

고로슬래그가 치환된 시멘트복합체의 열역학적 모델링

Thermodynamic Modelling of Blast Furnace Slag Blended Cement Composites

양영탁¹ · 차수원^{1*}

Young-Tak Yang¹ · Soo-Won Cha^{1*}

(Received November 9, 2017 / Revised November 16, 2017 / Accepted November 16, 2017)

In this study, we conducted the kinetic hydration modeling of OPC and the final product according to the substitution ratio of GGBS by using the geochemical code, GEMS, in order to calculate the thermodynamic equilibrium. The thermodynamic data was used by GEMS's 3rd party database, Cemdata18, and the cement hydration model, the Parrot & Killoh model was applied to simulate the hydration process. In OPC modeling, ion concentration of pore solution and hydration products by mass and volume were observed according to time. In the GGBS modeling, as the substitution rate increases, the amount of C-S-H, which contributes the long-term strength, increases, but the amount of Portlandite decreases, which leads to carbonation and steel corrosion. Therefore, it is necessary to establish prevention of some deterioration.

키워드 : 운동학적 수화 모델링, 열역학적 평형, 보통 포틀랜드 시멘트, 고로슬래그 비분말

Keywords : Kinetic hydration modeling, Thermodynamic equilibrium, Ordinary portland cement, Ground-granulated blast-furnace slag

1. 서론

최근 콘크리트 구조물의 목표 수명이 증가하고, 극한 환경에 건설되는 콘크리트에 적용되는 다양한 배합기술의 중요성이 대두되고 있다. 특히, 콘크리트에는 수화열, 건조 및 자기수축, 알칼리-실리카 반응 등 다양한 요인에 의한 균열이 존재한다. 콘크리트의 단점을 보완하고 구조물의 내구성능 향상에 기여하고자 기본적인 OPC(Ordinary Portland Cement)와 GGBS(Ground-granulated blast-furnace slag)를 포함한 자기치유콘크리트의 수화물 정량화를 제시하고자 한다. 자기치유 콘크리트는 미반응 수화물이 균열을 침투한 물과 반응하여 균열을 치유하는 반응물을 생성하고, 이 효과로 인하여 내구성을 증진시킨다. 수화과정에서 생성되는 수화물을 정확히 예측한다면, 실험에 의존하는 콘크리트의 특성 정립에서 벗어나 효과적인 배합을 제시할 수 있다.

자기치유 콘크리트는 균열에 존재하는 미반응 클링커의 잠재 수경성을 기반으로 균열을 치유하게 된다. 균열을 치유하여 유해

이온의 침투를 방지함이 주 목적이며, 특히 GGBS은 잠재 수경성이 매우 크기 때문에, 장기강도, 자기균열치유에 대한 효과를 기대할 수 있다. 자기치유과정에서 나타나는 다양한 수화 생성물을 정량화한다면, 시멘트 복합체의 자기치유 성능의 정량화를 기대 가능하다. 따라서 자기치유 배합에 의한 수화 생성물을 정량화하기 위해서는 콘크리트를 형성하는 기본적인 시멘트 복합체를 모델링할 필요가 있다.

콘크리트 수화특성에 영향을 미치는 가장 큰 요인은 시멘트이다. 시멘트의 다양한 조성에 따라 조기강도발현, 수화열 발생, 수축량 등 시멘트의 화학적 조성에 따라 특성이 변화한다. 기본적인 시멘트 복합체의 동적 모델을 포함한 열역학적 모델링을 통하여 시멘트의 다양한 특성을 나타내는 수화물 생성량을 정량화하고자 한다.

적절한 열역학 모델은 배합 변화에 따른 쉽고 빠른 수화물을 추정가능하게 도와준다. Lothenbach et al.(2008a), Elakneswaran et al.(2016)의 연구는 수화 도중 고체와 액체 조성의 예측을 수화

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

¹울산대학교 건설환경공학과 (Department of Civil-Environment Engineering, University of Ulsan, Ulsan, 44610, Korea)

시간의 함수로 하고, 강한 이온을 함유한 공극수와 반응하는 시멘트 클링커의 변화를 모델링 하였다. GEMS는 열역학적 평형을 이용하여 정규화된 시멘트 복합체의 첫 반응물질을 토대로 최종 반응을 계산한다. GEMS는 배합의 화학조성과 최종 수화물 생성량을 계산하는 정적인 계산만이 가능하기 때문에, 시간에 따른 동적인 모델링을 위해 동적 모델과 결합하여 재령에 따른 수화물 생성량과 이온 농도를 계산할 수 있다. 현재 시멘트 복합체의 운동학적 수치해석 연구는 미진한 실정이며, 장기적으로는 실험에 의존하고 있는 콘크리트 연구에서 실험횟수를 감소시켜 시간적·경제적으로 큰 도움이 될 수 있을 것으로 기대한다.

