

# γ-C<sub>2</sub>S 및 MgO를 다량 혼입한 시멘트 페이스트의 CO<sub>2</sub> 양생유무에 따른 특성변화

## Properties of Cement Paste Containing High Volume γ-C<sub>2</sub>S and MgO Subjected to CO<sub>2</sub> Curing

성명진<sup>1</sup>                      조형규<sup>2</sup>                      이한승<sup>3\*</sup>

Sung, Myung-Jin<sup>1</sup>    Cho, Hyeong-Kyu<sup>2</sup>    Lee, Han-Seung<sup>3\*</sup>

*Department of Architectural System Engineering, Hanyang University, Seongdong-Gu, Seoul, 133-791, Korea <sup>1</sup>*  
*Department of Sustainable Architectural Engineering, Hanyang University, Seongdong-Gu, Seoul, 133-791, Korea <sup>2</sup>*  
*School of Architecture, Hanyang University, Sangnok-Gu, Ansan, 426-791, Korea <sup>3</sup>*

### Abstract

Carbonation of concrete causes reduction of pH and subsequently causes steel corrosion for reinforced concrete structure. However, for plain concrete structure or PC product, it can lead to a decrease in porosity, high density, improvement of concrete, shrinkage-compensation. Recently, based on this theory, research of CO<sub>2</sub> curing effect has been performed, but it was mainly focused on its effects on compressive strength using only ordinary portland cement. Researches on CO<sub>2</sub> curing effect for concrete containing CO<sub>2</sub> reactive materials such as γ-C<sub>2</sub>S, MgO haven't been investigated. Therefore, this study has performed experiments under water-binder ratio 40%, and the replacement ratios of γ-C<sub>2</sub>S and MgO were 90%. Micro-chemical analysis, measurement of compressive strength according to admixtures and CO<sub>2</sub> curing were investigated. Results from this study revealed that higher strength was measured in case of CO<sub>2</sub> curing compared with none CO<sub>2</sub> curing for plain specimen indicating difference between 1.08 and 1.26 times, in case of γ-C<sub>2</sub>S 90, MgO 90 specimen, incorporating high volume replaced as much as 90%, it was proven that when applying CO<sub>2</sub> curing, higher strength which has difference between 14.56 and 45.7 times, and between 6.5 and 10.37 times was measured for each specimen compared to none CO<sub>2</sub> curing. Through micro-chemical analysis, massive amount of CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> and decrease of porosity were appeared.

Keywords : CO<sub>2</sub> curing, γ-C<sub>2</sub>S, MgO, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, compressive strength

### 1. 서론

콘크리트 탄산화는 일반적으로 시멘트 수화생성물인 Ca(OH)<sub>2</sub>가 대기 중 CO<sub>2</sub>와 반응하여 CaCO<sub>3</sub>를 생성시키는 현상으로써 콘크리트의 pH를 저하시켜 콘크리트 내 매립된

철근의 부식을 유발하게 된다[1]. 따라서 기존문헌들을 살펴보면 대부분 콘크리트 탄산화 깊이 예측 및 탄산화 현상 억제에 관한 연구들이 진행되어 온 것을 알 수 있다[2,3].

콘크리트 탄산화는 탄산화 생성물인 CaCO<sub>3</sub>가 수화물보다 분자량이 크며 이에 따라 콘크리트 내 공극 충전, 고밀도화, 압축강도 향상 등의 효과가 있다[3,4]. 따라서 무근 콘크리트, Precast Concrete 제품 등에서는 오히려 탄산화 현상으로 인한 콘크리트의 긍정적인 효과를 기대할 수 있다. 이와 같은 배경 하에 최근 인위적으로 CO<sub>2</sub>를 이용한 CO<sub>2</sub> 양생에 따른 효과에 관한 연구가 진행되고 있으며 CO<sub>2</sub> 양생의 대표적인 효과로는 공극 감소, 성능저하인자

Received : March 4, 2015

Revision received : March 26, 2015

Accepted : April 29, 2015

\* Corresponding author: Lee, Han-Seung

[Tel:82-31-400-5181, E-mail: ercleehs@hanyang.ac.kr]

©2015 The Korea Institute of Building Construction, All rights reserved.

차단효과, 압축강도 향상, 탄산화로 인한 수축 보상 등이 있다[5]. 또한 CO<sub>2</sub>와의 반응으로 인한 CO<sub>2</sub> 저감 효과도 기대할 수 있다. 현재까지의 기존문헌들은 CO<sub>2</sub> 양생에 관한 초기 연구 단계로써 보통포틀랜드시멘트에 국한되어 있으며 압축강도 증가율에 초점이 맞추어져 있다[6,7]. 또한, 최근 대표적으로 사용되고 있는 혼화재 혼입 콘크리트의 CO<sub>2</sub> 양생 결과 외에[8]  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S와 MgO와 같은 CO<sub>2</sub> 양생의 효과를 크게 발휘할 수 있는 CO<sub>2</sub> 흡수물질을 혼입한 콘크리트의 CO<sub>2</sub> 양생에 따른 압축강도 발현 효과에 관한 연구가 진행되었으나 CO<sub>2</sub> 흡수물질 혼입율이 낮은 경우의 결과만 발표된 실정이다[6,9,10,11,12,13].

따라서 본 연구에서는 기존의  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S와 MgO와 같은 CO<sub>2</sub> 흡수물질의 10%, 20%, 30% 소량치환에 따른 CO<sub>2</sub> 양생에 관한 연구에 이어  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S와 MgO를 90%로 다량 치환함으로써 혼화재료를 혼입한 시멘트 페이스트의 CO<sub>2</sub> 양생 유무에 따른 효과를 확인하고자 압축강도 측정, MIP를 이용한 공극구조 분석, TG-DTA, XRD를 이용한 반응 생성물 분석, 그리고 SEM-EDX를 통한 미세구조 분석을 실시하였다.

