 매우 민감하게 나타난다는 것을 확인 할 수 있다. SAP이 혼입된 시편 AA_0.255의 경우 Wt/C가 Ref_0.255와 동일하고 Ref_0.215 보다 0.04 더 높음에도 불구하고, 압축강도는 Ref_0.215의 보다 불과 2.3% 더 낮고, Ref_0.255 보다는 10.6% 더 높게 나타났다. 전체 시편 중 가장 많은 물이 혼입된 AM_0.275의 경우 가장 높은 압축강도를 나타냈다. 즉, Ref_0.215 대비 3.5%, Ref_0.255 대비 11.7% 더 높은 압축강도를 나타냈다. UHPC에 SAP이 혼입된 경우에는 포함된 물의 양이 증가 할수록 압축강도가 낮아지는, 보통의 콘크리트와 같은 일반적인 경향을 나타내지 않았다. 그 원인은 이후에 제시 될 내부양생 효과가 압축강도에 미치는 영향으로 설명 가능하다. 그전에 압축강도 측정 결과만으로 정리해보면, SAP을 이용한 내부양생이 압축강도에 부정적인 영향을 미치지 않으며, 이러한 내부양생에는 SAP_AA 보다 SAP_AM이 더 효과적인 것을 확인할 수 있다. 더불어, Table 4에 제시된 압축강도 측정 결과를 통해 Kolver[14] 및 Hasholt et al.[18]가 언급한 내용을 확인할 수 있다. 즉, SAP의 종류와 혼입율, 그리고 추가수의 양이 최적화되고 SAP이 콘크리트 내부에 골고루 분산 될 경우, SAP과 추가수를 혼입하고도 UHPC의 강도감소를 막을 수 있다.

4.2 RCPT

UHPC의 내구성을 평가하기 위해 수행된 RCPT 결과는 Table 4에서 확인할 수 있다. UHPC에서 염분의 통과는 내부의 철근뿐만 아니라 표면에 노출되거나 내부에 포함된 강섬유의 부식과도 연결될 수 있으므로, 이러한 RCPT 결과는 UHPC의 내구성에 있어 중요한 지표이다. Table 3에 제시된 등급 기준을 적용하면, Ref_0.215, AA_0.255 및 AM_0.275는 전하 통과에 따른 내구성 영향을 무시할 수 있거나 매우 낮은 수준이다. 이 수준은 낮은 W/C의 프리캐스트 콘크리트 보다 높으며, 폴리머 및 라텍스가 혼입된 콘크리트 또는 내부가 밀폐된 콘크리트에 해당한다. 그러나 Ref_0.255는 전하 통과 회수가 높은 수준에 해당하며, 이는 W/C가 0.6 이상인 프리캐스트 콘크리트에서 나타나는 수치이다. 따라서, UHPC에서 W/C의 증가는 압축강도와 더불어 내구성마저 큰 폭으로 저하시킬 수 있는 것으로 나타났다.

Table 4 Test results of UHPC

Sample name	Compressive strength at 28 days [MPa]	Autogenous shrinkage at 28 days [μm/m]	RCPT [coulombs]
Ref_0.215	142.33±2.08	828	98
Ref_0.255	125.67±1.15	-	4458
AA_0.255	139.00±1.00	499	351
AM_0.275	147.33±2.08	417	122

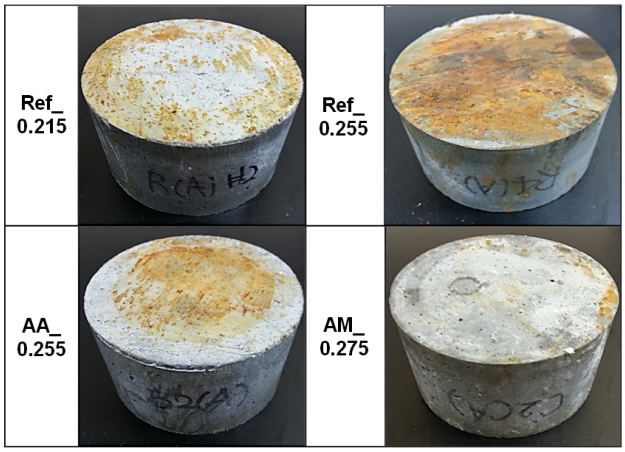


Fig. 3 Specimens after RCPT

Fig. 3은 RCPT 종료 후 시편의 표면 상태로 염화나트륨 용액과 접촉한 면을 나타낸다. 접촉한 양쪽 면 중에서 3.0%의 염화나트륨 용액과 접촉한 면에서만 아래 사진과 같은 부식이 발생하였고, 0.3 M의 수산화나트륨 용액과 접촉한 다른 면에는 부식이 전혀 발생하지 않았다. 부식 정도를 살펴보면, 예상대로 Ref_0.255의 표면에서 가장 심각한 부식이 발생하였으며, Ref_0.215 및 AA_0.255 표면에서도 역시 부식이 발생하였다. 반면, AM_0.275의 경우 Ref_0.215 대비 전하 통과 회수는 24회 더 많았지만, 표면 부식은 거의 발생하지 않았다.

