

# 低물시멘트비 페이스트의 시멘트수화율 및 자기수축에 관한 연구

## A Study on the Hydration Ratio and Autogenous Shrinkage of Low Water/Cement Ratio Paste

현 철\*  
Cheol Hyeon

### ABSTRACT

Autogenous shrinkage of concrete has been defined as decrease in volume due to hydration cement, not due to other causes such as evaporation, temperature change and external load and so on. For ordinary concretes, autogenous shrinkage is so little compared to the other deformations that it has been dignored. It has recently been proved, however, that autogenous shrinkage considerably increase with decrease in water to cement ratio. And it has been reported that cracking can be caused by autogenous shrinkage, when high-strength concretes were used.

In this study, we propose an analytical system to represent autogenous shrinkage in cement paste in order to control crack due to autogenous shrinkage. The system is composed with the hydration model and pore structure model. Contrary to the usual assumption of uniform properties in the hydration progress, the hydration model to refine Tomosawa's represents the situation that inner and outer products are made in cement paste. The pore structure model is based upon the physical phenomenon of ion diffusion in cement paste and chemical phenomenon of hydration in cement particle. The proposed model can predict the pore volume ratio and the pore structure in cement paste under variable enviromental conditions satisfactorily.

The autogenous shrinkage prdiction system with regard to pore structure development and hydration at early ages for different mix-proportions shows a reasonable agreement with the experimental data.

### 1. 서 론

일반적으로 콘크리트의 자기수축은 건조 수축에 비해 작기 때문에 균열제어 및 설계에서 고려되지 않았다. 그러나 고강도콘크리트와 같이 물결합재비가 작고 단위결합재량이 많은 콘크리트에서는 자기수축이 증가하는 것이 보고되고 있고 경우에 따라서는 자기수축만으로 균열이 발생하는 것도 지적되고 있다.<sup>1)</sup> 이미 일본 토목학회 1996년도 콘크리트표준 시방서에서는 균열발생원인으로서 자기수축을 고려할 필요성을 지적하고 있으며 콘크리트자기수축에 관한 국제워크샵도 개최되고 있다.<sup>2)</sup> 또한 콘크리트의 자기수축변형 및 응력을 예측하기위한 수학적모델에 관해서도 활발히 연구되고 있다.<sup>3)</sup>

자기수축의 발생기구는 시멘트의 수화의 진행과 함께 시멘트페이스트가 생성되고 이 과정에서 내부 건조로 인한 페이스트내 공극중 수분의 모세관장력이 수축응력을 발생시켜 페이스트가 수축하고 이 영향으로 콘크리트도 수축하게 된다고 사료된다.<sup>4)</sup>

그러므로 본 연구에서는 콘크리트내에 발생하는 자기수축을 예측, 제어설계를 할 수 있는 기초연구로서 시멘트페이스트내에 발생하는 자기수축 모델 확립을 본 논문의 목적으로 하였다. 이를 위해서 자기수축이 주로 발생하는 低물시멘트비의 경우에 대하여 기존에 제안한 시멘트의 수화반응모델의 타당성을 검토하고 이 모델을 이용하여 시멘트 페이스트의 자기수축에 직접적 영향을 주는 내부세공경분포를 예측했으며 이 결과에 기초하여 시멘트페이스트의 자기수축변형을 예측하여 모델로서의 실용성을 검토하였다.

\* 정회원, 경성대학교 건축공학과 조교수

## 2. 연구의 개념

시멘트페이스트 자기수축의 원인에 대하여 여러 가지 가설이 제기되고 있지만 건조수축의 경우와 마찬가지로 공극내 수분의 모세관장력이라는 설명이 일반적으로 인정되고 있다.<sup>5)</sup> 즉 시멘트수화반응으로 인해 페이스트내 공극분포가 형성되고 공극내 수분의 모세관장력이 발생하여 전체 페이스트의 수축이 발생하는 메카니즘이다. 본 연구에서는 上記의 자기수축발생의 진행에 맞추어 자기수축모델을 검증하고자 한다. 그러므로 본 연구의 진행순서는 다음과 같다.

