

핵자기 공명을 활용한 가열에 따른 나노실리카 혼입 시멘트 페이스트 내 칼슘실리케이트 수화물 구조 변화 해석

Investigation on the Structural Changes of Calcium Silicate Hydrates in Nanosilica-incorporated Cement Pastes exposed to Heating using Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

서형원* 리패기* 유준성** 배성철***
Suh, Heongwon Li, Pei-Qi Liu, Jun-Xing Bae, Sungchul

Abstract

When concrete is exposed to fire, the thermal decomposition of hydrates of Portland cement paste results in critical damage to the concrete structure of a building. Recently, nanosilica arose as the effective nano-additive which can enhance the thermal resistance of the cementitious materials. However, the mechanism of the enhancement was not elucidated specifically. In this study, we investigated the properties of calcium silicate hydrates (C-S-H) of the nanosilica incorporated cement paste after heating to different heating temperatures (200°C, 500°C, and 800°C) by ^{29}Si nuclear magnetic resonance. The results showed that the polymerization of C-S-H of nanosilica incorporated samples was larger than ordinary cement paste after heating to 200°C, and C-S-H formed during heating process to 500°C due to the pozzolanic reaction during heating process.

키워드 : 화재, 나노실리카, 핵자기 공명 분석 기술
Keywords : fire, nanosilica, nuclear magnetic resonance

1. 서론

시멘트 페이스트는 고온 노출 후 수화물 분해로 인하여 물리화학적 성능이 저하되는 것으로 알려져있으나, 나노실리카(NS) 혼입이 포졸란 반응을 통해 시멘트 페이스트의 내화성능 향상에 도움을 준다는 연구 사례들이 존재한다. 그러나, NS의 시멘트 페이스트 내화성능 향상 메커니즘은 나노스케일로서 구체적으로 증명된 바가 없다. 본 연구에서는 NS의 혼입이 시멘트 페이스트의 고온 가열 시 칼슘실리케이트 수화물 (C-S-H)에 미치는 영향을 핵자기 공명 분석 기술을 활용하여 분석하였다.

2. 재료 및 시험체 제작

시멘트와 NS(SG-SO100, particle size 100 nm, Sukgyung, Korea)의 혼입 비율은 표 1과 같이 제작되었다. w/b = 0.4 로 제작되었으며 증류수를 사용하였고, 각 샘플들은 28 일 양생 후 실험에 사용되었다. 핵자기 공명 분광기(^{29}Si NMR, 500Mhz Solid State ^{29}Si NMR, JEOL, Japan)를 사용하여 규산염 사면체의 연결 구조를 파악하였다. 각 샘플들은 200 °C, 500 °C, 800 °C 로 가열 뒤 수화정지를 시킨 후 핵자기 공명 분석을 실시하였다. 공유 산소의 수에 따라 0개(-64 ~ -74 ppm), 1개(-78 ~ -82 ppm), 2개(-84 ~ -90 ppm), 3개(-94 ~ -98 ppm), 4개(-102 ~ -112 ppm)를 가지는 규산염의 분포를 Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 그리고 Q^4 로 표시하였다. 가열은 10 °C/1분 의 속도로 가열 후 목표 온도에서 2시간 동안 온도를 유지 후 자연냉각을 통해 40 °C가 도달하는 가열 프로그램으로 진행하였다.

표 1. 샘플별 재료 물성 비

	Cement(g)	Nanosilica (g)	Water(g)
OPC	100	0	40
NS10	90	10	40

* 한양대학교 건축공학부 석·박통합과정
** 한양대학교 건축공학부 박사과정
*** 한양대학교 건축공학과 조교수, 교신저자(sbae@hanyang.ac.kr)

3. 실험 결과

가열 전 샘플에서는 10NS가 OPC에 비하여 Q^2 peak가 크게 나타났으며, 이는 10NS의 C-S-H가 중합도(Polymerization)가 높음을 의미한다. 이는 NS의 혼입에 의해 양생과정 동안 포졸란 반응을 통한 C-S-H 생성이 있었기 때문이다.

200 °C 가열 이후에는 10NS와 OPC 샘플 모두 가열 전 샘플들에 비하여 Q^1 , Q^2 peak들이 크게 나타났으며 이는 고온으로 인해 시멘트 매트릭스 내의 미수화 시멘트 클링커가 수화되어 수화물들이 추가적으로 생성되었기 때문이다.

500 °C 가열 이후에는 10NS와 OPC 모두 Q^1 , Q^2 peak들이 낮아짐을 알 수 있는데, 이는 C-S-H가 고온에 의해 중합도가 낮은 C-S-H로 분해되었기 때문이다. 하지만, 10NS의 Q^1 , Q^2 peak들은 OPC의 peak들에 비해 크게 분포하는데, 이는 10NS가 500 °C 가열 프로그램 도중 고온에 의해 포졸란 반응을 추가적으로 진행을 하여 새로운 C-S-H가 생성되는 현상이 기존에 있던 C-S-H가 낮은 중합도로 분해되는 과정과 동시에 발생하였기 때문이다.

