

# 혼합시멘트의 Permeability에 미치는 기공구조에 관한 연구

방완근\* · 김창은 이승헌

〈연세대 세라믹공학과〉

〈군산대 재료공학과〉

## I. 서론

시멘트 경화체에서 이온의 확산 문제는 많은 점에서 중요하다. 그 한가지는 해양구조물에서 내구성 문제이다. 우리나라는 국토가 좁고, 삼면이 바다로 둘러싸여 있다는 점에서 앞으로 해양 개발에 시멘트가 여러 방면으로 많이 사용될 가능성이 높지만, 이에 대한 기초적인 검토가 이루어져 있지 않은 것 같다.

해수중의 이온은 구조물에 좋지 못한 영향을 미치는 것이 많다. 예를들면, 황산이온은 시멘트 경화체의 팽창·파괴의 원인이 되며 염소이온은 구조체중의 철근에 녹 발생의 원인이 된다. 또한, 중금속 및 원자력 발전소에서 발생하는 방사선 물질 등의 유해물질을 시멘트로 고화시켜 처리하는데 유해물질이 확산하여 유출될 위험성이 있다고 생각된다.

이와같은 문제에 있어서 시멘트 경화체중의 이온확산 현상에 대해서 기초적인 지식을 얻는 것은 매우 중요한 것이다. 이와 같은 관점에서 시멘트 경화체중의 이온확산 현상에 대해 많은 연구가 진행이 되고 있지만, 우리나라에서는 이와 같은 연구가 미미한 실정이다.

따라서 본 연구는 시멘트 경화체에서 이온확산

에 미치는 혼합재의 영향을 "Diffusion Cell Analysis"로 조사해 보고자 하였다.

## II. 실험방법

### 1. 출발원료

본 연구에 사용된 시멘트는 국내에서 시판되고 있는 보통포틀랜드시멘트, 혼합재로는 수쇄슬래그, 플라이애쉬를 사용하였고 화학조성은 <표-1>과 같다.

혼합재에서 수쇄슬래그는 분쇄하여 분말도를 약  $3800(\text{cm}^2/\text{g})$ 로 사용하였고 거의 비정질상이었고, 플라이애쉬의 분말도는 약  $3900(\text{cm}^2/\text{g})$ 으로 내부표준법에 의한 QXRD로 분석한 결과 비정질량이 약 60%이었다. <표-2>에 실험에 사용된 4가지 조성을 나타내었다.

### 2. 실험장치

<그림 1>에 본 실험에 사용한 이온확산장치를 나타내었다. <표-2>에 나타낸 조합으로 시편을 제조하여 91일 양생후 약 5mm두께로 cutting하여 cell 가운데에 장치한 후 한쪽에는 1M-NaCl

Chemical Composition of raw materials

<표-1>

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Blaine	Density
Cement	21.48	5.29	63.31	3.03	2.8	2.45	-	3200	3.16
Slag	33.4	16.6	42.7	0.5	4.6	0.23	1.6	3800	2.8
Fly ash	58.8	22.5	6.1	5.6	1.7	-	0.93	3900	2.3

Mixing ratio of raw materials

〈표-2〉 (wt %)

	Cement			Design ation
	OPC	Slag	Flyash	
Mixing ratio	100	0	0	91-1
	50	50	0	91-4
	50	0	50	91-5
	60	20	20	91-7

\* W/B=0.45

을 다른 한쪽에는 deionized water를 채운 후 밀봉하여 25°C 항온조에 정치시킨 후 시간에 따라 deionized water쪽의 용액을 소량 채취하여 ICP로 Na<sup>+</sup> 이온을 또한 이온크로마토그래피로 Cl<sup>-</sup> 이온의 양을 측정하였다.

