

## 포틀랜드시멘트와 클링커의 수화모델을 이용한 자기치유 성능평가

# Evaluation of Self-Healing Performance Using Hydration Model of Portland Cement and Clinker

최상현<sup>1</sup> · 박병선<sup>2</sup> · 차수원<sup>3\*</sup>

Sang-Hyeon Choi<sup>1</sup> · Byoung-Sun Park<sup>2</sup> · Soo-Won Cha<sup>3\*</sup>

(Received February 13, 2020 / Revised March 24, 2020 / Accepted March 25, 2020)

Crack control is essential to increase the durability of concrete significantly. Healing of crack can be controlled by rehydration of unreacted clinkers at the crack surface. In this paper, by comparing the results of isothermal calorimetry test and regression analysis, the Parrot & Killoh's cement hydration model was verified and clinker hydration model was proposed. The composition and quantification of hydration products were simulated by combining kinematic hydration model and thermodynamic model. Hydration simulation was conducted using the verified and proposed hydration model, and the simulation was performed by the substitution rate of clinker. The type and quantity of the final hydration product and healing product were predicted and, in addition, the optimal cementitious material of self-healing concrete was selected using the proposed hydration model.

**키워드** : 수화모델, 열역학적 모델, 클링커, 자기치유콘크리트

**Keywords** : Hydration model, Thermodynamic model, Clinker, Self-healing concrete

## 1. 서론

콘크리트 수화 과정 중 시간에 따른 수화 생성물의 분석은 실험 데이터에 주로 의존한다. 그러나 콘크리트의 배합별 다양한 성분 에 따른 실험은 소요되는 시간과 비용적인 부담이 매우 크기 때문에 시뮬레이션을 통한 분석이 필요하다. 또한 정확한 수화 생성물의 예측이 가능하다면 실험에 대한 의존도를 크게 줄이고 수화 과정 및 재료 특성을 예측하는데 큰 도움이 된다. 콘크리트의 균열 면에서 생성되는 수화생성물과 자기치유 물질 생성량의 정량분석은 지화학 프로그램(Geochemical Code)인 GEMS(Lothenbach et al, 2008a; 2008b)와 Parrot & Killoh의 시멘트수화모델, 클링커의 수화모델을 결합이 필수적이다. 선행연구 Yang and Cha(2017)에서는 고로슬래그가 바인더로 치환된 자기치유 콘크리트의 배합을 사용하여 균열면에서의 미반응 시멘트계 재료의 재수화를 모델링

하였다. 그러나 추가적인 실험연구에 의하면 고로슬래그를 바인더로 치환한 배합보다 클링커를 시멘트의 입자보다 굵게 분쇄하여 바인더로 치환한 자기치유 콘크리트의 자기치유 성능이 뛰어난에 따라 본 연구에서는 클링커를 바인더로 치환한 콘크리트의 배합을 사용하였으며, 본 논문에서는 미소수화열시험을 통하여 시멘트 수화모델의 타당성을 검증하였고 클링커의 수화모델을 정식화하여 자기치유능을 평가하였다. 시뮬레이션에 사용된 배합은 클링커의 치환율(0%, 10%, 20%, 30%)에 따라 분류하였으며 클링커의 치환율은 콘크리트의 기본적인 역학적 특성 유지를 위해 30% 이하의 범위에서 고려하였다. 본 연구는 시멘트와 클링커의 수화모델을 GEMS와 결합하여 시뮬레이션을 수행하였으며 이를 통하여 균열이후 자기치유에 기여하는 수화생성물의 양을 분석하여 자기치유에 가장 효율적인 시멘트계 재료를 제안하고자 한다.

\* Corresponding author E-mail: chasw@ulsan.ac.kr

<sup>1</sup>울산대학교 건설환경공학부 석사과정 (Department of Civil · Environment Engineering, University of Ulsan, Ulsan, 44610, Korea)

<sup>2</sup>(재)한국건설생활환경시험연구원 건설기술연구센터 선임연구원 (Korea Conformity Laboratories, Seoul, 08503, Korea)

<sup>3</sup>울산대학교 건설환경공학부 교수 (Department of Civil · Environment Engineering, University of Ulsan, Ulsan, 44610, Korea)

