

시멘트硬化體의 氣孔構造와 物性

張 復 基
 < 全南大學校教授 · 工博 >

I. 序 論

시멘트 硬化體의 多孔性은 콘크리트의 諸物性에 커다란 영향을 미친다. 이 氣孔들은 그 크기와 작용에 따라 혹은 취급상 gelpore, micropore, capillary pore, macropore, wide pore 또는 air 등으로 불리우고 이들(시멘트 gel)의 표면적은 $250 \sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 에 달한다.

強度(D)와 氣孔率(치밀도 d) 사이의 간단한 식 $D = 3,100d^{2.8}$ 에 따르면 d=1인 경화 시멘트는 $3,100\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 強度를 나타내게 된다.

C. D. Lawrence는 실험을 통하여 氣孔率 0.12%인 시편이 시멘트의 종류 등에 상관없이 $3,000\text{kg}/\text{cm}^2$ 이상의 강도를 낼 수 있음을 보여 주었다.

시멘트 硬化體는 氣孔들의 微細構造 때문에 주위의 습도(RH) 여하에 따라 0.6%까지의 용적변화를 당하게 되고 강도 역시 변하여 그 진폭은 약 30%에 이른다. creep 현상도 영향을 받아 일정한 荷重시간을 지나면 그 속도가 약 5배 정도의 차를 갖게된다.

本 實驗에서는 포틀랜드 시멘트, 高爐 시멘트 및 高알루미나 시멘트의 강도와 기공구조 관계를 그리고 w/c 및 콘크리트 첨가제의 氣孔分佈에 미치는 영향을 SEM 결과와 비교하면서 고찰하려고 한다.

II. 실험 및 기공구조 분석법

1. 실험방법

本 실험에서 使用한 포틀랜드 시멘트, 高爐 시멘트 및 高알루미나 시멘트의 화학적 조성(중량%)은 <表-1>에 나타나 있다. 高爐 시멘트는 약 68%의 slag를 함유하고 있으며 slag 함량은 DIN 1,164 (Blatt 3)에 따라 정하였다. 高알루미나 시멘트는 화학분석 결과에 따라 Al_2O_3 함량이 중간 정도(50~60%)이고 Fe_2O_3 가 低量(1~5%) 함유된 類型임을 알 수 있다.

물(w/c=0.30, 0.40 및 0.60)과 혼합한 시멘트는 $1 \times 1 \times 6\text{cm}$ 의 金型에 넣어 >95% RH의 밀폐된 용기에 1일, 그다음 型에서 分離하여 28일 또는 60일간 水中에 보관하였다.

w/c=0.40 시편의 기공분석은 비교적 초기 상태에서 시멘트 경화체의 미세구조를 알기 위해 水中에서 7일 동안 보관된 시편을 가지고 수행하였고 SEM에 의한 실험을 위하여는 28일 또는 60일이 지난 시편을 사용하였다.

2. 기공구조 분석법

多孔性の 측정에는 다음과 같은 방법들이 사용된다.

③ 吸水法 : 氣孔半徑이 > 약 10^{-7} m 인 기공에 적용

④ Hg-기공측정법 : 반경 약 $75 - 75 \cdot 10^{-7}$ m 사이의 기공

⑤ 가스침류법 (flow-through) : 반경 > 약 10^{-7} m

⑥ 가스확산법 (diffusion) : 반경 > 약 10^{-9} m

⑦ 흡착법 (sorption) : 반경 약 $10 - 2 \cdot 10^{-8}$ m 사이의 기공. 주로 N_2 나 H_2O 를 사용.

本 실험에서는 일정 온도下에서 분위기의 가스分壓이 변화함에 따라 시료의 무게가 흡착현상 (ad-/desorption)으로 증가 또는 감소함으로써 얻어지는 흡착등온선을 기초로 하는 흡착법을 사용하였다.

以前에는 氣壓과 表面曲率 사이의 관계를 나타내는 Kelvin式을 氣孔分布度 분석¹⁾에 사용하였다.

$$\frac{P}{P_0} \exp\left(-\frac{2\sigma M}{r_k \rho RT} \cdot \cos\theta\right)$$

위의 式으로부터 우선 한 주어진 건조조건 (p/p₀) 下에서 서로 크기 (r_k : Kelvinradius)가 다른 여러가지 기공 (毛細管)들은 그 탈수·건조과정이 相異할 것임을 알 수 있다. 즉 모세관의 크기와 이 管 內의 물이 건조·증발하기 위해 필요로 하는 습도조건을 몇가지 예거하면 다음과 같다.