SAP 종류에 따른 RCPT 결과를 정리하면, SAP_AM을 이용한 내부양생(AM_0.275)은 UHPC의 표면 부식 완화에 효과적인 것으로 나타났지만, SAP_AA를 이용한 내부양생(AA_0.255)은 이러한 효과가 나타나지 않았다. 또한, 전하 통과회수 역시 AM_0.275가 AA_0.255 보다 229회 더 적었기 때문에, 철근과 같은 인장재 보강시 부식발생 가능성이 더 낮다. 따라서 압축강도와 더불어 RCPT에서도 SAP_AM이 내부양생에 보다 적합한 것으로 확인되었다.

SAP의 종류에 따라 RCPT 결과가 차이를 나타내는 원인은 SAP의 구성성분 차이, SAP이 UHPC 내부에서 형성한 공극구조의 차이, 또는 내부양생 효율성의 차이(강섬유-매트릭스 경계부의 밀실화에 영향) 등이 기여할 수 있다. 그러나 확실한 검증을 위해서는 추가적인 연구가 필요하다.

4.3 자기수축

시간에 따른 자기수축 변형율 측정결과를 Fig. 4에 나타냈다. 1장에 언급된 바와 같이 UHPC의 자기수축은 보통 초기 재령일에서 급격히 발생하는데, 기본 UHPC 시편인 Ref_0.215 역시 이러한 현상을 보였다. 즉, 재령 28

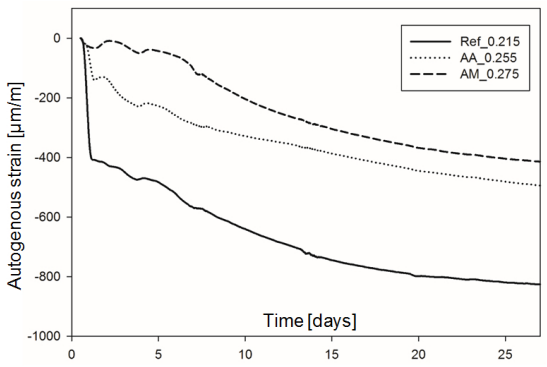
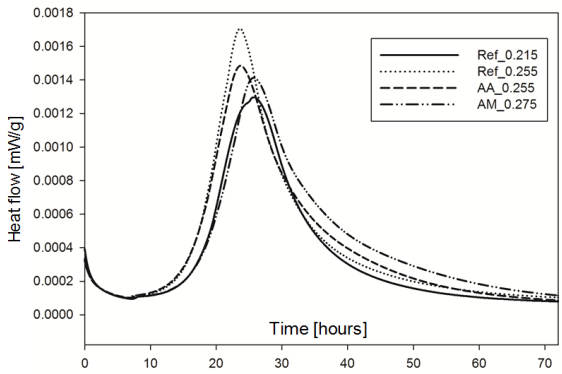