## 2. 기존문헌 연구

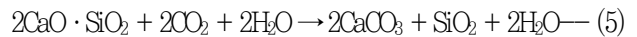
### 2.1 CO<sub>2</sub> 양생의 원리 및 효과

CO<sub>2</sub> 양생은 타설 후 소요기간 동안 CO<sub>2</sub>를 주입함에 의해 다량의 탄산염을 생성시켜 강도를 발현시키는 양생방법이다. 이러한 CO<sub>2</sub> 양생은 콘크리트의 탄산화와 다른 반응에 의해 CaCO<sub>3</sub>를 생성한다. 경화된 콘크리트에 있어서 탄산화 반응의 경우, 세공용액 내부에 CO<sub>2</sub>가 침투하여 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 형성하고 다시 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>으로 된 후, 세공용액 내부의 Ca<sup>2+</sup>과 결합하여 CaCO<sub>3</sub>를 생성하여 pH를 저하시킨다. 그러나 CO<sub>2</sub> 양생의 경우, 충분히 경화되지 않은 상태에서 실시되며 수화물인 Ca(OH)<sub>2</sub>, C-S-H 뿐만 아니라 식 (3),(4)와 같이 수화되지 않은 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S와 반응하여 Calcite계 CaCO<sub>3</sub>가 생성되며 Ca<sup>2+</sup> 용출을 억제하여 pH 저감에 대한 저항성을 향상시키고 응결시간 단축과 압축강도 발현에 기여한다[8].

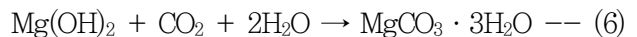


### 2.2 $\gamma$ -C<sub>2</sub>S 및 MgO의 탄산화 반응 메커니즘

$\gamma$ -C<sub>2</sub>S는 클링커광물 Belite계 광물로서 분자구조가 매우 안정적인 물질이다.  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S는 Belite계 광물인  $\beta$ -C<sub>2</sub>S가 서서히 냉각되어 더스팅현상에 의해 체적팽창이 발생됨에 따라 발생하는 분말형태의 재료이다. 시멘트의  $\beta$ -C<sub>2</sub>S와 달리  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S는 물과 반응하지 않는 비수경성 성질을 가지고 있어서 시멘트 화합물로서 사용되지 않는다[14]. 그러나 직접 CO<sub>2</sub>와 반응하여 수화물 없이 식 (5)에 따라 Vaterite계 CaCO<sub>3</sub>가 생성된다[15]. 이러한  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S는 시멘트계 재료에 혼입 시 CO<sub>2</sub>와의 빠른 반응으로 인하여 공극이 충전됨에 따라 표면부가 치밀해지는 효과가 있으며 이로 인하여 염해, 황산염 등의 성능저하인자 차단 및 압축강도 향상에도 기여한다[9,16].



MgO는 magnesite를 저온에서 소성하여 생성되는 재료로서 주로 콘크리트 건조수축으로 인한 균열을 방지하기 위하여 사용된다[17]. 그러나 최근에는 MgO의 CO<sub>2</sub> 흡수 기능을 이용하여 MgO 치환에 따른 CO<sub>2</sub> 양생에 관한 연구 또한 증가하고 있다. MgO의 CO<sub>2</sub> 반응은 식 (6)와 같다. MgO는  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S와 달리 수화반응을 실시함에 따라 Mg(OH)<sub>2</sub>를 생성한다. 따라서 수화물 Mg(OH)<sub>2</sub>가 CO<sub>2</sub>와 추가적인 물과 함께 반응하여 MgCO<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O를 생성시킴에 따라 밀도가 감소하고 부피가 증가하며 강도발현에 기여하지만 50℃ 이상의 온도에 노출 시, 불안정한 상태가 되어 Mg<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> · 5H<sub>2</sub>O, 4MgCO<sub>3</sub> · Mg(OH)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O 등으로 변형된다[18]. 이러한 원리를 바탕으로 상온 하에 시멘트계 재료에 혼입 후 CO<sub>2</sub> 양생을 실시하면 MgCO<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O 뿐 아니라 시멘트의 CO<sub>2</sub> 양생으로 인하여 생성된 Calcite계 CaCO<sub>3</sub>와 Mg<sup>2+</sup>이 결합된 Mg-calcite가 형성되기도 한다. 이에 따라 비CO<sub>2</sub> 양생 시와 비교하여 미소경도와 압축강도 향상 효과를 기대할 수 있으며 이러한 경향은 치환율이 증가할수록 현저해진다[10].



### 3. 실험개요

#### 3.1 실험계획

실험인자 및 수준을 Table 1에, 배합을 Table 2에 나타내었다. CO<sub>2</sub> 흡수물질은  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, MgO를 사용하였고 90%로 다량 치환하였다. W/B는 40%로 하였으며 각각의 실험체에 대하여 비CO<sub>2</sub> 양생 및 CO<sub>2</sub> 양생을 실시하였다. 측정항목은 Table 3과 같다.

Table 1. Experiment factors and levels

Experiment factors	Experiment levels
Type of mineral admixtures	$\gamma$ -C <sub>2</sub> S MgO
Curing method	CO <sub>2</sub> curing None CO <sub>2</sub> curing (Sealing)

Table 2. Mix proportion of cement paste

Specimen	W/B (%)	Unit weight (kg/m <sup>3</sup> )			
		W	C	$\gamma$ -C <sub>2</sub> S	MgO
Plain			1389	-	-
$\gamma$ -C <sub>2</sub> S	40	556	139	1250	-
MgO			139	-	1250

Table 3. Measurement items

Items	Details	Curing age	Equipments and tools
Carbonation reaction	Confirmation of carbonation	7 days	1% phenolphthalein solution
Compressive strength	Comparison of specimens subjected to CO <sub>2</sub> curing	7, 14, 28 days	30 Ton UTM
Micro structure analysis	Verification of appearance for chemical compounds	28 days	SEM-EDX
Chemical compounds	Analysis of chemical compounds	28 days	TG-DTA XRD
Porosity	Pore distribution of specimens subjected to CO <sub>2</sub> curing	28 days	MIP

#### 3.2 사용재료

시멘트는 KS L 5201에 준하는 국내 S사 1종 보통포틀랜드시멘트를 사용하였으며  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S는 국내 A사, MgO는 국내 D사의 제품을 사용하였다. Table 4는 XRF 분석을 통한 사용재료 각각의 화학성분을 나타내었다.

