경화촉진제와 조강시멘트를 사용한 시멘트 페이스트의 강도발현에 대한 기초적 연구

Fundamental Study on the Strength Development of Cement Paste using Hardening Accelerator and High-Early-Strength Cement

민 태 범¹

조 인 성²

이 한 승^{1*}

Min, Tae-Beom¹

Cho, In-Sung²

Lee, Han-Seung^{1*}

Department of Architectural Engineering, Han Yang University, Sangnok-Gu, Ansan, 426-791, Korea ¹

Research Institute, Chemicon, Jukhyeon-ri, GwanghyeWon-myeon, Jincheon-gun, Chungbuk, 365-834, Korea ²

Abstract

The purpose of this research is to verify the performance of hardening accelerator in cement paste through mechanical performance evaluation and micro structure analysis on hardening accelerator for development of super high early strength concrete. The research results showed that hardening accelerator produced $\text{Ca}(\text{OH})_2$ when hydrated with cement, enhancing the degree of saturation of Ca ion by using differential thermal analysis. Moreover, porosity was reduced rapidly as capillary pores were filled by hydration products of C3S. According to the experiment using hydration measurement testing, when 1% and 3% of accelerator were mixed, hydration rate increased toward the second peak point compared to high early strength cement, before the first peak point disappeared. It turned out that adding accelerator accelerated the hydration rate of cement, especially C3S. The shape of C-S-H is shown depending on the amounts of accelerator added and the production and age of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ by using SEM to observe hydration products. Therefore, it's evident that hardening accelerator used in this research increases amounts of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and accelerates C3S, it is effective for the strength development on early age.

Keywords : super-high-early-strength concrete, hardening accelerator, high early strength cement, microanalysis, C_3S

1. 서 론

1.1 연구의 목적

최근 구조물의 대형화, 고층화, 다기능화가 급속히 진행되면서 콘크리트도 다양한 성능이 요구되어지고 있다. 이러한 건설 산업의 요구에 대응하기 위해 콘크리트의 고성능화가 필요하게 되었으며 고강도, 고유동 및 초조강형 등의 특성을 갖는 콘크리트에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며

토목 및 건축 구조물공사에 있어 전체 공기 단축을 위한 노력이 재료 및 시공적인 측면에서 활발히 진행 중이다[1]. 특히, 동절기에는 콘크리트의 양생 시간이 오래 걸려 이에 따른 보온양생을 위한 에너지 비용이 증가하는 등 문제가 발생하고 있으며[2] 이러한 문제점들에 대한 해결방안으로 콘크리트의 조기강도 향상을 시키는 방법들이 연구 중에 있다. 콘크리트의 조기강도를 발현 시키는 방법은 물리적인 방법과 화학적인 방법으로 구분 할 수 있다[3]. 이 중 물리적인 방법은 분체의 분말도를 증가시키는 방법으로 수화 활성도를 높임으로서 조기강도를 개선하는 방법과, 화학적인 방법으로는 자극제를 사용하여 강도를 개선하는 방안과 강도개선 물질인 CSA(Calcium sulphoaluminate) 등으로 에트링자이트의 생성을 유도하는 방법등을 들 수 있다. 하지만

Received : March 5, 2013

Revision received : June 4, 2013

Accepted : June 11, 2013

* Corresponding author : Lee, Han-Seung

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

©2013 The Korea Institute of Building Construction, All rights reserved.

이와 같은 연구들은 재령 초기압축강도 향상에 한계점이 있다[3]. 또한 건설 현장에서는 공기단축을 위해 더욱더 짧은 재령에 높은 강도를 요구하는 실정이다. 기존 논문에서는 이러한 문제점을 해결하기 위한 연구로 화학적인 방법 중 시멘트 구성물 중 함량이 가장 높은 비율이 차지하고 있는 C_3S 를 자극하는 경화 촉진제를 사용한 연구가 있으며[4,5,6] 경화촉진제의 물리적 특성을 검토한 바 있다. 하지만 기존 연구에 서는 경화촉진제의 성능검증이 충분히 이루어지지 않고 있다[7].

