

슬래그-규산질 미분말을 함유하는 시멘트 경화체중에서의 이온의 확산 (II) SO_4 이온의 확산

김태현 · 최상흠 · 한기성*
한양대학교 무기재료공학과
*인하대학교 무기재료공학과
(1987년 5월 7일 접수)

Diffusion of Ion in Hardened Cement Paste Containing Slag-Siliceous Powder (II) Diffusion of SO_4^{--} Ion

Tae-Hyun Kim, Sang-Heul Choi and Ki-Sung Han*
Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang University
*Dept. of Ceramic Eng., Inha University
(Received May 7, 1987)

요 약

포틀랜드시멘트에 슬래그와 silica fume, white carbon 등 규산질 미분말을 첨가한 시멘트 경화체에서의 SO_4^{--} 이온의 확산현상을 연구하였다. 시멘트 경화체는 해수의 침입을 받아 $Ca(OH)_2$ 를 용출하고 Ca^{++} 이온은 SO_4^{--} 이온과 반응하여 석고를 용출시킨다. 또한 용출된 석고의 일부는 칼슘알루미늄에이트 수화물과 반응하여 ettringite를 생성한다.

시멘트 경화체를 투과하는 SO_4^{--} 이온의 투과량은 같은 시간내에 있어서의 Cl^- 이온의 경우보다 적었으며 혼합제의 첨가로 인하여 투과량은 감소하였다. 이들 투과량으로부터 구한 겔보기 확산계수는 $D_{Cl^-} = 1 \sim 4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $D_{SO_4^{--}} = 0.1 \sim 0.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이었다.

ABSTRACT

Diffusion of SO_4^- ion in hardened cement paste with slag and siliceous powders such as silica fume and white carbon was investigated.

$Ca(OH)_2$ from hardened cement paste was dissolved by sea-water and then gypsum was formed from the reaction of Ca^{++} in hardened cement paste and SO_4^- ions in $MgSO_4$ solution. A part of the gypsum by reaction with calcium aluminates hydrates formed ettringite.

Amounts of SO_4^- ions passed through hardened cement paste was less than that of Cl^- ions (D_{Cl^-}) in hardened cement paste were $0.1 \sim 0.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ and $1 \sim 4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ respectively.

1. 서 론

해양환경하에서 시멘트 콘크리트구조물은 여러가지 물리적, 화학적 작용을 받는다. 그 중에서도 해수 성분에 의한 침식작용은 콘크리트 경화체의 수화 및 경화와 내구성 등에 영향을 미치는 중요 인자중의 하나로서 많은 연구가 행하여지고 있다.¹⁻³⁾

포틀랜드시멘트에 슬래그와 규산질 미분말의 첨가로 해수의 침식에 의한 다공화의 주요원인이 되는 Ca(OH)_2 의량은 상대적으로 감소하며 또 경화체내에서 Cl^- 이온의 확산을 억제하는 등 내해수성에 효과가 있다.⁴⁾

본 연구에서는 전보⁴⁾에 이어 보통포틀랜드시멘트에 슬래그와 silica fume 및 white carbon 등 규산질 미분말을 첨가하여 만든 경화체에서의 SO_4^{--} 이온의 확산 및 이에 따른 반응, 미구조 등을 검토하였다.

2. 실험방법

2-1. 시료

시멘트와 규산질 미분말인 silica fume 과 white carbon 은 전보⁴⁾와 동일한 것을 사용하였다. 슬래그의 경우는 고로수쇄슬래그를 Blaine 비표면적 $5200 \text{ cm}^2/\text{g}$ 으로 분쇄하여 사용하였다. 화학조성은 Table 1 과 같으며 X선회절분석 결과 냉각과정에서 석출된 것으로 보이는 Rankinite ($3 \text{ CaO} \cdot 2 \text{ SiO}_2$)와 Akermanite ($2 \text{ CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{ SiO}_2$)의 결정이 확인되었다.

