

흡착 영역 분리 압력을 고려한 시멘트페이스트의 자기 수축

이창수^{1)*}·박종혁¹⁾

¹⁾서울시립대학교 토목공학과

(2005년 7월 4일 원고접수, 2006년 1월 16일 심사완료)

Autogenous Shrinkage of Cement Paste Considering Disjoining Pressure in Thin Adsorbed Region

Chang-Soo Lee^{1)*} and Jong-Hyok Park¹⁾

¹⁾Dept. of Civil Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

(Received July 4, 2005, Accepted January 16, 2006)

ABSTRACT

Meniscus, adsorbed layer thickness, capillary pressure and disjoining pressure was deduced in extended meniscus region in cement paste pore by hydrostatic equilibrium. From the results, the relationship between pore size and adsorbed layer thickness could be derived and adsorbed layer thickness represents 0.299~2.700 nm according to pore size 1 nm~1 μm. Especially, disjoining pressure rapidly increased in less than 10 nm pore size according to adsorbed layer thickness. Therefore, it is interpreted that autogenous shrinkage of cement paste is highly increases in formation of less than 10 nm pore size. Predictions of autogenous shrinkage in cement paste considering driving force for autogenous shrinkage with capillary pressure and disjoining pressure was low in comparison with experiment values between 1~4 days and high in later period. These tendency could be thought that pore damage by mercury injection in early age makes shrinkage driving force underestimate and assumption for unsaturated independent pore makes overestimate. These interactions might be needed corrections considering on hydration or pore replacement model.

Keywords : *disjoining pressure, capillary pressure, autogenous shrinkage, adsorbed region, cement paste*

1. 서 론

콘크리트의 수분관련 수축현상은 수분의 외부 이동에 의한 건조수축과 내부소모에 의한 자기수축으로 나누어진다¹⁾. 두 가지 수축 모두 페이스트 내의 수분 변화에 따른 체적 변화로서 기존 콘크리트는 건조수축이, 고성능 콘크리트에서는 초기 재령 자기수축이 지배적인 수축 인자가 된다²⁾. 특히 자기수축은 외부와의 수분이동이 차단되고 시멘트 수화와 자체 건조에 따른 길보기 수축 현상으로 고성능 콘크리트가 적용되는 바닥판, 교면포장 등에서 초기 균열의 원인으로 알려져 있으나 초기 재령 시멘트 수화물의 복잡성으로 인하여 완전한 수축 메커니즘은 정립되어 있지 않다³⁾.

현재까지 자기수축 현상의 메커니즘은 Fig. 1과 같이 수화 진행에 따라 시멘트 수화물 내의 공극 생성과 공극 내 상대 습도저하로 인한 모세관 압력과 수화물-공극수-수

화물 사이의 분리압력으로 분류되고 있다⁴⁾. 이러한 경우 시멘트 수화물 사이의 van der Waals 힘에 의한 분리 압력은 공극수의 메니스커스 모세관 압력에 비하여 상대적으로 매우 작으므로 대부분의 연구에서 모세관 압력만을 수축의 구동력으로 간주하고 있다. 그러나 모세관 압력만을 수축의 구동력으로 고려할 경우 수축변형은 실제 측정 결과보다 작은 값을 나타내는 것으로 보고되고 있다⁵⁾.

한편, 실제 공극 내 메니스커스 영역 끝 지점은 Fig. 2와 같이 기체, 고체상 분자간 인력으로 인하여 기체 상대습도에 의존하는 흡착영역을 형성하게 된다⁶⁾. 즉 흡착수 두께를 따라 기체-액체, 액체-고체 두 개의 새로운 경계면을 형성하게 되며, 이 영역에서 발생하는 분리압력은 경계면 거리, 즉, 액막 두께가 비흡착 영역보다 매우 작으므로 비흡착 영역에서의 분리압력보다 매우 클 것으로 예상된다.