따라서 본 연구에서는 초조강 콘크리트 개발에 앞서서 기존에 사용되었던 경화촉진제에 대한 역학적 성능평가 및 미세분석을 통하여 시멘트 페이스트 내에서 경화촉진제의 성능을 검증하는 것이 목적이며 상온양생 하에서 C_3S 를 다량 함유한 조강시멘트와 경화촉진제를 사용하여 콘크리트 재료기술에 초점을 맞추어 실험적인 연구를 수행하였다.

2. 기존논문 고찰

2.1 경화촉진제의 종류

경화촉진제는 유기염계와 무기염계 두 가지로 구분 할 수 있다. 유기염계 경화촉진제는 아민류, 초산 아크릴산 등의 유기산, 리튬카보네이트, 탄산나트륨, 소듐 글루코네이트 등의 있으며, 아민류의 경우 석고와의 반응에 의해서 Ettringite를 형성하고 생성된 Ettringite가 mono sulfate로의 반응 진행을 촉진시켜 수화촉진 작용을 한다[8].

(a) Diethanol Amine (b) Lithium carbonate (c) Sodium carbonate
Figure 1. Molecular structure of organic hardening accelerator

무기염계 경화촉진제는 염화칼슘, 플루오르화물, 실리케이트, 알루미늄에이트, 티오황산염, 칼슘 포메이트 등이 있다. 이중 칼슘 포메이트 경화촉진제는 C_3S 의 수화반응을 촉진시켜 용액중의 $Ca(OH)_2$ 의 과포화도가 최고에 도달하게 만들며 시멘트 겔(C-S-H Gel)등의 수화생성물의 석출을 매우 활발하게 촉진시켜 초기 강도를 발현시키게 된다. 또한 칼슘포메이트 경화촉진제는 C-S-H Gel의 결정 형상에 영향을 주어 장섬유상의 결정이 조직을 밀실하게 하여 강도를

증진시킨다. 또한 C_3S 가 물과 접촉하면서 Ca^{2+} 이온과 OH^- 이온이 시멘트 페이스트 안으로 흡착하게 될 때 C_3S 의 표면에 gel상을 형성한다. 형성된 gel상은 Ca^{2+} 와 다시 결합하여 C-S-H의 생성과 성장을 유도한다.

(a) calcium chloride (b) Silicate (c)calcium formate
Figure 2. Molecular structure of inorganic hardening accelerator

2.2 본 연구에서 사용된 경화촉진제

시멘트의 강도는 C-S-H와 밀접한 관계가 있다. 이러한 C-S-H는 시멘트의 구성 광물 중 C_3S 와의 반응을 통해 유도 되는 것으로 기존연구자들에 의해 밝혀진바 있다. C_3S 는 시멘트 화합물중 수화가 가장 빠르며 물과의 반응을 통해 먼저 CaO 결합이 끊어져 Ca^{2+} 가 용해되고 과포화 농도에 도달하게 되면 $Ca(OH)_2$ 의 결정이 석출된다. 또한 남아있는 SiO_4^{4-} 는 물과 반응하여 $[Si(OH)_6]^{2-}$ 와 형태의 수소규산이온으로 용해되고 곧바로 축합하여 C_3S 미수화 입자 주변에 gel상을 형성하게 되며 형성된 gel상은 Ca^{2+} 와 다시 결합하여 C-S-H의 생성과 성장을 유도한다.

본 연구에서는 이러한 Ca^{2+} 가 C-S-H의 생성에 많은 영향을 미치는 점을 이용하여 주성분이 Ca^{2+} 인 칼슘계의경화촉진제를 사용하였다. 경화촉진제의 주성분인 Ca^{2+} 는 이온포화도를 빨리 과포화에 도달하게 만들어주며 $Ca(OH)_2$ 의 형성을 촉진 시킨다. 또한 C_3S 입자 주변에 생성된 gel과 결합하여 빠른 시간 내 C-S-H의 생성과 성장을 유도하는 특징이 있다[9,10].

