

에트링가이트-석회 복합계 팽창재의 수화반응 모델화

Hydration Model of Ettringite-Gypsum Type Expansive Additive

○ 박 선 규*

Park, Sun Gyu

野口貴文**

Noguchi Takahumi

송 하 원***

Song, Ha Won

김 무 한****

Kim, Moo Han

ABSTRACT

In recent years, some attention was particularly given to cracking sensitivity of high performance concrete. It has been argued and demonstrated experimentally that such concrete undergoes autogenous shrinkage due to self-desiccation at early age, and, as a result, internal tensile stress may develop, leading to micro cracking and macro cracking. 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 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. Result of comparing forecast values with experiment value, proposed model is shown to expressible of hydration of expansive additive.

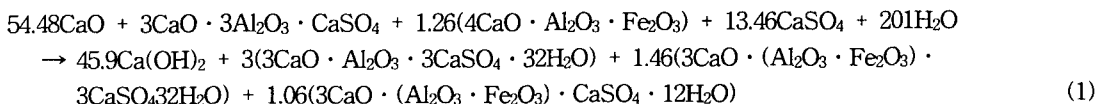
1. 서 론

고강도콘크리트는 초기재령에 있어서 시멘트의 급속한 수화반응에 기인한 자기수축이 문제점으로 부각되고 있으며, 자기수축이 발생한 부재가 외부 또는 내부 구속 상태에 있을 경우에는 수축균열이 발생하게 된다¹⁾. 이러한 초기재령에 발생한 균열은 콘크리트 구조물의 미관 및 내구성 저하를 초래하기 때문에 이를 억제하는 것은 매우 중요하다²⁾. 한편, 자기수축의 저감방법으로서는 팽창재의 혼입에 의한 수축보상이 있는데 자기수축 저감에 유효한 것으로 알려져 있다³⁾. 이러한 팽창재에 의한 시멘트 경화체의 자기수축 저감량을 정량적으로 평가하기 위해서는 팽창재의 수화반응 모델을 구축할 필요가 있다고 사료된다.

따라서, 본 연구에서는 팽창재의 수화반응을 모델화한 후, 이를 실험적으로 검토함으로써 모델의 타당성에 대해서 검토하였다. 또한, 본 연구에서 있어서 팽창재의 수화반응 모델은 초기 재령의 자기수축 저감을 목적으로 초기재령에서 빠른 팽창력을 발휘하는 에트링가이트-석회 복합계를 대상으로 하였다.

2. 에트링가이트-석회 복합계 팽창재의 수화반응

본 연구에서의 팽창재는 초기재령에 수축저감을 목적으로 CSA를 개량하여 재료설계한 팽창특성에 우수한 에트링가이트-석회 복합계를 사용하였다. 에트링가이트 석회복합계의 화학반응식은 다음과 같다.



* 정희원, 연세대학교 사회환경시스템 공학부, 연구교수 · 공박

** 정희원, 동경대학교 대학원 건축학전공, 조교수 · 공박

*** 정희원, 연세대학교 사회환경시스템 공학부, 교수 · 공박

**** 정희원, 충남대학교 건축공학과, 교수 · 공박

3. 수화반응 모델

3.1 모델의 가정

- ① 팽창재 입자는 물과 접촉한 순간부터 수화반응을 시작한다.
- ② 생성된 수화물은 팽창재 입자의 주변에 생성되고, 전체적인 형상은 구형이다.
- ③ 팽창재 입자의 반응은 외부생성물의 바깥쪽에 있는 액상이 수화생성물을 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 수화생성물에 있어서 수화에 기여하는 액상의 확산에 관해서는 외부생성물과 내부생성물은 모두 동등한 것으로 한다.
- ⑤ 팽창의 원인이 되는 수화생성물은 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 성분에 있는 C_3A 의 수화에 의해 생성되는 에트링가이트의 경우, 경화체의 팽창에 기여하지 않고, 기여한다 할지라도 그 양이 적기 때문에 팽창에는 관계 없다^{4),5)}
- ⑦ 팽창재의 수화반응의 모델에 있어서는 그림 2에 나타낸 것처럼 공간제한을 받으면서 수화하기 때문에 반응수량의 양이 적어지게 된다.
- ⑧ 모델 중의 팽창재 입자는 Rosin-Rammler 식으로 표현 가능한 입자분포를 갖는 것으로 한다. 또한, 수화반응 모델에 있어서 각각의 입도에서의 입자의 반응은 동일한 수화반응 속도를 가지며, 전체적인 팽창재의 수화율은 각각의 팽창재 입자의 총합으로써 표현 가능한 것으로 한다.

