한국화재소방학회 논문지, 제23권 제3호, 2009년
[논 문]

J. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng.
Vol. 23, No. 3, 2009

고온시의 경화된 시멘트 페이스트의 공극률 예측모델

A Prediction Model on Porosity of Hardened Cement Paste under High Temperatures

이재승* · 정성진* · 정영한† · 김흥열** · 김형준**

Jae-Sung Lee* · Sung-Jin Jung* · Young-Han Jung† · Heung-Youl Kim · Hyung-Jun Kim****

*한남대학교 건축공학과, †LCCKOREA Co. Ltd, **한국건설기술연구원

(2009. 5. 27. 접수/2009. 6. 19. 채택)

요 약

콘크리트의 온도에 의한 재료적 특성에 대한 저감은 두 가지 메커니즘에 기인한다. 첫 번째 메커니즘은 온도범위에 따른 구성성분의 상변화이다. 초기 구성성분들은 온도 증가로 인해 다른 성분들로 상변화를 일으킨다. 두 번째 메커니즘은 온도에 의한 각 구성성분의 역학적 특성 변화이다. 따라서 고온에 노출된 콘크리트의 재료적 특성에 관한 모델 역시 이 두 가지 메커니즘을 함께 고려하여 제시되어야 한다. 본 연구는 위에서 언급한 두 가지 메커니즘을 고려한 고온에 노출된 콘크리트의 재료적 특성 모델을 제안하기 위한 기반연구로서, 온도범위에 따른 상변화를 고려한 경화된 시멘트 페이스트의 공극률에 대한 이론적 모델을 제시한다.

ABSTRACT

The thermal degradation of concrete results mainly from two mechanisms. The first one is related to phase transformations of constituents at different temperatures. The initial constituents transform to other phases due to elevated temperature. The second mechanism is related to the temperature sensitivity of the mechanical properties of the constituents in concrete. Therefore, the degradation of concrete under high temperatures must be studied from both mechanical and chemical points of view. This study was performed as a basic study to propose the material models of concrete exposed to high temperatures considering above two mechanisms. This study presents a prediction model on the porosity of hardened cement paste considering phase changes according to temperature increase.

Keywords : Porosity, Phase change, Hardened cement paste, High temperature

1. 서 론

콘크리트가 화재와 같은 고온에 노출될 때, 콘크리트의 재료적 특성의 저감은 골재의 특성변화와 함께 노출된 온도조건에 따른 경화된 시멘트페이스트의 구성성분의 상변화(Phase change)와 긴밀한 연관성을 갖는다. 마이크로 레벨로서 시멘트 페이스트의 상변화에 관한 다양한 실험적 연구들이 이전 연구자들에 의해 수행되어 왔다.

Piasta[1)]는 시멘트 페이스트를 이루고 있는 각 상의 경계에서 온도증가에 따른 마이크로 구조의 열적 특성 변화를 관찰하기 위한 목적으로 800°C까지의 온도에서 각 상(Phases)의 변형 특성을 파악하기 위한 실험적 연구를 수행하였다. 또한, TA(Thermal Analysisy), X-ray diffraction 분석기, 적외선 분광기 등을 사용하여 $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, C-S-H, 결합수 및 마이크로 공극에 대한 열에 의한 반응을 조사하였다.[2)] Schneider와 Herbst[3)]는 온도 범위에 따른 경화된 시멘트의 수화물에 대한 화학적 반응을 조사하였으며, Lin[4)]은 실제 화재조건하에 콘크리트의 마이크로 구조변화를 실험적 연구를 통해 관찰하였다. 그러나 다양한 실험적 연구에도 불구하고, 고온에 노출된 경화된 시멘트 페이스

† E-mail: yhjung75@hanafos.com

트의 마이크로 구조 변화를 기반으로 한 콘크리트의 재료 특성 모델은 아직까지 제시되지 않았다.

실제로, 콘크리트의 온도에 의한 재료적 특성의 저감은 두 가지 메커니즘에 기인한다. 첫 번째 메커니즘은 온도범위에 따른 구성성분의 상변화이다. 초기 구성성분은 온도의 증가에 따라 다른 성분으로 상변화를 일으키며, 특히 경화된 시멘트 페이스트의 상변화는 콘크리트의 특성변화와 밀접한 관계를 갖는다. 두 번째 메커니즘은 합성재료의 온도 증가에 따른 구성 성분의 역학적 특성의 저감이다. 따라서 고온에 노출된 콘크리트의 재료적 특성변화에 관한 모델은 이 두 가지 메커니즘을 함께 고려하여 제시되어야 한다.