- 1) 시멘트수화반응모델의 검증
- 2) 시멘트페이스트내 공극분포발생의 검증
- 3) 시멘트페이스트의 자기수축변형의 예측

상기의 내용중 1)과 2)에 관해서는 기존의 연구에서도 검토한 바 있다. 그러나 기존의 연구<sup>6)</sup>에서는 시멘트페이스트의 물시멘트비가 47%이상의 일반적인 경우에 대하여 검토하였지만 자기수축이 크게 발생하는 저물시멘트비의 경우에 대해서는 검증되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 저물시멘트비인 경우의 페이스트 세공경분포 예측에 대하여 검토하고 이 결과에 기초하여 페이스트의 자기수축변형 예측가능성을 검토하였다.

### 2.1 水和反應(固相反應) 모델<sup>6)</sup>

내부생성물의 생성에 관한 수화반응모델은 反應이 진행되어도 원래의 입경을 유지한다는 가정에 의거하여 미반응핵표면에서의 반응속도와 내부생성물내 수분투과속도와 입자표면의 수분농도와의 관계에서 유도되었다. 반응식은 다음 식(1)과 같다.

$$-\frac{da}{dt} = \frac{3C_w}{v\rho r_0} \times \left[ \frac{1}{\frac{1}{k_d r_0 a^{2/3}} + \frac{a^{-1/3} - 1}{D_e} + \frac{1}{k_r r_0 a^{2/3}}} \right] \quad \text{-----(1)}$$

a: 미반응을  $\rho$ : 시멘트의 밀도  $C_w$ : 시멘트입자표면의 물의농도  $k_r$ : 시멘트의 화학반응속도  
 v: 수화반응의 화학양론비(質量기준)  $r_0$ : 水和開始時의 시멘트의 입자반경  
 $D_e$ : 내부생성물내의 유효확산속도계수  $k_d$ : 초기피막내의 확산계수 ( $= B/a^{1.5} + C \cdot a^3$ )

각 계수는 온도에 대해서 Arrhenius법칙을 따른다고 가정했다. (T: 시멘트페이스트의 온도(K))

$$\begin{aligned} B &= B_{20} \cdot \exp [ - \beta_1 ( 1/T - 1/293 ) ] \\ C &= C_{20} \cdot \exp [ - \beta_2 ( 1/T - 1/293 ) ] \\ D &= D_{20} \cdot \exp [ - \beta_3 ( 1/T - 1/293 ) ] \\ K_r &= K_{r20} \cdot \exp [ - E/R ( 1/T - 1/293 ) ] \end{aligned} \quad \text{-----(2)}$$

$B_{20}$ : 1.62E-8  $C_{20}$ : 6.78E-3  $D_{20}$ : 1.77E-10  $K_{r20}$ : 6.54E-6  $\beta_1$ : 975  $\beta_2$ : 3863  $\beta_3$ : 7430  $E/R$ : 4866

그리고 반응의 진행에 따라 gel공극이 작게 되어 유효확산계수가 작게 된다고 가정했다.

$$D_e = D \left( \ln \frac{1}{1-a} \right)^2 \quad \text{-----(3)}$$

### 2.2 외부생성물생성(液相反應)모델

#### 2.2.1 시멘트수화물의 확산분포모델<sup>6)</sup>

시멘트입자내에서 용출된 이온은 시멘트입자표면에서 확산되며 시멘트페이스트내의 細孔構造는 이 이온의 확산농도와 이에 의한 液相反應으로 생성된 외부생성물로 형성된다. 외부생성물의 확산농도계수는 식(4)를 이용하였다.

$$C(x) = C_0 / A \quad \text{-----(4)}$$

$$A = t^{1/2} \cdot \text{EXP}(x^2/4D_P t) \quad \text{-----(5)}$$

$C(x)$ : x지점에서의 생성물 농도  $C_0$ : 수화발생물의 농도  $A$ : 농도확산계수  $t$ : 시간  
 $x$ : 입자표면에서부터의 거리  $D_P$ : 외부생성물의 확산계수

$$D_p = RT / (6\pi r^* N_A \eta) \quad \text{-----}(6)$$

R : 기체상수 (8.314 J/K · mol)    T : 온도 (K)    r\* : 외부생성물 粒徑  
 N<sub>A</sub> : 아보가드로상수 (6.022×10<sup>23</sup>/mol)    η : 물의 점성계수 (1.00×10<sup>-3</sup> NS/m<sup>2</sup>, 20℃)

### 2.2.3 시멘트입자간 공간의 모델화<sup>6)</sup>

여기서는 細孔徑構造가 생성되는 공간(입자간 공간)을 단순화하기 위하여 모든 시멘트페이스트내의 시멘트입자와 水分공간이 단위입방체내에 구성된다고 가정하면 시멘트입자 1에 입자간 공간 1이 대응하게 된다. 시멘트페이스트내 입자간 공간은 본래의 형태가 복잡하므로 여기서는 정육면체로 가정하여 이 정육면체내에 수화생성물이 분포하며 細孔徑도 생성된다고 가정하였다.