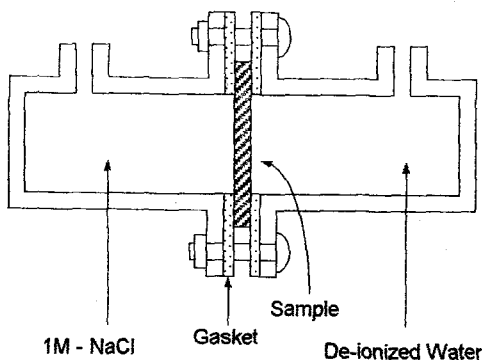
### Ⅲ. 결과 및 고찰

〈그림 2, 3〉은 시간에 따라 채취한 용액의 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> 이온의 농도이다. 91-1 시편의 경우 시간에 따라 상당히 많은 양의 이온이 확산된 것을 알 수 있었고 혼합재를 첨가한 시편에 있어서는 시간에 따라 확산된 양의 증가는 크지 않았다.

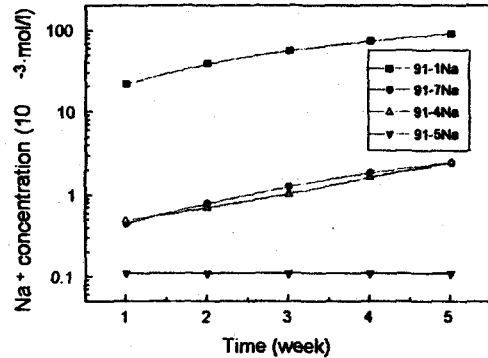
Permeability의 평가는 확산계수 D로 하는데 D는 다음과 같이 농도구배가 구동력인 Fick's 1st law에 따라 구해진다.

$$J = \frac{V}{A} \frac{dC_2}{dt} = \frac{D}{l} (C_1 - C_2) \dots\dots\dots ①$$

식 ①을 정리하면, 식 ②가 된다.



〈그림 1〉 이온확산장치



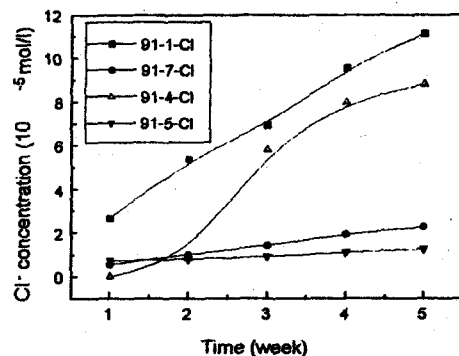
〈그림 2〉 시간에 따른 Sodium 이온의 확산양

$$D = \frac{V \cdot l}{(C_1 - C_2) \cdot A} \cdot \frac{dC_2}{dt} \dots\dots\dots ②$$

(where, l은 sample 두께, A는 용액과 닿는 단면적, V는 용액의 부피, C<sub>1</sub>과 C<sub>2</sub>는 용액농도)

식 ②에 의해 구한 chloride 이온의 확산계수는 91-1시편이 가장 크고 혼합재가 혼합된 91-4, 91-7시편은 확산계수가 낮아지고 특히 91-5시편 즉, 플라이애쉬가 50% 첨가된 시편이 가장 낮았다. Sodium의 경우도 같은 경향이지만 91-1시편의 경우 확산계수가 10배 이상 컸다. 또한, 같은 시편에서 chloride와 sodium의 이온확산계수는 sodium 이온이 10~100배 큰 것은 아래에 나타낸 이온확산에 미치는 요인 이외에 수화 생성물의 조성 및 구조, 계면물성과 같은 요인을 검토해야 한다고 생각되고 앞으로 계속 연구가 진행될 예정이다.

일반적으로 이온확산에 미치는 요인으로 수화도(강도), 기공 크기 및 분포, 총 기공양 등이 있는데 혼합시멘트의 경우 이온확산계수 D<sub>Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup></sub>



〈그림 3〉 시간에 따른 Chloride 이온의 확산양

보통포틀랜드시멘트와 혼합시멘트의  
겉보기 이온확산계수

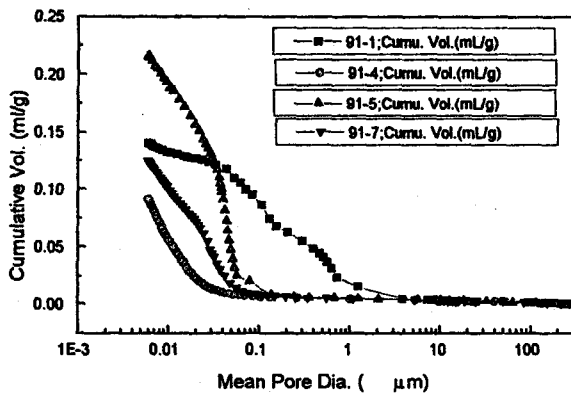
<표-3>

	91-1	91-4	91-5	91-7
$D_{Na^+} (\times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{sec})$	387.8	8.918	0.741	9.689
$D_{Cl^-} (\times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{sec})$	0.481	0.329	0.065	0.286