재령에 따른 수화 생성물을 정량화하기 위해 Parrot & Killoh가 제안한 경험적 동적모델을 이용하여 OPC의 비반응 물질 정량을 계산하여 GEMS에 적용하였다. 동적모델이 적용된 GEMS는 비반응 물질 정량을 토대로 각 단계별 정적 계산을 수행하고, 계산된 정적 모델을 누적시켜 재령에 따른 부피, 질량, 공극수의 이온 농도의 변화를 예측 할 수 있다.

OPC를 대체할 수 있는 GGBS의 사용량에 따른 최종 수화 생성물을 모델링하여 내구성, 장기강도에 영향을 미치는 수화물을 예측하고자 OPC에 대한 GGBS 치환율별 최종 수화 생성물을 모델링 하였다.

2. 모델링 설명

2.1 열역학 모델

포틀랜드 시멘트가 물과 접촉하면, 시멘트 내의 클링커는 물과 반응하기 시작한다. C-S-H(Calcium Silicate Hydrate), 포틀랜드이트(Portlandite), 에트링자이트(Ettringite), 모노설페이트(Monosulfate), 하이드로가넷(Hydrogarnet) 등 다양한 수화 생성물이 생성된다. 시멘트의 조성, 상호 작용하는 용액 및 반응 시간은 고체가 각각의 고체에 대하여 포화되거나 과포화 되는 경우에만 고체 수화물이 침전 될 수 있기 때문에, GEMS는 열역학적 평형을 이용하여 이를 결정한다(Lothenbach 2010). GEMS는 순수한 고체, 고용체 등 여러 물질이 동시에 존재하는 조건에서 화학작용을 고려하며, 각 물질의 양, 부피, 몰수 등을 계산한다. 클링커가 반응하여 다양한 물질을 생성하는데, 열역학적 평형, 질량 보존의 법칙을 이용하여 시멘트 복합체에서 잠정적으로 안정될 수 있는 상의 형태를 예측한다.

화합물의 열역학적 반응 데이터는 PSI-GEMS의 열역학 데이터베이스와, EMPA(Dubendorf, Switzerland)에서 제공하는 GEMS의 3rd party 데이터베이스 Cemdata18을 사용하였다. 수화 생성물

과 요약된 열역학적 특성(Cemdata18)은 Table 1에 나타내었다. Cemdata18은 기존에 존재하는 Cemdata14와 달리 시멘트 데이터가 추가 되었다. 기존의 4종의 에트링자이트((Al)-ettringite, tricarboaluminat, Fe-ettringite, Thaumassite)외에, 3종(C₆As₃H₃₀, C₆As₃H₁₃, C₆As₃H₉)이 추가되었으며, C-S-H 4종(CSH-TobH, CSH-TobD, CSH-JenH, CSH-JenD) 외에 2종(CASH-5CA, CASH-INFCA), 하이드로가넷 13종(C₄AsH₁₆, C₄ACH₉... 등)이 추가되었다. 이 데이터베이스는 Cemdata07 및 14에 이어 지속해서 업데이트 되고 있다. Cemdata는 25°C, 1atm에서 시멘트 생성물의 반응속도, 평형상수, Gibbs 자유에너지 및 기타상수 등을 포함하고 있다.

열역학적 평형에 접근하기 위하여 크게 두 가지 접근법이 있다. 질량 작용 법칙을 이용하거나, 복합체의 깁스 자유 에너지를 최소화하는 것이다(Lothenbach 2010). 질량 방정식에서, 순수한 상이 용액과 평형을 이루지 않으면 용해되거나 침전된다. 평형반응은 질량 작용 방정식으로 표현되고, 평형상수는 다음과 같이 표현된다(Elakneswaran et al. 2016).

$$K_p = \prod_i (\gamma_i c_i)^{n_{i,p}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}\right) \quad (1)$$

여기서, $\Delta_r G_T^0$ 은 온도 T 에서의 Gibbs 자유 에너지이고, R 은 기체상수, T 는 절대온도이다.

반응에 대한 표준 Gibbs 자유 에너지는 다음과 같이 표현된다(Elakneswaran et al. 2016).

$$\Delta_r G_T^0 = \sum \Delta_f G_{T,products}^0 - \sum \Delta_f G_{T,reactants}^0 \quad (2)$$

여기서, $\Delta_r G_T^0$ 은 주어진 온도 T 에서 종에 대한 깁스 자유 에너지이다. 평형 상수의 온도 의존성을 결정하기 위하여 Van't Hoff 방정식에 사용된 평형상수($\log K_p$)와 표준 반응열($\Delta_r H^0$)은 Table 1에 나타내었다(Elakneswaran et al. 2016).

