

## 경화된 세멘트반죽물의 열전도도에 미치는 습도의 영향에 대한 분자동력학적연구

홍 성 남

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《에너지, 동력문제와 식량문제는 인민경제의 자립적이며 지속적인 발전을 이룩하는데서 관건적의의를 가집니다.》

날로 늘어나는 에너지수요를 충족시키기 위하여서는 더 많은 에너지를 생산하는 것과 함께 생산된 에너지를 효과적으로 리용하여야 한다. 건물의 온도를 일정하게 유지하는데는 많은 에너지가 소비되며 건물에서 열손실은 콘크리트벽과 창문, 바닥과 천정을 통하여 진행되므로 세멘트콘크리트의 보온특성이 좋아야 한다. 일반적으로 세멘트콘크리트와 경화된 세멘트반죽물의 열전도도는 조성, 기공률, 습도, 경화시간, w/c비(물과 세멘트의 비), 온도 등의 영향을 받는다. 이 요인들중에서 습도가 경화된 세멘트반죽물의 열전도도에 주는 영향을 밝히기 위한 실험적연구는 일정한 정도 진행되었지만 원자척도에서 밝히기 위한 연구는 거의 없다.

본문에서는 토베르몰리트(tobermorite) 14모형과 분자동력학방법을 리용하여 경화된 세멘트반죽물의 열전도도에 미치는 습도의 영향을 밝혔다.

세멘트반죽물은 세멘트와 물을 혼합한것이며 이때 생긴 세멘트수화물은 50~70%의 C-S-H, 20~25%의 CH, 15~20%의 에드링기드 등을 포함한다. 세멘트공업에서 C, S, H는 각각 CaO, SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O의 약자이다. C-S-H와 CH는 세멘트의 기본성분인 알리트와 벨리트의 수화물이고 에드링기드는 알루미늄산칼시움과 석고의 수화물이며 여기서 C-S-H는 콘크리트의 물리적성질에 매우 큰 영향을 준다. C-S-H의 결정구조는 30여가지의 수화규산칼시움중에서 토베르몰리트 9, 토베르몰리트 11, 토베르몰리트 14, 제니트(jennite)와 아주 유사하다.

본문에서는 토베르몰리트 14모형을 리용한다. 토베르몰리트 14는 화학식이 Ca<sub>5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>2</sub>·7H<sub>2</sub>O이며 B11b공간군을 가진 단사정계이다.

모의는 분자동력학모의를 위한 전용프로그램인 LAMMPS(Largescale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulation)를 리용하여 진행하였으며 힘마당은 ClayFF를 리용한다. 매원소들의 힘마당파라미터들은 LAMMPS의 msi2lmp도구를 리용하여 생성한다.

토베르몰리트 14의 단위포를 리용하여 9×9×2의 초세포를 만들고 300K에서 충분한 시간동안 평형화를 한 다음 모의세포의 중심부분에서 직경이 2.5, 3.27, 4nm인 구안에 있는 모든 원자들을 제거하는 방법으로 다공성세포를 만들었다. 원자를 제거할 때 그 원자가 속한 분자안의 모든 원자들을 제거하므로 기공의 실지크기는 더 커지며 모양은 구형이 아니라 6각기둥의 모양을 가지게 된다. 이 다공성세포들의 기공률은 각각 24.7, 35.8, 50%이다. 습도의 영향을 고찰하기 위하여 이 다공성세포들의 기공안에 서로 다른 개수의 물분자들을 넣은 다음 그것의 열전도도를 계산한다. 기공률이 24.7, 35.8, 50%인 다공성세포에 추가하는 물분자의 최대수는 각각 1 574, 2 282, 3 187개이며 이것은 표준

조건에서 우의 기공체적만 한 크기를 가지는 물분자의 수이다. 일정한 개수의 물을 넣은 다음 300K에서 100ps동안 평형화를 진행한 다음 비평형분자동력학방법인 물러-플레이스(Müller-Plathe)방법을 리용하여 그것의 열전도도를 계산하며 이때 모의세포의 길이가 모의결과에 영향을 크게 주기때문에 우의 모의세포를 계산하려고 하는 방향으로 3개 쌓아 길이를 17nm정도로 크게 하였다. 주기적경계조건을 모든 방향으로 적용하였다.

모의세포의 습도는 다음의 식을 리용하여 평가한다.

$$c_v = \frac{m_w - m_d}{\rho_{\text{물}}} \frac{1}{V} \quad (1)$$

여기서  $m_w$ ,  $m_d$ 는 물이 있을 때와 없을 때 모의세포의 질량이며  $\rho_{\text{물}}$ 은 물의 밀도로서  $1000\text{kg/m}^3$ 이고  $V$ 는 모의세포의 체적이다.

다공성세포의 기공안에 물분자들을 넣고 평형화를 진행하면 물분자들은 기공의 표면에 가붙는다.

