



보통 포틀랜드 시멘트의 수화에 미치는 C-S-H계 조강제의 영향

정용* · 유동우 · 이승현

<군산대학교 신소재공학과>

1. 서 론

시멘트는 물과 반응하게 되면 수화반응이 일어나 점차 유동성이 감소하고 경화되기 시작하여 시간이 경과함에 따라 강도가 증가하게 된다. 이러한 과정을 시멘트의 응결·경화 과정이라고 하며, 초기에 높은 강도를 얻기 위해 이 응결·경화 과정을 촉진시키는 혼화제를 조강제라고 한다. 조강제는 고로 슬래그나 플라이 애시 등의 혼화제를 시멘트 대체 재료로 사용할 시, 초기 강도가 저하되는 문제점을 개선하기 위해 사용되고, 그 외에, 기온이 낮은 겨울철에도 콘크리트 타설을 가능하게 하고 공사 현장에서의 건설 장비 및 인력 활용성을 증가시키기 위한 목적으로 주로 사용되고 있다. 기존에 사용되고 있는 조강제의 수화 촉진 물질로는 칼슘이나 나트륨의 염화물, 질산염 등이 있다. 이러한 촉진 물질들의 효과는 용해에 의한 촉진으로 물과 함께 첨가하여 시멘트와 반응시키면, 확산 속도가 빠른 음이온의 영향으로 시멘트 구성 화합물인 Alite(C_3S)의 Ca^{2+} 용출이 촉진되고, 용액 중의 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)의 과포화도가 높아져서, 시멘트 겔(C-S-H Gel) 등 수화생성물의 생성이 활발하게 되어 초기강도가 증가한다. 하지만, 수화 반응 초기에 C_3S 주위에 두껍게 생겨난 수화물 층에 의해 시간이 지남에 따라 C_3S 의 반응이 저하되어, 초기강도는 증가하나 장기강도가 현저하게 억제되는 경향이 있다. 이외에도, 기존의 조강제의 한계점은 사용량에 비해 수화 촉진 효과가 적은 경우, 염화물이 혼합되는 경우, 타 혼화제의 성능을 방해하는 경우 등이 있다. 이러한 한계점을 극복하기 위하여 시멘트 수화생성물인 C-S-H(Calcium Silicate Hydrate)를 나노 입자 크기로 합성하여, 시멘트의 초기 수화 반응 촉진 물질로 사용하는 것이 현재 여러 방면으로 연구되고 있다. C-S-H 입자를 수화 촉진 물질로 사용하는 C-S-H계 조강제의 효과로는, 모르타르나 콘크리트 배합 중에 C-S-H계 조강제를 물과 함께 첨가하였을 때, 조강제 내에 현탁되어 있는 C-S-H 입자들이 시멘트 수화반응의 초기단계에서 시멘트 수화물의 핵으로 작용한다. 이 때, 핵의 형성 및 성장은 용액 중에서 일어나기 때문에, C_3S 의 반응을 저해하지 않아 기존의 조강제

의 C_3S 반응 저하에 따른 장기강도 저하 문제를 개선할 수 있는 것으로 보고된 바 있다. 그러나, 첨가된 C-S-H 입자의 핵 형성 및 성장으로 인한 시멘트 초기 수화 촉진 메커니즘이 이론적으로는 잘 알려져 있으나, 분석을 통해 명확하게 규명된 바 없기 때문에, 본 연구에서는, C-S-H계 조강제의 제조 방법 및 수화 촉진 성능에 대해 평가하고 수화 반응 특성을 분석하여 보통 포틀랜드 시멘트에 미치는 C-S-H계 조강제의 영향에 대해 고찰해보고자 한다.

2. C-S-H계 조강제

2.1 C-S-H계 조강제 원료

출발 물질로 저렴한 가격과 우수한 용해성을 이유로 $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ 시약급 분말과 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 시약급 분말을 사용하였다. 그리고, C-S-H계 액상 조강제 제조 시에 C-S-H 입자의 성장을 지연시켜 나노 크기의 C-S-H 입자를 만들기 유리하게 하기 위해 폴리카르본산계 분산제를 사용하였다.

2.2 C-S-H계 조강제의 제조 상 목표

본 연구에서는 C-S-H계 조강제 제조 시, 수화 촉진 성능을 기준으로 폴리카르본산계 분산제의 첨가 적정량을 확립하고, 합성된 C-S-H 입자의 형태를 확인하고자 하였다. 그리고, 콘크리트 내구성 저하의 원인이 되는 C-S-H계 조강제 내의 Na 성분을 제거하고 제조한 C-S-H계 조강제의 수화 촉진 성능을 평가하고자 하였다.