본 연구는 위에서 언급한 두 가지 메커니즘을 고려한 콘크리트의 강도, 강성, 변형률과 같은 재료의 특성 모델을 제안하기 위한 기반연구로서, 콘크리트의 재료적 특성변화에 크게 영향을 주는 시멘트 페이스트의 상변화와 공극률에 대한 이론적 모델을 제시한다. 온도증가에 따른 시멘트 페이스트의 상변화를 고려한 공극률 예측모델의 타당성을 검증하기 위하여 모델로부터의 예측결과가 실험결과와[1] 비교된다. 향후 연구는 본 연구에서 얻어진 상변화를 고려한 공극률 예측 모델을 합성이론과[5-7] 조합함으로써 콘크리트의 온도에 따른 강성 및 변형률에 대한 이론 모델을 제시하는 것이다.

2. 시멘트의 수화반응 속도 모델

본 연구에서는 시멘트 수화작용의 반응성분으로써 C_3S, C_2S, C_3A와 C_3AF의 4가지 클링커가 고려된다. 시멘트의 수화작용은 크게 2가지 프로세스로 구분될 수 있는데, 그 첫 번째는 클링커 상(Phase)들의 핵 성장 반응 프로세스로 보통 0~20시간에 걸쳐 진행된다. 두 번째 프로세스는 용해된 이온의 확산률에 근거한 수화반응 프로세스이다. 이 반응은 1일 이후에 클링커 주위에서부터 시작되며, 물/시멘트 비에 의해 크게 영향을 받는다.[8] 시멘트의 각 클링커의 수화 반응에 있어 처음 20~30%에 해당하는 화학적 핵 성장 반응에 대한 실험식이 Taylor[9]에 의해 제안되었다.

본 연구에서 제안하는 모델은 1일 이상의 수화반응이 진행된 시멘트 페이스트에 관한 것이다. 이온의 확산률에 근거한 1일 이상의 수화반응 프로세스에 대한 다양한 연구가[10,11] 수행되었다. Fuji와 Kondo는[11] 각 클링커에 대한 수화반응도에 관한 식 (1)을 제안하였다.

$$(1-\alpha_i)^{1/3} = -(2D_i)^1(t-t^*)^{1/2}/R + (1-\alpha_i^*)^{1/3} \qquad (1)$$

Table 1. Diffusion Constant and Coefficients

Clinkers	w/c	Diffusion model		
		D_i (cm^2/h)	t^* (h)	α_i^*
C_3S	0.3	0.42×10^{-10}	20 or 30	0.6
	0.5	2.64×10^{-10}		
	0.7	15.6×10^{-10}		
C_2S	0.3	6.64×10^{-10}		
	0.5			
	0.7			
C_3A	0.3	2.64×10^{-10}		
	0.5			
	0.7			
C_3AF	0.3	0.42×10^{-10}		
	0.5	2.64×10^{-10}		
	0.7	15.6×10^{-10}		

· α: 시간 t에서 클링커 i의 수화반응도
· α_i: 시간 t^*에서 클링커 i의 수화반응도
· D_i: 클링커 의 확산 매개변수(cm^2/h)
· R: 클링커 입자의 초기 반지름(5×10^{-4}cm)

식(1)의 매개변수와 각 계수에 대하여 Table 1[12,13]에 정리하였다. 각 클링커의 수화반응도로부터 시멘트 페이스트의 수화반응도는 식 (2)를 이용하여 구할 수 있다.

$$\alpha(t) = \frac{\sum_i m_i \alpha_i(t)}{\sum_i m_i} \qquad (2)$$

· m_i(m_{C_3S}, m_{C_2S}, m_{C_3A}, m_{C_4AF}): 클링커의 질량비

3. 초기 체적비 예측

경화된 시멘트 페이스트 내의 각 수화물에 대한 초기 체적 비는 온도 증가에 따른 각 수화물의 상변화로부터 공극률의 변화를 예측하기 위해 고려되어야 한다. 본 연구에서 각 수화물의 초기 체적 비는 Bernard[13]의 제안식에 근거하여 획득되었다. 시멘트 페이스트의 전체 체적은 반응성분으로서 자유수와 시멘트의 각 클링커, 수화작용에 의한 생성물로서 C-S-H, CH, Aluminates, 모세공극 등이다. 따라서, 시멘트 페이스트의 전체 체적은 식 (3)로서 표현될 수 있다.