3. 실험개요

3.1 실험개요

본 연구는 초조강 페이스트에 혼입된 경화촉진제 촉진 성능을 고찰하고 이를 바탕으로 촉진제 성능검증을 목적으로 하는 실험적 연구이다. 골재를 혼합하는 경우, 골재의 고유성분이 강도발현에 영향을 주고 미세분석 시 골재성분이 뒤섞여 촉진제 사용으로 생성되는 수화생성물을 제대로 관찰

이 불가능하기 때문에 이를 최대한 배제하기 위하여 시험체의 치수를 줄이고 페이스트 시험체를 제작하여 실험을 실시하였다.

3.2 사용재료

본 실험에서 사용된 시멘트는 C_3S 함유량이 높은 국내A사의 1종 보통포틀랜드 시멘트와 3종 조강시멘트를 사용하였으며 화합물 조성은 Table 1과 같다. 혼화제는 수축저감제가 포함되어 있는 PC계 고성능 감수제를 사용하였으며 경화 촉진제의 특성은 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Compound composition of cement

Type	Compound composition (%)			
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
OPC	50.00	26.00	9.00	9.00
High-Early-Strength Cement	58.17	14.71	6.82	10.29

Table 2. Characteristics of hardening accelerator

Division	Main Component	Form	Color	Density (g/cm ³)
Hardening accelerator	Calcium formate	Powder	White	2.15

3.3 실험체 제작

본 실험에 사용된 배합은 Table 3과 같다. 시멘트 페이스트 제작을 위한 페이스트 비빔은 KS L 5109에 의해 실시하였으며 실험체는 단순 강도 측정만 하기 위하여 50×50×50mm 규격(KS L 5105)으로 제작하였다. W/C비는 경화촉진제의 성능을 최대화 시키는 것을 목적으로 시멘트 사용량을 높여 W/C비를 20%로 설정하였고 경화촉진제는 3수준으로 설정하였다. 또한 시멘트의 종류는 C_3S 의 함량이 다른 일반포틀랜드 시멘트(이하 OPC라고 칭함)와 3종시멘트 두 가지로 사용했으며 양생조건으로는 온도 20℃, 습도 60%로 항온·항습기를 이용하여 기건 양생을 실시하였다.

Table 3. Mix proportion design of cement paste

Specimen	W/C (%)	Unit weight(kg/m ³)		AD (C×%)	HA (C×%)
		W	C		
HA-OPC-0	20	200	1000	2	0
HA-3J-0					0
HA-3J-1	20	200	1000	2	1
HA-3J-3					3

여기서,

W: Water C: Cement
AD: Superplasticizer
HA: Hardening accelerator

3.4 측정항목

본 실험의 측정 항목은 Table 4와 같이 굳지 않은 페이스트와 경화한 페이스트로 나누었다. 또한 경화촉진제의 조강성 성능검증을 위해 실험체의 양생재령은 2, 4, 6, 12시간으로 설정하였다.

Table 4. Measurement items

Division	Experiment factors
Unconsolidated High-Early-Strength Paste	Zero Flow (apply in KS L 5105) Measurement of setting time(KS L 5108) Compressive strength (KS L ISO 679)
Consolidated High-Early-Strength Paste	TG/DTA (Measurement of Ca(OH) ₂ generation) MIP (Measurement of porosity) SEM (Confirmation of hydrate) Conduction Calorimetry (Measurement of hydration heat)

4. 실험결과 및 고찰

본 실험결과 및 고찰에 앞서, 실험을 통해 얻은 각 실험체의 Zero Flow 값, 압축강도, Ca(OH)₂ 생성량, 공극률측정 및 수화열 측정을 경화촉진제 사용량과 재령시간별로 구분하여 각각의 실험 항목의 종합적인 비교·분석을 위해 아래의 Table 5~Table 9에 나타내었다.

