

시멘트계 재료의 물리 화학적 수화발전 특성

Physical & Chemical Evolution of Cementitious Materials with Hydration Stage

1. 서론

콘크리트는 시멘트와 배합수의 화학적 반응에 의해 생성되기 때문에 콘크리트 구조체의 역학적, 물리적 성능 및 내구성능을 합리적으로 평가하기 위해서는 수화율과 외부 열화인자의 반응을 고려한 물리화학적 고찰이 필요하다. 정량적인 화학, 물리 및 내구성능 평가를 위해서는 성능저하 메커니즘에 대한 이해의 증진, 환경조건의 특성화, 재료에 관한 데이터 확보, 정량화 방법 등이 요구된다.

콘크리트의 성능의 정량화 방법을 위해서는 콘크리트의 상태 결정, 성능저하 요인 구명, 내용연수 종료를 구성하는 조건 결정 등의 일반적 절차를 포함한다. 때로는 이들 방법들은 실험에 의하여 현재 콘크리트 상태에서부터 내용연수 종료의 콘크리트 상태의 시간 외삽법 등과 같은 논리성이 부족한데, 이를 극복할 수 있는 방법은 콘크리트의 미세구조의 발전특성 및 화학적 특성의 해석을 이해하면 과학적으로 해석할 수 있다.

한편, 콘크리트 내부로 물이나 이온 혹은 가스의 유입은 시멘트 페이스트 매트릭스 내의 공극을 통하여 발생하는데 이러한 물질들은 전해질 농도차, 콘크리트의 조직구조, 균열, 공극직경, 공극의 수분함량 및 온도 등에 의해 지배되어 다양한 물리 화학적 메커니즘에 의해 이동하게 된다. 콘크리트 사회기반시설물의 정량적인 내구특성을 이해하고 내구수명에 반영하기 위해서는 유해물질에 대한 정량적 침투계수를 획득해야만 한다. 그래서 콘크리트의 침투계수에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 왔으며, 콘크리트의 복잡한 재료적 특성으로 인한 영향요인들이 구명되었다.

본 기술기사에서는 콘크리트의 미세구조 특성에 기반한 물리적 발전과 공극수의 화학적 발전 특성 상 특성을 다루고자 한다. 이러한 접근방법은 향후, 시멘트의 물리화학적 재료 특성에서부터 콘크리트의 공학적 특성까지, 마이크로 스케일에서 메소단위의 스케일까지 고려한 멀티스케일 모델링 기법을 정립하고, 다양한 콘크리트 성능평가 시스템의 개발에 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 시멘트 수화물의 화학적 발전

2.1 수화물의 초기농도 및 수화도

초기 콘크리트 화합물의 농도와 시간에 따른 수화율의 변화는 콘크리트의 종류, 온도, 배합비에 따라 다양한 값을 가지며, 보통 포틀랜드 시멘트의 경우는 Taylor의 Power-law Kinetic Expression를 이용하여 계산할 수 있다.



윤인석

인덕대학교 건설정보과 교수

포틀랜드 시멘트의 C₃A와 C₄AF는 초기 반응속도가 매우 크게 때문에 초기경화를 막고 작업시간을 확보하기 위해 약 3%내외의 \overline{CSH}_2 가 첨가된다. 따라서 콘크리트의 경화반응은 \overline{CSH}_2 소비시간을 계산하여 \overline{CSH}_2 가 존재하는 시기와 완전히 소비된 이후로 나누어서 평가해야만 한다.

2.2 수화물의 시간단계별 발현

Papadakis (1991) 등의 제안과 같이 포틀랜드 시멘트의 C₃S, C₂S, C₄AF, C₃A는 반응시간이 지남에 따라 물비에 따른 수화 생성물질 CH와 CSH로 전환된다. 이에 대한 화학적 구현식은 다음과 같다.