따라서 본 연구에서는 확장 메니스커스 영역을 초승달 영역(Intrinsic meniscus region), 박막 영역(Transition region), 흡착 영역(Thin adsorbed region)으로 구분하고, 초기 재령 시멘트페이스트의 공극 직경에 따른 공극수 액막두께, 모세관 압력, 흡착영역에서의 분리압력 변화를 이

* Corresponding author

E-mail : csl@uos.ac.kr

©2006 by Korea Concrete Institute

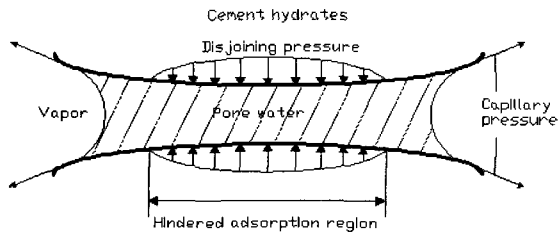


Fig. 1 Distribution of capillary and disjoining pressure

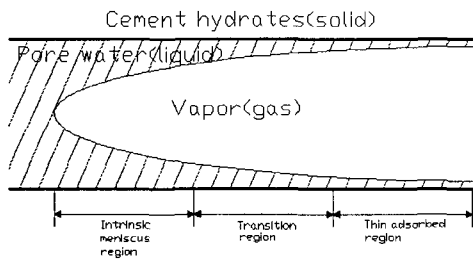


Fig. 2 An extended meniscus with three regions

론적으로 묘사하여 과소평가된 수축의 구동력을 기존 수화물(고체) - 공극수(액체) - 수화물(고체)에서 작용하는 분리압력 대신 수화물(고체) - 공극수(액체) - 비포화공극(기체)의 흡착 영역 3상 구조에서 발생하는 분리압력을 모세관 압력과 함께 자기수축의 구동력으로 작용시켜 측정된 자기수축량과 비교하고자 한다.

2. 연구 방법

2.1 연구 흐름

물-결합재비가 낮은 고성능 콘크리트의 수분관련 균열 발생 시점은 타설 후 3~7일의 초기재령이며, 양생, 팽창재, 수축 저감재, SAP(super-absorbent polymer), 내부양생 등의 균열 제어가 필요한 시기로 규정하고 있다⁷⁾. 본 연구에서는 초기재령 수분관련 수축 중 자기수축의 메커니즘 분석을 위하여 시멘트페이스트의 공극 분포, 공극 지름을 측정하고 이에 따른 공극수 액막 형상과 경계면에 작용하는 모세관 압력과 분리 압력의 변화를 파악하고자하며 연구 흐름은 Fig. 3과 같다.

2.2 수축 구동력 모델링

확장 메니스커스 영역에서의 수축 구동력을 모델링하기 위해서는 시멘트페이스트의 수화과정에 따른 공극생성, 공극수 분포에 대한 가정이 요구된다. 본 연구에서는 공극 내 메니스커스 생성과 이에 따른 흡착층 형성, 모세관 압력, 분리 압력을 묘사하는 것이 목적이므로 Fig. 4와 같이 시멘트 입자 주변에서 CSH 겔(Calcium-Silicates-Hydrates)이 형