그림 1에 기공률이 24.7, 35.8, 50%인 모의세포의 기공안에 각이한 수의 물분자들을 넣어 모의한 경우 습도에 따르는 열전도도의 변화를 보여주었다.

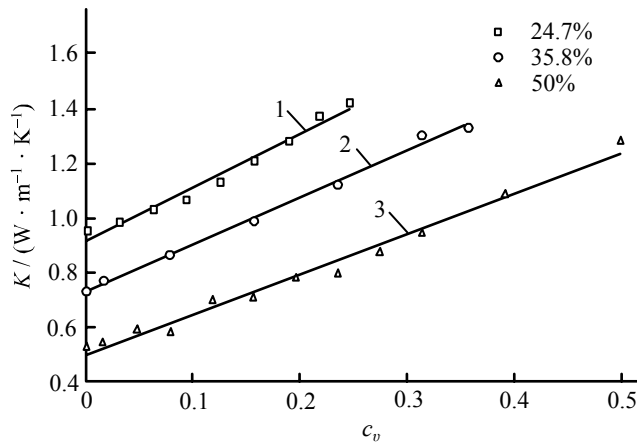


그림 1. 습도에 따르는 열전도도의 변화

$$1 - K = 0.916 + 1.963c_v, R^2 = 0.990, \quad 2 - K = 0.736 + 1.697c_v, R^2 = 0.997, \quad 3 - K = 0.503 + 1.471c_v, R^2 = 0.991$$

그림 1에서 보는바와 같이 습도가 증가할 때 포베르몰리트 14의 열전도도는 거의 선형적으로 증가한다. 맞추기를 진행할 때 상관결수는 0.99이상이다. 또한 기공률이 증가할 때 경사도는 감소하며 이것들은 선행연구[1]에서도 같은 경향성을 가지었다.

그림 2에 기공률이 24.7, 35.8, 50%인 모의세포에서 습도에 따르는 포베르몰리트 14의 규격화된 열전도도의 변화를 보여주었다.  $K_0$ 은 습도가 0일 때의 열전도도이다.

그림 2에서 보는바와 같이 규격화된 열전도도는 습도가 증가할 때 0.996보다 큰 상관결수를 가지고 지수함수적으로 증가한다. 지수결수는 기공률이 24.7, 35.8, 50%일 때 각각 1.583, 1.733, 1.791로서 기공률과 함께 커진다. 실험연구[2]에서 이 지수결수는 4.24이며 이것은 우리의 실험결과와 많이 차이난다. 이러한 차이는 기공률의 차이 다시말하여 밀도의 차이때문에 생기는데 우리의 경우에는  $1104 \sim 1662\text{kg/m}^3$  (기공률이 24.7~50%)이며 선행연구[2]에서는  $430 \sim 830\text{kg/m}^3$  이었다. 즉 보다 가벼운 모의세포(혹은 큰 기공률을 가진 세포)를 리용한다면 이 지수결수는 보다 커질것이다.

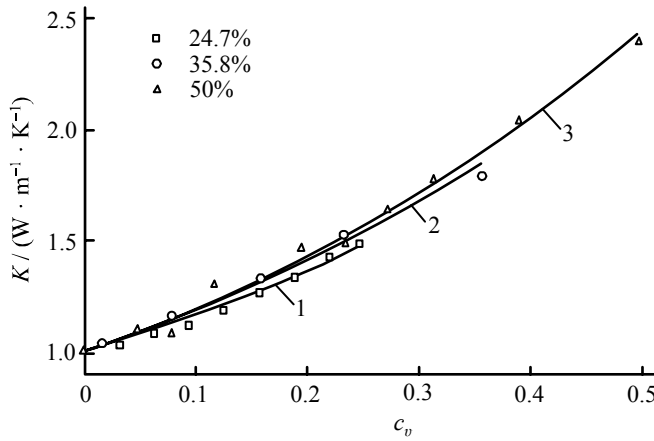


그림 2. 습도에 따르는 포베르몰리트 14의 규격화된 열전도도

$$1 - K/K_0 = e^{1.583c_v}, \quad 2 - K/K_0 = e^{1.733c_v}, \quad 3 - K/K_0 = e^{1.791c_v}$$

선행연구[3]에서는 C-S-H에서 포논의 평균자유행로길이를 계산하고 그것이 Ca-O, Si-O결합길이정도이므로 평균마당균일화리론을 리용할수 있다는것을 밝혔다. 그리고 경화된 세멘트반죽물의 열전도도를 계산하기 위한 자체모순없는 모형을 얻어냈다. 즉

$$K_v^{SC} = \frac{\sum_{s=1}^{n_p} f_s K_v^s B_s}{\sum_{s=1}^{n_p} f_s B_s} \quad (2)$$

여기서  $n_p$ ,  $K_v^s$ 와  $f_s$ 는 다성분계에서 상의 개수,  $s$ 번째 상의 평균열전도도와 체적비율이다. 그리고  $B_s = 3K_v^{SC} / (2K_v^{SC} + K_v^s)$ 는  $s$ 번째 상의 구형국부화인자이다.