2-2. 확산실험

시료를 전보⁴⁾에서와 같이 배합, 반죽, 성형, 양생한 후 시편을 제조하여 확산장치에 설치하고 장치의 한쪽에는 0.5 N MgSO_4 용액을, 다른 한쪽에는 증류수를 각각 1200 ml 씩 넣어서 시멘트 경화체 시편을 통하여 MgSO_4 용액쪽에서 증류수쪽으로 통과해오는 SO_4^{--} 이온량을 측정하였다.

Table 1. Chemical Composition of Starting Materials.

Comp. Samp.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3
Cement	20.65	5.59	2.95	62.06	3.57	0.15	1.01	1.93
Slag	34.26	16.76	1.20	41.39	6.53	0.16	0.41	
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	0.01	

2-3. 투과량 측정

일정 시간마다 증류수쪽의 용액을 25 ml 씩 취하여

SO_4^{--} 이온량을 측정하였으며 용액의량을 항상 일정하게 유지하기 위하여 같은 량의 증류수를 보충하였다. 투과된 SO_4^{--} 이온의 분석은 비색정량법⁵⁾으로 측정하였다.

2-4. 수화생성물 검토

시멘트 경화체의 수화생성물은 X선회절분석으로 검토하였다. 또 파단면을 주사 전자현미경으로 관찰하였고 EDS로 특정 부위의 성분 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. SO_4^{--} 이온의 투과량과 확산계수

투과량과 확산계수의 계산은 전보⁴⁾와 같이 近藤⁶⁾의 방법에 의하였다. 각 시편에 대한 SO_4^{--} 이온의 투과량은 Fig. 1 과 같다. SO_4^{--} 이온의 투과량은 Cl^- 이온의 경우와 같은 경향으로 시간의 경과에 따라 투과량은 모든 시편에서 거의 직선적으로 증가하나 슬래그 첨가량이 많을 경우 초기에는 투과가 빨랐다가 일정 시간후에는 기울기가 감소하고 있으나 Cl^- 이온의 투과량에 비하여 아주 적었다. 슬래그를 40%, 60% 첨가했을때 투과량은 적었으며 silica fume 과 white carbon 을 첨가하는 경우도 투과량은 감소하였다. 앞의식으로부터 계산된 겉보기 확산계수는 $0.1 \sim 0.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 이다.

3-2 수화생성물

확산실험을 마친 후 각 시편의 수화생성물에 대하여 X선 회절분석을 하여 Fig. 2에 나타내었다. 슬래그의 첨가량이 많을수록 석고의 생성량은 증가하며 Ca(OH)_2 의 생성량은 줄어들었고 아직 수화하지 않은 것도 존재하고 있었다. Fig. 3은 S 58 F 2, S 60시편 파단면의 외부 즉, MgSO_4 용액과 접촉하는 부분의 주사전자현미경 사진이다. 양시편 모두 크기의 차이는 있으나 같은 모양의 flakes 상을 보여주고 있는데 EDS 분석 결과 주성분이 Mg로 이루어졌으며 또한 이부위를 X선 회절분석 하였을때 Mg(OH)_2 로 밝혀졌다. 또한 같은 시편 파단면의 내부사진(Fig. 4)에서는 앞서 나타난 Mg(OH)_2 수화물은 거의 보이지 않고 전체적으로 Ca와 Si가 주성분으로 이루어져서 이들은 질소실리케이트와 질소알루미네이트 결정의 수화물을 형성하기도 하고 미수화물 상태로 남아 있기도 한다.

Fig. 5는 슬래그 40 series 경화체 확산 시편의 내부, 외부를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 시편의 외부에는 Mg(OH)_2 의 flakes 상 결정이 표면에 석출되었으며 내부에는 silica fume, white carbon을 첨가한 시편에서 조적이 치밀해졌다.