Table 4. Chemical compositions of materials

Type	Chemical compositions					
	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
OPC	69.38	18.72	-	4.01	3.48	4.23
$\gamma$ -C <sub>2</sub> S	70.57	28.72	0.31	0.03	0.02	0.04
MgO	2.14	3.47	93.01	0.42	0.24	0.74

#### 3.3 실험체 제작

본 실험에서는 실험체 전체가 CO<sub>2</sub>의 급속한 침투로 인하여 탄산화 된 후, 압축강도 측정을 실시하기 위하여 20×20×80mm의 크기로 몰드를 제작하였다. 믹서기를 이용하여 시멘트, 혼화재를 투입한 후 30초 동안 건비빔을 실시하고, 물을 투입하여 1분 30초 동안 저속으로 회전 후 30초 동안 고속으로 회전시켜 혼합시켰다. 혼합 종료 후 몰드에 타설하여 실험체를 제작하였다. 24시간 후 탈형하여 7일간 밀봉양생을 실시하였으며 비CO<sub>2</sub> 양생 실험체의 경우, CO<sub>2</sub>를 차단할 위해 밀봉상태를 유지시켰고, CO<sub>2</sub> 양생 실험체의 경우, 밀봉양생 후 전면을 노출시킨 상태에서 CO<sub>2</sub> 농도 100% 챔버에 투입하여 28일 동안 양생을 실시하였다.

#### 3.4 측정항목

##### 3.4.1 CO<sub>2</sub> 양생에 따른 탄산화 반응 확인

CO<sub>2</sub> 양생에 따른 탄산화 반응 유무를 확인하고자 페놀프탈레인 분무법을 이용하여 CO<sub>2</sub> 양생 재령 7일에 탄산화 반응 유무를 확인하였다.

##### 3.4.2 압축강도 측정

20mm 크기로 절단한 후 30ton UTM을 이용하여 각 실험체별 3회 압축강도를 측정하였으며 평균값을 산출하였다.

##### 3.4.3 공극분포 및 미세구조 분석

CO<sub>2</sub> 양생유무에 따른 공극분포 및 미세구조 분석을 위하여 압축강도 측정 후 파쇄된 시편을 5mm 크기로 분쇄한 후 건조로에서 60±5℃의 온도로 24시간 동안 건조시킨 후 MIP를 이용하여 공극측정을 실시하였다. 또한 시료 윗면에 백금코팅을 실시한 후 배율을 조절하며 SEM-EDX 측정을 통하여 미세구조 분석을 실시하였다.

### 3.4.4 미세화학 분석







TG-DTA와 XRD를 이용하여 화학반응물을 확인하기 위하여 압축강도 측정 후 파쇄된 각 시편을 미세한 분말로 분쇄한 후, 150 $\mu$ m체에 통과시켜 채취된 시료들을 이용하여 측정하였다. 이 때 TG-DTA 분석 시 승온속도를 10 $^{\circ}$ C/min으로 설정하여 1000 $^{\circ}$ C까지 상승시켰으며 XRD 분석 시, 4 $^{\circ}$ /min, 2 $\theta$  = 10~70 $^{\circ}$ 의 조건 하에 측정을 실시하였다.

## 4. 실험결과 및 분석

### 4.1 CO<sub>2</sub> 양생에 따른 탄산화 반응 결과

Table 5는 페놀프탈레인 분무법을 이용하여 각 실험체의 CO<sub>2</sub> 양생에 의한 탄산화 반응의 유무 확인 결과를 나타낸 것이다. 비CO<sub>2</sub> 양생 실험체에서는 붉은 자색을 띄었지만, CO<sub>2</sub> 양생 실험체는 변색되지 않아 탄산화 반응이 일어났음을 확인하였다.

Table 5. Surface of cement pastes sprayed with phenolphthalein analysis after 7days CO<sub>2</sub> curing

	Plain	$\gamma$ -C <sub>2</sub> S	MgO
CO <sub>2</sub> curing			
None CO <sub>2</sub> curing			

### 4.2 압축강도 측정 결과 및 분석

Figure 1은 각 실험체의 CO<sub>2</sub> 양생유무에 따른 압축강도 측정 결과를, Figure 2는 각 실험체별 비CO<sub>2</sub> 양생 시의 압축강도를 기준으로 CO<sub>2</sub> 양생 시의 압축강도비를 나타낸 것이다. Plain의 경우, CO<sub>2</sub> 양생 시 압축강도가 향상되었으며 압축강도를 나타낸 결과, 약 1.23배, 1.26배, 1.08배 정도 근소한 차이가 나타났다. 따라서 Plain의 경우, CO<sub>2</sub> 양생과 비CO<sub>2</sub> 양생에 의한 실험체의 압축강도 차이는 크지 않은 것으로 나타났다.  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S의 경우, CO<sub>2</sub> 양생 시 압축강도가 크게 향상되었다. 재령 7, 14, 28일별 압축강도가 약 14.56배, 35.9배, 45.7배 증가하였다. 이는 비CO<sub>2</sub> 양생 시  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S가 물과 반응하지 않아 W/C가 증가하여 강도 발현이 낮았지만 CO<sub>2</sub> 양생 시 CO<sub>2</sub>와 직접 반응으로 인해 경화되어 높은 압축강도가 발현된 것으로 판단된다[17]. MgO의 경우, 재령 7, 14, 28일에서 CO<sub>2</sub> 양생 시 압축강도가 약 9.56배, 10.37배, 6.5배의 차이를 나타냈고  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S

