원자짝 분포 함수를 이용한 칼슘 실리케이트 경화체의 나노 구조 변형 거동 해석

Nanostructural Deformation Analysis of Tricalcium Silicate Paste by Atomic Pair Distribution Function

배 성 철* 장 유 현** 지 현 석**
Bae, Sung-Chul Chang, Yoo-Hyun Jee Hyeon-Seok

Abstract

Calcium Silicate Hydrate (C-S-H), which takes up most of the hydration products of Portland Cement (PC), has the greatest impact on the mechanical behavior and strength development of concrete. The exact mechanism of its deformation, however, has not yet been elucidated. The present study aims to demonstrate the mechanism of nano-deformation behavior of C-S-H in tricalcium silicate paste under compressive loading, unloading and reloading by interpreting atomic pair distribution function (PDF) based on synchrotron X-ray scattering. The strain of the tricalcium silicate paste for a short-range of 0 ~ 20 Å under compressive load exhibited two stages, I) nano-packing of interlayer of C-S-H and II) micro-packing of C-S-H globules, whereas the deformation for a long-range order of 20 ~ 40 Å was similar to that of a calcium hydroxide phase measured by Bragg peak shift. Moreover, the residual strains due to the plastic deformation of C-S-H was clearly observed.

키 워 드 : 시멘트, 나노구조, 칼슘 실리케이트 수화물, 원자쌍 분포함수, 변형
Keywords : portland cement, nanostructure, C-S-H, atomic pair distribution function, deformation

1. 서 론

1.1 연구의 배경 및 목적

Calcium Silicate Hydrate (C-S-H)는 포틀랜드 시멘트 페이스트의 가장 중요한 수화물로서 콘크리트의 물리 화학적 성질에 지배적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있으나, 아직 C-S-H 의 정확한 구조 및 변형 메커니즘을 규명하지 못했다. 저자는 기존연구[1] 에서 방사광 가속기의 X선 산란을 이용한 원자짝 분포 함수 (PDF) 해석을 통해 압축 하중을 받는 포틀랜드 시멘트 경화체의 나노 변형 메커니즘에 대한 모델을 제시하였으나, 포틀랜드 시멘트 경화체의 경우 다양한 시멘트 클링커 광물 및 수화물을 포함하고 있어 C-S-H의 변형 거동만을 확인하는데 어려움이 있었다. 본 연구에서는 시멘트 클링커 광물 중 가장 많은 비중을 차지하며 콘크리트의 조기 및 장기 강도에 가장 큰 영향을 미치는 칼슘 실리케이트 (C_3S, Ca_3SiO_5)를 이용하여 압축 하중이 작용하거나 제거될 경우에 경화체 내부의 C-S-H 의 국소적 나노 변형 메커니즘을 PDF 해석을 통해 규명하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 재령 131일의 삼사정계 C_3S 시험체 (W/C_3S=0.5, 5*5*10mm^3)를 이용하여, 일본 방사광 가속기 시설 SPring8의 빔라인 BL22XU을 통해 압축 하중을 작용, 제거, 재작용하는 3단계의 실험 과정동안 응력별 X선 산란실험을 실시하였으며 얻어진 산란 정보를 식 (1)과 같이 PDF로 변환하였다.

$$G(r) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty Q[S(Q)-1]\sin(Qr)dQ \quad \text{---------- (1)}$$

여기서, Q: 역격자 벡터, r: 원자간 거리, S(Q): 구조 인자, G(r): 원자짝 분포 함수

* 한양대학교 공과대학 건축공학부 조교수, 공학박사, 교신저자(sbae@hanyang.ac.kr)
** 한양대학교 공과대학 건축공학부, 학사과정

3. 결과 및 고찰

PDF peak 이동에 의한 C_3S 경화체 전체의 평균 변형률 (r=0 ~ 20 Å, 20 ~ 40 Å) 및 Bragg peak 이동에 의한 $Ca(OH)_2$ 의 평균 변형률을 각각 식 (2), (3)을 이용하여 도출하였다. 그림 1 에 도출된 응력 변형률 결과를 나타낸다.

$$\varepsilon_{a_{Avg}} = \frac{1}{n}\sum \varepsilon_{a_n} = \frac{1}{n}\sum \frac{r_n - r_0}{r_0} \quad \text{---------- (2)}$$

$$\varepsilon_{b_{Avg}} = \frac{1}{n}\sum \varepsilon_{b_n} = \frac{1}{n}\sum \frac{d_n - d_0}{d_0} \quad \text{---------- (3)}$$