0~100°C, 1atm에서의 고체에 대한 열역학 데이터베이스의 자료는 다음 식에 의하여 보정되고, GEMS내에 내장되어있다. 온도에 따른 Gibbs 에너지 보정은 다음식과 같다(Lothenbach 2008a).

$$\begin{aligned} \Delta_a G_T^0 &= \Delta_f G_{T_0}^0 - \int_{T_0}^T S_T^0 dT \\ &= \Delta_f G_{T_0}^0 - S_{T_0}^0 (T - T_0) - \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \frac{C_p^0}{T} dT dT \end{aligned} \quad (3)$$

Table 1. Standard thermodynamic properties at 25°C, 1atm(Cemdata18)

	$\log K_{50}$	$\Delta_f G^\circ$ [kJ/mol]	$\Delta_f H^\circ$ [kJ/mol]	S° [J/K/mol]	a_0 [J/K/mol]	a_1	a_2	a_3	V° [cm ³ /mol]
(Al-)ettringite	-44.9	-15205.94	-17535	1900	1939	0.789			707
C ₆ As ₃ H ₃₀		-14728.1	-16950.2	1792.4	1452	2.156			708
C ₆ As ₃ H ₁₃		-10540.6	-11530.3	1960.4	970.7	1.483			411
C ₆ As ₃ H ₉		-9540.4	-10643.7	646.6	764.3	1.638			361
Tricarboaluminate	-46.5	-14565.64	-16792	1858	2042	0.559	-7.78·10 ⁶		650
Fe-ettringite	-44.0	-14282.36	-16600	1937	1922	0.855	2.02·10 ⁶		717
C ₃ AH ₆	-20.50	-5008.2	-5537.3	422	290	0.644	-3.25·10 ⁶		150
C ₃ AS _{0.41} H _{5.18}	-25.35	-5192.9	-5699	399	310	0.566	-4.37·10 ⁶		146
C ₃ AS _{0.84} H _{4.32}	-26.70	-5365.2	-5847	375	331	0.484	-5.55·10 ⁶		142
C ₃ FS _{0.84} H _{4.32}	-32.50	-4479.9	-4823	840	371	0.478	-7.03·10 ⁶		149
C ₃ A _{0.5} F _{0.5} S _{0.84} H _{4.32}	-30.20	-4926.0	-5335	619	367	0.471	-8.10·10 ⁶		146
C ₃ FS _{1.34} H _{3.32}	-34.20	-4681.1	-4994	820	395	0.383	-8.39·10 ⁶		145
C ₄ A ₄ H ₁₁	-31.47	-7337.46	-8250	657	618	0.982	-2.59·10 ⁶		262
C ₂ ASH ₈	-19.70	-5705.15	-6360	546	438	0.749	-1.13·10 ⁶	-800	216
Cs(anhydrite)	-4.357	-1322.12	-1434.60	106.7	70.2	-0.099			46
CsH ₂ (gypsum)	-4.581	-1797.76	-2023.36	193.8	91.4	-0.318			75
CsH _{0.5} (hemihyd)	-3.59	-1436.34	-1575.3	134.3	124.1				62
CH(portlandite)	-5.2	-897	-9895	83	187	-0.022		-1600	33
CSH-TobH	-6.19	-1668.56	-1841.51	89.9	141.6				55
CSH-TobD	-6.90	-1570.89	-1742.42	121.8	166.9				48
CSH-JenH	-10.96	-2273.99	-2506.27	142.5	207.9				76
CSH-JenD	-10.47	-2169.56	-2400.72	173.4	232.8				81
CSH-KSiOH	-440.8								26
CSH-NaSiOH	-431.2								22
C ₃ S		-2784.33	-2931	169	209	0.036	-4.25·10 ⁶		73
C ₂ S		-2193.21	-2308	128	152	0.037	-3.03·10 ⁶		52
C ₃ A		-3382.35	-3561	205	261	0.019	-5.06·10 ⁶		89
C ₄ AF		-4786.50	-5080	326	374	0.073			130
C (lime)		-604.03	-635	39.7	48.8	0.0045	-6.53·10 ⁵		17
Ks(K ₂ SO ₄ arcanite)		-1319.60	-1438	176	120	0.100	-1.78·10 ⁶		66
Ns(Na ₂ SO ₄ thenardite)		-1269.80	-1387	150	58	0.023			53
N (Na ₂ O)		-376.07	-415	75	76	0.020	-1.21·10 ⁶		25
Calcite	-8.48	-1129.18	-1207	93	105	0.022	-2.59·10 ⁶		37
Brucite	17.07		-115.66						

여기서, $\Delta_a G_{T_0}^\circ$ 는 298K에서 원소의 자유 에너지를 나타낸다. C_p 는 (Lothenbach 2010).

열용량(Heat capacity) 방정식 $a_0 + a_1 T + a_2 T^{-2} + a_3 T^{0.5} + \dots$

이고, a_0, a_1, a_2, a_3 는 계수, T_0 는 기준 온도(298.15K)이다.

