

低 기공성 특수 포틀랜드 시멘트에 대한 비교연구

장복기

전남대학교 무기재료공학과

(1988년 6월 28일 접수)

Comparative Study on a Special Low-Porosity Portland Cement

Pok-Kie Chang

Dept. of Inorganic Materials Eng., Chonnam University

(Received June 28, 1988)

요 약

적당한 가소제를 사용하면 일반 포틀랜드 클린커를 비표면적 $6.000 \sim 8.500 \text{ cm}^2/\text{g}$ 으로 미분쇄하여도 低 기공성($W/C=0.20-0.25$)의 시멘트 경화체를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 이러한 특수 시멘트의 한 혼합조건(비표면적 $6.000 \text{ cm}^2/\text{g}$, 가소제 Ca-lignosulfonate와 K_2CO_3 , $W/C=0.25$)에 대하여 일반 포틀랜드 시멘트와 비교실험을 행하였다.

본 실험의 低 기공성 시멘트는 高 분말도와 低 혼수량에 힘입어, 그 경화체의 미세조직이 매우 치밀하고 기공구조는 micropore 및 반경이 작은 wide pore들로만 이루어져있었다. 그 결과 일반 포틀랜드 시멘트에 비하여 탁월한 高 강 및 早強성을 나타냈으며, 수축, 팽창의 용적변화 거동도 우수하였다.

ABSTRACT

Even the finest cement as having a specific surface area of 6.000 to $8.500 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Blaine) is to convert into low-porosity hardened cement paste by the use of appropriate plasticizer. In this study, tests were carried out on such a special cement mix (fineness of $6.000 \text{ cm}^2/\text{g}$, Ca-lignosulfonate plus K_2CO_3 as plasticizer and $W/C=0.25$) in comparison with ordinary Portland cement

Owing mainly to the high fineness of the cement powder and the low water-to-cement ratio, the hardened low-porosity cement paste showed a very tight microstructure, the pore texture of which consisted of micropores and wide pores only of small radii.

The consequence of such mix was hence that the low-porosity special cement had excellent properties of early-high and very high strengths as compared to ordinary Portland cement. Its volume change when dried in the air or re-wetted, exhibited superior behaviour as well

1. 서론

구조재료로서의 시멘트 특성은 그 경화체의 강도에 있다. 그리고 시멘트 강도는 클린커량물 조성 기타 강도에 영향을 미치는 요인들이 같은 조건에서는 그 분말도에 비례하여 증가한다. 즉 고강도의 고품위 시멘트는 우선 상대적으로 보다 미분쇄된 것이다

다른 한편으로 시멘트경화체의 강도는 일반적으로 혼수량에 비례하여 감소한다. 실제적으로 사용되는 혼수량은 충분한 작업성을 위하여 시멘트가 이론적으로 결합할 수 있는 물의 양보다 훨씬 많게 조정되므로, 적어도 이 과잉의 혼수량만큼 필연적으로 시멘트경화체 안에 기공이 형성되며 이로 인하여 강도는 저하된다. 따라서 이 과잉혼수량-기공생성의 측면에서는 될수록 혼수량을 낮춤이 바람직하다.

그렇지만 불행하게도 고분말도 즉 시멘트의 비표면적이 클수록, 시멘트의 작업성이 같은 조건에서는, 그만큼 더 많은 혼수량이 필요로 된다. 그러므로 이 상반된 관계 즉 고분말도와 저혼수량의 서로 逆 관계에 있는 두 조건을 동시에 충족시켜줄 수 있는 방법이 요구된다.

혼수량을 감소시키는 가소제의 도입으로 전술한 바와

같이 고분말도의 시멘트로부터 저기공률의 고강 및 조강의 콘크리트를 만드는 연구들이 시도되고 있다.^{1,2,3,4} 이러한 방법은 다른 시도들, 즉 수화촉진제를 사용하거나 또는 속경성의 클린커량물 - Jet cement 를 포함하여 - 함량을 提高하는 방법등과 비교하여 경화체 미세조직에 있어 근본적인 차이를 나타내며, 따라서 이 방법에 의한 효과는 수화반응의 초기에 국한된 일시적 현상이 아니고 영구적이다. 그리고 이들 저기공률의 시멘트경화체들은 그 미세조직상의 특징에 걸맞게 강도뿐만 아니라 水密性, 화학적 침식 저항성, 공기중의 습도변화에 따른 용적변화 거동등諸 물성들에 있어서도 우수한 것으로 밝혀지고 있다

본 실험에서는 本 著자가 이미 실험을 통하여(2 1 참조) 얻은 低 기공성의 한 특수 시멘트에 대하여, 그 경화체의 강도발생과 용적변화 기동 및 미세구조를 일반 포틀랜드 시멘트 경우와 비교적으로 고찰함으로써 본 특수 시멘트의 우수성을 성량적으로 검토하고자하였다.

