초기재령 콘크리트의 세공구조 형성 및 발열특성에 관한 미시역학적 모델

Micromechanics based Models for Pore-Sructure Formation and Hydration Heat in Early-Age Concrete

조 호 진* 박 상 순* 송 하 원** 변 근 주***

Cho, Ho-Jin Park, Sang-Soon Song, Ha-Won Byun, Keun-Joo

ABSTRACT

Recently, as a performance based design concept is introduced, assurance of expected performances on serviceability and safety in the whole span of life is exactly requested. So, quantitative assessments about durability related properties of concrete in early-age and long term are come to necessary. Especially in early age, deterioration which affects long-term durability performance can be occurred by hydration heat and shrinkage, so development of reasonable hydration heat model which can simulate early age behavior is necessary. The micro-pore structure formation property also affects shrinkage behavior in early age and carbonation and chloride ion penetration characteristic in long term. So, for the quantitative assessment on durability performance of concrete, modelings of early age concrete based on hydration process and micro-pore structure formation characteristics are important. In this paper, a micromechanics based hydration heat evolution model is adopted and a quantitative model which can simulate micro-pore structure development is also verified with experimental results. The models can be used effectively to simulate the early-age behavior of concretes composed of different mix proportions.

1. 서론

최근에 콘크리트 구조물에 대한 성능평가형 설계의 개념이 도입되면서 구조물의 수명기간 동안의 안정성 뿐만 아니라 내구성에 대한 정량적 평가가 요구되고 있다. 특히 초기재령에서의 콘크리트는 시멘트의 수화에 따른 수화열과 외부환경과의 수분교환으로 인해 발생되는 자기수축·건조수축 등에 의하여 체적이 변화한다. 이런 콘크리트 자체의 체적변화는 각종 구속하에 있는 철근콘크리트 구조체의 여러부위에 응력을 발생시켜 부재에 결함을 유발한다. 이러한 초기 결함은 구조물의 장기적인 내구성능에 영향을 끼치므로 초기재령에서의 거동 특성을 정확하게 모델링 하여 초기 결함 저항성을 정량적으로 평가하는 것이 필요하다. 또한 초기재령에서 발생한 균열은 장기적으로는 초기재령에서 형성된 세공구조의 특성에 의한 유해물질에 대한 물질이동 저항성을 저하시켜 중성화나 염소이온침투, 이에 따른 철근의 부식 등 철근 콘크리트 구조물의 장기적 내구성에도 악영향을 미치게 된다. 그러므로 콘크리트의 내구성능에 대한 정량적인 평가를 위해서는 수화 및 세공구조의 형성에 기초한 콘크리트의 초기재령에서의 거동에 관한 규명이 필수적이다.

* 정회원, 연세대학교 토목공학과 박사과정

** 정회원, 연세대학교 토목공학과 부교수

*** 정회원, 연세대학교 토목공학과 교수

2. 콘크리트의 수화발열특성 모델링

시멘트와 물이 반응하는 수화발열반응중에 발생되는 수화열은 콘크리트의 팽창과 수축을 야기하여 대상구조물의 구속조건에 따라 초기재령 콘크리트에 균열을 야기한다. 이러한 수화열에 의한 초기재령 콘크리트의 균열은 향후 콘크리트의 내구성에 큰 영향을 주게되므로 팽창과 수축의 원인이 되는 콘크리트의 수화발열특성을 정확히 규명하여 균열저항성을 평가하여야 한다. 콘크리트의 수화발열특성은 단열온도상승 실험을 통하여 규명될 수 있으나 배합비의 변화나 혼화재료가 첨가될 때마다 매번 실험이 수행되어야 하고 실험이 비교적 어려우며 많은 시간과 노력이 소모된다. 또한 콘크리트의 수화반응은 온도의 영향을 크게 받으므로 단열조건에서 얻어진 열발생률을 구조물의 전체에 적용하여 해석할 경우 구조물의 중앙부는 비교적 단열조건과 유사하므로 실제의 수화도와 해석상의 수화도를 같다고 가정할 수 있으나, 구조물의 외각부는 외기 등의 영향으로 인하여 단열상태를 유지하지 못하므로 실제의 수화도에 비하여 과대 평가하게 되어 해석의 정확도를 저하시키게 된다. 따라서 이러한 수화반응의 여러 특성들을 반영하여 실험을 대체할 수 있는 해석적인 발열특성모델이 필요하다. 최근 국내에서도 이러한 연구분야에 대한 관심이 높아지면서 오병환 등은[1] 시멘트의 화학조성, 양생온도, 물시멘트비, 그리고 수분분포의 영향을 고려하는 발열모델의 수립에 관한 연구를 수행하였고, 손명수 등도[2] 岸 등의[3] 연구에 기반한 수화발열모델을 보통 포틀랜트시멘트에 적용하였다. 본 연구에서는 Kishi 등이 제안한 수화발열모델을 기초로 하여 콘크리트의 수화발열특성을 수화반응의 온도의존성과 결합재의 조성비 변화, 슬래그나 플라이애쉬 등 혼화재료의 첨가 및 콘크리트의 배합특성(물시멘트비, 결합재량, 결합재의 분말도, 혼화제의 첨가여부 등) 변화를 고려하여 콘크리트의 수화발열특성을 재현하였으며, 사용된 수화발열모델의 타당성을 검증하였다.