$$[Ca(OH)_2] = \frac{3}{2}[C_3S]_0 F_{C_3S} + \frac{1}{2}[C_2S]_0 F_{C_2S} - 2[C_4AF]_0 F_{C_4AF}$$

$$0 \leq t \leq t^*$$

$$[Ca(OH)_2] = \frac{3}{2}[C_3S]_0 F_{C_3S} + \frac{1}{2}[C_2S]_0 F_{C_2S} - 4[C_4AF]_0 F_{C_4AF} -$$

$$[C_3A]_0 F_{C_3A} + [\overline{CSH}_2]_0$$

$$t > t^*$$

$$[CSH] = \frac{1}{2}[C_3S]_0 F_{C_3S} + \frac{1}{2}[C_2S]_0 F_{C_2S}$$

$$[C_3S][C_3S]_0 (1 - F_{C_3S})$$

$$[C_2S][C_2S]_0 (1 - F_{C_2S})$$

그림 2는 수화단계별 수화물 생성농도를 예측한 결과로서, 수화물로서 가장 높은 것이 수산화칼슘이며, 이외에 C-S-H 및 에트링가이트가 주요 수화물임을 확인할 수 있다.



그림 1 시멘트의 수화에 따른 물성의 변화

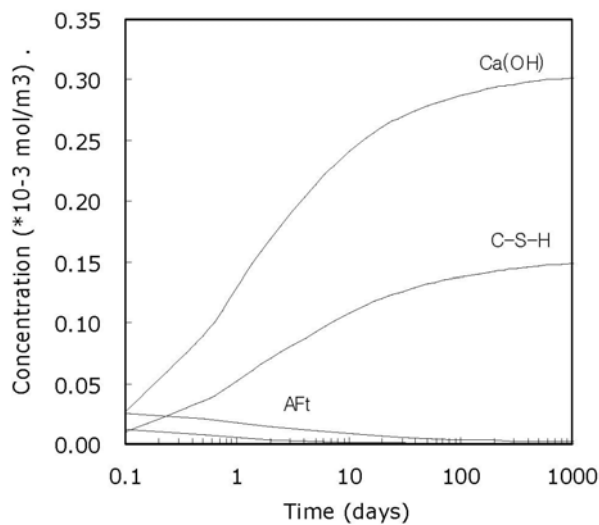


그림 2 시멘트 경화체 내 수화물의 농도 발현성 (물-시멘트비 0.50인 OPC)

3. 미세 공극구조의 물리적 발현 특성

3.1 시멘트 경화체의 공극량 및 공극크기 분포

콘크리트 내부로 유해물질의 침투성은 기본적으로 미세구조에 근거한 공극 특성에 의존한다. 따라서, 콘크리트의 미세구조를 시간단계별로 추정할 필요가 있는데, 물질의 이동특성에 영향을 미치는 재료매체의 미세구조는 공극량 및 공극 분포의 2가지 요소가 고려된다(Aligizaki, 2006). 그림 3과 같이 시멘트 풀은 배합수량에 따라 경화후 다양한 크기의 공극이 형성되며, 그림 4와 같이 콘크리트는 시멘트풀, 골재, 두재료간의 경계영역(Interfacial Transition Zone, ITZ)으로 구성된다. 시멘

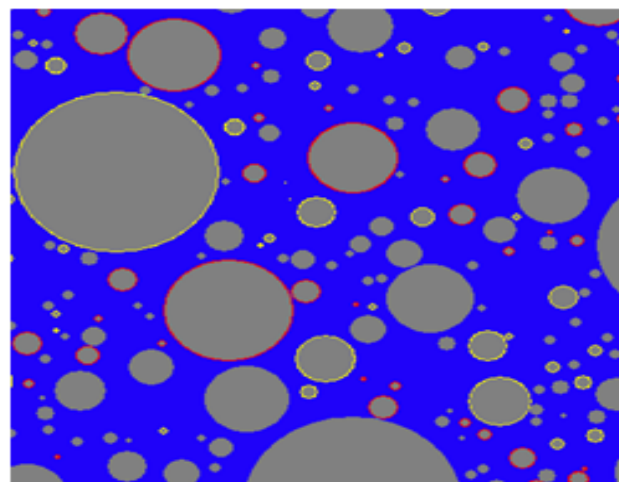


그림 3 시멘트 풀의 미세공극

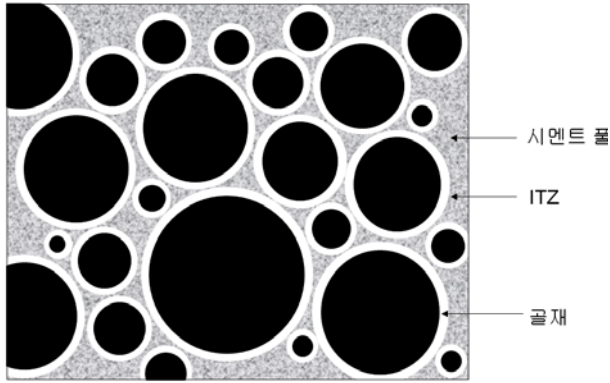


그림 4 배합수내 시멘트 입자

트 경화체의 공극량에 가장 큰 영향을 미치는 요인은 물-시멘트비이다. 공극량은 이의 배합조건에 따른 수화도의 함수로서 무작위로 다양한 크기의 공극이 존재한다.

