

불산부생 II-형 무수석고와 포졸란 미분체가 혼입된 시멘트·몰탈 유동성 및 압축강도 특성

Fluidity and Compressive Strength Properties of Cement-Mortar admixed with II-Anhydrite and Pozollanic Fine Powders

김도수*	김재호*	조민형**	전진환**
Kim, Do Su	Kim, Jae Ho	Cho, Min Hyung	Jeon, Jin Hwan
	남재현***	노재성****	
	Nam, Jae Hyun	Rho, Jae Seong	

Abstract

As II-anhydrite reacts with C3A(aluminate), C4AF(ferrite) at initial hydration of cement and assists the hydrolysis of C3S(calcium silicate), the production rate of ettringite($3C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) and C-S-H gel was accelerated. It was known that compressive strength of cement-concrete improved due to the effect of II-anhydrite.

For the checking these effects of II-anhydrite, the fluidity and compressive strength of cement-mortar admixed with II-anhydrite and pozollanic fine powders were investigated. By means of SEM analysis, the surface structure of mortar with the condition of steam curing at curing days=28 was investigated.

As a result of this experiment, it was examined that II-anhydrite had an increase on the fluidity of cementpaste and compressive strength of mortar

1. 서 론

현재 콘크리트용 고강도 혼화재로서 사용되고 있는 플라이 애쉬, 실리카 흙 및 반응성 실리카를 비

* 충남대학교 정밀공업화학과, 대학원

** 대전대학교 건축공학과, 대학원

*** 대전대학교 건축공학과, 부교수

**** 충남대학교 정밀공업화학과, 교수

못한 고성능혼화재들은 국내의 경우 고기능성으로의 개발연구가 매우 미진한 상황이며 또한 제품의 품질도 안정하지 못하기 때문에 시공업체에서는 거의 전량을 외부수입에 의존하고 있는 실정이다. 그러나 이와는 달리 무수석고는 시멘트계에 있어서 특수용도로서 사용이 증가하고 있으며, 고강도 시멘트, 속경성 시멘트, 팽창시멘트, 무수축재등 그 이용범위가 점차로 확대되고 있으며 수요도 커지고 있는 추세이다. 그 중에서도 최근 건축물의 다양화와 콘크리트에 대한 다기능적 요구에 따라 가장 기본적인 고강도 콘크리트의 필요성이 크게 증가하고 있다.

특히 II형 무수석고 분말은 시멘트중의 $C_3A(3CaO \cdot Al_2O_3)$ 와 $C_4AF(4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3)$ 등의 알루미늄이트상과 반응하여 수화초기부터 에트링자이트를 생성하여 증기양생중에 그 반응을 완결되며, 또한 에트링자이트 생성시 시멘트의 주수경성 광물인 칼슘실리케이트상의 수화를 촉진시켜 시멘트 수화물량을 증대시키게 된다. 그 결과 화학적결합수가 증가하고 물량감소에 따른 공극이 감소하기 때문에 초고압축강도, 고풍·인장강도가 얻어질뿐 아니라 화학적저항성과 내동결융해성 등의 내구성이 향상되는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 산업부산물로 종래에 대량으로 폐기처분되었던 불산 제조시의 부산물로 발생하는 불산부생 II형 무수석고의 유효이용률 향상의 일환으로서 $\sigma_3=800kgf/cm^2$ 이상의 고강도 콘크리트 구조물의 제조를 위한 고강도용 혼합재로의 적용을 위하여 출발하였다. 따라서 불산부생 II형 무수석고(이하 무수석고라 함)를 실리카 흙, 플라이 애쉬 등의 포졸란활성 미분말 및 고성능감수제와 병용하여 시멘트에 혼입시 콘크리트의 유동성(작업성) 및 고강도화 미치는 영향을 파악하기 위하여 불산무수석고 및 기타 혼화재를 투입한 시멘트페이스트의 유동성 및 페이스트조직내 점성변화를 접수후 일정시간별로 측정하였다. 또한 무수석고 및 포졸란미분체의 혼입에 의한 압축강도 발현특성을 확인하기 위하여 재령별 몰탈 압축강도를 측정하였고 일정 재령 후 수화를 정지시킨 몰탈시료의 SEM관찰을 통해 경화체의 표면특성 및 수화물간 결합특성 등의 확인을 통하여 압축강도 발현 특성을 파악하고자 하였다.

2. II형 무수석고의 고강도 발현 기구

II형 무수석고를 첨가한 콘크리트의 경우 오토클레이브양생 및 증기양생을 통하여 고강도화를 달성할 수 있는데, 외국에서는 무수석고 첨가에 의한 고강도 발현에 대한 연구가 상당히 진행되고 있으며 slag시멘트 및 belite시멘트와 같은 특수시멘트에 무수석고를 첨가하고 상압증기양생에 의해 고강도를 발현하는 사례가 적지 않게 보고되고 있다.

II형 무수석고의 주성분은 CaO 와 SO_3 로 비중은 2.5이상이고 비표면적이 $5,000cm^2/g$ 으로 미분말에 속한다. 이러한 II형 무수석고를 첨가한 콘크리트의 강도발현은 II형 무수석고에 의해 C_3S 의 가수분해가 촉진되어 Ca^{2+} 이온의 용출량이 많아지며 C_3S 가 증기양생개시와 함께 수화물을 증대시켜 고강도를 발현하는 것으로 설명된다. 또한 초기수화시부터 에트링자이트가 생성되어 다량의 자유수를 결정

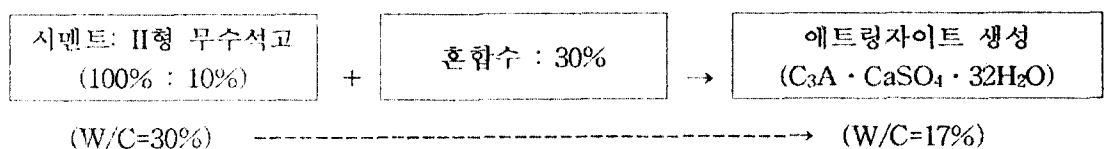


Fig. 1 II형 무수석고에 의한 에트링자이트 생성촉진 및 감수효과

수로 고정시켜 실질적으로 물시멘트비를 저하시킴으로써 고강도를 발현시키게 된다.

