

시멘트 경화체 중에서의 Cl^- 의 확산과 세공용액의 pH에 미치는 혼화재의 영향

Influence of Blending Materials on Cl^- Diffusion and pH of Pore Solution in Cement Pastes

김 남 중* 최 상 흘** 정 재 동*** 한 기 성****
Kim, Nam Jung Choi, Sang Heul Jaung, Jae Dong Han, Ki Sung

요 약

보통 포틀랜드 시멘트에 수쇄고로 슬래그, 플라이 애쉬, 실리카흄 등을 치환첨가한 시멘트 페이스트 경화체를 통한 Cl^- 이온의 겔보기 확산계수를 구하고 경화체에서 추출한 세공용액의 Cl^- 와 OH^- 의 농도를 측정하고 시멘트 경화체에 의한 Cl^- 이온의 결합능력을 구하였다.

Cl^- 이온의 확산계수는 W/C의 증가에 따라 증가하였으며, 혼화재를 치환첨가한 경우 감소하였다. 세공용액의 Cl^- 이온의 농도 및 OH^- 이온의 농도도 혼화재의 첨가로 감소하였다.

Abstract

Apparent diffusion coefficients of Cl^- ions through hardened cement pastes(HCP), which were partly substituted blast furnace slag, fly ash and silicafume for ordinary Portland cement, were determined. Also, Cl^- and OH^- concentration of pore solutions which were extracted from HCP and the capacities of the HCP to bind Cl^- were determined.

Diffusion coefficients of Cl^- ions through HCP were increased with water cement ratio(W/C), but decreased with addition of the blending materials. On the contrary, Cl^- and OH^- concentration of the pore solutions were reduced by adding the blending materials.

1. 서론

시멘트 구조물의 열화에 대한 저항성은 경화체가 노출되어 있는 환경과 시멘트 경화체의 미세 구조 및 화학조

성등에 의존한다.^(1~4) 특히 해양 구조물과 콘크리트 도로 등에서 해수와 해빙제에 존재하는 Cl^- 이온의 침투는 구조물내의 철근의 부식을 촉진시켜 콘크리트 구조물의 내구성을 떨어뜨리는 중요한 원인이 되고 있다.

시멘트 구조물에서의 Cl^- 이온은 골재 등의 원료에서 기인하는 것과 외부에서 침투하는 것으로 나뉠 수 있으

* 한양대 공대(현재 (주)유니온), ** 한양대 공대 교수
*** 동양중앙연구소, **** 인하대 공대

며, 존재형태는 시멘트 수화물과 결합된 것과 세공용액에 존재하는 유리 Cl^- 로 분류할 수 있다.⁽⁵⁾

Cl^- 이온의 침투에서 일어나는 철근 부식에 직접적인 영향을 미칠 수 있는 것은 철근 표면에서의 세공용액의 화학조성이며, 세공용액에서 Cl^- 이온의 농도는 시멘트 경화체가 노출된 표면에서 Cl^- 농도와 시멘트경화체를 통한 Cl^- 이온의 확산속도에 의존한다.^(7~11) 또한 시멘트 구조물내의 철근부식에 영향을 미치는 또 다른 인자로서 세공용액의 pH를 함께 고려해야 한다. 이런 관점에서 시멘트 경화체에서의 염화물 고정, $[Cl^-]/[OH^-]$ 비 등에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다.^(12~15)

본 연구에서는 고로 슬래그, 플라이 애쉬, 실리카 함 등의 잠재적인 수경성을 갖는 물질을 보통 포틀랜드 시멘트에 치환첨가시, 경화체의 미세구조 형성과 Cl^- 확산에 미치는 영향을 알아보았다. 또한 이들 물질의 치환 첨가시 시멘트 경화체에 의한 Cl^- 의 결합능력과 세공용액의 Cl^- 와 OH^- 의 농도 변화를 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1. 출발원료

시멘트는 국내에서 시판되는 1종 보통 포틀랜드시멘트를 사용하였고, 혼화제로서는 고로수쇄슬래그, 플라이 애쉬, 실리카흄을 사용하였다.

Table 1과 Fig.1은 각 혼합성분의 화학조성과 X선 회절분석(target: $CuK\alpha$, scanning speed: $10^\circ/\text{min}$, full scale: 2000 cps) 결과이다.

슬래그는 염기도($CaO+MgO+Al_2O_3/SiO_2$)가 1.84인 비정질상이고, 플라이 애쉬는 염기도가 0.62이고, quartz와 mullite상이 함유되어 있는 구상이며, 실리카흄은 비중이 2.24이고 비표면적이 $180,000\text{cm}^2/\text{g}$ 인 미립자로 SiO_2 의 비정질상의 특징을 보이고 있다.

혼화제로는 시판되고 있는 naphthalene sulphonic acid-formaldehyde condensate계의 고성능 감수제(이하 SP)를 사용하였다.

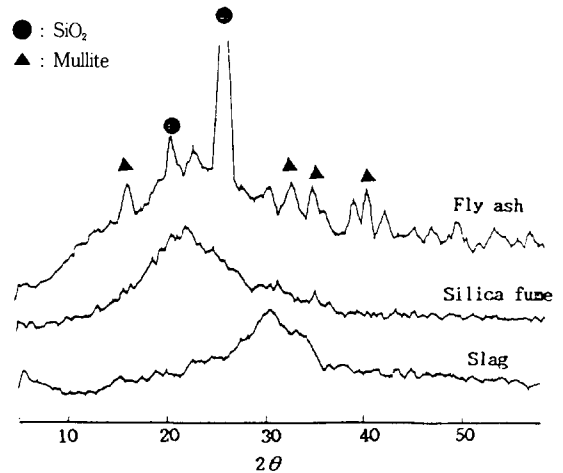


Fig.1 XRD patterns of blending materials

2.2. 시멘트 페이스트 경화체를 통한 Cl^- 의 확산

2.2.1. Cl^- 의 이온의 확산 실험

출발원료를 Table.2에 표시한 것과 같은 비율로 혼합하여 반죽하였고 반죽한 시료를 원관형(지름 9cm, 두께 0.5cm)으로 성형하고, 25℃의 항온 항습실에서 2일간 양생하고 탈형하여 12일간 수중양생하였다. 양생후 일정 두께(0.2cm)로 연마하여 시멘트 페이스트 경화체시편을 제조하였으며, Fig.2의 확산셀에 장착하였다.⁽¹⁸⁾

확산셀의 1실에는 0.5N NaCl수용액을, 2실에는 증류수를 넣어 농도차를 주고 일정시간마다 2실에서 일정량의 용액을 채취하여 투과한 Cl^- 이온의 양을 측정하였다. 정량은 $AgNO_3$ 용액으로, di-chlorofluorescein을 흡착지시약으로 하여 침전법⁽¹⁹⁾으로 적정하였다.