그림 5는 보통 포틀랜드 시멘트, 수화도가 0.50인 조건에서 원형 실린더 튜브에 구속되었다는 가정하에, 다양한 물-시멘트비를 갖는 시멘트 경화체의 공극구조를 보이고 있다. 물-시멘트비 0.40인 조건에서는 시멘트 코어간 공극은 좁지만, 물-시멘트비가 높을수록 공극량이 높게 표현되는 것을 확인할 수 있다.

대부분의 콘크리트의 성능저하는 수분, 이온, 가스와 같은 물질이 공극을 통해 내부로 침투하면서 발생되므로, 투과성을 결정하는 요소는 콘크리트의 공극량(그림 6), 공극 크기 분포 및 미세구조(그림 7) 등을 토대로 추정할 수 있다.

콘크리트의 미세구조는, 시멘트 풀 경화체, 골재, 그리고 골재와 시멘트 풀 간의 경계영역(ITZ)으로 나눌 수 있다. 모세공극량이 커짐에 따라 콘크리트의 투과성도 급격히 커지게 된다. 공극량 뿐만 아니라 공극분포도 투과성에 영향을 미치는데, 상대적으로 큰 공극량이 많을수록, 서로 연결된 공극량이 많을수록 투과성은 커진다.

3.2 유체흐름의 굴곡특성

다공질성 재료의 굴곡 특성계수(τ_r , Tortuosity)는 유체의 침투 경로에 대한 최단거리(x)와 유효거리(L)의 비율로서 가장 큰 요인은 공극량으로 보고된 바 있다(그림 8). 유체의 굴곡특성은 내구성에서 침투계수를 수학적 모델링하는데 반드시 고려되어야 할 영향요소이다.

그림 7은 재료의 공극량에 의존하는 굴곡특성 계수를 해석해서 얻은 결과이다. 여기서, 공극량이 감소할수록 굴곡특성 계수가 상승하는 추이를 보이는데 이는 공극량이 감소되면 전체적인 공극 분포도 감소되며, 미세공극의 존재로 침투물질의 침투특성이 더욱 복잡한 형태의 침투경로를 갖기 때문이다. 반대로 공극량이 높으면 공극끼리 상호 연결될 가능성이 커져서 침투경로가 단순화된다. 다공질성 재료에 대한 굴곡특성 계수로 1.7~4.0로 제안된바 있는데, 이는 시멘트의 믹싱 혼입에서