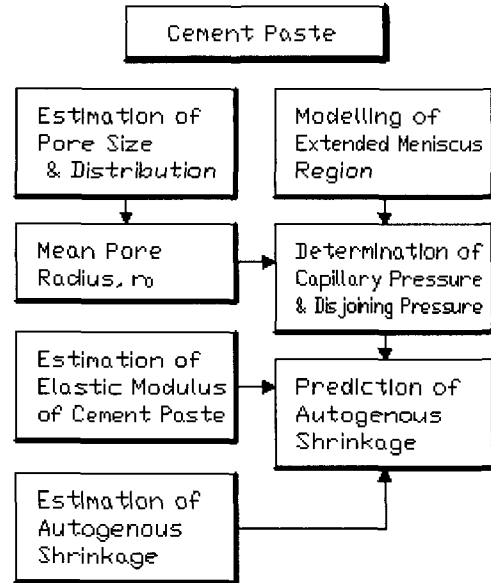


Fig. 3 Study flow of autogenous shrinkage in cement paste

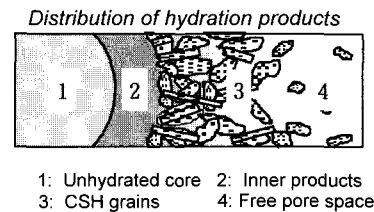


Fig. 4 Hydration of a single cement particle

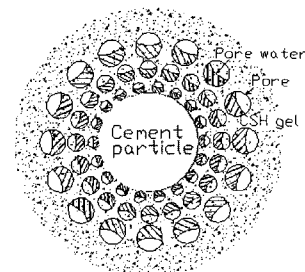


Fig. 5 Schematic representation of cement hydrates

성되고 수화 조직체가 확대되는 입자팽창론을 이용하여 Fig. 5와 같은 단순화된 공극구조를 설정하였다⁸⁾. 즉 시멘트 입자 주위에서 생성된 CSH 겔 자체와 겔 사이의 독립된 공극 내 메니스커스 형성을 고려하였으며, 이러한 가정은 공극 사이의 수분 이동이 외부와는 차단되고 내부 배합수 소모에 의해서만 수분 손실이 발생하는 자기수축의 경우 공극의 연결성에 의한 수분 이동보다는 공극 개별적인 수분 손실이 메니스커스 형성, 모세관 압력, 분리 압력 발생 메커니즘에 적합하다고 판단된다.

Fig. 5와 같이 이상화된 시멘트 수화 조직체에서 개별 공극 내 확장 메니스커스는 모세관 압력이 지배적인 메니

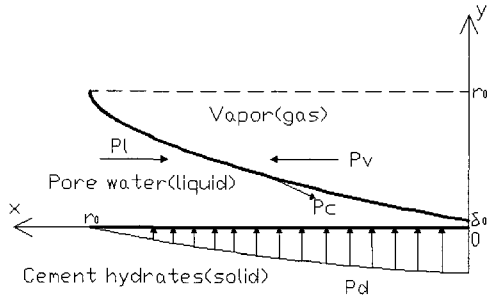


Fig. 6 Hydrostatic equilibrium in extended meniscus region

스커스 영역, 모세관 압력과 분리 압력이 동시에 작용하는 박막영역, 그리고 분리 압력만 존재하는 흡착영역으로 나누어지며 Fig. 6과 같은 반쪽 대칭을 이루는 정수역학적 압력 평형상태를 이루게 된다⁹⁾. 따라서 열유동이 없을 경우 식(1)과 같이 확장 Young-Laplace 방정식으로 표현된다.

$$\Delta P = P_v - P_l = P_c + P_d \quad (1)$$

여기서, P_v : 수증기압 [Pa]

P_l : 공극수압 [Pa]

van der Waals 힘에 의해 발생하는 분리압력은 액막 두께와 관련되며 다음의 식으로 표현된다¹⁰⁾.

$$P_d = -\frac{\bar{A}}{y^3} [Pa] \quad (2)$$

여기서, y : 액막 두께 [m]

\bar{A} : Hamaker 상수(=2.87×10⁻²¹J, 물)

모세관 압력은 표면장력과 액상-기상 경계면 곡률에 의해 식(3)과 같이 정의된다.

$$P_c = \sigma K = \sigma \frac{d^2 y}{dx^2} [Pa] \quad (3)$$

여기서, σ : 표면장력(=7.5×10⁻²N/m, 20℃ 물)