2. 실험방법

2. 1. 저기공률 시멘트의 제조

Fig. 1에 도시한 바와 같이, 우선 數種의 분쇄조제를 사용하여 두 서로 다른 시멘트 제조회사로부터 구입한 일반 포틀랜드 클린커를 비표면적 6.000~8.500 cm²/g (Blaine)의 시멘트로 미분쇄하였다.

이 미분쇄된 시멘트들에 가소제(Ca-lignosulfonate와 K₂CO₃)를 가하여 稠度와 강도발생이 탁월한 조건(시멘트 종류와 분말도-혼수량-가소제 첨가량 관계) 몇 가지를 선별하였으며, Table 1에 그한 例(이를 以下 s-PC라 칭함)를 제시하였다. 이 s-PC는 W/C=0.25로도 W/C=0.40의 일반 포틀랜드 시멘트(Table 1. 以下 o-PC라 칭함)만큼물에 못지 않는 조도를 나타내며, 이렇게 W/C가 낮으면 그 경화체는 상대적으로 저기공성을 갖기 때문에 본 s-PC는 저기공률 시멘트이다. Table 1의 "fluidity"는 같은 조도를 나타내는 일반 포틀랜드 시멘트(o-PC)의 혼수량(W/C)으로 나타낸 것이다.

본 실험에서 비교연구할 s-PC와 o-PC의 SEM 圖가 Fig. 2에 제시되어있다. 그리고 이 두 시멘트분체의 임경-示積용적(differential volume)관계는 Fig. 3에서 보는 바와 같다. o-PC는, s-PC가 Gauß 분포를 보이는데 反하여, 5~11 μm 범위를 제외하고는 임경의 전 영역에 걸

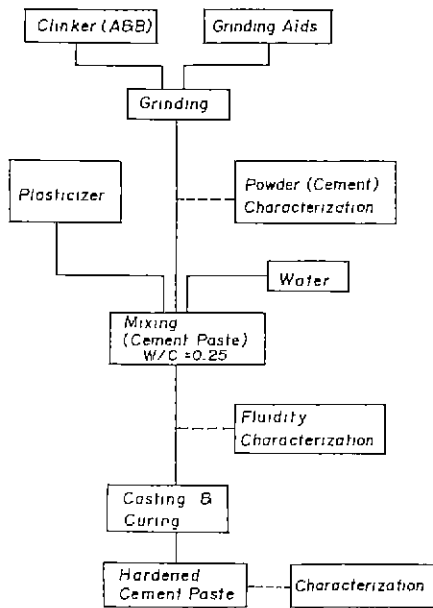


Fig.1. Schematic diagram of experimental procedure.

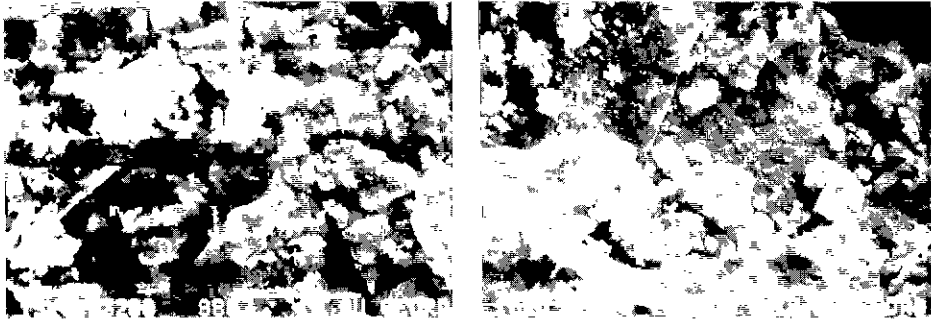


Fig.2. SEM - micrographs of s-PC(left) and o-PC(right).

쳐 높은 분포를 나타내고있다.

2. 2 실험방법

시편은 시멘트 반죽물(o-PC의 W/C=0.40, s-PC의 W/C=0.25)을 4×4×16 cm의 금속형에 주입하여 제조하였다. 시멘트와 가소제를 함유한 물과의 혼합시간은 4분으로하였고 양생온도는 22±3°C였다. 24시간의 양생후(양생조건 100% RH, 양생기간 1일)탈형하여, 이 후부터는 水中에 보관하였다. Table 2, Fig.6 등에 제시되는 양생기간 2, 4, 8, 및 29일은 각각 수중양생 1, 3, 7 및 28일에 해당한다.

강도측정은 미국 Instron社製 Instron 1115형 강도 시험기로 수행하였으며 가압속도는 압축강도 측정시 2 kg/sec로 조작하였다.

경화체의 미세구조를 고찰하기 위하여 기공구조분석을 행하였다. 이 분석은 Mikhail et al⁶⁾의 micropore 분석법과 "Corrected Modelless Method"(wide pore 분석법)⁶⁾의 습으로 되어있다. micropore 분석에 있어서는 adsorptive의 분압(p/p₀)이 漸増할수록 흡착되는 양(V_t) 및 흡착층의 두께(t)가 증가하는 사실을 근거로하여, 임의로 정한 氣孔群 별로 모세관응축현상이 발생할 때까지 단

Table 1. Chemical Composition (wt.-%)and Technical Data of s-PC with w/c= 0.25 (A), and Chemical Composition of o-PC (B).