2.3 제조 방법

물 60 ml에 폴리카르본산계 분산제를 실험 조건에서 설정한 양만큼 희석하여 PCE 혼합 용액을 준비한다. 그리고, 180 ml의 물에 63.84 g (300 mmol)의 $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ 분말을 용해시켜 Na_2SiO_3 수용액을 만들고 90 ml의 물에 70.8 g (300 mmol)의 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 를 용해시켜 $Ca(NO_3)_2$ 수용액을 만든다. 기계식 교반기를 이용하여 PCE 혼합 용액을 1000 rpm의 속도로 교반하며 동시에, Na_2SiO_3 수용액과 $Ca(NO_3)_2$ 수용액을 적가시킨다. 동일 속도로 20분 동안 적가시킨 후 1시간 동안 교반하여 혼합한다. 제조된 C-S-H

Table 1 연구용 시멘트(RC)의 물리 및 화학적 특성

	물리적특성		화학조성(%)											
	Density (g/cm ³)	Blaine (cm ² /g)	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	etc	Total
RC	3.15	3340	0.23	2.13	4.63	19.2	0.14	3.13	1.33	65.0	0.30	3.51	0.4	100

계 액상 조강제를 4500 rpm의 속도로 10분 동안 원심 분리하여 상등액을 분리한 후 가라앉은 C-S-H 입자를 증류수로 세척한다.

3. 실험 방법

3.1 실험 재료

본 연구에서는 자체 제작한 시멘트를 사용하였다. 현제 시판되고 있는 포 시멘트에는 혼합재 및 혼합제가 포함되어 있을 수 있고, 각 성분들을 일정하게 공급받기 어렵기 때문에, 시멘트 본연의 특성만을 해석하기 난해할 것으로 판단되어, 직접 공수한 클링커 95%와 탈황 석고 5%를 혼합하여 연구용 시멘트를 제작하였다. 본 연구에서 사용한 연구용 시멘트의 물리 및 화학적 특성은 Table 1에 나타내었다.

3.2 수화열

본 연구에서는 C-S-H계 조강제 제조 시, 폴리카르보산계 분산제 첨가량에 따른 초기 수화 발열 속도를 비교하고, 본 연구에서 제조한 C-S-H계 조강제의 수화 촉진 성능을 확인하기 위하여 수화열 측정을 진행하였다. 실험은 물과 C-S-H계 조강제를 각 배합 조건에 따라 계량 및 혼합한 후 시멘트를 투입하여 동일 시간동안 교반 후 수화열 측정 장비의 챔버에 각각 투입하여 수화열을 40시간 동안 측정하였다. C-S-H계 조강제의 첨가 비율은 고품분을 기준으로 시멘트에 대한 wt%로 첨가하였으며, 고품분을 제외한 나머지를 물로 계산하고 첨가하는 물의 양에 치환하여 첨가하였다.

3.3 모르타르 압축 강도

본 연구에서는 C-S-H계 조강제 제조 시, 폴리카르보산계 분산제 첨가량에 따른 초기 강도 증진 효과를 비교하고 본 연구에서 제조한 C-S-H계 조강제의 재령 별 압축 강도를 평가하기 위해 모르타르 압축 강도 측정을 진행하였다. 본 실험에서는 5cm×5cm×5cm 입방체 물드를 사용하여, KSL 5109(수경성 시멘트 페이스트 및 모르타르의 기계적 혼합방법)에 준하여 공시체를 제조한 후 온도 20°C, 상대습도 90% 이상에서 24시간 경과한 후 탈형하여 수중양생 시켰다. 각 재령별 모르타르 압축강도를 KSL 5105 (수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법)에 준하여 8시간, 16시간, 1일, 3일, 7일, 28일에 압축강도를 측정하였다. 본 실험의 모르타르 물-결합재 비는 0.5, 모래-결합재 비는 3.0 조건으로 진행하였고, C-S-

H계 조강제의 첨가 비율은 수화열 측정과 같은 조건으로 진행하였다.

3.4 주사 전자 현미경 (SEM)

3.4.1 C-S-H 입자 형태 분석

본 연구에서는 C-S-H계 조강제 제조 시 PC계 분산제 첨가량에 따른 C-S-H 입자의 형태를 평가하기 위해 FE-SEM 분석을 진행하였다. 건조 과정 중에서의 C-S-H 입자 성장을 최소화시키기 위해 동결 건조를 진행하였고, 분석은 SEM-EDS (S-4800+EDS, HITACHI) 분석 장비를 이용하여 진행하였고, 측정 조건은 3 kV, 10 μA, 작업거리는 4.8 mm로 설정하였다.