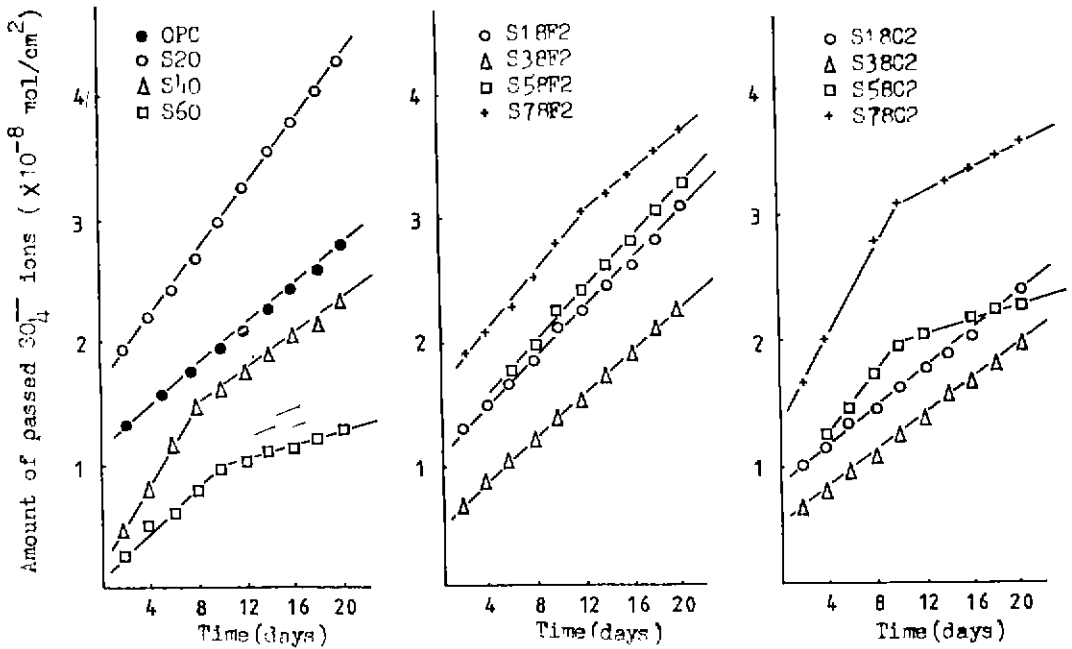


Fig. 1. Amounts of passed SO_4^{2-} ions through various specimens in 0.5 N $MgSO_4$ solution.

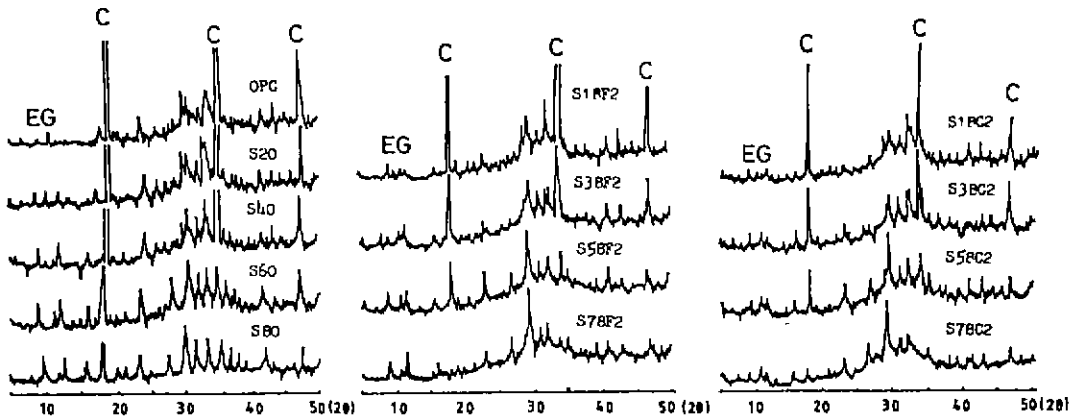


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for hydrated products of various specimens for 20 days. (EG : ettringite, C : $Ca(OH)_2$).

