

혼합시멘트 경화체에서의 이온확산에 관한 연구

방원근 · 이승현* · 김창은

연세대학교 세라믹공학과

*군산대학교 재료공학과

(1998년 11월 2일 접수)

A Study on the Diffusion of Ions in Hardened Blended Cement

Wan-Keun Bang, *Seung-Heun Lee and Chang-Eun Kim

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Department of Materials Science & Engineering, Kunsan National University, Kunsan 573-360, Korea

(Received November 2, 1998)

초 록

보통 포틀랜드 시멘트와 플라이애쉬, 슬래그를 혼합한 혼합시멘트 경화체를 이용하여 이온 확산에 미치는 혼합재의 영향과 양이온 공존시 염소이온의 확산에 대하여 고찰하였다. 겔보기 이온확산계수가 보통 포틀랜드 시멘트보다 플라이애쉬와 슬래그를 혼합한 시멘트 경화체가 약 10^{-4} 배로 매우 낮은 값을 나타내었다. 이것은 포졸란 반응에 의해 많은 CSH 수화물이 capillary pore에 형성되어 macro pore가 감소되고 micro pore가 증가되어 이온 확산에 대한 저항이 커졌기 때문이다. 또한, Mg^{2+} 이온 공존시 염소이온의 확산은 증가되었다.

ABSTRACT

Ion diffusion through hardened cement pastes effects durability and by mixing fly ash and slag reduced penetration of ions increasing resistance against harmful ions (Cl^- , Mg^{2+}). Ion diffusion coefficient of fly ash and slag blended cement was relatively low as 10^{-3} times that of ordinary portland cement. It represented lower penetration of ions through cement pastes. These changes in pore structure of blended cement pastes were due to production of hydrates by Pozzolanic reaction. Pore structure changes (pore blocking) result from CSH produced in capillary pore, reducing macro pores, increasing micro pores and thus lengthening diffusion path of ions. As chloride coexisted with Mg^{2+} ion, diffusion coefficient of chloride ion through hardened cement pastes increased.

Key words : Ion diffusion, Diffusion coefficient, Fly ash, Slag, Pore structure

1. 서 론

시멘트 경화체의 내구성에 미치는 영향에서 이온 확산 문제^{1,3)}는 매우 중요한 요인중의 하나이다. 특히 사용되는 환경 즉, 해양 구조물이나 유해 물질의 고정화와 같은 특수 용도에 사용되는 경화체는 이온들의 확산이 매우 중요하다. 해양에 사용되는 구조체는 해수에 존재하는 이온들에 의해 표면뿐만 아니라 이온의 침투에 의해 경화체의 내부에 열화가 발생하여 경화체의 수명에 심각한 영향을 미친다. 예를들면, 황산이온은 시멘트 경화체의 팽창·파괴의 원인이 되며 염소이온은 구조체중의 철근 부식 발생의 원인이 된다.⁴⁾ 이와같은 구조체의

열화 뿐만 아니라 중금속 및 원자력 발전소에서 발생하는 방사선 물질 등의 유해물질을 시멘트로 고화시켜 처리하는데 유해물질이 확산하여 유출될 위험성이 있다. 이러한 점에서 이온의 확산을 이해하는 것은 경화체의 내구성을 이해하는데 기초가 되리라 생각된다.

따라서 본 연구는 보통 포틀랜드 시멘트 및 고로수쇄 슬래그와 플라이애쉬를 첨가하여 만든 혼합시멘트 경화체에서의 이온의 확산 현상을 검토하였다. 1M-NaCl, KCl, $MgCl_2$ 용액으로 Cl^- 이온 및 Na^+ , Mg^{2+} , K^+ 이온의 투과량을 Diffusion Cell을 이용하여 이온의 농도구배에 의한 경화체 내부로의 양이온과 음이온의 확산현상과 이온확산에 미치는 혼합재의 영향 및 기공구조에 대한

여 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발원료

본 연구에 사용된 시멘트는 국내에서 시판되고 있는 보통 포틀랜드 시멘트, 혼합재료는 수쇄 슬래그, 플라이애쉬를 사용하였고, 그 물리·화학적 성질은 Table 1과 같다. 혼합재에서 수쇄슬래그는 분쇄하여 분말도를 약 3800(cm²/g)로 사용하였고 거의 비정질상이었다. 플라이애쉬의 분말도는 약 3900(cm²/g)으로 내부표준법에 의한 QXRD로 분석한 비정질량은 약 60%이었다.

