

에트링가이트-石灰 複合系 膨脹材의 수화반응 모델에 관한 연구

박선규¹⁾·野口貴文²⁾·김무한³⁾

¹⁾ 기술신용보증기금 대전기술평가센터 ²⁾ 동경대학 건축학전공 ³⁾ 충남대학교 건축공학과

(2005년 1월 31일 원고접수, 2005년 심사완료 6월 30일)

A Study on the Hydration Reaction Model of Expansive Additive of Ettringite-Gypsum Type

Park-Sun Gyu¹⁾, Noguchi-Takahumi²⁾, and Moo-Han Kim³⁾

¹⁾ Taejon Technology Appraisal Planning Dept., Korea Technology Credit Guarantee Fund, Taejon, 302-828, Korea

²⁾ Dept. of Architectural Engineering, Tokyo University, Tokyo, 113-8565, Japan

³⁾ Dept. of Architectural Engineering, Chungnam National University, Taejon, 305-742, Korea

(Received January 31, 2005, Accepted June 30, 2005)

ABSTRACT

High-performance concrete (HPC), which is particularly sensitive to self-desiccation, is required to be durable even in severe environmental conditions, i.e. coastal area, cold district, etc. However, in recent years, some attention was particularly given to cracking sensitivity of high performance concrete at early age. It has been argued and demonstrated experimentally that such concrete undergoes autogenous shrinkage due to self-desiccation at early age under restrained condition, and, as a result, internal tensile stress may develop, leading to micro cracking and macro cracking. This shrinkage-introduced crack produces a major serviceability problem for concrete structures. One possible method to reduce cracking due to autogenous shrinkage is the addition of expansive additive. Tests conducted by many researches have shown the beneficial effects of addition of expansive additive for reducing the risk of autogenous shrinkage-introduced cracking. However, the research on hydration model of expansion additive has been hardly researched up to now. This paper presents a study of the hydration model of Ettringite-Gypsum type expansive additive. As a result of comparing forecast values with experiment value, proposed model is shown to expressible of hydration of expansive additive.

Keywords : high-performance concrete, autogenous shrinkage, expansive additive, hydration reaction model

1. 서 론

최근 콘크리트 구조물이 고강도화, 고유동화, 고내구화 되어 가고 있고 이에 따른 구조물의 요구성을 만족시키기 위하여 고성능 콘크리트의 사용이 필요하게 되었으며, 실제로 건설현장에서 사용되고 있다. 그러나 이러한 고성능 콘크리트는 단위 시멘트량이 많기 때문에 초기재령에서 시멘트의 급속한 수화반응으로 인해 시멘트경화체 내부가 자기건조 상태로 되며, 결과적으로 경화체는 자기수축에 기인한 수축변형이 발생하게 된다^{1,2)}.

자기수축 변형이 발생한 부재가 외부 또는 내부 구속 상태에 있을 경우에는 수축균열이 발생하게 되며, 이러한 초기재령에 발생한 수축균열은 콘크리트 구조물의 미관

및 내구성 저하를 초래하기 때문에 이를 억제하는 것은 매우 중요하다³⁾. 한편, 이러한 고성능 콘크리트의 자기수축을 저감시키는 방법으로서 팽창재의 혼입에 의한 수축보상이 있는데 자기수축 저감에 유효한 것으로 알려져 있다. 그러나, 지금까지의 팽창재에 의한 고성능 콘크리트의 자기수축에 관한 연구는 실험에 근거한 연구로서 정량적인 연구가 아닌 정성적인 연구가 대부분 이었다. 이러한 팽창재에 의한 고성능 콘크리트의 자기수축 저감량을 정량적으로 평가하기 위해서는 먼저, 팽창재의 수화반응 모델을 구축할 필요가 있다고 사료된다.

따라서, 본 연구에서는 초기재령의 자기수축 저감을 목적으로 초기재령에서 빠른 팽창력을 발휘하도록 재료 설계된 에트링가이트-석회 복합계를 대상으로 하여 팽창재의 수화반응을 모델화한 후, 모델의 타당성에 대해서 실험·실증적으로 검토·분석하였다.