800 °C 가열 이후에는 10NS와 OPC의 기존 Q^1 , Q^2 peak들이 모두 사라지고 강한 Q^0 peak들이 나타남을 확인할 수 있으며 이는 C-S-H가 고온에 의해 완전히 분해되었기 때문이다. 특별히 10NS에서는 새로운 Q^2 peak들을 확인할 수 있는데 이는 wollastonite가 새롭게 생성되었음을 나타낸다.

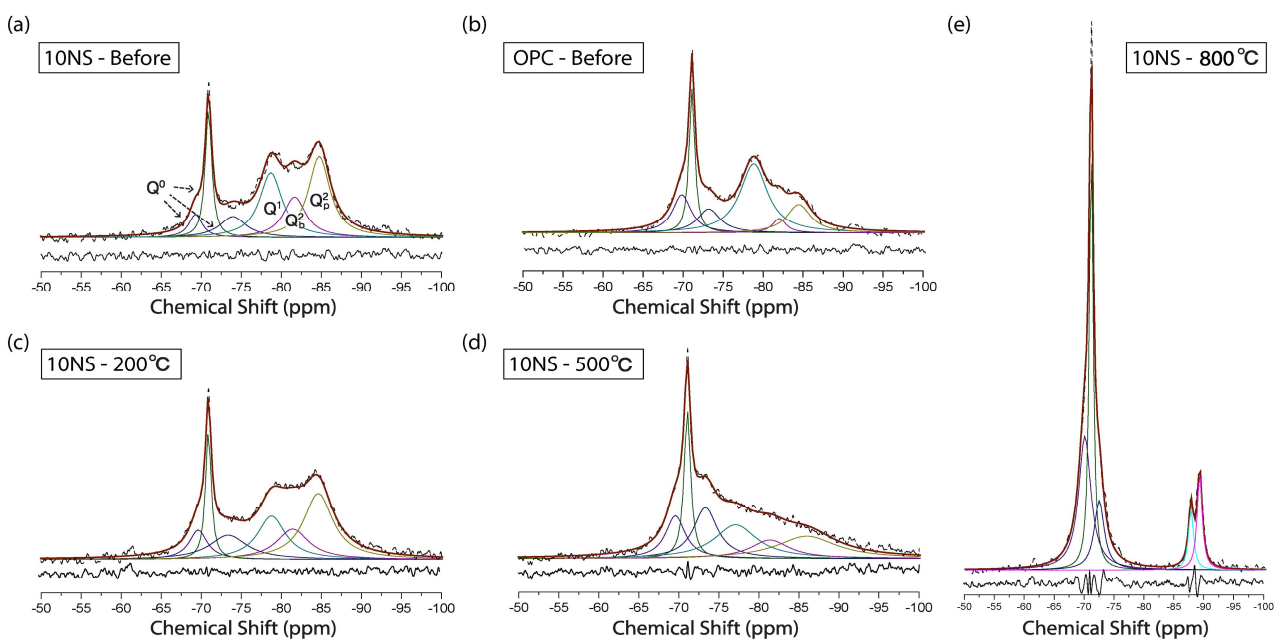


그림 a. 가열 전 10NS 샘플 NMR 데이터 그림 b. 가열 전 OPC 샘플 NMR 데이터
 그림 c. 200 °C 가열 후 10NS NMR 데이터 그림 d. 500 °C 가열 후 10NS 샘플 NMR 데이터 그림 e. 800 °C 가열 후 10NS 샘플 NMR 데이터

4. 결론

고체 핵자기 공명 분광기를 통한 NS 혼입 시멘트 복합체의 C-S-H 분석 결과, 10NS 샘플에서 OPC에 비해 가열 전, 200 °C 가열 후, 500 °C 가열 후에 Q^2 peak이 크게 나타났다. 500 °C 가열 후에는 가열 프로세스 도중 NS에 의한 포졸란 반응에 의해 C-S-H가 추가적으로 생성되어 넓은 Q^2 peak이 OPC에 비하여 분명하게 나타났으며 이는 NS 혼입 시 500 °C 가열 후에도 강도 저하를 저감시키는 원인이 될 것으로 분석된다. 800 °C 가열 이후에는 10NS와 OPC 모두 C-S-H가 분해되는 것으로 확인되었고, 10NS에서만 wollastonite의 생성을 확인할 수 있었다.

Acknowledgement

본 연구는 한국연구재단의 연구비지원(NRF-2020R1A4A1019074)에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Pawel Sikora, Mechanical and microstructural properties of cement pastes containing carbon nanotubes and carbon nanotube-silica core-shell structures, exposed to elevated temperature, Cement and Concrete Composites, Vol.95, pp.193~204