

시멘트 特性을 改善시키는 실리카폼

金 炯 善(譯)

〈星信洋灰(株)丹陽工場 生産管理室 課長〉

1. 序 論

최근에는 土木工事 특히 콘크리트 기술의 발달로 인해 시멘트 品質에 대해 더욱 엄격한 要求를 하게 되었으며 대부분의 국가에서는 經濟的인 목적으로 석회석, 돌로마이트, 슬래그, 포졸란 등의 混和材를 이용한 混合시멘트를 生産하고 있다. 반면에 鐵合金 製造工程에서 副産되는 극히 미세한 실리카 粒子를 電氣集塵機로 捕集한 실리카폼은 이의 累積으로 인해 生態系에 심각한 문제로 대두하게 되었다.

높은 포졸란活性, 高純度(SiO_2 90 wt. %), 非晶質構造 그리고 平均粒子크기가 $0.1\mu\text{m}$ 정도인 球形粒子로서의 特性은 이를 이용함으로써 콘크리트에 대한 새로운 잠재력을 부여하게 되었다.

非晶質 실리카를 사용함으로써 상당한 에너지 節減을 기여하게됨은 물론 混和材로서 실리카폼을 첨가한 시멘트는 黃酸鹽 浸蝕에 대한 機械的性質과 化學的 耐久性이 매우 改善되고 있음이 以前의 研究^{1)~4)}에서도 보고된 바 있다. 이제 남은 課題는 15wt.% 정도를 실리카폼으로 代替함으로써 機械的強度, 微構造, 遊離水酸化칼슘(Free CH)量 및 黃酸鹽에 대한 耐久性 등을 體系的으로 研究하는 것이다.

2. 實驗過程

實驗은 다음과 같은 시멘트와 실리카폼을 사용하여 실시하였다.

- 유고슬라비아 規格(JUS. B. C1. 011)으로 표시·생산된 PC30z 45s 포틀랜드시멘트.
- Si-“Ferrosilicon 75” 硅素合金 製造工程上的 副産物인 실리카폼.

시멘트와 실리카폼의 化學成分 및 物理性能은 <表-1>, <表-2>와 같다.

몰탈은 JUS. B. C8. 022 規格에 準해 준비한 바 시멘트 몰탈은 JUS. B. C8. 042에 의거 똑같은 플로우值가 되도록 여러가지 w/c 比로 하였으며 몰탈의 直徑은 12.6~13.1cm 정도로 成形하였다. 몰탈은 포틀랜드시멘트 PC 30z 45s, 標準砂 그리고 2, 8, 11, 15 wt.%의 실리카폼으로 構成되어 있다. 試料는 다음과 같이 P-0(실리카폼을 첨가하지 않은 것), P-2, P-5, P-8, P-11 및 P-15로 表示, 區分하였다. 壓縮強度는 유고規格 JUS. B. C8. 022에 의거 시험하였으며 시험은 材齡 3, 7, 14, 28, 90, 120일 및 360일을 기준으로 실시하였다. 材齡 28일 및 120일에 대한 水酸化칼슘(CH)의 定量은 示差熱分析(DTA-DTG-TG)으로 실시하였으며 X線廻折分析(XRD)은 각기 다른 材齡에서의 水和生成物을 연구하기 위해 이용한 바 $3\sim 60^\circ$ 의 범위에서 $0.5^\circ/\text{분}$ 의 走査速度로 $\text{CuK}\alpha$ 輻射線을 이용하여 실시하였다.

水和生成物 相의 組織形態는 走査電子顯微鏡(SEM)을 이용하여 調査하였으며 몰탈의 切斷

化 學 成 分

〈表-1〉 (單位 : wt. %)

	PC 30z 45s	SPC-45 ¹⁾	실리카폼
SiO ₂	21.03	21.61	89.68
Al ₂ O ₃	6.56	3.71	1.15
Fe ₂ O ₃	2.68	4.49	1.58
CaO	58.10	62.94	1.40
MgO	2.57	1.88	1.45
SO ₃	2.54	1.73	0.17
K ₂ O	0.73	0.58	-
Na ₂ O	0.29	0.18	-
LOI (1000℃)	1.04	0.18	2.99
C	-	-	1.83

註 : 1) SPC-45 ; 耐黃酸鹽시멘트.