* Corresponding author

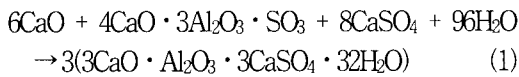
E-mail : sgpark@kibo.ac.kr

©2005 by Korea Concrete Institute

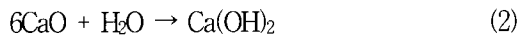
2. 기존의 팽창재 및 본 연구에 사용된 에트링가이트-석회 복합계 팽창재의 수화반응

현재까지 일반적으로 사용된 팽창재는 철근콘크리트 구조물의 건축수축, 자기수축의 저감 및 케미칼프리스트레스(chemical prestress)의 부여 등을 목적으로 광범위하게 사용되어 왔다. 또한, 팽창재는 “시멘트, 물과 함께 혼합하여 비빈 경우 수화반응에 의해 에트링가이트계, 수산화칼슘 등을 생성하여 콘크리트 및 모르타르를 팽창시키는 작용을 하는 혼화재료”로서 정의되어, JIS에 품질이 정의되어 있다⁴⁾. 이러한 시멘트계 팽창재의 수화반응에 관한 화학식은 아래와 같다.

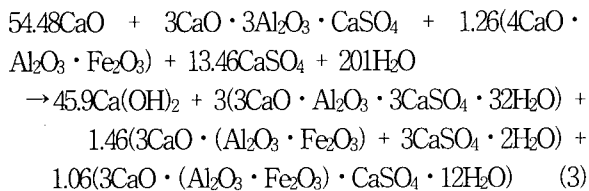
CSA계



석회계



본 연구에서는 초기재령에서의 자기수축의 저감을 목적으로 하고 있기 때문에 CSA를 개량하여 재료설계한 초기에 팽창특성이 우수한 에트링가이트-석회 복합계를 사용하였으며^{5,6)}, 화학반응식은 아래와 같다.



3. 수화반응 모델

3.1 모델의 가정

본 연구에 있어서 팽창재의 수화반응을 모델하기 위한 가정은 다음과 같다.

- ① 팽창재 입자는 물과 접촉한 순간부터 반응을 시작한다.
- ② 물과 반응하여 생성된 수화물은 팽창재 입자의 주변에 생성되고, 팽창재 입자의 전체적인 형상은 구형이다.
- ③ 팽창재 입자의 반응은 외부 생성물의 바깥쪽에 있는 액상이 수화 생성물을 확산통과하고, 이것이 팽창재와 화학적으로 반응함으로써 계속된다. 이 때, 팽창재의 반응에 필요한 CaSO_4 , CaO 및 H_2O 는 수화 생성물 중의 액상을 통해 확산·침투한다.
- ④ 수화 생성물에 있어서 외부 생성물과 내부 생성물은 동등한 것으로 한다.
- ⑤ 팽창의 원인이 되는 수화 생성물은 에트링가이트와

수산화칼슘으로써 팽창재의 수화에 의해 각각 절반씩 생성되며, 다량의 공극을 포함한 수화층을 생성한다.

⑥ 팽창재의 수화에 의해 생성된 수산화칼슘과 에트링가이트는 팽창재 입자의 표면에 생성된다. 시멘트 성분에는 C_3A 의 수화에 의해 생성되는 에트링가이트의 경우, 경화체의 팽창에 기여하지 않고, 기여한다 할지라도 그 양이 적기 때문에 팽창에는 관계 없는 것으로 간주한다^{7,8)}.

⑦ 팽창재의 수화반응의 모델에 있어서는 Fig. 1에 나타낸 것처럼 공간제한을 받으면서 수화하기 때문에 반응수량의 양이 적어지게 된다.

⑧ 팽창재 입자는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 입자크기가 다른 분말형태를 가지고 있으며 식(4)와 같은 Rosin-Rammler식으로 표현 가능한 입자분포를 갖는 것으로 한다. 또한, 수화반응 모델에 있어서 각각의 입도에서의 입자의 반응은 동일한 수화반응속도를 가지며, 전체적인 팽창재의 수화율은 각각의 팽창재 입자의 총합으로써 표현 가능한 것으로 한다.

$$V(d_p) = 1 - \exp(-bd_p^n) \quad (4)$$

여기서, $V(d_p)$ 는 입자직경에 의한 누적체적분포관수, d_p 는 팽창재의 입자직경, b , n 은 재료정수를 나타낸다.