위와같은 반응으로 생성된 에트링자이트는 수 μm 의 큰 침상결정으로 1400Å이상의 큰 공극을 충전함으로써 콘크리트 조직을 치밀(defect-free)하게 하여 단기간에 고강도를 발현하게 되고 내동결융해성이 크게 되며, 응결·안정성 모두 보통시멘트보다 월등이 우수하게 된다. 또한 염화물 등의 유기물질을 함유하지 않으므로 염해에 의한 철근부식등에 대한 문제를 유발시키지도 않는다.

3 실험재료 및 방법

3.1 실험재료

시멘트는 국내 S사의 1종 보통포틀랜드시멘트를 사용하였으며, 그 화학조성 및 물리적 성질을 아래의 Table 1, Table 2와 같다. 몰탈 압축강도측정을 위하여 사용한 모래는 주문진산 표준사를 적용하였고 고성능감수제로서는 일본 M사의 Mighty-150을 사용하였다. 고강도용 혼합재로 시멘트몰탈에 혼합한 불산부생 II형 무수석고 및 포졸란 미분체의 혼합비 및 시료명을 Table 3에 나타내었으며 실험시 각 시료를 시멘트량 대비 10%(C×10%)과잉첨가하는 것을 기준으로 하였다.

Table 1 시멘트의 화학적 조성

Chemical composition	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.loss
Content(%)	61.7	20.6	6.4	3.0	2.3	3.1	0.12	0.78	1.9

Table 2 시멘트의 물리적 성질

Properties	Specific surface area(cm ² /g)	Stability(%)	Setting time		Compressive strength(kgf/cm ²)			
			Initial(min)	Final(hr: min)	1d	3d	7d	28d
Value	3328	0.08	265	8:30	88	199	281	382

Table 3 혼합재의 시료명 및 각 재료의 혼합비

Sample name	Mixing ratio of raw materials(5)				
	II-Ant.	Fly ash	Silica fume(940)	S-1000	Etc
S-1000	-	-	-	10	-
HSC	-	-	-	-	10(HSC)
M	100	-	-	-	-
MF	70	30	-	-	-
MS	70	-	30	-	-
MFS-1	70	20	10	-	-
MFS-2	75	20	5	-	-
MFS-3	70	15	15	-	-
MFS-4	70	10	20	-	-

3.2 실험방법

무수석고 및 포졸란 미분체가 시멘트에 일정비율 혼입시의 시멘트페이스트 유동성변화를 각각의 재료 혼합직후 2-3-3혼합방법에 따라 측정된 시멘트페이스트(pat)의 면적을 OPC 및, S-1000의 혼합한 경우와 상호비교함으로써 확인하였다.

또한 Brookfield사의 DV-II+ Viscometer를 이용하여 No of spindle=5, RPM of spindle =50의 측정조건하에서 각 혼합재가 혼입된 시멘트페이스트내 torque저항값변화로부터 2~60분까지 2분간격으로 시간경과에 따른 점성변화를 측정하였다.

물탈 압축강도는 KS L 5105에 준하여 시험하였으며 양생조건은 전치(20℃) 3시간→승온 3시간→양생(80℃) 4시간→냉각 12시간의 증기양생의 조건하에서 재령 1, 3, 7, 28일에 대한 강도값을 상호 비교하였다. SEM은 배율×300의 조건에서 OPC이외에 각 혼합재를 혼입한 재령 28일의 물탈 파단면 표면조직을 파악하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유동성 시험

W/C=25%에서 무수석고 및 포졸란 미분체를 일정비율씩 혼합하여 C×10%씩 첨가한 시멘트페이스트의 유동성 변화는 Fig. 2에서 보이는 바와 같이 무수석고를 단독첨가한 M의 유동성이 가장 우수

