

시멘트 클린커 鑛物의 水和에 미치는 海水成分의 影響 (I) SO_4^{2-} 및 Cl^- 이온에 의한 影響

申道喆 · 宋泰雄 · 韓基成 · 崔相紘*

仁荷大學校 無機材料工學科

*漢陽大學校 無機材料工學科

(1987年 2月 12日 接受)

The Effect of Seawater on Hydration of Clinker Minerals (I) Effects of SO_4^{2-} and Cl^- ions

Do-Cheol Shin, Tae-Woong Song, Ki-Sung Han and Sang-Heul Choi*

Dept. of Ceramic Eng., Inha University

*Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang University

(Received Feb., 12, 1987)

要 約

C_3S 는 포졸란 混合材의 첨가에 따라서 水和時 $Ca(OH)_2$ 의 生成은 상대적으로 감소한다. Cl^- 이온은 試片내에서 擴散이 용이하며 可溶性 $CaCl_2$ 를 생성, 溶出함에 따라 CSH를 多孔化시킨다.

C_3A , C_4AF 는 $MgSO_4$ 溶液중에서 다량의 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 와 ettringite를 생성하여 붕괴되고 長期浸漬 후에는 ettringite가 分解되어 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 와 $5MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 15H_2O$ 가 생성되며 많은 침식을 받는다.

C_3A 는 $MgCl_2$ 용액중에서 Cl^- 이온을 Friedel's salt로 固定시켜 내부 擴散을 방지한다.

高爐 슬래그의 첨가는 $MgSO_4$ 용액중에서 ettringite와 gypsum을 生成시켜 시멘트 試片의 抵抗성을 악화시키나 $MgCl_2$ 용액 중에서는 양호하다. 포졸란 混合材의 첨가는 두가지 溶液에 대하여 좋은 저항성을 보여주고 있다.

ABSTRACT

Hardened cement paste is mainly affected by corrosion of sulphate and chlorine ions in sea water.

In this investigation, many specimens were made with the cement clinker minerals such as C_3S , C_3A , C_4AF and their mixture according to cement composition added various blending materials. After the specimens were immersed in 4% $MgSO_4$ and $MgCl_2$ solutions, the product of reaction, the microstructure of specimen and Ca^{+2} ion leached in the solution were studied.

The formation of $Ca(OH)_2$ in the specimen of C_3S is reduced relatively by adding pozzolanic admixtures. The chlorine ion is easily diffuse into the C_3S specimen and produced $CaCl_2$ compound, and it makes the specimen porous by leaching out itself into the solution.

The specimen of C_3A , C_4AF are broken down by expanding reaction of ettringite and gypsum

compound produced in the $MgSO_4$ solution. At a later period, the ettringite is transformed into gypsum and $5MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 15H_2O$.

The C_3A in the $MgCl_2$ solution combines chlorine ion to form Friedel's salt and prevents the diffusion reaction of chlorine ion into the specimen.

Granulated slag shows inferior effect on the resistance of the specimen in $MgSO_4$ solution by forming ettringite and gypsum, but good result in $MgCl_2$ solution. Pozzolan materials, on the whole, offer noticeable effect on the resistance of the specimen in both solutions.

1. 緒論

해양環境하에서 시멘트-콘크리트를 構造物로 사용하는 경우 海水중에 들어있는 여러 成分들이 시멘트 構成鑛物과 반응하여 시멘트 構造物을 붕괴시키고 철근-콘크리트중의 鐵筋을 부식시키는 일들이 일어나게 된다. 특히 海水成分중 Cl^- 이온, SO_4^{2-} 이온들은 시멘트 水和物과 반응을 잘하며 침식작용을 일으키는 주요한 원인이 되고 있다. SO_4^{2-} 이온이나 Cl^- 이온의 侵蝕機構는 근본적으로 다르며 매우 복잡한 양상을 띄고 있다. 黃酸鹽이나 鹽化物에 의한 시멘트侵蝕作用을 검토한 研究는 많이 나와있으며 海水에 의한 侵蝕에 대해서도 많은 研究論文¹⁻¹²⁾이 나와있다. 그 외에 시멘트-콘크리트의 膨脹破壞 및 鐵筋腐蝕의 원인이 되는 각종 이온들의 擴散에 대한 研究도¹³⁻¹⁴⁾ 많이 발표되고 있다. 그러나 대개의 耐海水性實驗들이 모두 시멘트를 원료로 사용하였고 각각의 클린커鑛物 및 이들에게 적당량의 混合材를 섞은 것과 海水成分과의 반응관계가 耐海水性에 미치는 영향에 대해서 검토한 研究는 아직 충분히 이루어지고 있지 않다.

따라서 본 研究에서는 시멘트클린커鑛物과 海水중의 侵蝕作用을 일으키는 成分과의 反應生成物을 검토하기 위하여 C_3S , C_3A , C_4AF 등의 각 클린커鑛物과 이들鑛物을 적당한 비율로 조합한 試片들을 일정기간 $MgSO_4$, $MgCl_2$ 용액에 침지하여 이에 따른 水和生成物과 微構造 등을 검토하여 耐海水性을 조사하였으며 耐海水性에 미치는 슬래그, 珪藻土, 실리카 풀, 실리카 겔 등 混合材의 영향에 대해서도 검토하였다.