3.4.2 페이스트 미세구조 분석

본 연구에서는 C-S-H계 조강제의 수화 촉진 메커니즘을 파악하기 위해 페이스트 미세 구조 분석을 진행하였다. 측정 샘플은 각 배합에 따라 페이스트를 제작하여 계획된 재령에 따라 수화 시켰고, 재령에 도달한 샘플은 5 mm 이하의 크기로 분쇄하여 아세톤에 24시간 수화 정지 시킨 후, 40°C 건조기에서 24시간 동안 건조하였다. 샘플의 물-결합재 비는 0.5로, 진행하였고, C-S-H계 조강제의 첨가 비율은 고품분을 기준으로 시멘트 대비 3 wt%로 첨가하였으며, 고품분을 제외한 나머지를 물로 계산하고 첨가하는 물의 양에 치환하여 첨가하였다.

3.5 입도 분석기

본 연구에서는 C-S-H계 조강제 제조 시, PC계 분산제 첨가량에 따른 C-S-H 입도 분포를 평가하기 위해 입도 분석을 진행하였다. 본 연구에서 사용한 레이저 회절 입도 분석기는 Sympatec GmbH사의 HELOS 모델로써, 건식 방법과 습식 방법이 모두 가능하며, 분말 및 액상 등 다양한 형태의 시료에 대한 입도 분석이 가능하며, 측정 범위는 0.1 μm ~ 3500 μm이다. 본 연구에서는 습식 방법을 이용하였다.

3.6 유도결합 플라즈마 방출 분광기 (ICP-OES)

본 연구에서는 증류수 세척 방법을 통한 C-S-H계 액상 조강제 내의 오염 성분 제거 확인을 위하여 유도결합 플라즈마 방출 분광기(ICP-OES) 분석을 진행하였다. 증류수 세척으로 인해 제거된 오염 성분 중에서 Na성분을 검출하기 위하여 증류수 세척 후 원심분리를 통해 걸러낸 상등액의 성분을 분석하였다. 본 연구에서는 Thermo사의 ICAP7400DUO 모델을 사용하였다.

3.7 원소 분석기

본 연구에서는 증류수 세척 방법을 통한 C-S-H계 액상 조강제 내의 오염 성분 제거 확인을 위하여 원소 분석을 진행하였다. 증류수 세척으로 인해 제거된 오염 성분 중에서 N, C 성분을 검출하기 위하여 증류수 세척 후 원심분리를 통해 걸러낸 상등액의 성분을 분석하였다. 본 연구에서 사용한 장비는 Thermo Fisher Scientific사의 FlashSmart 모델로, 다양한 유기물의 성분을 분석할 수 있고, 최소 100 ppm 단위까지 측정 가능하다.

3.8 X선 회절 분석기 (X-ray Diffractometer)

3.8.1 각 재령 별 페이스트 XRD 분석

본 연구에서는 각 재령 별에서의 C₃S의 생성량을 분석하기 위해 XRD 분석을 진행하였다. 내부표준법을 이용하여 C₃S 반응률을 계산하기 위해 내부표준물질로 α-Al₂O₃ 10% 첨가하였고, 분석은 PANalytical사의 EMPYREAN 모델의 X선 회절 분석기를 사용하였으며, 40 kV, 30 mA의 조건 하에서 Cu-Kα 단일 파장 (λ=1.5406 Å)을 사용하여 step-scan 방식으로 회절 값을 기록하였다. 5~75°의 2θ 구간에서 주사 간격은 0.026°, 주사 시간은 1시간으로 설정하여 데이터를 수집하였다.

3.8.2 각 재령 별 페이스트 XRD 분석

XRD Data 해석에는 분석 프로그램인 High score plus를 이용하였다. C₃S 반응률을 계산하기 위해 C₃S Peak 중 겹치지 않는 단일 Peak인 29.4°부근의 Peak와 α-Al₂O₃의 Peak 중 단일 Peak인 35.4°부근의 Peak를 각각 선정하여 각 재령에 따른 해당 Peak 면적을 계산하고, 계산 값을 하단의 식에 대입하며 C₃S 반응률을 계산하였다.

$$C_3S \text{의 반응률 (\%)} = 100 - \frac{\frac{\text{수화 시료의 } C_3S \text{ Peak 면적}}{\text{미수화 시료의 } C_3S \text{ Peak 면적}} \times \frac{100}{100 - \text{강열감량}}}{\frac{\text{수화 시료의 } \alpha - Al_2O_3 \text{ Peak 면적}}{\text{미수화 시료의 } \alpha - Al_2O_3 \text{ Peak 면적}} \times \frac{100}{100 - \text{강열감량}}}$$