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Ig. loss | Na ₂ O | K ₂ O |
|----------------------------|-----------------------------------|--|---------------------------|--|-----------------|----------|-------------------|------------------|
| 21.25 | 5.65 | 3.09 | 64.61 | 2.80 | 0.40 | 0.65 | 0.02 | 1.25 |
| Grinding Aid ¹⁾ | Surface Area (cm ² /g) | Ca-LS / K ₂ CO ₃ (%) | Fluidity (in W/C of o-PC) | Setting Time ²⁾ (minutes) Beginn. - End | | | | |
| DEC | 5,990 | 0.70 / 0.50 | 0.50 | 35 - 45 | | | | |

1) Diethylcarbonate 0.50 Wt.-%

2) DIN 1164, Teil 5

B)

| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Ig. loss | Na ₂ O | K ₂ O |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|----------|-------------------|------------------|
| 20.65 | 5.68 | 3.86 | 62.63 | 2.86 | 2.24 | 0.87 | 0.21 | 0.86 |

Surface Area of B: 3,240 cm²/g (Blaine)
W/C = 0.40

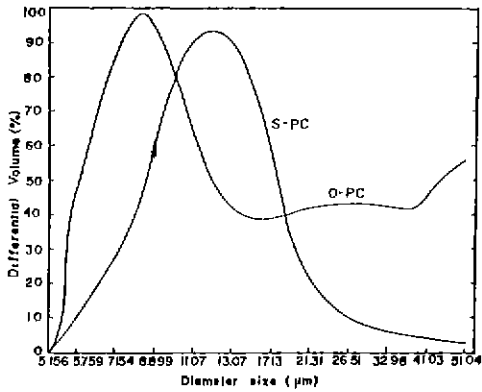


Fig. 3. Graph of diameter size vs. differential volume of s-PC and o-PC.

제적으로 V_1-t 직선을 구해서 각 기공군의 크기(용적 및 표면적)를 계산한다. 그리고 모세관응축이 발생하는 adsorptive 분압域에서는 wide pore 분석법에 의하는데 여기서는, 어느 일정한 p/p_0 범위에서 흡착된 adsorbate의 실제 측정량이 해당 기공군 뿐만 아니라 餘他の 기공군들에 흡착된 량도 포함하므로, 먼저 각 기공군의 core (기공의 adsorbate 층을 제한 空部分)에 대하여 분석한 후 그 다음으로 core-pore 관계에 따라 기공(wide pore) 자료를 산출한다.

기공구조분석의 기초가 되는 adsorption isotherm은 Kantro et al.⁷⁾의 "Desiccator method"에 의하여 구하였으며, Odler et al.⁸⁾의 견해에 따라 adsorption branch를 취하였다. 분석에 사용되는 t-curve로는 Hagymassy, Jr. et al.⁹⁾의 자료를 취하였고 이때 C(BET 상수)는 BET 식¹⁰⁾으로부터 계산하였다($C=16.5$). de Boer¹¹⁾의 V_2-t 圖는 adsorbate(H_2O)의 單層두께를 $3.0 \cdot 10^{-10}m$ ⁹⁾로 하여 製作하였다. 그리고 기공분석계산은 Bodor et al.¹²⁾의 "Analytic method"을 사용하여 수행하였다.

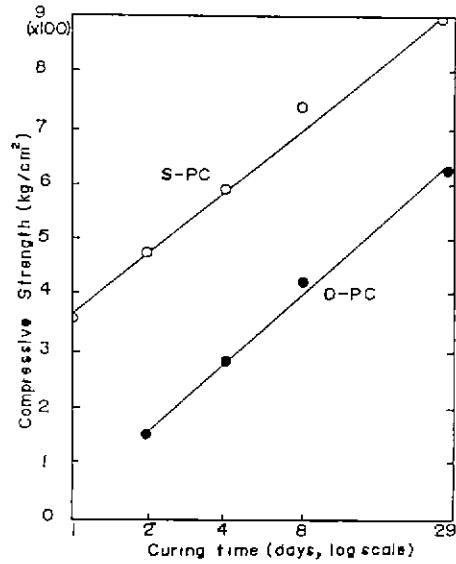


Fig. 4. Compressive Strength of s-PC and o-PC hardened pastes.

o-PC와 s-PC 경화체의 공기중 건조수축 및 水中방치 때의 팽창거동을 비교하기 위한 시편은, 될수록 短時間에 수분확산이 평형상태에 도달하도록하기 위하여, $1 \times 1 \times 6 cm^3$ 크기의 금형을 사용하여 제작하였다. 그리고 경화체의 길이변화는 시편 양측면에 성형시 핀을 장착하여 $10^{-2}mm$ 눈금표시의 micrometer로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 강도

Table 2에 s-PC와 o-PC 경화체의 양생기간에 따른 압축 및 휨강도 그리고 비표면적 値를 제시하였다. 그리고 Fig. 4에 압축강도 관계를 도시하였다.

