混和材料의 活用에 의한 콘크리트 性能의 向上(Ⅰ)

金 銀 謙
〈京畿工業開放大 土木工學科 助敎授〉

目 次

1. 序 論
2. 混和材 종류에 따른 콘크리트性能 改善効果
2-1 Fly Ash
2-2 高炉 슬래그 微粉末
2-3 실리카 흄
2-4 膨脹材 및 高強度 混和材
3. 混和劑 種類에 따른 콘크리트性能 改善効果
3-1 高性能 減水劑와 流動化劑
3-2 遲延劑 및 超遲延劑
3-3 水中콘크리트用 混和劑
3-4 収縮 低減劑
3-5 水和熱 抑制劑
3-6 防凍, 防寒劑
4. 맺은 말

1. 序 論

콘크리트 製造의 歷史는 그 始點을 멀리 로마時代로 보는 것이 一般的인 見解인듯 하다. 로마文明은 이집트文明을 계승하여 어느 의미로서는 文化의 終焉에 이르렀다고도 볼 수 있으며, 또한 콘크리트에 있어서도 이미 로마時代에 하나의 技術이 확립되어 있었다고 말할 수 있을 것이다.

로마時代에 築造된 構造物들을 보면 대부분이 시멘트로서는 火山灰를 利用한 天然시멘트를 사용하였으며, 마무리라든지 輕量骨材의 利用등 현대에도 通用可能한 技術들이 그 時代에 確立되어 있음을 알 수 있다.

그후 技術의 進步에 따라 天然 시멘트로부터 人工시멘트로 전환되어 1924年 英國의 벽돌工 Joseph Aspdim이 포틀랜드 시멘트를 製造한 이래로 거듭된 시멘트化學의 發展에 힘입어 현재와 같은 品質의 우수한 포틀랜드 시멘트가 製造되어 强度, 耐久性의 面에 있어서 매우 安全한

콘크리트의 製作이 可能하게 되었으며 또한 工法의 側面에 있어서도 눈부신 進步를 보여 왔다.

그러나 世界的인 共通 추세로 약 50餘年 前부터 시멘트, 물, 骨材만으로는 品質이 좋은 콘크리트를 製造하기에는 不充分하다고 하는 사실들이 많은 硏究者, 技術者들로부터 가끔 指摘되어 왔다.

이것은 로마時代의 建造物과는 달리 現代에 와서는 콘크리트가 직접 氣象作用에 놓여지게 되었으며, 構造物의 大型化 및 急速 施工 등을 실시함으로서 콘크리트로서는 性能的으로 滿足될 수 없는 점들이 多數 表面化되고 있기 때문이다.

처음에는 시멘트의 品質이나 器機의 品質을 變化시키는 것으로서 解決策을 찾으려고 여러가지로 努力을 경주해 왔지만 期待에 相應한 좋은 成果를 거두지 못하였기 때문에 제 5 의 構成材料로서 混和材料의 使用을 檢討하게 되었다 近年의 콘크리트는 第1의 構成材料로서 시멘트, 第2로 물, 第3으로 잔骨材, 第4로 굵은

表 1 混和材料의 種類와 性能

	混 和 材 料	性 能
混和材	Fly Ash Silica Fume	포조란活性을 利用
	高爐 슬래그 微粉末	潛在水硬性을 利用
	膨脹材	硬化過程에서의 膨脹을 利用
	珪酸質微粉末	오오토클레이브 養生時 高强度를 利用
	着色材	着色을 利用
混和劑	AE劑, AE 減水劑	워어커빌리티 및 耐凍害性을 改善
	減水劑, AE 減水劑	워어커빌리티를 向上시키고 所要의 單位水量 및 單位시멘트 量을 減小시킴
	流動化劑	콘크리트의 品質을 變化시키지 않고 流動性만을 大幅 改善시킴
	高性能 減水劑	커다란 減水效果에 의해 强度를 顯著하게 높임
	促進劑, 急結劑, 遲延劑, 超遲延劑	凝結·硬化 時間을 調節하는 것
	超泡劑, 發泡劑	發泡에 의해 充塡性을 改善시키거나 重量을 調節시킴
	水中 콘크리트用 混和劑 펌프 壓送助劑	粘性을 높이거나 凝集作用에 의해 材料 分離를 抑制시킴
	프리팩트 콘크리트用 混和劑, 高强度 프리팩트 콘크리트用 混和劑, 間隙充塡 모르터用 混和劑	流動性을 改善하고 적당한 膨脹性을 주어 充塡性性과 强度를 改善시킴
	鐵筋콘크리트用 防錆劑	塩化物에 의한 鐵筋의 腐飾을 抑制시킴
	收縮低減劑 水和熱抑制劑 防凍·防寒劑	