와 같이 비CO<sub>2</sub> 양생 시와 비교하여 대폭 향상되었다. 이는 MgO 또한 CO<sub>2</sub>와의 반응으로 CaCO<sub>3</sub>뿐 아니라 Ca<sup>2+</sup>과 Mg<sup>2+</sup>을 함유한 다량의 반응물 생성이 강도증진에 영향을 미친 것으로 판단된다[12]. 그러나 28일 강도는 약간 저하된 것으로 나타났으며 추후 이에 대한 검토는 필요하다고 판단된다. 따라서 각 실험체에서 CO<sub>2</sub> 양생에 의해 더 높은 압축강도가 발현되었으며  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S와 MgO 다량 혼입 시, 비CO<sub>2</sub> 양생 시보다 우수한 효과가 확인되었다. Figure 3은  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S와 MgO의 압축강도비를 Plain과 비교한 것이다.  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S의 경우, 각 재령에서 Plain 대비 약 11.82배, 28.39배, 45.32배 증가하였으며, MgO 90의 경우, 약 7.76배, 8.2배, 6.44배 향상되었다. 이에 따라  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S와 MgO 혼입 후 CO<sub>2</sub> 양생에 의한 압축강도 발현효과가 Plain 보다 우수한 것으로 나타났다.

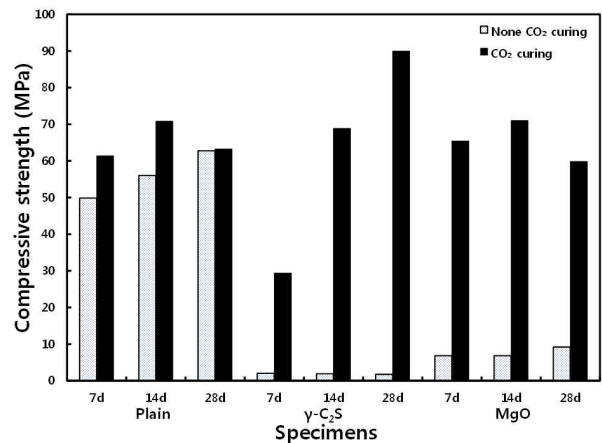


Figure 1. Compressive strength of specimens without and with CO<sub>2</sub> curing

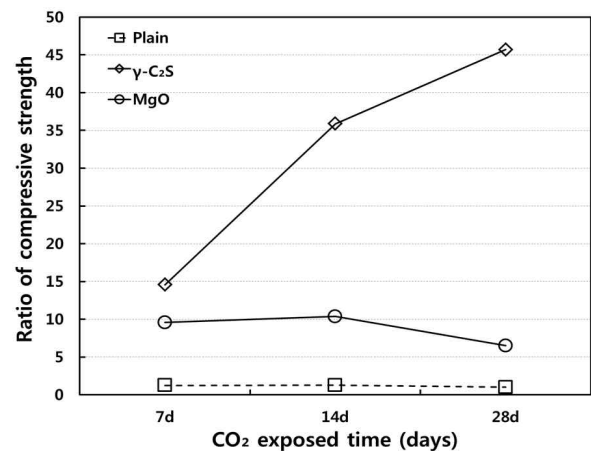


Figure 2. Ratio of compressive strength after CO<sub>2</sub> curing

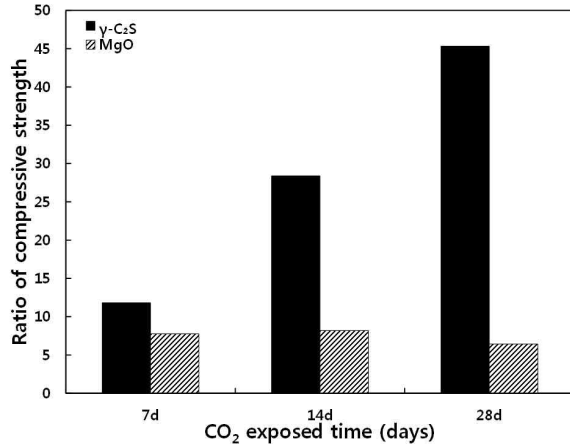


Figure 3. Increased ratio of compressive strength compared to Plain after CO<sub>2</sub> curing

### 4.3 XRD 분석

Figure 4는 Plain의 CO<sub>2</sub> 양생유무에 따른 재령 28일에서의 XRD 분석결과이다. Plain의 경우, 비CO<sub>2</sub> 양생 시, Ca(OH)<sub>2</sub>의 피크가 발견되었으며 미수화된 C<sub>2</sub>S가 관찰되었다. CO<sub>2</sub> 양생 시 Ca(OH)<sub>2</sub>의 피크의 세기는 줄어들고, Calcite계 CaCO<sub>3</sub> 피크가 생성되었다. Figure 5는 γ-C<sub>2</sub>S의 CO<sub>2</sub> 양생유무에 의한 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. γ-C<sub>2</sub>S의 경우, 비CO<sub>2</sub> 양생 시 C<sub>2</sub>S 피크가 측정되었고 약한 세기의 Ca(OH)<sub>2</sub> 피크가 검출되었다. 그러나 CO<sub>2</sub> 양생 시 Ca(OH)<sub>2</sub>의 피크는 소멸되고 Calcite계 CaCO<sub>3</sub>를 포함하여 Vaterite계 CaCO<sub>3</sub> 피크가 발견되었는데 이는 Ca(OH)<sub>2</sub>가 CO<sub>2</sub>와 반응하였고 C<sub>2</sub>S의 피크가 비CO<sub>2</sub> 양생 시와 비교하여 적은 것으로 보아 γ-C<sub>2</sub>S가 CO<sub>2</sub>와 직접 반응해서 Vaterite계 CaCO<sub>3</sub>가 나타난 것으로 판단된다. MgO의 XRD 분석결과는 Figure 6에 나타내었다. MgO의 경우, 비CO<sub>2</sub> 양생 시, 미반응한 MgO, 수화생성물인 Ca(OH)<sub>2</sub> 및 Mg(OH)<sub>2</sub>가 생성되었으며, 미수화된 MgO 또한 검출되었다. 그러나 CO<sub>2</sub> 양생 시, MgO와 Mg(OH)<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>의 피크의 세기는 감소하고, 더 높은 MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 피크가 발견되었으며 Calcite계 CaCO<sub>3</sub>과 같은 범위에서 Mg이 함유된 Calcite계 CaCO<sub>3</sub>도 발견되었다. 따라서 CO<sub>2</sub> 양생에 의해 각 실험체에서 탄산화 반응물이 생성되었고 특히 γ-C<sub>2</sub>S와 MgO를 다량 치환한 실험체에서 많은 반응물이 확인되었다.