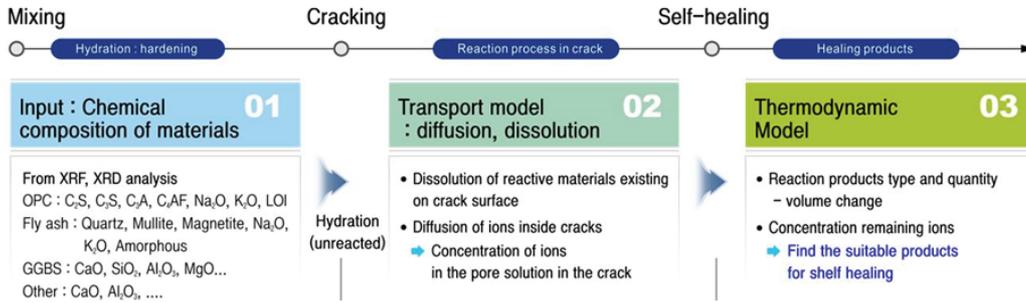


Fig. 1. Evaluation procedure of self-healing products

## 2. 해석모델

자기치유생성물 산정은 다음의 3단계로 구성된다.(Fig. 1) 첫째 균열이 발생하는 시점에서 수화된 시멘트와 미수화 시멘트를 정량화하는 것이다. 이는 실험적으로 정량화할 수 있고 지화학 프로그램을 이용하여 시뮬레이션할 수도 있다. 두 번째 단계는 이송모델을 이용하여 균열면에 용해되어 자기치유생성물을 만드는 이온의 농도를 구하는 것이다. 세 번째 단계는 이온 농도로부터 자기치유생성물 양을 직접 계산하는 것이다.

본 연구에서는 열역학적 평형을 이용하여 최종 생성물의 계산과 함께 시간에 따른 수화 생성물을 동적으로 계산하기 위해 열역학적 모델과 운동학적 모델이 필수적이다. 열역학적 모델은 스위스 연방 재료 시험 연구소(EMPA)에서 제작된 프로그램으로 지화학 프로그램인 GEMS(Lothenbach et al., 2008a; 2008b; Lothenbach 2010)를 사용하였으며, 운동학적 모델로는 시멘트 수화 경험적 모델인 Parrot & Killoh의 모델을 사용하였다.

### 2.1 열역학모델

본 연구에서는 열역학적 평형을 Gibbs 자유 에너지 최소화 방법을 이용하여 최초 입력물에 대한 열역학적 평형상태에서의 최종 생성물을 계산해주는 프로그램인 GEMS를 이용하였다. GEMS는 순수한 고체, 고용체 등 여러 물질이 동시에 존재하는 조건에서 화학작용을 고려하며, 각 물질의 양, 부피, 몰수 등을 계산한다. GEMS는 다양한 물질들이 함께 존재하며 생기는 화학반응을 고려해 생성물의 질량, 부피등을 계산한다. GEMS의 데이터베이스는 EMPA(Dubendorf, Switzerland)의 3rd party 데이터베이스 Cemdata18로 사용하였으며 추가 업데이트가 현재에도 진행되고 있다.

### 2.2 Parrot & Killoh 시멘트 수화모델

GEMS는 열역학적 평형상태에서의 최종 생성물을 계산하기 때

문에 시간에 따른 수화물의 변화를 시각적, 정량적으로 나타낼 수 없다. 이로 인해 시간에 따른 수화생성물과 균열면에 존재하는 미반응 클링커의 정량을 예측하기 위해 수화모델과의 결합이 필수적이다. 본 연구에서의 시멘트 수화모델은 Parrot & Killoh의 경험적 수화모델을 사용하였다. Parrot & Killoh의 수화모델은 시멘트의 주요 클링커인 (C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF)의 수화도를 핵형성 및 성장 (R<sub>t,1</sub><sup>m</sup>), 이온 확산(R<sub>t,2</sub><sup>m</sup>), 수화막 형성(R<sub>t,3</sub><sup>m</sup>)중 최솟값에 지배된다. 하지만 Parrot & Killoh의 모델에서 사용된 임계도(H)를 Lothenbach et al.(2008b)에서 데이터의 적합성으로 인해 수정하여 사용하였고, 본 논문에서는 수정된 임계 수화도를 사용하여, 각각의 클링커별 적용되는 상수를 아래 표 Table 10에 정리하였고, 각 클링커의 수화속도는 다음 식 (1)~(3)에 정리하였고 시간에 따른 각 클링커의 정량변화를 Fig. 2에 나타내었다. 또한 시간에 따른 주요 클링커의 지배 메카니즘은 Fig. 3에 나타내었다.

