

# 시멘트 硬化體의 乾燥收縮과 그 機構

韓 基 成

<仁荷大學校 工科大学 教授>

## 1. 序 論

Portland cement 硬化體의 乾燥收縮은 결과적으로 mortar, concrete 構造物에 대한 균열을 발생시킴으로써 이는 cement 의 좋지않은 缺陷의 하나로 중요시되고 있다. 硬化후의 乾燥狀態에서 길이 變化 관계는 많은 사람들에 의하여 보고되어 왔고 微細構造와의 관계가 論及이 되었다. 硬化體의 乾燥收縮은 主構成物인 CSH gel 의 本質的인 현상이라 생각이 되며 근본적인 해결방법은 곤란한 문제이고 외부로부터 補償하는 形式으로 膨脹材로서 Sulfo-aluminous clinker 등을 가하여 低收縮, 無收縮 cement 의 실용화가 이루어지고 있다.

여기서는 cement 硬化體의 乾燥收縮現象과 그 機構에 대하여 여러 사람들의 研究 결과를 종합해 보기로 한다.

## 2. Cement 硬化體의 組成

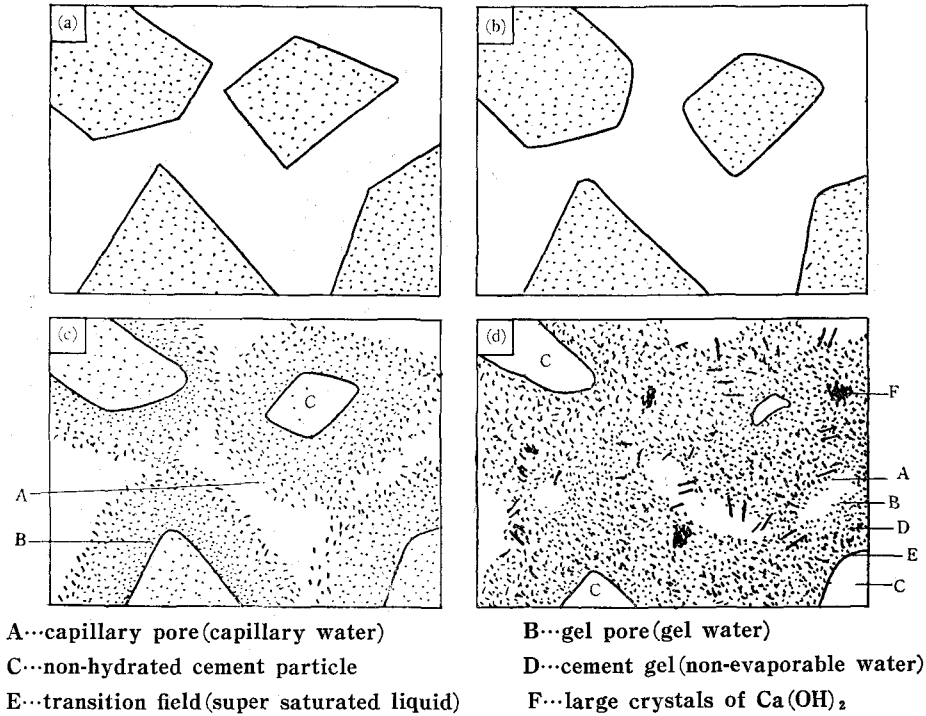
Portland cement 에서는  $C_3S$  와  $C_2S$  의 合計가 全組成중 70~80% 를 점유하고 slag cement 와 같은 混合 cement 에서도 珪酸鹽分이 過半을 차지하게 되므로 cement 硬化體의 약 80% 는 常溫硬化時 극히 結晶이 미약한 珪酸石灰水和物(near amorphous CSH: CSH gel 또는 cement gel)로 되어 있다. 나머지 부분은 cement 의 10~20% 를 차지하는  $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$  系 鑛物의 水和物과  $C_3S$  및  $C_2S$  의 加水分解로부터 生成된  $Ca(OH)_2$  로 되어 있는 셈이다.

결국 portland cement 硬化體의 物性を 支配하는 것은 CSH 로 형성된 cement gel (non-evaporable water 包含)과 그 안의 gel pore(gel 空隙) 및 capillary pore(毛細管空隙)과 그들 空隙을 채우는 pore water(evaporable water, gel water, capillary water) 등이다. <Fig.-1>에 cement paste 의 水和過程과 硬化體의 組成狀態를 표시하였다.

