

슬래그-규산질 미분말을 함유하는 시멘트 경화체중에서의 이온의 확산 (I) Cl^- 이온의 확산

민경소 · 김태현 · 최상흠 · 한기성*

한양대학교 무기재료공학과

*인하대학교 무기재료공학과

(1987년 4월 4일 접수)

Diffusion of Ion in Hardened Cement Paste Containing Slag-Siliceous Powder (I) Diffusion of Cl^- Ion

Kyung-So Min, Tae-Hyun Kim, Sang-Heul Choi and Ki-Sung Han*

Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang University

*Dept. of Ceramic Eng., Inha University

요 약

포틀랜드시멘트에 슬래그와 silica fume, white carbon 등 규산질 미분말을 첨가한 시멘트 경화체에서의 Cl^- 이온의 확산현상을 검토하였다. 이들 혼화제의 첨가로 해수의 침식에 의한 시멘트 경화체의 다공화의 주요원인인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 상대적으로 줄어든다. 또 이들 혼화제의 첨가는 경화체를 치밀화하여 Cl^- 이온의 확산을 억제하고 내해수성 면에서도 효과가 있었다.

보통포틀랜드 시멘트 경화체에서의 Cl^- 이온의 겉보기 확산계수는 $3.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$, 여기에 혼화제를 첨가하였을 경우 $1.2 \sim 3.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었다.

ABSTRACT

Diffusion of Cl^- ion in hardened cement paste with slag and siliceous powder such as silica fume and white carbon was investigated.

The addition of admixtures reduces the content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, which is the main cause of pore formation by corrosive action of sea-water. The addition of admixtures makes the hardened cement paste dense, thereby restricting the diffusion of Cl^- ion and improving the resistance to sea-water.

Apparent diffusion coefficient of Cl^- ion in hardened ordinary portland cement paste was $3.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$, while that for the hardened cement paste with the admixture was $1.2 \sim 3.2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

1. 서론

해양구조물에 쓰이는 시멘트 콘크리트의 내구성에 미치는 인자는 많으며 그 중에서도 해수성분에 의한 침식은 중요한 인자의 하나로 많은 연구가 진행되고 있다.^{1~4)}

해양환경하에서 시멘트 경화체에서의 해수성분 이온의 확산 침투현상은 시멘트 콘크리트의 수화반응 및 경화작용과 그 내구성 등에도 영향을 미치며 매우 중요하다. 시멘트 경화체에서의 이온의 확산현상에 대하여는 기초연구 등이 행하여지고 있으며 그 확산기구 등도 검토되고 있다.^{5~9)}

본 연구에서는 보통포틀랜드시멘트에 슬래그와 silica fume 및 white carbon 등 규산질 미분말을 첨가하여 경화체를 만들었을 경우 Cl⁻ 이온의 확산 및 이에 따른 경화체에서의 반응 생성물, 미구조 등을 검토함으로써 내해수성 시멘트 개발의 기초 자료를 얻고자 하였다.

2. 실험방법

2-1 시료

(1) 시멘트

보통포틀랜드시멘트를 사용하였다. 화학조성은 Table 1에 표시한 바와 같으며 분말도는 Blaine 비표면적이 3340 cm²/g 이었다.

(2) 슬래그

고로수쇄슬래그를 Blaine 비표면적 3200 cm²/g 의 분말도로 분쇄하여 사용하였다. 화학조성은 Table 1에 표시한 바와 같으며 거의 유리질로 되어있다.

(3) 규산질 미분말

규산질 미분말로는 silica fume과 white carbon을 사용하였다. 화학조성은 Table 1에 표시한 바와 같이 SiO₂가 주성분이며 유리질이다. silica fume은 평균 입경 0.1 μm의 구상입자이며 white carbon은 입경이 0.1 μm이하의 미세입자가 분포되어 있다.

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials.