### 2.2.4 細孔모델<sup>6)</sup>

실제의 공극은 시멘트입자 및 외부생성물에 둘러싸여 생성되므로 공극형태와 공극간 연결상태가 일정하지 않다. 여기서는 공극의 형태는 球形이며 각 공극은 독립된 상태로 가정하였다.

공극이 입자간 공간내 외부생성물에 둘러싸여 생성되며 외부생성물도 球形으로 가정한 개념에 기초하여 시멘트입자 표면부터 거리를 두께 0.05μm단위의 층으로 나누어 각 층의 全용적, 全細孔徑용적, 全생성물용적의 관계를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$r' = 4 (\Psi - 1) r^* \quad \text{-----}(7)$$

$$\Psi = V_f / V_c$$

r\* : 외부생성물 粒子半徑    r' : 細孔徑半徑    V<sub>v</sub> : 全細孔徑용적    V<sub>c</sub> : 全생성물용적    V<sub>f</sub> : 全용적 (= V<sub>v</sub> + V<sub>c</sub>)

### 2.2.5 반응수량감소모델<sup>7)</sup>

시멘트입자의 수화반응은 외부수분이 시멘트입자의 미반응핵에 투과공급되는 한 지속된다. 그러나 반응이 진행됨에 따라 입자표면주위에 외부생성물이 생성되어 수분의 투과율이 감소하게 된다. 시멘트입자표면에서 1.5μm거리내의 용적(粒子表面層)에 생성되는 외부생성물 밀도에 의해 수분투과율이 결정된다고 가정한다.

$$\tau = t_k / S \quad \text{-----}(8)$$

S : 粒子表面層容積    t<sub>k</sub> : 粒子表面層容積內 全外部生成物容積    τ : 粒子表面層內 外部生成物容積比

입자표면층내 외부생성물용적비(τ)가 50%일 때까지는 수분투과율이 1이라고 하고 50%를 초과하면서 감소된다고 가정하여 다음과 같이 나타냈다.

$$\tau < 0.5 \text{ 이면} \quad C_w = 1 \quad \text{-----}(9)$$

$$\tau \geq 0.5 \text{ 이면} \quad C_w = 1 / e^{40(1-\tau)/0.5} = 1 / e^{(8\tau-4)} \quad \text{-----}(10)$$

### 2.3 수화물생성량

시멘트페이스트는 시멘트미수화입자, 수분, 시멘트수화물로 구성된다. 여기서 공극을 형성하는 부분은 수화물과 미수화입자를 제외한 공간이다. 시멘트와 물이 화학반응할 때 시멘트중량의 25%에 해당하는 수분과 화학반응하며 이 때 수분용적은 3/4으로 축소되어 수화물을 생성한다.<sup>8)</sup>

시멘트 100g (31.7cc) + 물 25g (25cc) → 시멘트수화물 125g (31.7 + 25×0.75 = 50.45cc)

그러므로 시멘트수화시 고체부분의 체적증가는 50.45/31.7 = 1.6 배가 되어 시멘트수화량의 60%가 시멘트입자주위에 생성된다고 가정할 수 있다.

### 2.4 모세관공극

기존자료에서는 모세관공극의 크기를 3nm 이상으로 제시하고 있다.<sup>9)</sup> 그러므로 본 연구에서는 공극경 3nm이상인 경우에만 모세관응력이 발생한다고 가정하였다.