반응 상수의 온도에 의한 보정은 다음 식과 같이 표현된다

$$\log K_T = A_0 + A_2 T^{-1} + A_3 T^{0.5} \quad (4)$$

여기서, T 는 온도(K)이며 각 상수 A 는 다음과 같다.

$$A_0 = \frac{0.4343}{R} \cdot [\Delta_\gamma S_{T_0}^0 - \Delta_\gamma C_{PT_0} (\ln T_0 + 1)] \quad (5)$$

$$A_2 = -\frac{0.4343}{R} \cdot (\Delta_\gamma H_{T_0}^0 - \Delta_\gamma C_{PT_0} T_0) \quad (6)$$

$$A_3 = \frac{0.4343}{R} \cdot \Delta_\gamma C_{PT_0} \quad (7)$$

또한, 시멘트 복합체에서 클링커들이 반응하여 고체를 형성하게 되고, 생성된 고체 속에 다른 원자·분자들이 침입하거나 치환되면서 고용체를 형성한다. 대표적으로 Si과 Fe, Na과 K의 크기가 서로 비슷하여 상호 전환되는데, 예를 들어 Al-ettringite와 Fe-ettringite가 있다. 이 고용체와 시멘트 복합체에서 생성되는 물질의 화학 반응식을 요약하여 Table 2에 나타내었다.

용해된 이온 또는 복합 이온의 활성화 계수는 충전된 전해질이 존재하고, 이온의 반응도에 영향을 미치는 정전 차폐를 위한 것이다. 수용성 물질(Aqueous species)의 활성화계수 보정을 위하여 다양한 식을 이용 할 수 있다(Lothenbach 2010).

$$\text{Davies} : \log \gamma_i = -A_\gamma z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} - 0.3 I_m \right) \quad (8)$$

$$\text{Extende Debye - Hückel} : \quad (9)$$

$$\log \gamma_i = \frac{-A_\gamma z_i^2 \sqrt{I_m}}{1 + \dot{a} B_\gamma \sqrt{I_m}} + b_\gamma I_m$$

여기서, I_m 은 1mol/kg · H₂O의 유효 몰랄 이온 강도, $I_m = 1/2 \sum_i m_i z_i^2$, z_i 는 i 이온의 전하, 25°C 및 1atm에서 $A_\gamma = 0.51$, $B_\gamma = 0.330$ 이다. \dot{a} 와 b_γ 는 순수한 소금 용액에서 측정된 활성화도 실험결과와 각 이온에 대해 개별적으로 평가된 활성화도를 회귀분

Table 2. Equations of the solubility product(Cemdata18)

Mineral	Dissolution reactions used to calculate solubility products $\log K_{50}$	
Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O}$
Tricarboaluminate	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O}$
Fe-ettringite	$\text{Ca}_6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow 6\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 26\text{H}_2\text{O}$
Thaumasite	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_3)(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_3^{2-} + \text{OH}^- + 13\text{H}_2\text{O}$
C ₃ AH ₆	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	$\rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^-$
C ₃ AS _{0.84} H _{4.32}	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0.84}(\text{OH})_{8.64}$	$\rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 0.84\text{SiO}(\text{OH})_3^- + 3.16\text{OH}^- - 2.52\text{H}_2\text{O}$
C ₃ (F,A)S _{0.84} H _{4.32}	$\text{Ca}_3\text{FeAl}_2(\text{SiO}_4)_{0.84}(\text{OH})_{8.64}$	$\rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 0.84\text{SiO}(\text{OH})_3^- + 3.16\text{OH}^- - 2.52\text{H}_2\text{O}$
C ₃ FS _{0.84} H _{4.32}	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{0.84}(\text{OH})_{8.64}$	$\rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 0.84\text{SiO}(\text{OH})_3^- + 3.16\text{OH}^- - 2.52\text{H}_2\text{O}$
C ₃ FS _{1.34} H _{3.32}	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_{1.34}(\text{OH})_{6.64}$	$\rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Fe}(\text{OH})_4^- + 1.34\text{SiO}(\text{OH})_3^- + 2.66\text{OH}^- - 4.02\text{H}_2\text{O}$
Monosulfoaluminate	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$
Monocarboaluminate	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{CO}_3^{2-} + 4\text{OH}^- + 5\text{H}_2\text{O}$
Hemicarboaluminate	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{13} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow 4\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + 0.5\text{CO}_3^{2-} + 5\text{OH}^- + 5.5\text{H}_2\text{O}$
Stratlingite	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SiO}_2(\text{OH})_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{SiO}(\text{OH})_3^- + \text{OH}^- + 2\text{H}_2\text{O}$
Cs(anhydrite)	CaSO_4	$\rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
CsH ₂ (gypsum)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$
CsH _{0.5} (hemihydrate)	$\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	$\rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 0.5\text{H}_2\text{O}$
CH(portlandite)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$
C _{2/3} SH _{1.5} (TobH)	$(\text{CaO})_{0.67}\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_{1.5}$	$\rightarrow \frac{2}{3}\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}(\text{OH})_3^- + \frac{1}{3}\text{OH}^- - \frac{1}{6}\text{H}_2\text{O}$
C _{5/6} S _{2/3} H _{1.83} (TobD)	$(\text{CaO})_{0.83}(\text{SiO}_2)_{0.67}(\text{H}_2\text{O})_{1.83}$	$\rightarrow \frac{5}{6}\text{Ca}^{2+} + \frac{2}{3}\text{SiO}(\text{OH})_3^- + \text{OH}^- - \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$
C _{4/3} SH _{2.17} (JenH)	$(\text{CaO})_{1.33}\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_{2.17}$	$\rightarrow \frac{4}{3}\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}(\text{OH})_3^- + \frac{5}{3}\text{OH}^- - \frac{1}{6}\text{H}_2\text{O}$
C _{1.5} S _{0.67} H _{2.5} (JenD)	$(\text{CaO})_{1.5}(\text{SiO}_2)_{0.67}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}$	$\rightarrow \frac{3}{2}\text{Ca}^{2+} + \frac{2}{3}\text{SiO}(\text{OH})_3^- + \frac{7}{3}\text{OH}^- - \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$
Calcite	CaCO_3	$\rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
Bruceite	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$