毛細管半徑 ($\cdot 10^{-10}$ m) 10,000, 1,000, 100, 10
 濕度 (%) 99.9, 99.0, 89.9, 34.8

Brunauer²⁾는 在來의 기공구조 분석법을 기공의 형태 모델을 事前에 설정할 필요가 없도록 한층 더 발전시켰는데 이 분석법에 있어서는 우선 micropore 분석을 위하여 소위 “V-t plot”을 적용한다. 시편 (sorbent)에 흡착된 가스 (sorbate)의 용적을 sorbate 흡착층의 두께 (p/p₀)의 함수로 표시하면 原點을 지나는 한 직선을 얻는데 이 기울기는 곧 sorbent 表面의 크기를 나타낸다. 만일 함수관계가 이 직선으로부터 上方向으로 벗어나게 되면 이는 모세관응축의 始作을 의미하게 되는데 이를 wide pore 분석의 起點으로 삼는다.

wide pore의 표면적을 求함에 있어서는 모세관응축에 관한 熱力學的 式을 기초로하여 계산한다.

$$A = \frac{1}{\sigma} \int_a^{a_0} RT \ln \frac{P_0}{P} da$$

실제 측정시에는 dV_k (dV_k = da · V_{mol})를 얻는 것이 아니고 全 흡착용적 dV_{ads} (=dV_k + Adt)을 얻게되므로 “correction term”으로서 벌써 自由面 (capillary evaporation)이 된 氣孔表面에 多層吸着水로 存在하던 水分의 용적 (Adt)을 補正해 준다.

$$\Delta V_{ads} = \sum A_j \Delta t_n$$

Setzer³⁾는 흡착水の 表面장력이 미치는 영향들을 고려하여 다음과 같은 式을 유도하였다.

Chemical Composition (w_t-%) and Surface Area.

<表-1>

	Portland cement	Blast-furnace slag cement	High alumina cement
CaO	62.96	55.91	38.90
SiO ₂	19.92	24.77	6.27
Al ₂ O ₃	5.74	8.67	51.68
Fe ₂ O ₃	2.88	1.49	1.17
MgO	1.48	2.73	
SO ₃	2.24	2.67	
Alkali	0.90		
Blaine fineness (cm ² /g)	3,370	3,640	3,970

$$A = \int_{V_k}^{V_0} \frac{RT \ln(p_0/p)}{(\sigma + RT \int_{V_k}^{V_0} r \ln(p_0/p)) V_{mol}} \cdot dV_k$$

위 식의 분母項(=φ)을 φ=σ라 한다면 Setzer와 Brunauer의 두 식은 같게 된다.

Setzer는 "correction term"을 위하여 다음과 같이 補正해 간다. 우선 n次的 계산과정에 있어서 多層吸着水를 고려치 않고 표면적을 求한 다음 이 값으로부터 (n-1)次까지의 다층 흡착수로 말미암은 表面積分을 控除한다.

$$\int_{V_{n-1}}^{V_n} \left(- \int_{V_p}^{V_0} \frac{\mu}{\phi} dV_{ads} - \sum_{j=1}^{n-1} \Delta A_{j0} \right) \left(\frac{-\mu}{\phi} \right) dt$$

Setzer의 "熱力學的 近似法"은 흡착등온선으로부터 동시에 표면의 자유에너지 변화도 계산해 낼 수 있어 주위의 습도 변화로 인한 수축·팽창, 강도변화 및 creep 현상의 定性 및 定量的 해석도 할 수가 있다.