3-3. 고찰

시멘트 경화체에서 SO_4^{2-} 이온의 확산은 Cl^- 이온에 비하여 훨씬 느리다. 확산실험을 행한 결과 보통포틀랜드시멘트의 경우 SO_4^{2-} 이온의 투과량은 2.32×10^{-8} mol/cm² 이고, Cl^- 이온의 투과량은 12.3×10^{-5} mol

/cm² 이며 시멘트 40%, 슬래그 50%, white carbon 10%를 혼합한 시편의 Cl^- 이온의 투과량은 2.9×10^{-5} mol/cm² 이었다. 이 값에서 구한 SO_4^{2-} 이온의 절보기확산계수는 10^{-11} cm²/sec의 값을 가지며 Cl^- 이온의 절보기확산계수 10^{-9} cm²/sec에 비하여 훨씬

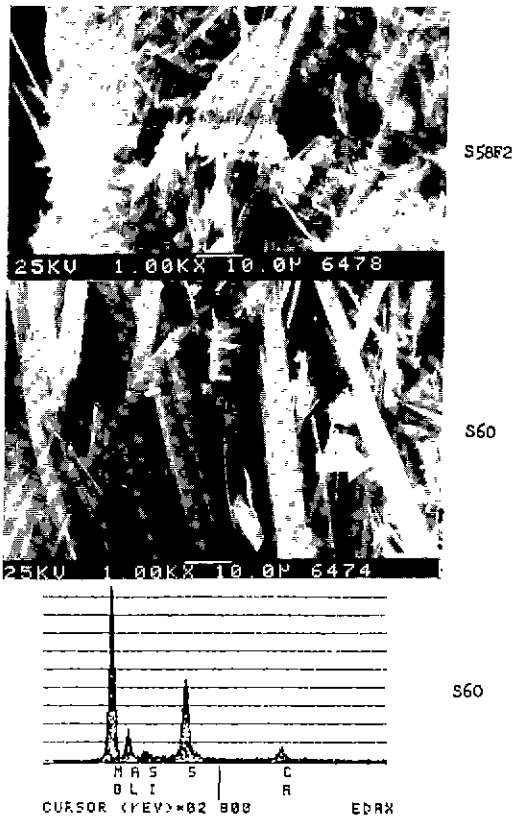


Fig. 3. SEM micrographs and EDS curve for hardened cement paste of S58F2 and S60 specimens for 20 days (outside).

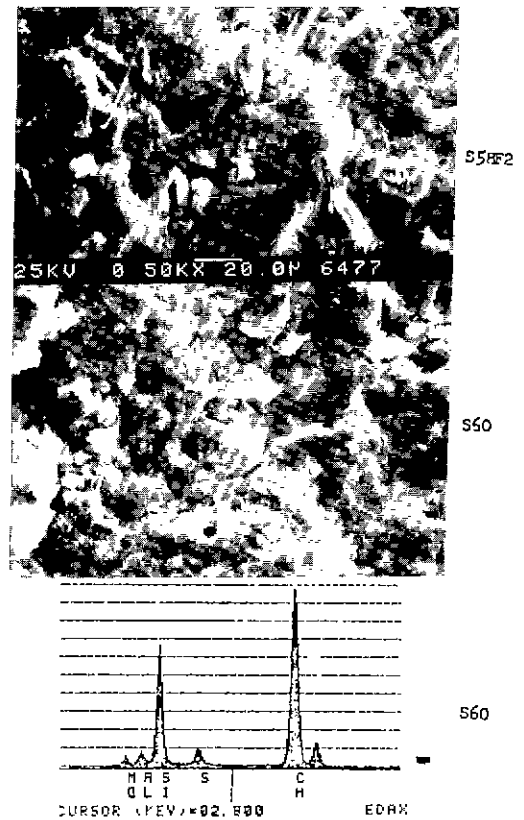


Fig. 4. SEM micrographs and EDS curve for hardened cement paste of S58F2 and S60 specimens for 20 days (inside).

적었다.

SO₄²⁻ 이온의 확산도 Cl⁻ 이온의 경우와 같이 전기 양성반투막의 성질을 갖기는 하나 확산현상은 PH, 공존양이온등 많은 인자에 의하여 지배되고 있다. SO₄²⁻ 이온은 시멘트 경화체중 칼슘알루미늄네이트와 반응하여 ettringite 를 생성하거나, Ca²⁺ 이온과도 반응한다.