2.1 분체 구성광물조성을 고려한 복합수화발열모델

Arrehenius는 재료의 열발생률을 기준열발생률 및 온도활성화에너지를 사용하여 정의하는 화학반응법칙을 제시하였다. 이 법칙은 기준열발생률과 온도활성화에너지를 현재의 누적발열량의 함수로 가정함으로서 재료의 온도이력을 고려한 발열특성을 정의한 것이다. 그러나 이 식은 기준열발생률을 정의한 기준온도를 현실에서 불가능한 무한대의 온도로 가정하였는데, Harada 등은[4] 이 점을 수정하여 다음과 같은 기준온도 Ts에서의 열발생률을 유도하였다.

$$\overline{H}(T, Q) = \overline{H}_{Ts}(Q) \exp\left\{-\frac{E(Q)}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{Ts}\right)\right\} \tag{1}$$

岸 등은[3] 수화발열반응을 일으키는 분체 구성성분을 시멘트의 4대광물(C_2S, C_3S, C_3A, C_4AF)과 슬래그(SG), 플라이애쉬(FA)로 가정하고 각 구성성분의 열발생률을 위의 수정된 Arrehenius식과 성분간의 상호작용을 고려하여 다음과 같이 제안하였다.

$$\overline{H_i} = \beta_i\ \gamma\ \mu\ s_i\ \overline{H_{i,T_0}}(\overline{Q_i})\ \exp\left\{-\frac{E_i(\overline{Q_i})}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right\}, \qquad \overline{Q_i} = \int \overline{H_i}\, dt \tag{2}$$

여기서, $\overline{H_{i,T_0}}(\overline{Q_i})$와 $E_i(\overline{Q_i})$는 각각 i-번째 성분의 누적발열량 $\overline{Q_i}$에 따른 기준열발생률(기준온도 T_0 =20℃)과 활성화에너지를 나타내는 재료상수이다. βi 는 가용수량의 감소 및 수화생성물의 침전에 의한 반응감소효과를 고려하고 있으며, γ는 플라이애쉬와 유기혼화제의 첨가로 인하여 초기 반응지연 효과를 고려하기 위한 계수이다. μ는 보통포틀랜트시멘트의 광물조성의 변화를 고려하기 위한 계수이며, s_i 는 분말도 변화에 따른 열발생률의 차이를 고려하는 계수이다.

시멘트 복합재료의 단위량당 평균수화발열특성은 (2)식으로 구한 각 성분의 발열특성 $\overline{H_i}$와 각 광물조성의 중량률 p_i를 고려하여 식(3)과 같이 구할 수 있고, 전체열발생률은 식(4)와 같다.

$$\overline{H_c} = \sum p_i \overline{H_i} = p_{C_3S}\overline{H}_{C_3S} + p_{C_2S}\overline{H}_{C_2S} + p_{SG}\overline{H}_{SG} + p_{FA}\overline{H}_{FA} + p_{C_4A}(\overline{H}_{C_3AET} + \overline{H}_{C_3A}) + p_{C_4AF}(\overline{H}_{C_3AFET} + \overline{H}_{C_4AF}) \quad (3)$$

$$\overline{Q_c} = C \times \overline{H_c} \quad (4)$$

윗 식에서는 초기에 석고(gypsum)가 C_3A 및 C_4AF와 반응하여 Ettringite를 생성하는 반응에(각각 C_3AET, C_4AFET)에 의한 발열특성을 고려하고 있다. Ettringite 생성반응에 의하여 첨가된 석고가 고갈되면 Ettringite의 Monosulphate로의 전환과 함께 C_3A와 C_4AF의 수화반응이 시작된다.