압축강도-시간(對數)의 관계는 하나의 직선을 이루며,

Table 2. Time-depending Strength and Specific-Surface-Area Development of s-PC in Comparison to o-PC.

| Sample Designation | Compressive Strength (kg/cm ²) | | | | Bending Strength (kg/cm ²) | | | | Spec. Surf. Area (S _{BET}) (m ² /g) | | | |
|--------------------|--|-----|-----|-----|--|----|----|-----|--|-------|-------|-------|
| | 2 | 4 | 8 | 29 | 2 | 4 | 8 | 29 | 2 | 4 | 8 | 29 |
| s-PC | 484 | 593 | 750 | 910 | 52 | 68 | 82 | 114 | 90.5 | 103.4 | 113.6 | 123.7 |
| o-PC | 144 | 281 | 412 | 622 | 19 | 24 | 43 | 61 | 56.7 | 70.5 | 79.1 | 96.3 |

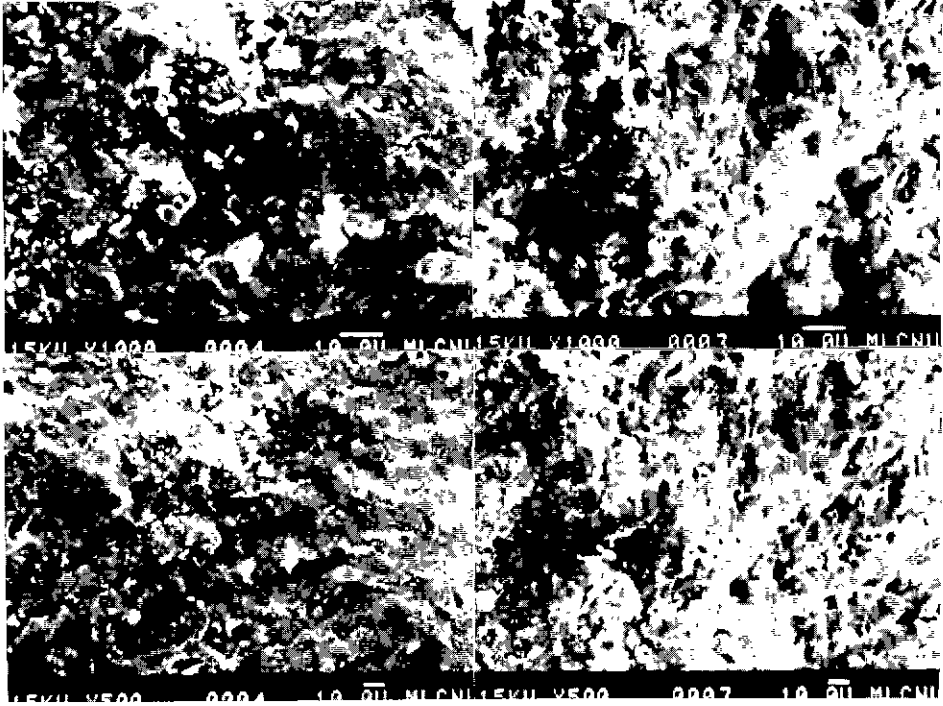


Fig. 5. SEM images of 9-days old s-PC(left) and o-PC(right) pastes.

o-PC보다 훨씬 미분상이면서 동시에 수수량이 극히 작은 s-PC는 高強이면서 동시에 韌強을 보이고 있다. s-PC의 1일 강도는 o-PC의 약 1주일후 강도에 상당하고 두 시멘트의 2일 강도차이는 3배 이상에 달하고 있다.

Fig. 5의 전자주사현미경 사진은 수증양생기간 8일의 o-PC와 s-PC 경화체의 파쇄면에 대한 것인데, s-PC 경화체가 o-PC보다 더 치밀하고 기공들이 없어보이는 미세조직을 들어내고 있다.

Fig. 6에는 養生期間 2, 3, 8 및 29일 시멘트 경화체의 비표면적과 압축강도 관계를 도시하였다. s-PC의 초기(2일) 강도가 높은 이유는 결국 이 경화체의 큰 비표면적(高水和度)때문임을 알 수 있다. Ca-lignosulfonate는 동시에 수화지연제 역할도하지만, 그러나 탁월한 가소제의 기능으로 극히 미분상의 시멘트도 작업성이 좋은 시멘트반죽물이 되게하고, 이 반죽물은 高분말도에 힘입어 상대적으로 속히 수화한다. 그러나 물론 s-PC의 고강도는 동시에 低水수량에도 기인한다. 그것은 같은 수화도라 하더라도 W/C가 큰 경화체는 그 기공률 때문에 강도가 작을 수 밖에 없기 때문이다.