$$R_{t,1}^m = \frac{K_1}{N_1} \left[ 1 - \alpha_t^m \right] \left\{ -\ln(1 - \alpha_t^m) \right\}^{(1-N_1)} \quad (1)$$

$$R_{t,2}^m = \frac{K_2(1 - \alpha_t^m)^{2/3}}{1 - (1 - \alpha_t^m)^{1/3}} \quad (2)$$

$$R_{t,3}^m = K_3(1 - \alpha_t^m)^{N_3} \quad (3)$$

시간 t에서 클링커의 수화도는 다음과 같다.

$$\alpha_t^m = \alpha_{t-1}^m + \Delta t \cdot \min(R_{t-1,1}^m, R_{t-1,2}^m, R_{t-1,3}^m) \quad (4)$$

$$\cdot \beta_{w/c} \cdot \lambda_{RH} \cdot \frac{A}{A_0} \cdot \exp \left[ \frac{E_a^m}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

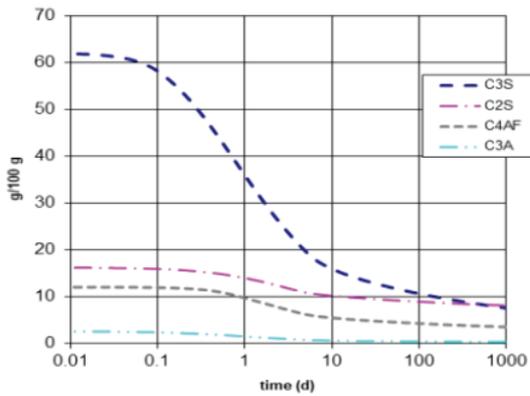


Fig. 2. Parrot & Killoh cement hydration model

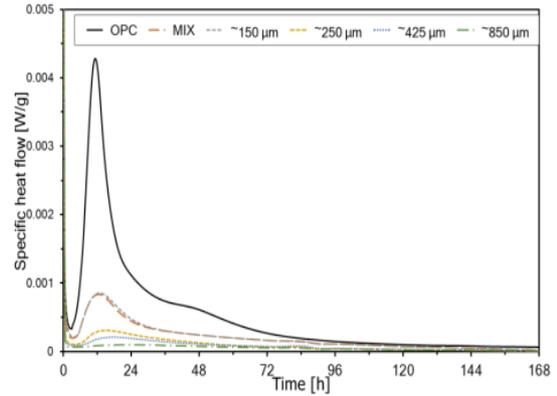


Fig. 4. Specific heat flow of OPC & Clinker

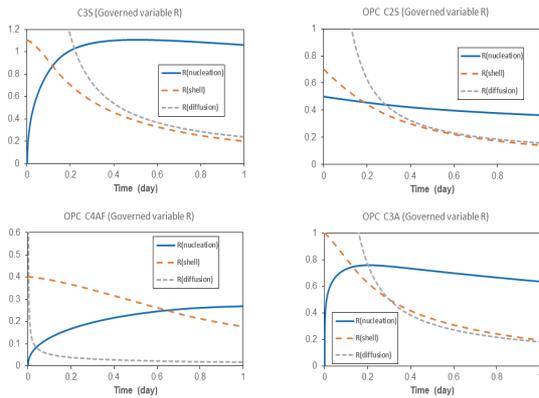


Fig. 3. Governed mechanism in hydration process

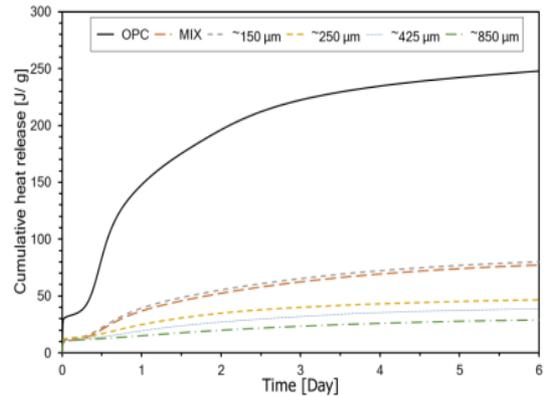


Fig. 5. Cumulative heat release of OPC & Clinker

시간  $t$ 에서 클링커의 상대 수화도는 다음과 같다.