이상의 가정을 이용하여 시간에 대한 팽창재 입자가 반응한 두께는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\delta = (Kr \cdot t)^N \quad (5)$$

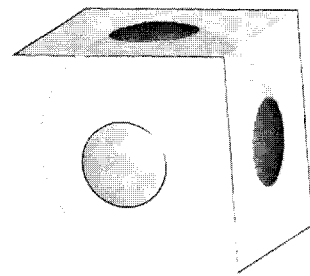


Fig. 1 Schematic of hydration expansion model

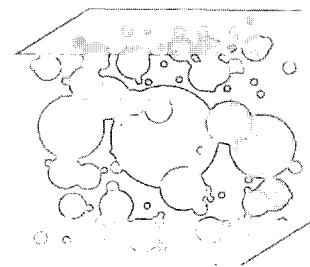


Fig. 2 Schematic representation of particle size distribution of expansive additive

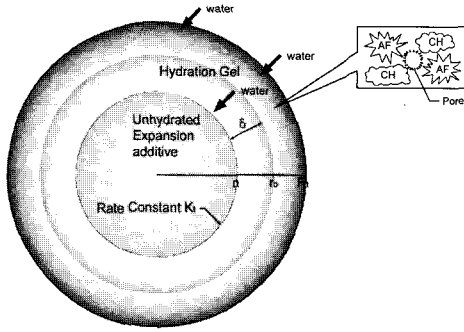


Fig. 3 Schematic representation of hydration model in expansive additive

- δ : 시간 t 에 있어서 팽창재의 반응두께(mm)
- Kr : 미수화 팽창재 입자의 표면에서 있어서의 수화반응 속도(mm/hour)
- N : 확산율속계수
- r_0 : 반응전 팽창재 입자의 반경(mm)
- rt : 시간 t 에서의 미수화 팽창재 입자의 반경(mm)
- Rt : 반응한 팽창재 입자의 반경, 외부생성물의 최외각까지의 거리(mm)

여기에서, 팽창재 입자가 구형이라고 가정하면, 반경 r_0 의 입자는 수화도 α 에 의해서 반응한 δ 가 식 아래의 식(6)에 의해서 구해질 수 있다. 즉, 반응한 두께에 대한 각 입자의 수화율을 계산하여 팽창재 전체의 수화율을 구할 수 있다.

$$\alpha = 1 - \left(1 - \frac{\delta}{r_0}\right)^3 \quad (6)$$

또한, 어느 시간에 있어서 팽창재의 수화율은 (6)식을 식(5)에 대입하여 미분하면, 식(7)을 얻을 수 있다.

$$d\alpha = \frac{3 \cdot Kr \cdot N \cdot (1 - \alpha)^3}{r_0} \times [r_0 \cdot 1 - (1 - \alpha)^{1/3}] \quad (7)$$

또한, 수화반응된 팽창재 입자의 체적팽창율은 기존의 연구와 에트링가이트-석회 복합계의 이론식으로부터 3.38로 가정했다⁵⁶⁾.

3.2 공간제약을 고려한 팽창재 입자의 수화반응

공간제약을 받는 팽창재의 수화반응 모델을 구축하기 위해 기존의 연구⁹⁾를 참고로 하여 시멘트와 같은 공간제한 모델의 개념을 도입하였다. 즉, 팽창재의 수화가 진행됨에 따라 팽창재 입자는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 인

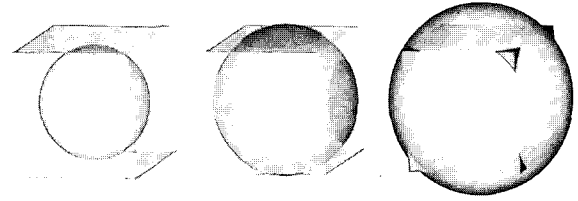


Fig. 4 3-dimensional expression of expansive additive gel

접 입자와 상호 충돌하면서 팽창하게 되어 팽창재의 수화반응에 필요한 물의 공급은 수화가 진행됨에 따라 적어질 것으로 예상된다.

팽창재 입자 1개에 해당하는 입방체의 공간은 물팽창재 비 및 팽창재의 평균 입자반경에 의해서 아래와 같이 정식화 하는 것이 가능하다. 또한, 본 연구에 있어서 팽창재의 수화반응의 공간제한 모델은 팽창재가 물과 수화하는데 필요한 공간에 초점이 맞춰져 있다.