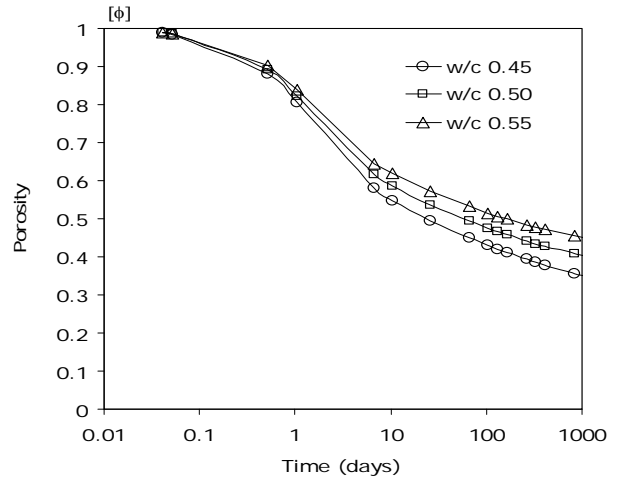


그림 6 시멘트 경화체 내 공극량

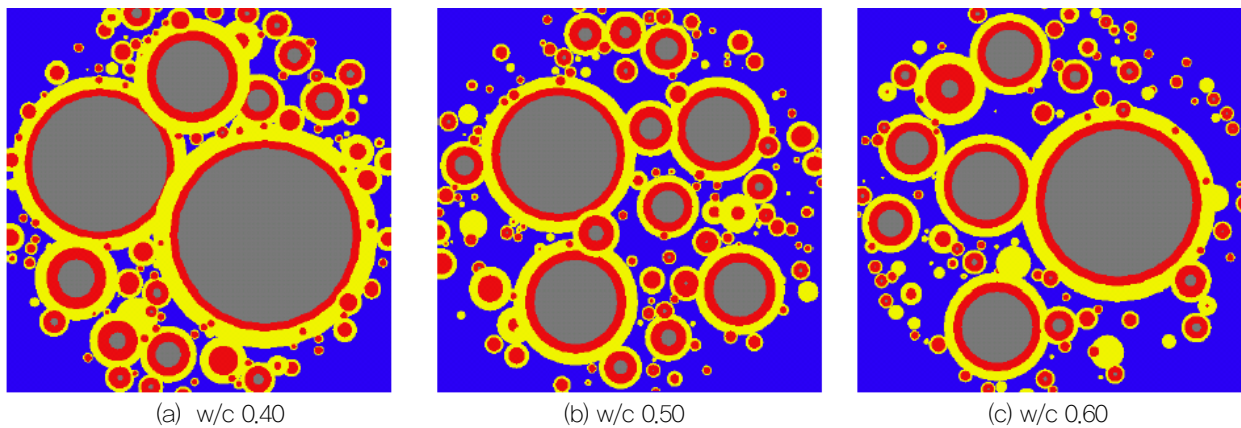


그림 5 물-시멘트비에 따른 공극구조

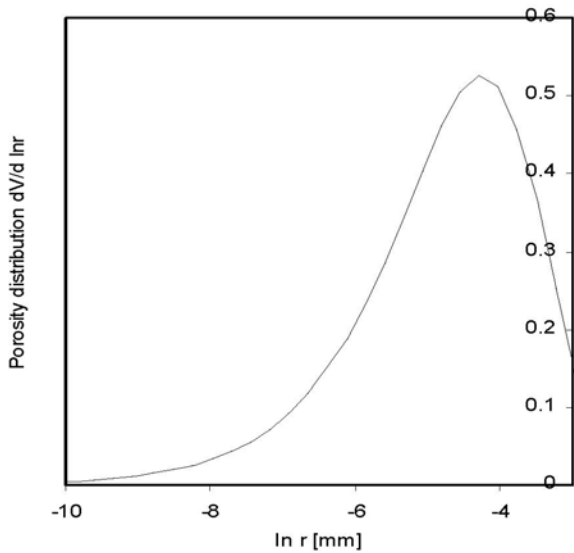


그림 7 시멘트 경화체내 공극크기 분포

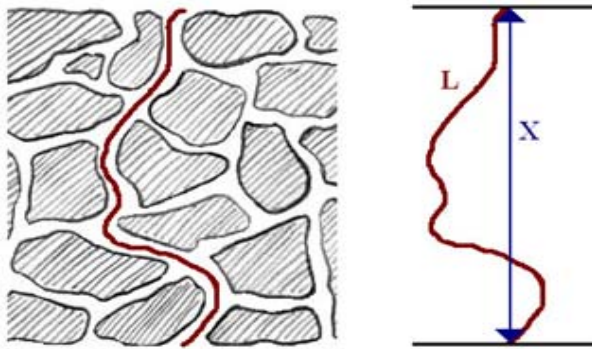


그림 8 콘크리트의 유체 굴곡특성

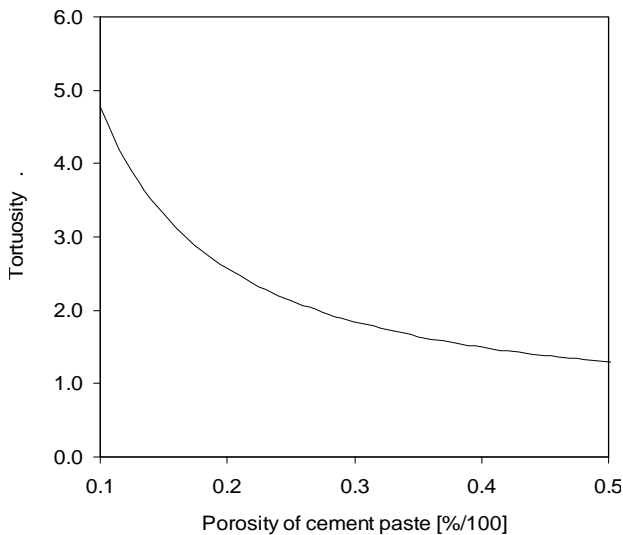


그림 9 공극률과 굴곡특성 계수

부터 상당한 경년 경과 후까지 보여준 그림 9의 결과와 유사한 수준이다. 또한, 다공질성 재료의 굴곡특성 계수를 실험적 방법에 의하여 2.5, 등방성 균질 다공질성 재료에 대한 굴곡특성 계수를 공극률과 무관하게 3.0으로 각각 제안된 바 있는데, 충분히 수화된 시멘트 경화체의 공극률이 0.20이내일 경우의 굴곡특성 계수와 다소 유사한 결과치이다.

4. 공극수의 화학적 발현 특성

4.1 공극수 화학발현 기본 성상 해석방법

시멘트계 재료에서 공극수내 존재하는 대표적 이온은 나트륨, 칼륨, 칼슘, 수산기 이온 등이며, 열역학적 모델로부터 추정할 수 있다(Eijk, 2000). 콘크리트의 공극수에 존재하는 OH 농도량은 시멘트의 수화과정 동안 공극수의 물성이 수산화칼슘에 의하여 지배된다고 가정하여, 시멘트 페이스트의 성상(phase), 수화물내 알칼리성 물질의 유입, 공극수내의 체적량을 토대로 공극수내 각 이온농도를 해석할 수 있다.