Fig. 4 Test results of autogenous shrinkage

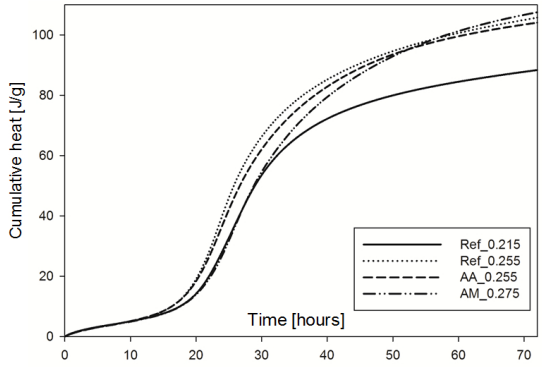
일 동안 발생한 자기수축 변형율 중 약 절반은 초기 재령일에서 발생하였으며, 보다 자세하게는 Fig. 5와 같이 수화열이 급격히 상승하는 시간대인 타설 후 13시간에서 26시간 사이에서 이러한 급격한 자기수축도 발생하였다. 반면, SAP이 혼입된 두 시편인 AA_0.255와 AM_0.275의 경우 이 시간대에서 방출한 수화열이 Ref_0.215 보다 더 많음에도 불구하고, 즉 더 활발한 수화 반응에도 불구하고 오히려 더 낮은 자기수축 변형율을 나타냈다. 수화열 방출량이 감소하기 시작하는 타설 후 약 26시간 이후부터는 SAP을 혼입한 두 시편도 Ref_0.215와 유사한 수축 거동을 나타냈다. 이러한 결과에 따라, SAP과 추가수에 의한 UHPC의 자기수축 저감효과는 초기 재령일에서 나타나는 급격한 자기수축 현상을 완화시킴으로써 가능하다고 결론 내릴 수 있다. 한편, Table 4에서 확인 할 수 있듯이, 타설 후 28일 동안 발생한 자기수축 변형율은 Ref_0.215 시편의 경우 828 μm/m, AA_0.255 시편과 AM_0.275 시편은 각각 499 μm/m, 417 μm/m로 계측되었다. Ref_0.215 시편 대비 AA_0.255 시편과 AM_0.275 시편은 각각 329 μm/m, 411 μm/m 만큼의 자기수축 저감효과를 나타냈으며, 이는 각각 40%와 50%에 해당하는 수축저감 효과이다. SAP을 혼입한 두 시편모두 자기수축 저감효과를 나타냈지만, SAP의 종류에 따라 자기수축 거동에서 차이를 보였다. 이러한 거동차이는 특히 26시간 이전의 초기 재령일에서 나타났다. 이때 발생한 자기수축 변형율은 AA_0.255와 AM_0.275 시편이 각각 140 μm/m, 30 μm/m 정도로, 약 110 μm/m의 수축이 AA_0.255에서 더 발생하였다. 결국 이러한 초기 재령일에서 자기수축 저감효과가 재령 28일까지 기여하기 때문에, SAP_AM이 SAP_AA보다 내부양생을 통한 자기수축 저감에 더 효과적인 SAP인 것으로 결론 내려진다.

4.4 수화열, XRD 분석

Fig. 5는 등온열량계(Isothermal calorimetry)를 이용한 수화열 측정결과를 나타낸다. 결과의 재현성을 확인하기 위해 동일한 조건으로 2회 측정하였으며, 완벽한 재현성을 확인한 후 실험결과로 사용하였다. 우선, SAP이 혼입



(a) Hydration heat evolution



(b) Cumulative heat of hydration

Fig. 5 Test results of hydration heat

되지 않은 두 시편인 Ref_0.215와 Ref_0.255를 비교해보면, W/C가 증가함에 따라 더 많은 수화열이 방출되는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 W/C가 0.42 이하인 콘크리트의 경우 W/C가 증가 할수록 최종 수화도가 증가한다는 설명[1)]과 일치한다. 등온상태에서의 열량방출은 시멘트 수화 반응에 의한 것이므로, 측정된 수화열의 증가는 결국 시멘트 수화반응성의 증가와 직접적으로 연관된다. 다음으로 SAP이 포함된 시편을 살펴보면, Fig. 5(a)에서 AA_0.255와 AM_0.275가 방출한 최대 열량은 Ref_0.215 보다 많다. 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 W/C의 증가 원인으로 설명 가능하다. 그러나, AA_0.255와 AM_0.275는 Ref_0.255와 동일하거다 더 많은 양의 물을 포함하고 있음에도 불구하고, 방출한 최대 열량은 오히려 더 낮게 나타났다. 특히, AM_0.275는 Ref_0.255 및 AA_0.255 보다 더 많은 물을 포함하고 있음에도 불구하고, 수화열 방출이 증가하는 시간대인 8~26시간 사이에서 이들보다 더 낮은 방출량을 나타냈다. SAP이 포함된 두 시편의 수화열 측정구간 중 주목할 만한 결과는 최대치를 보이는 약 26시간 이후부터 나타난다. 이 구간에서는 SAP 포함 시편들의 수화열 방출량이 Ref 시편들 보다 월등하게 더 높다. 특히, AM_0.275의 누적 수화열 방출량을 Fig. 5(b)에서 확인해 보면, 26시간 이후부터 지속적으로 열량을 방출하고, 급기야 52시간 이후부터는 모든 시편 중 가장 많은 누적양을 나타낸다. 즉, 처음에 흡수하고 있던 물을 26시간 이전에 방출하고 소모하는 것이