### 3. 실험

#### 3.1 실험재료

보통포틀랜드시멘트

(C<sub>3</sub>S 56.6%, C<sub>2</sub>S 17.9%, C<sub>3</sub>A 9%, C<sub>4</sub>AF 8.5%)

#### 3.2 실험방법

##### 3.2.1 시멘트 반응을 실험

물시멘트비 25%, 35%, 50%인 시멘트페이스트를 양생온도 10℃, 20℃에서 7일, 28일간 밀폐양생 후 수화생성물을 X선회절검사방법으로 측정하였다. 소정의 양생기간 후 페이스트를 아세톤에 침적시켜 수화정지시킨 후 진공건조기내 110℃에서 1일 건조하고 ball mill로 분쇄하여 분말화한 시료를 200℃에서 6시간이상 보관하여 측정하였다.

##### 3.2.2 시멘트페이스트 자기수축실험

###### 1) 공시체

크기 10×10×40cm의 공시체 3개

###### 2) 실험방법

실험은 일본콘크리트공학협회 자기수축연구위원회에서 제안한 방법<sup>10)</sup>에 준하여 시행하였다. 시료의 자유로운 변형을 위해 형틀저면 내측에 테프론시트(두께0.5mm)를 깔고 공시체전체를 비닐로 감싸 수분의 일탈을 방지한다. 공시체 양단은 수축측정을 위해 10×10 cm 크기의 플라스틱판을 부착하고 플라스틱판 중앙에 길이 30mm 나사못을 고정시켰다. 이 나사못은 수축측정에 사용되는 다이얼게이지(1μm 단위)와의 접촉을 위한 것이다. 나사못이 통과하는 비닐부분은 비닐테이프로 보강하여 수분일탈을 방지하였다. 물시멘트비 40%인 페이스트에 대하여 60일간 다이얼게이지로 측정하였다.

측정은 시멘트의 응결이 완료되는 시점을 고려하여 페이스트제조후 4시간부터 개시하였다.

###### 3) 양생조건

일반 기중양생을 실시하였으며 해석시에는 기중양생기간의 평균기온으로 계산하였다.

(평균기온 : W/C비 40% - 15.1℃)

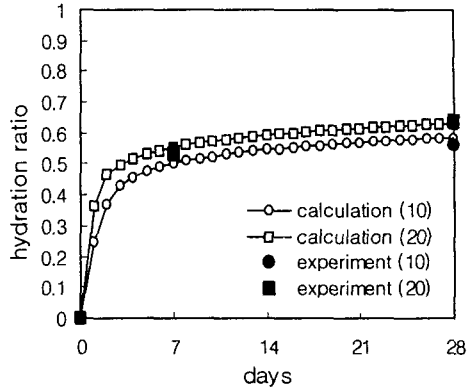
### 4 결과 및 고찰

#### 4.1 시멘트반응을 예측

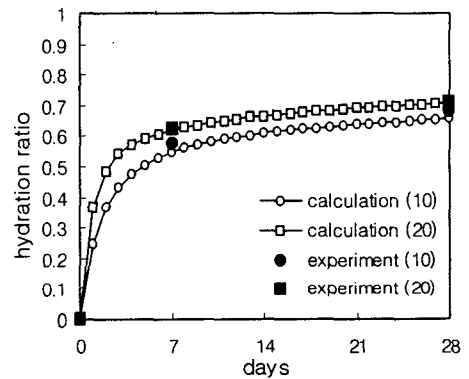
그림1에서 시멘트의 반응율변화를 나타내고 있다. 그림중 괄호안 數字는 양생온도이다. 여기서 반응율은 시멘트의 C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A, C<sub>4</sub>AF의 반응율을 실험에서 구하고 이들 각성분의 구성비율에서 시멘트반응율을 구하였다. 양생온도가 상승할수록 수화반응이 촉진되어 반응율은 증가하였다. 또한 물시멘트비가 작은 경우 반응율이 저하되는 데 이는 시멘트입자간 공간이 협소하여 외부수화물이 빨리 공간을 충전함으로써 수분이동이 어려워지고 이로 인하여 반응속도가 지연되는 결과를 나타내고 있다. 저물시멘트비인 25%, 35%의 경우에도 수화반응모델 및 반응수량감소모델을 이용한 예측치가 실험치에 근사하였다.