시멘트내의 알칼리성분은 수용성 황산염 형태로 시멘트 입자 표면에 국부적으로 존재하며, 수분과의 접촉 순간, 해리되는 수용성 Na⁺이온량을 해석할 수 있다. 수화가 시작된 후에 클링커 광물에 고정된 알칼리는 공극수로 용출된다고 가정하면, 공극수량 1리터에 존재하는 Na의 전체 몰수를 계산할 수 있다. 그런데 Na⁺이온은 시멘트 수화에 의하여 소비되는데 이는 수화몰량에 의존하며 Taylor는 Na⁺, K⁺에 대하여 수화된 시멘트 1g당 0.31 mol, 공극수에 용출된 알칼리 1리터당 0.20 mol의 고정화 계수를 각각 제안한 바 있으며, 이를 기초로 소비된 Na⁺이온량을 구할 수 있다.

다음으로, 공극수내에 존재하는 실제 알칼리성 농도는 용출된 알칼리량과 소비된 알칼리량의 함수로서, 시멘트와 물의 반응후, 공극 수용액은 즉각적으로 수산화칼슘(CH)용액으로 포화되며 용해된 수산화칼슘의 농도가 구해진다. 이때, OH 이온은 용해된 수산화칼슘량과 알칼리의 전체 합으로 계산된다. 한편, OH 농도와 pH의 상관식에 의하여 계산된 OH농도값으로 pH값을 추정할 수 있다.

4.2 이온 농도해석 결과

임의 배합조건에서 시멘트 페이스트 내의 OH 이온량을 시뮬레이션하여 그림 10에 제시하였다.