$$V_{c.p}^{total} = V_w(t) + \sum_i V_i^{ck}(t) + V_{C\text{-}S\text{-}H}(t)$$

$$+ V_{CH}(t) + V_{AL}(t) + V_v(t) \quad (3)$$

자유수의 체적은 식 (4)과 같이 초기배합에 사용된 물의 체적으로부터 수화 반응에 의해 소모된 물의 체적을 공제함에 의해 획득될 수 있다.

$$V_w(t) = V_w^o - \sum_i V_w^i \times \alpha_i(t) \geq 0 \quad (4)$$

V_w^0는 초기배합에 사용된 물의 체적이며, V_w^i는 각 클링커의 완전한 수화반응을 위해 소모된 물의 체적으로 식 (5)에 의해 계산될 수 있다.

$$\frac{V_w^i}{V_c^0} = N_w^i \times \frac{\rho_i^*/\mu_i}{\rho_w/\mu_w}; \quad \rho_i^* = \frac{M_i}{V_c^0} = \rho_c \frac{m_i}{\sum_i m_i} \quad (5)$$

· V_c^0: 초기시멘트 체적
· μ_i: 클링커 i의 몰(mol) 질량
· μ_w: 물의 몰(mol) 질량
· $N_w^i = n_w/n_i$로 각 클링커 $n_i = 1$ 몰의 수화 반응에 의해 소모된 물의 몰(n_w) 비
· ρ_i^*: 각 클링커의 밀도
· ρ_c, ρ_w: 시멘트의 밀도, 물의 밀도

실례로, C_3S와 C_2S의 수화반응식은 식 (6)과 (7)로 표현된다.

$$2C_3S + 10.6H \rightarrow C_{3.4}\text{-}S_2\text{-}H_8 + 2.6CH \quad (6)$$

$$2C_3S + 8.6H \rightarrow C_{3.4}\text{-}S_2\text{-}H_8 + 0.6CH \quad (7)$$

식 (6)에서 C_3S 1몰의 수화반응에 소모된 물은 총 5.3몰이며, 그 중 2.9몰은 C-S-H에 흡수되며, 1.3몰은 CH와 반응하고 나머지 1.1몰은 화학적 결합수로 소모된다. 식 (7)에서 볼 수 있는 바와 같이 C_2S의 수화반응에 소모된 물은 4.3몰이다. 따라서, $N_w^{C_3S}$와 $N_w^{C_2S}$는 5.3과 4.3이다. 작용성분으로 수화된 각 시멘트 클링커의 체적은 식 (8)을 사용하여 계산된다.

$$V_i^{ck}(t) = V_i^{ck_0}[1 - \alpha_i(t)] \quad (8)$$

· $V_i^{ck_0}$: 각 클링커의 초기 체적

C-S-H와 CH는 C_3S와 C_2S의 수화반응에 의한 생성물이다. C-S-H의 체적은 식 (9)에 의해 획득되며, $V_{C\text{-}S\text{-}H}^{C_3C}$ 와 $V_{C\text{-}S\text{-}H}^{C_2C}$ 는 각각 식 (10)과 식 (11)에 의해 계산된다.

$$V_{C\text{-}S\text{-}H}(t) = V_{C\text{-}S\text{-}H}^{C_3S} \times \alpha_{C_3S}(t) + V_{C\text{-}S\text{-}H}^{C_2S} \times \alpha_{C_2S}(t) \quad (9)$$

$$\frac{V_{C\text{-}S\text{-}H}^{C_3S}}{V_c^0} = N_{C\text{-}S\text{-}H}^{C_3S} \times \frac{\rho_{C_3S}^*/\mu_{C_2S}}{\rho_{C\text{-}S\text{-}H}/\mu_{C\text{-}S\text{-}H}} \quad (10)$$