骨材에 第5의 構成材料로서 混和材料의 추가와 함께 名實公히 다섯가지의 構成材料 時代를 맞이하게 되었다.

그러나 一說에 의하면 로마時代에 이미 鑛油, 짐승의 피, 牛乳, 돼지기름 등의 有機質 材料 등을 콘크리트에 混合하여 使用하였다고 하는 이야기도 있지만, 오늘날과 같은 混和材料가 一般의 工事에 本格的으로 사용되기 시작한 것은 世界 第2次 大戰 이후의 일이다.

世界 最初라고 볼 수 있는 混和材料의 出現은 1930年代 美國에서이다. 鋪裝 콘크리트의 凍害에 의한 耐久性 低下와 그 防止對策의 調査研究의 結果로부터 우연히 發見된 AE劑가 그의 효시라고 한다.

그 후 混和材料는 용도에 따라 여러가지가 開發되어 그 種類는 매우 多樣하며, 이들은 편의상 使用量에 따라 크게 混和材와 混和劑의 2種類로 大別된다. 즉 混和材는 使用量이 比較的 많아 그 自体의 容積이 콘크리트의 配合計算에 關行하는 것을 意味하며, 混和劑는 使用量이 比較的 작아 그 自体의 容積이 콘크리트의 配合計算에서 無視될 수 있는 것을 意味한다.

이들 混和材와 混和劑를 目的別로 分類한 것이 表1이다. 여기서는 콘크리트의 品質을 向上시키는데 사용되고 있는 代表的인 混和材料들의 性能 改善 効果에 대하여 그 例를 들어 가면서 상세히 說明하고져 한다.

2. 混和材 種類에 따른 콘크리트의 性能 改善 効果

2-1 Fly Ash

Fly Ash는 熱 에너지 源으로서 石炭을 사용하고 있는 경우에 發生하는 石炭灰의 一部이다. 그 大部分은 石炭, 火力 發電所에서 副產되며 기타 工場에서 石炭을 燃燒시킬 때에도 生成된다. 그 灰는 粒徑에 따라 Fly Ash, Sinder Ash, Bottom Ash로 分類되는데 煙道로부터 採取한 微粉의 Fly Ash가 混和材로서 사용되며, 그 외의 것은 埋立材라든지 혹은 最近에는 輕量骨材를 제조하는데 사용되고 있다.

ASTM의 規格에 의하면 Fly Ash는 等級F와 等級C로 分類하고 있는 바 그의 區分은 燃料炭의 差異에 의한 듯하다. 燃燒炭으로서 無煙炭, 瀝靑炭을 연료로 했을 때는 等級 F, 亞瀝靑炭, 褐炭을 사용했을 때는 等級C의 Fly Ash가 生成된다.

表2는 等級F와 等級 C의 代表的인 Fly Ash에 대한 化學成分을 보인 것이다. 이 表로부터 成分的 差異로서는 等級 F에서는 SiO_2가 많은 반면 CaO가 적기 때문에 自硬性은 없다. 그러나 等級 C는 CaO가 많은 반면 SiO_2가 적기 때문에 시멘트와 유사한 水硬性을 나타낸다. 따라서 Fly Ash라 하더라도 等級 F와 等級 C는 異質의 것이라고 생각해도 좋을 정도로 水和反應의 機構가 서로 다르다.