여기서 non-evaporable water 는 化學的으로 結合된 水分이고 evaporable water 는 物理的인 吸着과 毛細管力으로 보유하고 있는 水分을 뜻한다.

## 3. 乾燥收縮 現象

乾燥收縮의 현상과 그 정도에는 여러가지 因子가 영향을 미치게 된다. 즉 물시멘트比(W/C),



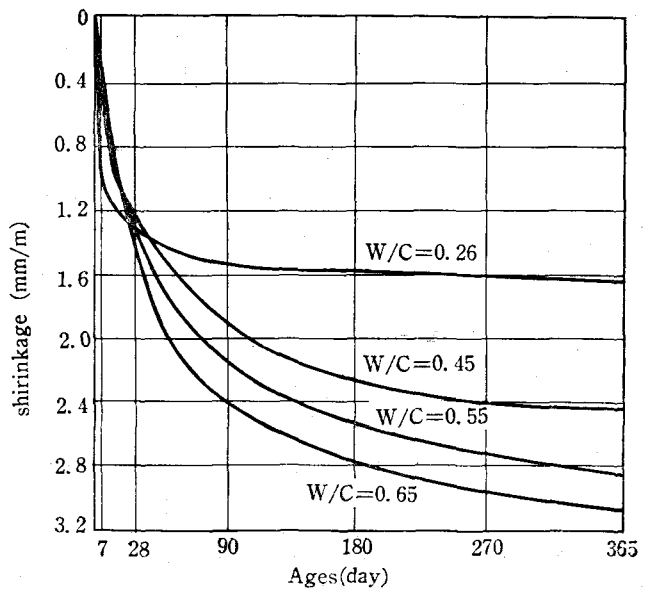
<Fig.-1> Hydration procedure of cement paste.<sup>1)</sup>

濕度, 化學組成, 未水和 시멘트의 量 및 粒度 등을 들 수 있으나 여기서는 주로 물 시멘트比와 濕度の 영향을 다루고자 한다.

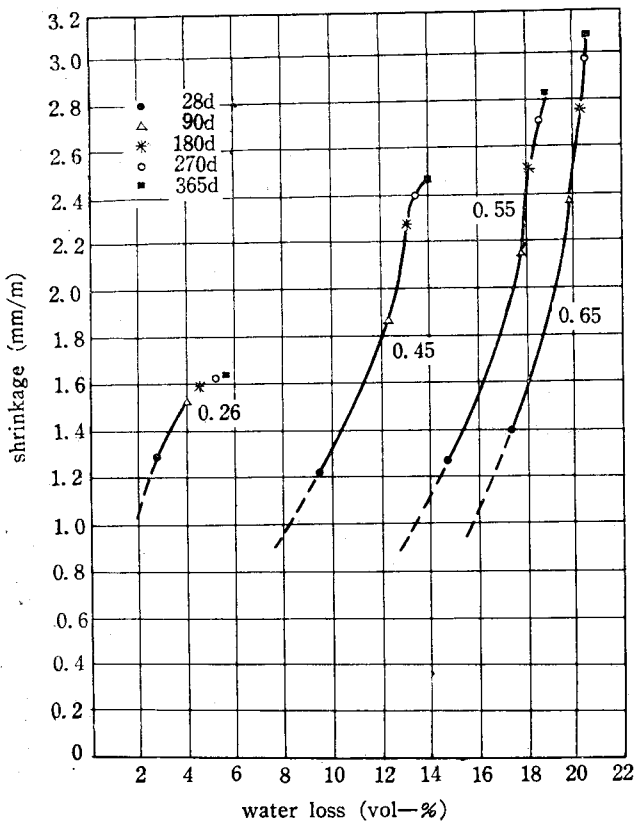
1) 물시멘트比(W/C)와 硬化體의 收縮과 的 關係

일정한 乾燥條件하에서 여러가지 물 시멘트比를 갖는 cement 硬化體의 收縮狀態와 材齡과를 표시하면 <Fig.-2>와 같다.

乾燥초기(28日까지)에는 급격한 收縮이 進行되고 W/C가 달라도 收縮量에 甚한 차이를 인정할 수 없으나 乾燥 28日 이후가 되면 收縮이 완만해 지며 W/C에 따라 차이가 나타난다. W/C가 적은 cement 硬化體는 6 개월후에 收縮이 거의 중지상태이나 W/C가 큰 試料는 1년이 경과하여도 收縮이 아직 계속되고 있다.