3.2.1 인접 겔에 접촉하기 전

Fig. 5에 나타낸 바와 같이 팽창재 페이스트 1cm²당 팽창재의 체적은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V_e = \frac{1}{\chi \cdot \frac{\rho_e}{\rho_w} + 1} \quad (8)$$

여기서, V_e 는 팽창재입자의 체적, χ 는 물시멘트비, ρ_e 는 팽창재의 밀도[g/cm³], ρ_w 는 물의 밀도[g/cm³]를 나타낸다. 한편, 팽창재입자의 평균입자 반경은 (9)식에 의해 나타낼 수 있다.

$$r_0 = \left(\frac{3 V_e}{4\pi}\right)^{1/3} \quad (9)$$

또한, 팽창재 입자의 반경비를 r 로 할 때 팽창재 입자와 물과의 접촉표면적(Sr)은 다음 식으로 나타낼 수 있다. 이 기간의 수화반응에 있어서는 Fig. 5에 나타내는 바와 같이 팽창재입자의 주위에 수분이 충분하게 존재하고, 수화반응은 어떠한 공간적 제한도 받지 않는 것으로 가정한다.

$$Sr = 4\pi r^2 \quad (10)$$

3.2.2 팽창재입자가 인접겔에 접촉한 후

수화가 진행중인 팽창재겔 입자가 인접하는 겔에 접촉한 후에는 2종류의 기하학적 상태가 존재한다. 하나는 접촉면이 6면 독립되어 있는 상태이고, 또 하나는 6면의 접촉부가 상호 연결되어 있는 상태이다. 본 연구에서는 공

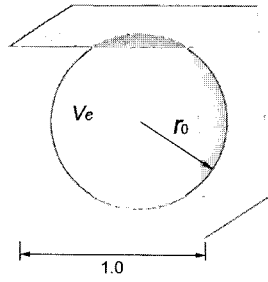


Fig. 5 Initial structure of expansive additive particle

간제한 상태를 모델화하기 위하여 팽창재 입자의 반경비에 의해 2가지의 경우로 나누어 모델화 했다. 즉, 6면이 독립하고 있는 경우 반경비 r 은 $0.5 \leq r < \sqrt{2}/2$, 6면의 접촉부가 상호 연결하고 있는 경우의 반경비 r 은 $\sqrt{2}/2 \leq r < \sqrt{3}/2$ 의 범위로 하여 모델화 하였다.

① 팽창재 입자의 반경비 r 이 $0.5 \leq r < \sqrt{2}/2$ 사이에 있는 경우 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 팽창재 입자가 입방체를 넘어서는 경우, 수화반응에 의해 물이 존재하는 표면적은 줄어들게 되며 그때의 표면적은 식(11)에 의해 구해진다.

$$S_r = 4\pi r^2 - 12\pi \left(1 - \frac{0.5}{r}\right) \quad (11)$$

② 팽창재 입자의 반경비 r 이 $\sqrt{2}/2 \leq r < \sqrt{3}/2$ 사이에 있는 경우

Fig. 7에 나타낸 바와 같이 수화된 팽창재 입자가 입방체 표면을 넘어서 접촉하는 면이 인접하는 면의 접촉부와 연결 될 경우에는 수분과 접촉하는 팽창재 표면부는 독립적으로 존재하게 된다. 이경우의 팽창재 입자가 물과 접촉하게 되는 면을 계산하게 되면 식(12)과 같이 나타낼 수 있다.

$$S = 8 \cdot \int_{\sqrt{r^2-0.5}}^{1/2} \int_{\sqrt{r^2-0.25-x^2}}^{1/2} \frac{r}{\sqrt{r^2-x^2-y^2}} dx dy \quad (12)$$

이상과 같이 팽창재입자의 수화반응에 있어서 공간제한을 고려하여 수화반응을 모델화 하였다. 즉, 수화반응 속도의 저감요인으로서 물과 수화생성물과의 접촉면적을 구하여 그 면적이 감소함으로써 팽창재의 수화반응 속도가 저감하는 모델을 구축하였다. 결과적으로 식(7)은 자유수의 접촉면적의 감소를 고려하여 식(13)와 같이 나타낼 수 있다.

$$d\alpha = \frac{3 \cdot Kr \cdot N \cdot (1-\alpha)^3}{r_0} \times \left[r_0 \cdot \{1 - (1-\alpha)^{1/3}\} \right]^{\frac{N-1}{N}} \times C_w \quad (13)$$