우리나라의 경우에는 西海 火力發電所 및 三千浦 火力發電所 등에서 Fly Ash가 副產되고 있으며, 그 연료源으로서는 輸入炭에 의존하고 있지만 炭質로 보아 等級 F에 屬한다고 볼 수 있다.

사진 1은 Fly Ash의 粒子를 SEM에 의해1500배로 확대 촬영한 것이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 品質이 좋은 Fly Ash는 球形粒子를 이루기 때문에 콘크리트의 流動性을 改善시키며 同一의 流動性을 유지시키면 單位水量이 減小하여 블리딩 및 材料의 分離가 일어나기 어려워지고 乾燥收縮이 작아지기 때문에 콘크리트의

表 2 Fly Ash의 化學成分의 한 例

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SaO	MgO	SO_3	K_2O
等級F	59.0	19.8	4.7	2.3	1.5	0.3	2.5
等級C	32.1	21.5	8.1	23.9	2.4	3.3	1.2

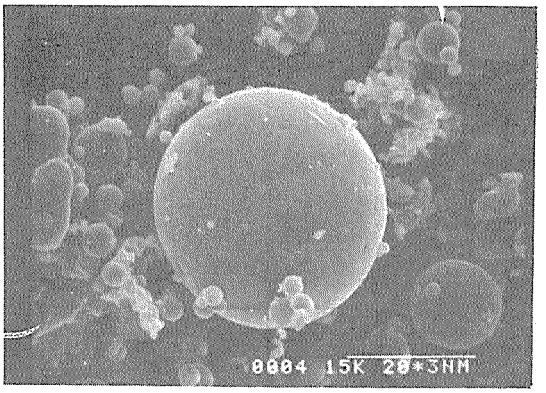

사진 1. Fly Ash의 粒子(1500배)

龜裂을 防止하는데 有效하다.

또한 等級 F의 Fly Ash를 混和材로서 사용하면 시멘트의 水和過程에서 發生하는 Ca(OH)₂와 反應하여 C-S-H(칼슘 실리카 水和物), C-A-H(칼슘 알루미네트 水和物)을 生成시킨다 즉 이것이 소위 포조란 反應이며 콘크리트는 서서히 緊密한 微細構造로 되어 간다. 그 결과 콘크리트의 長期强度의 增進, 水和發熱의 低減, 水密性의 改善을 비롯 化學的인 抵抗性이 增大되어 콘크리트의 性能을 向上시키는데 寄與한다.

사진 2는 材齡 15年 경과한 Fly Ash콘크리트로서 포조란 反應에 의하여 Fly Ash粒子의 表面은 사진 1과는 달리 상당히 溶解·析出의 現象이 심한 것을 보이고 있으며, 사진 3은 EPMA에 의해 포조란 反應 生成層을 總分析한 結果를 보인 것인바 Fly Ash 粒子 둘레에 포조란 反應에 의한 生成層이 形成되어 있음을 알 수 있다. 따라서 이와 같은 生成層은 콘크리트의 압축강도에 기여하여 Fly Ash를 置換한 콘크리트의 長期强度는 無置換한 경우에 비해 增進되어 가고 있음을 그림 1은 보이고 있다.

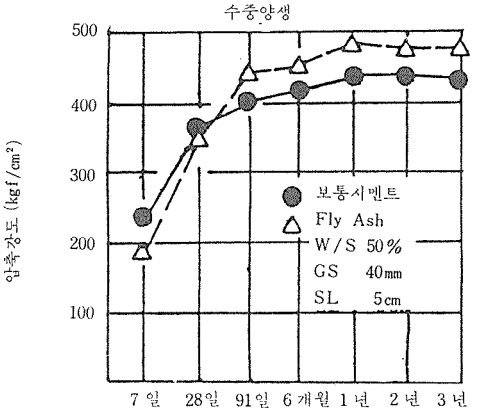

그림 1. 압축강도

그러나 常溫에 있어서 Fly Ash의 水和反應은 매우 느려 養生 過程에 있어서 충분한 水分과 溫度를 必要로 하기 때문에 水理 構造物, 예컨

사진 2. Fly Ash의 포조란反應(5, 000배)