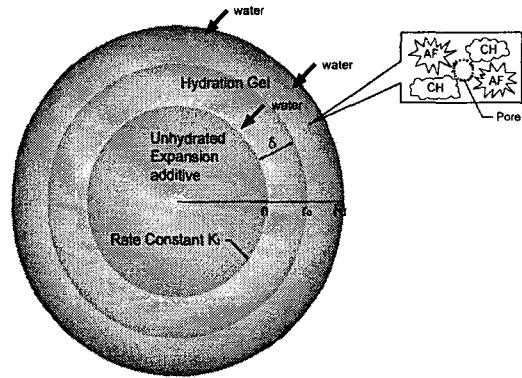


그림 1 팽창재의 수화반응 모델

δ : 시간 T에 있어서 팽창재 입자의 반응두께(mm)

Kr : 미수화 팽창재 입자 표면의 면적에 해당하는 반응속도계수(mm/hour)

N : 확산율속계수

r_0 : 반응 전 팽창재 입자의 반경(mm)

r_t : 시간 T에 있어서의 미수화 팽창재 입자의 반경(mm)

R_t : 반응한 팽창재 입자의 반경, 외부생성물의 최외각까지의 거리(mm)

이상의 가정을 이용하여 팽창재의 수화율은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{da}{dt} = \frac{3 \cdot Kr \cdot N \cdot (1-a)^{\frac{2}{3}}}{r_0} \times [r_0 \times (1-(1-a)^{\frac{1}{3}})]^{\frac{N-1}{N}} \quad (2)$$

3.2 팽창재 입자의 수화반응에 있어서의 공간모델

팽창재의 수화반응 모델을 구축하기 위해 기존 연구⁶⁾를 참고로 하여 시멘트와 같은 공간제한 모델의 개념을 도입하였다. 팽창재의 수화진행 중에는 그림 2에 나타난 것처럼 이웃 입자와 상호 충돌하면서 팽창하게 되고, 팽창재의 수화반응에 필요한 물의 공급은 수화가 진행되면서 적어질 것으로 예상된다.



그림 2 팽창재 입자의 공간제한 모델

① 인접 겔에 접촉하기 전

팽창재 입자의 반경비를 r 로 할 때 팽창재 입자와 물과의 접촉표면적(S_r)은 다음 식으로 나타낼 수 있다. 이 기간의 수화반응에 있어서는 팽창재 입자의 주위에 수분이 충분하게 존재하고, 수화반응은 어떠한 공간적 제한도 받지 않는 것으로 가정할 수 있다.

$$S_r = 4\pi r^2 \quad (3)$$

② 인접 팽창재 겔에 접촉한 후

이 기간에는 2종류의 기하학적 상태가 존재한다. 하나는 접촉면이 6면 독립되어 있는 상태이고, 또 하나는 6면의 접촉부가 상호 연결되어 있는 상태이다. 본 연구에서는 공간제한 상태를 모델화하기 때문에 팽창재 입자의 반경비에 의해 2개로 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 모델화를 실시하였다.