2. 原料 및 實驗方法

2.1 原料

(1) 標準시멘트 클린커 鑛物

實驗에 사용된 C_3S , C_3A , C_4AF 등의 標準 시멘트 클린커鑛物은 特級試藥인 $CaCO_3$, SiO_2 , Al_2O_3 및 Fe_2O_3 - 을 각각의 mole 미로 混合하여 $1000^\circ C$ 에서 1시간 동안 가열하여 脫炭酸한후 C_3S 는 $1450^\circ C$ 에서 8시간

씩 3회, C_3A 는 $1350^\circ C$ 에서 10시간씩 3회, C_4AF 는 $1280^\circ C$ 에서 8시간씩 2회 가열하여 合成하였다. 合成한 標準鑛物들은 粉末X線回折分析으로 확인 하였으며 Blaine 比表面積 $3100 \text{ cm}^2/\text{g}$ 로 분쇄하여 사용하였다.

(2) 混合材

a) 슬래그

浦項製鐵에서 副産되고 있는 高爐水碎 슬래그를 Blaine 比表面積 $5200 \text{ cm}^2/\text{g}$ 으로 粉碎하여 사용하였다. 이의 化學組成은 Table 1과 같으며 鑛物組成은 Fig.1의 X線回折圖에서 보는바 거의 유리질로 되어있다.

b) 珪藻土

浦項地方의 珪藻土를 사용했으며 化學成分은 Table 1에 표시하였고 Fig.1의 X線回折圖에서 보는바 같이 α -quartz와 cristobalite가 함유되어 있다.

c) 실리카 풀

여기서는 ferrosilicon을 제조할때 얻어지는 실리카 풀을 사용하였다. BET에 의한 比表面積이 $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 高粉末度를 가지며 그 化學組成과 X線回折圖를 Table 1과 Fig.1에 나타내었다.

d) 실리카 겔

실리카 겔은 Merck 제의 特級試藥을 사용하였다.

2.2 試片의 成形 및 浸漬

Table 2에 표시한 마와 같이 合成한 C_3S , C_3A , C_4AF

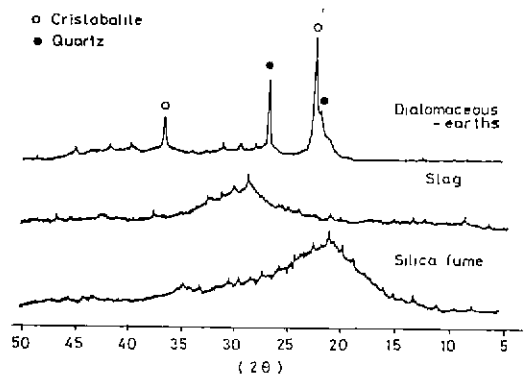


Fig. 1. XRD patterns of admixture materials.

Table 1. Chemical Composition of Admixture Materials

Materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Ig-loss	Fineness (Blaine) cm ² /g
Slag	34.26	16.76	120	41.39	6.53	0.16	0.41	-	0.94	5,200
Diatomaceous earth	78.5	9.4	1.7	0.8	0.2	0.42	1.00	-	7.9	10,200
Silicafume	86.9	2.1	2.2	0.8	0.3	1.03	1.89	-	-	(BET) 250,000

에 各種 混合材를 混合하여 조합한 試料를 물/고체比를 0.5로하여 混練한 다음 100 × 5 × 5 (mm)의 아크릴몰드에 주입成形하였다. 상온 (25 ± 3°C)에서 1 주일간 濕空養生하고 탈형하여 길이 1cm로 절단, 7일간 水中에서 양생한 것을 試片으로 하였다. 각 試片들은 4% MgSO₄ 용액과 4% MgCl₂ 용액 및 증류수에 각각 7일, 60 일동안 담그어 浸漬實驗을 하였다.

2.3 反應生成物 檢討

소정날자동안 浸漬한 試片들을 꺼내어 水和를 정지시킨후 反應生成物을 粉末 X線回折分析으로 分析하였고, 走査型電子顯微鏡으로 生成物의 微構造를 관찰하였으며 에너지 分散分光法(EDS)으로 元素分析을 하였다. 또한 실제 시멘트조성에 맞추어 混合한 試片의 水和生成物에 대하여 熱分析方法(DTA-TG)으로 定性的인 검토를 하였으며 MgCl₂ 용액 중에 침지하였을 때 溶出되는 Ca²⁺ 이온의 濃度を 原子吸光分析法(AAS)으로 定量하였다.

Table 2. Mixing Ratio of Samples (wt %)

No.	C ₃ S	C ₂ A	C ₄ AF	Slag	Diatomaceous earth	Silicafume	Silica gel
1-1	100			30			
2	70				20		
3	80					10	
4	90						10
5	90						
2-1		100		30			
2		70			20		
3		80				10	
4		90					10
5		90					
3-1			100	30			
2			70		20		
3			80			10	
4			90				10
5			90				
4-1	90	10					
2		70		30			
3		80			20		
4		90				10	
5		90					10
5-1	90		10				
2		70		30			
3		80			20		
4		90				10	
5		90					10
6-1	80	5	15				
2		70		30			
3		80			20		
4		90				10	
5		90					10
7-1	80	15	5				
2		70		30			
3		80			20		
4		90				10	
5		90					10

3. 實驗結果

3.1 4% MgSO₄ 溶液에서의 反應

Table 2의 混合料로 제작한 시멘트 硬化體 試片들을 4% MgSO₄ 溶液에 각각 7일과 60 일간 침지한 후 水和生成物의 확인은 粉末 X線回折法으로 분석하고 生成量은 回折強度值를 비교하여 Table 3에 표시하였다.