使用한 符號의 설명

- A : 표면적
- a : sorbate의 mole 수
- M : 분자량
- μ : chemical potential
- p/p₀ : 상대습도
- r_h : hydraulic radius
- V : sorbate의 용적 ; k : capillary ; ads : adsorption ; o : saturation , p : vapor pressure

t : 非多孔性 sorbent에 吸着된 sorbate 層의 두께

S : 比表面積 ; t : t-Curve

V_{mol} : sorbate의 mole 용적

φ : 多吸着層 sorbate의 표면장력

σ : sorbate 液相의 표면장력

r : sorbent 單位面積當 sorbate 層 두께의 mole 수

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

1. 포틀랜드 시멘트, 高爐 시멘트 및 高알루미나 시멘트

Brunauer²⁾의 方法에 따라 7일간 水中養生한 시멘트 시편에 대하여 분석한 기공구조의 결과 <表-2>에 나타나 있고 wide pore의 크기(r_h)에 따라 기공분포도를 나타낸 결과는 <그림-1>과 같다. <그림-2>에서는 水中에서 28일간 養生한 세가지 시멘트들의 SEM그림을 볼 수 있다.

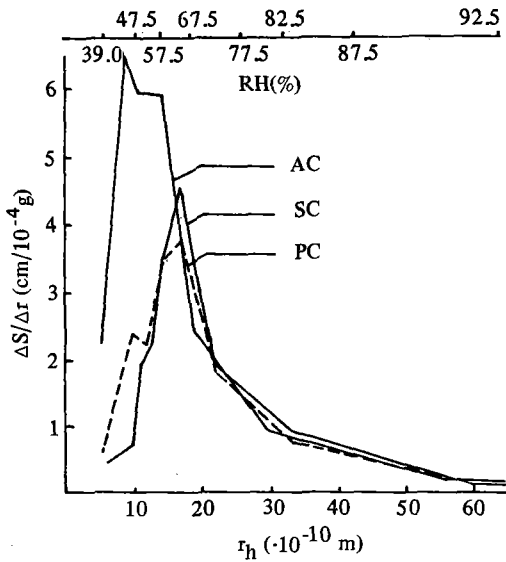
高爐 시멘트(SC)는 7일 강도에 있어서만 포틀랜드 시멘트(PC)와 다르고 기타의 수치에 있어서는 PC와 대개 비슷하거나 같다. 28일 후에는 강도가 PC 경우보다 오히려 높은 경향이고 S_{BET}와 S_t는 실험계산치로서는 너무나도 같게 나타나 있다. micropore와 wide pore의 표면적은 SC에 있어서 각각 약간 더 큰 값을 보

Porestructure Data and Compression Strength of Cement Pastes made with w/c = 0.40

<表-2>

Cement	S _{BET} ¹⁾ (m ² /g)	S _t ¹⁾ (m ² /g)	Micro-pore (m ² /g)	Wide pore (m ² /g)	Compressive ²⁾ strength	
					7	28
PC ³⁾	107.4	105.5	44.5	65.5	572	820
SC	107.4	105.3	46.4	67.8	495	829
AC	117.5	112.3	12.8	97.7	1,130	1,171

- 註 : 1) surface according to the BET-method and the t-Curve
 2) in kg/cm² and after a curing time of 7/28-days
 3) PC: Portland cement. SC: blast-furnace slag cement.
 AC: high alumina cement



〈그림-1〉 Poresurface distribution curves of Portland (PC), blast-furnace slag (SC) and alumina cement (AC)

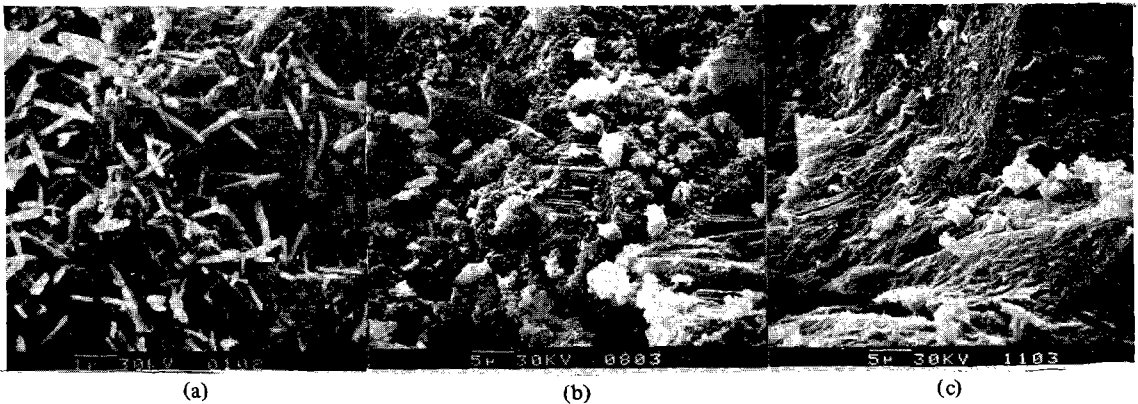
여 주는데 두 시멘트의 7일 강도를 고려할 때 SC는 PC에 비하여 그 수화물이 보다 콜로이드적이다라고 할 수 있다. 이는 실제로 유리상의 slag를 많이 함유하고 있는 고爐 시멘트의 수화물이 結晶性의 크링카 礦物이 수화할 때보다 더 두드러진 gel性を 갖기 때문에 PC에서 보다 큰 比表面積을 나타낸다는 일반적인 견해와 一致한다.