#### 4.2 세공경분포 및 적산세공량 예측

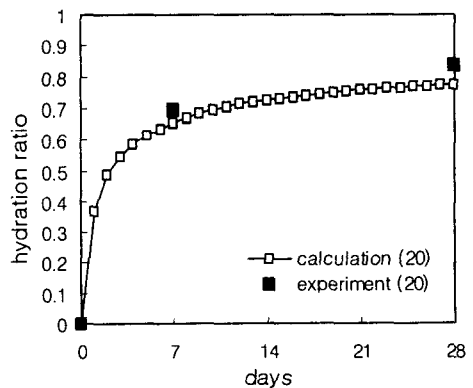
그림2에서 기존의 세공경분포실험치<sup>11)</sup>와 본 모델에 의한 예측치를 비교하고 있다. 페이스트 배합은 물시멘트비 30%이며 20℃에서 양생한 결과이다. 시뮬레이션은 수화반응모델에 의해 입자



W/C 25%, 10℃, 20℃



W/C 35% 10℃, 20℃



W/C 50% 20℃

그림 1 시멘트 수화율

내의 내부생성물과 외부생성물이 발생하고 외부생성물의 체적변화 및 공극분포변화를 시멘트수화물의 확산분포모델 및 세공모델에 의하여 실시되었다. 그 결과는 전체적으로 예측치가 실험치의 공극분포의 경향에 근사한 결과를 나타내고 있다고 사료된다. 또한 그림3에는 물시멘트비 25%의 적산세공량 실험치<sup>12)</sup>와 본 모델에 의한 예측치를 비교하고 있다. 전체적으로 실험치와 계산치는 근사하고 있다고 사료된다.

#### 4.3 시멘트페이스트의 자기수축

##### 4.3.1 자기수축응력

자기수축을 발생시키는 모세관응력은 다음식으로 표현된다.<sup>5)</sup>

$$\sigma_s = 2\gamma / r_s \quad \text{-----(11)}$$

$\sigma_s$  : 각 공극내 모세관응력  
 $r_s$  : 모세관공극반경  $\gamma$  : 물의 표면장력

수화모델 및 세공모델식을 이용하면 페이스트내 공극반경 및 공극數가 계산되고 따라서 식(11)을 이용하여 응력을 계산할 수 있다.

##### 4.3.2 시멘트페이스트 탄성계수

자기수축은 수화초기부터 발생하므로 수화반응량에 의한 초기 페이스트 탄성계수변화를 구해야 한다. 본 연구에서는 수화결과 탄성계수와 상관계수를 구하기위해 기존연구결과의 실험치를 이용하였다. 기존연구 실험치<sup>13)</sup>는 20℃양생조건에서 측정되었다. 기존의 연구<sup>14)</sup>에 의하면 고체의 강도 및 탄성계수는 고체내 공극율과 관계가 있다. 그러나 시멘트페이스트의 초기수화과정에서는 수화물, 수분 및 미수화시멘트입자가 상존한다. 이 경우 수화물은 강도가 발현되는 고체, 수분은 공극으로 간주된다. 미수화시멘트입자의 경우는 입자상호간 접착력이 없으므로 외부힘에 완전하게 저항하지는 못하지만 수분에 비해서는 어느정도의 내력을 갖고있는, 강도상 중간상대라고 할 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 미수화시멘트입자의 경우 수화물강도의 1/2을 발현한다고 가정한다. 상기의 개념에 기초하여 유효공극율( $\phi$ )을 구하는 식을 다음과 같이 제안한다.

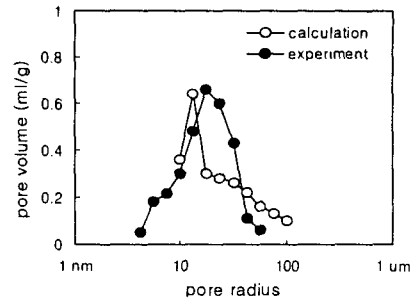
$$\phi = 1 - 0.317(1.6a + (1-a)/2) / (x + 0.317) \\ = 1 - (0.3487a + 0.1585) / (x + 0.317) \quad \text{-----(12)}$$

$\phi$  : 유효공극율 (시멘트수화물-고체, 물-공극, 시멘트 미수화물-1/2만 고체로 간주)

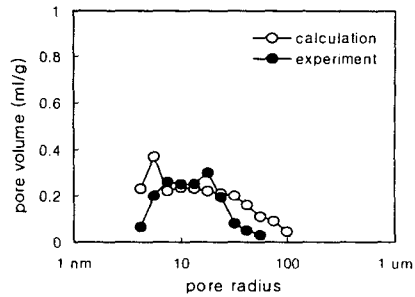
$a$  : 시멘트반응율  $x$  : 물시멘트비

표 1은 기존자료<sup>13)</sup>의 재령별 페이스트탄성계수와 본논문의 수화반응모델로 계산한 반응율 및 식(12)에서 구한  $\phi$ 값을 정리한 것이다.