4. 실험 결과

4.1 분산제 첨가량에 따른 수화 발열 속도 비교

Fig 1은 PC계 분산제 첨가량에 따른 C-S-H계 조강제의 수화 촉진 효과를 수화발열 속도 그래프로 나타낸 결과이다. C-S-H계 조강제를 첨가한 경우, 첨가하지 않은 OPC보다 시멘트 수화 반응이 촉진되었고, 수화 촉진 성능은 분산제 첨가량이 2.4 wt%인 경우, 3.6 wt%인 경우, 1.2 wt%인 경우, 0 wt%인 경우 순으로 뛰어나게 나타났다. 따라서, C-S-H계 조강제 제조 시, 적정량의 분산제의 첨가로 인하여 작아진 C-S-H 입자는 큰 비표면적으로 인해 핵으로 작용하기 유리하여 수화 촉진 효과가 증가하지만, 적정량 이상의 분산제를 첨가할 시, 용액 중에 남아 있는 미반응 분산제 성분의 수화 지연성의 영향으로 오히려 수화 속도가 지연되는 것으로 판단된다.

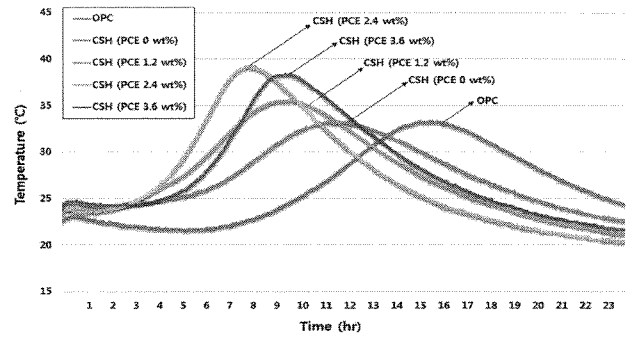


Fig. 1 분산제 첨가량에 따른 수화 발열 속도 비교

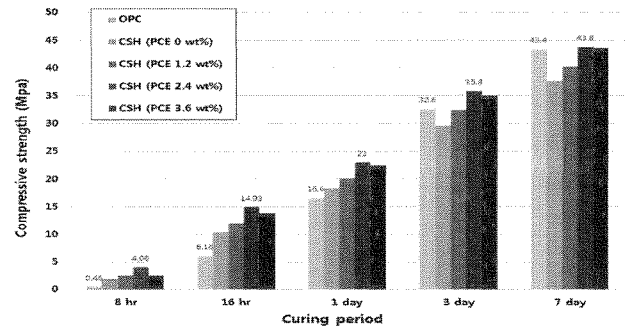


Fig. 2 분산제 첨가량에 따른 초기 압축 강도 비교

4.2 분산제 첨가량에 따른 초기 압축 강도 비교

Fig. 2는 PC계 분산제 첨가량에 따른 C-S-H계 조강제의 초기 강도 증진 효과를 압축 강도 비교 그래프로 나타낸 결과이다. 수화 발열 속도 비교 결과와 비슷한 경향으로, 재령 1일까지의 초기 강도 증진 효과는 분산제 첨가량이 2.4 wt%인 경우, 3.6 wt%인 경우, 1.2 wt%인 경우, 0 wt%인 경우 순으로 뛰어나게 나타났다. 그리하여, 본 연구에서의 분산제 첨가 적정량은 수화 촉진으로 인한 초기 강도 증진 효과가 상대적으로 가장 높은 2.4 wt%로 확립하였다.

4.3 분산제 첨가량에 따른 C-S-H 입자의 형태

Fig 3은 PC계 분산제 첨가량에 따른 C-S-H 입자의 형태를 FE-SEM을 이용하여 비교한 결과이다. 분산제를 첨가하지 않은 샘플의 경우, C-S-H 입자는 포일 형태를 띄며, 크기는 마이크로 단위로 100,000 배율의 사진에서는 확인이 불가능했다.(Fig. 3a) 분산제를 1.2 wt% 첨가한 샘플의 경우, C-S-H 입자는 구형에 가까운 나노 입자들이 응집되어 있는 형태를 보였고, 1차 입자의 크기는 대략 40 ~ 50 nm 정도로 확인되었다(Fig. 3b). 그리고, 분산제를 2.4 wt% 첨가한 샘플의 경우는 C-S-H 입자가 대부분 구형 나노 입자들로 응집 되어 있는 형태를 보였고, 1차 입자의 크기는 30 ~ 40 nm 정도로 확인되었다(Fig. 3c). 따라서, 분산제 첨가량이 증가할수록 C-S-H 1차 입자의 크기가 감소되며 구형의 형태를 띄는 것을 확인할 수 있