物 理 性 能

〈表-2〉

	PC 30z 45s	실리카폼
밀 도 (g/cm ³)	3.18	2.26
比表面積 (cm ² /g)		
- Blaine	3,530	-
- BET ¹⁾	11,000	180,000
포졸란活性度 ²⁾		
石灰-포졸란強度		
引 張 Mpa	-	5.43
壓 縮 Mpa	-	44.90

註 : 1) 질소흡착법으로 試驗.

2) 유고規格 JUS. B C 1.018 로 試驗.

表面은 金으로 被膜處理하였다. 그리고 同一한 시료를 透過電子顯微鏡 (TEM) 으로도 調查하여 보았다. 各 材畵에서 시료를 破碎하여 아세톤으로 세척한 뒤 室溫에서 24시간 동안 진공건조 시킴으로써 水和는 중지된다. 9.3-7500 nm 의 氣孔半徑內에서 氣孔의 體積과 氣孔크기分布는 水銀氣孔計로 측정, 실시하였다.

실리카폼의 첨가량에 따른 PC 몰탈의 黃酸鹽으로서 Na₂SO₄와 MgSO₄ 溶液 (C = 0.26 mol/l SO₄²⁻)에 대한 耐久性에 대해서는 다음과 같이 시험하였다.

① 黃酸鹽 溶液에 沈漬시킨 PC 몰탈의 膨脹性은 ASTM C-452/80에 準해 試驗하였으며

이 規格과는 별도로 매 30일마다 膨脹率을 測定하였다.

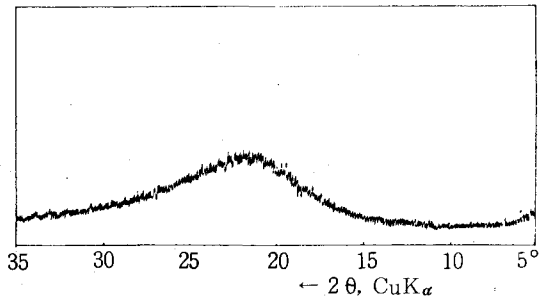
② 黃酸鹽 溶液에 沈漬시킨 시료의 彈性率變化(ΔE)는 28일 후 力學的共鳴振動數⁵⁾의 측정으로 실시하였으며 그 이후는 260일까지 28일 週기로 측정하였다.

黃酸鹽 沈漬에 대한 耐久性의 시험결과로 나타난 몰탈의 構造變化는 DTA-DTG-TG, XRD SEM, TEM으로 관찰하였다.

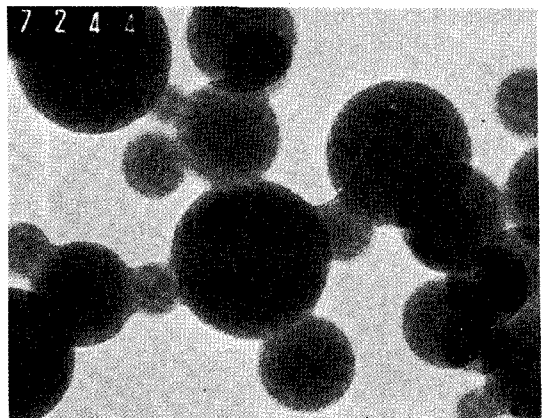
3. 結 果 및 考 察

실리카폼의 化學成分 및 物理性能은 〈表-1〉과 같으며, 〈그림-1〉은 非晶質 실리카폼의 特性(XRD), 〈그림-2〉는 粒子의 크기를 나타내 주고 있다.