여기서, 물-시멘트비가 낮은 콘크리트에서 OH 농도가 높은 이

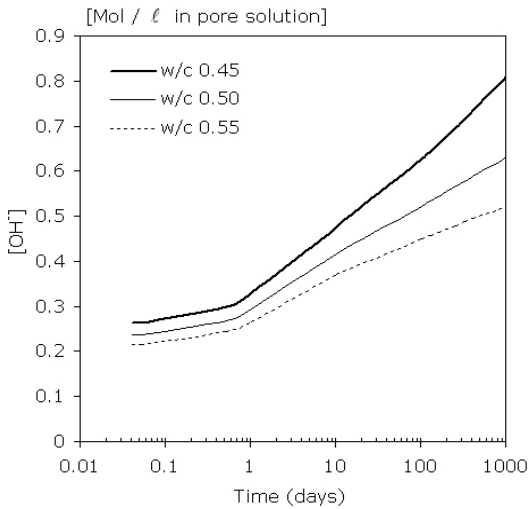


그림 10 보통콘크리트에서 수산기의 농도

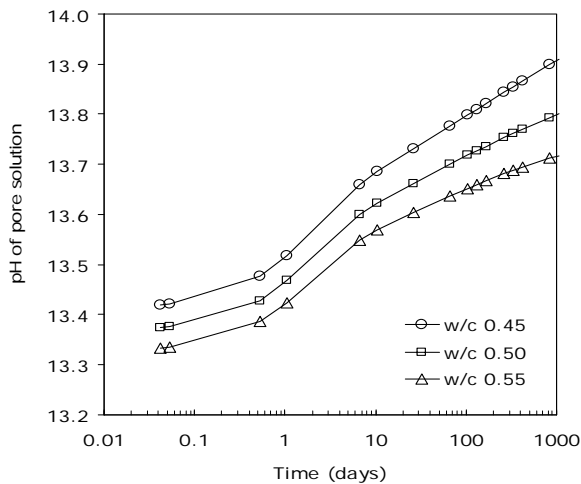


그림 11 시멘트 경화체에서 pH의 발현성

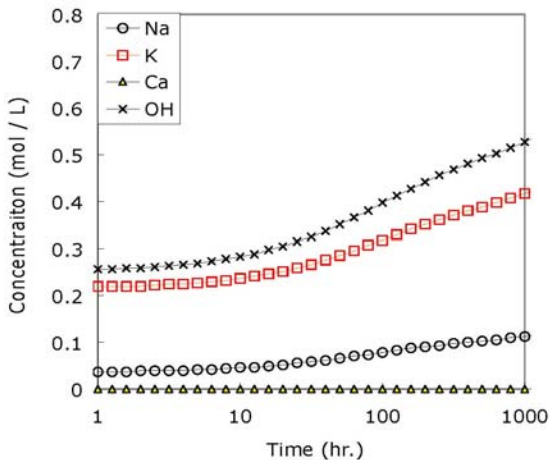


그림 12 물-시멘트비 0.50 시멘트 경화체내 공극수의 이온 발현성

유는 시멘트량이 많기 때문이다. OH 농도는 시멘트의 수화가 진행됨에 따라 꾸준히 상승함을 알 수 있다.

그림 11은 그림 10을 기초로 시멘트 수화단계별 콘크리트 공극수의 pH값을 해석한 결과이다. 외부 수분의 유입이 차단된 상태에서 시멘트 페이스트내 공극수의 pH는 꾸준히 상승하는 것을 알 수 있다.


그림 12는 공극수내 화학발현 기본 성상 해석방법을 토대로 각 이온의 화학적 발현 특성을 시간단계별로 보인 것이다. 시간이 경과하면서 공극수내 이온의 농도가 상승하는 것을 알 수 있다.

5. 결 론

시멘트계 재료의 수화단계별 물리 화학적 발현 특성은 콘크리트의 물성에 대한 이해를 높이고, 열화과정에 대한 폭넓은 이해 및 합리적 평가 분석을 행하여 합리적인 중장기 성능평가에 활용될 수 있다.

콘크리트의 미세구조의 이해는 표준화된 내구성능 평가 기법을 적용한 기존 구조물의 상태평가 및 이를 고려한 수명 예측 기법의 개발에 반드시 필요한 침투계수를 정량화하기 위한 시작이다. 본 기사가 콘크리트 관련 기술자에게 수화에 대한 원론을 토대로 올바른 성능 평가에 대한 이해를 제공하는데 조금이나마 도움이 되길 바라는 바이다.

6. 참고문헌

1. Papadakis, V. G., Vayenas, C. G., and Fardis, M. N., "Physical and Chemical Characteristics Affecting the Durability of Concrete," *ACI Materials Journal*, Vol. 88, No 2, pp. 186-196, 1991.
2. Papadakis, V. G., Vayenas, C. G., and Fardis, M. N., "Fundamental Modeling and Experimental Investigation of Concrete Carbonation," *ACI Materials Journal*, Vol. 88, No 4, pp. 363-373, 1991.
3. Aligizaki, K., "Pore Structure of Cement-Based Materials," Taylor & Francis, 2006.
4. Eijk, R. J. van, and Brouwers, H. J. H., "Prediction of Hydroxyl Concentrations in Cement Pore Water using a Numerical Cement Hydration Model," *Cement and Concrete Research*, Vol.30, pp.1801-1806, 2000. 

[섭외: 강현구 편집위원]