2.2. 경화체 시편의 제조

W/B(water/binder)를 0.45로 하여 보통 포틀랜드 시멘트와 플라이애쉬 50%, 슬래그 50%, 플라이애쉬+슬래그 50%를 혼합한 시멘트 페이스트 시편을 제조하여 91일동안 밀봉 양생한 후 시편의 중앙부를 cutting하여 균열여부를 검사한 후 표면을 연마하여 버어니아 캘리퍼스로 시편(약 5 mm 두께)의 두께를 측정하여 사용하였다.

2.3. 실험 장치 및 측정

Fig. 1에 본 실험에 사용한 이온확산 장치³⁾를 나타내었다. Cell 가운데에 시편들을 장치한 후 한쪽에는 측정하려는 이온의 1 M 농도의 용액을 다른 한쪽에는 deionized water를 채운후 밀봉하여 25°C 항온조에 정지시킨후 시간에 따라 deionized water쪽의 용액을 소량 채취하여 ICP로 양이온(Mg, Na, K)을 또한 이온크로마토그래피로 Cl⁻ 이온의 양을 측정하였다. 또한, 이온 확산 전후의 시멘트 경화체에 대한 기공 분포를 Hg-porosimetry로 측정하였고, XRD로 수화물의 변화를 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

이온 확산의 평가는 이온 투과량을 이용한 이온 확산 계수 D를 사용한다. D 값은 다음과 같이 농도구배가 구동력인 Fick's 1st law에 따라 구하였다.

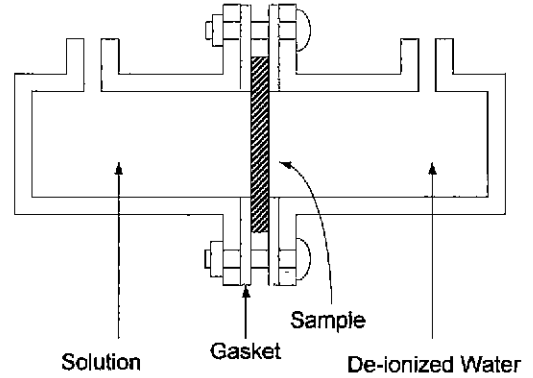


Fig. 1. Ion diffusion cell.

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

식 (1)을 정리하면, 식 (2)가 된다.

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

(where, l은 sample 두께, A는 용액과 닿는 단면적, V는 용액의 부피, C₁과 C₂는 용액농도) A, V, l, C₁은 상수이고 나머지는 시간에 따라 확산되어 투과된 이온의 농도 그래프에서 직선의 기울기를 구하여 D값을 얻을 수 있다.

3.1. 겉보기 이온확산계수와 혼합재의 영향

보통 포틀랜드 시멘트와 플라이애쉬 및 슬래그를 혼합한 시멘트 시편에 대한 시간에 따른 Na⁺, Cl⁻ 이온의 투과량을 Fig. 2에 나타내었다. 이온의 투과량은 0~250 mmole/l의 범위로 시간의 경과에 따라 거의 모든 시편에서 직선적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 혼합재인 슬래그나 플라이애쉬를 첨가한 시편은 이온투과량이 보통 포틀랜드 시멘트 경우와 비교해 감소하였고, 특히, 플라이애쉬를 혼합한 경화체에서 이 감소의 폭은 더 컸다. 이는 여러 가지의 이유가 있지만, 가장 큰 이유는 플라이애쉬와 슬래그를 혼합한 경화체는 기공구조가 변한다는 것을 들 수 있다. 플라이애쉬에 의한 포졸란 반응으로 형성된 CSH 수화물이 기공을 채우므로(pore block-

Table 1. The Chemical, Physical Properties of Raw Materials

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ 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
Flyash	58.8	22.5	6.1	5.6	1.7	-	0.93	3900	2.3