따라서 식(2), 식(3)을 식(1)에 대입하면 식(4)와 같은 액막 두께 미분방정식이 얻어지며, C1 연속성을 만족하기 위한 초기조건으로 식(5)~(7)을 적용하면 식(10)과 같이 경계면 압력 차이에 의한 액막 두께 방정식이 산출된다.

$$\Delta P = P_v - P_l = \sigma \frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{\bar{A}}{y^3} \quad (4)$$

$$(y)_{x=0} = \delta_0 \quad (5), \quad \left(\frac{dy}{dx}\right)_{x=0} = 0 \quad (6)$$

$$\left(\frac{d^2 y}{dx^2}\right)_{x=0} = 0 \quad (7)$$

$$(P_v)_{x=0} = 103.7 [Pa] \quad (8)$$

$$(P_l)_{x=0} = (P_v)_{x=0} - (P_d)_{ad} [Pa] \quad (9)$$

$$\sigma \cdot y + \frac{1}{2} \left(\frac{\bar{A}}{y^3} - \Delta P \right) x^2 - \sigma \cdot \delta_0 = 0 \quad (10)$$

여기서, δ_0 는 흡착영역 액막두께이며 $(P_v)_{x=0}$ 는 20℃ 포화수증기압, $(P_d)_{ad}$ 는 흡착영역 분리압력이다. 식(10)에 확장 메니스커스 영역은 공극반지름 내에서 이루어진다는 가정 하에 식(11)과 같은 경계조건을 적용하면 식(12)와 같은 공극 반지름과 흡착층 두께와의 연관식이 얻어지며, 실제 공극 크기를 측정함으로써 흡착층 두께와 경계면 압력 차이, 모세관 압력, 분리 압력을 산정 할 수 있다.

$$(y)_{x=r_0} = r_0 \quad (11)$$

$$\sigma \cdot r_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\bar{A}}{r_0^3} - \frac{\bar{A}}{\delta_0^3} \right) \cdot r_0^3 - \sigma \cdot \delta_0 = 0 \quad (12)$$

2.3 페이스트 공극 분포 측정

초기 채령 시멘트페이스트의 공극 특성과 식(5)와 식(11)의 초기 조건을 산정하기 위하여 Table 2의 시멘트페이스트 배합을 $\phi 100 \times 200$ mm 공시체를 제작한 후, 아세톤을 이용하여 각 1, 3, 7일 채령별로 수화 정지된 시편을 수은 압입법에 의한 공극률 측정 장치(Autopore IV 9510)을 이용하여 공극 분포를 측정하였다.

2.4 페이스트 자기수축 측정

식(4)에 의해 결정된 모세관 압력과 분리 압력은 자기수축의 구동력으로 작용시켜 식(13)과 같이 자기수축 변형을 산정에 이용하고 실제 자기수축량과 비교한다.

$$\epsilon_{as} = \frac{\Delta P}{E} = \frac{P_c + P_d}{E} \quad (13)$$

여기서, ϵ_{as} : 시멘트페이스트 자기수축

E : 시멘트페이스트 탄성계수

Table 1 Chemical & physical properties of cement

Material	Chemical composition (%)						Loss ignition (%)	Initial setting (Hour)	Physical properties	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃			Specific gravity	Blaine (cm ² /g)
Cement	20.7	5.2	3.0	62.4	4.7	2.4	1.36	8.15	3.15	3,450

Table 2 Mixture properties of cement paste

C(g)	W(g)	W/C	SP	Mini slump(mm)		
				0 min	30 min	60 min
300	90	0.3	1.2%×C	147	155	143

탄성계수 측정은 Table 1과 같은 특성을 지니는 국내 H사의 1종 보통포틀랜드 시멘트를 사용하였으며, Table 2와 같은 시멘트페이스트 배합을 150×300 mm의 공시체에 변형률 게이지를 매입한 후 1, 3, 7일 재령에서 Load Cell을 이용하여 측정하였고, 자기수축은 100×100×400 mm의 공시체에 변형률 게이지를 매입한 후 파라핀과 테프론 시트를 이용하여 외부와의 수분 이동을 차단한 후 7일 까지 측정하였다.