<Fig.-2> The relation between the shrinkage and ages of hardened cement paste under the different W/C.<sup>2)</sup>



<Fig.-3> The shrinkage of hardened cement paste effected by W/C and water loss.

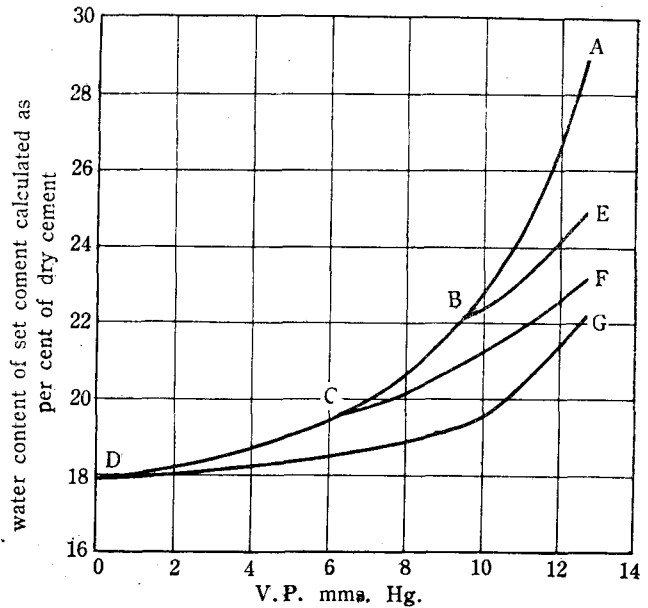
하는 적은 수량에 의하여 일어나는 수축량 보다도 크지 않은 것이다. 그러나脫水가 진행되어 감에 따라서 硬化體의 수축량은 蒸發한 水分의 양에 따라 커진다. 이들 脫水段階에 있어서의 直線的인 수축過程은 거의 gel water (capillary water)의 蒸發에 의한 것이다.

2) 濕度와 시멘트 硬化體의 수축과의 關係.

충분한 水分의 존재하에 硬化된 cement paste는 자체내에 다수의 capillary를 갖게되고 이들 capillary system의 水分含有量은 주위의 相對濕度에 따라 毛細管중의 蒸發性 水分의 이동에 영향을 미치게 된다. 즉 相對濕度 100%의 경우에는 모든 毛細管空腔은 水分으로 차 있게 되나 相對濕도가 0에 가까운 乾燥條件下에서는 完全히 비게 된다. 이들의 兩極端의 中間에 위치하는 모든 경우에는 그때의 相對濕度 및 毛細管系의 微細構造의 程度에 따라 水分含有量을 適應시켜 가는 것이다. 이때 水分이 消失되면 固體는 수축하고 水分이 차게되면 膨脹한다. 이러한 cement 硬化體의 濕度變化에 따른 乾燥收縮 및 濕潤膨脹過程은 初期에 있어서는 不可逆的으로 일어나게 된다. 이러한 關係를 Jesser는 다음 <Fig.-4>에서와 같이 표시하였다. 이것은 蒸氣壓과

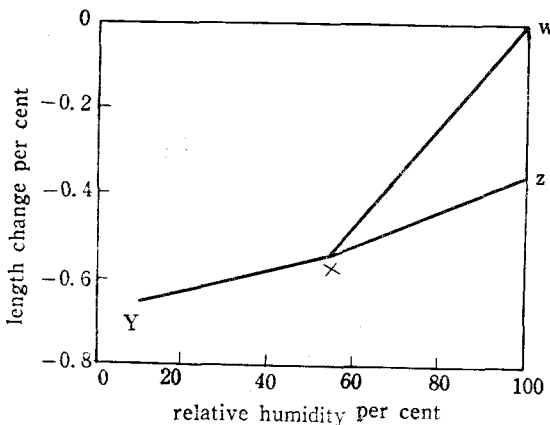
결국 수축에 영향을 주는 것은 材齡이 아니고 水分의 損失에 의한 것임을 알 수 있으며 수축량과 水分의 損失을 對比하여 보면 <Fig.-3>과 같이 나타낼 수 있으며 이는 <Fig.-2>를 고쳐 그린 것이다. 28일의 수축値는 모든 配合(W/C)에서 거의 같은 값을 나타내나 水分의 損失量은 전혀 다른 값을 나타낸다. 즉 W/C가 가장 적은 硬化體에서는 약 3 vol%의 물을 蒸發하여 나타낸 수축値는 W/C가 가장 많은 때의 약 17 vol%의 水分蒸發에 따른 수축량에 해당된다. 이것은 水分의 分散狀態가 한쪽에서는 수축력에, 다른쪽에서는 乾燥의 過程에 영향을 주고 있는 것을 나타낸다. W/C가 큰 cement 硬化體중에는 生成 capillary가 많고 그 안의 水分은 빨리 방출된다. 이때 약한 수축력을 나타낼 뿐이고, 또한 그 cement 硬化體의 強度가 극히 작지만, W/C가 적고 強度가 큰 硬化體의 미세한 capillary에서 증발