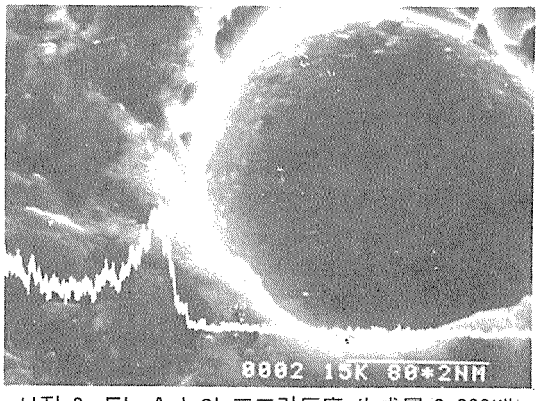

사진 3. Fly Ash의 포조란反應 生成層(3, 800배)

데 댐을 비롯하여 大型의 橋脚 建設에 適當한 材料라고 생각된다. 최근에는 이와 같은 점을 고려하여 先進 諸國에서는 댐의 축조, 특히 RCD댐에 Fly Ash를 사용하여 經濟的으로 큰 効果를 보고 있음은 잘 알려진 사실이다.

다음은 特殊는 에이지만 앞서 말한 水和의 지연을 促進시키는 오오토 클레이브 養生을 실시하여 Fly Ash를 工場 製品에 適用시킬 可能性을 검토하기 위해 실시된 실험 결과를 보인 것이 그림 2이다. 이 그림에서 Fly Ash의 置換率 약 40%에서 壓縮强度의 最大値가 얻어지고 있음을 알 수 있으며 콘크리트 말뚝에 適用시켜 갈 단계에 까지 와 있다.

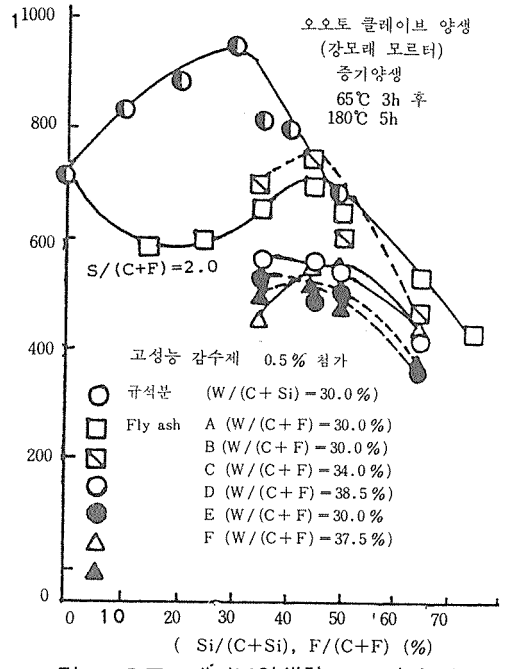

그림 2. 오토크레이브양생한 모르터의 강도

2-2 高爐 슬래그 微粉末

高爐 슬래그는 製鐵所에서 鐵鐵을 製造할 때에 高爐에서 比重의 差에 의해 分離되는 鐵 以外의 것을 말하며, 이것을 高壓水로 急冷시켜 徐冷 슬래그와 같이 結晶을 形成할 시간적 여유 없이 나온 것을 水碎 슬래그라고 한다. 이와같은 水碎 슬래그를 다시 소정의 粉末度로 微粉碎하면 시멘트의 알칼리와 反應하여 水和한다고 하는 이른바 潛壓水硬性을 갖는 微粉末로 된다. 따라서 이것을 시멘트 대신에 置換한 것이 高爐시멘트이다.