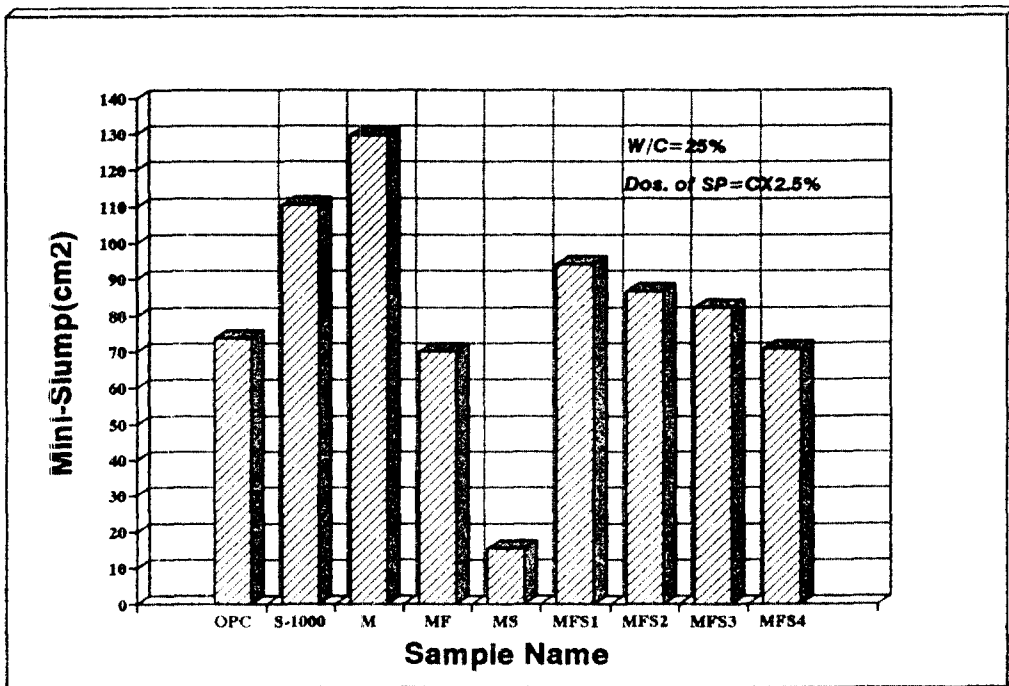


Fig. 2 II형 무수석고 및 포졸란 미분체가 혼합된 시멘트페이스트의 유동성변화

하게 나타났으며 일정비율의 무수석고첨가범위($C \times 7.0 \sim 7.5\%$)에서 실리카 흙의 혼합량이 증가함에 따라 유동성이 현저히 저하되는 현상을 나타냈다. 이는 극히 미세한 실리카 흙의 비표면적의 증대로 인해 상대적으로 수분 흡수능력이 크기 때문인 것으로 여겨진다. 한편 실리카 흙을 배제하고 무수석고와 플라이 애쉬만을 첨가한 MF의 경우 플라이 애쉬의 첨가에 따라 유동성이 다소 개선된다는 결과와 상치하는 면이 있으나 플라이 애쉬 성분내 미연탄소분의 함량증가에 따른 이들의 고성능감수제의 흡착영향으로 인해 유동성이 다소 떨어지는 결과를 보이는 것으로 추정된다.

결국 시멘트페이스트 단독의 유동성 시험결과 무수석고 혼입의 증가는 유동성의 개선을 가져와 혼합수의 감소 및 유동화제 사용량을 저감시키는 것이 기대된다.

3.2 점성 변화 시험

Fig. 3~5는 $W/C=25\%$, 고성능감수제 = $C \times 2.5\%$ 의 조건에서의 OPC 및 S-1000을 시멘트에 일정비율 첨가한 경우와 무수석고와 플라이 애쉬, 실리카 흙을 혼합하여 적용한 시멘트페이스트의 경과시간별 점성변화를 나타낸 것이다. S-1000이 시간경과에 따라 점성이 다소 증가되는 경향을 보인 반면 MFS-1의 점성변화는 OPC와 유사한 거동을 보였으나 MF 및 MFS-2는 초기 점성이 급격히 상승하다 30분 이후 안정상태의 점성변화를 보였다.

한편 M은 OPC 및 S-1000보다 30분 이전의 초기 점성이 크게 저하하는 결과를 보여 페이스트내 torque부하의 저하를 유발하는 무수석고 단독첨가에 의해 유동성이 증진되는 특성을 보여 이는 유동성 시험에서 나타난 무수석고 단독에 의한 유동성 증진현상과 일치함을 확인할 수 있었다. 반면 MFS3는 5분 이전의 초기 점성은 낮으나 그 이후 급격히 페이스트의 점성이 증가되는 경향을 보였으며 MFS-4는 S-1000의 점성변화와 유사한 거동을 나타냈다.

점성시험결과 무수석고 및 플라이 애쉬와 실리카 흙이 모두 혼입된 경우 페이스트의 점성변화는 다소 hysteresis한 경향을 보이는 것을 관찰할 수 있었다.

3.3 몰탈 플로우 시험

Fig. 6의 몰탈의 플로우 시험에서는 시멘트페이스트와 같이 시료간 급격한 유동성 차이는 보이지 않았으나 역시 무수석고를 단독첨가한 M의 경우가 다른 시료에 비해 우수한 플로우를 나타내었으며 기존의 S-1000과도 거의 유사한 플로우값이 측정되었다.

또한 몰탈에서도 구상입자의 형태로 시멘트입자간 ball-bearing작용에 의해 유동성 향상에 기여하리라 생각되었던 플라이 애쉬의 첨가에도 플로우의 증가는 확인되지 않았으며 역시 실리카 흙의 첨가량 증가에 따라 몰탈 플로우가 약간씩 저하되는 것으로 나타났다.

3.4 몰탈 압축강도 시험

Fig. 7의 압축강도 측정 결과 MFS1~4 및 MS가 7일 재령까지 S-1000보다 높은 강도를 발현하고 있으며 특히, 실리카 흙의 첨가량이 다른 시료에 비해 다소 많은 MS, MFS4의 경우에 두드러진 경향을 보여 S-1000에 비해 1일 재령시 5~10%, 3일 재령시 8~10%, 7일 재령시 8~10%의 압축강도 상승폭을 나타냈다.

이는 무수석고의 혼입에 따른 C3A와의 반응에 의한 에트링자이트의 생성을 촉진하는 영향으로 다량의 자유수를 소비하는 한편 침상결정의 에트링자이트에 의한 물리적 공극충진현상의 결과로 여겨진다.