$$\alpha_t = \frac{f^{C_3S} \alpha_t^{C_3S} + f^{C_2S} \alpha_t^{C_2S} + f^{C_3A} \alpha_t^{C_3A} + f^{C_4AF} \alpha_t^{C_4AF}}{f^{C_3S} + f^{C_2S} + f^{C_3A} + f^{C_4AF}} \quad (5)$$

여기서,  $E_a^m$ 는 클링커 미네랄의 활성화 에너지(J/mol), A는 시멘트의 비표면적( $m^2/kg$ ),  $A_0$ 는 시멘트의 기준 비표면적( $385 m^2/kg$ )이며, RH는 상대습도이다. 시멘트 전체의 수화율은  $\alpha_t$ 이며,  $f^m$ 은 시멘트 클링커의 상대적 질량 분율이다. 반응 물질 계산에 적용된 상수값을 Table 1에 정리하였다.

### 3. 미소수화열 시험

미소수화열 시험을 통해 얻어진 각 시간에서의 발열량과 총 발열량의 비는 수화도를 의미한다. 보통포틀랜드시멘트(Ordinary

Table 1. Modified parameters of hydration model

	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_4AF$
$K_1$	1.5	0.5	1	0.37
$N_1$	0.7	1	0.85	0.7
$K_2$	0.05	0.006	0.04	0.015
$K_3$	1.1	0.2	1	0.4
$N_3$	3.3	5	3.2	3.7
$H$	1.5	1.4	1.45	1.44
$E_a$ (J/mol)	41,570	20,785	54,040	34,087

portland cement, OPC)와 클링커(Clinker)의 직경별 시간에 따른 발열량을 Fig. 4에 나타내었고, 이를 누적하여 얻어진 누적 발열량은 아래의 그림 Fig. 5에 나타내었다.

미소수화열 시험은 약 7일간 수행되지만 시멘트의 수화는 약 1000일 이상 진행되기 때문에 수화 시뮬레이션을 위해 약1000일까지 수화도를 계산할 수 있는 수화모형이 필요하다.

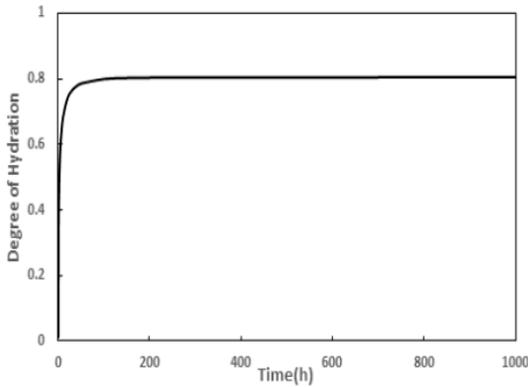


Fig. 6. Degree of hydration of OPC

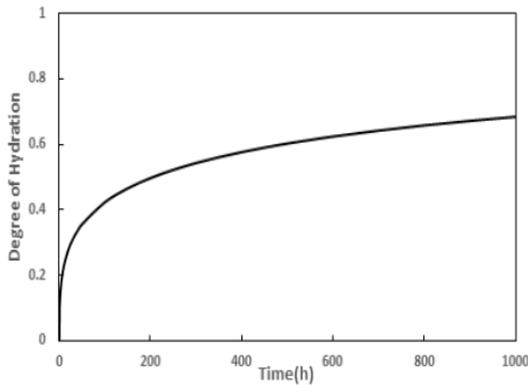


Fig. 7. Degree of hydration of clinker

이에 따라 미소수화열 시험결과를 회귀분석하여 식 (6)과 식 (7)에 정리하였고 Fig. 6와 Fig. 7에 각각 나타내었다. 식 (6)은 Parrot & Killoh의 모델의 검증에 사용되었고, 식 (7)은 Clinker 수화모델로 GEMS에 입력하였다. 미소수화열 시험을 통해 얻어진 총 누적 발열량과 해당시간의 누적발열량의 비는 수화도를 의미하며 실험을 통해 얻어진 수화도와 회귀분석으로부터 얻어진 수화도를 비교하여 Fig. 8에 나타내었으며, 회귀분석한 결과와 비교하였을 때 일치하는 것을 확인하였다. 미소수화열 시험은 OPC와 입자의 크기를 약 150 $\mu$ m 부터 850 $\mu$ m 로 OPC보다 굵게 분쇄한 Clinker를 사용하였다. 본 연구에서의 Clinker는 OPC와 동일성분이지만 균