확산실험이 끝난 시편은 아세톤으로 세척후 D-dry 방법으로 건조하여 X선 회절분석과 열분석으로 생성된 수화물을 조사하였으며, SEM-EDS 분석으로 파단면을 관찰하였다. 또 수은압입법(Mercury Intrusion Porosimeter, 이하 MIP)과 질소흡착법(N_2 gas adsorption method, 이하 BET)으로 기공분포와 기공율을 조사하였다.^(20~22)

Table 1. Chemical composition of ordinary portland cement and blending component

| | Ig.loss | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | Na_2O | K_2O | Total | Blaine (cm^2/g) |
|---------|---------|---------|-----------|-----------|-------|------|---------|--------|---------|-----------------------------------|
| OPC | 1.17 | 21.13 | 5.90 | 2.97 | 62.28 | 3.25 | 0.04 | 0.94 | 100.023 | 3.216 |
| Slag | 0.68 | 34.54 | 13.74 | 0.41 | 43.04 | 6.75 | 0.10 | 0.05 | 99.31 | 4.922 |
| Fly ash | 9.00 | 59.60 | 24.98 | 3.63 | 2.19 | 0.58 | - | - | 99.78 | 3.922 |
| S.Fume | 2.15 | 93.40 | 0.01 | 1.54 | 0.51 | 1.08 | 0.35 | 2.15 | 100.83 | * 18.02 m^2/g |

* BET 비표면적

Table 2. Mix proportion of sample

| | Materials and Additives | | | | | Remarks |
|-----------|-------------------------|-----|----|----|-----|---------------------------------|
| | OPC | BFS | FA | SF | SP | |
| OPC | 100 | - | - | - | - | -experiment temperature : 25±2℃ |
| OPCS | 100 | - | - | - | 2.0 | -W/C=0.4, except for |
| OPCS(0.3) | 100 | - | - | - | 2.0 | OPCS(0.3) W/C=0.3 |
| OPC(0.5) | 100 | - | - | - | - | -OPC: ordinary portland cement |
| BFS20 | 80 | 20 | - | - | - | |
| BFS40 | 60 | 40 | - | - | - | -BFS: blast furnace slag |
| BFS60 | 40 | 60 | - | - | - | |
| FA10 | 90 | - | 10 | - | - | -FA: fly ash |
| FA20 | 80 | - | 20 | - | - | -SF: silica fume |
| SF10 | 90 | - | - | 10 | 0.8 | |
| SF20 | 80 | - | - | 20 | 1.6 | |
| SF30 | 70 | - | - | 30 | 2.5 | |
| SF20(0.6) | 80 | - | - | 20 | - | |

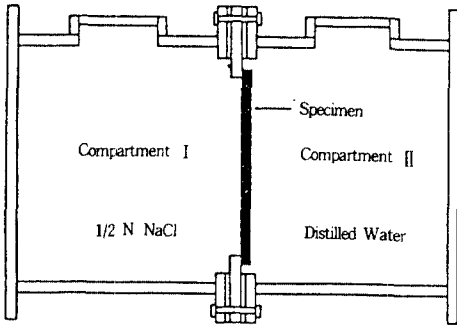


Fig.2 Diffusion cell.

2.2.2. Cl⁻이온의 투과량과 확산계수

시멘트 경화체를 통한 이온의 확산이 준 안정상태로 진행되며 Fick의 제1법칙을 따른다고 가정하여 투과량을 구하고, 시간에 따른 투과량의 변화로부터 확산계수를 구하였다.⁽²³⁾

Cl⁻이온의 단위 면적당 투과량 Q_{Cl}은

$$Q_{Cl} = (C_{Cl}^{(n)} + \frac{\Delta V}{V_{II}} \sum_{i=1}^{n-1} C_{Cl}^{(i)}) \frac{V_{II}}{A}$$

C_{Cl}⁽ⁿ⁾ : n번째 뽑아낸 용액의 Cl⁻이온 농도

V_{II} : 2실의 용액량(=1200ml)

ΔV : 뽑아낸 용액의 량

A : 시편의 면적

겉보기 확산계수 D_{Cl}은

$$D_{Cl} = \frac{\Delta Q_{Cl}}{\Delta t} \times \frac{d}{\Delta C}$$

ΔQ_{Cl} : 시간Δt사이 에 투과한 Cl⁻이온 양

d : 경화체 판의 두께

ΔC : 1실과 2실의 농도구배, 1실의 농도는 투과량에 비해 거의 변화가 없으며 따라서 ΔC는 약

$$\frac{1}{2} N \text{으로 가정하였다.}$$

2.3. 시멘트 페이스트 경화체 세공용액의 Cl⁻와 OH⁻의 농도

시멘트 경화체의 세공 용액을 압출하여⁽²⁴⁾ Cl⁻이온과 OH⁻이온농도 측정용 시료로 하였다. Table 2중에서 시료를 OPC, BFS40, BFS60, FA10, FA20, SF10, SF20 조성의 시료를 W/C를 0.4로 반죽하고, 직경 4.5cm의 폴리비닐병에 약 100g을 넣어 밀봉하여 25℃에서 14일 양생 후 시편을 탈형하여 0.5N NaCl 용액(Ca(OH)₂ 포화 용액)의 침지용액에 침지하였다. 일정기간 양생 후, 침지 용액에 침지한 시편과 침지하지 않고 양생한 시편을 각각 약 9,000Kgf/cm²의 압력을 가해 약 2ml~3ml의 세공용액을 압출해 내었다.

압출해낸 용액을 증류수로 희석하여 침전적정법과 pH meter로 Cl⁻과 OH⁻의 농도를 측정하였다.