실리카폼은 89%의 SiO₂를 함유하고 있으며 극히 微細한 球形(2μm 이하)의 非晶質 粒子들로 構成되어 있다. 그리고 〈表-2〉에서 보는 바

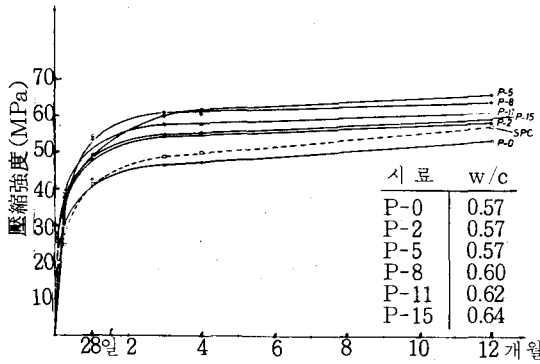


〈그림-1〉 실리카폼의 XRD形態

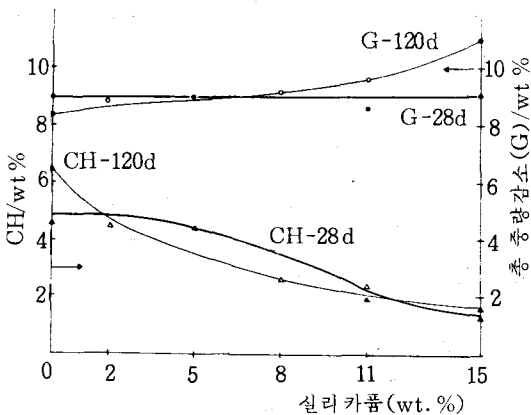


〈그림-2〉 실리카폼의 TEM사진(13만배)

와 같이 比表面積(BET法)은 180,000 cm²/g 로 나타나 있다. 실리카폼이 壓縮強度에 미치는 영향에 대해서는 <그림-3>에서 보는 바와 같이 실리카폼의 함량에 따라 매우 증가하고 있음을 보여주고 있다. 즉 실리카폼의 함량이 5.8 wt. % 일 때 強度가 가장 높게 나타나고 있는데 미세한 실리카는 특히 長期強度를 增進시키지만 適當量 첨가하는 경우에는 w/c 比의 증가에 의한 영향을 받지 않으나 8% 이상 첨가할 때는 w/c 比의 영향을 받는다. 水和 28, 120 일후의 遊離水酸化칼슘량은 <그림-4>와 같이 460~560 °C의 溫度범위에서의 重量減少로서 DTG 곡선에 나타난다. SiO₂ 5 wt.% 이하를 함유하는 28일 시료의 遊離水酸化칼슘량은 SiO₂가 없는 시료



<그림-3> 실리카폼의 함량에 따른 水和時間과 壓縮強度의 關係



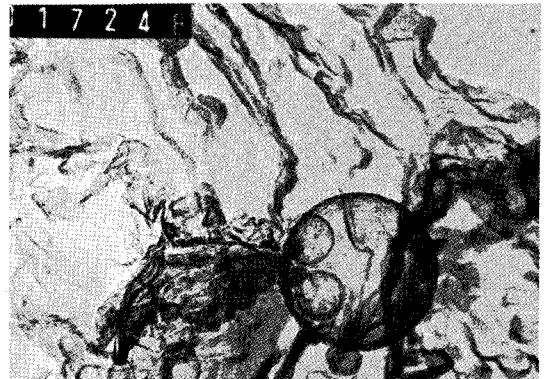
<그림-4> 28일 및 120일 경과한 시료의 실리카폼 함량에 대한 CH 및 총 중량감소와의 관계

(P-0)와 비슷하다. 수산화칼슘의 감소는 SiO₂ 5 wt. % 이상을 함유하는 시료에서만 찾아볼 수 있다.

수산화칼슘-포졸란 반응은 120일 경과한 시료에서 나타난다. 2wt.%의 실리카폼을 함유하는 시료(P-2)는 수산화칼슘 함량이 보다 낮다. 실리카폼의 증가와 유리수산화칼슘의 감소와의 관계는 수화시간에 대해 거의 直線的으로 나타나는데 수화반응에 따라 포졸란 반응은 지연되고 있음을 의미한다. 이러한 結論은 이미 Kasselouri 등⁶⁾에 의해 調査된바 있는 「水酸化칼슘-포졸란 反應研究」에서 同一하게 나타나 있다. 이들은 初期水和반응에서는 포졸란반응이 수화반응보다 더 늦게 일어나며 실리카의 分解를 위해서는 어느 정도의 시간을 요하기 때문에 그와 같은 현상이 일어나는 것으로 報告하고 있다.