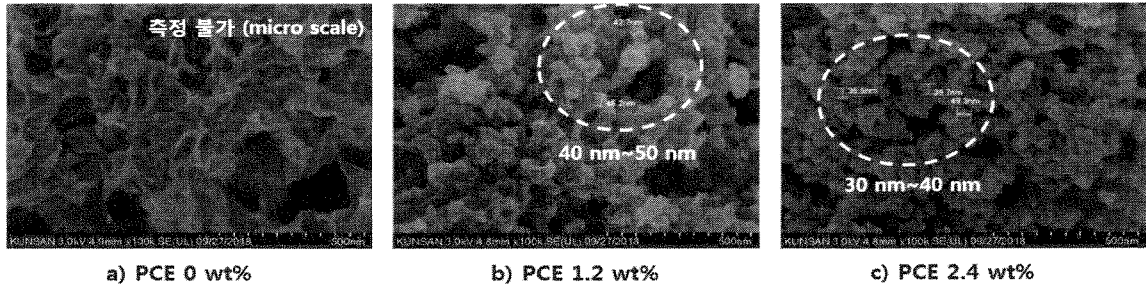


Fig. 3 분산제 첨가량에 따른 C-S-H 입자의 형태 비교 (100,000배)

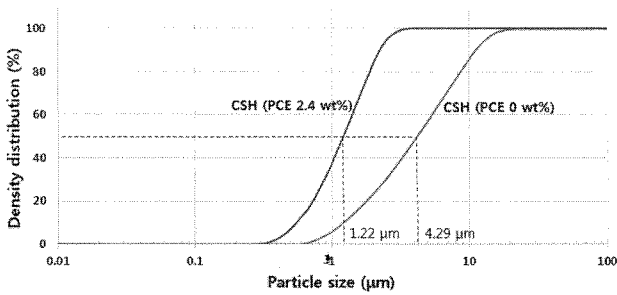


Fig. 4 C-S-H 입자의 입도 분포

Table 2 ICP-OES 측정 결과

	Na (%)	Ca (%)	Si (%)
1차 상등액	0.164	0.007	0.001
2차 상등액	0.098	0.003	N/A
3차 상등액	0.051	0.001	N/A

Table 3 원소 분석 결과

	N (%)	C (%)
1차 상등액	2.094	0.116
2차 상등액	0.774	0.061
3차 상등액	0.409	0.016

었고, C-S-H계 조강제 제조 시 PC계 분산제 첨가량을 조절함으로써, C-S-H의 1차 입자 크기 제어가 가능한 것으로 판단된다.

4.4 분산제 첨가량에 따른 C-S-H 입자의 입도 분포

Fig. 4는 PC계 분산제 첨가량에 따른 C-S-H 입도 분포를 누적분포 그래프로 나타낸 결과이다. 분산제를 첨가하지 않은 샘플의 경우, C-S-H의 평균입도는 4.29 μm 크기를 나타냈고, 분산제를 2.4 wt% 첨가한 샘플의 경우, C-S-H의 평균입도는 1.22 μm 크기를 나타냈다. FE-SEM 분석 결과를 참고하였을 때, 마이크로 크기의 입자는 2차 입자로, 1차 입자들의 응집체일 것으로 판단된다. 그리고, 분산제 첨가 후 분산제의 분산 효과에 의해 C-S-H의 평균 입자 크기가 감소하는 것으로 판단된다.

4.5 ICP-OES 분석을 통한 오염 성분 제거 확인

Table 2의 ICP-OES 분석 결과, Na 성분이 측정된 샘플의 총 량에 대한 함유량으로, 1차 상등액에서 0.164%, 2차 상등액에서 0.098%, 3차 상등액에서 0.051% 검출되었으며, Ca 성분과 Si 성분은 극소량 검출되었다. 이로 인해 증류수 세척 방법을 통해 Na 성분이 제거되었음을 확인할 수 있었다. 제거 원인은 용해도가 높은 Na 성분이 증류수에 용해되어, 세척 시에 제거된 것으로 판단된다.

4.6 원소 분석을 통한 오염 성분 제거 확인

Table 3의 원소 분석 결과, N 성분이 측정된 샘플의 총 량에 대한 함유량으로, 1차 상등액에서 2.094%, 2차 상

등액에서 0.774%, 3차 상등액에서 0.409% 검출되었고, C 성분이 1차 상등액에 0.116%, 2차 상등액에서 0.061%, 3차 상등액에서 0.016% 검출되었다. 이로 인해 증류수 세척 방법을 통해 N 성분이 제거되었음을 확인할 수 있었고, ICP-OES 분석 결과를 참고하였을 때, C-S-H계 조강제 내의 NaNO₃이 제거된 것으로 판단된다. 그리고, 검출된 C 성분은 첨가해준 PC계 분산제의 유기 탄소 성분으로 판단되며, 증류수 세척으로 인해 C-S-H계 조강제 내의 미반응 PC계 분산제 성분이 제거된 것으로 판단된다.