Table 5. Zero Flow test results

Division	HA-OPC-0	HA-3J-0	HA-3J-1	HA-3J-3
	220mm	130mm	170mm	180mm

Table 6. Compressive strength test results

Division	Compressive strength (MPa)			
	HA-OPC-0	HA-3J-0	HA-3J-1	HA-3J-3
2h	0	0	0	3.90
4h	0	0.25	1.40	7.80
6h	0	0.5	3.25	11.70
12h	0.95	4.45	22.90	38.40

Table 7. Ca(OH)_2 measurement results

Division	Ca(OH)_2 generation (%)			
	HA-OPC-0	HA-3J-0	HA-3J-1	HA-3J-3
2h	0.05	0.31	0.33	0.43
4h	0.11	0.39	0.49	0.61
6h	0.20	0.47	0.57	0.67
12h	0.29	0.69	0.71	1.12

Table 8. Porosity measurement results

Division	Porosity (%)			
	HA-OPC-0	HA-3J-0	HA-3J-1	HA-3J-3
2h	-	34.5	28.04	17.5
4h	-	23.5	18.6	15.36
6h	-	12.24	10.56	6.48
12h	15.93	7.8	4.3	2.73

Table 9. Conduction Calorimetry results

Division	HA-OPC-0	HA-3J-0	HA-3J-1	HA-3J-3
Calorific Value (J/g)	269.2260	306.7628	301.9927	299.4692

4.1 경화촉진제 첨가량에 따른 유동특성

Figure 3은 경화촉진제 첨가량에 따른 페이스트 Zero Flow 값을 나타낸 그래프이다. Zero Flow 실험 결과 경화촉진제의 함유량이 증가함에 따라 Zero Flow 값은 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 경화촉진제의 성분 중 유동성을 증가시키는 성분이 포함되어 있는 것으로 사료되며 HA-3J-0가 HA-OPC-0보다 유동성이 감소하는 원인은 3종조강시멘트의 분말도 증가로 인하여 나타나는 현상으로 판단된다. 추후 경화촉진제가 유동성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 1종 보통포틀랜드 시멘트와 경화촉진제를 사용한 실험체에 대해서도 유동성평가가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

Figure 3. Zero Flow value in accordance with the content of hardening accelerator

4.2. 경화촉진제 첨가량에 따른 응결실험 결과

Figure 4는 경화촉진제의 사용량에 따른 응결시간을 나타낸 그림이다. 실험결과 HA-3J-3의 실험체에서 초결 및 종결시간이 가장 빨랐으며 경화 촉진제가 첨가되지 않은 HA-3J-0 실험체와는 초결 50분, 종결 125분 차이로 나타났다. 이는 뒤에 기술되어 있는 Ca(OH)_2 의 정량분석 실험결과와 응결실험의 결과를 고찰해 비교 하였을 때 경화촉진제의 주성분인 칼슘이온의 수화반응 인해 Ca(OH)_2 의 급격한 증가로 응결시간이 단축되는 것으로 판단된다. 또한 추후 유동성 확보를 위해 사용하였던 고성능 감수제에 의한 응결 지연 평가도 사료 되어야 할 것으로 사료된다.

Figure 4. Measurement of setting time according to the content of hardening accelerator

4.3. 경화촉진제 첨가량에 따른 Ca(OH)_2 정량분석

Figure 5는 재령별 Ca(OH)_2 함유량비율을 나타낸 것이다. 재령 12시간의 각각의 실험체들의 Ca(OH)_2 함유량을 보면, 경화촉진제를 사용하지 않은 HA-OPC-0 결과 값 0.29%에서 HA-3J-0 실험체의 값 0.69%로 상승했음을 확인할 수 있다. 이는 3종조강시멘트와 1종시멘트의 성분차이로 인해 나타나는 결과로 사료된다. 또한, 경화촉진제를 사용한 실험체 HA-3J-1 실험체의 결과 값 0.54%와 HA-3J-3 실험체의 결과 값 1.12%를 비교하였을 때 역시 크게 상승했음을 확인할 수 있다. 이를 통해 재령시간이 늘어날수록 시멘트 페이스트의 Ca(OH)_2 의 생성량이 증가함을 알 수 있었고, 경화촉진제 첨가량이 증가할수록 Ca(OH)_2 생성량도 증가함을 알 수 있었다. 따라서 TG/DTA 실험결과와 경화촉진제와 시멘트와의 촉진반응으로 Ca(OH)_2 가 초기에 생성되는 것으로 사료되며, Ca(OH)_2 가 초기강도에 영향을 미치는 것을 판단된다.