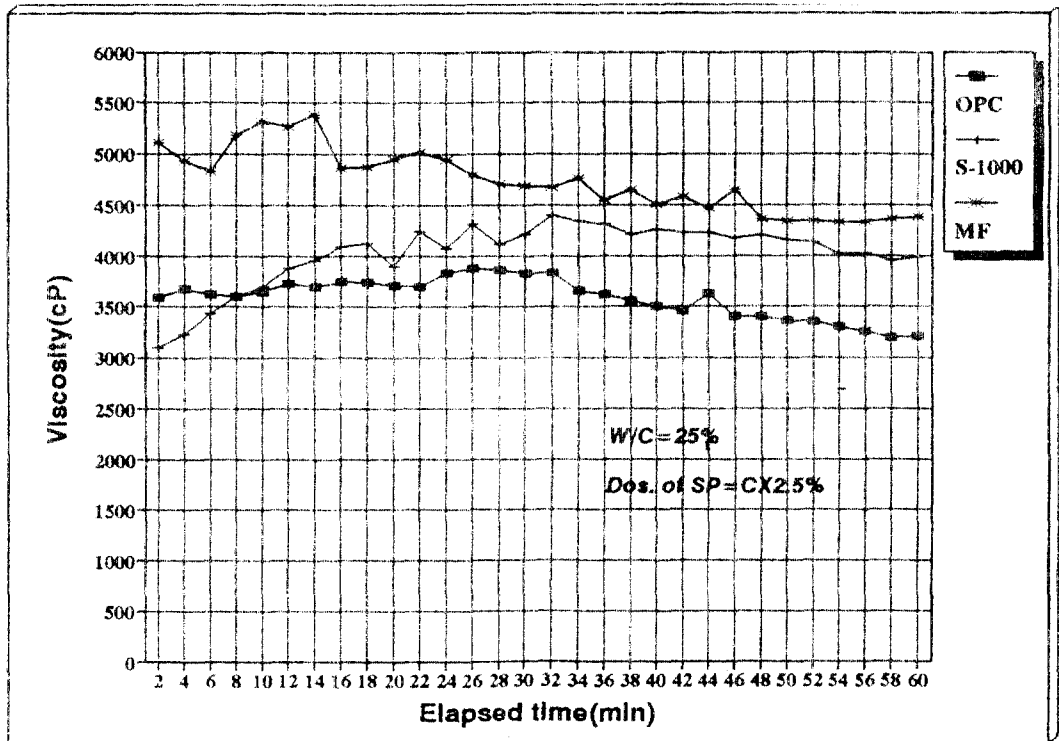
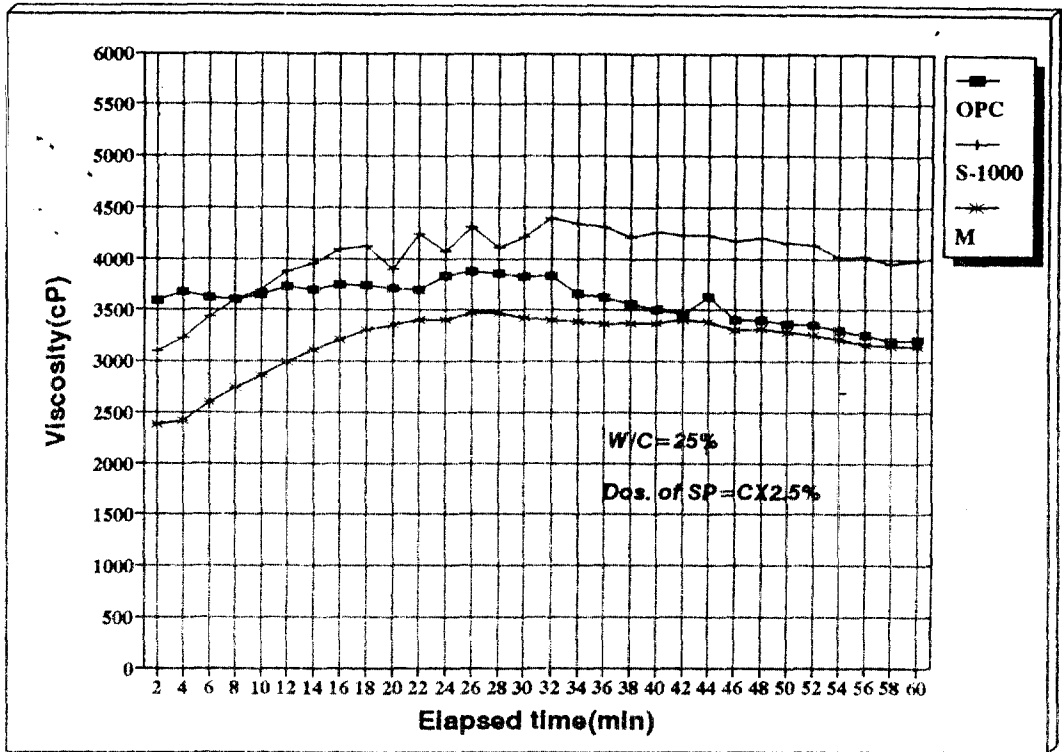