즉 이와 같은 高爐 水碎슬래그는 물과 反應하여 凝結·硬化하는 性質을 갖고 있다. 특히 알칼리 刺戟劑의 存在下에서는 슬래그의 유리질 組織을 構成하는 網目構造가 切斷되어 成分의 溶解에 의해 C-S-H系의 水和生成物이 生成됨으로써 凝結·硬化한다. 이 刺戟劑의 存在下에서 물과 反應하여 硬化하는 性質을 潛在水硬性이라고 하는 것이다.

表 3은 高爐 水碎슬래그 및 서로의 비교를 위해 等級 F의 Fly Ash와 아울러 보통 포틀랜드 시멘트의 化學組成의 한 例를 보인 것이다. 이 表로부터 高爐 水碎슬래그는 보통 포틀랜드 시멘트와 化學組成이 유사한 반면 Fly Ash의 경우에는 CaO의 成分이 거의 없다는 것을 알 수 있다. 따라서 高爐 水碎슬래그는 Fly Ash의 경우와는 달리 계속하여 알칼리 刺戟劑가 存在하지 않더라도 슬래그 자신으로부터溶解되는 CaO에 의해 空隙水의 PH가 上昇하여 서서히 水和反應을 일으켜 凝結·硬化하는 것이다.

表 3 高爐水碎슬래그, Fly Ash 및 보통 포틀랜드시멘트의 化學組成의 한 예

	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3
高爐水碎슬래그	32.2	42.3	14.5	0.4	6.0	1.8
等級F의 Fly Ash	59.0	2.3	19.8	4.7	1.5	0.3
보통포틀랜드시멘트	21.6	64.2	4.9	2.8	1.8	2.2

한편, 最近 콘크리트의 耐久性 低下조짐으로서 세계 각국에서 큰 問題點으로 浮上되고 있는 것 중의 하나가 알칼리骨材 反應에 起因한 콘크리트의 龜裂이 表面化되어 가고 있다는 事實이다.

世界各國에서는 이들의 防止策에 크게 부심하여 高爐 水碎슬래그 微粉策을 시멘트의 50%이상 置換하여 사용하면 알칼리 骨材反應이 抑制될 수 있다는 硏究結果로 高爐 시멘트는해마다 그 生産量을 더해가고 있다.

특히 이 高爐 水碎슬래그 微粉末을 사용하면 低温時의 强度發現이 지연된다고 하는 欠點은 있지만, 水容性의 向上, 化學的인 安定性의 確保를 비롯하여 水和熱의 低減에 有効하다고 하는 事實로부터 Fly Ash와 마찬가지로 現場에서 믹서로 混合할 수 있는 混和材로서 사용가능한 有利性을 가지고 있다.

그림 3은 高爐 水碎슬래그 微粉末을 변화시켜 실험한 결과를 보인 것이다. 이 그림으로부터 微粉末일 수록 早期强度가 얻어지며, 경우에 따라서는 보통 포틀랜드시멘트 보다도 早期에 高强度가 얻어지고 있음을 알 수 있다.

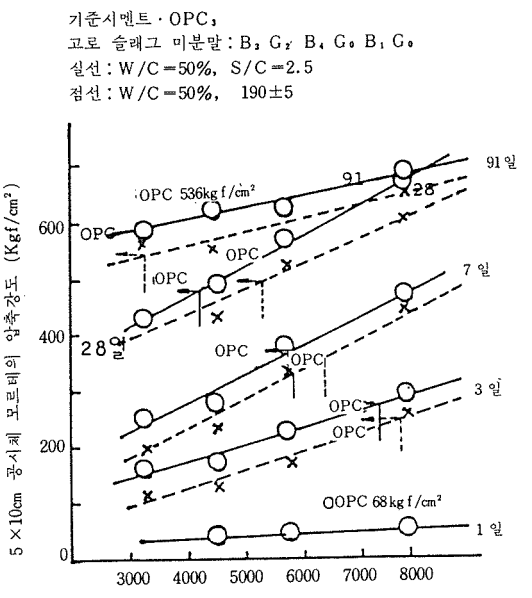

그림 3. 분말도와 강도발현 성상 (cm^2/g)