한편 침지용액에서 침지시켰던 시편을 105℃에서 항량이 될 때까지 건조하여 분쇄한 후 HNO₃에 용해시켜 침전적정법으로 시멘트 경화체에 침투한 Cl⁻량을 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Cl⁻ 이온의 확산

3.1.1. 시멘트 페이스트의 기공구조와 확산계수

Cl⁻이온의 투과량으로 부터 계산한 Cl⁻이온의 확산계수를 Fig.3에 나타내었다. 모든 시편에서 시간의 증가에 따라 확산계수는 감소하고 있다. 이는 수화반응의 계속적인 진행과 더불어 치밀한 미세구조의 형성에 기인하는 것으로 보인다.

시멘트 경화체를 통한 이온의 확산은 기공의 크기와 분포에 밀접한 관계가 있으며 본질적으로 기공구조가 연속적인가 불연속적인가에 따른다. 기공의 입구경이 100nm이상의 모세관 공극이 이온의 확산에 기여할 가능성이 높으며 이 기공들의 재명에 따른 변화가 확산종의 투과도를 결정하는 것으로 보인다.⁽¹⁾ 확산 실험이 끝난 시편을 MIP, BET를 이용하여 기공량을 측정 한 결과는 Table 3과 같다. 보통 포틀랜드 시멘트 경화체의 경우

W/C가 감소함에 따라 기공량도 감소하고 확산계수도 감소하였는데(Fig.3) W/C가 0.5에서 0.3으로 감소하였을 때 확산계수는 대략 반으로 감소하였다.

Table 3. Pore volume and surface area in the hardened cement pastes determined with Mercury Intrusion Method, N₂ Adsorption Method.(after hydration of 50days)

| | Mercury Intrusion Porosity | | N ₂ Adsorption Method | |
|-----------|------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|
| | Intrusion Pore Volume (ml/g) | Pore Surface Area (m ² /g) | Pore Volume (ml/g) | Pore Surface Area (m ² /g) |
| OPC | 0.1048 | 41.75 | 0.0914 | 51.46 |
| OPCS | 0.0702 | 38.94 | 0.0681 | 33.50 |
| OPCS(0.3) | 0.0838 | 37.91 | 0.1159 | 42.99 |
| OPC(0.5) | 0.2331 | 78.37 | 0.1398 | 57.53 |
| BFS20 | 0.1245 | 74.99 | | |
| BFS40 | 0.1094 | 75.65 | 0.0639 | 23.54 |
| FA20 | 0.2255 | 72.02 | 0.0878 | 35.90 |
| SF10 | 0.1255 | 66.04 | 0.1012 | 35.20 |
| SF20 | 0.1172 | 82.15 | 0.0927 | 35.78 |
| SF20(0.6) | 0.1511 | 33.77 | | |

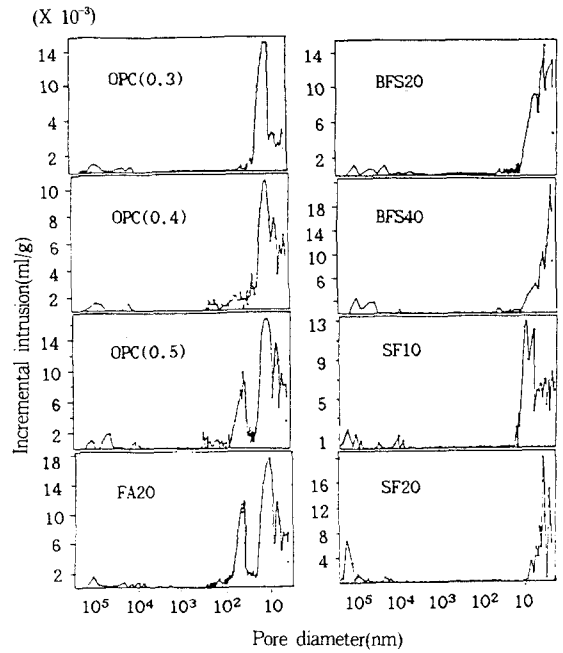


Fig.4 Pore size distribution of hardened cement pastes by mercury intrusion method.(after hydration of 50days)

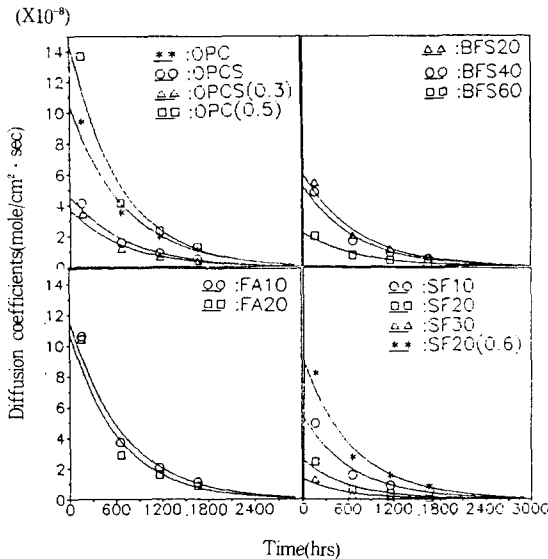


Fig.3 Diffusion coefficient through hardened cement pastes.

Fig.4와 5는 MIP로 측정된 기공분포이며 Fig.6은 BET로 측정된 기공분포이다. OPC 시편에서 W/C=0.4의 경우 최대기공경을 갖는 피크가 10nm보다 약간 큰 쪽으로 존재하고 전체적으로 대부분의 기공은 5nm~50nm의 기공을 가지고 있으며 W/C=0.5인 경우 50nm~

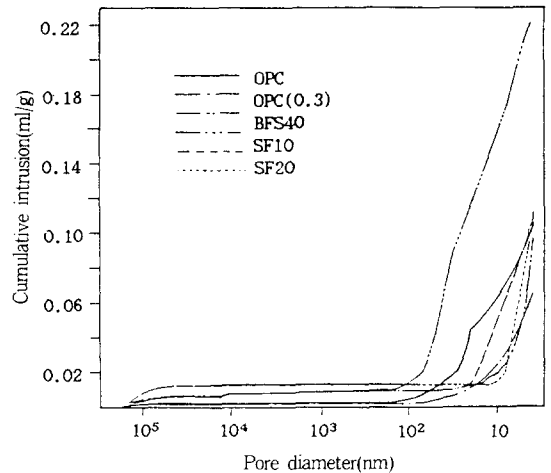


Fig.5 Cumulative pore size distribution of hardened cement pastes by mercury intrusion method.(after hydration of 50days)

100nm사이의 기공이 상당량 존재하고 있음을 볼 수 있으며 전체 기공량이 약 2배가량 증가하였다. SP제를 첨가하여 W/C=0.3으로 한 경우 10nm 부근에 집중되어 있었다. BET로 측정된 기공분포도에서 보면 대부분의 기공분포는 2nm 근처로 갈수록 기공량이 증가하고 있으며 W/C가 줄어들수록 기공량이 감소하고 있음을 보이고 있다.