高알루미나 시멘트(AC)는 7일 강도가 28일

후의 강도와 거의 다를 바가 없고 그 높은 강도에 따라 표면적 값도 크게 나타나 있다. 두드러진 특성은 micropore 量이 매우 적고 대신에 높은 wide pore 分을 보여주고 있는 點이다. AC의 기공구조는 cylinder 型 기공모형을 적용하여 그리고 같은 silicate系인 PC와 SC는 平板型 모형을 써서 분석하였는데 이는 곧 한편으로 PC와 SC 그리고 다른 한편으로 AC가 서로 다른 기공구조를 갖고 있을 것이라는 사실을 의미한다.

wide pore의 크기-分布度 關係를 나타내는 〈그림-1〉을 보면 역시 PC와 SC는 서로 매우 유사하나 AC는 silicate 시멘트와 아주 다른 기공분포를 갖고 있다. AC는 wide pore의 分量이 아주 높을 뿐 아니라(〈表-2〉) 그 대부분은 PC 및 SC에 있어서 보다 훨씬 작은 크기(半徑)를 갖고 있다.

水和反應(강도) 및 기공구조는 以上에서 고찰한 바와 같이 SC/PC와 AC의 두 群으로 대별된다. 그러나 〈그림-2〉에 보여준 SEM 結果를 서로 비교해 보면 PC와 SC 및 AC가 이루고 있는 미세조직이 각각 다르다. PC의 경우는 針狀의 水和物結晶들이 전체 조직을 두루 채우고 있는 반면에 AC에서는 전혀 針狀이 관찰되지 않고 마치 岩石의 破碎面과 같은 구조를 보여주고 있다. 그리고 SC의 SEM 그림은 PC의 것과 유사하다기 보다는 오히려 AC에 가깝다.



〈그림-2〉 Scanning electron micrographs of cements hadrated 28 days in water
a: Portland cement, b: blast-furnace slag cement, c: high alumina cement

2. w/c와 기공구조

w/c = 0.30 과 0.60으로 시편을 제조하여 60 일간 水中에서 養生한 PC와 SC의 실험결과가 <表-3>에 제시되어 있다. w/c와 강도관계는 주지하는 바와 같이 PC와 SC 두 경우 마찬가지로 w/c가 작으면 더 큰 강도를 나타내게 된다. w/c의 大小에 따라 현격한 差를 갖는 강도에 비하여 比表面積(S_{BET} 乃至 S_t)은 서로 비슷한 값을 갖고 있는데 이는 강도가 치밀도(기공률)와 간단한 함수관계에 있는 사실을 고려할 때 一覽에 흥미롭게 여겨진다.

w/c = 0.30 과 0.60의 서로 大差가 없는 比表面積은 <表-3>이 提示하는대로 큰 micro-pore 값(w/c = 0.30)과 큰 wide pore 값(w/c = 0.60) 때문에 基因한다. w/c = 0.30에서 micropore 표면적은 wide pore 값의 거의 두배 정도가 되고 w/c = 0.60일 때는 micropore와 wide pore 표면적이 서로 비슷하다. 직경이 큰 기공들은 기공용적分率이 같을 때 크기가 작은 기공들보다 상대적으로 낮은 비표면적 값을 나타내게 될 것이므로 wide pore의 比表面積 값이 높은 w/c = 0.60에 있어서 容積分率로 나타낸 기공률은 micropore가 많은 w/c = 0.30에서보다 훨씬 클 것이다. 또 일반적으로 micropore(커다란 比表面積)은 van der waals 힘에 의하여 macropore와는 달리 시멘트 경화체의 강도를 내는 主要因이 된다.