cement 硬化體의 全水分 含量關係를 나타낸 것이며 曲線 ABCD는 第1段階의 乾燥過程으로 D點까지 乾燥한 뒤에 얻은 것이다. D點에서는 non-evaporable water 만을 含有하고 있다. D點까지 乾燥한 cement 硬化體를 蒸氣壓을 增加시켜 吸收를 시키면 曲線 DG를 얻는다. 다시 이것을 乾燥 또는 吸收를 시킬 때는 可逆的인 現象을 나타내게 된다. 결국 最初의 曲線 AD는 不可逆的인 것이다. cement 硬化體의 乾燥過程을 B點에서 中止하고 吸水를 시키면 曲線 BE를 얻게 되고, C點에서 中止하고 吸水를 시키면 曲線 CF를 얻게 된다. 그리고 曲線 BE 및 CF는 可逆現象을 나타낸다. 따라서 曲線 ABCD는 不安全狀態의 것으로 不可逆現象을 나타낸다. 결국 이들은 不可逆的인 收縮現象이 나타남을 표시하는 것이다.



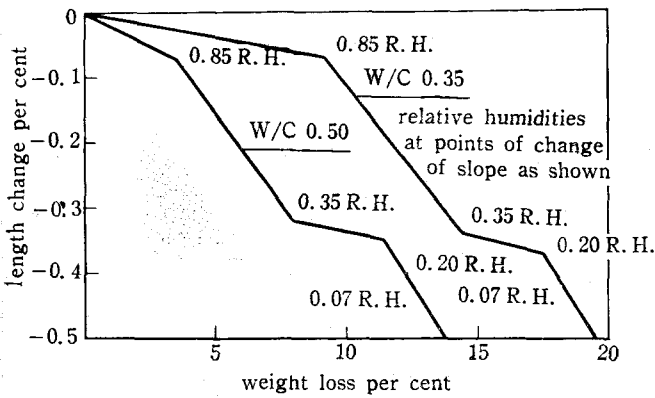
<Fig.-4> Vapour-pressure/water-content curves for set portland cement.

<Fig.-5>는 1~2mm의 두께로 제작한 slab를 8개월 동안 濕潤養生한 試片의 相濕도와 可逆 및 不可逆收縮과의 關係를 나타낸 것이다. 第1次段階에서 相對濕度を 100%에서 10%까지 乾燥하여 曲線 WXY를 얻었고 이것을 吸濕시킨 結果 曲線 YXZ를 얻었다. 결국 縱軸의 WZ만큼의 길이는 不可逆收縮을 나타내는 것이다. 第2次段階로 다시 乾燥 및 吸濕過程을 거칠 때에는 비교적 可逆的인 結果를 나타내었다. 이러한 初期의 不可逆收縮現象은 cement 硬化體의 組織構造의 變化를 表示하는 것이다.



<Fig.-5> Vapour-pressure/length-change curves for set portland cement (W/C 0.6).<sup>4)</sup>

Roper<sup>5)</sup>는 廣範圍한 相對濕度(100~7%)에서 W/C가 0.35 및 0.5인 portland cement paste의 乾燥過程에서의 水分損失量과 길이 變化 關係를 <Fig.-6>으로 표시하였다. 처음에 paste에 加한 물은 cement의 硬化中에 化學的 同一性을 喪失하고 硬化體中에서 結合력이 相異한 몇개의 狀態로 존재한다. 그 결과



<Fig-6> Length-change/water-loss curves for cement pastes during drying to progressively lower humidities (Roper).