석하여 얻은 변수이다.

2.2 열역학 평형의 가정

시멘트 복합체의 열역학적 모델링은 다른 복합체와는 달리 매우 고농도의 이온들이 서로 반응하여 화합물을 생성한다. 이는 일반적인 화학반응과는 다소 차이가 있어, 비 이상적인 화학반응을 열역학 평형 모델로 계산하기 위하여 이상적인 가정이 필요하다. Elakneswaran et al.(2016)은 다음과 같이 정리하였다.

- 석회 및 알칼리성 황산염은 시멘트가 물에 닿으면 완전히 용해된다. OH, Na, K, S, Ca, O는 공극수로 방출된다.
- 시멘트 클링커 광물은 시간에 대한 함수로 용해되며 Ca, Si, O, OH, Al, Fe가 공극수로 방출된다.
- 클링커 광물에 부성분인 Na₂O 및 K₂O와 총 MgO가 시멘트의 총 수화도에 따라 용해되고, Na, K, Mg, O, OH가 공극수(pore solution)로 방출된다.
- 석고와 방해석(Calcite)은 지속적으로 반응하여 공극수와 평형에 이른다.
- 공극수로 방출된 원소는 열역학적 평형을 통해 광물과 상(Phase)을 형성한다.
- C-S-H 및 C-A-S-H에 대해 6개의 최종 반응물(CASH-5CA, CASH-INFA, CSH-TobH, CSH-TobD, CSH-JenH, CSH-JenD)의 이상적인 고용체(Solid solution)가 가정된다.

하지만, 이 가정들로 인하여 실제 화학 반응과 다른 계산 결과가 도출될 수 있다. 특히, 하이드로기넷은 생성되는데 오랜 시간이 소요되므로, 열역학적 모델링에서 이 가정들로 인하여 모델링에서 배제될 가능성이 다소 존재한다(Lothenbach 2010).

2.3 Parrot & Killoh 모델

GEMS는 처음시점과 마지막 시점의 화학 반응량만을 계산하기 때문에, 시간에 따른 동적 모델을 적용해야 한다. Parrot & Killoh의 경험적 모델을 이용하여 시간에 따른 비반응 물질(C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF)의 정량 계산 후, GEMS에 적용하였다. 이 모델은 시간에 따른 클링커의 비 반응물질과 반응률을 계산하여 클링커의 수화속도를 나타낸다. 본 모델에서 수화도는 세가지 속도($R_{t,1}^m, R_{t,2}^m, R_{t,3}^m$)중 최솟값에 의하여 제어된다.

$$R_{t,1}^m = \frac{K_1}{N_1} \left[1 - \alpha_t^m \right] \left\{ -\ln(1 - \alpha_t^m) \right\}^{(1-N_1)} \quad (10)$$

$$R_{t,2}^m = \frac{K_2(1 - \alpha_t^m)^{2/3}}{1 - (1 - \alpha_t^m)^{1/3}} \quad (11)$$

$$R_{t,3}^m = K_3(1 - \alpha_t^m)^{N_3} \quad (12)$$

여기서, m 은 C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF이며 t 는 시간, 시간 t 에서의 각 클링커의 수화 속도 $R(R_{t,1}^m$:Nucleation and growth, $R_{t,2}^m$: Diffusion, $R_{t,3}^m$:Formation of hydration shell)이다(Elakneswaran et al. 2016).

시간 t 에서의 클링커 광물의 수화도는 다음과 같이 표현된다(Elakneswaran et al. 2016).

$$\alpha_t^m = \alpha_{t-1}^m + \Delta t \cdot \min(R_{t-1,1}^m, R_{t-1,2}^m, R_{t-1,3}^m) \cdot \beta_{w/c} \cdot \lambda_{RH} \cdot \frac{A}{A_0} \cdot \exp\left[\frac{E_a^m}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (13)$$

여기서, E_a^m 는 클링커 미네랄의 활성화 에너지(J/mol), A는 시멘트의 비표면적(m²/kg), A₀는 시멘트의 기준 비표면적(385m²/kg)이며, RH는 상대습도이다.