### 4.4 열중량 분석

Figure 7~8은 CO<sub>2</sub> 양생유무에 따른 재령 28일에서의

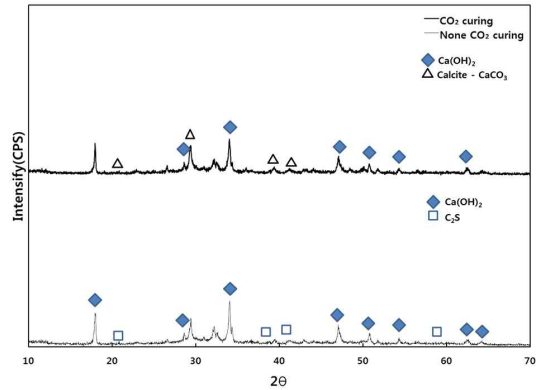


Figure 4. XRD patterns of Plain after none CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> curing

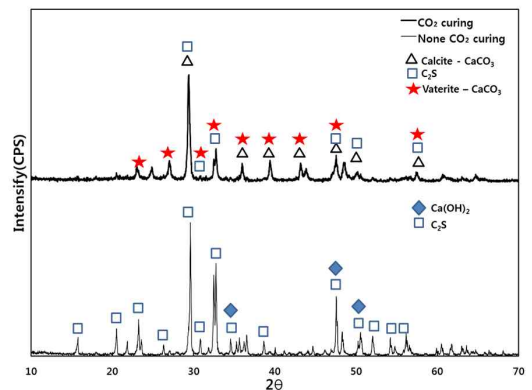


Figure 5. XRD patterns of γ-C<sub>2</sub>S after none CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> curing

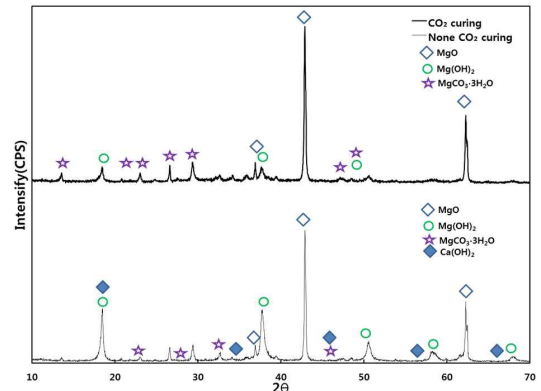


Figure 6. XRD patterns of MgO after none CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> curing

반응생성물의 측정결과를 나타낸 것이다. 비CO<sub>2</sub> 양생 시, Plain의 경우, 약 450~500℃의 부근에서 Ca(OH)<sub>2</sub>의 탈수에 의한 피크가 발생되었다. γ-C<sub>2</sub>S의 경우, Plain과 같은 온도범위에서 피크가 Ca(OH)<sub>2</sub> 피크가 더 작게 발생되었다. 이는 γ-C<sub>2</sub>S의 다량치환으로 인하여 수화물이 적게 생성되었기 때문이다. MgO의 경우, 약 350~450℃의 범

위에서 Mg(OH)<sub>2</sub>의 탈수에 의한 피크가 발생하였다. CO<sub>2</sub> 양생 시, Plain의 경우, 약 700~800°C의 범위에서 피크가 발생하였는데 이는 CaCO<sub>3</sub>의 흡열반응에 의한 피크로 판단된다.  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S의 경우, Plain과 같은 온도범위에서 더 큰 피크가 발생됨에 따라 다량의 CaCO<sub>3</sub>의 분해가 확인되었다. MgO의 경우, 약 400~440°C, 500~540°C, 700~800°C의 온도범위에서 흡열반응 피크가 발생하였다. 이는 기존 문헌에 의하면 MgCO<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O와 MgCO<sub>3</sub>에 관련된 피크로써, 먼저 약 440°C에서 MgCO<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O의 탈수가 발생하여 MgCO<sub>3</sub>가 형성된 후, 약 540°C에서 탈탄산반응이 발생한 것으로 보고된다. 또한 700~800°C의 온도범위에서의 피크는 Magnesium calcite의 Magnesium과 Calcite의 탈탄산반응에 의한 것이다[10,17]. 그러나 CaCO<sub>3</sub>의 흡열반응이 발생하는 온도와 동일하므로 Mg-calcite의 유무를 SEM-EDX를 통해 확인하였으며 이를 4.6장에 기술하였다.