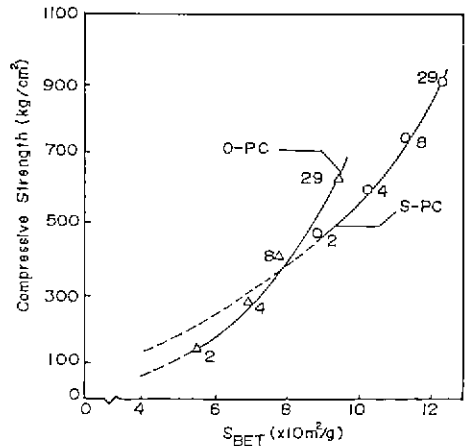


Fig. 6. Relation of S_{BET} and compressive strength in o-PC and s-PC hardened pastes (Numerals at the curves indicate the hydration time in days).

그러나 다른 한편으로 o-PC와 s-PC의 두 곡선 (Fig. 6)이 서로 교차하고 특히 o-PC의 29일과 s-PC

의 4일 강도가 s-PC(4일)의 오히려 큰 비표면적에도 불구하고 서로 비슷함을 고려한다면, s-PC의 강도는 큰 비표면적(고수화도) 및 저기공률 외에 또 다른 요소들의 영향을 받는 것으로 보인다. 그 예로 시멘트 분체의 입도분포와 또 수화물 결정들의 상(Habitus)을 들 수 있다. 즉 o-PC와 s-PC는 Fig. 3에 도시한 바와 같이 아주 상이한 입도분포를 갖고 있다. o-PC의 입자 크기는 광역에 걸쳐 높은 분포를 나타내지만, s-PC의 경우는 입도 폭이 아주 좁다. 그리고 o-PC와 s-PC 수화물 결정들도 상이함을 알 수 있다(Fig. 5). W/C가 큰 s-PC에서는 수화물 결정들이 솜모양(floccy)을 하고 있는데 비하여, W/C가 작은 s-PC의 수화물들은 표면이 비교적 매끈한 板狀을 보이고 있다. 이와 같은 상황으로 볼때, o-PC 경우는 서로 크기가 매우 다른 시멘트 입자들과 또 솜털모양의 수화물 결정들이 서로 잘 얽혀서(matting and intergrowth)경화체의 비표면적 값이 같거나 다소 작더라도 높은 강도를 낼 수 있을 것이다(3.3 참고).

o-PC와 s-PC의 2일과 29일 사이의 경화체 비표면적 및 압축강도 증가를 서로 비교하여보면, 두 물성이다 o-PC 경우에 다소 더 신속하게 변함을 볼 수 있다(비표면적 증가는 o-PC 경우가 39.6로서 s-PC의 33.2보다 크고 압축강도에 있어서도 478 : 426 으로서 o-PC가 더 크게 변한다). 이는 W/C가 매우 작은 s-PC에 있어서, W/C가 큰 o-PC에 있어서보다, 수화반응의 진행과 더불어 점차 기공들(원래 혼합수가 차지했던 공간)이 수화물로서 충전되면서 경화체의 구조가 더욱 미세하게 되기 때문이다. 수화진행에 따라 원래의 capillary pore는 점차 반경이 더 작아지거나 또는 아예 gelpore로 전환되고, 특히 gelpore에서의 물의 이동(확산)은 어렵게 되거나 정지되어, 더 이상의 계속적인 수화에 필요한 물의 조달이 곤란하게 된다. 이러한 이유로 분말도가 같은 시멘트 경화체에서는 W/C가 큰 경우에 같은 양생기간 内の 경화체 비표면적값이 크다.

3. 2 용적변화 거동

탈형 후 10일 및 90일 동안 수중에 보관한 s-PC와 o-PC 시편들을 44% RH 분위기 하에 30일간 방치하였다. 이 건조기간 후 양생 90일 시편은 다시 수중에, 그리고 양생 10일 시편은 0.1N의 MgSO₄ 수용액에 각각 10일과 30일간 보관하였다(Fig. 7)

s-PC는 o-PC 보다 같은 RH 조건과 방치기간 동안에 훨씬 적게 수축한다. 이는 특히 양생 90일 시편에서 그러

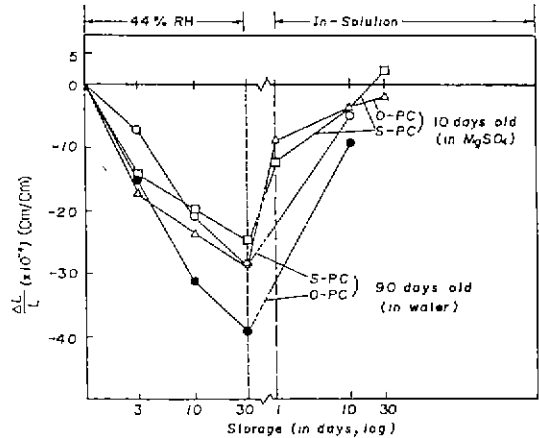


Fig 7. Length change of s-PC and o-PC hardened pastes depending on curing condition -44% RH or In-Solution.