그림 3은 각이한 기공률을 가진 다공성재료에서 모의한 열전도도값들과 식 (2)로 계산한 값들(곡선 1, 2, 3)을 보여준다. 그림 3에서 곡선 1은 다공성재료안에 물이 없는 경우 열전도도값을 나타내고 곡선 2는 다공성재료안에 물이 포화된 경우 열전도도값을 나타낸다. 여기서 물의 열전도도는  $0.606 \text{ W/(m·K)}$ 이다.

그림 3에서 보는바와 같이 물이 없는 경우 모의값들은(최소점) 모형식(곡선 1)을 비교적 만족시키지만 물로 포화된 경우 모의값들은(최대점) 모형식값(곡선 2)보다 크다. 이렇게 큰 차이가 생기는것은 나노크기만 한 기공안에서 물의 열전도도값이  $0.606 \text{ W/(m·K)}$ 보다 크기때문이다.

C-S-H속의 나노기공안에 있는 물은 구조적 및 물리적성질이 달라진다. 선행연구에서는 이 물이 파랭각된 물의 특성을 가진다[3]고 하였으며 안정한 수소결합이 기공표면에서 물의 이동을 제한하여 이동도가 크게 줄어든다[4]고 하였다. 또한 표준상태의 물의 확산결수보다 훨씬 작은 확산결수를 측정하였다.[5]

론문에서 직경이  $2.5\text{nm}$ (기공률이 24.7%)인 기공안에 있는 물의 열전도도를 평형분자동력학방법인 그린-쿠버(Green-Kubo)방법을 리용하여 얻은 결과 물의 열전도도가  $0.925 \text{ W/(m·K)}$ 이었다. 그림 3에서 곡선 3은 이 값을 자체모순없는 모형에 넣어 계산한 결과를 보여준다. 물로 포화된 경우 모의값(최대점)들은 곡선 2의 가까이에 놓인다. 만일 기공의 직경이 커지면 그안에 있는 물의 열전도도는 점차 작아져  $0.606 \text{ W/(m·K)}$ 으로 다가갈것이다.

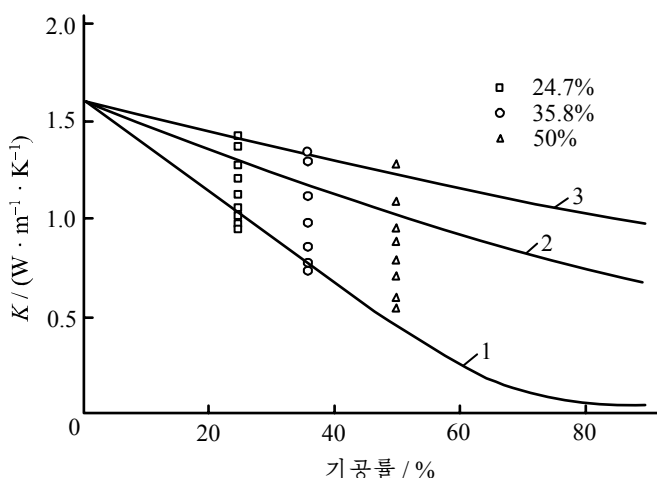


그림 3. 각이한 기공률을 가진 다공성재료에서 모의한 열전도도값들과 계산값들

## 맺는 말

분자동력학모의를 진행하여 습도에 따라 열전도도가 거의 선형적으로 변한다는것 그리고 물이 없을 때의 열전도도로 척도화한 열전도도는 습도의 증가에 따라 지수함수적으로 증가한다는것을 밝혔다. 또한 C-S-H안의 나노기공속에 있는 물의 열전도도는 보통상태에서의 열전도도보다 커진다는것을 밝혔다.

## 참고 문헌

- [1] H. Q. Jin et al.; Int. J. Heat Mass Transfer, 92, 589, 2016.
- [2] M. G. Gomes et al.; Construct. Build. Mater., 135, 279, 2017.
- [3] M. J. Abdolhosseini Qomi et al.; Phys. Rev. App., 3, 064010, 2015.
- [4] D. Hou et al.; Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 1411, 2015.
- [5] H. N. Bordallo et al.; Sci. Rep., 7, 8258, 2017.

주체109(2020)년 3월 5일 원고접수

## Molecular Dynamics Study on the Effect of Moisture Content on the Thermal Conductivity of Cement Paste

*Hong Song Nam*

We investigated the effect of moisture content on the thermal conductivity of cement paste using molecular dynamics and moist porous tobermorite 14 models, and it was a good agreement with previous experiment and simulation results. And the thermal conductivity of pore water is 0.925 W/(m·K), which is larger than bulk water's.

Keywords: moisture content, cement paste, molecular dynamics