試料番號 1-系列에서는 Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ 및 CaSO₄·2H₂O 가 浸漬期間에 따라 生成量이 증가하고 있으나 Ca(OH)₂는 混合材를 첨가한 試片들에서 상대적으로 生成量이 감소되고 있다. 슬래그를 첨가한 試片(1-2)에서는 소량의 ettringite (C₃A·3CaSO₄·31-32H₂O)가 생성되었다.

2-系列에서는 C₃A의 단독시편(2-1)이 7일 침지에서 다량의 C₃AH₆와 ettringite 및 소량의 Mg(OH)₂와 calcium monosulfate(이후 monosulfate 라함)가 생성되었으나, 60일 침지에서는 대부분의 C₃AH₆와 전부의 ettringite 및 monosulfate가 없어지고 새로운 水和物인 CaSO₄·2H₂O와 5MgO·2Al₂O₃·15H₂O가 생성되었음을 보여주고 있다. 混合材를 첨가한 試片들에서는 混合材의 종류에 따라 약간 차이는 있으나 浸漬期間에 따라 C₃AH₆은 감소하고 CaSO₄·2H₂O 및 5MgO·2Al₂O₃·15H₂O의 生成量은 증가되고 있다.

3-系列은 C₄AF를 조합한 試片으로서 C₃A가 주성분인 2-系列의 결과와 거의 같으나 ettringite가 적게 생성되었음을 알 수 있다.

4, 5, 6, 7-系列에 있어서는 浸漬期間에 따라 일반적으로 Ca(OH)₂는 감소하고 Mg(OH)₂는 증가하며 슬래그를 첨가한 것 보다는 珪藻土, 실리케 쿨, 실리케 겔등 高性酸質포출란제료를 첨가하였을 때가 Ca(OH)₂의 生成量이 더 감소되고 있음을 보여준다. 또한 소량의 CaSO₄·2H₂O와 ettringite가 생성되고 있으나 C₃A가 조합되지 않은 5-系列에서 슬래그를 첨가한 試片(5-2)외에는 ettringite의 생성을 볼 수 없다.

포틀랜드 시멘트의 組成에 가장 가깝게 조합한 試料番

號 7 - 系列의 試片을 4% MgSO₄ 용액에 60 일간 침지한후 示差熱分析을 하여 Fig. 2에 표시하였다. 100 ~ 200°C 범위에서 두개의 吸熱피크를 나타내었으며 앞의것은 低結晶 상태의 칼슘 실리케이트 수화물과 ettringite 중의 水分이 分解하는데 기인하는 것이며 뒤의 것은 CaSO₄·2H₂O 의 탈수피크이다 420 ~ 480 °C 범위에서 나타나는 두개의 吸熱피크는 앞의 것이 Mg(OH)₂, 뒤의 것이 Ca(OH)₂ 의 分解에 따른 것이다. 이때 Mg(OH)₂ 의 分解溫度가

Table 3. XRD Analysis of Samples Immersed in MgSO₄ Solution

No	Days immersed	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	C ₃ A·H ₆	Gypsum	Ettringite	Monosulfate	5MgO·2Al ₂ O ₃ ·15H ₂ O
1-1	7	xxxx	x					
	60	xxxx	xxx		xx			
	7	xxxxx	xx			x		
	60	x	xxx		xxx	x		
	7	xxxx	xx		x			
2-1	7	xx	xx		xx			
	60	x	xxx		xx			
	7	xxxx	xx		x			
	60	xx	xxx		xx			
	7	xxxx	xx		x			
3-1	7	xxxx	xx		x			
	60	xx	xxx		xxx	x		
	7	xxxx	xx		x			
	60	x	xxx		xxx			
	7	xxxx	xx		x			
4-1	7	xxxx	xx		x			
	60	xx	xxx		xxx	x		
	7	xxxx	xx		x			
	60	x	xxx		xxx			
	7	xxxx	xx		x			
5-1	7	xxxx	xx		x			
	60	xx	xxx		xxx	x		
	7	xxxx	xx		x			
	60	x	xxx		xxx			
	7	xxxx	xx		x			
6-1	7	xxxx	xx		x			
	60	xx	xxx		xxx	x		
	7	xxxx	xx		x			
	60	x	xxx		xxx			
	7	xxxx	xx		x			
7-1	7	xxxx	xx		x			
	60	x	xxx		xxx	x		
	7	xxxx	xx		xxx	x		
	60	x	xxx		xxx			
	7	xxxx	xx		x			

Remark, x very little, xx-xxx little, xxxx-xxxxx medium
 xxxxx much, xxxxxxx very much

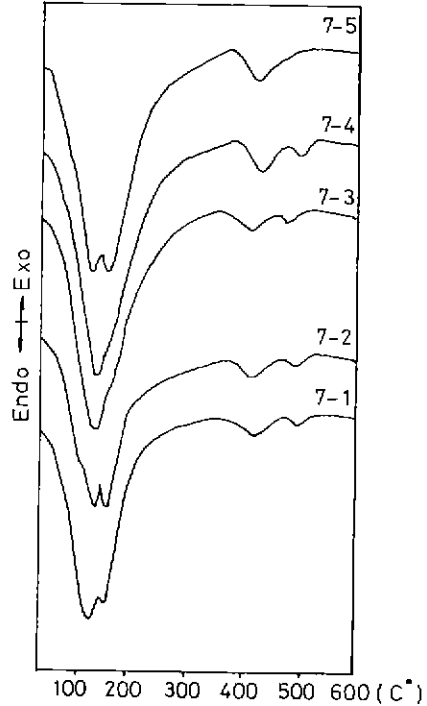


Fig. 2. DTA curves for various samples immersed in 4% MgSO₄ solution.