아니라, 장기적으로 천천히 내뿜고 시멘트와 수화반응하는 내부양생 효과를 확실하게 보여준다. 다시 말해, 52시간 이후부터 장기적으로 가장 높은 수화도를 나타낸다. 기존 연구에 따르면 UHPC의 역학적 성능 발현의 특성은 최종 수화도와 직접적인 관련이 있다.[32] 따라서, AM_0.275의 28일 압축강도가 모든 시편 중 가장 높은 원인에는 내부양생 효과에 따른 지속적인 수화반응이 기여한다. Fig. 7과 같이 SAP은 콘크리트 내부에서 상대적으로 큰 공극을 형성시키고, 이는 압축강도 감소 요인으로 작용할 수 있다. 그러나 내부양생 효과로 인한 지속적인 수화반응을 통해 이러한 압축강도 감소를 극복할 수 있는 것이 확인되었다. 결국, AM_0.275가 AA_0.255대비 더 높은 압축강도와 자기수축 저감율을 나타낸 원인에는 UHPC 내부에서 더 많은 물을 흡수 및 저장할 수 있는 능력과 이로 인한 지속적인 수화반응이 기여한다고 할 수 있으며, 여기에는 2장의 설명과 같이 음전하 그룹(Anionic functional group) 밀도와 같은 SAP의 구성조직의 차이가 근본적으로 영향을 미친다.

한편, 수화생성물의 확인을 위해 재령 28일째 모든 시편에 대하여 XRD 분석을 진행하였다. Fig. 6(a)와 같이 결정질의 정량분석을 위해 리트벨트 해석법이 적용되었다. 이러한 분석결과를 Fig. 6(b)에 정리하였다. Fig. 6(b)는 C-S-H 와 실리카 퓸과 같은 비정질 물질을 제외한, 각각의 시편에 존재하는 결정질들 간의 상대적 비교를 나타낸 그림이다. 따라서 이 결과만으로는 각 시편 간 비교는 불가능하다. 이와 같은 한계점에도 불구하고, 사용한 시멘트는 알라이트(Alite)와 벨라이트(Belite)가 94%로 대부분을 차지하고 있는 것을 확인 할 수 있다. 기존 연구[33]에서는 W/C가 0.2인 UHPC의 재령 28일째 최종 수화도를 57.5%로 보고하였다. 이는 나머지 42.5%의 시멘트가 미 반응 상태로 존재하는 것을 의미한다. Fig. 6을 통해 확인 할 수 있는 사실은, 재령 28일 후의 모든 UHPC 시편에서 다량의 알라이트와 벨라이트가 남아 있다는 것이다. 즉, 예상대로 시멘트의 수화가 완전히 진행되지 않았다. 또한, 모든 시편에서 결정질 중 석영성분이 가장 많이 차지하고 있는데, 이것은 미 반응한 충전재로부터 기인한다.

XRD 분석을 통해 재령 28일째 모든 샘플에서 수화되지 않은 시멘트가 결정물질에서 다량으로 존재한다는 사실을 확인하였다. 이러한 정보 확인이 필요한 이유는, SAP을 이용한 내부양생 효과가 결국 장기적인 수분공분에 의한 지속적인 수화반응성에 의한 것인데, 이는 재령 28일에도 불구하고 SAP이 포함되지 않은 기본 UHPC에서 다량의 수화되지 않은 시멘트가 존재하여야 가능하다. 또한, SAP에 의한 장기적인 수분공급에도 불구하고 결국 UHPC의 완전한 수화는 이루어지지 않은 사실도 확인하였다. 그러나, 수화생성물의 보다 정확한 정량분석을 위해서는 내부 표준법을 이용한 ex-situ XRD 분석 등 추가 실험이 필요하다.

4.5 SEM 촬영

시편 AM_0.275의 SEM 촬영 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 사진에서 Fig. 1(b)와 같은 SAP_AM의 본래 형상과 동일한 형태의 공극들을 확인할 수 있다. 더욱이, 이러한 공극 내부에는 물을 방출하고 부피가 줄어든 상태로 존재하는 SAP이 확인된다. 따라서, SAP이 콘크리트 내부에서 자신의 부피가 팽창하면서 물을 흡수하고, 콘크리