하며, 44% RH의 건조기간 10일(보통 대기조건) 수축을 비교하면 s-PC는 약 30% 정도나 덜 수축한다. 그리고 이때의 o-PC 수축률은 경화체 10m 당 약 3.3cm에 달한다

양생 10일 시편에서는 o-PC 시편과의 수축률 差異가 일막되지 않는데, 이는 3.3의 경화체 미세구조(기공구조 분석)결과와 잘 일치한다. 기공(모세관)의 크기와 일정한 크기의 모세관이 응축된 수분으로 완전히 채워질 -또는 채워진 모세관이 완전히 비워질 -조건(상대습도)에 대한 Kelvin 공식($\frac{p}{p_0} = \exp\left(\frac{-2\sigma M}{r\rho RT} \cos\theta\right)$, r은 기공의 반경, σ물의 표면장력, M물의 분자량, ρ물의 밀도, θ접촉각)에 의하면, 44% RH 건조조건에서 완전 脫水될 기공의 반경은 12.5Å이다 그런데 Table 4의 결과는 수중 7일간 양생된 s-PC의 wide pore 평균반경은 18.7Å이다. 반경 18.7Å보다 큰 기공들은 벌써 58%RH 이면 다 탈수된다. 즉, 양생기간 10일의 s-PC 경화체 수축률이 o-PC 경우와 별차이가 없는 이유는 바로 이 s-PC(양생 10일간) 경화체안에 아직 12.5Å보다 큰 반경의 기공들이 많은 때문이다(3.3 참고).

30일간의 건조후 MgSO₄수용액에 보관한 양생 10일 시편들을 보면, 1일까지는 예상대로 o-PC 시편이 s-PC 보다 훨씬 빠른 팽창(약 20%)을 보인다. 그러나 30일이 지나서는 반대로 s-PC의 팽창이 더 크게 나타나는데, 이는 아마도 경화체 미세조직 內에 생성된 새로운 화합물들로 인하여 형성된 경화체 内部압력때문으로 보인다. 기

공구조가 거칠은 o-PC에서는 이 새로운 화합물들(Mg(OH)₂, CaSO₄내지 mono- 및 trisulfate)이 비교적 큰 기공들 안에 결정화하며 또 이 큰 기공들은, 마치 AE(air entrained)경화체가 그러는 것처럼, 팽창압을 흡수하는 역할을 맡는다. 특히 본 s-PC는 처음부터 석고를 함유치 않으므로 mono- 또는 trisulfate 형성으로 인한 영향이 크리라 사료된다.

그리고 이러한 응적변화가 화학적 반응 및 침식과도 관계가 있음은 강도측정 결과에서도 확인할 수 있었다. 즉 같은 양생 10 일 시편을 0.1 N MgSO₄수용액에 90 일간 방치한 후 압축강도를 측정하였더니, s-PC는 35% 그리고 o-PC는 41%의 강도감손을 각각 당하였다.

3. 3 경화체의 미세구조

o-PC와 s-PC 경화체의 미세구조를 비교분석하기 위하여 각각 2일과 8일된 경화체의 H₂O 흡착등온선을 구하였고, 이 곡선을 근거로 분석한 기공구조자료를 Table 3과 Table 4에 제시하였다. Fig. 8에는 양생기간 2일의 두 시멘트경화체 기공용적분포를 도시하였다.

우선 Table 3에 의거하여 같은 양생기간(2일)동안의 두 경화체 미세조직을 비교하면, o-PC와 s-PC 두 경화체는 micropore(반경이 약 10Å 이하의 기공들)¹³⁾량(S_{mp})에 있어서 큰 차이를 나타내는 바, o-PC 경화체는 s-PC 경우의 약 절반(45.8 21.7 m²/g)정도 밖에 안된

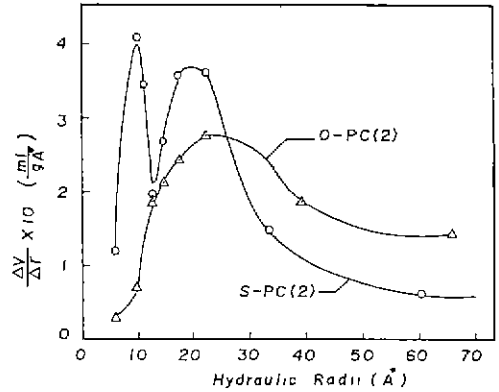


Fig. 8. Pore volume distribution curves of 2-days old o-PC and s-PC pastes.

다. 그리고 이 두 시멘트경화체는 wide pore의 비표면적 크기에 있어서는 서로 비슷하면서도, Table 4에서 보는 것처럼, wide pore의 평균반경은 크게 다르다(72.4 : 28.9Å). 이는 o-PC 경우에 큰 wide pore들이 더 다수 존재함을 의미한다(Fig.8 참고).