기존연구<sup>14)</sup>에서는 시멘트페이스트의 탄성계수( $E_s$ )와 공극율은 식(13)과 같은 근사식 관계를 갖는다고 제안하고 있다. 여기서는 표1의 자료를 이용하여 통계적으로 식(13)의 계수A, B의 값을 구하였고 이 식을 자기수축변형계산에 적용하였다.

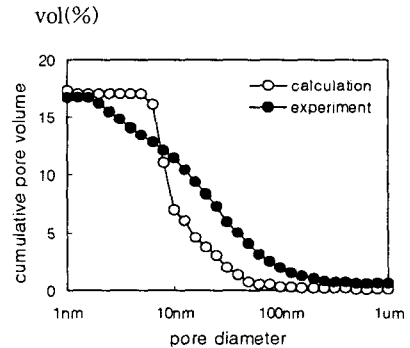


W/C 30%  
재령 3일



W/C 30%  
재령 28일

그림 2 세공경분포



W/C 25%  
재령 4일

그림 3 적산세공량

표 1. 페이스트의 탄성계수

W/C	재령	$E_s$ (kgf/cm <sup>2</sup> )	$a$	$\phi$
20%	1일	197960	0.37	0.444
	7일	245980	0.51	0.349
	28일	309680	0.58	0.302

W/C	재령	$E_s$ (kgf/cm <sup>2</sup> )	$a$	$\phi$
30%	1일	146020	0.37	0.534
	7일	232260	0.59	0.410
	28일	246960	0.67	0.364

W/C	재령	$E_s$ (kgf/cm <sup>2</sup> )	$a$	$\phi$
50%	1일	64680	0.37	0.648
	7일	145040	0.66	0.524
	28일	154840	0.78	0.473

$$E_s = A \exp(-B\phi) \quad \text{-----(13)}$$

A: 1164352      B: 4.17

그림 4는  $\phi$ 값에 대한 표1의 실험치와 식(13)에 의한 계산치와의 관계를 나타낸다.

### 4.3.3 시멘트페이스트 자기수축변형 ( $\epsilon_{AS}$ )

페이스트의 자기수축은 4.3.1과 4.3.2에서 구한 모세관응력과 탄성계수에서 다음과 같이 구한다.

$$\epsilon_{AS} = \sigma_s / E_s \quad \text{-----(14)}$$

### 4.3.4 실험치와 예측치의 비교

시멘트페이스트의 자기수축변형 실험치와 예측치의 비교는 그림5에 나타나 있다. 물시멘트비 20%, 30%의 실험치는 기존연구의 결과<sup>13)</sup>를 이용하였다. 물시멘트비 30%, 40%의 경우 실험치에 근접한 예측치를 나타내고 있으며 20%의 경우 초기에는 자기수축발생이 실험치보다 작게 계산되었으나 최종예측치는 실험치와 일치하고 있다.

## 5. 결론

본 연구는 콘크리트의 자기수축예측을 위한 기초연구로서 시멘트페이스트의 자기수축예측시스템을 제시, 검토한 것이다.

이를 위해서 시멘트의 수화반응모델, 페이스트 내 공극분포생성의 예측방법을 검토하고 이 결과로부터 모세관응력에 의한 수축변형식을 이용하여 시멘트페이스트의 자기수축변형을 예측하였다. 그 결과 예측치와 실험치가 근사함이 확인되어 본 연구에서 제안한 자기수축예측시스템의 실용성이 확인되었다고 사료된다.