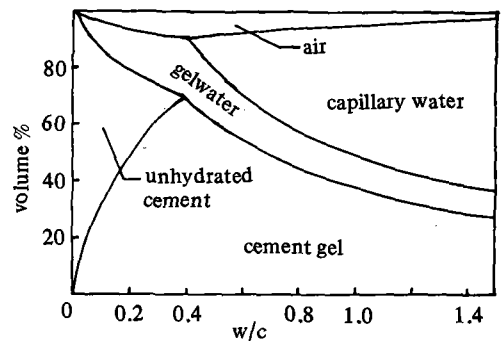
上述의 一例로 보아 단지 S_{BET} 만을 구하여 어

면 실험들(예를 들어 콘크리트 첨가제의 시멘트 경화체에 미치는 영향 등)의 결과를 論할 것이 아니라 나아가서 기공들의 크기에 따른 분포까지를 조사함이 보다 확실한 실험결과를 위하여 要求된다고 하겠다.

w/c와 완전 수화한 시멘트 미세구조의 관계를 Rüsck가 數理的으로 구한 자료를 <그림-3>에 제시하였다. Rüsck의 계산과 本實驗에서 行한 분석결과는 특히 w/c = 0.30 경우에 현격한 相違를 보여주는데 이는 主로 계산時에 정한 조건(100% 水和度, 水和反應의 至終 및 시멘트-물의 완전혼합 등)이 本實驗의 경우와 相異한데 基因한다고 본다.

3. AC와 콘크리트 첨가제

AC에 각각 시약級의 fructose 0.02% (FR



<그림-3> Composition of cement paste in dependence on w/c (hydration grade 100%)

Porestructure data and compressive strength in dependence on the water-cement ratio

<表-3>

Cement	w/c	S_{BET} (m^2/g)	S_t (m^2/g)	Micro-pore (m^2/g)	Wide pore (m^2/g)	Compressive strength (kg/cm^2)
PC	0.30	122.4	120.0	79.6	43.8	1,258
	0.60	132.2	129.6	60.7	69.5	486
SC	0.30	134.9	132.3	79.8	49.4	1,350
	0.60	147.8	144.9	64.9	77.4	515

Porestructure data and compressive strength of high alumina cement with concrete admixtures

〈表 - 4〉

Specimen	S_{BET} (m^2/g)	S_t (m^2/g)	Micro-pore (m^2/g)	Wide pore (m^2/g)	Strength after days (kg/cm^2)	
					7	28
FR 0.02 ¹⁾		104.3	0	102.9	815	997
FM 0.02	105.4	103.2	20.3	83.5	928	1,172
ST 0.20		119.7	10.6	105.2	965	1,050

註: 1) paste with 0.02 wt-% fructose, FM 0.02: 0.02 wt-% magnesiumsilicofluoride; ST: starch

0.02), magnesiumsilicofluorid 0.02 % (FM 0.02) 및 starch 0.20 % (ST 0.20)를 첨가하여 실험한 압축강도 및 기공구조분석 값들이 〈表 - 4〉에 나타나 있고 SEM 결과를 〈그림 - 4〉에서 볼 수 있다. 첨가제를 함유한 모든 시편들의 $w/c = 0.40$ 이었다.

기공구조분석은 여러가지 흥미로운 결과를 보여준다. FR 0.02와 FM 0.02시편의 S_t 값은 첨가제를 전혀 함유하지 않은 基準시편 (〈表-2〉)의 값보다 낮는데 反하여 ST 0.20은 오히려 약간 높은 편이다. 한편 강도는 다른 첨가제 시편들의 경우와 마찬가지로 ST도 그 큰 표면적에도 불구하고 기준시편의 강도보다 못하다.

FR 0.02는 micropore 量이 零에 가깝고 FM은 낮은 7일 강도에도 불구하고 아주 큰 micropore 값을 나타낸다. wide pore에 있어서는 세가지 첨가제 시편중 7일 강도가 제일 낮은 FR 0.02와 가장 높은 ST 0.20이 각각 기준시편의 경우보다 큰 값을 보여준다. 이에 반하여 FM 0.02의 값(83.5)은 상당히 뒤떨어져 있다.