시멘트 전체의 수화율은 α_t 이며, f^m 은 시멘트 클링커의 상대적 질량 분율이다. 비반응 물질 계산에 적용된 상수값을 Table 3에 정리하였다.

2.4 슬래그 반응 모델

슬래그의 열역학 모델은 동일한 GEMS에 내장된 열역학 데이터와 Cemdata 데이터베이스의 시멘트 수화 관련 정보를 사용하여 슬래그 시멘트 복합체모델링에 적용하였다. 이 모델은 약 2년 이상의 장기 실험결과를 활용하여 만든 동적 모델이며, 아레니우스

Table 3. Parameter adapted to calculate the hydration degree of the clinker minerals as a function of time

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
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

(Arrhenius) 방정식을 이용한 온도의 영향과 슬래그의 표면적이 방정식에 포함되어 있다. 클링커의 재령에 따른 슬래그의 반응에 대한 식은 다음과 같이 나타낸다(Elakneswaran et al. 2016).

$$\alpha_{sg} = [A \times \ln(t) + B] \times S_{sg} \times \exp\left[-\frac{E_{sg}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (14)$$

여기서, γ_{sg} 는 슬래그의 시멘트 대체 비율(%)이고, SA_{sg} 는 슬래그의 비표면적(cm^2/g), E_{sg} 는 슬래그의 활성화 에너지(J/mol)이며 식과 상수는 다음과 같다.

$$A = -0.16 \times r_{sg} + 12.81$$

$$B = 0.33 \times r_{sg} + 4.30$$

$$S_{sg} = \frac{SA_{sg}}{4000}$$

$$E_{sg} = 400 \times r_{sg} + 32200$$

3. 재료 및 구성요소

GEMS를 이용한 열역학적 모델링을 위하여 OPC 및 GGBS를 XRF분석하였다. 측정된 구성요소를 100g으로 환산하고, Bogue equation을 이용한 클링커로 정규화(Normalizing)하여 자기치유 배합을 Parrot & Killoh 모델에 적용하였다. 측정된 OPC의 구성요소에서 Na는 검출되지 않은 것으로 나타나 미소량으로 추정되므로, 이 특이점을 정규화시 반영하여 Table 5에 나타내었다.

자기치유 배합 모델링시 OPC는 실제 자기치유 배합에 따른 35%의 w/c를 적용하였고, GGBS치환에 따른 모델링은 충분한 수화를 가정하여 50%의 w/c를 적용해 최종 수화 생성물을 나타내었다.

Table 4. Composition of material

Chemical analysis(g/100g)	OPC	GGBS
CaO	63.70	42.51
SiO ₂	21.22	29.13
Al ₂ O ₃	4.09	15.82
Fe ₂ O ₃	3.55	0.67
MgO	2.73	4.43
K ₂ O	0.97	0.52
Na ₂ O	-	1.2
SO ₃	1.40	3.34
LOI	1.28	0.26
Total	98.94	97.88

4. 모델링 결과

4.1 재령에 따른 OPC 동적모델링

Fig. 1에 재령에 따른 질량 모델을 나타내었다. OPC는 수 시간 후 부터 수화가 진행되기 시작한다. 물이 닿는 즉시 다결정질 클링커의 수화되지 않은 부분이 확장되면서 클링커 사이의 거리가 멀어진다. 약 10분까지, 비정질의 알루미늄 겔이 표면에 형성되고, 에트링자이트는 짧은 침상형으로 겔의 가장자리와 용액에서 핵이 생성되기 시작한다. 물과 빠르게 반응하는 석고는 수화가 진행되면서 감소하며, 포틀란다이트, C-S-H, 에트링자이트가 생성되기 시작한다. 약 10시간부터 C₃S의 본격적인 반응이 시작되어 짧은 침상형의 에트링자이트와 C-S-H가 생성된다. 약 1일까지 이 과정은 지속되면서 C₃S의 지속적인 수화가 이루어지며, C₃A의 2차 수화가 시작되며 긴 침상형의 에트링자이트가 생성된다. C₃A는 육각

Table 5. Normative phase composition

Phase composition(g/100g)	OPC
Alite	58.35
Belite	16.82
Aluminate	4.83
Ferrite	10.8
CaO (free)	0.46
CaCO ₃	1.36
CaSO ₄	2.23
K ₂ SO ₄	1.2
Na ₂ SO ₄	0.1
K ₂ O	0.19
Na ₂ O	0.16
MgO	3.36
SO ₃	0.14