20 ~ 30°C 높게 나타나는 것은 Mg(OH)₂ 가 MgSO₄ 용액 중에서 生成되었기 때문에 MgSO₄ 成分이 混合되어 있기 때문인 것이라고 생각된다.²⁰⁾

Fig. 3은 試片 1-1, 2-1, 3-1, 6-1, 7-1 들을 60일간 MgSO₄ 용액에 침지한 후 내부를 走査型電子顯微鏡으로 관찰한 사진들과 아울러 EDS로 元素分析한 결과도 표시하였다. 試片 1-1에서는 전형적인 CSH의 針狀物質이 생긴 것을 볼 수 있으며, 2-1 과 3-1에서는 CaSO₄·2H₂O의 棒狀物質이 다량 生成되었다. 6-1과 7-1은 CSH 주위에 다량의 CaSO₄·2H₂O와 ettringite의 生成에 따라서 내부조직이 균열되어 있음을 알 수 있다.

3.2 4% MgCl₂ 溶液에서의 反應

Table 2의 調査試料로 제작한 시편들을 4% MgCl₂ 용액에 각각 7일과 60일간씩 침지한 후의 水和生成物의 확인은 粉末X線回折法으로 분석하고 生成量은 回折強度值을 비교하여 Table 4에 표시하였다.

試料番號 1-系列에서는 浸漬初期에서부터 다량의 Mg(OH)₂가 生成되고 있으며 특히 混合材를 첨가하지 않은 1-1試片이 가장 많이 生成 되었다. 1-2試片에서는 Friedel's salt (C₃A·CaCl₂·10H₂O)가 生成

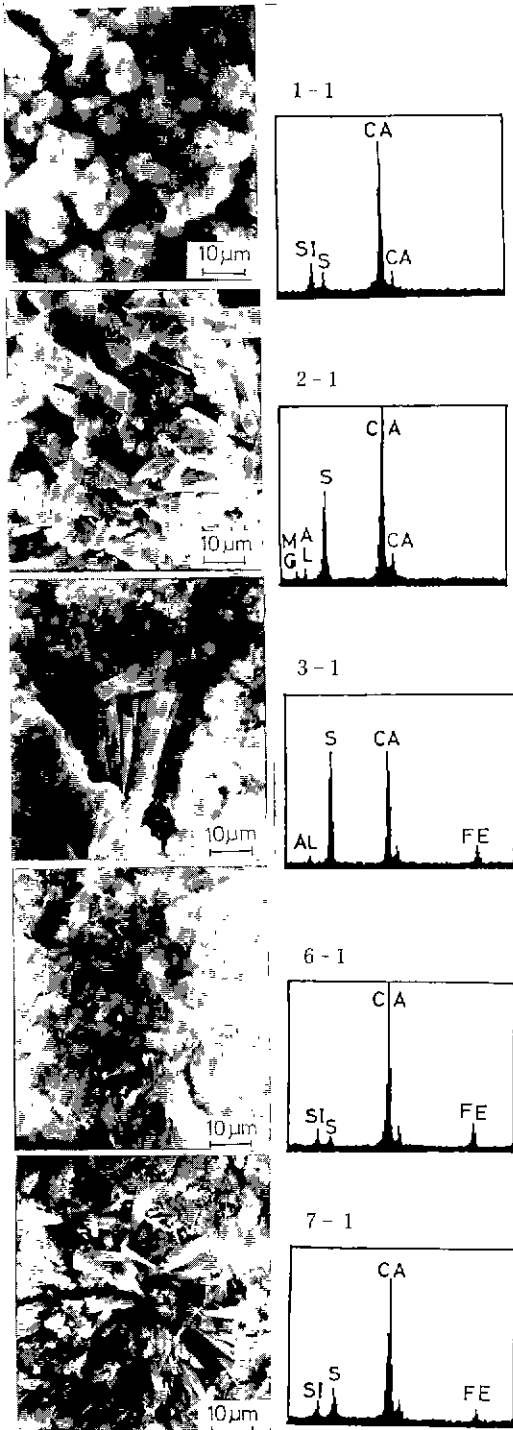


Fig. 3. SEM micrographs and EDS curves of various samples immersed in 4% MgSO₄ solution for 60 days.

되었으며 이것은 슬래그로부터 생성된 C₄AHn 水和物이 Cl⁻ 이온과 반응, Friedel's salt 로 고정되었기 때문이다.