Comp. Samp.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
Cement	20.65	5.59	2.96	62.06	3.57	0.15	1.01	1.93
Slag	34.7	14.9	0.6	41.2	7.2	0.23	0.48	tr
Silica fume	86.9	2.1	2.2	0.8	0.3	1.03	1.89	
White carbon	85.6	0.9	0.1	0.7	tr	1.58	1.01	

2-2 경화체 시편의 제조

시료를 Table 2와 같이 배합하여 W/C = 0.4를 기준으로 하여 빈축한 후 ϕ 9 cm의 원통틀에 넣고 20°C로 유지된 항습조에서 1일간 증압 양생시킨 다음 탈형하여 7일간 수중양생하였다. silica fume 및 white carbon의 양이 많은 경우에는 물량이 많이 요구되었다. 양생후 시편은 표면을 연마하여 두께가 0.3 cm 되도록 하여 (vernier calipers로 8점 측정) 균열이 없는 것을 확인한 다음 사용하였다.

Table 2: Mixing Ratio of Specimens (wt. %).

Sample No.	Specimens	Port-land cement	Slag	Silica fume	white carbon	W/C	Mighty 150
1	OPC	100				40	
2	S20		20			40	
3	S18F2	80	18	2		40	
4	S18C2		18		2	40	
5	S40		40			40	
6	S38F2	60	38	2		40	
7	S38C2		38		2	40	
8	S60		60			40	
9	S58F2	40	58	2		40	
10	S58C2		58		2	40	
11	S80		80			40	
12	S78F2	20	78	2		40	
13	S78C2		78		2	40	
14	S55F5	40	55	5		45	1
15	S55C5	40	55		5	45	1
16	S50C10	40	50		10	60	1

2-3 확산 시험장치

확산 시험장치는 Fig. 1과 같다. 장치의 한쪽(I-측)에는 1/2 N NaCl 용액을, 다른 한쪽(II-측)에는 증류수를 각각 1200 ml 넣고 중간에 시멘트 경화체 시편을 장치하여 이 시편을 통하여 증류수쪽으로 투과해오는 Cl⁻ 이온량을 측정하도록 하였다.

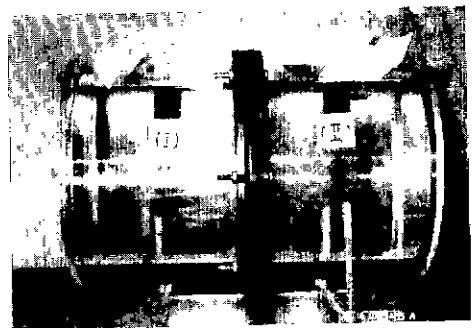


Fig. 1. Diffusion apparatus.

2-4 투과량측정

일정시간마다 증류수쪽의 용액을 25 ml 씩 취하여 Cl⁻ 이온량을 측정하였으며, 용액의 량을 항상 일정하게 유지하기 위하여 같은량의 증류수를 보충하였다. Cl⁻ 이온의 량은 fluorescein sodium(C₂₀H₁₀Na₂O₅)을 흡착지시약으로 한 Fajans 법¹⁰⁾으로 측정하였다.

2-5 세공경 분포 측정 및 수화생성물 검토

시멘트 경화체의 세공경분포는 수은 압입법으로 측정하였으며 수화생성물은 X선 회절분석으로 검토하였다. 또 파단면을 주사전자 현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 Cl⁻ 이온의 투과량과 확산계수

투과량과 확산계수의 계산은 近藤¹¹⁾ 등이 행한 방법에 따라 구하였다. 확산실험을 시작한 t 시간후에 n회 용액을 뽑아냈을때, m 이온의 전투과량 Q_{mt} 은 다음 식으로 구해진다.

$$Q_{mt} = (C_{mII}^{(n)} + \frac{\Delta V}{V_{II}} \sum_{N=1}^{n-1} C_{mII}^{(N)}) \frac{V_{II}}{A} - Q'_{mt}$$

여기서, C_{mII}⁽ⁿ⁾: n 번째 뽑아낸 용액의 m 이온 농도

V_{II} : II - 측의 용액량 (1200 ml)

ΔV : 뽑아낸 용액의 량

A : 시편의 면적

Q'_{mt} : blank test 에 의하여 구한 값

또한 시료판을 통과한 이온의 확산이 Fick의 제 1 법칙에 따른다면 일정 투과속도에 의해 이온의 확산계수는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$D_{mt} = \frac{\Delta Q_{mt}}{\Delta t} \times \frac{L}{\Delta C_m}$$

여기서, Q_{mt} : 시간 t 사이에 투과한 m 이온의 량

L : 판의 두께

ΔC_m : I-측과 II-측의 m 이온 농도차(실험 기간중 I-측의 농도는 거의 1/2 N이고 II-측의 농도는 투과량이 작아 I-측에 비해 희박하므로 C는 거의 1/2 N로 일정하다고 했다.)