수화반응이 진행함에 따라 기공들은 수화물로 점차 충전되기 시작하여 기공들의 평균반경은 더욱 작아지고 경화체의 비표면적은 점차 증대하게 된다. 즉 wide pore는 보다 작은 wide pore 또는 micropore로 전환되고

Table 3. Pore Structure Data of o-PC and s-PC Hardened Paste by H₂O Adsorption.

| Cement Paste | Hydration Time (days) | S _{BET} (m ² /g) | S _t | V _s (ml/g) | S _{mp} | V _{mp} | S _{cp} | V _{cp} | ΣS | ΣV |
|--------------|-----------------------|--------------------------------------|----------------|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|-------|
| o-PC | 2 | 56.7 | 61.1 | 0.298 | 21.7 | 0.008 | 41.6 | 0.301 | 63.3 | 0.309 |
| o-PC | 8 | 79.1 | 85.4 | 0.264 | 46.6 | 0.013 | 37.4 | 0.251 | 84.0 | 0.275 |
| s-PC | 2 | 90.5 | 89.2 | 0.142 | 45.8 | 0.013 | 43.2 | 0.125 | 89.0 | 0.138 |
| s-PC | 8 | 113.6 | 120.1 | 0.129 | 72.1 | 0.019 | 54.1 | 0.104 | 126.2 | 0.120 |

1) S and V of capillary pore according to the pp-pore model

- S_{BET} : Specific surface area (S) according to BET-equation.
- S_t : S according to V₁-t diagram of de Boer.
- V_s : Adsorption volume at saturation grade of adsorptive(p/p₀=1).
- S_{mp} : S of micropore ; S_{cp} : S of capillary (wide) pore.
- V_{mp} : Specific volume (V) of micropore ; V_{cp} : V of wide pore.
- ΣS & ΣV : Total S & total V, i.e. (S_{mp}+S_{cp}) & (V_{mp}+V_{cp})
- pp-pore model : parallel-plate pore model
- S in m²/g & in ml/g

micropore는 반경이 더욱 미소해진다. 이 관계는 Table 4에 정량적으로 잘 나타나있다. o-PC와 s-PC의 2~8 일에 있어서의 micropore 반경을 비교하면, o-PC 경우 그 미세화정도가 훨씬 크다. 그리고 이 경향은 쉘 기공의 평균반경에 있어서도 마찬가지이다. s-PC에 있어서는, micropore 비표면적값은 o-PC보다 오히려 증가하는데, 그 반경은 거의 변화를 무시할 정도로 일정하다. 이는 s-PC에 있어서는 wide pore가 다량 micropore로 전환하는 반면에 既往의 micropore는 그 공간이 양생 2일 후 벌써부터 충분히 너무 작아서 별로 변화하지 않음을 뜻하고, 이와 반면에 o-PC에 있어서는 wide pore의 micropore로의 전환과 또 micropore가 보다 미세하게 되는 두 변화가 s-PC보다 늦게 활발히 진행됨을 의미한다. 이러한 현상은 W/C가 큰 경우에 같은 양생기간 内の 수화도가 큰 사실과 일치한다. 또 wide pore(특히 그 반경)에 있어서는 s-PC는 큰 변화를, 그리고 o-PC는 반대로 비교적 근소한 변화를 보이고 있다. o-PC의 이러한 경향은 수경화의 진행과 더불어 wide pore가 micropore로 전환됨과 동시에 새로운 큰 wide pore가 생성된 때문으로 해석된다(H_2O 흡착으로 분석할 수 있는 wide pore의 실질적인 최대반경은 약 150 \AA 이다).

o-PC 8일 경화체와 s-PC 2일 경화체의 기공구조분석 결과(Table 3)를 비교하면, micropore의 비표면적(S_{mp})은 크기가 서로 같고 wide pore(S_{cp})에 있어서만 s-PC(2일)가 o-PC(8일)보다 크다. 그리고 s-PC(2일)의 o-PC(8일)보다 약간 더 높은 강도(Fig.6)는 외관상으로 이처럼 보다 큰 wide pore 표면적 때문으로 보이는 바, 이 결과는 I. Odler et al.¹⁴⁾의 연구결과, 즉 wide pore의 양이 경화체 강도 증진에 크게 기여한다는 견해도 일치하는 셈이다 그러나 s-PC(2일)경화체의 고강도의 이면에는 wide pore의 표면적크기 외에 반경 및 용적

의 현격한 차이가 존재한다. 즉 wide 및 쉘 기공의 용적과 반경에 있어서 s-PC(2일)는 o-PC(8일)의 절반정도에 불과하다

Fig.8의 기공용적분포도는 기공의 반경에 대한 누적기공용적곡선의 기울기를 나타낸다. wide pore에 대한 분포만 나타냈는데, 이 곡선으로부터 양생 2일 o-PC의 wide pore는 전역에 걸쳐 분포하고 있음을 알 수 있다. 이에 반하여 s-PC는 wide pore 中에서도 반경이 작은 ($10\sim 20 \text{ \AA}$)기공들을 주로 함유하고 있다. s-PC는 o-PC와 달리 두 개의 peak를 보여주고 있다. 이는 아마도 原初에 두 종류의 기공들이 형성되었을 가능성을 시사하며, 보통 물의 표면장력을 저하시키는 가소제의 사용과 더불어 수반되는 기포(foam)의 형성과도 유관하리라 사료된다.