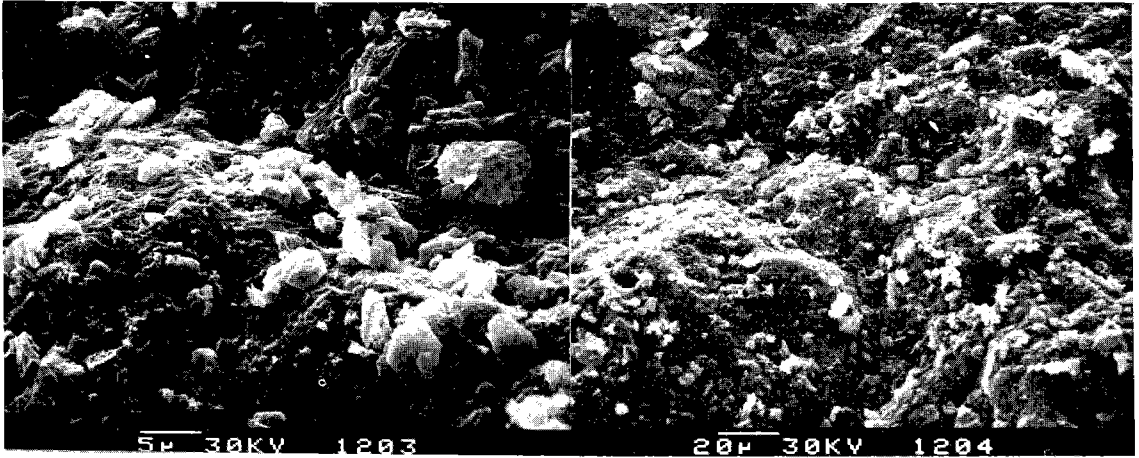
7일 강도를 비교하여 보면 첨가제를 함유한 모든 경우에 一種의 경화반응 遲延現象을 示唆하고 있다. 그 중에서도 FR 0.02가 제일 심하여 첨가량이 같은 FM 0.02보다도 약 10% 이상이나 더 낮은 강도를 나타낸다.

FR와 FM의 水硬化 지연작용은 Schwiete⁴⁾가 콘크리트 流化劑(hydroxilierte Carbonsäu-

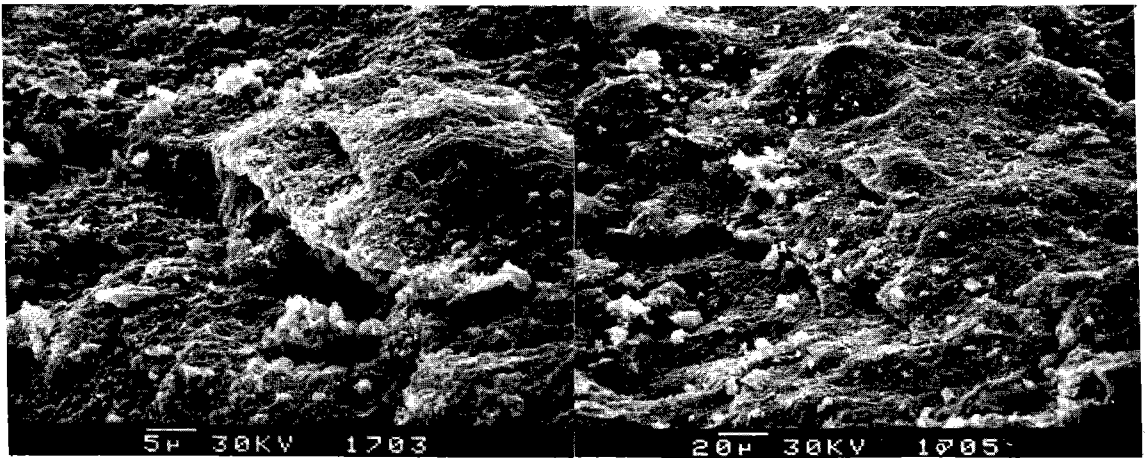
re)와 Kohlenhydrate/ Saccharide)와 치밀제 ($MgSiF_6$)에 대하여 자세하게 연구한 결과와 일치한다. 즉 Schwiete에 의하면 FM에서는 시멘트의 성분과 첨가제가 서로 반응하여 새로운 반응생성물(CaF_2 , $Mg(OH)_2$ 및 $SiO_2 \cdot xH_2O$)을 形成하고 이들이 시멘트 각 입자들을 둘러싸 혼합수로부터 遮蔽한다. FR의 경우는 첨가제 분자들이 직접 시멘트 입자나 혹은 수화반응물 입자표면에 부착하여 시멘트의 수화반응을 지연시킨다.