여기서, $\rho_{C_3S}^* = \frac{M_{C_3S}}{V_c^0} = \rho_c \frac{m_{C_2S}}{\sum_i m_i}$

$$\frac{V_{C\text{-}S\text{-}H}^{C_2S}}{V_c^0} = N_{C\text{-}S\text{-}H}^{C_2S} \times \frac{\rho_{C_2S}^*/\mu_{C_2S}}{\rho_{C\text{-}S\text{-}H}/\mu_{C\text{-}S\text{-}H}} \quad (11)$$

여기서, $\rho_{C_2S}^* = \frac{M_{C_2S}}{V_c^0} = \rho_c \frac{m_{C_2S}}{\sum_i m_i}$

CH의 체적은 식 (9)~식 (11)과 유사하게 식 (12)~식 (14)에 의해 계산될 수 있다.

$$V_{CH}(t) = V_{CH}^{C_3S} \times \alpha_{C_3S}(t) + V_{CH}^{C_2S} \times \alpha_{C_2S}(t) \quad (12)$$

$$\frac{V_{CH}^{C_3S}}{V_c^0} = N_{CH}^{C_3S} \times \frac{\rho_{C_3S}^*/\mu_{C_3S}}{\rho_{CH}/\mu_{CH}} \quad (13)$$

$$\frac{V_{CH}^{C_2S}}{V_c^0} = N_{CH}^{C_2S} \times \frac{\rho_{C_2S}^*/\mu_{C_2S}}{\rho_{CH}/\mu_{CH}} \quad (14)$$

Table 2[13]은 상기 식들에서 적용될 수 있는 각 매개

Table 2. Parameters for the Volume Fractions [Bernard[13]]

PM	Reactants						Products	
	C_3S	C_2S	C_3A	C_3AF	W	C	$C_{3.4}S_2H_8$	CH
ρ_i^* (g/m^3)	$\rho_{C_3S}^*$	$\rho_{C_2S}^*$	$\rho_{C_3A}^*$	$\rho_{C_3AF}^*$	1	3.15	2.04	2.24
m_i	0.543	0.187	0.076	0.073	-	-	-	-
μ_i (g/mol)	228.32	172.24	27.020	430.12	18	-	227.2	74
N_{CSH}^i	1.0	1.0	-	-	-	-	-	-
N_{CH}^i	1.3	0.3	-	-	-	-	-	-
N_W^i	5.3	4.3	10.0	10.75	-	-	-	-

Table 3. Volume Fractions of Constituents

Volume Fractions	% (w/c = 0.4)	% (w/c=0.5)
f_{CSH}	52.25	53.69
f_{CH}	16.36	15.71
f_{AL}	22.73	15.76
$f_{void_capillary}$	8.65	8.56
f_w	-	6.28

변수들을 정리한 것이다.

수화반응 동안 생성되는 모세공극에 대한 체적은 식 (15)[14]에 의해 획득될 수 있다.

$$V_{void_capillary} = C_s \cdot \rho_c \cdot V_c^0 \cdot \alpha(t) \quad (15)$$

C_s는 시멘트의 단위 그램 당 수축량으로 본 연구에서는 Benz[14]에 의해 제시된 0.07ml/g을 사용한다. 시멘트 내의 Aluminate를 제외한 모든 상(Phase)들의 초기 체적비는 식 (16)을 사용하여 계산될 수 있으며, Aluminate의 체적률은 식 (17)를 적용하여 계산될 수 있다.

$$f_i = \frac{V_i}{V_c^0 + V_w^0} = \frac{V_i}{V_c^0 \cdot \left(1 + \frac{\rho_c}{\rho_w} \cdot \frac{w}{c}\right)} \quad (16)$$

$$f_{AL} = 1 - \left(f_{C\text{-}S\text{-}H} + \sum_i f_i + f_{CH} + f_w + f_v\right) \quad (17)$$

본 연구에서 제시하는 고온에 노출된 시멘트 페이스트의 상변화를 고려한 공극률 모델의 결과가 5장에서 기존 실험결과[2] (w/c = 0.4)와 비교된다. 완전수화 조건하에 물/시멘트 비(w/c) 0.4를 갖는 시멘트 페이스트의 각 구성성분에 대한 초기 체적비를 상기 수식들을 적용하여 구하였고, 이를 Table 3에 정리하였다. 물시멘트(w/c)비 0.5의 경우, 자유수와 모세공극의 합인 14.84%는 시멘트 내 초기 공극률이며, 그 결과는 Taylor[15]와 Hansen[16]의 연구결과와 유사하다.