2.2 단열온도상승 실험결과와의 비교

복합수화발열모델의 타당성을 검증하기 위하여 해석결과를 실험결과와 비교하였다. 결합재의 변화에 따른 발열특성의 차이를 비교하기 위하여 1종 보통포틀랜트시멘트(OPC)를 사용한 경우와 시멘트량의 40%를 슬래그로 치환한 경우, 그리고 시멘트량의 20%를 플라이애쉬로 치환한 경우에 대하여 해석결과와 시험결과를 비교하였다. 또한, 배합비를 세가지로 변화시켜 시멘트량에 따른 온도상승특성을 비교하였고, 각 경우에 대하여 초기온도를 20℃와 30℃로 변화시켜 온도변화에 따른 차이를 비교하였다. 표 1에 각 경우의 배합비를 나타낸다. 그림 1~그림 3은 해석결과를 도시한 것이다. 해석결과에서 볼 때, 수화 초반부와 후반부에서 실험결과와 약간의 차이를 보이지만 전체적으로 실험결과와 해석결과가 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

표 2 각 비교경우의 배합비 (단위 kg, 혼화제 혼입량 = 결합재량 × 0.0025)

배 합	W/C	W	B	S	G	배 합	W/C	W	B	S	G	배 합	W/C	W	B	S	G
OPC400	39.2	157	400	658	1129	SG400	39.2	157	400	639	1129	FA400	39.2	157	400	645	1129
OPC300	49.3	148	300	765	1129	SG300	49.3	148	300	749	1129	FA300	49.3	148	300	757	1129
OPC200	78.5	157	200	862	1089	SG200	78.5	157	200	852	1089	FA200	78.5	157	200	854	1089