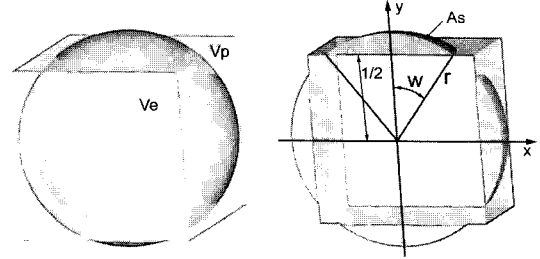


Fig. 6 Schematic of $0.5 \leq r < \sqrt{2}/2$ period

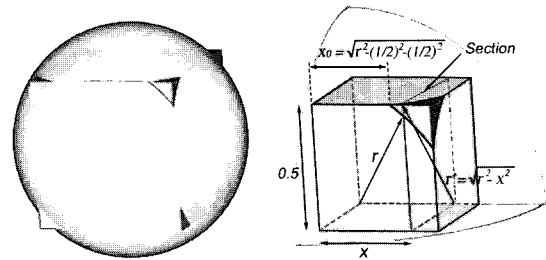


Fig. 7 Schematic of $\sqrt{2}/2 \leq r < \sqrt{3}/2$ period

여기서, C_w 의 값은 r 값에 의하여 표현된다.

$r < 0.5$ 의 경우,

$$C_w = 1 \quad (14)$$

$0.5 \leq r < \sqrt{2}/2, \sqrt{2}/2 \leq r < \sqrt{3}/2$ 의 경우,

$$C_w = 1 - \frac{S_r}{4\pi r^2} \quad (15)$$

4. 팽창재 수화반응 모델의 검증

본 연구에 있어서 팽창재의 수화율은 「전체 팽창재 중 어느정도의 팽창재가 반응하였는가?」라고 정의하고, 본 연구에서 제안된 팽창재의 수화반응 모델에 의해 예측된 수화율을 실험적으로 검증하기 위해 수화발열량에 의한 방법을 이용하였다. 즉, 본 연구에서 사용된 에트링가이트-석회복합체의 수화발열 속도를 구하기 위해 팽창재의 수화발열량 실험을 실시하였다. 여기서, 수화발열량은 Multi Purpose Calorimeter에 의해 측정하였다.

4.1 실험 개요

물팽창재비는 50%로 설정하였고, 시료와 측정온도를 20℃로 유지하면서 물을 주입한 직후부터 연속적으로 48시간 동안 측정하였다. 수화발열량의 계산 방법을 다음과 같다. 단위시간당 발열량을 q 로 하면, q 는 다음과 같은 식으로 계산되어진다.

Table 1 Properties of expansive additive

Blain (cm ² /g)	S.G (g/cm ³)	Ig.Loss (%)	Compound ratio (%)			
			f-CaO	C ₄ AF	Anhydrite	Other
2,800	3.16	1.6	51.8	20.3	27.4	0.5

f-CaO : Free CaO

Table 2 Result of parameter study of hydration model in expansion additive

Coefficient	Kr(20℃) [mm/h]	N	E/R [K-1]	b	n
Value	4.8×10e-8	0.50	5364	0.027	1.088

E/R : coefficients decide on expansion additive and water expansion additive

$$q = H \cdot d(\Delta T) \cdot dt + \sigma \cdot \Delta T \quad (16)$$

여기서, σ 는 열전달계수를 나타낸다. 전열량 Q 는 식(16)을 적분해서 다음과 같이 구한다.

$$Q = \int_0^{+\infty} qdt = H[T]_0^{+\infty} + \sigma \cdot \int_0^{+\infty} \Delta T dt \quad (17)$$

여기서, ΔT 는 $t \leq 0$ 및 $t = +\infty$ 에서 0이 되기 때문에, 식(18)과 전열량을 구할 수 있다¹⁰⁾.

$$Q = \sigma \cdot \int_0^{+\infty} \Delta T dt \quad (18)$$

4.2 측정 결과

실험 결과를 기초로 하여 식(18)에 의해 팽창재의 수화발열량 계산 결과 887.12 J/ghr로 나타났다. 이 측정값은 팽창재의 반응속도를 계산하는데 사용하게 되며, 이때 팽창재의 수화반응 속도를 예측하기 위한 인자를 Table 2에 나타내었다. 실험 결과와 예측치를 나타낸 Fig. 8에서 알 수 있는 바와 팽창재의 수화반응 모델에 의해 계산한 예측치는 실험 결과를 양호하게 평가하고 있는 것으로 나타났다.