각 시편에 대한 Cl⁻ 이온의 투과량은 Fig. 2와 같다. 시간의 경과에 따라 투과량은 모든 시편에서 거의 직선적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 슬래그량이 많은 경우 초기에는 투과가 빨랐다가 일정시간후 기울기가 감소하고 있다. silica fume과 white carbon을 첨가한 경우는 투과량이 감소하여 모두 같은 경향을 보이고 있다.

Table 3은 앞의 식으로부터 계산된 확산계수로, 그 크기는 1 ~ 3 × 10⁻⁸ cm²/sec이다. 여기서 D₁ 과 D₂ 는 같은 시편에서 투과량의 기울기가 다른 경우에 초기에 투과가 빨랐을때 계산된 값을 D₁, 일정 기간 후 기울기가 감소했을때 계산된 값을 D₂ 로 나타내었다. 그러나 시멘트 경화체에서 이온의 이동은 단순한 확산이 아니고 경화체 중의 표면에 흡착하기도 하고, 경화체와 반응하기도 하므로 Table 3의 확산계수는 겉보기 확산계수이다. 後藤¹²⁾ 등은 Cl⁻ 이온의 겉보기 확산계수가 3.4 × 10⁻⁸ cm²/sec 이나 반응한 Cl⁻ 이온의 농도를 고려해 넣으면 그 확산계수는 2.3 × 10⁻⁸ cm²/sec로 되고, 이와같은 방법이 더욱 정확하지만 겉보기 확산계수만으로도 시멘트 경화체의 성질을 어느정도 큰 도움이 된다고 하였다.

Table 3. Diffusion Coefficient of Cl⁻ Ion in Cement Paste Plate.

Specimens	(x 10 ⁻⁸ cm ² /sec)	
	D ₁	D ₂
OPC	3.72	
S18F2	3.11	1.30
S18C2	2.35	1.19
S38F2	3.23	2.17
S38C2	2.33	
S50C10	1.18	
S55F5	1.37	
S58F2	2.34	2.10
S58C2	2.31	0.40
S78F2	2.29	
S78C2	2.07	

3-2 세공경 분포

Fig. 3은 슬래그 20% series 및 슬래그 50 ~ 60% 인 경우의 세공경 분포의 누적곡선이다. silica fume과 white carbon을 첨가한 경우는 슬래그만을 첨가했을때 보다 0.1 μm 이상의 기공이 적어짐을 볼 수 있다. 後藤¹³⁾는 세공경 분포와 이온의 확산에 대해 고찰하면서 전세공량과 확산계수 사이에는 상관성이 보이지 않으나, 확산계수는 작은 세공량의 증가에 대하여 지수함수적으로 감소한다고 하였다.