2-3 실리카 흄

실리카 흄은 比較的 최근에 콘크리트 混和材로서 參加한 材料로서 페로우 실리콘, 실리콘 메탈의 製造時에 發生하는 廢가스를 集塵할 때에 얻어지는 超微粒子의 産業 副産物이다. 실리카 흄의 粒徑은 1μm以下이며, 平均粒徑이 0.1 μm정도로 가스 吸着法에 의한 比表面積은 약 200000cm^2/g(시멘트 및 Fly Ash의 比表面積은 300~400cm^2/g)의 球形을 갖는 超微粒子이다.

表 4는 실리카 흄의 化學成分의 한 例를 보인 것으로 $Si O_2$가 90% 以上이며, 더구나 그 大部分이 알칼리 溶液中에서 可溶性으로 되는 유리質로 이루어진 極微粒이다.

실리카 흄은 製造時 多量의 電力을 필요로 하기 때문에 노르웨이, 카나다 등 電力料金이 싼 곳에서 量産되고 있다. 水和反應의 機構는 等級 F의 Fly Ash와 同一하다고 보아도 좋지만, 微粒만으로 活性이 높고 또 Compaction의 양상도 다른 듯하다. 이들 Compaction의 模式圖를 그림 4에 보인다. 이 그림으로 부터 실리카 흄과 高强度用 減水劑를 사용함으로써 시멘트 粒子사이의 空隙을 실리카 흄이 메워 물·結合材比 [W/(C+Si)]가 13~18%의 경우 1200~2700kg f/cm^2의 壓縮强度를 얻고 있다.

表 4 실리카 흄의 化學成分의 한 例

化學成分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	C
노르웨이	93.0	1.8	0.5	100	0.3	0.5	0.7	1.0
북아메리카	93.7	0.3	0.8	0.2	0.2	0.2	0.5	2.6

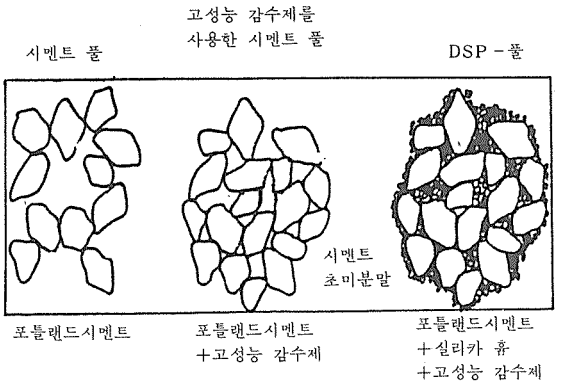

그림 4 굳지 않은 콘크리트중의 시멘트 풀의 구조

또한 실리카 흄의 强度에 대한 寄與를 보인 것이 그림 5이다. 이 그림으로 부터 콘크리트의 압축강도는 常壓熱氣養生만으로도 1000kgf/㎠가 얻어지며, 오오토 클래브 養生을 실시하면 1400kgf/㎠에나 달하고 있음을 보이고 있다.

2-4 膨脹材 및 高强度 混和材

팽창성을 갖는 材料의 歷史는 비교적 길다. 알루미늄 粒末은 시멘트로부터 遊離된 水酸化칼슘과 中和反應하여 發生하는 水素가스의 發泡作用에 의한 팽창압을 利用하는 것으로 프리팩트 콘크리트用 注入모르터에 오래 전부터 사용되어 왔다. 또, 鐵이 酸化할 때의 팽창을 利用한 鐵粉系, 마그네시아系, 石高系의 混和材와 아울러 高黃酸塩 형태의 시멘트등 여러가지 材料가 검토되었다. 그런데 현재 가장 일반적으로 이용되고 있는 것은 에트링가이드 혹은 $Ca(OH)_2$의 結晶 팽창압을 이용한 膨脹性 混和材이다.