가. 팽창재 입자의 반경비 r 이 $0.5 \leq r < \sqrt{2}/2$ 사이에 있는 경우

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

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

$$S = 8 \cdot \int_{\sqrt{r^2-0.5}}^{1/2} \int_{\sqrt{r^2-0.25-x^2}}^{1/2} \frac{r}{\sqrt{r^2-x^2-y^2}} dx dy \quad (5)$$

이상과 같이 팽창재의 수화반응에 있어서 공간제한을 받고 있는 팽창재의 입자를 고려하여 수화반응의 모델화를 할 수 있다. 즉, 수화반응 속도의 저감요인으로서 물과 수화생성물과의 접촉면적을 구하고, 그 면적이 감소한다고 가정하여 팽창재의 수화반응 속도의 저감을 모델화 하였다. 결과적으로 식(2)은 자유수의 접촉면적의 감소를 고려하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{da}{dt} = \frac{3 \cdot Kt \cdot N \cdot (1-a)^{2/3}}{r_0} \times [r_0 \times (1-(1-a)^{1/3})] \cdot \frac{N-1}{N} \cdot C_w \quad (6)$$

여기에서 C_w 의 값은 r 값에 의하여 표현되고, $r < 0.5$ 의 경우, $C_w = 1$

$$0.5 \leq r < \sqrt{2}/2, \sqrt{2}/2 \leq r < \sqrt{3}/2 \text{의 경우는 } C_w = 1 - \frac{S_r}{4\pi r^2} \text{으로 된다.}$$

4. 팽창재 수화반응 모델의 검증

본 연구에 있어서 팽창재의 수화율은 「전체 팽창재 중 어느정도의 팽창재가 반응하였는가」라고 정의하고, 이것을 추측하기 위해 수화발열량에 의한 방법을 이용하였다. 본 연구에서 수화반응 대상인 에트링가이트-석회복합체에 의 수화발열 속도는 실험을 통해 구하였다⁷⁾. 여기에서 물 팽창재비를 50%로 설정하고, 수화발열량은 Multi Purpose Calorimeter에 의해 측정하였다. 계산결과 발열량은 887.12J/g·hr로 나타났다.

반응속도의 시뮬레이션을 실시하기 위해 사용한 인자를 표1에 나타내었다. 실험결과와 예측치를 그림3에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구에서는 팽창재의 수화반응 모델에 의해 계산한 예측치는 실험결과를 양호하게 평가하고 있는 것으로 나타났다.

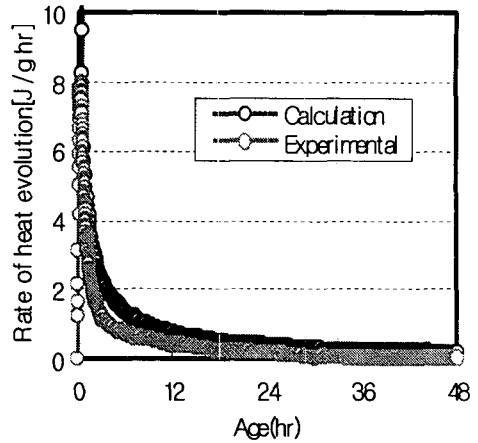


그림 3 실험치와 예측결과

표 1 본 연구에 있어서 팽창재 수화모델의 인자값

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

5. 결 론

본 연구에서는 입도분포 및 입자간 접촉을 고려한 에트링가이트-석회복합체 팽창재의 수화반응 모델을 제안하였다. 그 결과, 본 연구에서 제안된 팽창재의 수화반응 모델은 실험결과를 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, pp.114-115, 2003
2. 조호진, 송하원, 변근주, 온도변형 및 자기수축을 고려한 초기재령 콘크리트의 거동해석, 대한토목학회 제23권 제3-A호, pp.537-547, 2003.5
3. 保利彰宏他 외, 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, pp.163-168, 1998.
4. M. Ish-Shalom, Properties of Type K Expansive Cement of Pure Components, Cement and Concrete Research, Vol. 4, pp.519-532, 1974
5. M.D. Cohen, Modeling of Expansive Cements, Cement and Concrete Research, Vol.13, pp.519-528
6. 丸山一平, 마이크로메카닉스に基づく콘크리트의時間依存性, 東京大學學位論文, 2003
7. 峰岸敬一 외, 熱量計におけるセメントの水和機具, セラミックス, Vol. 5, pp.11, 1976