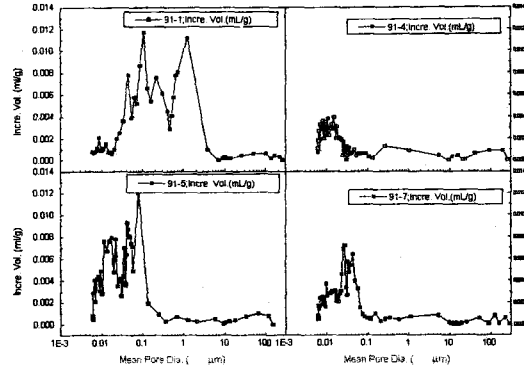
과 강도와 총 기공양과의 연관성은 거의 없었다. 그외에 기공의 연결성(connectivity)과 굴곡도(tortuosity)라는 요인이 매우 중요하다. 이는 여러 연구자들의 의견과 일치하는데 플라이애쉬의 포졸란 반응과 슬래그의 잠재수경성에 의해 생성된 수화물이 큰 기공을 작은 기공으로 나누고 기공을 채움으로써 연결성을 떨어뜨리고, 이온확산 경로를 길게 즉, 굴곡도를 증가시켜 이온확산의 저항성을 증가시키기 때문이라고 생각된다.

또한, opc, slag, F.A cement는 C-S-H 수화물의 C/S비는 각각 2.0~1.7, 1.9~1.6, 1.7~1.0로 혼합재가 첨가될수록 또 slag보다는 fly ash가 C/S비가 낮아진다. 이러한 비표면적이 큰 저칼슘형 C-S-H는 흡착량이 많고, 이온확산에 대한 저항이 크다고 생각된다.

<그림 4.5>는 각 시편의 mercury intrusion porosimeter (MIP)의 누적 및 기공분포 그림이다. 총기공양은 91-5, 91-1, 91-7, 91-4순으로 적어지고 있다. 91-5시편의 경우 총기공양이 제일 큰데 겉보기 이온확산계수는 제일 작았다. 이는 앞에서 언급한 포졸란반응으로 형성된 C/S비가 낮은 C-S-H 수화물에 의해 <그림 5>에서도



<그림 4> 누적기공양

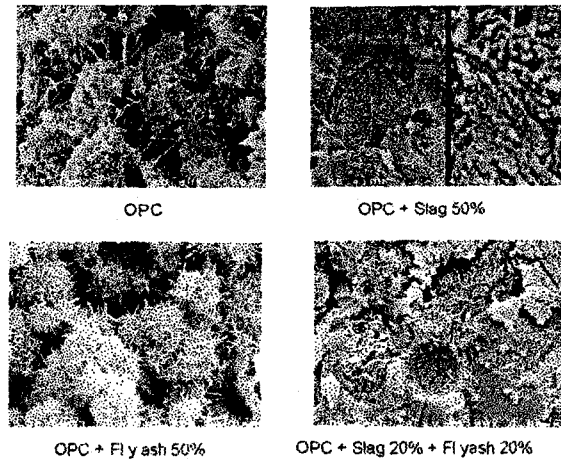


<그림 5> Pore Size Distribution

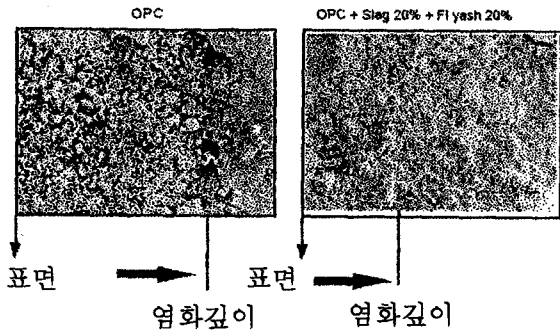
알 수 있듯이 기공크기분포가 작은 기공크기 쪽으로 이동되었기 때문이라고 생각된다. 91-4시편은 총기공량은 제일 적지만 0.1~1μm의 capillary pore가 소량 존재하여 이것에 의한 영향으로 겉보기 이온확산계수가 약간 증가한 것 같다.