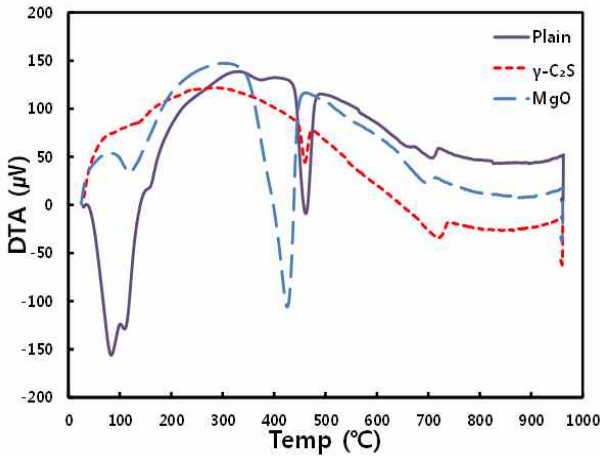


Figure 7. TG-DTA results of samples after none CO<sub>2</sub> curing

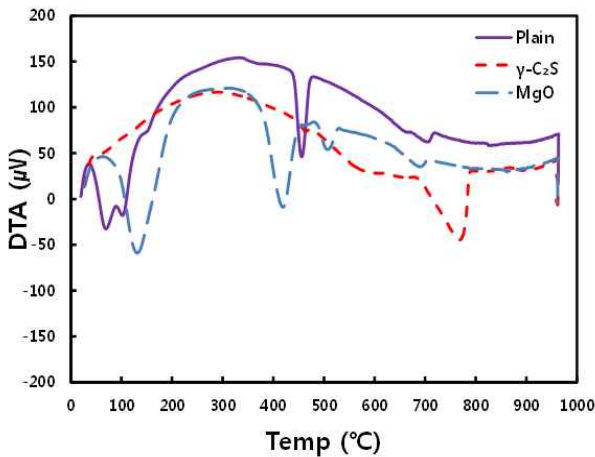


Figure 8. TG-DTA results of samples after CO<sub>2</sub> curing

#### 4.5 공극구조 분석

Figure 9는 CO<sub>2</sub> 양생유무에 따른 재령 28일에서의 각 실험체의 공극률을 나타낸 것이다.  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S와 MgO를 혼입한 경우, 비CO<sub>2</sub> 양생 시보다 CO<sub>2</sub> 양생 시 공극률이 8.75%, 13.42% 만큼 감소하였다. Figure 10은 각 실험체의 CO<sub>2</sub> 양생유무에 따른 공극크기 분포를, Figure 11은 누적 공극량 변화를 나타낸 것이다.  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S의 경우, 비CO<sub>2</sub> 양생 시, 크기 약 1~10 $\mu$ m의 공극에서 많은 공극이 측정되었다. 이는  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S의 높은 치환율로 인하여 실험체가 경화되지 못하였고, 이에 따라 공극이 많이 발생한 것으로 판단된다. 그러나 CO<sub>2</sub> 양생 시, 공극이 약 0.1~1 $\mu$ m 크기로 감소하였다. 누적 공극량을 비교한 결과, 1 $\mu$ m 이상의 범위에서는 감소폭이 적었지만 1 $\mu$ m 이하의 모든 범위에서 많은 공극량이 크게 감소하였으며 이는 2장에서 서술한 바와 같이  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S가 CO<sub>2</sub>와 반응하여 다량 생성된 Vaterite계 CaCO<sub>3</sub>이 공극감소에 영향을 미친 것으로 판단된다[11]. MgO의 경우, 비CO<sub>2</sub> 양생 시 크기 0.01~0.1 $\mu$ m의 공극에서 많은 공극이 측정되었다. 그러나 CO<sub>2</sub> 양생 시 공극이 감소하였다. 이와 비슷하게, 누적 공극량 또한 크기 10 $\mu$ m 이상의 공극에서의 차이는 뚜렷하지 않지만 10 $\mu$ m 이하의 미세공극에서 크게 감소하였음을 확인할 수 있었다. 이는 수화물 Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> 및 MgO의 CO<sub>2</sub>와의 반응에 의해 CaCO<sub>3</sub>와 MgCO<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O, Magnesium calcite의 생성이 공극감소에 기여하기 때문으로 판단된다. 따라서 혼화재료 다량 혼입 후 CO<sub>2</sub> 양생 시 다량의 탄산화 반응물 생성이 공극감소 효과에 기여함이 확인되었다.