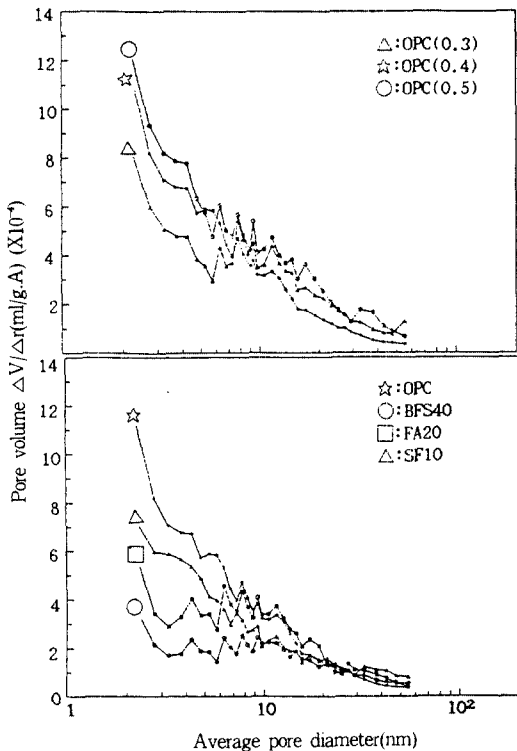


Fig.6 Pore size distribution of hardened cement pastes by N_2 adsorption method.(after hydration of 50days)

SP제를 첨가한 경우는 기공분포는 큰 차이가 없으나 기공량이 감소하였다.

슬래그를 치환첨가한 시멘트 경화체에서의 확산계수는 슬래그첨가량이 증가함에 따라 작아졌다. BFS20의 경우 최대기공량을 갖는 피크가 OPC 보다 작은 10nm이하에서 존재하며 슬래그 치환량이 증가할수록 기공분포가 더 작은 쪽으로 이동한다. 이것은 슬래그의 반응으로 CaO/SiO_2 (이하 C/S)비가 낮은 C-S-H 생성량이 증가하면서 큰 모세관 기공은 줄어들고 작은 기공의 증가에 인한 것으로 보인다.

기공분포는 수화생성물의 양과 생성물의 화학조성에 따라 달라지는 것으로 보인다. 비교적 수화 초기에서는 슬래그 치환량과 분산상태, 슬래그의 반응속도 등이 복합적으로 작용하는 것으로 보여지는데, fresh paste 상태에서 슬래그의 미세 분말이 균일하게 분산되어 치밀한 미세 구조를 형성하므로⁽²⁵⁾ 생성된 수화물이 비교적 적은 수화 초기에서도 OPC보다 낮은 확산계수를 보이는 것으로 해석되어진다.

플라이 애쉬를 혼합한 시멘트의 경우 플라이 애쉬도

$Ca(OH)_2$ 의 존재시 수화하여 낮은 C/S 비를 갖는 수화물을 형성한다. 플라이애쉬 치환첨가시는 300시간까지는 큰 확산계수를 보이고 있으나 재령이 지남에 따라 급격히 줄어들어 1000시간 이후는 낮은 확산 계수를 보이고 있다. 이것은 재령이 지남에 따라 포졸란 반응으로 생성되는 치밀한 C-S-H수화물이 모세관 공극을 채움으로써 겔 기공량이 증가하고 확산종의 투과경로인 모세관 기공이 줄어들기 때문인 것으로 보인다.⁽²⁶⁻²⁷⁾ MIP로 측정된 기공분포를 보면 50~100nm 사이의 기공이 다량 존재하고 있으며 전체 기공량이 OPC나 슬래그 치환의 경우보다 크다.

실리카흙을 치환 첨가한 경우 치환량이 증가함에 따라 확산계수는 급격히 감소하였다. 이것은 실리카흙의 포졸란 반응성이 매우 크고, 치환된 실리카 미립자가 micro-filler의 효과로 치밀한 미세구조를 형성함에 기인한다.⁽²⁶⁻²⁸⁾

W/C를 조절하기 위하여 첨가한 SP 제의 분산효과도 수화 초기의 낮은 투과량과 확산계수에 기여한 것으로 생각된다. SF20(0.6)은 SP제를 첨가하지 않은 경우와 같은 주도를 얻기위하여 W/C를 0.6으로 하였는데 초기 OPC보다 큰 확산계수를 보였으나 300시간 이후부터는 매우 낮은 확산계수를 보이고 있다. 이 포졸란 반응으로 생성되는 수화물이 Cl^- 이온의 확산경로를 막는데 유효하게 작용하기 때문인 것으로 보인다.⁽²⁸⁾

3.1.2. 수화물과 확산계수와와의 관계

기공구조와 확산계수의 관계에 대한 분석을 통해 볼 때, 경화된 시멘트 페이스트에서의 Cl^- 의 확산은 수화가 진행됨에 따라 감소하며 전체 기공량보다는 기공분포, 수화물이 형성되는 위치와 형태에 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 즉 확산종의 투과는 수화반응에 의해 생성되는 수화물이 모세관기공을 적절히 막는 자리에서 형성될 때 감소하게 된다.

OPC의 수화반응시 세공용액에서 석출되는 $Ca(OH)_2$ 결정상은 이온의 투과를 방해하는 효과가 크지 못하나 포졸란반응으로 형성되는 C-S-H, 알루미늄에이트 수화물 등은 모세관 기공을 막는 위치에 형성되어 있으므로 이온의 투과도가 감소하는 것으로 생각된다.⁽²⁸⁾

Fig.7은 확산실험 후 경화체의 X선 회절 분석도로 $Ca(OH)_2$ 와 C-S-H 및 Friedel's Salt($d=7.9\text{\AA}$)의 생성이 보이는데 혼합시멘트의 경우 치환량이 증가함에 따라 $Ca(OH)_2$ 의 생성이 상대적으로 적었다.