Fig. 3 II형 우수석고 및 포졸란 미분체가 혼합된 시멘트페이스트의 점성변화 1

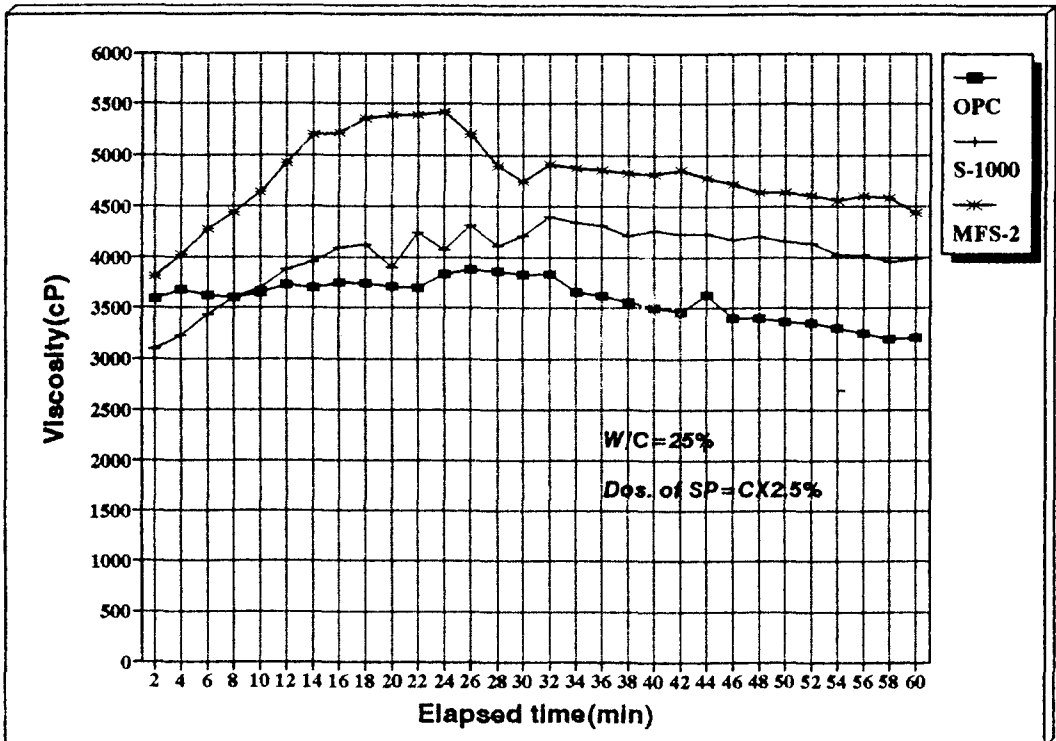
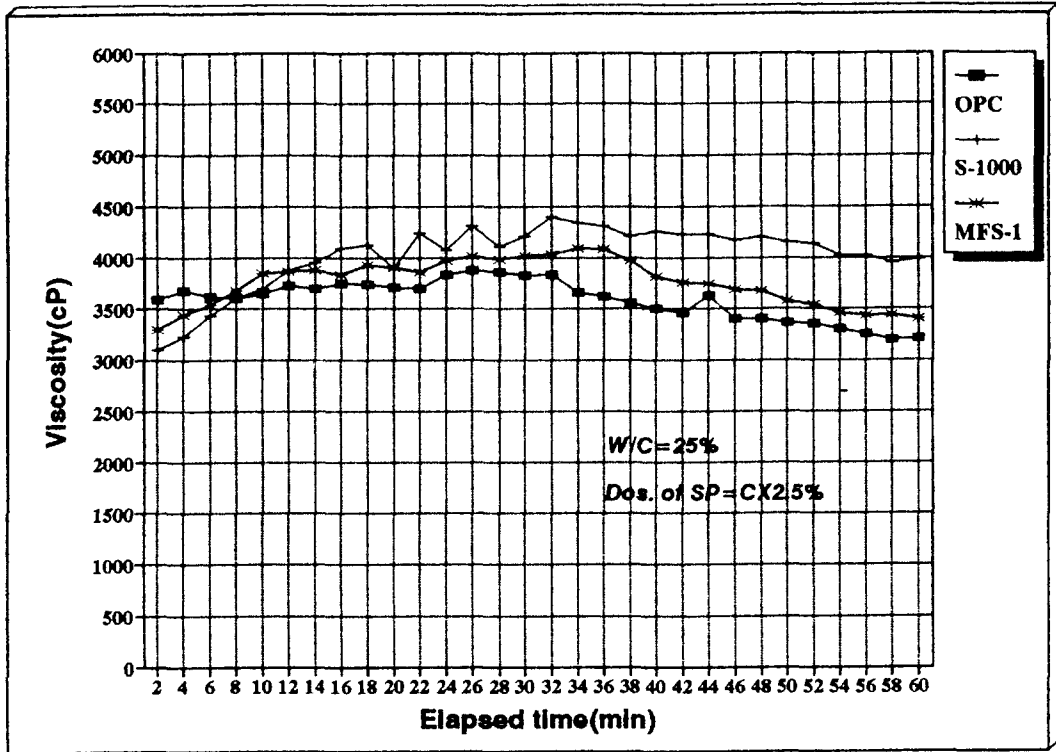