### 참고문헌

1. 日本コンクリート工學協會(JCI), 自己收縮研究委員會報告書, pp.7 1996.11.
2. Proceedings of International Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete, Japan Concrete Institute, June 13-14 1998, Hiroshima, Japan.
3. Micro-physical approach to coupled autogenous and drying shrinkage of concrete. T.Ishida, pp.301-314, Proceedings of International Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete, June 13-14 1998.
4. JCI, 自己收縮研究委員會報告書, pp.43 1996.11.
5. JCI, 自己收縮研究委員會報告書, pp.51 1996.11.
6. 현철, 시멘트의 수화기구모델에 관한 연구, 대한건축학회논문집(구조계), 15권 6호, pp.95-103, 1999.6.
7. 현철, 콘크리트부재의 온도이력예측에 관한 연구, 대한건축학회논문집(구조계), 15권 11호, pp.61-70, 1999.11.
8. わかりやすいセメントとコンクリートの知識, 山田順治, 鹿島出版社, pp.72, 1989.
9. わかりやすいセメント科學, セメント協會, pp.46, 1993.3.
10. JCI, 自己收縮研究委員會報告書, pp.195-198 1996.11.
11. 粒度調整セメントを用いた高強度コンクリートの力學特性に及ぼす空隙構造の影響, 大村陳延, 콘크리트工學年次論文報告集 pp.249-254, 1996.6.
12. Relationship Between Autogenous Shrinkage and the Microstructure and Humidity Changes at Inner Part of Hardened Cement Paste at Early Age, S. Hanehara, pp. 89-100, Proceedings of International Workshop on Autogenous Shrinkage of Concrete, Japan Concrete Institute, June 13-14 1998.
13. 콘크리트의自己收縮に及ぼす骨材混入量の影響, 宮澤伸吾, 콘크리트工學年次論文報告集 pp.667-672, 1998.6.
14. 多孔材料, 近藤連一, 技報堂, pp.174, 1991.3.

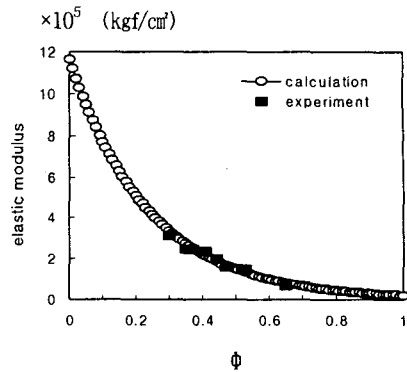


그림 4  $\phi$ 와 시멘트페이스트 탄성계수의 관계

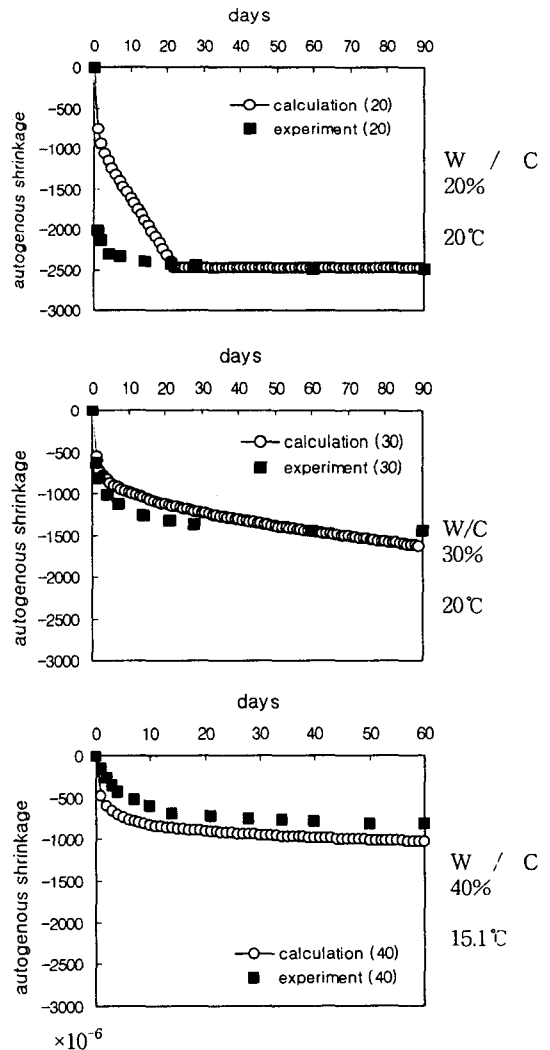


그림 5 시멘트페이스트의 자기수축변형