3-3 수화생성물

Fig. 4는 확산실험 후의 시편을 X선회절 분석으로 수화생성물을 분석한 것이다. 시멘트가 수화하여 생성

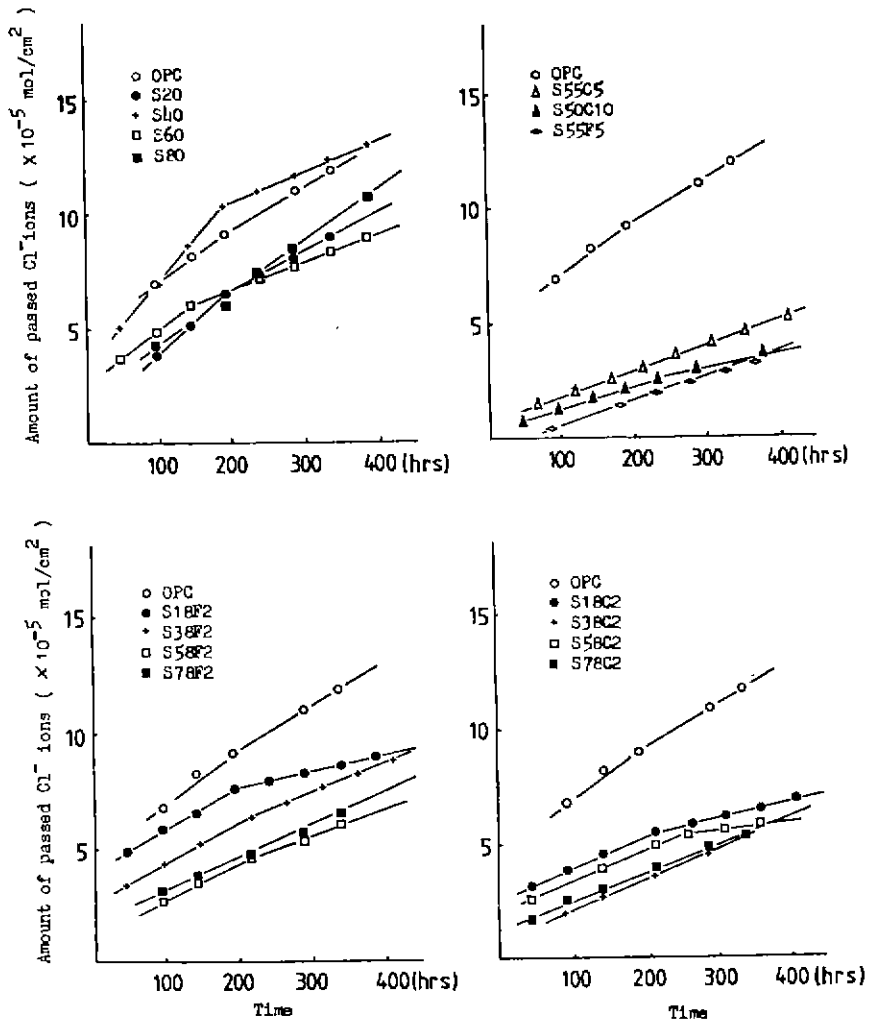


Fig. 2. Amounts of passed Cl⁻ ions through hardened cement paste.

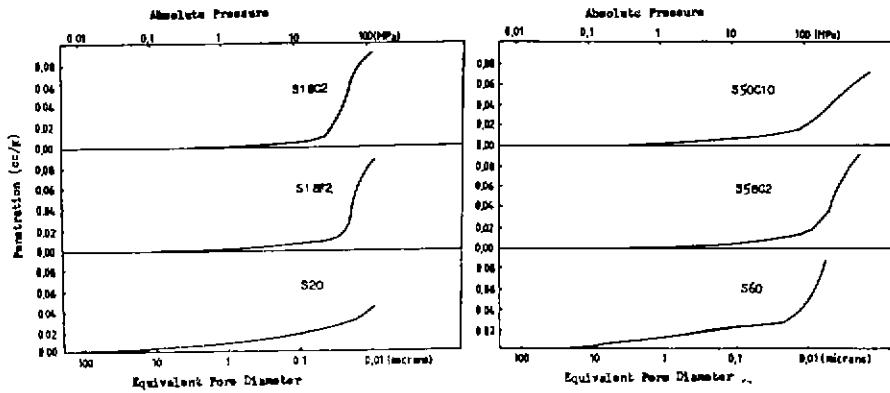


Fig. 2. Distribution of pore diameter in the hardened cement paste.

된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 ettringite의 피크를 볼 수 있고, 침투한 Cl^- 이온과 반응하여 생성된 Friedel's salt도 나타나 있다.

또 ettringite의 생성은 슬래그량이 같을 경우 모두 비슷하나 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 silica fume 및 white carbon 첨가에 따라 줄어들고 있으며 Friedel's salt도 silica fume과 white carbon의 양이 많아질수록 줄어들고 있음을 알 수 있다. Fig. 5는 이들 시편의 파단면을 주사전자 현미경으로 관찰한 사진으로, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 ettringite를 볼 수 있으며 silica fume과 white carbon을 첨가한 경우에는 치밀하여 지고 있음을 볼 수 있다.

3-4 고찰

시멘트 경화체에서 Cl^- 이온의 확산은 SO_4^{2-} 이온에 비하여 빠르며 확산계수는 $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 크기이다.