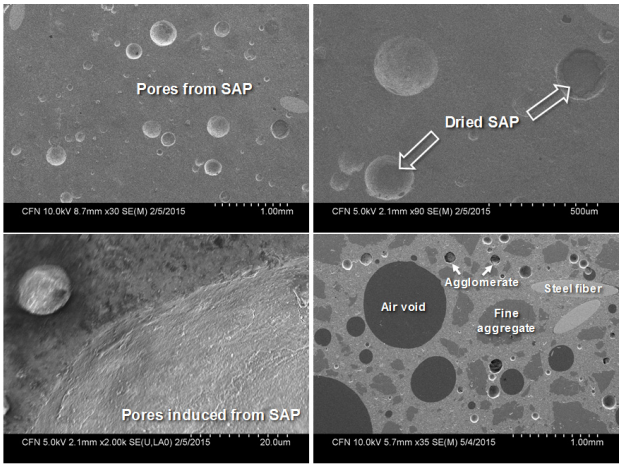
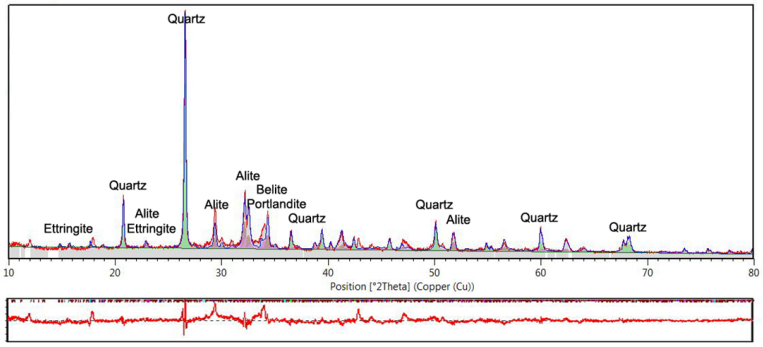
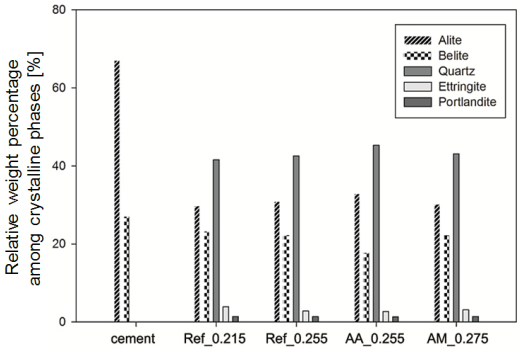


Fig. 7 SEM images of AM_0.275 sample



(a) X-ray Rietveld analysis on AA_0.255 sample



(b) Quantitive X-ray diffraction results

Fig. 6 Results of X-ray diffraction analysis. (Quantitative analysis in (b) is performed for only crystalline phases)

트 경화과정에서 흡수한 물을 방출하는 사실을 확인하였다. 또한, 수분 방출 이후 자신의 체적은 다시 줄어들지만, 팽창하면서 형성시킨 공극은 콘크리트의 경화 후에도 그대로 남아 있는 것도 확인하였다. 우측 아래 사진에는 SAP이 형성하지 않은 초기의 공극과 잔골재 및 강섬유, 그리고 혼합되지 않고 뭉친 상태로 남아있는 분체덩어리도 확인된다.

5. 결 론

이 연구에서는 SAP을 이용한 내부양생이 UHPC의 수화특성, 자기수축, 내구성 및 압축강도에 미치는 영향을 실험 및 분석하였다. 연구의 결과는 아래와 같이 정리할 수 있다.