<그림-5>의 TEM 사진에서 나타난 바와 같이 15 wt.%의 SiO₂를 함유하는 28일 경과된 P-15 시료에는 非晶質 실리카가 존재하고 있음이 입증되었다. 120일 경과된 同一 시료에서는 遊離된 실리카粒자를 발견할 수 없어 초기수화에서는 수화반응보다는 포졸란반응이 지연되고 있음이 확인되었다.

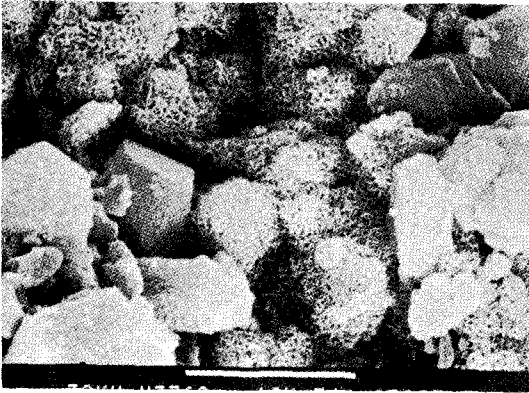
<그림-6>은 8wt.%의 시료(P-8)에 대한 SEM사진으로서 수산화칼슘의 六角板狀 表面上에 沈積되어 있는 C-S-H層의 끈은 網目狀이 발견되었다. 이 층에 대한 XRD시험결과 c/s 比가 높음을 보여주는 바 이것은 CH입자가 매



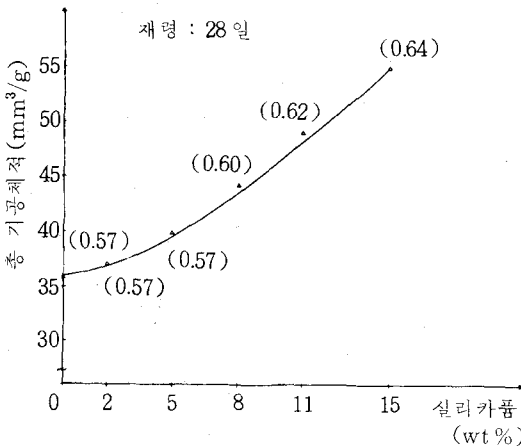
<그림-5> 28일 경과된 P-15 切斷表面의 TEM 사진(50,000 배)

우 얇은 층의 C-S-H 相으로 피복되어 있음을 의미한다.