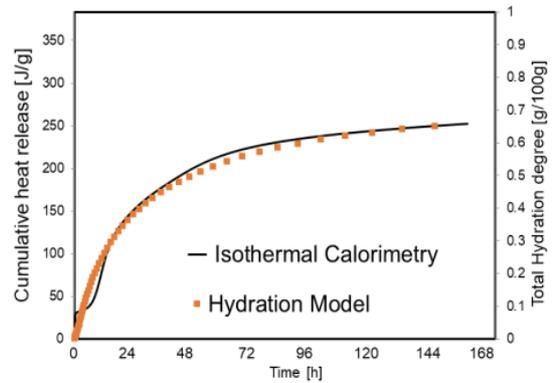


Fig. 8. Cumulative heat release with degree of hydration (OPC)

열발생시 균열 면에 존재하는 미반응 클링커의 양을 늘리기 위하여 OPC의 직경보다 더 크게 분쇄하여 기존의 OPC보다 수화진행 속도를 늦추기 위해 바인더로서 치환되어 사용된다.

$$\alpha_{opc} = 0.8026(1 - \exp(-0.7061 \times t^{0.4273})) \quad (6)$$

$$\alpha_{clinker} = (1 - \exp(-0.1263 \times t^{0.3198})) \quad (7)$$

#### 4. 자기치유콘크리트 배합

본 연구에서는 무기계 자기치유 콘크리트의 자기치유 성능 평가 결과에 따라 선정된 클링커가 바인더로 치환된 자기치유 콘크리트를 사용하였다. 선행연구 Yang and Cha(2017)에서는 고로슬래그가 바인더로 치환된 자기치유 콘크리트의 배합을 사용하였다. 다양한 무기계 재료의 자기치유성능 평가를 위한 실험이 추가적으로 수행되었고 시멘트 입자보다 굵게 분쇄된 클링커를 바인더로 치환한 자기치유 콘크리트가 자기치유 성능이 보다 뛰어난 결과를 보였다. 이는 균열발생시 균열 면에 존재하는 미반응 클링커의 양을 늘리기 위하여 OPC의 직경보다 더 크게 분쇄하여 기존의 OPC보다 수화진행 속도를 늦추기 위해 바인더로서 치환되어 사용되며, 본 해석에서 사용된 배합은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Mix Proportions

	W/B	Binder				Total
		OPC	Anhydrite	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Clinker	
SHP-0	0.4	100	0	0	0	100
SHP-10	0.4	87	1.5	1.5	10	100
SHP-20	0.4	77	1.5	1.5	20	100
SHP-30	0.4	67	1.5	1.5	30	100