2-系列과 3-系列 試片에서는 이들의 水和物인 C₃AH₆ 과 아울러 이들에 대한 Cl⁻ 이온의 침투에 따라 생성된 可溶性의 CaCl₂ 가 Friedel's salt 로 고정되고 있음을 알 수 있으며, 특히 3-系列에서 Friedel's salt 가 적게 생성되고 있는 것은 C₄AF 水和物이 주로 Fe 固溶相으로 Al의 함유량이 적어 Cl⁻ 이온을 Friedel's salt 로 고정시키는 반응물이 C₃A 보다 적기때

Table 4. XRD Analysis of Samples Immersed in MgCl₂ Solution

No.	Days immersed	Ca(OH) ₂	Mg(OH) ₂	C ₃ AH ₆	Friedel's salt	Mg(OH) ₂ ·Cl·2H ₂ O
1-1	7	xxxx	xxxx			
	60		xxxxxx			
	7		xxxxx		x	
	60		xxxxxx		x	
	7		xxxxx			
2-1	60	xx	xxxxxx			
	7		xxxxxx	xxxxxx	xxxxxx	
	60		xxxx	xxxxxx	xxxx	x
	7		xxxx	xxxxxx	xxxx	x
	60		xxxx	xxxxxx	xxxx	x
3-1	60		xxxx	xxxxxx	xxxx	
	7		xxxx	xxxxxx	xxxx	
	60		xxxx	xxxxxx	xxxx	
	7		xxxx	xxxxxx	xxxx	
	60		xxxx	xxxxxx	xxxx	
4-1	60		xxxx	xxxxxx	xxxx	
	7		xxxx	xxxxxx	xxxx	
	60		xxxx	xxxxxx	xxxx	
	7		xxxx	xxxxxx	xxxx	
	60		xxxx	xxxxxx	xxxx	
5-1	60		xxxx	xxxxxx	xxxx	
	7		xxxx	xxxxxx	xxxx	
	60		xxxx	xxxxxx	xxxx	
	7		xxxx	xxxxxx	xxxx	
	60		xxxx	xxxxxx	xxxx	
6-1	60		xxxx	xxxxxx	xxxx	
	7		xxxx	xxxxxx	xxxx	
	60		xxxx	xxxxxx	xxxx	
	7		xxxx	xxxxxx	xxxx	
	60		xxxx	xxxxxx	xxxx	
7-1	60		xxxx	xxxxxx	xxxx	
	7		xxxx	xxxxxx	xxxx	
	60		xxxx	xxxxxx	xxxx	
	7		xxxx	xxxxxx	xxxx	
	60		xxxx	xxxxxx	xxxx	

Remark, x very little, xx - xxx little, xxx - xxxxx medium, xxxxxx much, xxxxxxxx very much

문이다. 2,3 - 계열 모두 混合材를 첨가함에 따라서 混合材를 첨가하지 않은 試片에 비해 60일 침지 후에도 C_3AH_6 가 다량 잔존하며 Friedel's salt는 混合材의 종류에 따라 生成量에 차이가 있으며 특히 슬래그와 실리카젤을 첨가할 때 적었다. 또한 슬래그를 함유한 2-2, 3-2 試片에서는 60일 침지후에 소량의 $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$ 가 생성되었다.

4 - 계열에서는 浸漬初期에서 부터 Friedel's salt가 생성되고 있으나 5 - 계열은 슬래그를 함유한 5 - 2 시편을 제외하고는 Friedel's salt가 생성되지 않았으며 침지기간이 길어짐에 따라 $Mg(OH)_2$ 의 생성량이 증가되고 있음을 알 수 있다.

6,7 - 계열에서도 역시 C_3A 함량이 많은 7 - 계열이 Friedel's salt가 많이 생성되고 있다.

Fig. 4는 7 - 계열의 試片을 4% $MgCl_2$ 溶液에 침지한 후에 示差熱分析을 한 결과이다. 100~120°C 범위에서 나타나는 吸熱피이크는 低結晶狀態의 CSH가 分解하는데 기인하는 것이며 300°C 부근에서 나타나는 吸熱피이크는 Friedel's salt의 분해에 의한 것이고 380°C 부근의 피이크는 $Mg(OH)_2$ 분해 피이크이다. 480°C 부근의 $Ca(OH)_2$ 분해 피이크는 앞의 $MgSO_4$ 용액

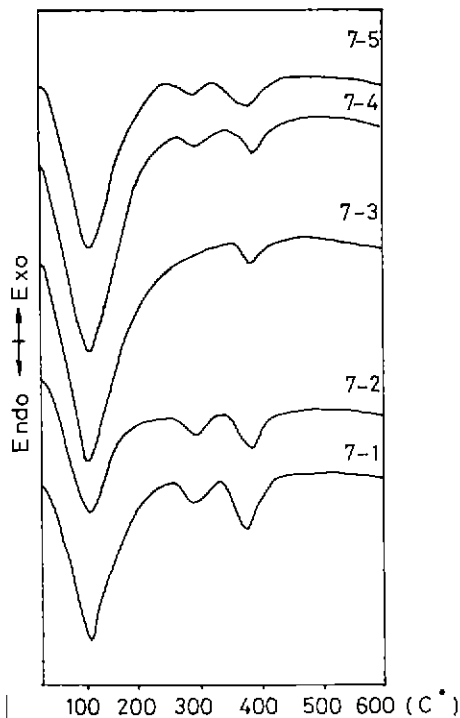


Fig. 4. DTA curves for various samples immersed in 4% $MgCl_2$ solution for 60 days.

침지때와는 달리 나타나지 않고 있다. 生成物의 종류와 吸熱피이크의 크기는 Table 4의 X線回折分析의 結果와 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다.