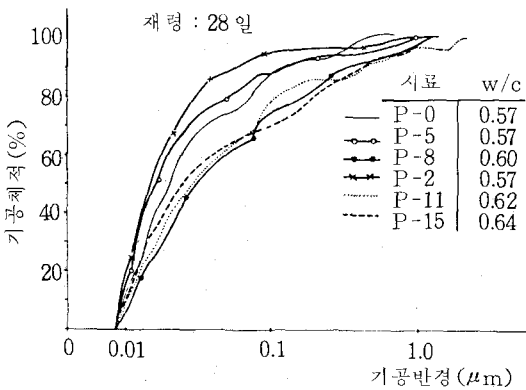
<그림-7> 및 <그림-8>에서는 28 일 시료의



<그림-6> 28 일 경과된 P-8 切斷表面의 SEM 사진



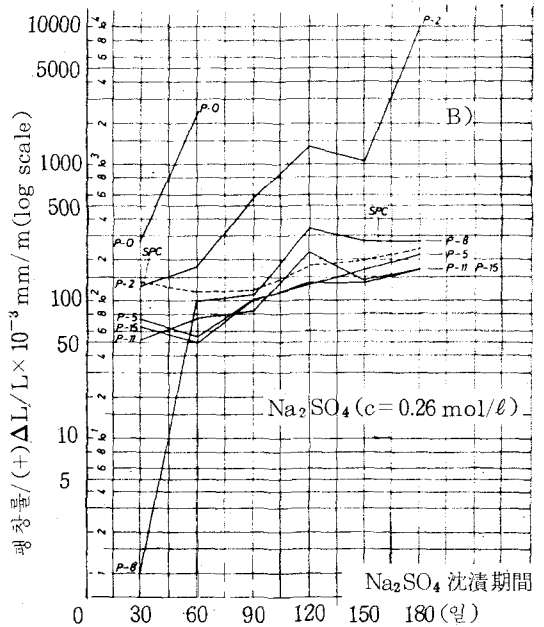
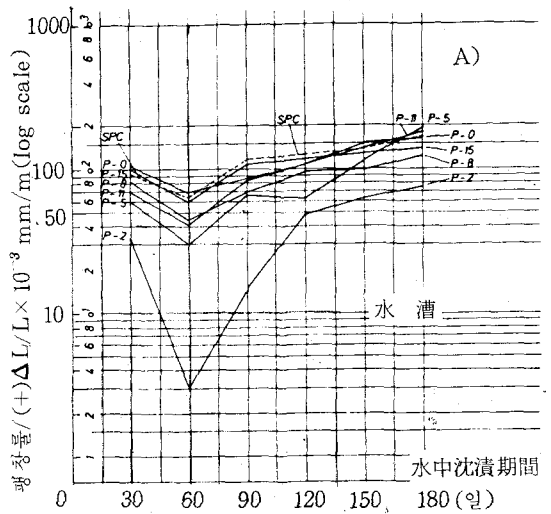
<그림-7> 28 일 시료의 w/c 비에 따른 실리카 함량과 총 기공체적과의 관계



<그림-8> 28 일 시료의 기공 크기 분佈

總氣孔體積과 기공 크기 분佈를 나타낸다. 실리카 함량의 증가는 w/c 비와 기공체적의 증가를 초래한다. <그림-8>에서의 기공체적에 대한 累積曲線은 실리카 함량의 첨가량을 5wt.% 이하로 할 때는 작은 기공數가 증가하고, 5wt.% 이상 첨가했을 때는 그系內에서 보다 큰 기공數가 증가하게 됨을 보여주고 있다.

<그림-9>의 Na₂SO₄ 溶液과 水中에 沈漬시킨

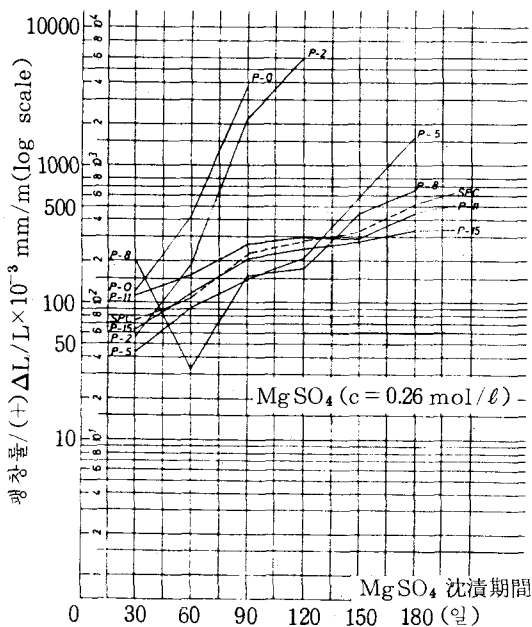


<그림-9> 水中 및 Na₂SO₄ 黃酸鹽 沈漬期間에 대한 膨脹率 關係

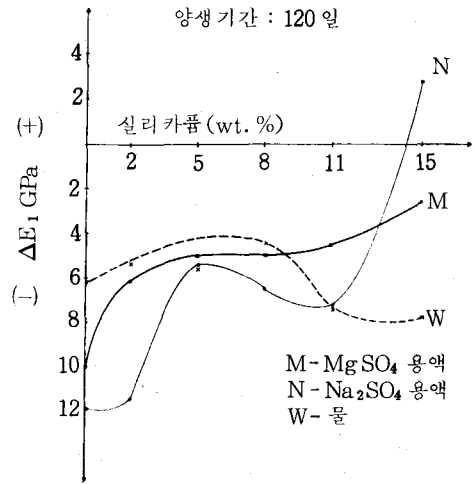
시료를 비교하여 보면 P-0 및 P-2는 沈漬 30 일 이후 初期膨脹率이 높고 심한 瓦解現象이 있음을 알 수 있다. 또한 11, 15 wt. %의 시료는 오히려 耐黃酸鹽시멘트(SPC)보다 膨脹率이 작게 나타나고 있다.