4.7 Pure C-S-H계 조강제 첨가량에 따른 수화 발열 속도 비교

본 연구에서는 원심분리를 이용한 증류수 세척방법을 통해 오염 성분을 제거한 C-S-H계 조강제를 Pure C-S-H계 조강제로 명명하였고, Pure C-S-H계 조강제 첨가량에 따른 수화 촉진 효과를 Fig. 5의 수화발열 속도 그래프로 나타내었다. 조강제 첨가량이 고행분 기준으로 시멘트 대비 1%, 2%, 3%로 증가할수록 수화 발열 속도는 점점 촉진되었고, 오염 성분이 제거 후에 C-S-H계 조강제의 성능이 향상 되었다. Pure C-S-H계 조강제를 3% 첨가한 샘플의 경우에는, C-S-H계 조강제를 3% 첨가한 샘플보다 약 2시간 수화가 촉진되었고, OPC보다는 약 10시간 수화가 촉진되었다. 이로써, C-S-H계 조강제 사용 시, 첨가량을 조절하여 필요한 수화 촉진 성능을 얻을 수 있을 것으로 판단되며, 오염 성분이 제거된 후에 수

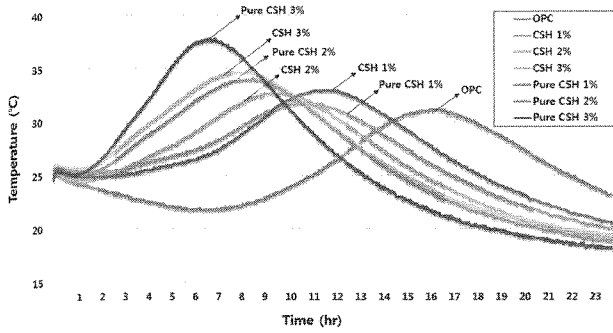


Fig. 5 Pure C-S-H계 조강제 첨가량에 따른 수화 발열 속도 비교

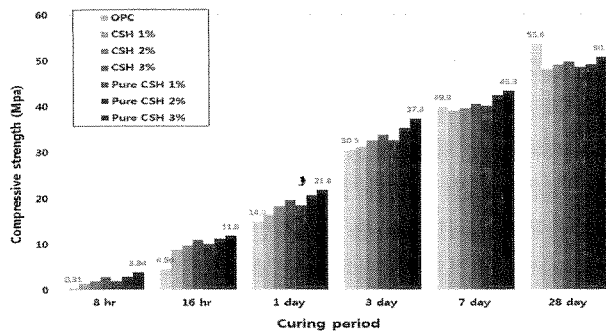


Fig. 6 Pure C-S-H계 조강제 첨가량에 따른 수화 발열 속도 비교

화 촉진 성능이 향상된 원인은 증류수 세척방법을 통해 수화반응을 지연시키는 특성을 갖는 용액 중의 미반응 분산제 성분이 제거되었기 때문으로 판단된다.

4.8 Pure C-S-H계 조강제 첨가량에 따른 압축 강도 비교

Pure C-S-H계 조강제 첨가량에 따른 수화 촉진 효과를 Fig. 6의 압축강도 비교 그래프로 나타내었다. 수화열 측정 결과와 비슷한 경향으로, 조강제 첨가량이 고형분 기준으로 시멘트 대비 1%, 2%, 3%로 증가할수록 초기 강도 증진 효과는 점점 향상되었으며, Pure C-S-H계 조강제를 3% 첨가한 샘플에서 OPC 대비 활성화도 지수가 재령 8시간에서 1238%, 재령 16시간에서 259%, 재령 1일에서 146%, 재령 3일에서 122%, 재령 7일에서 109%를 나타내며 가장 뛰어난 초기 강도 증진 효과를 확인할 수 있었다. 하지만, 재령 28일에서 OPC 대비 활성화도 지수가 94%를 나타내며, 재령 28일 이후에 OPC보다 강도가 저하되는 경향을 보였는데, 본 연구에서는 이에 대한 원인을 파악하기 위해 FE-SEM을 이용한 페이스트 미세구조 분석, XRD Peak 면적 계산을 통한 C₃S 반응률 분석을 진행하여 C-S-H계 조강제의 시멘트 수화 촉진 메커니즘에 대해 고찰하였다.