그림 6은 콘크리트의 압축강도와 팽창性狀과의 관계를 보인 것이다. 이 그림으로 부터 압축강도는 팽창과 相反된 결과를 보이며, 팽창이 과도하면 압축강도는 저하한다. 그러나 이것은 拘束의 정도에 따라 다르다. 즉 팽창력이 큰 콘크리트라 하더라도 拘束力을 크게 하고 겉보기 팽창력을 작게 해 놓으면 强度低下는 작아진다는 사실을 이 그림은 보이고 있다. 또한 이 그림으로부터 겉보기 팽창량이 500×10^{-6}을 초과하면 强度抵下가 현저하다는 것을 알 수 있다.

일반적으로 팽창 콘크리트를 2가지로 크게 分類할 수가 있는바, 하나는 乾燥収縮을 相殺할

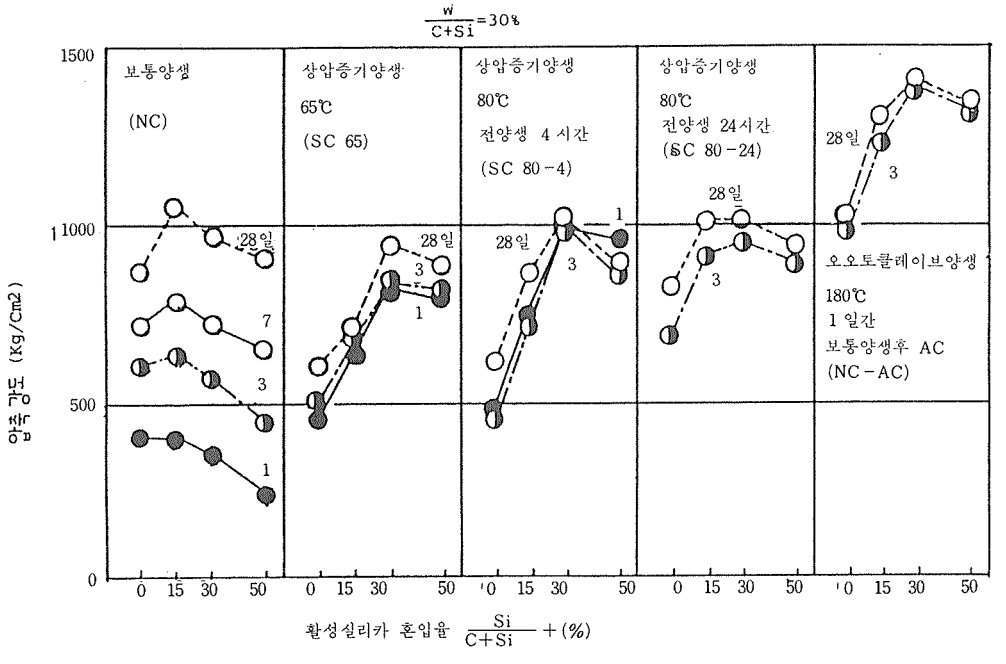

그림 5 활성실리카 혼입율과 압축강도와의 관계

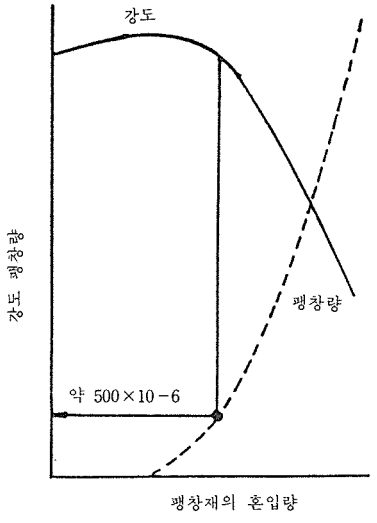

그림 6 팽창콘크리트의 팽창성과 강도성장

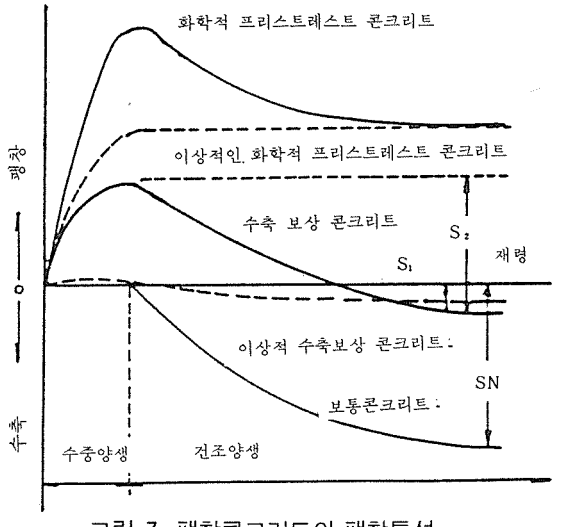

그림 7 팽창콘크리트의 팽창특성

目的으로 하여 그 팽창이 拘束됨으로서 발생하는 壓縮應力이 乾燥收縮에 의해 發生하는 引張應力을 相殺시키는 정도의 이른바 收縮補償 콘크리트이며, 다른 하나는 팽창량을 拘束하여 콘크리트에 압축응력을 발생시켜 건조수축이 생기더라도 충분한 여분의 壓縮應力이 콘크리트에 存在하는 化學的 프리스트레스트 콘크리트이다.