4. 온도증가에 따른 시멘트 페이스트의 상변화 예측 모델

온도증가에 따른 시멘트 페이스트의 상변화를 정확하게 측정한다는 것은 어렵다. 실제로 온도증가에 따른 화학적 반응이 실험적 데이터와 함께 비교 · 검증된 연구결과는 없다. 따라서 온도증가에 따른 상변화를 예측하기 위한 모델링에 있어 몇 가지 가정이 요구된다. 본 연구에서 제시하는 모델링을 위해 사용되는 가정 사항은 다음과 같다.

• 경화된 시멘트 페이스트의 전체 체적은 상변 화 이전과 이후 일정한 것으로 간주된다. 실 제 실험결과로[17] 경화된 시멘트 페이스트는 약 150°C까지 팽창하며, 그 이후 급속하게 수 축된다는 것을 알 수 있다. 그러나 모델링에 있어 시멘트 페이스트의 수축과 팽창을 고려하여 각 마이크로 구조에서의 각 상들의 체적 변화율을 계산한다는 것은 거의 불가능하다.

• 각 온도구간에 따른 시멘트 페이스트의 각 성 분에 대한 체적변화는 온도에 대해 선형함수 로 가정된다. 실례로, C-S-H는 상온에서 800°C까지 선형함수로 분해된다. 자유수는 약 100°C~120°C까지 증발되며, 결합수는 그 이 후, 800°C까지 지속적으로 방출된다. 따라서 결합수는 120°C~800°C까지 선형함수로 방출 된다고 가정한다.

• 600°C~900°C에서 carbonation과 600°C~800°C 사이 calcite($CaCO_3$)의 감소는 무시된다.

• 알루미늄 수화물들은 온도증가와 상관없이 무 반응 물질로써 간주된다.

• 모델링의 단순화를 위해 초기공극은 모세공 극, 자유수, 그리고 gel 기공 안에 물로 간주 되며 식 (18)로 표현된다.

$$f_{void_cement} = f_w + f_{void_capillary} + f_{water.gp} \quad (18)$$

Copeland와 Bragg[18]에 따르면, gel 기공 안에 물의 체적은 gel의 총체적에 대해 약 28%이다. 그러므로, C-S-H 전체 체적의 28%를 gel 기공 안에 물의 체적으로 고려될 수 있다. 그 수치는 Powers 모델[19]로부터의 수치와 거의 일치한다. Gel 기공 안에 물의 체적이 초기 공극으로 가정되었음으로 식 (6)과 식 (7)은 모든 수화 생성물들이 완전 포화상태에서 획득된 것임에 유의하여야하며, Gel 기공 안에 물이 증발된 후, C-S-H의 화학식은 $C_{3.4}$-S_2-H_3로서 간주된다.[20] 이것은, 100°C~120°C 사이에서 C-S-H 1mol 당 H_2O 5mol이 증발되었다는 것을 의미하며, 그 이후 C-S-H의 온도증가에 따른 화화반응식은 식 (19)를 따른다. 400°C~530°C 사이에서 CH의 분해는 식 (20)으로 표현된다. 본 연구에서 C-S-H와 CH로부터 분해된 물의 체적은 부가적인 공극으로 간주된다.

$$3.4CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O \rightarrow 3.4CaO \cdot 2SiO_2 + 3H_2O\uparrow \quad (19)$$

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O\uparrow \quad (20)$$

120°C~800°C 사이에서 C-S-H로부터 분해된 물의 총체적비와 400°C~530°C 사이에서 CH로부터 분해된 물

의 총 체적비는 식 (21)으로부터 구할 수 있다.

$$f_i^w = f_i \times N_w^i \times \frac{\rho_i/\mu_i}{\rho_w/\mu_w} \quad (21)$$

· f_i^w: 시멘트 페이스트에서 상(phase) i($C_{3.4}S_2H_3$과 CH)로부터 분해된 물의 체적비
· f_i: 상(phase) i의 초기 체적비
※ 주의: $f_{C\text{-}S\text{-}H}$는 gel 기공 안에 물이 증발된 후의 체적비
· $N_w^i = n_w/n_i$: 상(phase) i의 $n_i = 1$ mol로부터 분해된 물 n_w의 총 mol 수