Fig. 5는 6 - 계열과 7 - 계열의 試片들을 4% $MgCl_2$ 溶液에 60일 침지후 原子吸光裝置를 이용,

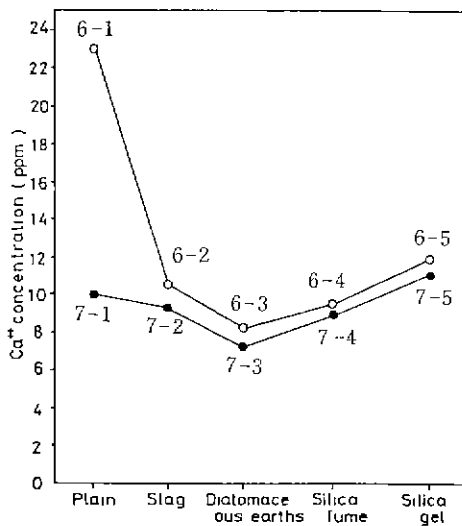


Fig. 5. Ca^{2+} concentration in 4% $MgCl_2$ solution immersed various samples for 60 days

$MgCl_2$ 溶液중에 溶出되어 있는 Ca^{2+} 이온을 定量한 결과이다. 6 - 계열의 시편들이 7 - 계열보다 Ca^{2+} 이온의 溶出量이 많음을 알 수 있으며 混合材를 첨가함에 따라서 Cl^- 이온의 침투가 억제되고 $CaCl_2$ 가 감소되므로 溶出되는 Ca^{2+} 이온의 量도 적어지는 것을 알 수 있다. 특히 混合材 중에서도 珪藻土와 실리카젤을 첨가하였을 때 가장 적게 溶出되고 있다. Fig. 6에는 1-1, 2-1, 3-1, 6-1, 7-1 試片들을 60일간 4% $MgCl_2$ 溶液에 침지한후 내부를 走査型電子顯微鏡으로 관찰한 사진들과 이들을 EDS로 元素分析한 結果를 표시하였다. 전반적으로 Cl^- 이온의 침투를 받아 組織이 多孔化되었음을 알 수 있다. C_3A 가 주成分인 2-1 試片은 다량의 Friedel's salt가 생성됨에 따라 C_4AF 가 주인 3-1에 비해 다소 치밀한 조직을 관찰할 수 있다. 특히 3-1 試片은 多孔化된 조직때문에 Cl^- 이온의 침투가 용이하여 試片내부에 다량 잔존하고 있는 것으로 보이며 C_4AF 의 함량이 많은 6-1 試片에서 Mg^{2+} 이온이 검출되고 7-1 試片에 비해 다소 큰 氣孔이 많이 존재하고 있음을 알 수 있다.

4. 考察

시멘트 硬化體에 대한 黃酸鹽과 鹽化物의 侵蝕機構는 서로 다르며 매우 복잡한 양상을 나타내고 있다. 黃酸鹽에 의한 열화는 주로 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 생성과 ettringite의 생성에 따른 팽창등이 원인이 되고 있다.^{1-2, 10)} 또한 鹽化物에 의한 열화현상은 주로 Cl^- 이온의 침투에 의한 可溶性의 CaCl_2 생성과 용출에 따른 多孔化와 $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 생성에 의한 용적팽창등이 복합적으로 일어나는 현상때문이다.^{6, 9)} 또한 시멘트의 水和로 生成한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 도 海水와 같은 복잡한 이온이 공존하게 되면 溶解度가 증가하여 나쁜 영향을 미치게 된다.¹⁵⁾ 따라서 黃酸鹽이나 鹽化物에 의한 침식성을 저하시키기 위해서는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 감소시키고 水密性を 향상시켜 侵蝕物의 침투에 대한 저항성을 높여야 한다. Table 3과 4의 X線回折分析 결과에서와 같이 混合材가 첨가됨에 따라 포졸란 반응이나 슬레그의 潛在水硬性에 의해 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 크게 감소되고 있으며 結合材로서의 시멘트양이 적어져 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 크게 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한 耐海水性に 큰 영향을 미치는 C_3A 는 MgSO_4 溶液에서 침지초기에 ettringite를 생성하여 시편을 붕괴시키고 후기에 이르러서는 ettringite가 분해되고 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와 $5\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 를 생성한다. 이에반해 C_4AF 는 水和物이 Fe와 고용상으로 Al의 함량이 적어 ettringite의 생성이 억제되고 있다. 또한 C_3A 와 C_4AF 礦物成分에 각종 混合材를 첨가한 試片들도 초기에 생성된 ettringite에 의해 試片이 팽창, 붕괴되고 그 후에 $5\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 생성하는데 반해 시편이 붕괴하지않은 실리카겔이 함유된 2-5, 3-5 試片은 $5\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 가 생성되지 않고 있다. 礦物組成比에 따라서도 C_3A 함량이 많은 試片이 SO_4^{2-} 이온의 침식을 많이 받고있음을 알 수 있다.