Fig. 4 II형 무수석고 및 포졸란 미분체가 혼합된 시멘트베이스트의 점성변화-2

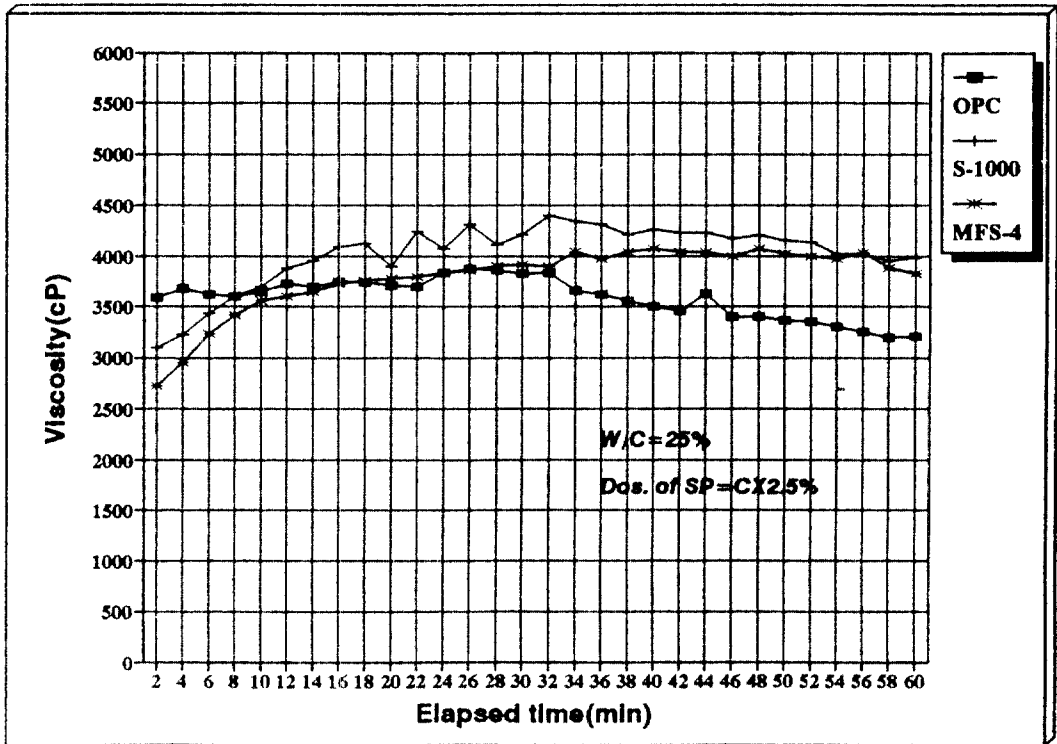
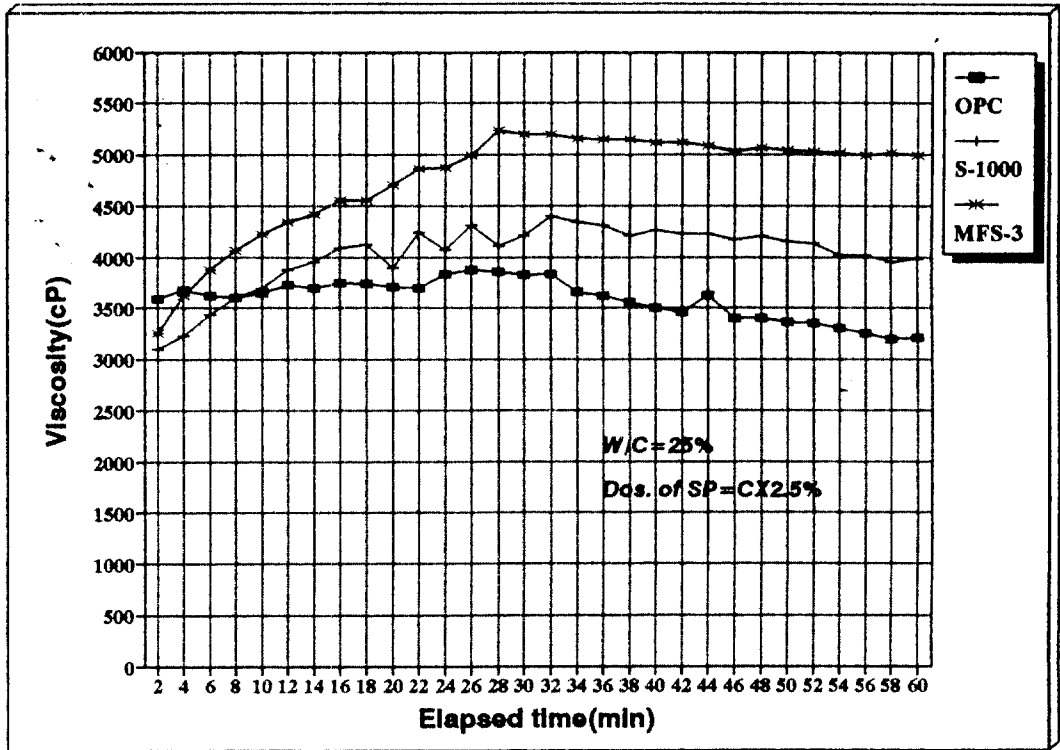