Fig.8은 확산실험 후 시멘트 페이스트 경화체에 대한

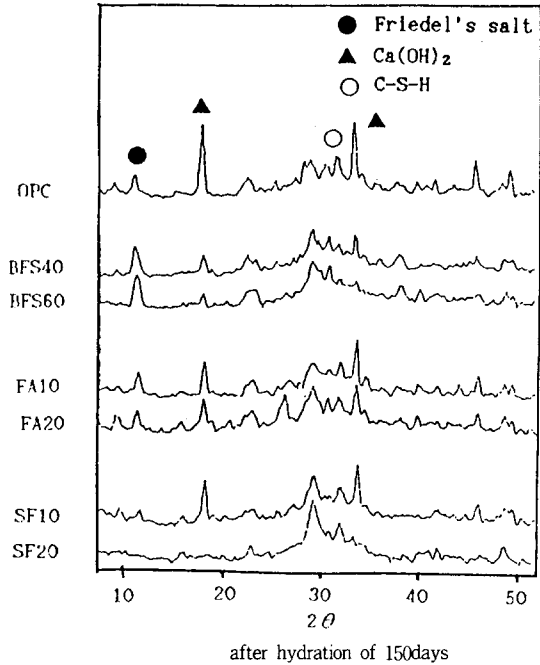
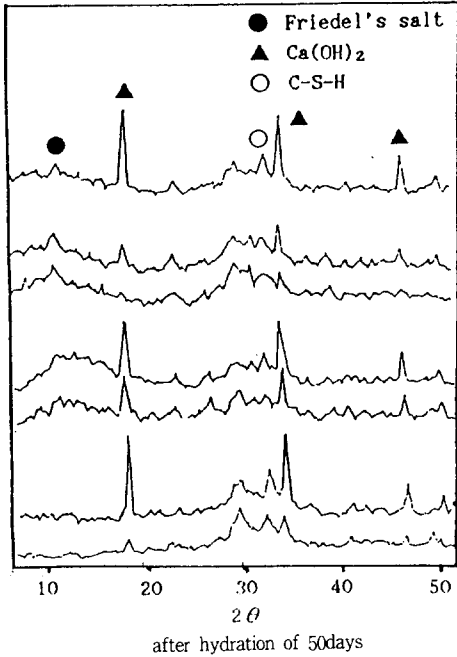


Fig.7 XRD patterns of hardened cement pastes after diffusion experiment.

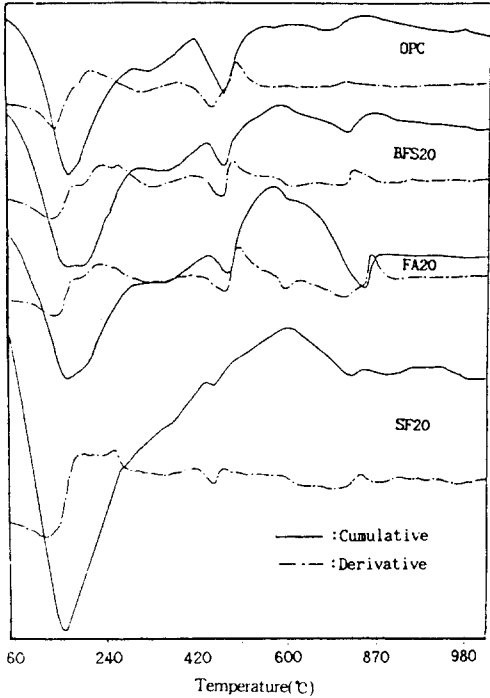
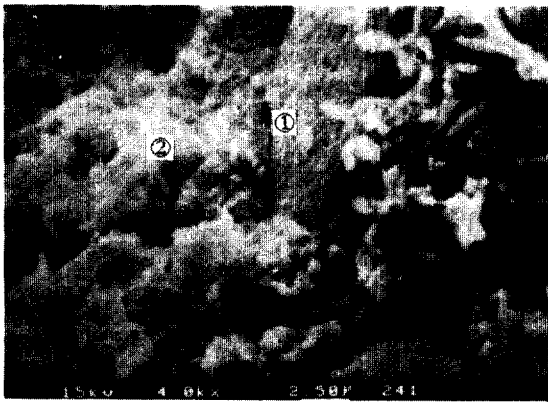


Fig.8 DTA curves of hardened cement pastes.(after hydration of 50days)

열분석 결과이다. 140°C-400°C의 큰 흡열피크는 C-S-H 계 수화물의 탈수에 의한 것이며 500°C 근처의 흡열피크는 Ca(OH)₂의 탈수에 의한 것이다. 혼화재의 치환량이 증가할수록 Ca(OH)₂의 생성량이 감소함을 볼 수 있다. 플라이애쉬를 치환 첨가한 경우 약 700°C 근처에서 미연 소 탄분의 산화반응으로 보이는 발열 피크와 증량감소를 볼 수 있다. 실리카흙을 치환첨가한 경우 수화생성물중 C-S-H량은 증가하고 Ca(OH)₂의 감소현상이 현저하다. 이것은 실리카흙의 반응성이 큼에 기인하는 것으로 보인다.

확산실험이 끝난 시멘트 페이스트 경화체의 파단면의 SEM-EDAX 분석결과 수화물에 있는 Cl⁻이온을 검출할 수 있었다. Fig.9는 OPC 페이스트 경화체의 SEM-EDAX 분석결과이다. ①은 C/S비가 약 1.75인 C-S-H이며 ②는 C/S비가 약 2.63인 C-S-H이다. 일반적으로 낮은 C/S비를 갖는 C-S-H가 보다 치밀하고 높은 비표면적을 갖는 것으로 알려져 있으며 Al과 Mg가 더 많이 고용되어 있다.