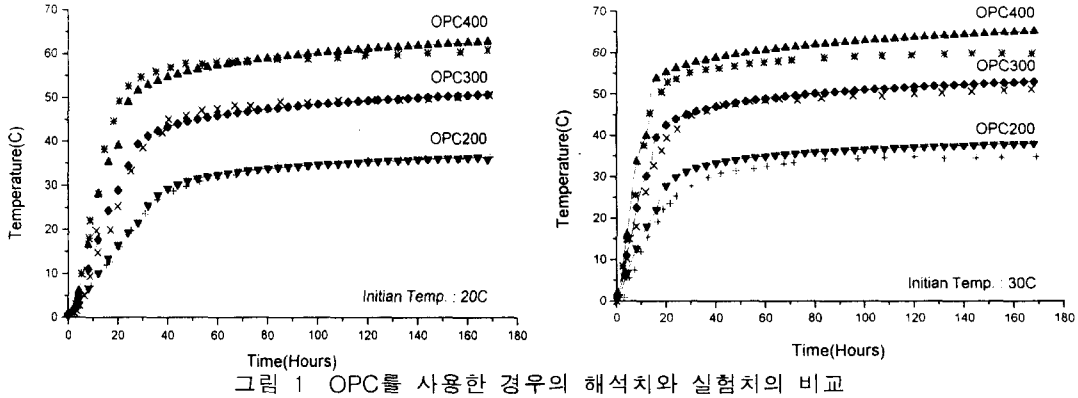

그림 1 OPC를 사용한 경우의 해석치와 실험치의 비교

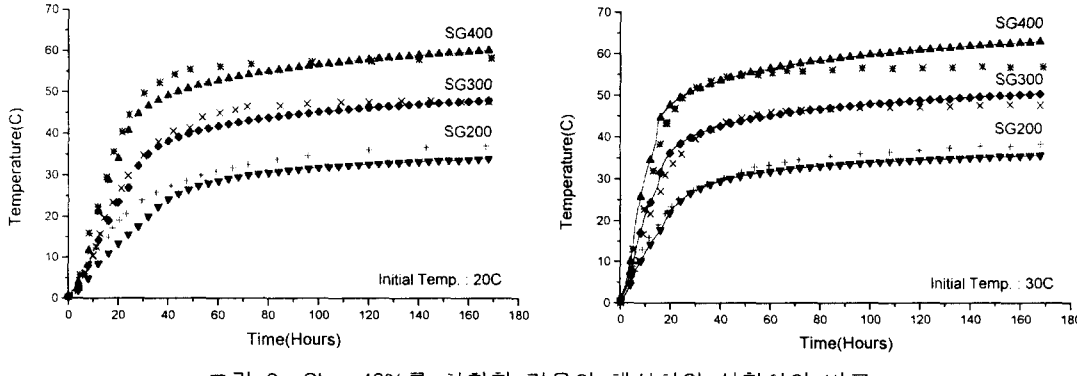

그림 2 Slag 40%를 치환한 경우의 해석치와 실험치의 비교

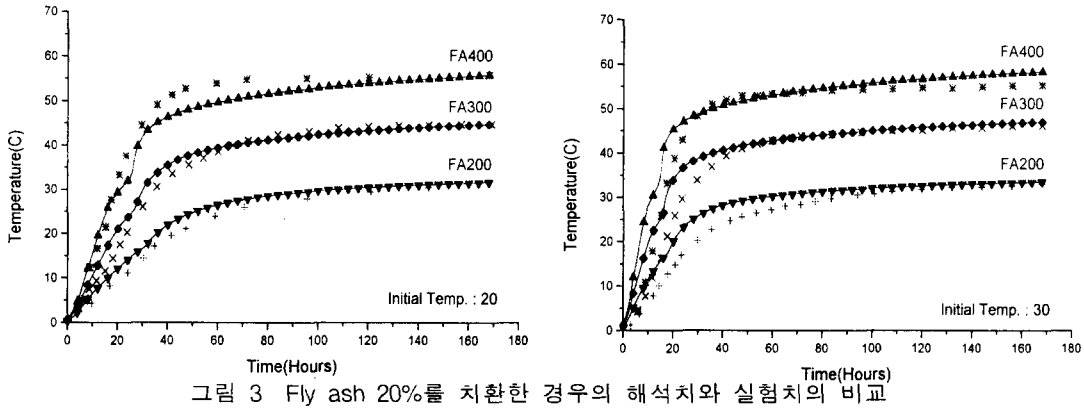

그림 3 Fly ash 20%를 치환한 경우의 해석치와 실험치의 비교

3. 콘크리트의 세공구조형성 모델링

콘크리트의 내구성 열화요인 중 중성화, 염소이온침투 등은 콘크리트 내부의 물질이동특성에 따라 좌우되므로 이에 영향을 미치는 콘크리트내의 세공조직구조를 규명하는 것은 매우 중요하다. 본 연구에서는 Chaube 등이[5] 제안한 초기재령 콘크리트 내부의 세공구조형성 모델을 기초로 시멘트 경화체내의 세공기하구조를 해석적으로 구하였다. 사용된 모델은 세공구조의 형성과정을 수화의 진행에 따라 변화하는 세공구조분포의 변화를 통하여 정량화하여 초기재령콘크리트에서의 세공구조분포를 수화발열 모델로 부터 구한 평균 수화도와 화학적 결합수량에 기초하여 공극분포함수로 나타낼 수 있다. 예측된 공극분포함수는 초기재령 콘크리트 내에서의 수분이동 및 유지모델에서 공극내의 함수상태를 예측하는데 사용되며, 이는 건조수축변형률의 계산 및 물질이동특성을 결정짓는 확산도 산출을 위한 중요변수로 이용된다.

3.1 수화도에 기초한 입자팽창 모델(Cluster expansion model)

시멘트 입자는 물과 접촉 후 용해를 시작하고 반응생성물이 입자의 외표면에 공극 용해상(pore solution phase)으로 팽창하면서 응결한다. 수화가 진행되면서 입자의 외표면에 응결한 공극용해상은 외부생성물을 형성하고 입자의 내부에서도 수화가 진행되면서 내부생성물을 형성한다. 세공구조형성 모델은 시멘트입자를 동일 입경을 갖는 구형입자로 가정하고 원입자 경계면의 내부에 생성되는 내부생성물은 수화기간동안 일정한 특성 공극률 ($\phi_{in} = \phi_{ch} = 0.28$)을 지닌 것으로 가정하고, 원입자 경계면의 외부에 침전되는 외부생성물의 임의 위치에서의 체적공극률 분포는 식(5)와 같이 power 함수로 모델링되었다.