Fig. 5 II형 무수석고 및 포졸란 미분체가 혼합된 시멘트페이스트의 점성변화-3

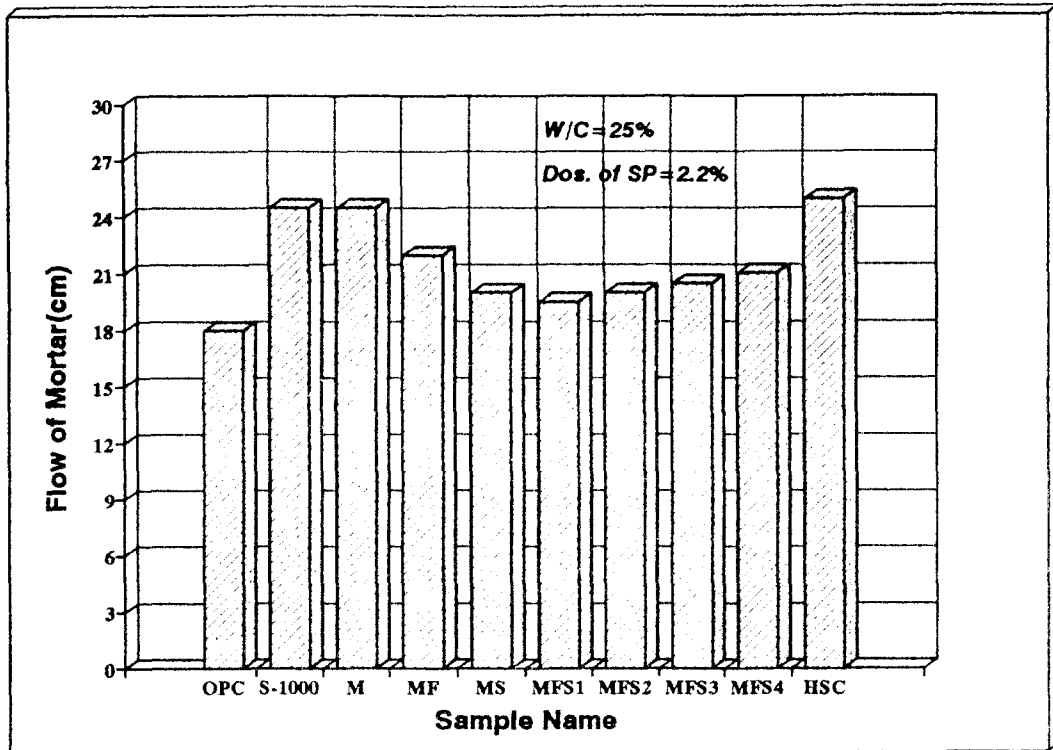


Fig. 6 II형 무수석고 및 포졸란 미분체가 혼합된 몰탈의 플로우 변화

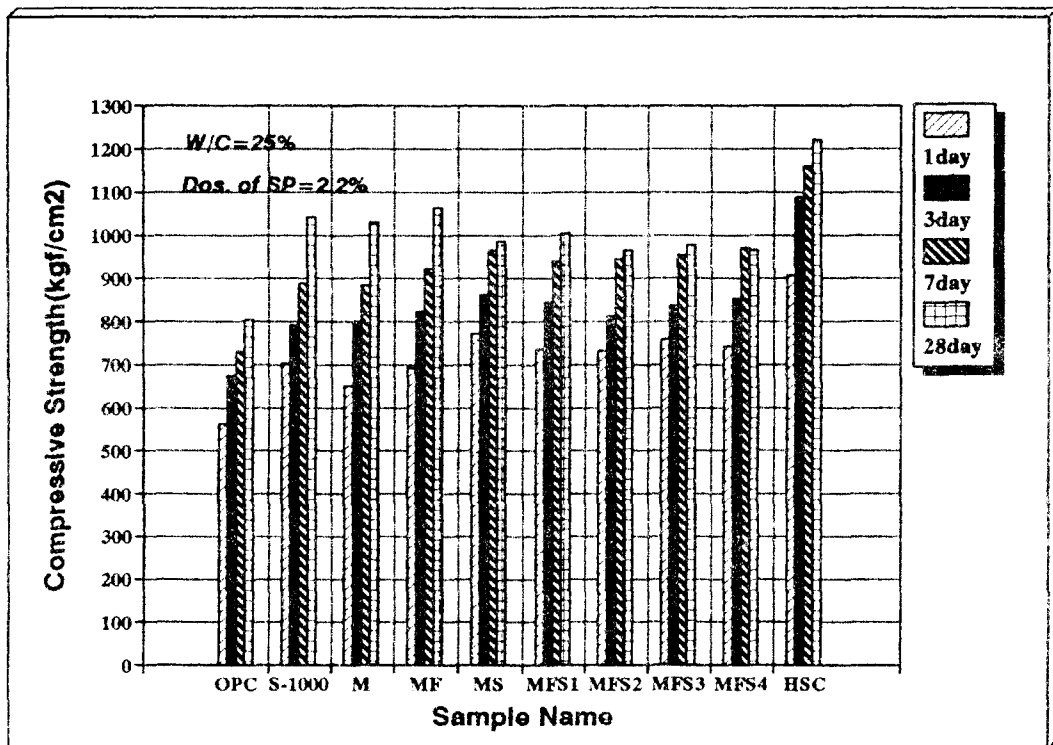


Fig. 7 II형 무수석고 및 포졸란 미분체가 혼합된 몰탈의 압축강도 변화

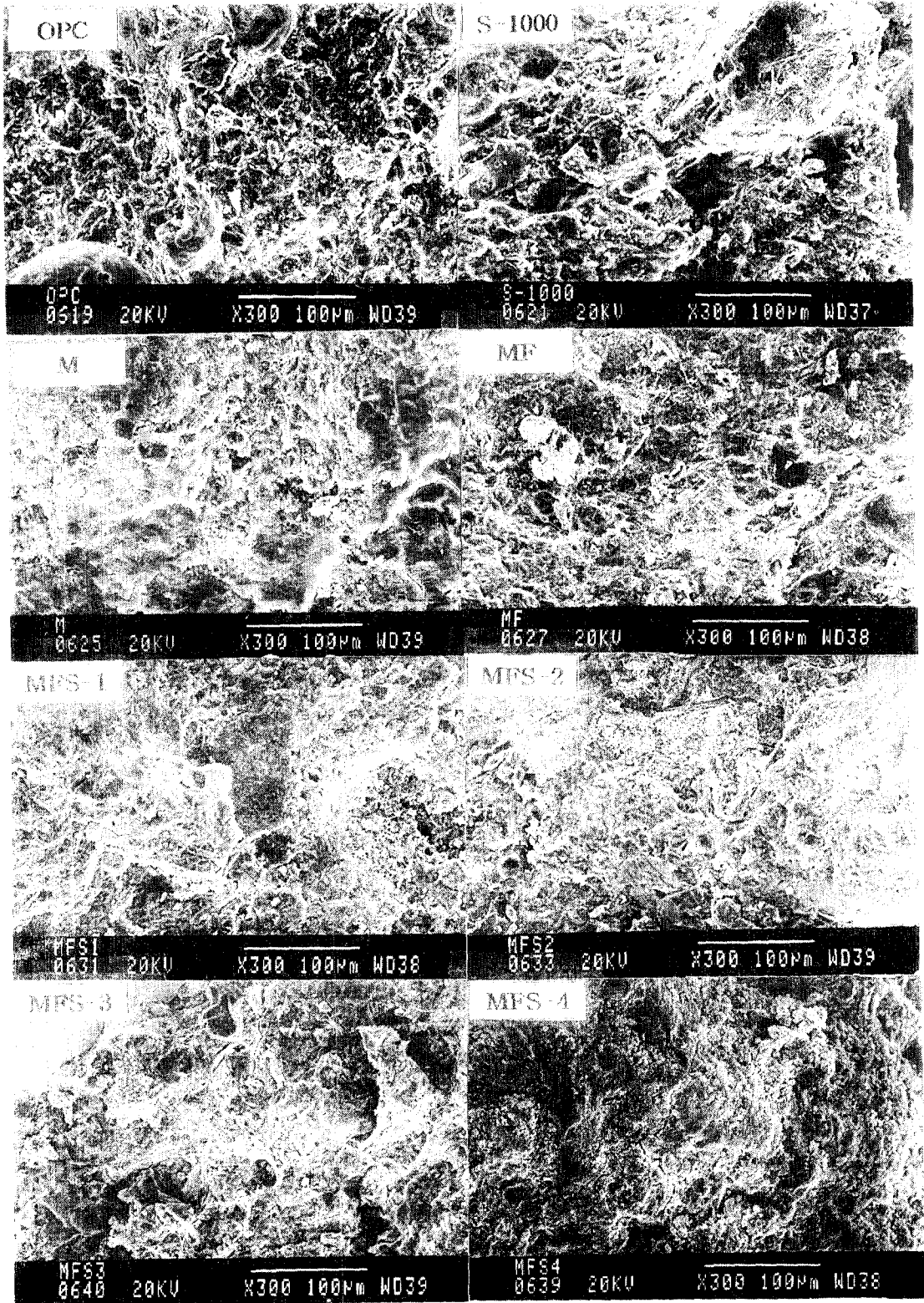


Fig. 8 증기양생에서 SEM(x300)에 의한 새링 28일 경탈의 표면조직 관찰

다. 반면 무수석고와 플라이 애쉬만을 혼합하여 첨가한 MF의 경우에는 재령 7일까지는 S-1000의 압축강도에 미치지 못하는 결과를 보여주었으나 재령 28일에서는 다소 상승되는 결과를 보였는데 이러한 특성은 증기양생시 장기적으로는 무수석고가 C3S의 수화를 촉진하여 gel상태인 다량의 수화생성물을 생성시킴으로써 재료간 결합력이 상승함에 따른 영향으로 파악된다.

한편, MS 및 MFS1~4의 28일 강도결과는 측정시 약간의 편심발생으로인해 정확한 압축강도 값을 확인하지 못하였으나 이들의 강도발현률에 비추어 다른 시료보다 우수한 강도발현이 기대된다. 한편 7일 이전의 초기압축강도 결과로부터 무수석고 및 플라이 애쉬이외에 소량의 실리카 흙의 혼입이 초기 압축강도 증진을 위해서는 필요함을 확인시켜 주었다.

3.5 표면조직 관찰

증기양생에 의한 각 시료를 첨가한 재령 28일 몰탈 각각을 아세톤으로 수화정지시킨 후 그 파단면의 표면조직을 관찰한 결과는 Fig. 8과 같다.

OPC의 경우 수화진행에 따른 조직이 다소 치밀하게 보일 뿐 특이한 수화생성물이 확인되지 않으나 S-1000은 28일의 재령에도 무수석고의 영향으로 수화생성물 표면에 에트링자이트가 지속적으로 생성되고 있으며 조직간 기공 및 공극을 메꾸어주고 있어 조직의 치밀화에 기인한 defect제거 효과를 지닌 것으로 나타났다. 무수석고만을 혼입한 M 및 MF의 표면은 다발적으로 생성된 에트링자이트를 확인할 수 있으며 조직의 치밀화에도 기여하는 것으로 보인다. 한편, MFS3를 제외한 MFS1, 2, 4의 표면에서는 두드러진 침상형의 에트링자이트 결정은 확인되지 않으며 재료간 결합부분에 약간의 균열 흔적이 발견되고 있는데 이것이 궁극적으로 압축강도의 저하를 유발시키는 원인으로 생각된다.

4. 결 론