$C_{3.4}S_2H_3$의 밀도와 mol 질량은 Tennis와 Jennings[20]의 연구결과로부터 각각 1.75g/cm^3, 365g/mol 를 사용한다. CH로부터 분해된 CaO의 체적은 CH의 초기 체적으로부터, 분해된 물의 체적을 감함으로써 획득될 수 있다. 같은 방법으로 $C_{3.4}S_2H_3$의 분해로부터 획득된 $C_{3.4}S_2$의 체적은 $C_{3.4}S_2H_3$의 초기체적으로부터 분해된 물의 체적을 감함으로써 획득된다. 이제, 지금까지 언급된 이론들에 근거하여 물시멘트(w/c) 비와 온도범위를 고려한 각 상들의 체적비에 대한 이론식이 획득될 수 있다. Table 4는 물시멘트(w/c) 비 0.5를 갖는 시멘트 페이스트의 각 상들에 대한 상변화를 고려한 이론식을 정리한 것이며, Figure 1은 이론식으로부터의 결과를 보여준다.

Table 4. Theoretical Formulas for Volume Fraction Change of Each Phase (w/c = 0.5)

Temperature	Formulas (%)
120°C~800°C	$f_{C_{3.4}S_2H_3} = -5.68481032 \times 10^{-2}T + 45.478483$
	$f_{C_{3.4}S_2} = 4.21298957 \times 10^{-2}T - 5.055587$
	$f^w_{C_{3.4}S_2H_3} = 1.47182075 \times 10^{-2}T - 1.766185$
400°C~53°C	$f_{CH} = -1.20860216 \times 10^{-1}T + 64.055915$
	$f_{CaO} = 5.50077309 \times 10^{-2}T - 22.003092$
	$f^w_{CH} = 6.58524854 \times 10^{-2}T - 26.340994$

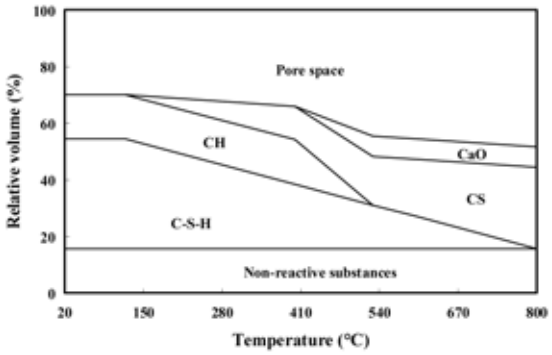

Figure 1. Change of phase composition with increasing temperature (w/c = 0.5).

5. 실험결과와 이론모델의 비교/분석

시멘트 페이스트는 고온 하에 물리 · 화학적 불안전성으로 인해 온도변화에 따른 지속적인 상변화를 실험적으로 규명하기가 어렵다.

실제로, 마이크로 스케일 레벨에서 온도증가에 따른 시멘트 페이스트의 모든 상들의 변화를 수치적으로 예측한 실험적 결과는 없다. 그러므로 본 연구에서 제시한 모델의 타당성 검증을 위해 온도증가에 따른 공극률에 대한 연구결과가 Piasta[2]에 의해 수행된 기존 실험결과와 비교된다. 그의 연구에서 사용된 시멘트 클링커의 질량비를 Table 5에 정리하였다.

Table 6은 200°C~800°C 사이의 공극률에 관한 Piasta[2]에 의한 실험결과이다. Piasta[2]에 의한 실험결과로부터 시멘트 페이스트의 공극에 대한 체적비는 식 (22)[2]를 사용한 시멘트 페이스트의 밀도에 전체 공극률의 실험치를 곱함으로써 획득된다.

$$\rho_{cp} = \frac{m_{cp}}{V_{cp}} = \frac{m_w + m_c}{V_w + V_c} = \frac{\rho_c \cdot (1 + w/c)}{1 + (\rho_c/\rho_w) \cdot (w/c)} \quad (22)$$