硬化體는 該當되는 乾燥條件(R.H)에서 重量減少가 相異하다. <Fig-6>에서 相對濕度—重量減少關係는 기울기가 다른 4가지 直線으로 나뉘어진다. 最初의 部分은 R.H.>0.85에서 일어나고 重量減少의 크기에 比하여 收縮量은 적다. 第2의 部分은 0.85>R.H.>0.35의 範圍에서 일어나고 重量減少에 대하여 收縮量이 크며 重要한 部分이다. 第3의 部分은 0.35>R.H.>0.20의 範圍로서 重量減少는 일어나고 있

나 收縮은 거의 일어나지 않는다. 第4의 部分은 0.2>R.H.>0에서 일어나고 重量減少에 比하여 가장 큰 收縮을 나타낸다.

最初의 部分은 硬化 paste 中の 비교적 큰 空隙中の 水分이 脫離하는 것으로 물과 固體表面과 의 相互作用은 약하므로 收縮에 關係하지 않는다. 第2의 部分은 capillary pore 中の 凝縮水의 脫離로 引張應力에 따르는 收縮이 현저하게 나타난다. 第3의 部分은 이미 capillary pore 中の 凝縮水의 meniscus는 파괴되고 capillary pore의 管壁에 강력하게 吸着되었던 水分의 脫離에 의한 것으로 收縮에는 거의 關係하지 않는다. 最後의 部分에서 볼수 있는 가장 큰 收縮은, 이 期間에 脫離하는 水分은 吸着水가 아니고 오히려 結合水와 같이 강력하게 結合된 물이 脫離하는 것이라 생각된다.

#### 4. Powers의 機構

硬化 cement paste 中の 水分은 evaporable water와 non-evaporable water의 2種으로 나눌 수가 있다. 다시 evaporable water도 capillary pore 中に meniscus를 가지고 bulk water(普通의 물)의 성질을 갖는 凝縮水와 固體表面에 강력히 吸着된 水分으로 나뉜다. 凝縮水와 吸着水의 경계는 室溫에서 R.H.=0.4~0.5의 領域이 된다. 이 정도에서 paste 中の 대부분의 capillary pore 中の 凝縮水는 없어지고 그 以下의 領域에서 잔류하는 水分은 paste의 內表面積에 比例한다. 따라서 R.H.=0.40~0.45 以上에서 保有하는 水分量은 paste의 porosity에 의존된다. 硬化 cement paste 中の capillary는 실제로는 cement gel에 의하여 遮斷되어 capillary 空間은 空隙의 형태로 존재하는 것이라 생각된다. 그리고 空隙의 주위에 있는 아주 작은 gel pore에서 물의 蒸發이 일어날만한 낮은 相對壓에 도달할 때까지 증발하지 않는다. 실제의 paste에서는 비교

적 높은 相對壓下에서도 이들의 空隙에서 물이 消失되고 있으므로 凝縮水中에 작용하는 다른 힘 (hydrostatic tension)을 고려할 필요가 있다.”

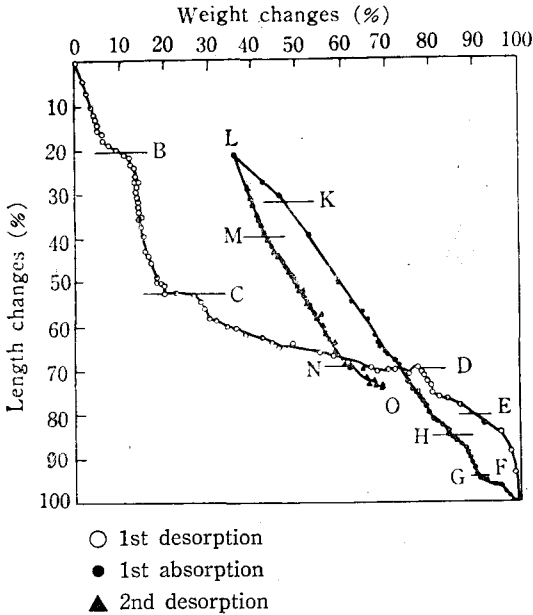
cement gel에 의하여 密閉된 물이 차있는 많은 capillary를 포함하는 硬化 cement의 外部에서 물이 蒸發되어 가면 殘留水의 水蒸氣壓의 減少에 따라서 “hydrostatic tension”이 증가한다. 그 크기는 주위의 相對壓에 따라 제한되며 그 힘에 의하여 만약 물에 空氣가 飽和되어 있다고 하면 그 過飽和의 정도는 “hydrostatic tension”의 函數로서 過飽和의 정도가 충분히 높아지면 空隙中에 氣泡를 발생한다. 물이 처음에 空氣로 飽和될 때 氣泡는 명백히 비교적 작은 “hydrostatic tension”으로 만들어진다. 이것은 相對壓이 비교적 높은 곳에서 많은 蒸發水가 消失되는 것을 나타내는 것이다. 그러나 氣泡는 成長하기에 충분한 크기를 가진 capillary 空間中에서만 形成되는 것이다.