한편, 고성능 콘크리트에 사용되는 고성능 감수제는 초기 페이스트 수화 지연에 따른 자기수축량에 큰 영향을 미치므로¹¹⁾ 초결 측정 시간 이후부터 유효 자기 수축량으로 산정하였으며, 고성능 감수제는 분자량 2000 내외의 mPEG-MA 폴리카르본산계를 미니슬럼프 150 mm에서 결정된 사용량을 적용하였다.

3. 연구 결과

3.1 재령별 공극 분포 결과

Table 2의 시멘트페이스트 배합에 대하여 1, 3, 7일 재령별로 측정된 공극 분포는 Figs. 7, 8과 같이 나타났다. 재령별 분포를 살펴보면 재령 1일째에는 0.1 μm 크기를 중심으로 비교적 넓은 분포의 공극 크기를 형성하였으며 재령 3일, 7일에서는 50 nm이하에서 뚜렷한 피크점을 갖는 공극분포를 나타내었다. 이는 수화 초기 형성된 대형 공극이 지속적인 수화와 조직체 생성으로 인하여 공극 크기가 감소하는 것으로 판단된다.

3.2 액막 두께, 모세관 압력 및 분리 압력 분포

공극 반지름에 따른 흡착층 두께 연관식인 식(12)와 확장 메니스커스의 압력 평형 지배방정식인 식(4)의 해를 공극 내 액막은 공극 내에서 형성된다는 식(11)의 가정을 이용하여 Figs. 9, 10에 나타내었다. 먼저 Fig. 9에서 시멘트 페이스트 내 공극 크기 1 nm~1 μm에 따른 흡착층 두께는 0.299~2.700 nm로 나타났으며 특히 10 nm이하의 공극에서 흡착층 두께 감소에 따른 분리압력의 증가 효과가 크게

나타났다. 따라서 공극 내 확장 메니스커스 영역 형성에 의한 수축 구동력은 10 nm이하의 공극이 생성, 증가하면서 진행되는 것으로 판단된다. 이를 Koenders(1997)의 공극 내 상대습도와 흡착층 두께와의 흡착등온선 연구 결과를 이용하면¹²⁾ 재령 초기 공극 반지름 1 μm~10 nm의 대형 공극이 주요 분포를 나타낼 경우 공극 내 80~100%의 상대습도를 유지하게 되며 큰 흡착층 두께에 따라 작은 분리 압력이 작용하지만, 이후 재령 경과에 따라 10 nm이하의 소형 공극이 생성되면서 상대습도의 저하와 흡착층 두께의 감소로 큰 분리 압력이 작용되는 것으로 생각된다.

Fig. 10은 공극 크기 10 nm에 해당하는 흡착층 두께를 식(4)의 액막 두께 방정식의 경계조건으로 부여하여 결정된 메니스커스 액막 형상을 나타내고 있으며 이에 따른 액막 내 작용하는 모세관 압력과 분리 압력을 보여주고 있다. 형성된 액막은 흡착영역에서 가까울수록 작은 곡률을 지니고 있으며 이는 흡착영역으로 갈수록 분리 압력의 영향은 커지고 모세관 압력의 영향은 작아짐을 의미하고 있다.