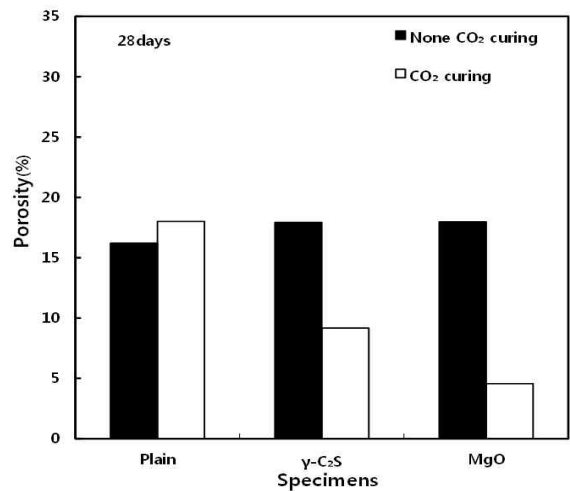


Figure 9. Porosity of cement pastes subjected to CO<sub>2</sub> curing

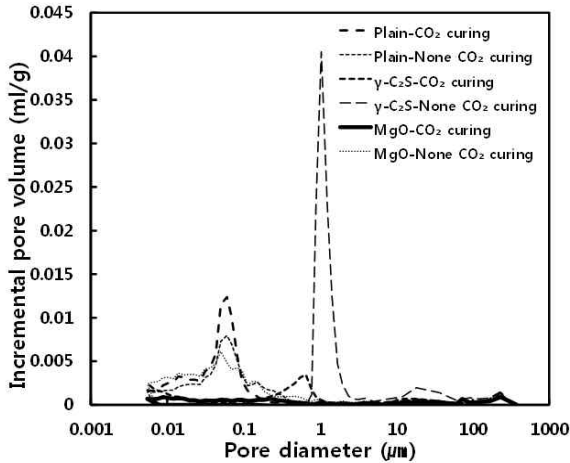


Figure 10. Pore size distribution of samples subjected to CO<sub>2</sub> curing

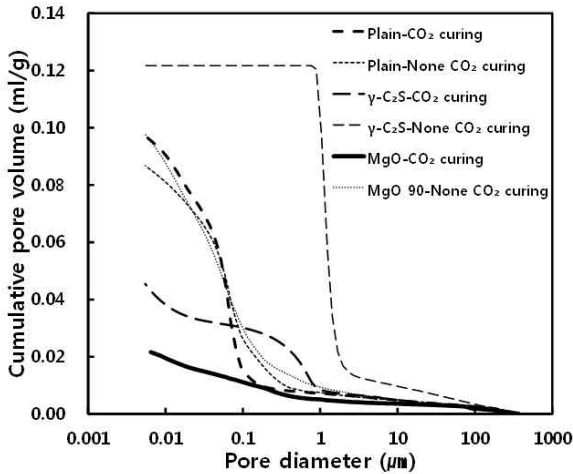


Figure 11. Cumulative pore volume of samples subjected to CO<sub>2</sub> curing

#### 4.6 미세구조 분석

Table 6은 CO<sub>2</sub> 양생유무에 따른 재령 28일에서의 각 실험체의 CO<sub>2</sub> 양생유무에 의한 반응생성물을 SEM 촬영을 통하여 확인한 것이다. 비CO<sub>2</sub> 양생 시, Plain의 경우, C-S-H, Ca(OH)<sub>2</sub>가 발견되었으며 γ-C<sub>2</sub>S에서도 Ca(OH)<sub>2</sub>가 발견되었다. MgO에서는 Mg(OH)<sub>2</sub>의 모습이 확인되었다. 그러나 CO<sub>2</sub> 양생 시, Plain 및 γ-C<sub>2</sub>S 90의 경우, 직육면체 모양의 Calcite계 CaCO<sub>3</sub>가 공극내부에 형성되어 있는 모습이 관찰되었다. MgO의 경우, 각기둥 모양의 MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O가 겹겹이 배열되어 있었으며 Mg<sup>2+</sup>과 Calcite가 결합하여 동근 모양을 띠는 Magnesium calcite의 모습이 관찰됨에 따라 Mg<sup>2+</sup>이 반응물의 모양에 영향을 미침이 확인되었으

며 Figure 12의 EDX 성분검사 결과, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, C, O의 피크가 나타났다. 따라서 CO<sub>2</sub> 양생으로 인하여 생성된 화학반응물을 육안으로 식별할 수 있었다.

Table 6. SEM images of samples

Specimens	None CO <sub>2</sub> curing	CO <sub>2</sub> curing
Plain		
γ-C <sub>2</sub> S		
MgO		

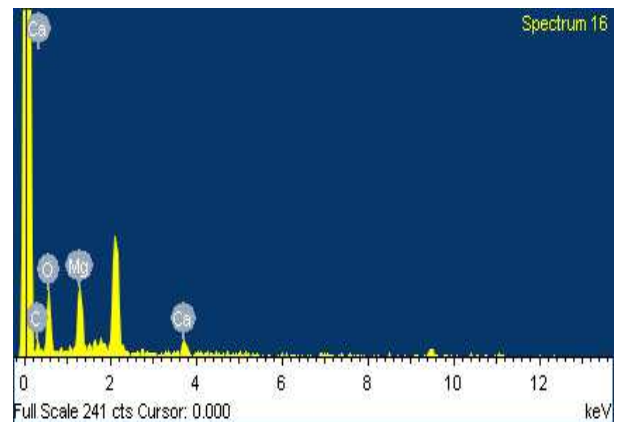


Figure 12. EDX analysis of MgO 90 after CO<sub>2</sub> curing

## 5. 결 론

본 연구에서는 γ-C<sub>2</sub>S와 MgO를 90% 다량 치환한 시멘트 페이스트의 CO<sub>2</sub> 양생에 의한 물성 변화를 확인하기 위

해 압축강도, 반응물, 공극률, 미세구조 분석을 실시한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 압축강도 측정 결과, 각 실험체에서 CO<sub>2</sub> 양생 시 압축강도가 증진되었다. Plain의 경우, 약 1.23배, 1.26배, 1.08배 증가되었으며 특히  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S의 경우, 비 CO<sub>2</sub> 양생 시와 비교하여 14.56배, 35.9배, 45.7배 증가하였으며 MgO의 경우 약 9.56배, 10.37배, 6.5배 향상되었다. 따라서 Plain에 비해  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S의 경우, 11.82배, 28.39배, 45.32배 압축강도 향상효과가 나타났고, MgO의 경우 또한 7.76배, 8.2배, 6.44배 향상됨에 따라 혼화재료 다량 혼입에 의한 시멘트 페이스트의 CO<sub>2</sub> 양생 효과를 확인하였다.
- 2) XRD와 TG-DTA를 이용하여 반응물 분석한 결과, 비 CO<sub>2</sub> 양생 시 Plain과  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S 실험체에서 Ca(OH)<sub>2</sub>의 피크가 확인되었고 MgO에서는 Mg(OH)<sub>2</sub>의 피크가 나타났다. 그러나 CO<sub>2</sub> 양생 시 Plain에서 CaCO<sub>3</sub> 피크가 검출되었으며 특히  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S에서는 많은 CaCO<sub>3</sub>가 확인되었다. 또한 MgO의 경우 MgCO<sub>3</sub>의 피크가 다량으로 생성되었다. 이에 따라 CO<sub>2</sub> 양생에 의한 다량의 반응물을 확인할 수 있었다.
- 3) MIP를 이용한 공극률, 공극크기 분포 및 누적공극량 측정 결과, 비CO<sub>2</sub> 양생 시와 비교하여 CO<sub>2</sub> 양생 시 공극률, 최대공극크기 및 누적공극량이 감소하였으며, 이 중 특히,  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S 및 MgO의 경우 크게 감소하였다. 이는 CO<sub>2</sub>와의 반응으로 인한 CaCO<sub>3</sub>와 MgCO<sub>3</sub>가 내부 공극을 충전하였기 때문으로 판단되며 이러한 공극감소효과가 압축강도 향상에 기여함을 확인하였다.
- 4) SEM-EDX를 통한 미세구조 분석 결과, 비CO<sub>2</sub> 양생 시에서는 Ca(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> 및 C-S-H가 관찰되었으며, CO<sub>2</sub> 양생 시, CaCO<sub>3</sub>와 MgCO<sub>3</sub>의 모습이 발견되었다. 이에 따라 CO<sub>2</sub> 양생으로 반응물 유무를 육안으로 확인할 수 있었다.