4. 결 론

Table 1의 s-PC에 관하여 o-PC와 비교적으로 행한 본 연구실험의 결과는 다음과 같다.

1. s-PC의 경화체는 高 분말도와 또 극히 적은 혼수량에 힘입어 高強 및 早強性を 나타낸다. s-PC의 1일 강도는 o-PC의 약 1주일 강도에 상당하며, 두 시멘트의 2일강도 차이는 3배 이상에 달한다.

2. s-PC의 이같은 탁월한 物性은, 경화체의 기공구조분석 결과가 시사하는 바와같이, s-PC 경화체가 갖는 치밀한 및 o-PC 경화체와 근본적으로 상이한 미세조직에 근거한다. s-PC 경화체에 있어서는 특히 wide pore 반경이 o-PC 경우보다 훨씬 작다.

3 양생기간 10일의 경화체 건조(44% RH)수축은 氣孔構造上 s-PC와 o-PC에 있어서 큰 차이가 없으니, 90일 양생 후의 경화체 건조수축에 있어서는 s-PC가 o-PC의 약 1/3에 불과한 아주 良好한 容積變化學動을 보여준다.

謝 辭

본 研究는 韓國科學財團 基礎研究費 支援으로 이루어졌으며 이에 感謝의 뜻을 表합니다.

REFERENCES

1. I. Odler, J. Hagymassy, Jr., E. E. Boder, M.

Table 4. Hydraulic Radii of o-PC and s-PC Hardened Pastes.

| Hardened Cement Paste | Hydration Time (days) | Micro-pores ($\cdot 10^{-10}m$) | Wide Pores ($\cdot 10^{-10}m$) | All Pores ($\cdot 10^{-10}m$) |
|-----------------------|-------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| o-PC | 2 | 3.7 | 72.4 | 48.8 |
| o-PC | 8 | 2.8 | 67.1 | 32.7 |
| s-PC | 2 | 2.8 | 28.9 | 15.5 |
| s-PC | 8 | 2.6 | 18.7 | 9.5 |

- Yudenfreund and S. Brunauer, "Hardened Portland Cement Pastes of Low Porosity", *Cem. Concr Res.*, **2**, 577-589 (1972).
2. B. Forss, "F-Cement, a New Low-Porosity Slag Cement", *Silic Ind.*, **48**, 79-82 (1983)
 3. K. Friedmann und A. Pasler, "Verwendung einer neuen Zementart im Tschechoslowakischen Straßenbau", *Baustoffindustrie*, **27** (4), 103-105 (1984).
 4. F. Skvara, "New Types of Gypsumless Portland Cements", *Stavivo*, **62**, 298-303 (1984).
 5. R. Sh. Mikhail, S. Brunauer and E. E. Bodor, "Investigations of a Complete Pore Structure Analysis I. Analysis of Micropores", *J. Coll Interf. Sci.* **26**, 45-53 (1968).
 6. S. Brunauer, R. Sh. Mikhail and E. E. Bodor, "Pore Structure Analysis without a Pore Shape Model", *J. Coll. Interf. Sci.*, **24**, 451-463 (1967).
 7. D. L. Kantro, S. Brunauer and C. H. Weise, "Development of Surface in the Hydration of Calcium Silicates", *Advan. Chem. Ser.* **33**, 199-219 (1961).
 8. I. Odler, J. Jr. Hagymassy, M. Yudenfreund, K. M. Hanna and S. Brunauer, "Pore Structure Analysis by Water Vapor Adsorption IV. Analysis of Hydrated Portland Cement Pastes of Low Porosity", *J. Coll. Interf. Sci.*, **38**, 265-276 (1972)
 9. J. Jr. Hagymassy, S. Brunauer and R. Sh. Mikhail, "Pore Structure Analysis by Water Vapor Adsorption. I. t-Curves for Water Vapor", *J. Coll Interf. Sci.*, **29**, 485-491 (1969).
 10. S. J. Gregg and K. S. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", p 49, Academic Press, London-New York, 1967
 11. J. H. de Boer, B. G. Linsen and J. Osinga, "Studies on Pore Systems in Catalysts VI. The Universal t-Curve", *J. Catalysis*, **4**, 643-648 (1965).
 12. E. E. Bodor, I. Odler and J. Skalny, "An Analytical Method for Pore Structure Analysis", *J. Coll. Interf. Sci.*, **32**, 367-370 (1970).
 13. P. Chang, "Chemische und Hydraulische Räumänderungen Gemessen an ausgewählten Zementsteinen", Dissertation, TU Berlin 1984
 14. I. Odler and M. Rossler, "Relationships between Porosity, Structure and Strength of Hydrated Portland Cement Pastes", *Cem Concr. Res.*, **15**, 401-410 (1985).