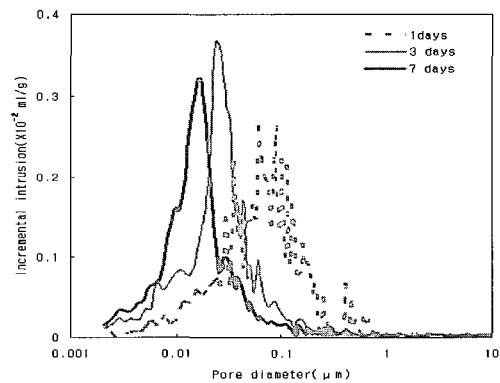


Fig. 7 Pore size distribution of cement paste

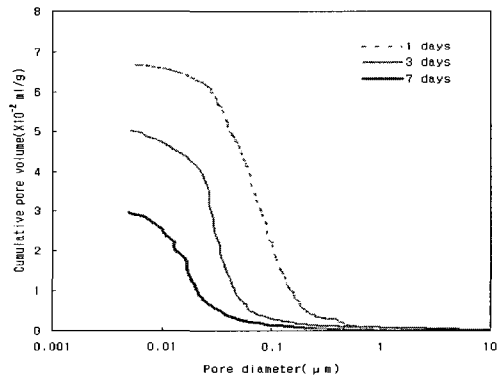


Fig. 8 Cumulative pore volume of cement paste

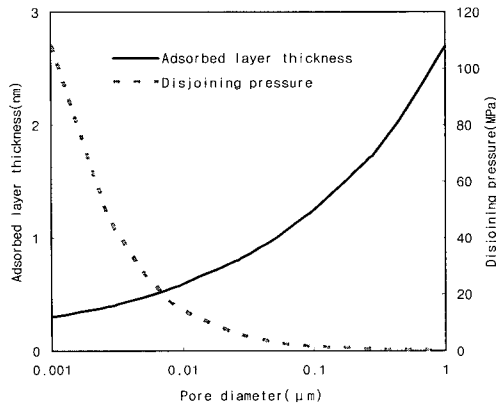


Fig. 9 Adsorbed layer thickness and disjoining pressure to pore size

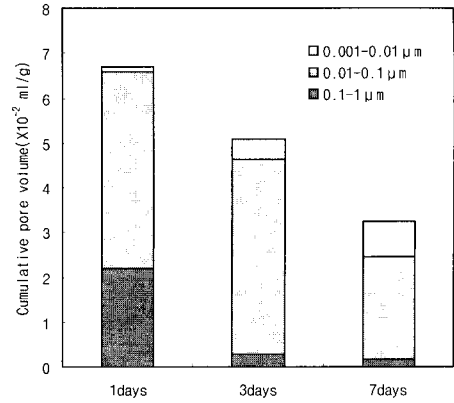


Fig. 11 Discrete pore volume of cement paste

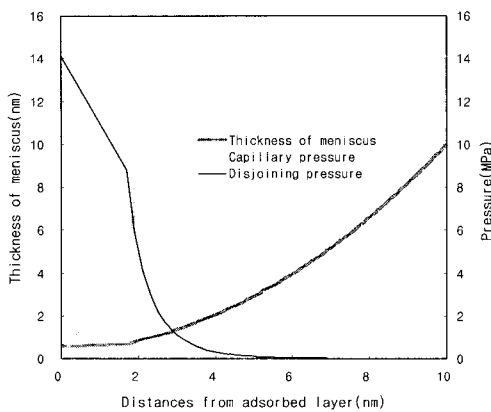


Fig. 10 Meniscus thickness and pore pressure ($r_0 = 10nm$)

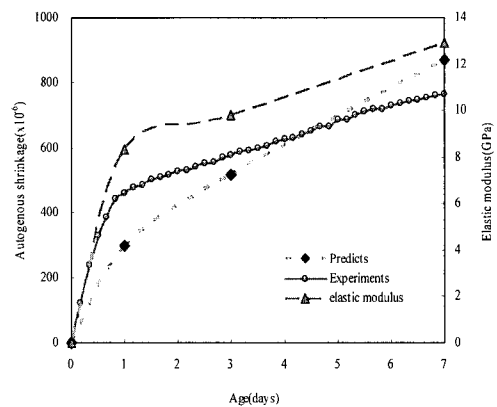


Fig. 12 Autogenous shrinkage and elastic modulus of cement paste

3.3 자기수축 예측 및 측정 결과

공극 크기에 따른 모세관 압력과 분리 압력의 수축 구동력 적용과 자기수축 예측을 위하여 측정된 공극 분포를 Fig. 11과 같이 1 nm~10 nm, 10 nm~100 nm, 100 nm~1000 nm로 이산화하고 1, 3, 7일 재령에 대해 식(13)을 식(14)와 같이 변형하여 측정된 자기 수축량과 비교한 결과를 Fig. 12와 같이 나타내었다.