혼합재를 넣은 91-4, 5, 7시편은 91-1에 비해 기공크기분포가 작은 쪽으로 이동한 것을 알 수 있다. 또한, 0.02μm 이하의 micro pore가 91-1보다 많아진 것을 알 수 있다.

<그림 6>은 네가지 시편에 대한 미세구조를 나타내고 있는데 보통포틀랜드시멘트 시편에서는 전형적인 시멘트 수화물들을 관찰할 수 있었고, 슬래그가 50% 첨가된 시편을 MIP로 측정된 총기공량은 제일 낮은 것으로 미세구조 또한 치밀한 것을 알 수 있다. 플라이애쉬를 50% 첨가한 시편은 플라이애쉬 입자 주위에 수많은 CSH들이 들



<그림 6> 보통포틀랜드시멘트와 혼합시멘트 경화체의 재령 91일 SEM사진



〈그림 7〉 보통포틀랜드시멘트와 혼합시멘트 경화체를 인공해수에 침적시킨 SEM사진

러싸고 서로 얽혀 기공을 메꾸어 나가고 있는 것을 관찰할 수 있다. 슬래그와 플라이애쉬를 각각 20%씩을 첨가한 시편은 슬래그와 플라이애쉬가 반응하여 치밀한 구조를 이루고 있는 것을 관찰할 수 있다.

〈그림 7〉은 91-1과 91-7시편을 인공해수에 장시간 침적시킨 시편의 단면사진이다. 그림에서 알 수 있듯이 91-7 즉, 삼성분계 혼합시멘트가 91-1시편보다 침식깊이로 볼 때 내해수성이 우수하다고 생각되고, 이러한 경향은 이온확산저항성에 의해 좌우된다고 생각된다. 이에 대해서는 좀 더 연구가 진행중에 있다.

#### IV. 결 론

보통포틀랜드시멘트와 혼합재로 고로수쇄슬래그 or/and 플라이애쉬를 첨가한 혼합시멘트의 이온 permeability에 관한 결론은 다음과 같다.

1. Chloride, sodium 이온의 확산계수는 보통포틀랜드시멘트에 비해 전반적으로 혼합시멘트가 낮았으며, 다음과 같은 순서이다.

OPC > OPC + Slag50% >  
 OPC + Slag20% + FA20% > OPC + FA50%

2. 이온 permeability는 단순히 기공구조만으로는 해석할 수 없지만, 혼합재의 포졸란반응에 의해 낮은 C/S비의 C-S-H의 형성으로 0.02 $\mu$ m 이하의 micro pore양이 증가하여 이온 확산에 대한 저항성이 증가한다고 생각된다.

#### 〈참 고 문 헌〉

1. S. N. Chosh, "Mineral admixtures in cement and concrete", pp494~559, ABI.
2. Richard Helmuth, "Fly Ash in cement and concrete", pp147~165, Portland Cement Association, 1987.
3. K. Wesche, "Fly Ash in Concrete-Properties and Performance-", RILEM, pp 117-136, 1991.
4. "Pore Structure and Permeability of Cementitious Materials", Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 137, pp403~410, 1988, MRS.
5. C. L. Page, N. R. short and A. El Tarras, "Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes", Cement and Concrete Research, Vol. 11, pp395~406, 1981.
6. Min-Hong Zhang and Odd E. Gjorv, "Effect of silica fume on pore structure and chloride diffusivity of low porosity cement pastes", CCR, Vol. 21, pp1006~1014, 1991.
7. 内川 浩, "硬化セメントペースト中のアルカリイオンの擴散に及ぼす高爐水碎スラグおよびフライアッシュ混合の効果", セメント・コンクリート, No. 460, pp20~27, 1985.
8. V. M. Malhotra & P. Kumar Mehta, "Pozzolanic and Cementitious Materials", pp 39~44, 111~132, 1996.