따라서 어느 주어진 R.H.에서 어느 크기 以下の capillary 空隙에서는 물이 차있고 그 以上の 것에서는 氣泡가 포함되어 있다. 그럼에도 불구하고 “hydrostatic tension”은 氣泡를 포함하지 않은 capillary 空隙에서나 포함한 空隙에서는 같은 것이어야 한다고 생각된다. 飽和狀態에서 시작하여 “hydrostatic tension”은 보다 낮은 R.H.에서 乾燥됨에 따라서 發達하고 平衡에 도달한 뒤에는 어느 capillary 空隙에서도 마치 모든 空隙이 물로 차 있는 것 같이 강력히 발달한다. 그리하여 R.H. 45% 以上の R.H.에서의 乾燥에 의한 收縮은 “hydrostatic compression”에 의한 것이고 그 量은 paste가 가지는 彈性的, 非彈性的 時間依存性 變形特性에 의존하는 것이다.

任意的 濕度에서 平衡狀態에 있는 硬化 cement paste가 外部表面에서 等方壓力이 가해지면 固體結合에 包含되는 張力에 의하여 보유되고 있는 水膜에 壓縮力이 증가한다. 水分中의 일부는 그 部分에서 이동하고, 荷重部分에서 消失된 물은 다른 부분에서 보유하게 되므로 內部的 濕度は 上昇한다. 이 내부의 濕度上昇은 膨潤壓의 증가를 가져오고 外力에 對抗하여 효과적으로 膨潤을 일으킨다. 또한 적당한 濕度에서 平衡을 회복시키고자 어느 量의 水分이 증발하고 膨潤壓은 원상태로 돌아가고 다시 收縮이 일어난다. 만약 試料가 逆으로 等方張力下에 놓이게 되면 본래 gel의 凝集力으로 維持되어있던 水膜上의 壓力은 消失하고 그 部分에 확대가 일어나 다른 부분에서 水分이 이동하고 內部的 濕度は 감소한다. 이와 반대로 水膜의 張力이 증가하여 收縮이 일어난다.

## 5. Feldmann의 機構

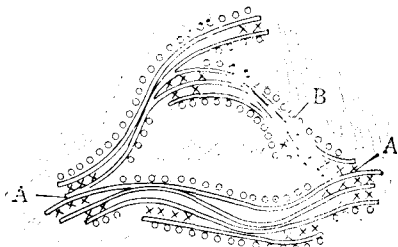
硬化 cement paste를 飽和狀態에서 脫着(first desorption)하고, 再吸着(first absorption), 再脫着(second desorption)을 할 때 重量變化와 길이 變化關係를 <Fig.-7>에 표시하였으며 처음의 脫着曲線에는 몇개의 不連續 現象이 나타나고있다. 이들은 水分의 結合狀態의 相異에서 오는 것이라 볼 수 있으며 또한 再吸着時에 길이와 重量이 原狀態로 回復되지 않고 있다. 이러한 사실은 乾燥過程中에 硬化體微細構造에 不可逆變化 또는 不可逆에 가까운 變化가 일어난 것이라 볼 수



<Fig.-7> The relation between weight changes and length change of hardened cement paste under the drying process.