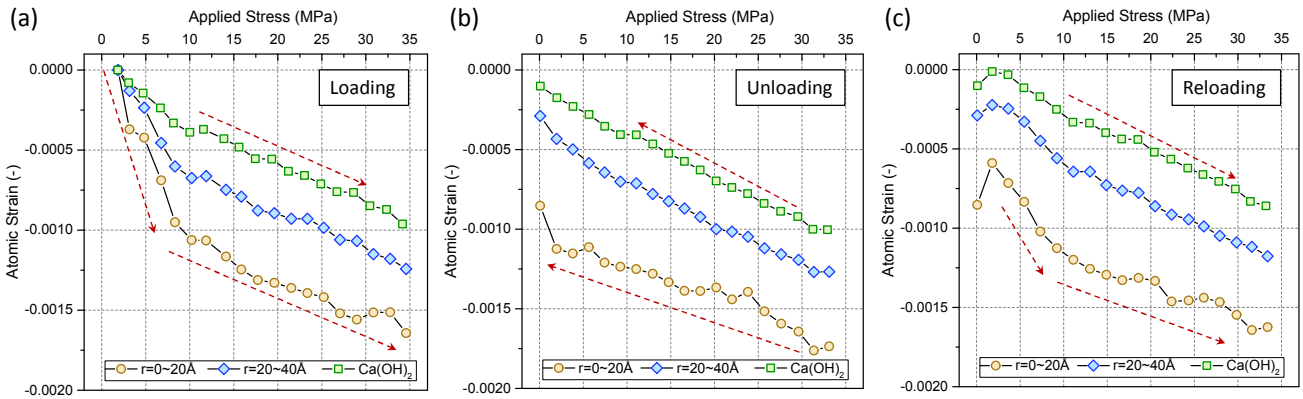

그림 1. 응력 변형률 결과 (a) Compressive Loading, (b) Unloading, (c) Reloading

압축하중을 가할 경우, r 의 범위가 0 ~ 20 Å 의 구간에서는 점선으로 도시한 바와 같이 크게 두 가지 단계로 변형이 나타나는 것이 확인되었다. 첫 번째 단계인 응력 약 10MPa 까지의 변형률은 C-S-H 의 층상 구조의 층간이 좁아지면서 발생하는 나노 단위의 packing 에 의한 소성변형으로 생각된다. 그리고 두 번째 단계에서는, 어느 정도의 packing 이 이루어진 이후부터 마이크로 단위에서의 C-S-H globule 간의 탄성변형이 나타나는 것으로 추정된다. 그림 1의 (b)에 나타낸 바와 같이, 하중이 제거되는 단계에서는 탄성 변형 직선 구간을 그대로 따라서 변형률이 회복되며, r 의 범위가 0 ~ 20 Å의 경우 압축하중에 의해 발생한 소성 변형이 하중이 0 에 가깝게 돌아왔음에도 불구하고 위에서 언급한 C-S-H 층상 구조의 압축 변형이 약 0.008 정도 잔류해 있는 것이 확인되었다. 경화체에 다시 압축하중을 가할 경우, 처음 압축하중을 가할 때와 비교해서 약 절반정도의 소성 변형이 재차 발생하고 약 10MPa 이후부터는 선형적인 탄성 변형 거동을 보였다. r 의 범위가 20 ~ 40 Å의 경우 소성 변형이 비교적 작게 발생하는 것이 확인 되었으며 $Ca(OH)_2$ 와 아주 비슷한 선형적인 탄성거동을 보이는 것으로 나타나, r 의 범위가 작은 구간에서는 PDF에 C-S-H 가 지배적인 영향을 미치며, r의 범위 커질수록 결정성이 큰 $Ca(OH)_2$ 또는 미수화 C_3S 등의 영향이 크게 나타나는 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존의 실험 방법으로 확인이 어려운 시멘트 경화체 내부의 C-S-H 및 $Ca(OH)_2$의 압축 하중 작용 및 제거 시에 발생하는 나노 변형 거동을 X선 산란을 이용한 PDF 해석을 통해 단계 별로 정량적으로 분석하였다. 본 연구에서 제시한 시멘트 경화체 내부에 발생하는 변형률 측정에 대한 새로운 접근 방법은 앞으로 다양한 혼화제 · 재를 혼입한 시멘트 경화체 및 다양한 환경에서 양생된 각종 시멘트 경화체의 국소적 나노 변형 거동 분석에 효과적으로 활용될 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 정부 (미래창조과학부) 의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (NRF-2016R1C1B1014179).

참 고 문 헌

1. S. Hiroshi, S. Bae, M. Kanematsu, Advances in Materials Science and Engineering, ID8936084, pp.1~6, 2016