$$\phi_\delta = (\phi_{ou} - \phi_{in})\left(\frac{\delta}{\delta_m}\right)^n + \phi_{in} \tag{5}$$

여기서, δ 은 입자의 내부생성물 외부 경계면에서 팽창군내의 임의 위치까지의 거리이고, n은 power함수의 상수로서 여기서는 1로 가정한다. δ_m은 임의의 수화도에서 팽창군의 두께로서 수화생성물의 질량적합조건으로부터 구할 수 있고, ϕ_{ou}는 팽창군의 최끝단에서의 체적공극률로서 수화초기의 자유팽창인 경우 1이고 팽창군의 두께가 시멘트-물 시스템을 대표하는 단위입방체의 최대값에 도달하는 수화후반부의 경우에는 단위입방체의 기하학적 특성을 고려하여 구한다.

3.2 수화도에 따른 미세공극 분포의 모델링

수화반응을 통하여 콘크리트내에 생성되는 공극은 공극의 크기에 따라서 모세관공극(capillary pore), 겔공극(gel pore), 그리고 층간공극(interlayer pore)로 구분될 수 있다. 이러한 공극들의 거시적 특성인 공극률은 평균수화도 α와 수화된 입자의 단위무게당 화학적 결합수량 β를 이용하여 각 수화 단계에서 수화생성물의 체적 V_s를 구하고, 수화생성물의 체적적합조건에 대입하여 구할 수 있다. 본 연구에서는 수화전단계에 걸쳐 생성되는 모든 수화물은 겔공극률과 층간공극률을 포함하는 일정한 특성 공극률 ϕ_{ch}를 가지며, 이 경우 임의의 수화단계에서 거시적인 층간공극률 ϕ_{lr}과 겔공극률 ϕ_{gl}은 식(6)과 같이 구할 수 있다.

$$\phi_{lr} = (t_w s_l \rho_g)/2 \qquad \phi_{gl} = V_s(\phi_{ch} - \phi_{lr}) \tag{6a}$$

$$V_s = \frac{\alpha W_p}{1 - \phi_{ch}} \left(\frac{1}{\rho_p} + \frac{\beta}{\rho_w} \right) \tag{6b}$$

여기서, ρ_g : 겔생성물의 건조 밀도 $= \rho_p \rho_w (1+\beta)(1-\phi_{ch})/(\rho_w + \beta\rho_p)$, ρ_p : 결합재의 밀도

t_w : 층간공극의 두께 (2.8Å), s_l : 층간공극의 비표면적

따라서 임의의 수화도에서 단위체적내의 거시적인 모세관공극률 ϕ_{cp}는 다음 식(7)과 같다.

$$\phi_{cp} = 1 - V_s - (1-\alpha)(W_p/\rho_p) \tag{7}$$

여기서, W_p는 단위 시멘트페이스트 체적당 결합재 중량이며, 전체공극률은 모세관, 겔, 층간공극률의 합으로 표현한다. 즉, 각 공극 체계에 대한 공극분포함수를 안다면 공극 반경의 함수로 수화 시멘트페이스트내의 전체 공극을 구할 수 있다. 따라서, 각 공극체계의 세공체적 V를 식(8)에서와 같이 공극반경 r 의 함수로 정의하면, 수화 시멘트페이스트내의 공극률은 층간공극률 및 모세관 공극률과 겔공극률을 이용하여 식(9)와 같이 수학적인 합으로 표현할 수 있다.

$$V_i = 1 - \exp(-B_i r) \qquad dV_i = B_i r \exp(-B_i r) d\ln r \tag{8}$$

$$\phi(r) = \phi_{lr} + \phi_{gl}\{1 - \exp(-B_{gl} r)\} + \phi_{cp}\{1 - \exp(-B_{cp} r)\} \tag{9}$$

여기서, V는 공극반경이 r이하인 공극의 체적을 합한 것이고 B_{cp}, B_{gl}는 각각 모세관공극과 겔공극의 공극분포계수로서 각 공극의 단위체적에 대한 표면적 S를 구함으로서 얻을 수 있다.