5. 결 론

초기재령의 자기수축 저감을 목적으로 초기에 빠른 팽창력을 발휘하도록 재료 설계된 에트링가이트-석회복합계의 수화반응 모델에 대하여 실험 실증적으로 검토 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

팽창재의 입도분포 및 입자간의 접촉에 따른 공간 제한 모델을 적용한 에트링가이트-석회 복합계 팽창재의 수화반응 모델을 제안한 후, 제안된 모델의 타당성에 대해

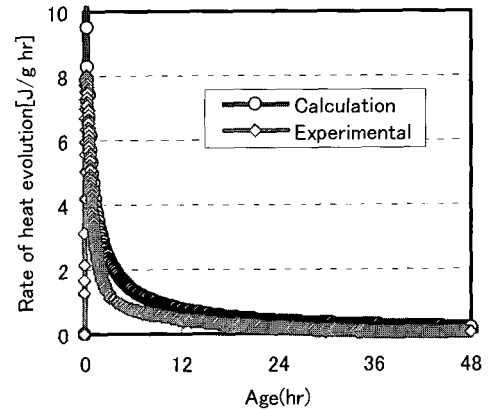


Fig. 8 Calculation value and experimental data of rate heat evolution (w/e 0.5)

여 반응 수화열량의 측정에 의한 검토결과, 본 연구에서 제안된 팽창재의 수화반응 모델은 실험 결과를 양호하게 평가하고 있는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 日本コンクリート工學協會, 콘크리트의自己收縮委員會報告書, 日本コンクリート工學協會, 2002, pp.114~115.
2. B. Persson, "Self-Desiccation and Its Importance in Concrete Technology", Material and Structure, Vol.30, 1997, 7, pp.293~305
3. 保利彰宏 외 3인, "膨脹材を混和した各種高流動モルタルの自己收縮", 콘크리트工學年次發表論文集, Vol.20-2, 1998, pp.163~168.
4. 일본공업규격협회, JIS A 6202 [콘크리트用膨脹材], 1997.
5. 山本賢司 외3인, "膨脹材を混和したセメントの膨脹機構", 콘크리트工學論文集, Vol.14, No.3, 2003, pp.23~32.
6. 盛岡 実 외3인, "膨脹材の水和反応と材料設計", セメント協會論文集, No.54, 2000, pp.111~116.
7. M. Ish-Shalom, "Properties of Type K Expansive Cement of Pure Components", Cement and Concrete Research, Vol. 4, 1974, pp.519~532.
8. M. D. Cohen, "Modeling of Expansive Cements", Cement and Concrete Research, Vol.13, 1983, pp.519~528.
9. 丸山一平, マイクロメカニクスに基づくコンクリートの時間依存性, 東京大學學位論文, 2003
10. 峰岸敬一 외, 熱量計におけるセメントの水和機構,セラミックス, Vol.5, 1976, 11pp.

요 약

고성능 콘크리트는 단위 시멘트량이 많기 때문에 초기재령에 있어서 시멘트의 급속한 수화반응으로 인해 시멘트 경화체는 자기수축이 발생하게 된다. 이러한 자기수축 변형이 발생한 부재가 외부 또는 내부 구속 상태에 있을 경우에는 수축균열이 발생하게 되며, 이러한 초기재령에 발생한 수축균열은 콘크리트 구조물의 미관 및 내구성 저하를 초래하기 때문에 이를 억제하는 것은 매우 중요하다. 한편, 이러한 고성능 콘크리트의 자기수축을 저감시키는 방법으로서 팽창재의 혼입에 의한 수축보상이 있는데 자기수축 저감에 유효한 것으로 알려져 있다. 그러나 지금까지의 팽창재에 의한 고성능 콘크리트의 자기수축에 관한 연구는 실험에 근거한 연구로서 정량적인 연구가 아닌 정성적인 연구가 대부분 이었다. 이러한 팽창재에 의한 고성능 콘크리트의 자기수축 저감량을 정량적으로 평가하기 위해서는 팽창재의 수화반응 모델부터 시작하여 팽창재에 의한 시멘트 경화체의 팽창 모델을 구축할 필요가 있다. 따라서, 본 연구에서는 초기 재령의 자기수축 저감을 목적으로 초기재령에서 빠른 팽창력을 발휘하도록 재료 설계된 에트링가이트-석회 복합계를 대상으로하여, 팽창재의 입도분포 및 수화의 진행에 따른 인접겔과의 접촉을 고려한 팽창재의 수화반응모델을 제안하였다. 또한, 제안된 팽창재의 수화반응모델을 실험적으로 모델의 타당성에 대해서 검토한 결과, 본 연구에서 제안한 팽창재의 수화반응 모델은 실험치를 양호하게 평가할 수 있을 것으로 판단된다.

핵심용어 : 고성능 콘크리트, 자기수축, 팽창재, 수화반응 모델