이들의 기본적인 差異는 그림 7과 같이 팽창량이 다른 것이다. 일반적으로 收縮補償 콘크리트의 單位팽창량은 25~35kg/㎥이며, 化學的 프리스트레스트 콘크리트의 경우에는 보통 40~70kg/㎥을 사용하고 있다.

化學的 프리스트레스트 콘크리트의 適用例로서는 흄管, 박스형 암거등을 들 수 있으며 최근에는 에트링가이드系의 팽창材로부터 發想되어 에트링가이드의 硬化를 高强度化에 應用하는 연구가 成果를 거두어 高强度 混合材로서 사용되고 있다.

이 高强度 混和材를 사용하면 지금까지 오오토 클레이브 養生으로부터 얻어진다고 하는 800 kgf/㎠의 高强度가 常壓蒸氣養生만으로도 얻을 수가 있으며, 에너지 절약의 관점으로부터 一部의 工場 製品에 사용되고 있다.

이 高强度化의 매카니즘은 에트링가이드의 針狀結晶이 氣泡의 內部에서 成長하여 細孔量을 감소시킨다. 그림 8에 高强度 混和材를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우의 細孔性狀을 보인다. 이것은 高强度 混和材를 사용하면 細孔量이 왼쪽으로 편기된다. 즉 微細한 細孔으로 이동해 가고 있다는 사실을 알 수 있다. 이것이 곧 高强度化의 原因이 된다고 생각한다. 〈계속〉

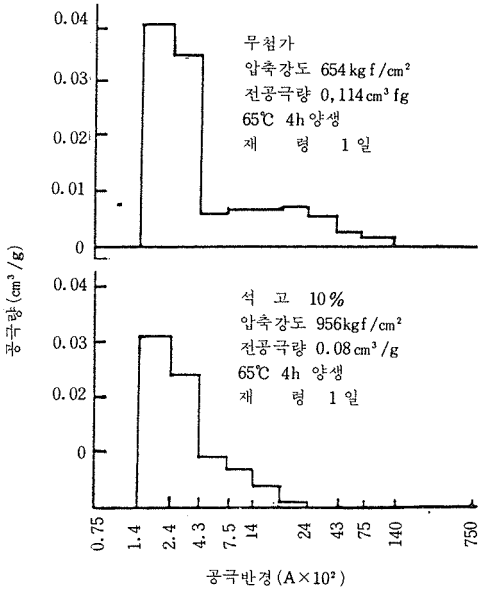

그림 8 경화체의 세공경 분포