$$\epsilon_{as} = \frac{1}{EV_T} (V_{1-10nm} \cdot P_{5nm} + V_{10-100nm} \cdot P_{50nm} + V_{100-1000nm} \cdot P_{500nm}) \quad (14)$$

여기서, V_T : 전체 공극량

V_{i-j} : 공극 직경 i-j의 공극량

P_{i-j} : 공극 직경 i-j의 수축구동력

측정된 자기 수축량은 초결 시점부터 재령 7일까지 약 760×10^{-6} 으로 나타났으며 재령 1~2일 사이에 500×10^{-6}

까지 급격하게 증가하였다. 한편 시멘트페이스트 재령에 따른 공극 분포와 모세관 압력, 분리 압력을 이용한 수축 예측은 실제 측정 결과보다 1~4일 사이에서는 작게, 이후부터는 큰 결과를 나타냈으며 이에 대한 원인은 다음과 같은 두 가지로 판단된다. 첫째, 1일, 3일에 대한 공극 측정 시 초기 재령에서의 수은 압입으로 인하여 공극이 다소 손상되고 이로 인해 실제 공극 직경보다 크게 측정되므로 분리압력, 모세관 압력이 작게 산출되는 효과를 나타내며, 둘째, 본 모델에서 가정된 개별공극의 특성상 공극 초기 발생 시 부터 불포화된 공극 경계면에서 분리압력, 모세관압력이 작용하게 되므로 수축구동력이 과대평가되는 것으로 판단된다.

이와 같은 두 가지 효과는 재령 1~5일까지는 공극 손상에 따른 수축구동력 과소평가가, 이후부터는 불포화 개별공극의 수축구동력 과대평가 효과가 우세해지는 것으로 판단된다.

따라서 공극 측정의 정밀화 또는 이를 대체할 수 있는 수화도 적용 등의 방법론적인 개선과 공극 성장 진행시 불포화공극에 대한 보정효과를 고려할 수 있는 모델 연구가 추후 진행되어야 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

시멘트페이스트의 공극 형성과 공극 내 확장 메니스커스 영역에 대한 자기 수축 구동력 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 시멘트페이스트 수화물은 개별 공극이 확장된다는 가정 하에 경계면 압력 평형 방정식을 통하여 공극 크기에 따른 확장 메니스커스 영역의 액막 두께, 흡착층 두께, 모세관 압력, 분리 압력을 산정할 수 있었고, 이를 시멘트페이스트 자기 수축의 구동력으로 적용하였다.
- 2) 시멘트페이스트 내 공극 크기 $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 에 따른 흡착층 두께는 $0.299 \sim 2.700\text{ nm}$ 로 나타났으며 특히 10 nm 이하의 공극에서 흡착층 두께 감소에 따른 분리압력의 증가효과가 크게 나타났다. 따라서 공극 내 확장 메니스커스 영역 형성에 의한 주요 수축 구동력은 10 nm 이하의 공극이 생성, 증가하면서 수축이 진행되는 것으로 판단된다.
- 3) 확장 메니스커스 영역에서의 모세관 압력, 분리 압력에 의한 시멘트페이스트의 자기 수축 예측은 실제 측정 결과보다 재령 1~4일까지는 작게 이후부터는 크게 도출되었다. 이는 초기재령에서의 공극 측정시 공극 손상과 본 연구에서 가정한 개별공극에서 분리압력, 모세관압력의 과대평가에 대한 상호작용에서 기인한 것으로 판단되며 추후 공극의 불포화정도를 고려한 자기수축 모델 연구가 필요할 것으로 생각된다.