Figure 5. Quantitative analysis of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ according to age and the content of hardening accelerator

4.4. 경화촉진제 첨가량에 따른 강도특성

Figure 6은 재령별 촉진제 함유량에 따른 압축강도의 변화를 나타낸 것이며 Table 6.에서 “0” 표시한 항목은 몰드 탈형이 불가능 하여 강도측정을 할 수 없었기에 강도는 “0” 으로 표기 하였다. 압축강도 측정 결과 HA-OPC-0 실험체의 경우 재령12시간에 압축강도 5MPa에도 못 미치는 것으로 나타났으며 HA-3J-0의 실험체와 HA-3J-1, HA3J-3를 비교 하였을 때 HA-3J-0의 재령 초기압축강도 발현이 낮은 것으로 나타났다. 이는 앞서 본 응결실험에서의 경화촉진제에 의해 조결 이후 급격하게 수화반응이 일어나는 것과 초기의 수산화칼슘의 생성이 강도에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 따라서 압축강도 측정결과 경화촉진제는 시멘트의 C_3S 의 함양에 따라 수화반응을 촉진 시키며 경화촉진제 사용량이 증가할수록 압축강도를 증가시키는 것으로 판단된다.

Figure 6. Compressive strength according to age and the content of hardening accelerator

4.5. 시멘트 종류와 경화촉진제 첨가량에 따른 SEM 분석

본 연구에서는 촉진제의 사용량에 따라서 초기의 수화생성물을 시각적으로 확인하기 위하여 2000배율로 SEM 분석을 실시하였다. Figure 7은 HA-OPC-0의 SEM분석 형상을 나타낸 것이다. HA-OPC-0의 재령 6시간 이전 실험체에서는 시멘트의 수화가 진행되지 않아 시료를 채취할 수 없는 상태이므로 HA-OPC-0의 시료는 재령6시간이후 부터 관찰을 실시하였다. 관찰 결과 재령 6시간에서는 시멘트의 수화생성물들이 관찰되지 않았으며 관찰되는 형상은 미수화된 시멘트의 입자들만 관찰 되었다. 재령 12 시간에서는 시멘트의 초기 수화생성물인 Ettringite 결정체의 와 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 결정체의 형상이 나타는 것을 알 수 있으며 조직이 치밀한 것을 알 수 있다.

Figure 7. SEM analysis of HA-OPC-0(X2000)

Figure 8. SEM analysis of HA-3J-0(X2000)

Figure 8은 HA-3J-0의 SEM분석 형상을 나타낸 것이다. HA-3J-0 실험체에서는 재령2시간부터 시간이 경과함에 따라 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 형상이 관찰되었다. 그리고 재령 12시

간에서는 육면체의 판상형 결정인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 강도에 영향을 미치는 C-S-H의 결정을 확인 할 수 있으며 Ettringite의 결정도 함께 관찰되었다. 이는 시멘트의 주성분인 C_3S 가 1종시멘트보다 높은 이유도 있지만 분말도 또한 수화반응속도에 연관성이 있을 것으로 판단되며 시멘트의 수화열과도 연관성이 있을 것으로 사료된다. 따라서 3종시멘트를 사용한 HA-3J-0실험체는 1종시멘트를 사용한 실험체보다 수화속도가 빠르기 때문에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 C-S-H가 빨리 생성되며 HA-3J-0 실험체에 비해강도발현 속도가 높은 것을 알 수 있다.