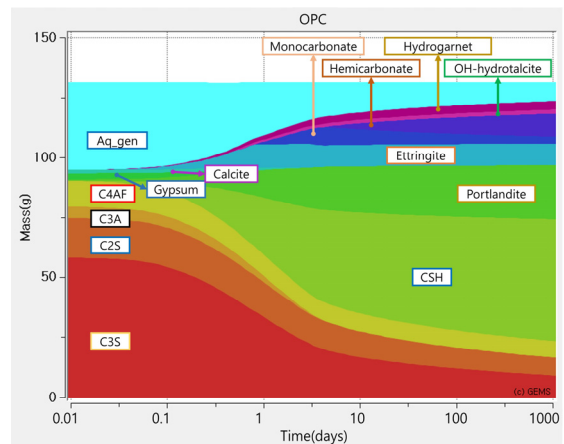


Fig. 1. Hydration mass model of OPC

판형을 형성하는 쉘 내부의 임의의 에트링자이트와 반응하여 시멘트 복합체의 팽창을 유도한다. 모노카보네이트(Monocarbonate)는 약 3~6일에서 급격하게 생성되면서 침상형의 에트링자이트의 빈 공간을 메우게 되고, 7일 후부터 감소하면서 헤미카보네이트(Hemicarbonate)로 전환된다. 약 10일부터는 화학 반응이 점차 느려지며 C-S-H, 에트링자이트, 포틀란다이트, 하이드로가넷 등이 다소 안정적인 속도로 성장한다. 재령에 따른 수화 모델링에서 모노설페이트(Monosulfate)는 생성되지 않았다.

Fig. 2에 공극수의 이온 강도를 나타내었다. K와 Na의 경우 수화 초기부터 수화 종료 시까지 비교적 일정한 농도를 유지하고 있다. 약 1일 경부터 OH, S, Ca, C의 농도가 급격하게 변화하는 것으로 미루어, 본격적인 수화반응 시점을 추정가능하다. OH의 농도 증가는 석고의 빠른 용해작용의 영향으로 보이며, S와 Ca는 C-S-H 및 에트링자이트의 급격한 성장으로 인하여 감소하는 것으로 추정된다. 또한, 클링크 양에 비해 생성되는 에트링자이트의 양이 비교적 소량이기 때문에 공극수의 Si농도가 증가하는 것으로 추정되나, 매우 낮은 농도이므로 복합체에 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

모델링 결과 Fig. 3에서 OPC의 수화수축은 약 7.5% 정도로 나타났으며, 수화 생성물의 불안정한 반응을 고려한 열역학적 가정의 영향으로 과대평가되었을 가능성이 있다.

4.2 GGBS 치환률에 따른 열역학모델링

시멘트가 GGBS로 0%~50% 치환된 최종 수화물 모델이 Fig. 4에 나타나 있다. GGBS는 Table 4에 나타난 주요 구성요소 Big4

(CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃)를 반응시켜 최종 수화물을 계산하였다.

GGBS의 치환률이 증가할수록 콘크리트 강도형성에 기여하는 C-S-H의 생성량이 증가하고, 약 35% 이상 치환된다면 최종 생성량이 일정한 것으로 나타난다. 포틀란다이트는 주로 C₃A의 수화로 형성되며, pH 형성을 통한 장기적인 내구성에 영향을 미친다. GGBS의 치환률이 증가할수록 최종 생성량이 저하되고, 약 35%를 기점으로 매우 적은량이 생성되는 것으로 계산되었다. 에트링자이트는 치환률이 증가할수록 최종 생성량이 저하되며, 약 30% 이상 치환된다면 마침내 사라지게 된다. 약 20% 이상 치환되었을 경우 모노설페이트가 생성되기 시작하는데, 에트링자이트가 감소하는 시점부터 생성되는 것으로 보아, 비교적 화학 조성이 비슷하여 전환된다고 볼 수 있다. 모노카보네이트의 경우는 포틀란다이트의 감소에 따라 5%~25% 치환률 구간에서 출현하고, 15% 치환률부터 화학적 조성이 유사한 헤미카보네이트로 전환된다. 스