불산제조시 산업부산물로 발생하는 불생부생 II형 무수석고에 대한 유효이용의 일환으로 포졸란 미분체와 접맥시켜 고강도 콘크리트용 혼합재로 사용하기위하여 우선적으로 시멘트페이스트 및 몰탈에 적용하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 불산부생 II 형 무수석고 단독 첨가(M)시 시멘트페이스트의 유동성이 가장 우수하였으며 무수석고의 혼합으로 혼합수의 감소 및 고성능감수제 사용량의 저감효과를 기대할 수 있다. 또한 몰탈의 플로우 결과에서도 역시 M이 기존의 S-1000에 상응하는 우수한 유동성을 발휘하였다.
2. 경과시간별 시멘트페이스트의 점성변화를 통하여 무수석고의 혼입으로 유동성의 개선을 알 수 있었으며 다만 실리카 흙의 사용량이 증가됨에 따라 점성의 증가, 즉 유동성이 저하되므로 이의 사용시 최대 사용량에 있어서 명확한 한계가 요구된다.
3. 무수석고 및 포졸란 미분체가 혼입된 몰탈의 압축강도는 포졸란 활성물질의 포졸란 반응효과 이외 증기양생시 초기에 에트링자이트의 생성촉진 및 조직의 치밀화작용을 유발하는 무수석고의 영향으로 강도개선에 큰 역할을 담당한다. 이는 압축강도의 실험결과 및 SEM관찰에 의한 표면 조직의 성상을 통하여 확인할 수 있었다.

● 참고 문헌 ●

1. 전용희, 김정환, "무수석고 시멘트경화체의 강도특성에 미치는 영향", 제 23회 시멘트심포지움, 1995.
2. 吳炳煥, 鄭凡頌, "플라이애쉬 및 플라이애쉬 콘크리트의 제반 특성 및 이용", 콘크리트학회지 Vol. 3, No. 3, 1991. pp.5~22.
3. 김형태, "실리카흙 및 실리카흙 콘크리트의 특성과 이용", 콘크리트학회지, Vol. 3, No. 3, 1991. pp.23~49.
4. Sunao NAKANE, Kenichi ICHISE, "超高强度コンクリートに関する最近の動向", Gypsum & Lime, No. 246, 1993. pp.34~39.
5. 三原敏夫, 小管壁一, "エトリンガイト系混和材料を用いた超早強コンクリートの性質", セメント・コンクリート No. 548, 1992. pp.50~56.
6. 長龍重義, "高强度コンクリートに関する研究と實用化", 第10回コンクリート工學年次論文報告集, Vol. 10-1, pp.61~68(1988).
7. ACI Committee 363, "State-of-the-Art Report on High-Strength Concrete", (ACI 363R-92), ACI Manual of Concrete Practice, Part 1, 1994..
8. 高橋和雄 外2人, "高强度コンクリート用混和材料に関する研究", 日本コンクリート工學年次講演會講演論文集, Vol. 4, 1982. pp.109~112.
9. 任 石井 四郎外, 一則 安江 2人, "天然II型無水セッコウから α 型半水セッコウの上壓合成", Inorganic Material, Vol. 2, No. 255, 1995. pp. 84~93.