Fig.10은 BFS40 시멘트 페이스트 경화체의 SEM-EDAX 분석결과이다. ①은 C/S비가 1.56인 C-S-H이며 ②는 Si피크가 적고 Al피크가 크며 S피크가 존재하는 것으로 보아 칼슘실포알루미네이트계 수화물과 Cl⁻이온의 화합물로 판단된다. Fig.11은 FA20의 SEM-EDAX



Point analysis

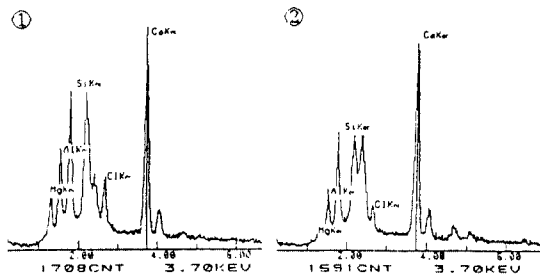
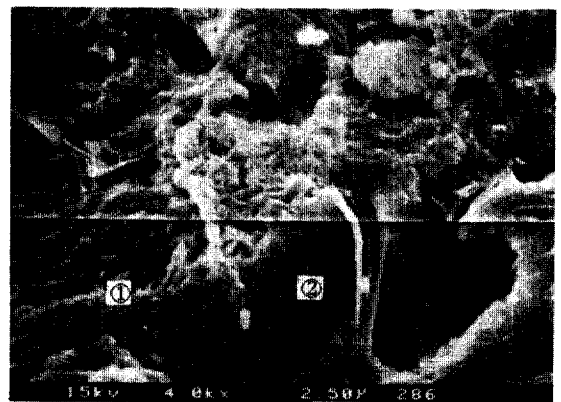


Fig.9 SEM-EDAX of hardened cement pastes(OPC) after diffusion experiment.



Point analysis

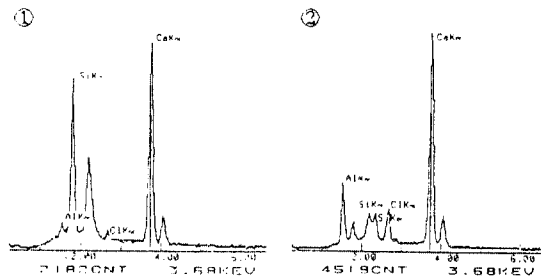


Fig.10 SEM-EDAX of hardened cement pastes(BFS40) after diffusion experiment.

분석결과이다. 구형의 미수화 플라이 애쉬 입자들이 관찰되고 있다. ①은 C-S-H계 수화물, ②는 미수화 플라이 애쉬를 Ca가 풍부한 수화물이 피막을 형성하고 있는 것이 관찰된다. Fig.12는 SF20의 SEM-EDAX 분석결과이다. 비교적 낮은 C/S비의 낮은 수화물이 치밀하게 형성되었음을 볼 수 있다. 또한 파단면 전체에서 Ca(OH)₂ 상의 거의 찾아볼 수가 없었다.

SEM-EDAX 분석결과에서는 결합된 Cl⁻의 양은 Al의 양에 의존함을 볼 수 있었는데 이는 Cl⁻이온이 칼슘알루미네이트계 수화물과 결합하여 Friedel's salt를 형성함에 기인하는 것으로 생각된다.

3.2. Cl⁻의 결합능력과 세공용액

3.2.1. 시멘트 경화체의 Cl⁻ 결합능력

시멘트 경화체에는 상당량의 세공용액이 존재한다. 철근부식, 알칼리 골재반응 등이 이 세공용액과의 반응에 의해 이루어지고 있으므로 시멘트 경화체의 내구성 연구에 있어서 세공용액의 조성은 매우 중요하다고 할 수 있다.

Fig.13은 NaCl용액에 침지한 시편에서 압출한 세공용액의 Cl⁻의 농도를 나타낸 것이다. 세공용액 속의 Cl⁻의 농도는 시멘트 경화체를 통한 확산계수에 비례함을 볼 수 있었다. 시멘트 경화체에서 Cl⁻의 결합능력을 다음식으로 계산하여 Fig.14에 나타내었다.

Binding capacity(%)=

$$[A - B \times 0.035453(S - D)] \times \frac{(C + W)}{(S - A)C} \times 100$$

A: 시편내의 Cl⁻전체량(g/g)

B: 세공용액의 Cl⁻농도(N)

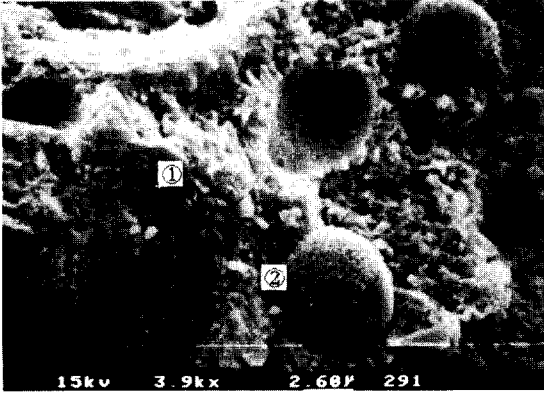
C: 시멘트의 무게(g)

S: 침적 후 시편의 무게(g)

D: 105℃에서 항상(恒量)이 될 때까지 건조시킨 S의 무게(g)

W: 물 무게(g)

혼화재를 첨가한 경우에 있어서 대부분 OPC보다 큰 결합능력을 보이고 있으며 SF20의 경우 OPC보다 작은 것은 미세구조가 치밀하게 형성되어 경화체 내부로의



Point analysis

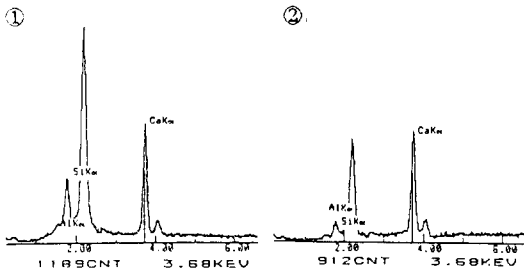
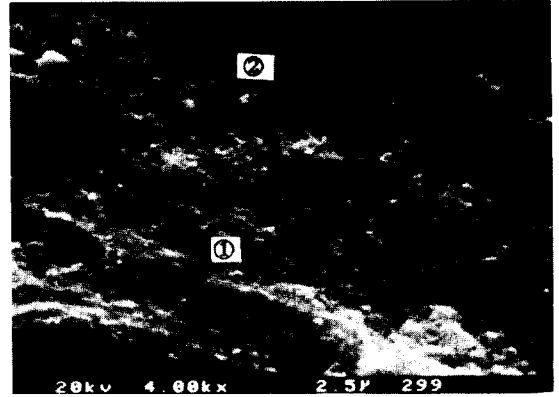


Fig.11 SEM-EDAX of hardened cement pastes(FA20) after diffusion experiment.