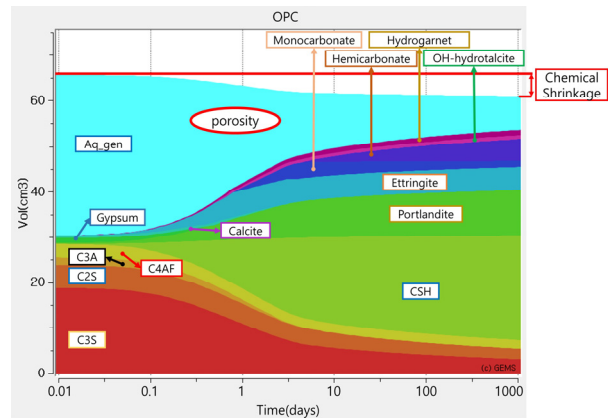


Fig. 3. Hydration volume model of OPC

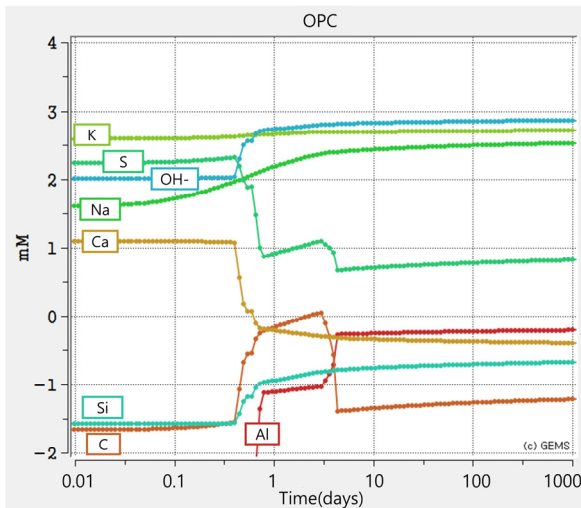


Fig. 2. Hydration ionic strength model of OPC

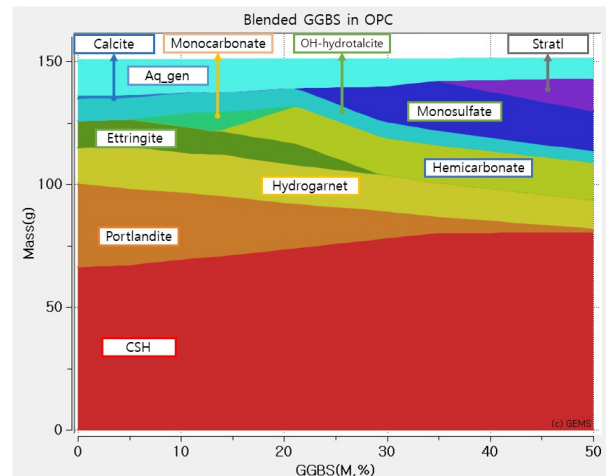


Fig. 4. Blended GGBS in OPC

트래틀링자이트(Stratlingite)의 경우는 치환률 35% 이상에서 나타난다. 다른 화합물에 비하여 하이드로가넷은 치환률이 변화하여도 일정한 생성량을 보이고 있다.

5. 결론

본 연구에서는 GEMS에 Parrot & Killoh 모델을 이용한 재령에 따른 동적 모델링과, GGBS 치환률에 따른 최종 수화생성물을 모델링하였다.

OPC는 재령에 따라 주요 클링커 반응물질 C-S-H, 에트링자이트, 포틀란다이트를 포함한 하이드로가넷, 하이드로탈사이트(Hydrotalcite)가 추가 생성됨을 보이고 있다. 자기치유콘크리트는 균열시점에 미반응 수화물이 다수 존재할수록 치유 효과가 증가하기 때문에, 기본적인 시멘트 복합체를 모델링하여 균열시점의 미반응 수화물을 정량화함으로써 균열치유효과의 능력을 평가가 가능하다.

GGBS 치환 모델에서는 치환률이 증가할수록 공극은 감소하며, 강도 형성에 유리한 C-S-H가 형성되므로 장기강도는 증가한다. 그러나, 치환률이 35%를 넘어서면 장기적인 내구성에 영향을 미치는 포틀란다이트가 소량만 생성되기 때문에, 탄산화에 대비한 장기 내구성을 고려하여 적절한 배합을 설계할 필요가 있다.

References

CI50, A.S.T.M. (2012). Standard Specification for Portland

Cement,
 D. Kulik, GEMS-PSI 3.35, 2017, available at <http://gems.web.psi.ch/>, PSI-Villigen, Switzerland.
 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. (2010). Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems, *Materials and Structures*, **43(10)**, 1413–1433.
 Lothenbach, B., Matschei, T., M. schner, 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. Cemdata, available at <https://www.empa.ch/web/s308/cemdata>, EMPA, Switzerland.
 Mehta, P.K. (1986). *Concrete, Structure, Properties and Materials*.
 Taylor, H.F. (1989). Modification of the bogue calculation, *Advances in Cement Research*, **2(6)**, 73–77.
 Thomas Matschei. (2007). *Thermodynamics of Cement Hydration*, Ph.D Thesis, Bauhaus University Weimar, Germany.

고로슬래그가 치환된 시멘트복합체의 열역학적 모델링

본 연구에서는 열역학적 평형을 이용한 OPC의 재령에 따른 운동학적 수화 생성물 모델링과 GGBS의 치환률에 따른 수화 생성물의 변화를 모델링하였다. 열역학 데이터는 GEMS의 3rd party 데이터베이스, Cemdata18을 사용하였고, 시멘트 수화 모델링은 Parrot & Killoh 모델을 적용하였다. OPC모델링에서 재령에 따라 Pore solution의 이온 농도와 수화 생성물의 질량 및 부피 변화를 관찰할 수 있었다. GGBS모델링에서는 치환률이 증가함에 따라 장기강도를 지배하는 C-S-H의 생성량은 증가하지만, 내구성에 영향을 미치는 Portlandite의 생성량이 감소하여 탄산화에 대한 대책이 필요할 것으로 판단된다.