Figure 9는 HA-3J-1의 SEM분석 형상을 나타낸 것이다. HA-3J-1(경화촉진제 1%사용) 실험체에서는 HA-3J-0%실험체와 비교해보았을 때 재령 2시간 만에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 lump화 되어있는 형상을 확인할 수 있었으며 재령이 경과함에 따라 조직이 치밀해지는 것을 알 수 있었다. 또한 재령4시간 후에는 초기 C-S-H형상이 관찰 되었다. 재령 6시간에는 C-S-H의 생성량이 증가하였으며 수화물들의 조직이 더욱더 치밀해진 것을 알 수 있다. 재령 12시간에는 수화물 대부분이 C-S-H의 수화물의 lump로 관찰 되었으며 조직이 아주 치밀한 것을 알 수 있다. 이는 높은 강도를 발현된 원인중 하나로 판단된다.

Figure 9. SEM analysis of HA-3J-1%(X2000)

Figure 10은 HA-3J-3의 SEM분석 형상을 나타낸 것이다. HA-3J-3(촉진제 3%사용)는 재령 2시간에 많은 C-S-

-H가 관찰이 되었다. 또한 재령4시간에는 재령 2시간의 수화물 보다 많은 C-S-H로 관찰 되었으며 수화물 조직들이 치밀한 것을 알 수 있다. 재령12시간에서는 시멘트의 완전 수화물인 C-S-H수화물이 대부분이며 수화물들의 조직이 아주 치밀한 것을 알 수 있다. 그러나 재령 12시간의 형상 중 C-S-H 수화물에서 Crack이 발생하는 것은 초기의 높은 수화열로 인해 건조 수축이나 자기수축으로 인해 발생한 것으로 판단되며 추후 경화촉진제에 의한 수화열과 건조수축이나 자기수축에 관한 연구도 필요하다고 사료된다. 또한 경화촉진제 사용량이 증가 할수록 Ca^{2+} 이온의 증가로 수화반응 속도가 증가하며 수화생성물 또한 증가시키는 것으로 나타났다.

Figure 10. SEM analysis of HA-3J-3%(X2000)

4.6 공극률 측정

Figure 11은 촉진제 사용량에 따른 압축강도와 공극률을 나타낸 그림이다. HA-OPC-0은 재령 2, 4, 6시간에 탈형이 불가하여 공극률 측정되지 않아 공극률 측정의 최대치인 40%로 설정하였으며 나머지 실험체에 대한 공극률 측정 결과 경화촉진제 사용량이 증가할수록 공극률은 감소하는 것을 알 수 있다. 특히, 재령 2~6시간에서 공극률의 감소가 크게 나타났으며, 이는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 증가와 함께 공극이 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 앞서 SEM 실험에서 나타나듯이 가장 강도에 영향을 많이 미치는 C-S-H가 경화촉진제에 의해서 재령 2~6시간 만에 형성이 됨으로 모세관 공

극을 감소시켜 공극률이 감소하며 시멘트의 조직이 치밀해져 공극률을 감소시키는 것으로 판단된다.

Figure 11. Relationship between compressive strength and Porosity according to age

Figure 12는 촉진제 함유량에 따른 공극size를 나타낸 것이다. 일반 HA-OPC-0의 공극 영역대는 180nm~370nm에 존재함으로 일반 기포라고 사료되며 경화촉진제를 사용한 실험체의 공극은 20nm~100nm사이에 분포함으로 모세관 공극으로 사료된다. 또한 촉진제의 사용량의 증가로 인해 공극의 직경이 감소되었으며 이는 C_3S 의 수화 생성물이 C-S-H 생성에 따라 모세관 공극의 감소와 강도의 증진으로 나타나는 것으로 판단된다. 따라서 공극량 측정 실험을 통해서 본 결과 경화 촉진제는 C-S-H의 생성을 촉진시키고 이로 인해 생성된 C-S-H가 모세관공극을 감소시켜 압축강도를 향상시키는 것으로 판단된다.

Figure 12. Pore size distribution with the content of hardening accelerator

4.7 경화촉진제 사용량에 따른 미소수화열 측정결과

Figure 13은 경화촉진제 사용량에 따라 제1차 피크의 수화속도를 나타낸 것이다. 수화속도 실험결과 HA-OPC-0에 비하여 HA-3J-0의 경우 초기 수화속도가 빠르며 HA-3J-1, HA-3J-3에서는 경화촉진제 사용량에 따라 수화발열량이 증가하는 것을 알 수 있다. 이로 인해 경화촉진제는 초기에 C_3A 도 자극시키는 것으로 사료되며 2차피크의 발열시작 시간을 단축시키는 원인으로 판단된다.