FM 0.02의 수화반응 지연에도 불구하고 높은 micropore 分量은 콜로이드적인 반응생성물 ($Mg(OH)_2$ 와 $SiO_2 \cdot xH_2O$)로 인한 것이라 생각되며 FR 0.02의 경우 수화도(강도)가 가장 낮으면서도 wide pore는 크게 발달된 분석치는 流化劑로서의 FR가 갖는 비교적 우수한 分散 효과에 귀착시킬 수 있다.

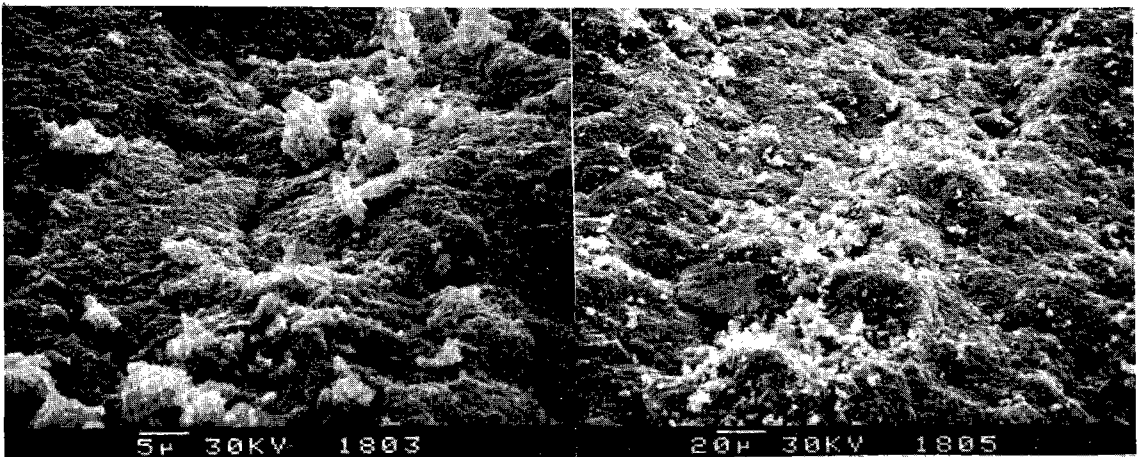
FR, $C_6H_{12}O_6$ 와 같은 系(saccharide)에 속하는 $ST\ 0.20 - (C_6H_{10}O_6)_n$: 분자량은 50,000에서 1,000,000 사이-의 경우 7일 강도는 FM이나 마찬가지로 수경화 지연현상을 보여준다. 기공자료(S_t)는 첨가제를 함유하지 않은 기준시편에서보다 오히려 높다. 이와 같이 강도가 낮은데도 불구하고 큰 比表面積을 갖는 이유는 SEM의 결과를 비교하여 보면 이해할 수 있다. 즉 ST의 SEM은 다른 시편들에 比하여 全破碎面이 마치 작은 泡沫들로 덮여있는 것과도 같은 구조를 보여주고 있어 매끈한 岩面 비슷한



fructose 0.02%



magnesiumsilicofluoride 0.02%



starch 0.20%

< 그림 - 4 > Scanning electron micrographs of high alumina cement with concrete admixtures

形像을 하고 있는 순수한 기준시편의 경우와 아주 對照적이다. 이같은 포말구조는 경화반응의 지연에도 불구하고 따라서 micropore 표면적은 작지만 ST의 큰 wide pore 값을 초래할 수 있을 것이다.

또 ST 0.20을 FM 0.02와 비교하여 볼 때 7일 강도는 FM이 ST보다 못하나 28일 강도는 반대로 현저하게 더 크다. 이는 FM의 경우에 수경화의 지연작용이 더 빨리 經止됨을 뜻하는 반면에 ST의 경우는 비교적 높은 첨가량과 또 포말구조로 인하여 AC의 강도생성에 있어 중요한 역할을 하는 수화물 결정들의 密着(dichte An- und Aufeinanderlagerung)이 다소간 저해된 때문이라고 思料된다.