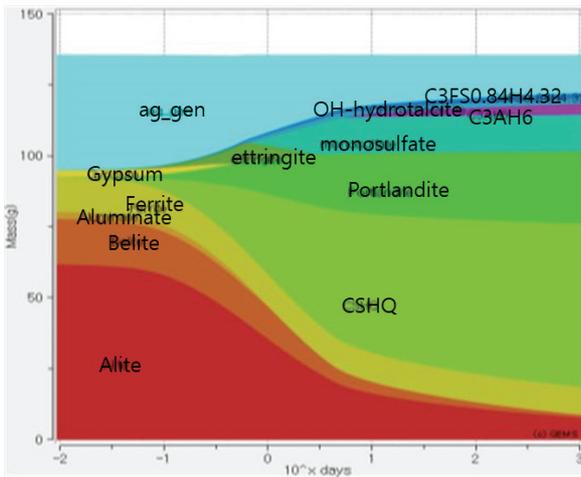


Fig. 9. Unreacted cement and hydration products for SHP-0

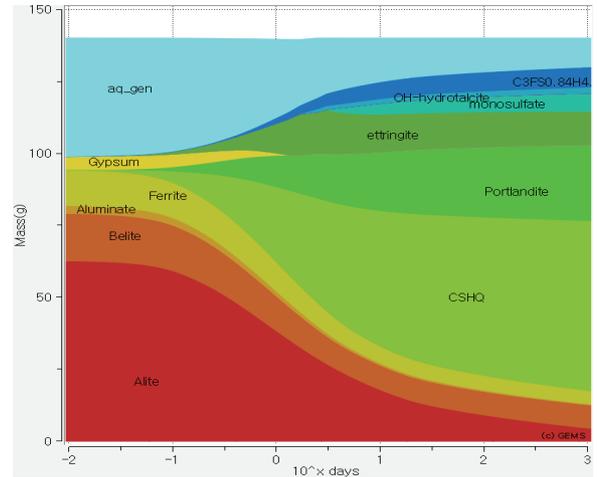


Fig. 10. Unreacted cement and hydration products for SHP-10

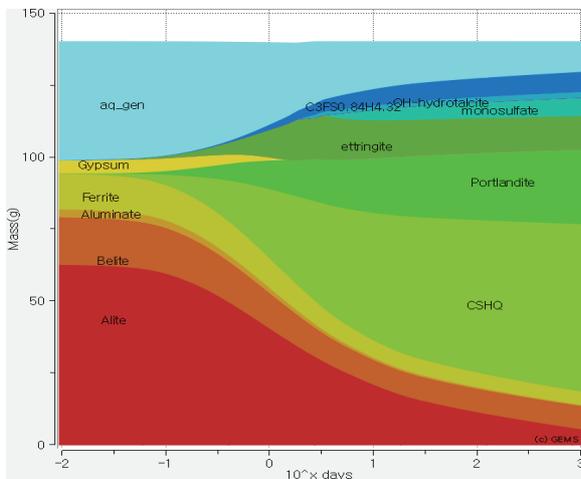


Fig. 11. Unreacted cement and hydration products for SHP-20

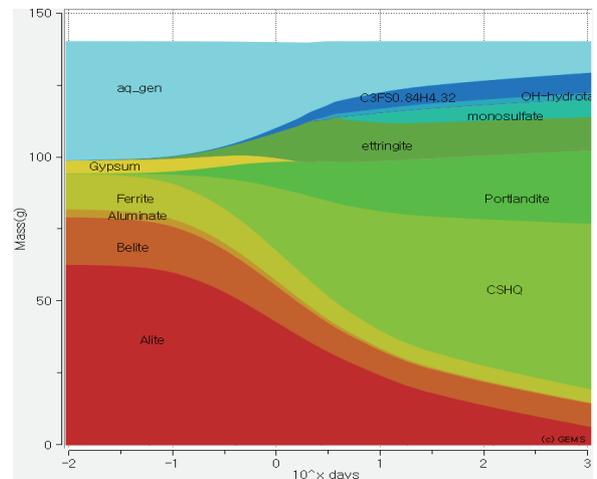


Fig. 12. Unreacted cement and hydration products for SHP-30

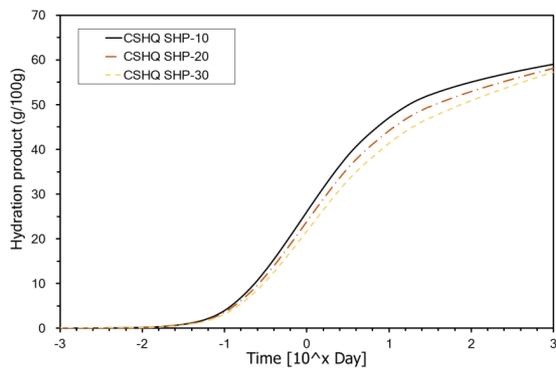


Fig. 13. Quantitative comparison of CSHQ

## 5. 자기치유 성능에 기여하는 수화생성물 분석

시뮬레이션 결과로 얻어진 각 배합의 질량변화 그래프는 아래의 Fig. 9 ~ 12에 나타내었다. GEMS 시뮬레이션 결과는 Fig. 13과 같이 시간에 따른 수화생성물량의 변화를 분석하여 자기치유에 유리한 배합을 제안하고자 한다. 모든 배합에 대한 시뮬레이션 수행 결과, 수화 초기부터 Alite( $C_2S$ ), Belite( $C_3S$ ), Ferrite( $C_4AF$ ), Aluminate( $C_3A$ )가 급격하게 반응한다.