4.9 FE-SEM을 이용한 페이스트 미세 구조 분석

Fig 7, 8은 FE-SEM을 이용하여 페이스트 미세 구조를

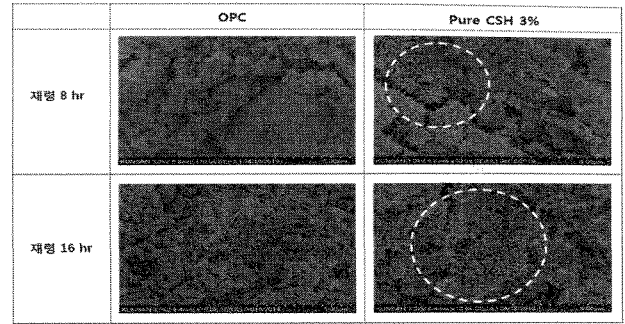


Fig. 7 페이스트 내의 수화물의 형태 비교 (10,000배)

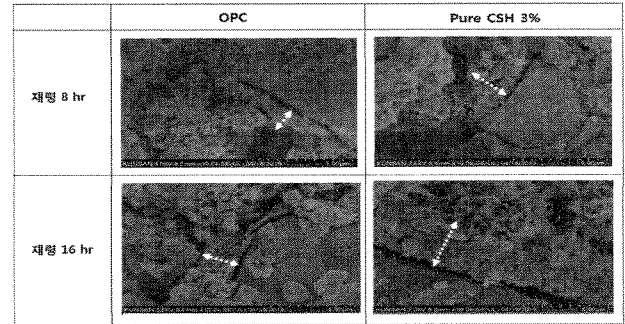


Fig. 8 시멘트 입자 표면의 수화물 층의 두께 비교 (10,000배)

분석한 결과이다. Fig 7은 각각 재령 8시간, 16시간에서 수화 정지한 샘플을 10,000 배율에서 수화물의 형태를 측정하였다. C-S-H계 조강제 첨가 후 같은 재령에서 수화물의 성장이 더 활발하게 진행된 모습을 확인할 수 있었다. 원인은 첨가된 C-S-H 입자들이 수화물의 핵으로 작용하여 수화물의 생성 및 성장을 촉진시킨 것으로 판단된다. Fig 8은 각각 재령 8시간 16시간에서 수화 정지한 샘플을 10,000 배율에서 시멘트 입자 주위에 생긴 수화물의 형태를 측정하였다. C-S-H계 조강제 첨가 후 같은 재령에서 시멘트 입자 주위에 생긴 수화물 층이 더 두껍게 나타난 것으로 확인되었다. 원인은 첨가된 C-S-H 입자가 용액뿐만 아니라, 시멘트 입자 표면에서도 핵으로 작용하여 수화반응을 촉진시키는 것으로 판단된다.

4.10 XRD Peak 면적 계산을 통한 C₃S 반응률 분석

본 연구에서 XRD Peak 면적 계산을 통해 구한 C₃S의 반응률을 Fig. 9의 그래프로 나타내었다. C-S-H계 조강제가 첨가된 샘플의 경우, C₃S의 반응률이 재령 8시간, 16시간, 1일, 3일에서 OPC보다 높게 나타났다. 원인으로서는, 첨가된 C-S-H 입자는 수화 반응 초기에 용액뿐만 아니라, C₃S 입자 표면에서도 수화물의 핵으로 작용하는데, 이 때, C₃S 입자 내부와 외부 농도 구배에 의해 C₃S의 Ca⁺ 용출이 촉진하는 것으로 판단된다. 그리고, 재령 7일 이후부터는 C₃S의 반응률이 OPC 보다 낮게 나타나는 것으로 보아, 첨가된 C-S-H 입자는 수화 반응 초기에 C₃S

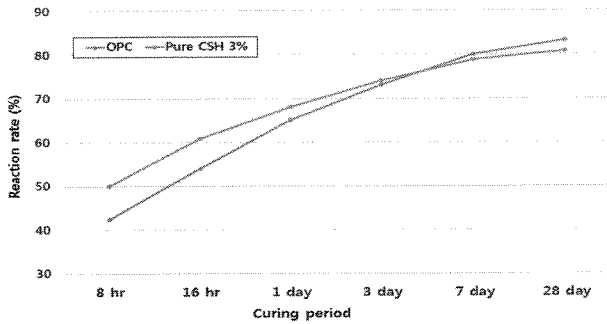


Fig. 9 C₃S 반응률 비교

입자 표면에서도 핵으로 작용하여 C₃S 입자 주위에 두껍게 수화물 층을 형성하고, 이 수화물 층에 의해 시간이 지날수록 C₃S의 Ca⁺이온의 용출이 저해되는 것으로 판단된다. 이와 같은 메커니즘으로 인해 재령 28일에서의 강도가 저하된 것으로 사료된다.