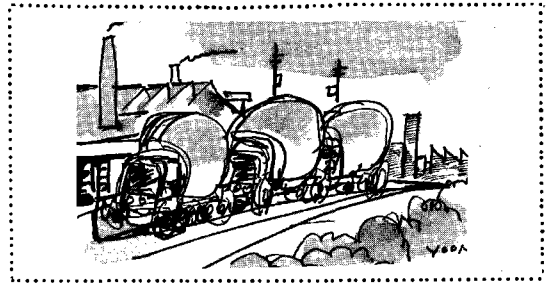
같은 系의 FR 0.02와 ST 0.20의 경화작용 지연효과는 첨가량이 훨씬 적은 前者의 경우에 더 두드러진다. FR의 이같은 영향은 X-ray 分析에 의하면 수화반응의 초기에 CAH_{10} 代身 C_2AH_8 를 형성하는 따라서 상대적으로 높은 Al(OH)₃ gel의 작용과 관계가 있는 듯하다. 그러나 이 문제에 관하여 本研究에서는 더이상 언급하지 않을 것이다.

SEM 결과와 28일 강도를 종합적으로 要略 比較하여 보면 강도가 가장 낮은 FR는 一 강도가 비슷한 ST에 보다 오히려 一 제일 높은 기준시편의 미세구조에 훨씬 더 가깝다. 또 FM과 ST에 있어서는 SEM 그림이 서로 비슷한 결과를 보여주고 있으나 FM의 28일 강도는 ST에서 보다 아무런 첨가제도 함유하지 않은 기준시편과 아주 같다.

IV. 결 론

① w/c나 첨가제가 시멘트 경화체의 강도 및 미세구조에 미치는 영향을 SEM과 함께 기공구조분석을 통하여 잘 설명할 수 있다. 첨가제로 인한 수화반응 지연은 micropore의 발달부진을 초래하고 w/c는 그 값이 크면 micropore의 감소와 wide pore의 증가를 유발한다.

② 기공구조분석으로 볼 때 포틀랜드 시멘트와 약 70%의 slag를 함유한 高爐 시멘트는 養



生의 기간이 약 7일을 지나서부터 定量的으로 大同小異하다.

③ 화학적 조성이 아주 상이한 高알루미나 시멘트는 그 기공구조에 있어서도 silicate 시멘트와 현저하게 다른 양상을 하고 있다. 이는 두 가지 시멘트의 강도가 서로 비슷한 경우에도 그러하며 이 사실로 보아 두 시멘트는 수경화機構를 서로 달리한다고 思料된다.

〈参 考 文 獻〉

- 1) Gronau, J.: "Untersuchungen zur Deutung von Wasserdampfsorptionsisothermen unter Berücksichtigung der Schwindungserscheinungen", Silikattechnik, 20, 1969, pp. 21-24.
- 2) Mikhail, R. Sh., Brunauer, S. & Bodor, E. E.: "Investigations of a complete pore structure analysis: I. Analysis of micropores", J. Coll. Interf. Sci., 26, 1968, pp. 45-53.
Brunauer, S., Mikhail, R. Sh. & Bodor, E. E.: "Pore structure analysis without a pore shape model", J. Coll. Interf. Sci., 24, 1967, pp. 451-463.
- 3) Setzer, M. J.: "Oberflächenenergie und mechanische Eigenschaften des Zementsteins", Dissertation, TU München, 1972. Setzer, M. J.: "Zum Mikrogefüge des Zementsteins und dessen Einfluß auf das mechanische Verhalten des Betons", Zement und Beton, 20, 1975, pp. 29-34.
Setzer, M. J. & Wittmann, F. H.: "Modified method to calculate pore size distribution using sorption data", RILEM JUPAC Sympos.: Porestructure and Properties of Materials, Prag, 1973, Vol. 4, pp. 69-83.
- 4) Schwiete, H. E., Ludwig, U. & Seiler, K.: "Die Wirkungsweise von Erstarrungsverzögerern unter besonderer Berücksichtigung silicofluoridhaltiger Verbindungen", Zement-Kalk-Gips, 23, 1970, pp. 354-367, 437-443, 486-495, 534-541, 581-590. ♣