MgCl_2 용액 중에서는 Cl^- 이온이 시멘트의 水和로 生成한 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 반응, 可溶性의 CaCl_2 를 생성 溶出하고 표층부에 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 를 생성하게 된다. Fitos에 의한¹⁷⁾ Cl^- 이온의 침투에 따라 CSH의 Ca^{2+} 이온이 빠지고 Mg^{2+} 이온의 투과가 증진되어 水硬性이 없는 MSH로 전환한다고 보고하였으며 본 실험에서도 C_3S 水和物의 EDS分析을 통해 검출된 Mg는 일부 CSH가 MSH로 전환됨에 따라서 생긴것이라고 생각한다. 한편 C_3A 는 試片내부로 침투하는 Cl^- 이온을 Friedel's salt로 고정시켜 内部擴散을 방지하며 C_4AF 는 Cl^- 이온의 고정능력이 C_3A 보다 낮으므로 Cl^- 이온

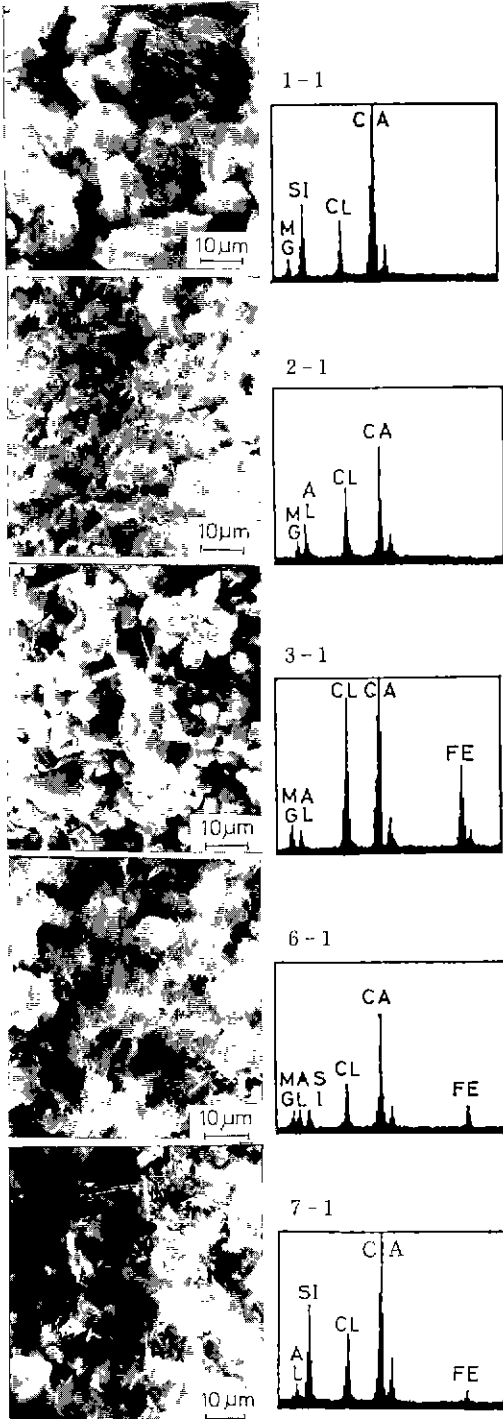


Fig. 6. SEM micrographs and EDS curves of various samples immersed in 4% MgCl_2 solution for 60 days.

에 대한 저항성이 저하된다고 생각한다. Fig.5에서 보면 C_4AF 함량이 많은 6-系列의 試片들이 다량의 Ca^{2+} 이온 용출에 따라 多孔質化가 일어났음을 알 수 있다.

첨가된 混合材와 시멘트 纖維, 浸漬溶液과의 반응은 混合材에 따라 다른 현상을 나타내고 있다. 슬래그는 시멘트의 水和物로 生成된 $Ca(OH)_2$ 와 같은 알칼리, 알칼리토류 및 黃酸鹽 등의 존재에 따라 슬래그내에 함유된 Al_2O_3 와 SiO_2 가 먼저 溶出되어 CSH를 생성하고 후에 Al_2O_3 가 溶出되어 CAH를 생성하게 된다.¹⁷⁾ Lou Zong-han 등에 의하면¹⁸⁾ 슬래그로부터 溶出되는 AlO_2^- , OH^- , Ca^{2+} 이온과 SO_4^{2-} 이온의 반응에 의해 ettringite가 급격히 생성된다고 보고하였다. 混合材로서 슬래그첨가가 耐海水性에 대해 양호한 효과를 나타낼려면 60% 이상을 첨가했을 때이며^{5,10)}, 그 이하에서는 오히려 나쁜 영향을 보이는 것도 있다. 그러나 Cl^- 이온에 대해서는 좋은 耐久性을 나타내고 있다.

珪藻土, 실리카 풀, 실리카 겔과 같은 포졸란 물질들은 lime-silica 반응에 의하여 $Ca(OH)_2$ 를 크게 감소시키고, 낮은 CaO/SiO_2 비의 CSH를 생성하며 氣孔의 크기를 감소시키게 되므로 강도가 향상되고,^{16,21)} Cl^- , SO_4^{2-} 이온의 침식에 대해서도 좋은 耐久性을 나타내고 있다.

5. 結 論

시멘트를 구성하고 있는 C_3S , C_2A , C_4AF 등 클린커 纖維의 水和에 미치는 海水成分의 영향에 관하여 實驗을 행한 결과 다음과 같은 結論을 얻었다.

1) C_3S 에 混合材를 첨가함에 따라서 $Ca(OH)_2$ 가 상대적으로 감소하며, 특히 포졸란 물질들은 포졸란 반응에 의하여 $Ca(OH)_2$ 가 크게 감소한다. Cl^- 이온은 SO_4^{2-} 이온에 비하여 擴散이 빠르므로 쉽게 反應하여 可溶性의 $CaCl_2$ 를 생성, 溶出함에 따라 CSH를 多孔化시킨다.