〈그림-10〉에서는 黃酸鹽 溶液에 沈漬시켰을 때 시료의 耐久性이 비슷하거나 더 良好함을 보여주고 있다. 〈그림-11〉은 120 일간 沈漬시킨 시료의 黃酸鹽抵抗性を 彈性率(ΔE)로 표시한 것이다. 5 wt. %의 실리카를 함유하는 시료는 Na_2SO_4 및 MgSO_4 溶液에 대해 양호한 浸蝕抵抗性を 보여주고 있다. 이 시료에 대한 彈性率의 變化는 용액의 종류에 관계없이 가장 작다.

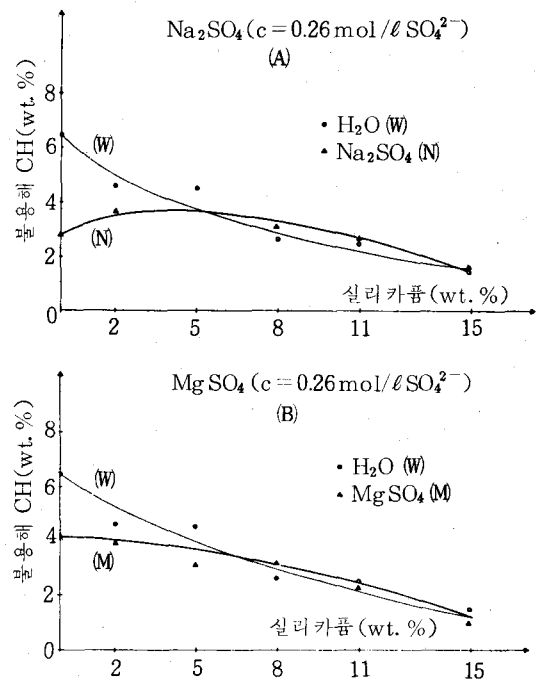
120 일간 Na_2SO_4 및 MgSO_4 黃酸鹽 溶液에 沈漬시킨 시료에서 溶解되지 않은 수산화칼슘의 定量은 DTA로 實施한 바 그 결과는 〈그림-12〉와 같다. 曲線은 黃酸鹽 溶液에서 용해되지 않는 CH 量과 실리카 함량의 關係를 나타내는 즉 P-0 및 P-2는 물보다 $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4$ 용액에서 더 많이 용해되고 있음을 보여주고 있다. 따라서 黃酸鹽 浸蝕에 대하여 陽이온은 영



〈그림-10〉 MgSO_4 黃酸鹽 沈漬期間에 대한 膨脹率 關係



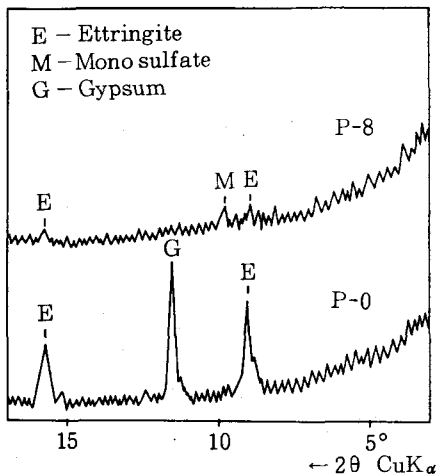
〈그림-11〉 $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MgSO}_4$ 의 黃酸鹽 溶液과 水中에 沈漬시킨 시료의 실리카함량에 따른 彈性率 變化



〈그림-12〉 120 일간 黃酸鹽 및 水中에 沈漬시킨 시료의 불용해 CH 量

향을 미치지 않는다.