식 (4)에서 $V_w(t)$는 물/시멘트(w/c) 비 0.45 이상에 대하여 양의 값을 갖는다. 따라서, 완전 수화 조건하에($\alpha(t) = 1$) 물/시멘트 비 0.4의 시멘트 페이스트에 대하여 $V_w(t)$가 0일 때, 완전하게 수화된 클링커의 체적비는 0.89이다. 계산의 단순화를 위하여, 시멘트 컴파운드의 11%가 작용하지 않은 클링커로 간주된다. 이에 따라서 완전 수화된 클링커의 체적을 고려하여 식 (4), 식 (9), 식 (12)와 식 (15)의 $\alpha(t)$에 계수 0.89가 곱해진다. 나머지 프로세스는 3장과 4장에서 언급된 방법과 동일하다. Figure 2는 Piasta[2]에 의한 실험결과와 본 연구에서 제시한 모델로부터의 결과를 비교한 것으로 본 연구에서 제시한 모델로부터의 결과가 실험결과를 잘 예측하고 있다는 것을 보여준다.

Table 5. Mass Fractions of Clinker Phases

Clinker	m_{C_3S}	m_{C_2S}	m_{C_3A}	m_{C_3AF}	Others
Piasta et al.[2]	0.632	0.154	0.099	0.080	0.035

Table 6. Porosity and Pore Size Distribution [w/c = 0.4, (Piasta et al[2])]

Property	Temperature °C								
	20	100	200	300	400	500	600	700	800
Total porosity (cm^3/g)	0.101	0.116	0.115	0.122	0.135	0.147	0.211	0.245	0.223
Mercury porosity (cm^3/g)	0.083	0.098	0.089	0.105	0.109	0.107	0.153	0.189	0.159
Percentage of pores in radius intervalsl:									
5~10 (nm)	10	6.7	4	5.1	4.6	3.6	2.4	4.1	1.6
10~15	6.4	6.7	5.4	6.5	5.4	3.8	3.7	3.7	3.3
15~25	10.4	11.3	11.7	9.9	13.4	10.3	10.6	7.8	7
25~50	17.7	25.1	24.216	21.3	20.4	20.4	17.6	16.1	
50~75	10.2	19.5	20.2	12.5	14.1	17.5	15.4	12.7	12.9
75~100	5	6.6	7.75.3	5.8	7.4	6.4	5.9	7	
100~150	7.2	6.6	7.9	6.3	7.5	8.2	8	6.5	7.7
150~250	18.9	12.9	12.5	14.4	15.3	14.4	12.5	10.4	11.7
250~500	11.2	3.8	5.8	20.1	10.3	11	16.7	26.1	21.3
500~1000	2	0.2	1.8	2.3	1.6	2.2	2.9	4.3	10.5
1000~7500	0.8	0.7	0.9	1.1	0.7	1.2	1.1	1	0.9

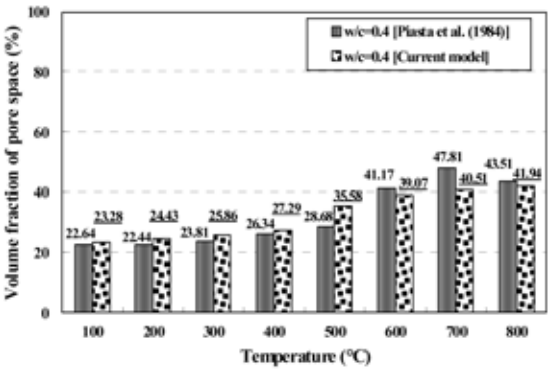

Figure 2. Comparison between current model and test data by Piasta et al[2].

6. 결 론

마이크로 스케일 레벨에서 각 상(Phase)들의 온도 증가에 따른 상변화와 역학적 특성 변화의 두 가지 메카니즘을 고려하여 고온에 노출된 콘크리트의 재료적 특성 모델을 제안하기 위한 기반연구로서, 온도증가에 따른 상변화를 고려한 경화된 시멘트 페이스트의 공극률에 대한 이론적 모델을 제시하였다. 본 연구에서 제시한 모델로부터 획득된 공극률에 대한 예측 결과가 Piasta et al.[2]의 실험결과를 잘 예측하고 있으며, 향후 연구로써 본 연구에서 얻어진 상변화를 고려한 공극률 예측 모델을 합성이론과 조합함으로써 콘크리트의 온도에 따른 강성 및 변형률에 대한 이론 모델을 제시할 수 있는 근거를 마련하였다.