1) 등온열량계를 이용한 수화열 측정결과, SAP이 혼입된 두 시편(AA_0.255, AM_0.275)의 경우 열량 방출량이 최대가 되는 시점 이후(26~30시간)부터 측정 종료 시점(72시간)까지 SAP이 혼입되지 않은 두 시편(Ref_0.215, Ref_0.255) 보다 더 높은 열량 방출량을 유지하였다. 즉, SAP에 의한 보다 지속적이고 장기적인 수화반응이 확인되었다. 특히 초기 24시간까지 가장 적은 양의 열량을 방출한 AM_0.275의 경우 26시간 이후부터 가장 높은 열량방출을 나타냈고, 결국 52시간 이후부터는 누적된 방출량이 모든 시편 중 가장 높았다.
2) XRD 분석을 통한 수화생성물의 확인 결과, SAP의 혼입과 내부양생에 따라 새롭게 생성된 물질은 발견되지 않았다. 재령 28일째 모든 시편에서 미수화된 시멘트 클링커들(알라이트, 벨라이트)이 존재하였다.
3) 28일 압축강도 측정결과, SAP과 추가수를 더 혼입함에도 불구하고 기본 UHPC 시편인 Ref 0.215대비 AA_0.255는 2.3% 더 낮은, AM_0.275의 경우 3.5% 더 높은 압축강도를 나타냈다. 즉, SAP을 이용한 내부양생은 UHPC에 심각한 압축강도 저하를 유발시키지 않았으며, 오히려 SAP_AM 혼입시 압축강도가 더 증가하였다.
4) 내구성 평가를 위한 RCPT 수행 결과, Ref_0.215, AA_0.255 및 AM_0.275는 전하 통과 회수를 무시할 수 있거나 매우 낮은 수준으로 나타났다. 이 수준은 라텍스 등 폴리머가 혼입된 콘크리트 또는 내부가 밀폐된 콘크리트에서 나타나는 수준이다. 그러나, Ref_0.215 대비 물-시멘트 비가 0.04 더 증가한 Ref_0.255의 경우 전하 통과회수가 높은 수준으로 평가되었고, 표면에도 심각한 수준의 부식이 발생하였다. 반면, AM_0.275는 Ref_0.215와 AA_0.255에서 발생한 표면 부식 대비 매우 낮은 부식 수준을 나타냈다.
5) Ref_0.215의 경우 28일 동안 발생한 자기수축의 약 절반이 초기 재령일에서 발생하였으며, SAP에 의한 자기수축 저감효과는 이러한 초기 재령일에서 발생하는 급격한 자기수축 현상을 완화시킴으로써 가능한 것으로 나타났다. 재령 28째 자기수축 변형율은 Ref_0.215 시편이 828 μm/m로 기록되었으며, A_0.255 시편과 AM_0.275 시편은 각각 499 μm/m, 417 μm/m로 각각 40%, 50%의 수축저감 효과를 나타냈다.
6) SEM 촬영 후 이미지 분석을 통해 UHPC 내부에서 SAP의 팽창으로 형성된 공극들을 확인하였다. 이러한 공극들은 콘크리트에 혼입되기 전 SAP의 원래 형상에 의존하였으며, 공극 내부에서 크기가 줄어든 상태로 존재하고 있는 SAP이 확인되었다. 따라서 SAP은 콘크리트 경화과정에서 흡수한 물을 방출하고 자신의 체적은 줄어들지만, SAP이 흡수 및 팽창하면서 형성시킨 공극들은 콘크리트의 경화 후에도 그대로 남아 있다는 사실을 확인하였다.
7) 내부양생 효과는 SAP의 종류에 의존하였으며, SAP_AM이 SAP_AA보다 UHPC의 내부양생에 보다 적합한 종류인 것으로 확인되었다. 이러한 결론은 두 종류의 SAP을 혼입한 시편 비교에서 나타난 압축강도 8.33 MPa (6%) 증가, 자기수축 변형율 82 μm/m (16.4%) 감소, RCPT를 이용한 내구성 평가시 전하통과 회수 229회 (65.2%) 감소를 근거로 한다. SAP 종류에 따른 UHPC의 압축강도, 자기수축, 내구성능 차이는 내부양생 효과와 수분의 흡수/저장 능력과 관계하며, 이는 각각 SAP_AM의 장기적인 수화열 방출과 UHPC 내부에서의 흡수력 평가결과(SAP_AA 흡수력의 2배 이상)로 확인하였다.

감사의 글

이 연구는 국토교통부/국토교통과학기술진흥원 건설기술연구사업의 연구비지원(13건설연구A02)에 의해 수행되었으며, 서울대학교 공학연구소로부터 논문게재료를 지원 받았습니다. 이에 감사드립니다.

References

1. Jensen, O.M., and Hansen, P.F., “Water-Entrained Cement-Based Materials: I. Principles and Theoretical Background”, *Cement and Concrete Research*, Vol.31, No.4, 2001, pp. 647-654.
2. Lura, P., Jensen, O.M., and Breugel, K., “Autogrnous Shrinkage in High-Performance Cement Paste: An Evaluation of Basic Mechanism”, *Cement and Concrete Research*, Vol.33, No. 2, 2003, pp.223-232.
3. Eppers, S., and Müller, C., “Autogenous Shrinkage Strain of Ultra-High-Performance Concrete (UHPC)”, *Proceedings*