Cl⁻ 이온은 시멘트페이스트내에서 friedel's salt (3CaO · Al₂O₃ · CaCl₂ · 12H₂O)를 생성하며 고정되나, 확산속도가 느린 SO₄²⁻ 이온은 미리 생성된 friedel's salt와 반응하며 ettringite 를 만든다.

시멘트 경화체의 해수성분에 의한 열화현상은 많은 인자에 의하여 지배되며 그 중에서도 해수중의 Cl⁻ 이온과 SO₄²⁻ 이온이 시멘트 수화물과 반응하는 침식작용을 주요인자로 보는 견해가 지배적이다. 수화생성물중의 하나인 Ca(OH)₂는 모세공극을 통하여 해수에 용출되고 따라서 해수의 침입도 쉬워진다. 또 시멘트

경화체중의 Ca(OH)₂와 반응하여 석고와 Mg(OH)₂를 생성하고 석고의 일부는 칼슘알루미늄네이트 수화물과 반응하여 역시 ettringite 를 생성한다.

topochemical 적으로 생성된 ettringite 는 팽창발현성이 되나 공극에서 회합한 SO₄²⁻, Ca²⁺, Al³⁺이온에 의하여 생성된 ettringite 는 강도발현성에 기여하기도 한다.¹⁰⁾

석고도 해수에 의하여 모세공극을 통하여 용출되어 시멘트 경화체의 다공화를 촉진하기도 한다. 해수에 의한 가용성분의 용출로 생긴 모세공극과 콘크리트의 열화는 해수의 침입을 더욱 쉽게하여 침식작용이 커진다.

슬래그를 시멘트에 치환첨가함에 따라 내해수성이 증진되었다. 이는 슬래그의 첨가량이 많을수록 시멘트량이 상대적으로 줄어들어 Ca(OH)₂와 칼슘알루미늄네이트의 량도 감소된 것으로 본다.

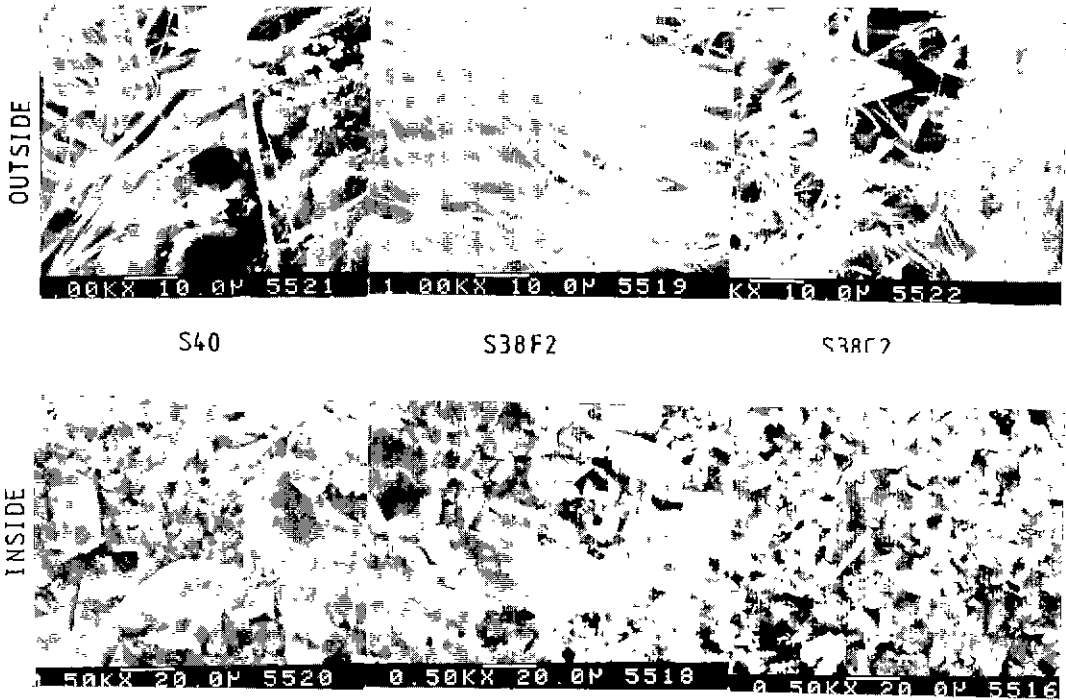


Fig. 5. SEM micrographs for hardened cement paste of various specimens for 20 days (S40 series).