Point analysis

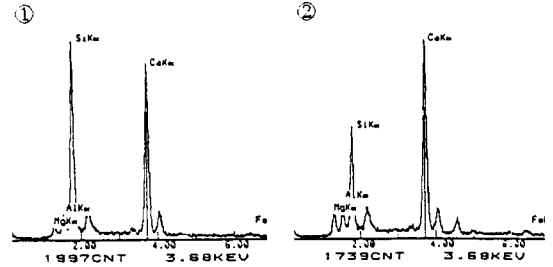


Fig.12 SEM-EDAX of hardened cement pastes(SF20) after diffusion experiment.

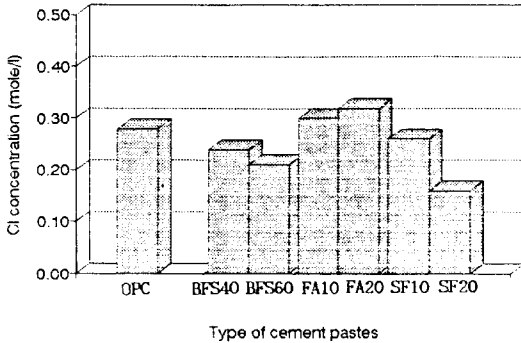


Fig.13 Cl Concentration of pore solution in cement pastes. (Immersed in 0.5N NaCl solution during 4 weeks)

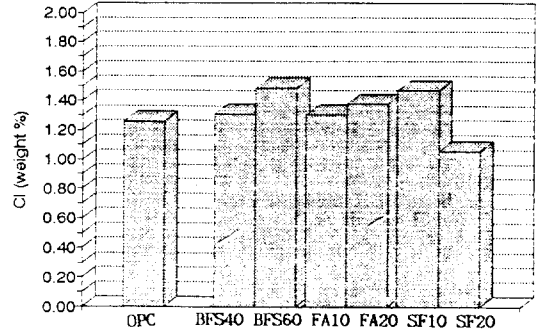


Fig.14 Cl Binding capacity of hardened cement pastes.(Immersed in 0.5N NaCl solution during 4 weeks)

Cl⁻의 확산된 양이 작기 때문인 것으로 보여진다. 이와같은 포졸란 물질의 첨가에 의해 결합능력이 증가하는 것은 미세한 C-S-H겔의 형성으로 비표면적의 증가에 따른 물리적인 흡착과 혼화재를 치환첨가한 경우 Al₂O₃량 (Table 4)에 비례하여 화학적 결합량(Friedel's salts 형성)이 결정되기 때문인 것으로 보인다.

Table 4. Al₂O₃ content of cementious materials.

| Type of cements | OPC | BFS40 | BFS60 | FA10 | FA20 | SF10 | SF20 |
|---|------|-------|-------|------|------|------|------|
| Al ₂ O ₃ content(%) | 5.90 | 9.04 | 10.60 | 7.81 | 9.72 | 5.31 | 4.72 |

3.2.2. 세공용액의 OH⁻농도

Fig.15는 NaCl용액에 침지(沈漬)한 시편에서 압출한 세공용액의 OH⁻농도이다. 세공용액의 OH⁻농도는 혼화재의 염기도와 치환량, 혼화재의 반응속도에 밀접한 관계를 갖는 것으로 보인다. SF10, SF20의 경우에 있어서 혼화재를 OPC와 대체함에 따른 희석효과이상으로 낮은 OH⁻농도를 보이는 것은 BFS나 FA보다 실리카흙의 반응속도가 훨씬 빠르며, 이로 인해 열분석 결과나 X-선 회절분석의 결과에서 확인한 바와 같이, OPC에서 용출되는 Ca(OH)₂를 소진해 버린 결과로 보인다.

철근의 부식은 Cl⁻이온의 부재시는 pH 11.5이하에서 급속히 진행되는 것으로 알려져 있으며, Cl⁻의 존재하에서는 Gouda등에 의하면 철근부식에 대한 OH⁻의 임계농도가 pH 13.5이상으로 높아지며, Hausmann등은 [Cl⁻]/[OH⁻]=0.6을 임계값으로 하여 그 이상일 때 철근부식이 일어난다고 하였다.⁽¹²⁻¹⁵⁾

혼화재의 첨가는 치환에 따른 희석효과와 Ca(OH)₂와 혼화재의 반응등으로 세공용액의 pH저하를 가져오고 있음을 볼 수 있다.

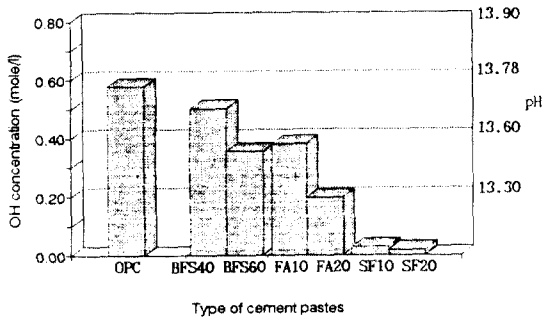


Fig.15 OH⁻ concentration of pore solution in cement pastes. (Immersed in 0.5N NaCl solution during 4 weeks)

4. 결론

1. 보통 포틀랜드 시멘트에 각종 혼화재를 치환 첨가했을 때 Cl⁻의 결보기 확산 계수를 구하고, 확산계수와 기공구조, 생성수화물과의 관계를 검토한 결과는 다음과 같다.

가) 보통 포틀랜드 시멘트에 있어서 Cl⁻이온의 확산계수는 W/C의 감소에 따라 감소하였으며, W/C가 0.5에서 0.3으로 감소하였을 때 확산계수는 대략 반으로 감소하였다. 고성능 감수제의 첨가시 분산

효과에 의해서 치밀한 미세구조를 형성하여 확산계수가 감소하였다.

나) 각종 혼화재를 치환 첨가한 경우 확산계수는 감소하였으며, 특히 슬래그나 실리카흙을 첨가했을 때 그 효과가 컸다. 이는 혼화재의 미세 입자 및 시멘트 수화시 생성하는 수화물이 치밀한 조직을 형성하여 Cl⁻의 확산에 이용될 수 있는 모세관의 기공을 감소시키므로 Cl⁻의 투과를 억제하는데 효과적이었다.

2. 각종 혼화재를 첨가했을 때 시멘트 경화체 내의 세공 용액의 Cl⁻, OH⁻농도, Cl⁻를 고정시킬 수 있는 결합능력을 비교 검토한 결과는 다음과 같다.