Cl^- 이온은 $(\text{OH})^-$ 이온과 상호확산하고 있다.⁹⁾ 시멘트 경화체에서 이온확산에 영향을 미치는 인자는 공존이온, 수화물과 확산이온의 반응성, 수화물의 표면, 경화체의 세공구조 등이며 경화체의 세공분포와 확산계수는 20 Å 이하 세공량의 증가에 따라 지수함수적으로 감소한다.⁹⁾

수화슬래그는 알칼리존제하에서 물과 반응하면 이때

슬래그 안에 있는 CaO 와 SiO_2 분이 용출하여 즉 습식 리케이팅제 수화물을 형성한다. 이 수화슬래그를 사용 리케이팅제 수화물을 형성하여 경화하며 또 Al_2O_3 분도 용출하여 킬알루미네이트계 수화물을 형성한다. 이 수화슬래그를 사용한 고로시멘트는 포틀랜드시멘트보다 Cl^- 이온의 침투가 늦고 고착율이 높은 특징이 있다. 이것은 슬래그로부터 생성된 C_4AH_6 이 $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 로 Cl^- 이온을 고정시키기 때문이다.¹¹⁾

시멘트수화물인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 슬래그를 첨가함에 따라 감소하고 있는데 이는 슬래그의 첨가로 인하여 상대적으로 포틀랜드시멘트의 양이 감소하는데도 기인한다. 이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 염화물과 반응하여 CaCl_2 를 생성하는데, 이는 가용성으로 시멘트 경화체 조직의 다공화를 촉진시킨다. 바닷물에 접한 콘크리트에서는 CaCl_2 만이 가용성으로 용출하는 것이 아니라 시멘트 수화물의 일부도 가용성이다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해도는 0.165 g/100 gH₂O(상온)이지만 해수와 같이 복수이온이 공존하면 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 용해도는 증가한다. 따라서 해수에 사용되는 시멘트 경화체에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 많을수록 구조물은 다공화되기 쉽다. 슬래그의 첨가와 함께 silica fume, white carbon 등의 첨가로 경화체의 미세조직도 치밀화하고 Cl^- 이온의 확산은 더욱 느려지

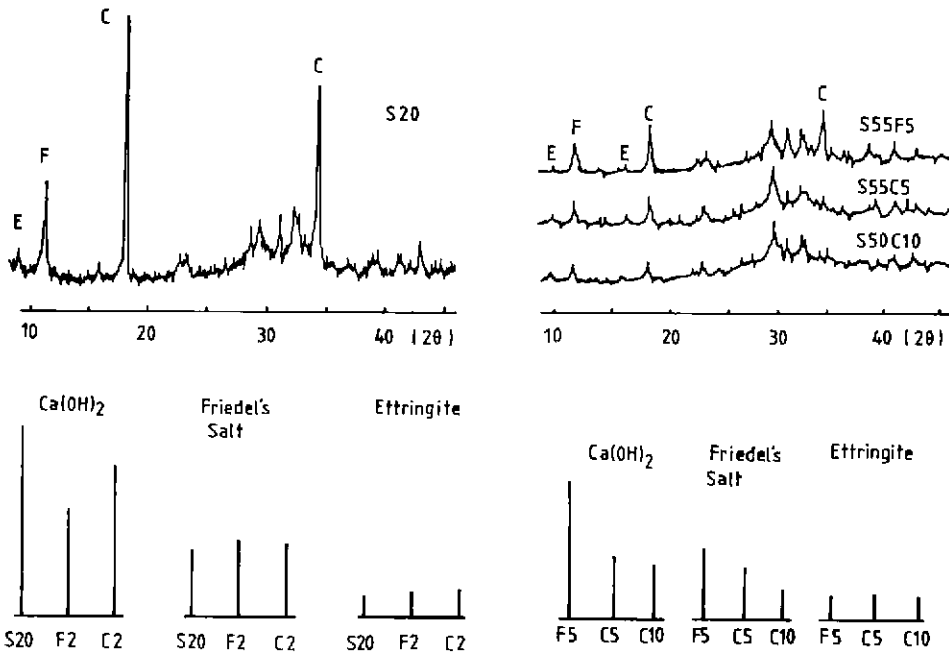


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of hydrated products.