Figure 13. Hydration rate of the first peak point depending on the amount used hardening accelerator

Figure 14는 촉진제 사용량에 따라 제2차 피크의 수화열을 나타낸 것이다. 수화속도 실험결과 HA-OPC-0에 비하여 HA-3J-0 경우 초기 수화속도가 빠르며 특히 C_3S 의 함량과 관계가 있는 두 번째 피크가 빠른 시간에 나타나며 높게 나타나는 것을 알 수가 있다. 이는 조강시멘트가 수화열이 낮은 C_2S 보다 수화열이 높은 C_3S 의 함량이 높기 때문에 이와 같은 결과가 나타난 것으로 판단된다. 또한 촉진제를 1, 3% 혼입하였을 경우에는 HA-3J-0에 비해 1차 피크점이 사라지기 전 이미 2차 피크점을 향해 수화속도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 촉진제를 첨가함에 따라 C_3S 의 수화속도를 촉진 시킨 결과로 판단 할 수 있다. 따라서 수화속도 측정 실험을 통하여 본 연구의 핵심인 촉진제의 혼입을 통하여 약 1시간 이후부터 촉진제가 C_3S 의 수화를 촉진시켜 조기에 강도발현을 이끌어내는 효과를 확인했다고 볼 수 있다.

Figure 14. Hydration rate of the second peak point depending on the amount of hardening accelerator used

5. 결 론

경화촉진제와 조강시멘트를 사용한 시멘트 페이스트의 강도발현에 대한 기초적 연구를 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 경화촉진제가 시멘트 페이스트의 유동성을 증가시키는 특성에 기인하여 경화촉진제 첨가량이 증가할수록 Zero Flow 값이 증가하는 것으로 사료된다.
- 2) 압축강도 실험 결과, C_3S 함량이 낮은 OPC보다 C_3S 함량이 높은 조강시멘트에 경화촉진제가 사용되었을 시 초기강도발현이 크게 이루어졌다. 이는 시멘트의 C_3S 함량이 경화촉진제의 촉진능을 향상시키는 데에 기여한다고 사료된다.
- 3) 경화촉진제 첨가량이 증가할수록 Ca 이온의 포화도가 증가하기 때문에 $Ca(OH)_2$ 생성량도 증가함을 알 수 있다. 또한 경화촉진제가 시멘트 페이스트의 촉진반응을 일으키고 이로 인해 초기강도가 발현되는 것으로 사료되며, 초기강도에 영향을 미치는 수화생성물은 $Ca(OH)_2$ 라는 것으로 알 수 있다.
- 4) 경화촉진제의 사용량이 증가할수록 누적공극률이 급격히 저하하는 것을 알 수 있다. 이는 강도에 따른 영향도 있지만 $C-S-H$ 와 같은 수화생성물로 공극률이 작아지는 것으로 사료된다. 또한 경화 촉진제는 모세관 공극의 크기를 감소시키며 C_3S 의 수화 생성물이 $C-S-H$ 생성에 따라 모세관 공극의 크기가 감소하는 것으로 판단된다.

- 5) SEM(미세분석)분석 결과 경화촉진제를 사용함으로써 페이스트의 수화반응을 촉진시키고 수화생성물인 $C-S-H$ 의 생성을 촉진시켜 초기강도발현에 기여함을 알 수 있었다.
- 6) 미소수화열량계를 통한 시멘트의 수화속도와 총 수화열 측정 결과 약 1시간 이후부터 촉진제가 C_3S 의 수화속도를 앞당겨 초기에 강도를 발현시키는데 효과적인 것을 확인 할 수 있었다.