of the 2nd International Symposium on UHPC, University of Kassel, Kassel, Germany, 2008, pp.433-441.
4. Dudziak, L., and Mechtcherine, V., "Mitigation of Volume Changes of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) by using Super Absorbent Polymers", *Proceedings of the 2nd International Symposium on UHPC*, University of Kassel, Kassel, Germany, 2008, pp.425-432.
5. Loukili, A., Khelidj, A., and Richard, P., "Hydration Kinetics, Change of Relative Humidity, and Autogenous Shrinkage of Ultra-High-Strength Concrete", *Cement and Concrete Research*, Vol.29, No.4, 1999, pp.577-584.
6. Kim, S.W., Choi, S., Lee, K.M., and Park, J.J., "Autogenous Shrinkage Characteristics of Ultra High Performance Concrete", *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol.23, No.3, 2011, pp.295-301.
7. Meddah, M.S., Suzuki, M., and Sato, R., "Influence of a Combination of Expansive and Shrinkage-Reducing Admixture on Autogenous Deformation and Self-Stress of Silica Fume High-Performance Concrete", *Construction and Building Materials*, Vol.25, No.1, 2011, pp.239-250.
8. YOO, D.Y., Park, J.J., Kim, S.W., and Yoon, Y.S., "Evaluating Early Age Shrinkage Behavior of Ultra High Performance Cementitious Composites (UHPCC) with CSA Expansive Admixture and Shrinkage Reducing Agent", *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol.23, No.4, 2011, pp.441-448.
9. Bentz, D.P., and Wiess W.J., *Internal Curing: A 2010 State-of-the-Art Review*, NISTIR 7765, Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce, Gaithersburg, 2011, p.82.
10. Jensen, O.M., "Use of Superabsorbent Polymers in Concrete", *Concrete International*, Vol.35, No.1, 2013, pp.48-52.
11. Jensen, O.M., and Hansen, P.F., "Water-Entrained Cement-Based Materials: II. Experimental Observations", *Cement and Concrete Research*, Vol.32, No.6, 2002, pp.973-978.
12. Mechtcherine, V., Dudziak, L., Schulze, J., and Stähr, H., "Internal Curing by Super Absorbent Polymers (SAP) - Effects on Material Properties of Self-Compacting Fibre-Reinforced High Performance Concrete", *International RILEM Conference on Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation*, Lyngby, Denmark, 2006, pp.87-96.
13. Snoeck, D., Tittelboom, K., Steuperaert, S., Dubruel, P., and Belie, N., "Self-Healing Cementitious Materials by the Combination of Microfibres and Superabsorbent Polymers", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, Vol.25, No.1, 2014, pp.13-24.
14. Mechtcherine, V., and Reinhardt, H.W., "Application of Super Absorbent Polymers (SAP) in Concrete Construction", *RILEM State-of-the-Art Reports 2*, RILEM, Bagneux, 2012, p.164.
15. Mönnig, S., *Superabsorbing Additions in Concrete: Applications, Modelling and Comparison of Different Internal Water Sources*, Doctorial Thesis, University of Stuttgart, Stuttgart, 2009, p.164.
16. Igarashi, S.I., and Watanabe, A., "Experimental Study on Prevention of Autogenous Deformation by Internal Curing using Super-Absorbent Polymer Particles", *International RILEM Conference on Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation*, Lyngby, Denmark, 2006, pp.77-86.
17. Craeye, B., Geirnaert, M., and Schutter, G., "Super Absorbing Polymers as an Internal Curing Agent for Mitigation of Early-Age Cracking of High-Performance Concrete Bridge Decks", *Construction and Build Materials*, Vol.25, No.1, 2011, pp.1-13.
18. Hasholt, M.T., Jensen, O.M., Kovler, K., and Zhutovsky, S., "Can Superabsorent Polymers Mitigate Autogenous Shrinkage of Internally Cured Concrete without Compromising the Strength?", *Construction and Building Materials*, Vol.31, No.6, 2012, pp.226-230.
19. Laustsen, S., Hasholt, M.T., and Jensen, O.M., "A New Technology for Air-Entrainment of Concrete", *International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites*, RILEM. Bagneux, 2008, pp.1223-1230.
20. Zhu, Q., Christopher, W.B., and Kendra, A. Erk. "Effect of Ionic Crosslinking on the Swelling and Mechanical Response of Model Superabsorbent Polymer Hydrogels for Internally Cured Concrete." *Materials and Structures*, Vol. 48, 2014, pp.2261-2276.
21. Hewlett, P.C., *Lea's Chemistry of Cement and Concrete: Forth Edition*, Elselvier, Oxford, 2010, pp.265-267.
22. Schröfl, C., Mechtcherine, V., and Gorges, M. "Relation between the Molecular Structure and the Efficiency of Superabsorbent Polymers (SAP) as Concrete Admixture to Mitigate Autogenous Shrinkage", *Cement and Concrete Research*, Vol.42, No.6, 2012, pp.865-873.
23. Kang, S.H., and Hong, S.G., "Performance of Fresh and Hardened Ultra High Performance Concrete without Heat Treatment", *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 26, No.1, 2014, pp.23-34.
24. KS F 2586, Standard Test Method for Autogenous Shrinkage and Expansion of Cement Paste, Mortar and Concrete, Korean Agency for Technology and Standards, Seoul, 2010, p.4.
25. KS F 2594, *Method of test for slump flow of fresh concrete*, Korean Agency for Technology and Standards, Seoul, 2009, p.3.
26. KS F 2405, *Standard Test Method for Compressive Strength of Concrete*, Korean Agency for Technology and Standards, Seoul, 2010, p.6.
27. ASTM C1202-12, *Standard Test Method for Electrical*

Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration, ASTM International, West Conshohocken, 2012, p.7.
28. Pfeifer, D.W., Mcdonald, D.B., and Krauss, P.D., "The Rapid Chloride Permeability Test and Its Correlation to the 90-Day Chloride Ponding Test", *PCI Journal*, Chicago, 1994, pp.38-47.
29. YOO, D.Y., Park, J.J., Kim, S.W., and Yoon, Y.S., "Influence of Reinforcing Bar Type on Autogenous Shrinkage Stress and Bond Behavior of Ultra High Performance Fiber Reinforced Concrete", *Cement and Concrete Composites*, Vol.48, 2014, pp.150-161.
30. Association Française de Génie Civil (AFGC), *Ultra High Performance Fiber-Reinforced Concretes - Recommendations*, Paris, 2013, p.357.
31. Reinhardt, H.W., Grobe, C.U., and Herb, A.T., "Ultrasonic Monitoring of Setting and Hardening of Cement Mortar - A New Device", *Material and Structures*, Vol.33, No.9, 2000, pp.581-583.
32. Habel, K., Viviani, M., Denarié, E., and Brühwiler, E., "Development of the Mechanical Properties of an Ultra-High Performance Fiber Reinforced Concrete (UHPFRC)", *Cement and Concrete Research*, Vol.35, No.7, 2006, pp. 1362-1370.
33. Loukili, A., Khelidj, A., and Richard, P., "Hydration Kinetics, Change of Relative Humidity, and Autogenous Shrinkage of Ultra-High-Strength Concrete". *Cement and Concrete Research*, Vol.29, No.4, 1999, pp.577-584.

요 약 이 연구의 목적은 내부양생을 위한 고흡수성 수지(SAP)의 혼입이 초고성능 콘크리트(UHPC)의 수화특성, 자기수축, 내구성 및 역학적 특성에 미치는 영향을 알아보는 것이다. 이를 위해 입도범위는 유사하지만 화학적 구조가 다른 2 종류의 SAP이 선택되었고, 이러한 SAP이 혼입된 UHPC의 성능이 실험을 통해 평가되었다. 평가결과는 SAP의 종류, 그리고 혼입 여부에 따라 비교되었다. 수화반응성과 수화생성물 확인을 위해 등온열량계 및 XRD를 이용한 실험이 각각 진행되었고, 이 실험을 통해 초기 재령일에서 수화반응성 및 장기 재령일에서의 수화생성물을 확인하였다. UHPC의 수축저감제로서 SAP의 적용 가능성을 확인하기 위해 자기수축 변형율, 압축강도 및 염분침투성을 측정하였다. 또한, SEM 이미지 촬영을 통해 SAP이 UHPC 내부에서 형성한 공극을 실제로 확인하고 분석하였다. 이러한 분석 및 평가결과를 통해, SAP을 이용한 내부양생은 역학적 성능과 내구성 저하 없이 UHPC의 자기수축을 저감시킬 수 있다는 결론을 내렸다. 실험에 사용된 두 종류의 SAP 중에서, UHPC 내부에서 흡수력이 더 우수한 SAP_AM이 SAP_AA 보다 수축저감성능 뿐만 아니라, 장기적인 수화반응성, 압축강도, 염분침투 저항력에서도 성능이 더 우수한 것으로 나타났다.

핵심용어 : 고흡수성 수지, 내부양생, 수분연행제, 초고성능 콘크리트, 자기수축