2) C_2A , C_4AF 는 $MgSO_4$ 용액 중에서 다량의 gypsum과 ettringite가 생성되어 붕괴를 하며 浸漬後期에 이르면 ettringite가 分解된 뒤 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 와 $5MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 15H_2O$ 가 생성된다. $MgCl_2$ 용액 중에서는 C_2A 가 Cl^- 이온을 Friedel's salt로 고정시켜 内部擴散을 방지하는데 반해 C_4AF 는 Cl^- 이온을 Friedel's salt로 고정시키는 능력이 적어 Cl^- 이온의 침투를 많이 받게 된다.

3) 시멘트 組成比로 調合한 試片중 C_2A 함량이 5% 일때보다 15% 일때 SO_4^{2-} 이온의 침식을 많이 받으나 Cl^- 이온에 대해서는 좋은 저항성을 나타내므로 SO_4^{2-} 이온과 Cl^- 이온이 같이 공존하고 있는 실제 海水중에

서 사용할 경우에는 시멘트내의 C_2A 함량을 적당히 조절해야 한다.

4) 高鹼슬래그는 슬래그로 부터 溶出되는 AlO_2^- , SiO_2 , Ca^{2+} , OH^- 이온등의 영향으로 $MgSO_4$ 용액 중에서는 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 와 ettringite를 생성시켜 나쁜 영향을 미치고 있지만 Cl^- 이온에 대해서는 좋은 저항성을 나타낸다. 珪藻土와 실리카 풀과 같은 포졸란 물질들을 첨가했을때 $MgSO_4$, $MgCl_2$ 양 용액에 대하여 전반적으로 좋은 저항성을 나타내고 있다.

「謝辭」

본 연구는 韓國科學財團 차관 연구비 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사의 뜻을 포함합니다.

Reference

1. 小林和一, 岡林茂生, 片岡信裕, “各種セメントの耐硫酸塩性に關する研究”, 七技年報, 28, 116~120 (1974).
2. G. L. Kalousek, L. C. Porter, E. J. Benton, “Concrete for Long Time Service in Sulfate Environment”, *Cem. Con. Res.*, 2, 79~92 (1972).
3. S. Chatterji, “Mechanism of Sulfate Expansion”, 7th Int. Symp. Chem. Cem., Paris, 4, 586~594 (1980).
4. 田中光男, 沢田正志, 柴岡貞男, “ミネ랄ライザーによる耐硫酸塩性の付與に關する 2, 3 の實驗”, 七技年報, 34, 90~93 (1931).
5. R. Kondo, “Chemical Resistivities of Various Types of Cement”, 4th Int. Sym. Chem. Cem., Washington, 4, 881~388 (1960).
6. 鈴木論一, 小林和一, 岡林茂生, “各種セメントの塩化物抵抗性”, *セメント・コンクリート*, No.345, 12~19 (1975).
7. C. Fikos, G. Parssakus, “The Combined Action of Mg^{2+} and Cl^- ions in Cement Pastes”, *Cem. Con. Res.*, 15, 593~599 (1985).
8. R. F. Feldman and Huang Chong-Yi, “Resistance of Mortars Containing Silica Fume to Attack by a Solution Containing Chlorids”, *Cem. Con. Res.*, 15, 411~420 (1985).
9. H. G. Smolczyk, “Chloride Reaction of Strong Chloride Solutions with Concrete”, 5th Int. Symp. Chem. Cem., Japan, 3, 274~280 (1968).
10. 小林和一, 岡林茂生, “セメントの化學抵抗性に關する研究”, 七技年報, 33, 72~76 (1979).

11. 尾野論也, 永嶋正久, 大塚邦夫, 伊藤隆明, “セメント硬化體に與える 海水の化學的 侵蝕メカニズム”, *セ技年報*, **32**, 100~103 (1978).
12. G. L. Kalousk and E. J. Benton, “Mechanism of Seawater Attack on Cement Pastes,” *ACI Journal*, **67**, 187~191 (1970).
13. セメント協會, “海水中の 塩素成分は コンクリートにどの 程度侵透おるか”, *セメント・コンクリート*, No. 433, 9~15 (1983).
14. 牛山宏隆, 岩倉博之, 福永敏安, “セメント 硬化體中における 硫酸根の 擴散”, *セ技年報*, **30**, 77~81 (1976).
15. 關 博, 大友忠典, “コンクリートの耐海水性”, *最新コンクリート 技術選書 6*, pp. 27~61, 山海堂(1982).
16. P. K. Mehta “Studies on Blended Portland Cements Containing Santorian Earth”, *Cem. Con. Res.*, **2**, 507~518 (1981).
17. 秋山柱一, “セメント・コンクリートの 化學”, pp. 75~113, 堀越研究所(1984).
18. Lou Zonghan, XU Xianyu, YANG Liqun, SHENG Qizhong, “Dissociation of Al from Slag Glasses and Formation of Ettringite”, *8th Int. Symp. Chem. Cem.*, Rio de Janeiro, **4**, 30~35 (1986).
19. 宮人英彦, “高爐スラグの利用について”, *近藤連一先生 追悼記念誌*, pp. 139~149 (1981).
20. V. S. Ramachandran, “Application of Differential Thermal Analysis in Cement Chemistry”, pp. 231~249, Chemical Publishing Company, Inc. New York (1969).
21. C. Ftikos, V. Kasselouris, G. Parissakis, “A Study on the Action of Sea water on Hydrated Cement Pastes”, *7th Int. Symp. Chem. Cem. Paris*, **4**, 357~362 (1980).