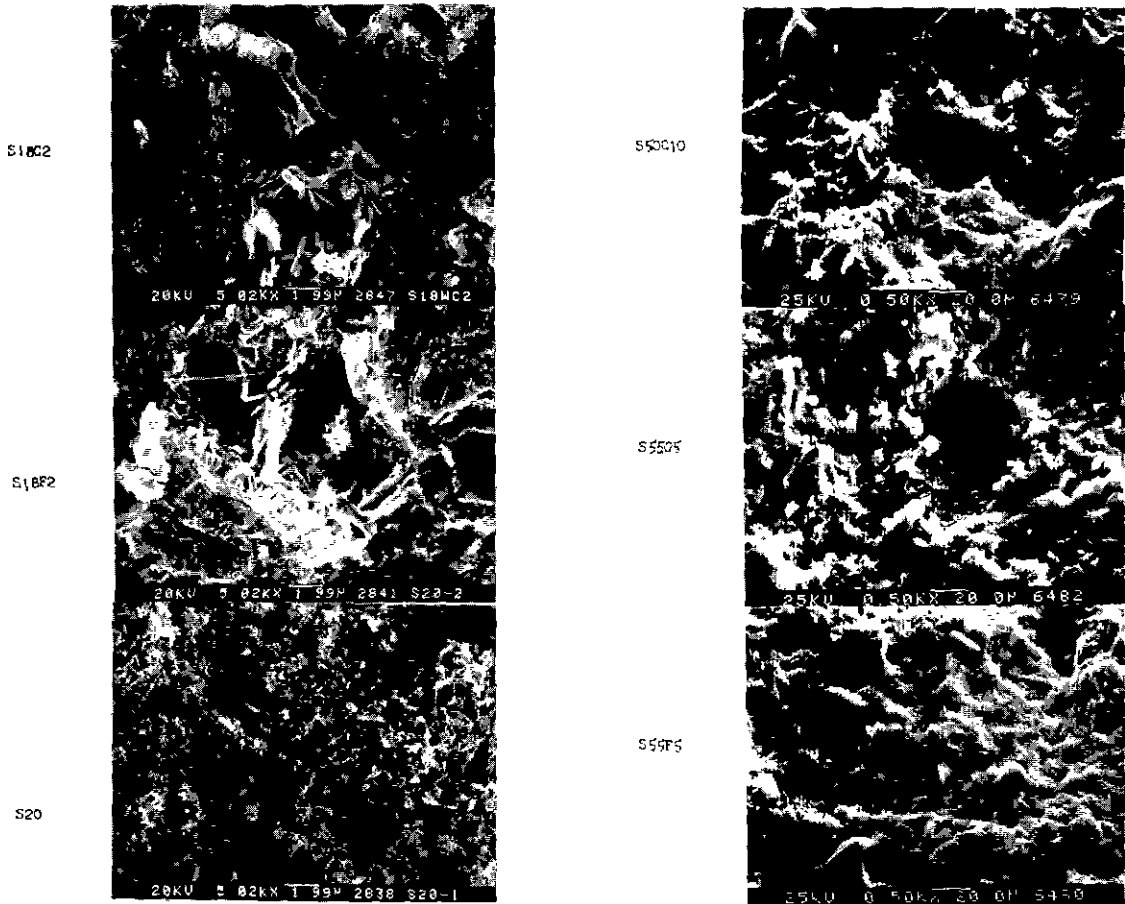


Fig. 5. Scanning electron micrographs of hardened cement paste for 16 days (S20 series).

고 있다.

규산질 미분말은 고강도, 고 내구성 콘크리트를 만드는 방법으로서도 검토되고 있다. Feldman¹²⁾ 등은 silica fume 을 첨가한 모르터의 Cl⁻에 대한 화학저장성 연구에서, silica fume 의 첨가와 낮은 혼수량 또한 양생기간을 길게하였을때 해수성분에 대해서도 모르터의 저항성은 현저하게 증가 하였으며, 실제적으로 시멘트 대신 silica fume 을 30% 첨가하고 45%의 혼수량에 28일간 양생하여 준비한 시편의 화학저항성이 가장 우수하다고 보고하였다. Hung¹³⁾ 등도 보통포틀랜드 시멘트에 silica fume 을 첨가하여 행한 수화반응의 검토에서, 반응시작 수분 후에 Ca(OH)₂의 함량성 자리가 만들어져서 수화반응은 silica fume 으로 인하여 가속된다고 하였다. Opoczky¹⁴⁾ 등은 silica fume 과 Ca(OH)₂의 반응때문에 모세관극내에서 다량의 칼슘 실리케이트수화물(CSH)이 이루어져 경화체의 기공조