내식성은 $MgSO_4$ 의 농도에 따라 좌우되는데 0.64 %의 저농도에서 고로시멘트는 저항성이 있어 12개월에서도 강도가 떨어지지 않았으며,⁷⁾ 또 시멘트 경화체를 2.5% $MgSO_4$ 용액에 담그어 저항성을 검사한 결과 칼슘알루미네이트성분이 적은 것이 좋았다는 보고도 있다.⁸⁾

4. 결 론

시멘트의 내해수성을 검토하기 위하여 보통포틀랜드 시멘트에 슬래그, silica fume 및 white carbon을 첨가하여 만들어진 시멘트 경화체에서의 SO_4^{--} 이온의 확산을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시멘트 경화체는 바닷물의 침입을 받아 $Ca(OH)_2$ 는 보세공극을 통하여 용출되어 나오고 이때 SO_4^{--} 이온은 석고를 형성하며 이 석고의 일부는 칼슘알루미네이트 수화물과 반응하여 ettringite를 생성한다.

2. 시멘트 경화체에서의 SO_4^{--} 이온의 투과는 Cl^- 이온에 비하여 훨씬 적다. 보통포틀랜드시멘트 경화체

에서의 SO_4^{--} 이온의 질보기확산계수는 $0.61 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ 였으며, 여기에 슬래그와 silica fume 및 white carbon을 첨가했을 때의 투과량은 더욱 작아져, 슬래그 60%를 가하였을 경우 질보기확산계수는 $0.13 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 / \text{sec}$ 였다.

[감사의 글]

본 연구는 한국 과학재단 차원연구비 지원으로 이루어 졌으며 이에 감사의 뜻을 포함합니다

REFERENCE

1. P.K. Mehta, "Mechanism of sulfate attack on portland cement concrete-another look", *Cem. Concr. Res.*, 13, 401-406(1983).

2. 西 晴哉, 冲村廣武, 今井友宏, “セメントペースト硬化體の耐硫酸鹽・耐硫酸性についての一考察,” *セ技年報*, **35**, 77 ~ 81 (1981).
3. 신도철, 송태응, 한기성, 최상훈, “시멘트 클린커 광물의 수화에 미치는 이수성분의 영향 (I) SO_4^{2-} 및 Cl^- 이온에 의한 영향,” *요업학회지*, **23** (1), 77 ~ 85 (1987).
4. 민경소, 김태현, 최상훈, 한기성, “슬래그-구산질 미분말을 함유하는 시멘트 경화체 중에서의 이온의 확산 (I) Cl^- 이온의 확산,” *요업학회지*, **24** (3), 282 ~ 288 (1987).
5. 岩崎 岩次, 内海 謙, 萩野 堅, 小澤竹二郎, “微量の硫酸イオンの新比色定量法” *日本化學雜誌*, **79** (1), 32 ~ 50 (1958).
6. 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).
7. W.Riedel, R.Bimberg, M.Häwecker, Ch. Göhring, “Influence of cement minerals on the corrosion resistance of portland cements in magnesium salt solution” *Zement-Kalk-Gips*, **24**, 283(1971).
8. 小林和一, 岡林茂生, 片岡信裕, “各種セメントの耐硫酸鹽性に關する研究,” *セ技年報*, **28**, 116 ~ 120 (1974).
9. 尾野幹也, 永嶋正久, 大塚邦夫, 伊藤隆明, “セメント硬化體に與える 海水の化學的侵食のメカニズム,” *セ技年報*, **32**, 100 ~ 103 (1978).
10. 牛由宏隆, 岩倉博之, 福永敏宏, “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).