콘크리트 내부의 pH를 높게 유지시켜 콘크리트의 장기 내구성에 관여하는 Portlandite( $Ca(OH)_2$ )는 모든 배합에서 같은 결과로 수화 초기부터 약 10일까지 급격히 생성되어 이후 꾸준히 증가함을 보이며, 수화과정에 있어서 콘크리트의 강도발현에 관여하는 CSHQ (Calcium Silicate Hydrate)도 꾸준히 증가한다. 또한 Gypsum은

수화 초반부터 물에 용해된다.

본 연구에서 자기치유물질로 판단하고 있는 Ettringite는 모든 배합에서 수화 시작 후 약 2시간부터 준안정상상태로 급격히 생성된다. 그러나 Clinker 사용하지 않은 배합보다 Clinker를 바인더로 치환하여 사용한 배합의 Ettringite 생성량이 급격히 증가하는 것으로 나타났다. Monosulfate는 준안정상상태인 Ettringite가 안정화가 됨에 따라 약 2일부터 생성이 되나 Clinker를 바인더로 사용한 배합에서는 안정화가 일부분만 진행되고 상당량이 준안정상상태로 존재하지만 SHP-0 배합의 경우 대부분의 Ettringite가 Monosulfate로 안정화된다. 이러한 이유로 바인더로서 Clinker를 사용한 배합이 자기치유 콘크리트에 적합하다고 판단된다.

또한 동일 시간에서 시멘트의 주요요소인 Alite, Belite, Ferrite, Aluminate의 수화도는 SHP-0, SHP-10, SHP-20, SHP-30순으로 Clinker의 치환율이 증가함에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 이는 일반적인 시멘트의 직경보다 더 굵게 분쇄되어 사용된 Clinker의 영향으로 판단되며, 콘크리트의 기본적인 역학적 특성인 강도와 내구성에 기여하는 CSHQ와 Portlandite의 생성량은 수화초기에는 큰 차이를 보이지않으나 재령 1일부터 차이를 보이는 데 Clinker의 치환율이 증가함에 따라 CSHQ와 Portlandite의 생성량은 감소하는 것으로 나타났다.

위와 같은 이유로 일정비율보다 치환율이 증가하게되면 콘크리트의 기본적인 역학적 특성을 해칠수있다고 판단되며 자기치유 물질로 간주하고있는 Ettiringie의 생성량은 큰 차이를 보이지 않기 때문에 SHP-10 배합이 자기치유 콘크리트에 가장 효율적인 재료인 것으로 판단된다.

또한 GEMS 해석을 통하여 균열발생 시점에 따라 재수화 생성물의 종류와 양을 분석할 수 있고, 균열이 초기 7일 또는 장기 28일에 발생할 경우를 보면 클링커를 10% 치환한 경우초기 및 장기재령에서 모두 자기치유에 효과적임을 알 수 있다.

## 6. 결론

선행연구에서는 GEMS와 Parrot & Killioh의 시멘트 수화모델을 결합하여 시간에 따른 미반응 클링커의 정량과 자기치유물질의 생성량을 예측하였다. 그러나 고로슬래그가 바인더로 치환된 자기치유 콘크리트의 배합을 사용하였으나 연구가 추가적으로 진행에 따라 시멘트의 입자보다 굵게 분쇄된 클링커를 바인더로 치환한 자기치유 콘크리트의 자기치유 성능이 뛰어난 결과가 나타났다. 이에 따라 본 연구에서는 클링커를 바인더로 치환한 콘크리트의 배합을 사용하였으며, Clinker의 치환율에 따라 SHP-0, SHP-10,

SHP-20, SHP-30으로 배합을 나누어 시뮬레이션을 수행하였고 도출된 결과는 다음과 같다.