직을 작게하여 주며 반응초기에 CSH 상은 작지만 시간의 경과에 따라 커져서 조직상이 된다고 하였다. 또한 모세공극은 비표면적이 큰 hydrogel 로 채워져 수밀화되며 이것이 침식성 물질의 침입을 방해하므로 경화된 gel 구조에 의해 시멘트의 강도는 증진되고 Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ 등의 양이온 때문에 silica gel 구조의 안정성이 향상된다고 하였다.

보통포틀랜드시멘트에 슬래그와 규산질 미분말을 첨가하면 수화경화체의 조직을 치밀화시키며 침식성 이온들의 확산을 억제하므로 이들의 첨가는 내해수성의 면에서 많은 효과가 기대된다.

4. 결 론

시멘트의 내해수성을 검토하기위하여 보통포틀랜드 시멘트에 슬래그, silica fume 및 white carbon 을 첨가하여 만든 시멘트 경화체에서의 Cl⁻ 이온의 확산을 검

토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 슬래그를 첨가함으로써 해수의 침식에 의한 다공화의 주요원인인 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 의 양이 상대적으로 감소하며 또 SiO_2 가 주성분인 규산질 미분말인 silica fume과 white carbon 등의 첨가는 시멘트 경화체의 조직을 치밀하게 하여 침식성을 갖는 이온들의 확산을 억제함으로써 이들의 첨가는 내해수성 면에서 효과가 크다.

2. 보통포틀랜드시멘트 경화체에서의 Cl^- 이온의 겔 보기확산계수는 $3.72 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 였으며, 여기에 슬래그와 silica fume 및 white carbon을 첨가했을 때에는 더욱 작아져 $1 \sim 3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 의 범위였다.

[감사의 글]

본 연구는 한국 과학재단 차관연구비 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사의 뜻을 포함합니다.

References

1. P.K. Mehta, "Mechanism of sulfate attack on portland cement concrete," *Cem. Concr. Res.*, **13**, 401~406 (1983).
2. 池永博威, "種類と濃度の異なる酸および鹽の溶液に浸漬したコンクリートの劣化", *セ技年報*, **37**, 326~329 (1983).
3. 西林新藏, 失村 深, 井上正一, 林 昭當, "コンクリートの 耐海水性に關する研究", *セ技年報*, **34**, 299~302 (1980).
4. 秋葉徳仁, 原田 宏, 須藤儀一, "コンクリートの海水による 浸蝕に關する研究", *セ技年報*, **34**, 295~298 (1980).

5. O.E. Gjory and O. Vennesland, "Diffusion of chloride ions from seawater into concrete," *Cem. Concr. Res.*, **9**, 229~238(1979).
6. C.L. Page, N.R. Shat and A.El Tarras, "Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes", *Cem. Concr. Res.*, **11**, 396~406 (1981).
7. 後藤誠史, 常谷正己, 柳田洋明, 近藤連一, "セメント硬化體中の鹽素イオンの擴散", *窯協誌*, **87**, 126~133 (1979).
8. 後藤誠史, 茂 啓二郎, 高木達雄, 大門正機, "セメント硬化體の細孔徑分布とイオンの擴散", *セ技年報*, **36**, 49~52 (1982).
9. 近藤連一, 佐竹 實, 牛山宏隆, "セメント硬化體中のイオン擴散", *セ技年報* **28**, 58~61 (1974).
10. 日本化學會編, 新實驗化學講座 9. 丸善株式會社, p. 244 (1976).
11. 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).
12. R.F. Feldman, Huang Cheng-yi, "Resistance of mortars containing silica fume to attack by a solution containing chlorides", *Cem. Concr. Res.*, **15**, 411~420 (1985).
13. Huang Cheng-yi, R.F. Feldman, "Hydration reactions in portland cement - silica fume blends", *Cem. Concr. Res.*, **15**, 585~592 (1985).
14. L. Opoczky, I. Vincze-Szekely, L. Szatura, "Research on making cements of improved sulfate resistance and watertightness", *8th Inter. Cong. Chem. Cement*, vol. IV, pp. 210~217 (1986).