감사의글

이 논문은 2009학년도 한남대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. J. Piasta, “Heat Deformations of Cement Paste Phases and the Microstructure of Cement Paste”, Materiaux et Constructions, Vol.17, No.102, pp.415-420(1984).
2. J. Piasta, Z. Sawicz and L. Rudzinski, “Changes in the Structure of Hardened Cement Paste due to High Temperature”, Materiaux et Constructions, Vol.17, No.100, pp.291-296(1984).
3. U. Schneider and H. Herbst, “Permeability and Porosity of Concrete at High Temperature”, Technical report 403, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Berlin, In German(1989).
4. W.M. Lin, T.D. Lina and L.J. Powers-Couche, “Microstructures of Fire-damaged Concrete”, ACI Materials Journal, Vol.93, No.3, pp.199-205(1996).
5. Y. Xi and H.M. Jennings, “Shrinkageof Cement

Paste and Concrete Modeledby a Multiscale Effective Homogeneous Theory", Materials and Structures, Vol.30(July), pp.329-339(1997).
6. Y. Xi, "A Composite Theory for Diffusivity of Distressed Materials", Proc. of 15th ASCE Engineering Mechanics Conference, Columbia University, New York, June 2-6(2002).
7. Y. Xi and A. Nakhi, "Composite Damage Models for Diffusivity of Distressed Materials", J. of Materials in Civil Engineering, ASCE, May/June, Vol.17, No.3, pp.286-295(2005).
8. R. Berliner, M. Popovici, K.W. Herwig, M. Berliner, H.M. Jennings and J.J. Thomas, "Quasielastic Neutron Scattering Study of the Effect of Water-to-cement Ratio on the Hydration Kinetics of Tricalcium Silicate", Cement and Concrete Research, Vol.28, No.2, pp.231-243(1998).
9. H.F.W. Taylor, "A Method for Predicting Alkali Ion Concentration in Cement Pore Solutions", Adv. Cem. Res., Vol.1, No.1, p.5(1987).
10. R. Berliner, M. Popovici. K.W. Herwig, M. Berliner, H.M. Jennings and J.J. Thomas, "Quasielastic Neutron Scattering Study of the Effect of Water-to-cement Ratio on the Hydration Kinetics of Tricalcium Silicate", Cement and Concrete Research, Vol.28, No.2, pp.231-243(1998).
11. K. Fuji and W. Kondo, Journal of the American Ceramic Society, Vol.57, pp.492-502(1974).
12. R. Berliner, M. Popovici, K.W. Herwig, M. Berliner, H.M. Jennings and J.J. Thomas, "Quasielastic Neutron Scattering Study of the Effect of Water-to-cement Ratio on the Hydration Kinetics of Tricalcium Silicate", Cement and Concrete Research, Vol.28, No.2, pp.231-243(1998).
13. O. Bernard, F.J. Ulm and E. Lemarchand, "A Multiscale Micromechanics-hydration Model for the Early-age Elastic Properties of Cement-based Materials", Cement and Concrete Research, Vol.33, pp.1293-1309(2003).
14. D.P. Benz, "Influence of Water-to-cement Ratio on Hydration Kinetics: Simple Models Based on Spatial Considerations", Cement and Concrete Research, Vol.36, No.2, pp.238-244(2006).
15. H.F.W. Taylor, "Cement Chemistry", Academic Press, New York(1997).
16. T.C. Hansen, "Physical Structure of Hardened Cement Paste. A Classical Approach", Material and Structures, Vol.19, No.114, pp.423-436(1986).
17. Z. Bazant and M. Kaplan, Concrete at high temperatures, material properties, and mathematical models, Longman, Burnt Mill, UK(1996).
18. L.E. Copeland and R.H. Bragg, The determination of non-evaporable water in hardened Portland cement paste, ASTM Bulletin No.194. ASTM, Philadelphia, pp.70-74(1953).
19. T.C. Powers and T.L. Brownyard, "Studies of the Physical Properties of Hardened Cement Paste", Res. Lab. Portland Cem. Assoc. Bull. 22(1948).
20. P.D. Tennis and H.M. Jennings, "A Model for Two Types of Calcium Silicate Hydrate in the Microstructure of Portland Cement Pastes", Cement and Concrete Research, Vol.30, pp.855-863(2000).