1. GEMS와 연계한 시멘트 수화모델은 Parrot & Killioh의 수화모델을 사용하였고 미소수화열시험과 비교분석한 결과 모델과 실험이 일치하는 결과를 얻었다. 또한 Clinker의 수화모델은 미소수화열시험을 회귀분석하여 시뮬레이션에 적용하였다.
2. 각 배합의 시뮬레이션 결과 Clinker의 치환율이 증가할수록 같은 시간에서의 수화도는 낮아지는 것을 확인하였다. 이는 배합에 사용된 Clinker가 기존 시멘트 보다 굵게 분쇄되어 수화속도를 늦추는 것으로 판단된다.
3. 주요수화생성물인 CSHQ와 Portlandite의 생성량은 수화초기에는 큰 차이를 보이지 않으나 재령 2일에서부터 차이를 보인다. Clinker의 치환율이 증가함에 따라 CSHQ와 Portlandite의 생성량은 감소하는 것으로 보이거나 Clinker의 수화가 꾸준히 진행되면서 생성량의 차이가 작아지는 경향을 보였다. 재령 1000일에서의 CSHQ와 Portlandite 생성량은 SHP-10 배합에서 가장 많이 생성되는 것을 확인하였다.
4. 자기치유에 가장 유리한 수화생성물인 Ettringite의 생성량은 Clinker를 치환하지 않은 SHP-0배합에서 가장 낮았으며 Clinker를 치환한 배합인 SHP-10, 20, 30배합에서의 생성량은 차이가 없었다. 준안정상물질인 Ettiringite가 안정화됨에 따라 생성되는 Monosulfate의 생성량은 SHP-0배합이 가장 많았으며, Clinker를 사용한 배합인 SHP-10, 20, 30배합에서는 안정화되는 시기가 근소한 차이를 보일 뿐 최종 생성량은 동등한 수준으로 확인되었다.
5. 위와 같은 결과로 자기치유 콘크리트의 자기치유 물질의 생성량 증대를 위해 Clinker를 바인더로서 치환한 배합이 OPC만 사용한 배합보다 자기치유 성능이 뛰어나다고 판단된다. 또한 Clinker의 치환비율이 증가함에 따라 주요수화생성물의 생성량이 차이가 나는 것을 보아 콘크리트의 기본적인 역학적 특성인 강도와 장기 내구성을 해치지 않고 자기치유 성능이 뛰어난 SHP-10배합이 자기치유 콘크리트에 효과적일 것으로 판단된다.

## Conflict of interest

None.

## 감사의 글

본 연구는 국토교통부 건설기술연구사업의 연구비지원(19SCIP-B103706-05)에 의해 수행되었습니다.

## References

Damidot, D., Lothenbach, B., Herfort, D., Glasser, F.P. (2011). Thermodynamics and cement science, *Cement and Concrete Research*, **41(7)**, 679-695.

Elakneswaran, Y., Owaki, E., Miyahara, S., Ogino, M., Maruya, T., Nawa, T. (2016). Hydration study of slag-blended cement based on thermodynamic considerations, *Construction and Building Materials*, **124**, 615-625.

Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G., Glasser, F.P. (2008a). Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the

hydration and porosity of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, **38(1)**, 1-18.

Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E., Scrivener, K. (2008b). Influence of limestone on the hydration of Portland cements, *Cement and Concrete Research*, **38(6)**, 848-860.

Lothenbach, B. (2010). Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems, *Materials and Structures*, **43(10)**, 1413-1433.

Park, B.S., Hong, S.M. (2019). Self-healing characteristics of cement composites using clinker aggregates, *Proceedings of Korea Concrete Institute Fall Convention*, Korea Concrete Institute, **31(2)**, 629-630 [in Korean].

Paul Scherrer Institut(PSI), Switzerland, (2018), <http://gems.web.psi.ch/>

Yang, Y.T., Cha, S.W. (2017). Thermodynamic modelling of blast furnace slag blended cement composites, *Journal of the Korean Recycled Construction Resources Institute*, **5(4)**, 488-495 [In Korean].

### 포틀랜드 시멘트와 클링커의 수화모형을 이용한 자기치유 성능평가

본 연구에서는 자기치유 콘크리트의 배합에 따른 수화과정을 해석하였다. 시뮬레이션을 위해 열역학적 모델 GEMS를 사용하였으며, 시멘트 수화모형으로 Parrot & Killoh의 경험적 모형을 미소수화열시험의 결과와의 비교분석을 통해 타당성을 검증하였고, 본 연구에서 바인더로 치환하여 사용하는 클링커의 수화모형을 제시하여 사용하였다. 클링커를 0%, 10%, 20%, 30%로 치환한 배합에 따른 시뮬레이션 결과로 클링커를 사용한 배합이 균열시점에서 자기치유물질 생성량이 대폭 증가하는 것으로 확인되었다. 그러나 치환율이 증가함에 따라 CSHQ와 Portlandite의 생성량이 감소해 콘크리트의 기본적 특성인 강도와 내구성에 영향을 주는 것으로 판단되며, 본 논문에서 고려한 자기치유 콘크리트 배합중 클링커를 10%를 치환한 SHP-10배합이 가장 효율적인 재료인 것으로 판단된다.