감사의 글

이 연구는 건설교통부가 출연하고 한국건설교통기술평가원에서 위탁시행한 2005년도 건설핵심기술연구개발사업(과제번호 : 05핵심기술C02-02)의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Mindess, S. and Young, J. F., *Concrete*, Prentice-Hall Inc., 1981.

2. Tazawa, E. and Miyazawa, S., *Autogenous shrinkage of Concrete and Its Importance in Concrete Technology, Creep and Shrinkage of Concrete*, edited by Bazant, Z. P. E&FN Spon, 1993.
3. NCHRP Report 410, *Silica Fume Concrete for Bridge Decks*, National Academy Press, 1998.
4. Hua, C., Acker, P., and Ehrlacher, A., "Analysis and Models of the Autogenous Shrinkage of Hardening Cement Paste," *Cement and Concrete Research*, Vol.25, No.7, 1995, pp.1457~1468.
5. Nawa, T. and Horita, T., "Autogenous Shrinkage of High-Performance Concrete," *Proceedings of the International Workshop on Microstructure and Durability to Predict Service Life of Concrete Structures*, 2004, pp.4~16.
6. Ling, Z., *Study of Microscale Transport Process and the Stability of the Thin Film in a Loop Constrained Vapor Bubble*, Ph. D thesis, Rensselaer Polytechnic Institute, 2002.
7. Lura, P., *Autogenous Deformation and Internal Curing of Concrete*, Ph.D thesis, Delft University of Technology, 2003.
8. Maekawa, K., Chaube, R., and Kishi, T., *Modelling of Concrete Performance*, E&FN Spon, 1999.
9. Vladimir, S., Homsy, G., "Three-Dimensional Steady Vapor Bubbles in Rectangular Microchannels," *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, pp.180~189.
10. Hamaker, *The London van der Waals Attraction between Spherical Particles*, Physica 4, 1937.
11. Tazawa, E. and Miyazawa, S., "Influence of Cement and Admixture on Autogenous Shrinkage of Cement Paste", *Cement and Concrete Research*, Vol.25, No.2, 1995, pp.281~287.
12. Koenders, E., *Simulation of Volume Changes in Hardening Cement-Based Materials*, Ph.D thesis, Delft University of Technology, 1997.

요 약

시멘트페이스트 공극 내 확장 메니스커스 영역을 초승달 영역, 박막 영역, 흡착 영역으로 구분하고 공극 크기에 따른 액막 두께, 흡착층 두께, 모세관 압력, 분리 압력을 압력 평형 방정식을 이용하여 산정하였다. 그 결과 공극 크기와 흡착층 두께와의 연관식을 도출할 수 있었으며, 공극 크기 $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 에 따른 흡착층 두께는 $0.299 \sim 2.700\text{ nm}$ 로 나타났고 특히 10 nm 이하의 공극에서 흡착층 두께 감소에 따른 분리압력의 증가효과가 크게 나타났다. 따라서 시멘트페이스트의 자기 수축은 10 nm 이하의 공극이 생성되면서 크게 증가하는 것으로 판단된다. 이러한 분리 압력과 모세관 압력을 수축 구동력으로 적용한 자기 수축 예측치는 실험값에 비하여 재령 1~4일까지는 작게 이후부터는 큰 결과를 나타내었다. 이는 초기재령에서의 공극측정시 공극 손상과 이에 따른 수축구동력 과소평가와 불포화 개별공극 가정에 따른 수축구동력 과대평가의 상호작용으로 판단되므로 추후 이에 대한 보완점으로 수화도등의 공극 대체 모델과 불포화공극에 대한 고려사항이 필요할 것으로 판단된다.

핵심용어 : 분리 압력, 모세관 압력, 자기수축, 흡착영역, 시멘트페이스트