## 요 약

본 연구에서는 CO<sub>2</sub> 양생 효과를 극대화 할 수 있는  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S와 MgO와 같은 CO<sub>2</sub> 흡수 물질을 혼입한 시멘트 페이스트의 CO<sub>2</sub> 양생 효과에 관한 연구를 위하여 W/B를

40%로 설정하고 혼화재료  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S와 MgO를 90% 다량 치환하여 혼화재료, CO<sub>2</sub> 양생 유무에 따른 압축강도 측정, 미세 화학분석을 실시하였다. 그 결과 CO<sub>2</sub> 양생으로 인해 Plain의 경우 약 1.08배~1.26배의 압축강도 증가 효과가 나타났으며  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S와 MgO를 90% 치환한  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, MgO 실험체의 경우, 각각 14.56배~45.7배, 6.5배~10.37배 향상 효과가 나타났다. 이에 따라 미세 화학분석을 실시하여 다량의 CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>가 생성된 것을 확인하고 공극 감소의 효과를 확인하였다. 따라서 CO<sub>2</sub> 흡수물질  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, MgO를 다량 혼입한 시멘트 페이스트의 CO<sub>2</sub> 양생에 의한 압축강도 발현효과가 검증됨을 확인할 수 있었다.

**키워드** : 이산화탄소 양생,  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S, 산화마그네슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 압축강도

## References

1. Seo CH, Lee HS. Mechanism and effect factors of carbonation in concrete. Proceeding of Korean Concrete Institute; 2002 May 11; Seoul, Korea, Seoul (Korea): Korean Concrete Institute; 2002. p. 3-12.
2. Tatsuhiko S, Kouichi Y, Shigeyoshi N. Change in strength of mortar due to carbonation. Journal of Japan Society of Civil Engineers. 1992 Aug;17(451):69-78.
3. Lee JC. A basic study for CO<sub>2</sub> gas curing application to cementitious product. Journal of architectural institute of Korea. 2014 May;30(5):81-8.
4. Sormeh KH, Yixin S, Subhasis G. Mathematical modeling of CO<sub>2</sub> uptake by concrete during accelerated carbonation curing. Cement and Concrete Research. 2015 Jan;67:1-10.
5. Vahid R, Yixin S, Andrew J.B. Carbonation curing versus steam curing for precast concrete production. Journal of Materials in Civil Engineering. 2012 Sep;24(9):1221-9.
6. Daman KP, Liwu Mo. Properties of binary and ternary reactive MgO mortar blends subjected to CO<sub>2</sub> curing. Cement and Concrete Composites. 2013 Apr;38:40-9.
7. Vahid R, Yixin S, Andrew J.B, Zhen H. Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing. Cement and Concrete Research. 2012 Jan;42(1):186-93.
8. Lee JC, Choi YS. Property of early CO<sub>2</sub> curing of cement



- 
- mortar with admixture. Proceeding of Architectural Institute of Korea; 2014 Oct 23–25; Busan, Korea, Seoul (Korea): Architectural Institute of Korea; 2014. p. 601–2.
9. Kenzo W, Kosuke Y, Noboru S, Etsuo S. The mechanism of pore reduction due to carbonation reaction of  $\gamma$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  and pozzolanic admixtures with low-heat-portland-cement. *Journal of Japan Society of Civil Engineers*. 2012 Mar;68(1):83–92.
  10. Liwu Mo, Daman KP. Effects of accelerated carbonation on the microstructure of Portland cement pastes containing reactive MgO. *Cement and Concrete Research*. 2012 June;42(6):769–77.
  11. Tsuyoshi S, Etsuo S, Minoru M, Nobuaki O. Carbonation of  $\gamma$ - $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  and the mechanism of vaterite formation. *Journal of Advanced Concrete Technology*. 2010 Oct;8(3):273–80.
  12. Liwu Mo, Daman KP. Accelerated carbonation—A potential approach to sequester  $\text{CO}_2$  in cement paste containing slag and reactive MgO. *Cement and Concrete Composites*. 2013 Oct;43:69–77.
  13. Takeshi T, Kosuke Y, Minoru M, Kenji Y. Reduction of the environmental impact using carbonated cementitious materials with  $\gamma$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . *Cement Science and Concrete Technology*. 2009;63(1):161–7.
  14. Kim HS, KIM SB. Mineral properties of clinker and hydration products. *Journal of Mineral Logical Society of Korea*. 2008 Dec;21(2):65–81.
  15. Watanabe K, Yokozeki K, Torichigai T, Sakata K. High Durability Concrete using Mineral Admixtures cured with  $\text{CO}_2$  Gas. *Journal of Japan Concrete Institute*. 2007 Jul;45(7):31–7.
  16. Tsuyoshi S, Nobuaki O, Tatsuya Y, Saphouvong K. Permeability of Sulfate Ions in Cementitious Materials with Autoclave Curing and Accelerated Carbonation Curing Using  $\gamma$ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ . *Journal of the Society of Materials Science*. 2011 Apr;60(4):332–8.
  17. Jang BS, Kwon YG, Choi SW, Lee KM. Fundamental properties of cement composites containing lightly burnt MgO powders. *Journal of the Korea Concrete Institute*. 2011 Apr;23(2):225–33.
  18. C,Unluer, A,Al-Tabbaa. Impact of hydrated magnesium carbonate additives on the carbonation of reactive MgO cements. *Cement and Concrete Research*. 2013 Dec;54:87–97.