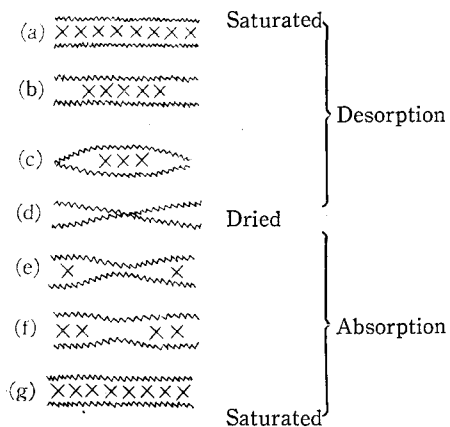
에서 볼수 있다. R.H. 10~2% 까지 (b)→(c)로 되고 양단은 막히고 閉塞이 일어난다. Young's modulus는 변화하지 않고 큰 길이변화가 있다. R.H. 7% 이하에서는 중간에 남아있는 물이 流出하고 R.H. 0.9% 에서 (c)→(d)로 되어 層間은 찢어지고 Young's modulus는 크게 감소한다. 層構造는 再配列되어 不可逆의 收縮이 일어난다. (e)이하의 再濕의 逆過程에서는 表面의 物理吸着으로부터 시작하여 外表面의 自由energy에 변화를 일으키고 (e)→(f)에서 表面으로부터 차츰

있는 것이다. Feldmann<sup>8)</sup>은 硬化 cement paste에 포함되어 있는 evaporable water와 non-evaporable water의 乾燥에 의한 이동에 있어서 可逆, 不可逆過程이 있음을 明白히 하였다. 乾燥過程에 있어서 gel 微細構造의 변화는 cement gel이 colloid 입자의 크기를 갖는 板狀의 jennite 또는 tobermorite로 되어있고 그 層狀構造中の 層間水(inter layer water)는 物理吸着水와는 달라 構造水 또는 水和水의 性格을 갖는 것이다. 電子顯微鏡 觀察結果를 기초로 模型的인 微細構造를 <Fig.-8>에 표시한다. <Fig.-9>는 層間水の 출입에 따른 層間的 變化과정을 표시한 것이다. 우선 R.H. 30~10% 에서 (a)→(b)로 되고 양단에서 차츰 層間水가 빠진다. 약간의 變化가 Young's modulus와 길이변화



A: Combination of particles  
X; Interlayer water  
B: Tobermorite sheet  
O: Physically adhesive water.

<Fig.-8> Model of fine structure of hardened portland cement.



<Fig.-9> Deformation of layer structure of tobermorite particles by transfer of interlayer water.

層間에 물分子가 浸入하나 그 속도는 느리다. R.H. 50 % 까지 큰 길이 변화가 일어나고 R.H. 50 ~100 % 에서는 Young's modulus 의 변화는 없고 차차 層間이 채워짐에 따라서 Young's modulus 는 증가하고 길이 변화도 서서히 일어난다.

## 6. 結 論

위에서 여러가지 乾燥現象을 설명하였고 乾燥過程의 변화에 대하여 Powers 의 機構와 Feldmann 의 機構를 概略적으로 記述하였다. 즉 Powers 는 毛細管凝縮水의 脫離에 따른 여러가지 應力關係가 收縮의 原因이 된다고 하였고, Feldmann 은 層間水의 脫離에 따른 層構造의 不可逆變化와 崩壞가 收縮의 原因이라 하였으나 乾燥收縮의 계속적인 進行은 여러가지 機構의 결합에 의한 것이겠고 많은 說이 있으며 乾燥過程의 詳細한 機構에 대하여는 몇가지 混亂이 있어 充分한 理解에 도달하지 못하고 있다.

## References

- 1) 後英太郎, “새로운 시멘트와 시멘트技術”, p.24 (1971).
- 2) P. Haller: Schwinden und Kriechen von Mörter und Beton, EMPA, Zürich, (1940).
- 3) Jesser, Zement 16, 741 (1927); 18, 158 (1929)
- 4) R.A. Helmuth and D. Turk, J. Res. Labs Portld Com. Ass. 9(2), 8(1967)
- 5) H. Roper, Spec. Rep. Highw. Res. Bd, No.90, 74(1966)
- 6) T.C. Powers, J. of PCA Research and Development. Labs., 3, No.1 p.426~477 (1961)
- 7) T.C. Powers, “Proceeding of the 4th International Symposium of Chemistry of Cement,” Washington, p.595~598 (1960), R.H. Mills, Highway Research Board” p.84~97 (1970)
- 8) R.F. Feldmann, National Research Council of Canada, Research Paper No. 438, Division of Building Research, (1970), “Proc. of the 5th International Symposium of Chemistry of Cement”, Tokyo, Part III, VolIII, p.53-66(1968)