가) 세공용액의 Cl⁻의 농도는 경화체를 통한 결보기 확산계수와 비례하여 감소하였다. OH⁻의 농도는 시멘트 화합물의 CaO양과 혼화재의 포졸란 반응성에 비례하여 감소하였다. 실리카흙 첨가의 경우 치환량에 비하여 낮은 OH⁻농도를 보이는 것은 실리카흙의 높은 수화반응성에 의한 것으로 보인다.

나) Cl⁻의 결합능력은 시멘트 경화체내로의 Cl⁻의 확산량과 혼화재의 수화반응성과 수화생성물의 종류에 밀접한 관계를 갖고 있으며 또한 혼합 시멘트의 Al₂O₃량의 증가에 따라 결합능력이 증가함을 보였다.

3. 혼화재의 치환 첨가량이 증가함에 따라 Cl⁻의 결보기 확산계수는 낮아졌지만, 세공용액의 pH도 저하시키는 경향을 보였다. 그러나 적정량의 치환 첨가는 Cl⁻의 침투로 인한 철근 부식의 초기 시작시간을 늘리며 시멘트에 의한 Cl⁻이온의 결합능력이 커짐을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R.E.Oberholster, "Pore Structure, Permeability and Diffusivity of Hardened Cement Pastes and Concrete in Relation to Durability" 8th. Inter.Cong. Chem.Cem., Vol.IV, 323(1986).
2. R.F.Feldman, "Pore Structure, Permeability and Diffusivity as Related to Durability." 8th. Inter. Cong.Chem.Cem., Vol.IV 336(1986).
3. D.M.Roy, "Mechanism of Cement Paste Degradation due to Chemical and Physical Process." 8th. Inter.Cong.Chem.Cem., Vol.IV, 362(1986).

4. F.M.Lea, "The Chemistry of Cement and Concrete" 3rd edition, 501(1971).
5. S.Nagataki, T.H.We, K.Someya, "Binding of External Cl^- and Internal Cl^- in Cement Pastes" 第15回 セメント, 콘크리트 研究討論會 研究報告集 41(1988).
6. 岸谷孝一, 四澤紀昭 他編, "鹽害 메카니즘", 鹽害 (I), 23, 技報堂,(1986).
7. D.E.Gjorv, O.Vennesland, "Diffusion of Chloride Ions from Sea-water into Concrete" *Cem.Con.Res.*, 19, 229(1979).
8. M.Collepari, "Penetration of Chloride Ions into Cement Pastes and Concrete." *J.Ame.Cer.Soc.*, 55, 534(1972).
9. C.L.Page, "Diffusion of Ions in Hardened Cement Pastes." *Cem.Con.Res.*, 11, 359(1981).
10. S.Goto and D.M.Roy, "Diffusion of Ions through Hardened Cement Pastes." *Cem.Con.Res.*, 11, 751 (1981).
11. 後藤誠史, "이온의 擴散と 耐海水性" 第7回 세멘트 若手の會 夏季 세미나 (4-1)(1983).
12. T.C.Hansen, H.Jensen, T.Jehennesson "Chloride Diffusion and Corrosion Initiation of Steel Reinforcement in Flyash Concrete" *Cem.Con.Res.*, 16, 782(1986).
13. O.A.Kayyali, "Chloride Penetration and the Ratio of Cl/OH^- in Pores of Cement Pastes" *Cem. Con. Res.*, 18, 895(1988).
14. F.P.Glasser, K.Luke, M.J.Angus, "Modification of Cement Pore Fluid Composition by Pozzolanic Additives" *Cem.Con.Res.*, 18, 165(1988).
15. K.Byfors, "Influence of Silica Fume and Flyash on Chloride Diffusion and pH Values and in Cement Pastes" *Cem.Con.Res.*, 17, 115(1987).
16. R.S.Barneyback, Jr.S.Diamond "Expression and Analysis of Pore Fluids from Hardened Cement Pastes and Mortars" *Cem.Con.Res.*, 11, 279 (1981).
17. 笠井芳夫, 森山容州, "콘크리트의 改質材料의 展開", 세멘트, 콘크리트, No.500, 130(1988).
18. 민경소, 김태현, 최상홀, 한기성, "슬래그- 규산질 미분말을 함유한 시멘트 경화체 중에서의 이온 확산." *요업학회지*, 24, No.3, 282(1987).
19. Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis 4th ed, 279(1978).
20. 後藤誠史, "세멘트 硬化體と 空隙," 세멘트 콘크리트 化學とその 應用, 28, 세멘트協會, (1987).
21. H.F.W. Taylor and K.Mohan, "Analytical Study of Pore and Extended Portland Cement Pastes; I, II" *J.Ame.Cer.Soc.* 68, 680(1985).
22. S.Diamond "A Critical Comparison of Mercury Porosimeter and Capillary Condensation Pore Size Distribution of Portland Cement Pastes." *Cem. Con. Res.*, 1, 531(1971).
23. 近藤連一, 佐竹 實, 牛山宏隆 "세멘트 硬化體中の 이온의 擴散" 세멘트 技術年報, 28, 58(1974).
24. J.Tritthart, "Chloride Binding in Cement, I. Investigations to Determine the Composition of Pore Water in Hardened cement." *Cem.Con.Res.*, 19, 586(1989).
25. 内川 浩, "混合 세멘트의 水和 および 構造形成に 及ばず 混合材의 效果 (その 3)" 세멘트, 콘크리트, No.484, 28(1987).
26. H.Uchikawa, "Effect of Blending Components on Hydration and Structure Formation." 8th Inter. Cong. Chem. Cem., Vol. I, 249(1986).
27. S.Li and D.M.Roy, "Investigation of Relations between Porosity, Pore structure and Cl^- Diffusion of Fly Ash and Blended Cement Pastes." *Cem. Con.Res.*, 16, 749(1986).
28. H.Uchikawa, S.Ucida, K.Ogawa "Influence Character of Blending Component on the Diffusion of Na and Cl ions in Hardened Blended Cement." 8th. Inter.Cong.Chem.Cem., Vol.IV, 251(1986).
29. G.Y.Shin, F.B.Glasser, "Chemistry of Cement Pore Fluids." *Cem.Con.Res.*, 13, 366(1983).
30. V.A.Kayyali, M.N.Hague, "Effect of Carbonation on the Chloride Concentration in Pore Solution of Mortars with and without Flyash" *Cem.Con.Res.*, 18, 636(1988).

(접수일자 : 1991. 12. 14)