요 약

본 연구에서는 초 조강 콘크리트 개발에 앞서서 본 연구에서 사용되는 경화촉진제에 대한 역학적 성능평가 및 미세 분석을 통하여 시멘트 페이스트 내에서 경화촉진제의 성능을 검증하는 것이 목적이다. 따라서 상온양생 하에 C_3S 를 다량 함유한 조강시멘트와 경화촉진제를 사용하는 콘크리트 재료기술에 초점을 맞추어 실험적인 연구를 수행하였다. 연구결과 경화촉진제는 시멘트와의 수화반응시 Ca 이온의 포화도를 높여 초기에 $Ca(OH)_2$ 를 생성 시키는 것을 시차열 분석법으로 검정 하였다. 또한 C_3S 의 수화생성물이 모세관 공극을 채워 공극률 또한 빠른 시간내에 감소되는 것을 확인 할 수 있었으며 미소수화열측정시험기로 실험을 한 결과 경화촉진제를 1, 3% 혼입하였을 경우에는 조강시멘트에 비해 1차 피크점이 사라지기 전 이미 2차 피크점을 향해 수화속도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 촉진제를 첨가함에 따라 시멘트성분 중 C_3S 의 수화속도를 촉진 시킨 결과로 판단 할 수 있다. 수화 생성물을 육안으로 관찰하기 위해서 SEM촬영을 한 결과 촉진제의 첨가량에 따라 $Ca(OH)_2$ 의 생성과 재령에 따라 $C-S-H$ 의 형상을 관찰할 수 있었다. 따라서 본 연구에서 사용된 경화촉진제는 초기강도발현 시키는 것에 대해 효과적인 것을 확인 할 수 있었다.

키워드 : 초조강 콘크리트, 경화촉진제, 조강시멘트, 미세 분석, C_3S

Acknowledgement

This study is part of the output of the research funding for Advanced-City Development project

References

1. Kwon HS, Chou EK, Lim NK, Lee YD, Jung SJ, An Effects of the Strength Development of High Strength Mortar under Temperature History by Steam Curing, Journal of the Korea Institute of Building Construction, 2010 Aug;8(4):115-21.
2. Jeon HG, Ji SW, Seo CH, A Study on the Characteristics of Concrete Using AE Water Reducing Agents of Early-strength Type, Journal of the Architectural Institute of Korea Structure & Construction, 2006 Aug;22(8):85-92.
3. 3. Han CG, LEE Mh, Park, JM, Pei OC, Early Quality Improvement of Concrete Incorporating CSA Admixture, Journal of the Architectural Institute of Korea Structure & Construction, 2006 Apr;22(4):127-34.
4. Min TB, Lee HS, Fundamental Study on the Development of Super-high-early-strength Concrete Using Hardening Accelerator and Rapid Hardening Portland Cement, Proceeding of Spring Annual Conference of the Architectural Institute of Korea Structure & Construction, 2012 May;28(12):61-8.
5. Min TB, Cho IS, Lee HS, Effects of Water-Cement Ratio on Compressive Strength of Super-high-early-strength Mortar using Hardening Accelerator and Rapid Hardening Portland Cement, Proceeding of Spring Annual Conference of the Concrete Institute of Korea; 2013 May 14; Yeosu-si, Seoul: Concrete Institute of Korea; 2012 May;25(1):253-54.
6. Min TB, Cho IS, Lee HS, Fundamental Study on the Development of Precast Concrete without Steam Curing, Journal of the Architectural Institute of Korea Structure & Construction, 2012 Dec;28(12):61-8.
7. Corradi M, Khurana R, Magarotto R, Torresan I, Zero Energy System: An Innovative Approach for Rationalized Precast Concrete Production, Proceedings of the 17th Intl; Congress of Precast Industry; 2002 May; Istanbul, Turkey, Istanbul: Congress of Precast Industry; 2002, p. 8-16
8. Daczko JA, Kurtz MA, Bury MA, Attiogbe EK, Zero Energy System for Precast Concrete Production, Concrete International, 2003 Apr;25(4):103-7.
9. Anderson J, Daczko JA, Luciano J, Producing and Evaluating Portland-Cement Based Rapid Strength Concrete, Concrete International, 2003 Aug;25(8):77-82.
10. Khurana R, Torresan I, New Admixtures for Eliminating