〈그림-13〉은 120 일간 黃酸鹽에 노출시킨 P-0 및 P-8의 XRD 分析圖이다. 黃酸鹽 浸蝕의 결과로서 生成된 石膏(G)와 많은 量의 에트



〈그림-13〉 120일간 Na_2SO_4 용액에 沈漬시킨 P-0, P-8 시료의 XRD 圖

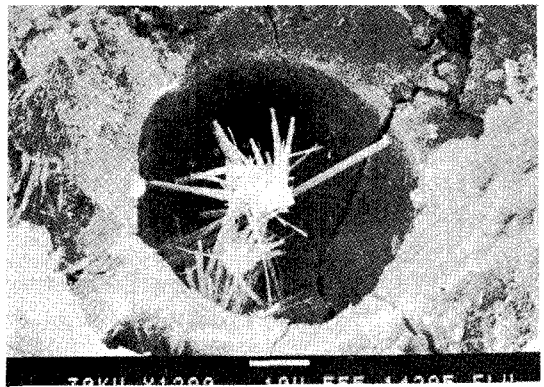
링가이트(E)는 P-0에서 발견되었으며 P-8에서는 석고가 없고 단지 적은 양의 에트링가이트와 모노설페이트(M)만이 발견되었다. P-8은 機械的 性質과 浸蝕抵抗性이 가장 양호하나 시료에 있어서 〈그림-14〉에서 보여주고 있는 바와 같이 황산염 이온의 浸透 結果로서 생성된 크고 긴 針狀의 에트링가이트 結晶이 몰탈의 표면에서 약 $200\mu\text{m}$ 떨어진 氣孔內에 위치해 있음이 발견되었다.

4. 結 論

本 實驗結果를 要約하면 다음과 같다.

• 실리카퓌름의 最適添加量은 $5\sim 8\text{wt.}\%$ 이다. $8\text{wt.}\%$ 이상으로 증가시키면 w/c 가 증가하게 되므로 특히 初期水和 進行中 氣孔의 증가로 인해 強度發見이 늦어지게 된다. 後期의 水和는 CH와 실리카 사이의 포졸란反應에 의해 새로운 C-S-H相이 형성되어 몰탈의 微細構造가 치밀하게 되므로 보통포틀랜드시멘트보다 壓縮強度가 증가하게 된다.

• 실리카퓌름의 첨가로서 포졸란反應에 의한 CH 함량이 감소하게 되고 새로운 C-S-H生成物을 증가시킨다. 또한 황산염에 沈漬시키면 몰탈의 耐久性을 감소시킨다. 그러나 실리카퓌름을 $5\text{wt.}\%$ 이상 첨가한 시료의 XRD 분



〈그림-14〉 120일간 Na_2SO_4 용액에 沈漬시킨 P-8 시료에서 나타난 크고 긴 에트링가이트 結晶(SEM 사진)

석으로는 石膏는 없으며 단지 少量의 에트링가이트만 존재하기 때문에 황산염 용액의 종류에 관계없이 耐黃酸鹽시멘트보다 抵抗性이 양호하고 膨脹率도 더 작다는 것을 보여주고 있다. $8\text{wt.}\%$ 의 실리카퓌름을 함유하는 시료를 황산염에 沈漬시킬 때 긴 針狀의 에트링가이트 結晶은 氣孔內에서 生成, 위치하고 있기 때문에 耐久性에는 영향을 미치지 않는 것 같다. 〈資料: ZKG. Nov. 1987 pp. 574-579〉

〈參 考 文 獻〉

- 1) Loland, K. E.: Silica Fume in Concrete, SINTEF/FCB-Report, SFT65F81011, Trondheim, Norway, 1981.
- 2) Bache, H. H.: Densified Cement/Ultra Fine Particle-Based Materials, 2nd International Conference on Superplasticized Concrete, Ottawa, Canada, 1981.
- 3) Asgeirsson, H., and Gudmundsson, G.: Pozzolanic Activity of Silica Dust, Cem. Concr. Res., 9(1979) 249.
- 4) Mehta, P. K., and Gjordv, O. E.: Properties of Portland Cement Containing Fly Ash and Condensed Silica Fume, Cem. Concr. Res., 12(1982) 587.
- 5) Tonicic, D., Gugic, P., and Mandic, I.: The Use of Electrosomometer in the Study of Asbestos Cement Materials, Cement (Zagreb), 1(1982/83)
- 6) Kasselouri, V., Ftikos, Ch., and Parisakis, G.: DTA-TG Study on the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Pozzolan Reaction in Cement Pastes Hydrated up to Three Years, Cem. Concr. Res., 13(1983) 649. ♣