5. 결 론

1) C-S-H계 조강제 제조 시에, 적정량의 PC계 분산제를 첨가하면 수화 촉진 성능이 향상되는 것으로 나타났고, 수화 촉진 성능을 기준으로 PC계 분산제 첨가 적정량을 2.4 wt%로 결정하였다. 수화 촉진 원인은 PC계 분산제 첨가로 인하여 작아진 C-S-H 입자가 큰 비표면적으로 인해 핵으로 작용하기 유리하여 수화 촉진 효과가 증가된 것으로 사료된다. 하지만, 적정량 이상의 PC계 분산제를 첨가하면, C-S-H계 조강제 내의 미반응 PC계 분산제의 영향으로 오히려 초기 수화가 지연되는 것으로 판단된다.

2) C-S-H계 조강제 제조 시에, PC계 분산제의 첨가량이 증가 할수록 합성된 C-S-H의 1차 입자 크기는 점차 감소되며, 구형 형태를 띄는 것으로 나타났고, 본 연구의 분산제 첨가 적정량 2.4 wt%를 첨가하였을 때, C-S-H의 1차 입자 크기는 30~40 nm 크기로 확인되었다. C-S-H 입자는 이러한 1차 입자들이 응집되어 약 1.22 μm 크기의 2차 입자로 형성되어 있는 것으로 판단된다.

3) ICP-OES, 원소 분석기 분석 결과, 본 연구의 원심분리를 이용한 증류수 세척 방법을 통해 장기 강도 저하의 원인이 되는 Na 성분이 대부분 제거되었다. 이는 용해도가 높은 Na 성분이 증류수에 용해되어 제거된 것으로 판단된다. 그리고, 원소 분석 결과, 검출된 탄소 성분은 PC계 분산제의 유기 탄소 성분으로 판단되며, 증류수 세척으로 인해 C-S-H계 조강제 내의 미반응 PC계 분산제 성분이 일부 제거된 것으로 판단된다.

4) 수화열 측정 결과, 조강제 첨가량이 증가할수록 수

화 촉진 성능은 점점 증가하였고, 오염 성분이 제거된 Pure C-S-H계 조강제를 3% 첨가한 샘플이 C-S-H계 조강제를 3% 첨가한 샘플보다 약 2시간 수화가 촉진되었고, OPC보다는 약 10시간 수화가 촉진되었다. 이로 인해, C-S-H계 조강제 사용 시, 첨가량을 조절하여 필요한 수화 촉진 성능을 얻을 수 있을 것으로 판단되며, 오염 성분이 제거된 후에 수화 촉진 성능이 향상된 원인은 증류수 세척으로 인해 미반응 PC계 분산제 성분이 일부 제거되었기 때문으로 사료된다.

5) 압축 강도 측정 결과, Pure C-S-H계 조강제를 3% 첨가한 샘플에서 OPC 대비 활성화 지수가 재령 8hr, 16hr, 1일, 3일, 7일에서 각각 1238%, 259%, 146%, 122%, 109%를 나타내며, 초기 강도 증진 효과를 확인할 수 있었다. 하지만, 재령 28일에서 OPC 대비 활성화 지수가 94%를 나타내며, 재령 28일 이후에 OPC보다 강도가 저하되는 경향을 보였는데, 원인은 페이스트 미세 구조 분석 및 C₃S 반응을 분석 결과, C-S-H계 조강제로부터 첨가된 C-S-H 입자는 수화 반응 초기에 용액뿐만 아니라, 시멘트 입자 표면에서도 핵으로 작용하여 수화반응을 촉진시키는 것으로 판단되며, 이로 인해 C₃S 입자 주위에 두껍게 수화물 층이 형성되고, 이 수화물 층에 의해 시간이 지날수록 C₃S의 Ca⁺이온의 용출이 저해되어 장기 강도가 저하되는 것으로 사료된다.

<참고 문헌>

- [1] Kyung Hwan. K, Retarder, Accelerator and Expansive Admixture. Magazine of the Korea Concrete Institute 8(2), 32-40 (in Korea)
- [2] 민태범, 경화촉진제와 조강시멘트를 사용한 시멘트 페이스트의 강도발현에 대한 기초적 연구, Journal of the Korea Institute of Building Construction, Vol. 13, No. 4
- [3] Jeffrey Thomas, Influence of Nucleation Seeding on the Hydration Mechanisms of Tricalcium Silicate and Cement, J.phys.Chem.C, 2009, 113(11)
- [4] Pascal Bost, Comparison of the accelerating effect of various additions on the early hydration of Portland cement, Construction and Building Materials 113(2016) 290-296
- [5] Markus Schonlein, A TEM study on the very early crystallization of C-S-H in the presence of polycarboxylate superplasticizers: Transformation from initial C-S-H globules to nanofoils, Cement and Concrete Research 106 (2018) 33-39 (2014) 628-631.
- [6] Hailong Ye, Effect of Alkalis on Cementitious Materials: Understanding the Relationship between Composition, Structure, and Volume Change Mechanism, Journal of Advanced Concrete Technology Vol. 15, 165-177, April 2017