3.3 공극분포실험과의비교

본 모델의 타당성을 검증하기 위하여 본 모델을 사용하여 해석한 결과와 Winslow 등의[6] 실험결과와 비교하였다. Winslow 등은 수화기간(1.5일, 21일)과 물-시멘트비의 변화(w/c=0.45, 0.55)에 따라서 겔공극과 모세관공극을 고려한 수화 시멘트페이스트의 공극분포를 실험적으로 구하였다. 본 모델에 의한 해석값과 Winslow 등의 실험값을 비교하여 그림 4에 나타내었으며, 해석결과는 실제의 공극분포와 비교적 잘 일치하였다.

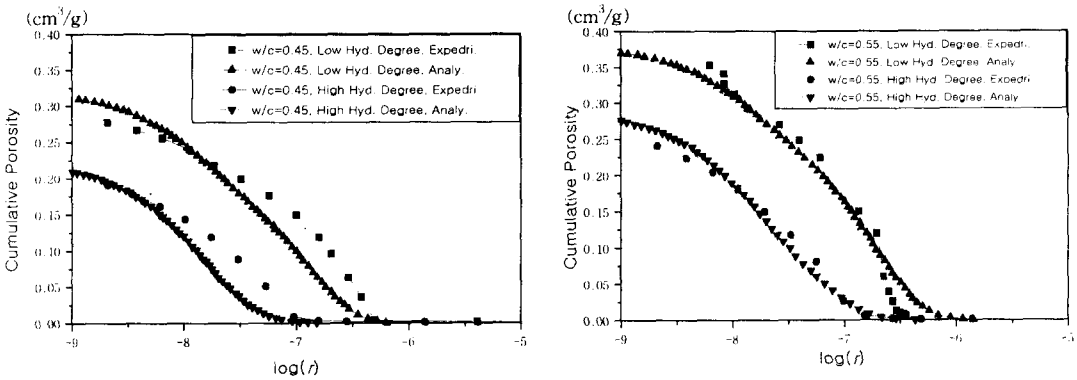

그림 4 공극분포의 실험값과 해석값의 비교

4. 결 론

본 연구의 연구결과는 다음과 같다.

1) 수화반응의 온도의존성과 혼화재료(슬래그, 플라이애쉬)의 첨가로 인한 결합재의 변화 및 배합의 변화(물시멘트비, 결합재량, 혼화제첨가 등)를 고려할 수 있는 수화발열모델을 적용하여 콘크리트의 발열특성을 해석적으로 재현하였으며, 이를 실험결과와 비교하여 적용 모델의 타당성을 보였다.
2) 초기재령 콘크리트의 임의의 수화도에서 세공구조특성을 공극분포함수로 정량화하는 세공구조발현모델을 이용하여 수화 시멘트페이스트에서의 공극분포를 구하였으며, 이를 실험결과와 비교하여 이용 모델의 타당성을 보였다..
3) 본 논문에서 적용된 초기재령의 거동모델들은 건조수축, 크리프, 강도발현에 대한 모델과 연성되어 초기재령 콘크리트의 균열저항성을 평가하는 통합모델에 효과적으로 이용될 수 있다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 건설교통부 97년도 건설교통기술 연구개발사업의 지원으로 이루어진 것으로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1) 오병환, 차수원, 신경준, 하재담, 김기수, "콘크리트의 수화도 및 단열온도상승량 예측모델 개발", **한국콘크리트학회 학술발표회 논문집**, 제10권 2호, 1998, pp. 883-887.
2) 손명수, 강석화, 이양수, 박연동, 김훈, "콘크리트 구성재료의 수화발열 및 열적특성을 고려한 단열온도상승 예측에 관한 연구", **한국콘크리트학회 학술발표회 논문집**, 제10권 1호, 1998, pp. 155-160.
3) 岸 利治, 前川宏一, "高爐スラグおよびフライアッシュを用いた混合シメントの複合水和發熱モデル", **上木學會論文集**, Vol. 33 No. 550, 1996, pp. 131-143.
4) Harada, S., Suzuki, Y. and Maekawa, K., "Coupling Analysis of Cement Heat Generation and Diffusion for Massive Concrete", **Proceedings of SCI-C 1990**, 1990, pp. 209-220.
5) Chaube, R. P. and Maekawa, K., "Coupled Moisture Transport, Structure Formation and Hydration in Cementitious Materials", **Proceedings of the JCI**, Vol. 17, No. 1, 1995, pp. 639-644.
6) Winslow, D., and Liu, D., "The Pore Structure of Paste in Concrete", **Cement and Concrete Research**, Vol. 20, No. 2, 1990, pp. 227-235.