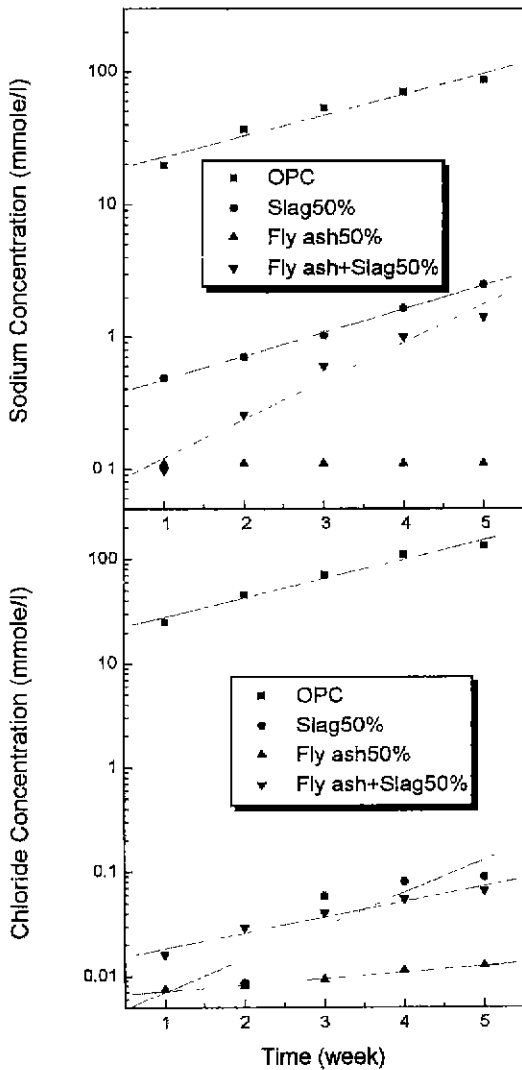


Fig. 2. Na, Cl ion concentration passed through various cement pastes.

ing) macro 기공이 적어지고 micro 기공이 많아져 pore size distribution이 작은 기공쪽으로 이동되는 것을 수은압입법에 의해 확인할 수 있었다. 이러한 기공구조의 변화는 이온이 확산되는 경로를 길어지게 하여 이온확산이 감소한다고 생각된다.⁶⁾

Fig. 3은 질소 흡 탈착곡선에서 구한 기공크기분포이다. 수은 압입법에 의해 수십 Å 크기의 기공은 측정할 수 없는데 이러한 기공은 CSH겔에 의한 겔기공에 해당된다. 보통 포틀랜드 시멘트보다 플라이애쉬와 슬래그를 혼합한 시멘트가 수십 Å 크기의 기공 양이 많은 것으로 볼 때 더 많은 양의 CSH겔이 존재함을 알 수 있었다. 大門正機 등⁷⁾에 의하면 시멘트 경화체에서 이온 확산에

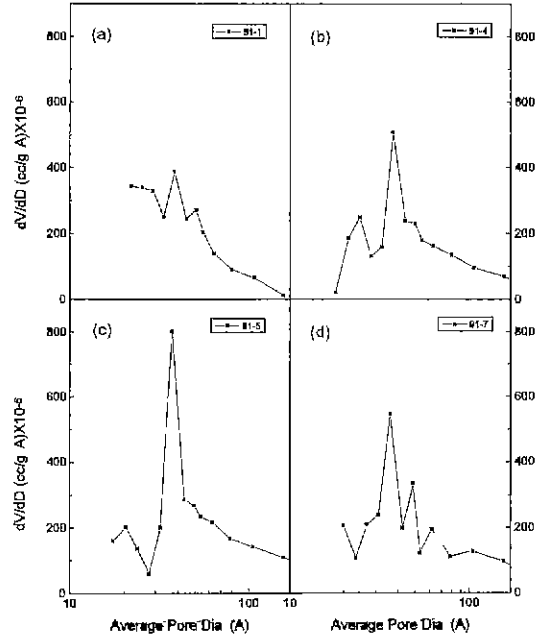


Fig. 3. Pore size distribution of (a) OPC, (b) Slag 50%, (c) Fly ash 50% and (d) Slag+Fly ash 50% cement by N₂ desorption isotherm.

영향을 미치는 인자는 공존 이온, 수화물과 확산이온의 반응성, 수화물 표면, 경화체의 기공구조 등이며 경화체의 기공분포와 확산계수는 20 Å 이하 기공량의 증가에 따라 지수함수적으로 감소한다고 하였고, Fig. 3의 결과와도 일치하는 결론이다.

시멘트 경화체에서 이온의 이동은 단순한 확산이 아니고 경화체에 흡착되기도 하고 경화체와 반응하기도 하므로 이 값은 겔보기 확산 계수이다. 보통 포틀랜드 시멘트에 비해 플라이애쉬와 슬래그를 혼합한 시멘트의 경우 Na, Cl 이온에 대한 겔보기 이온확산계수는 상당한 감소를 나타내고 있다. 이러한 차이는 앞서서도 언급했지만, 혼합재의 첨가로 포졸란 반응에 의해 생성된 수화물이 기공구조를 변화시킨 것이 주원인이고, 또한, 수화물의 형태와 기공의 표면 전하의 변화등이 원인이라고 생각한다. Table 2는 본 실험에 사용된 시편의 기공율과 평균 기공 크기를 정리한 표이다. 기공구조만으로 볼 때 슬래그 시멘트의 경우가 가장 치밀한 구조를 갖기 때문에 보통 포틀랜드 시멘트보다 이온확산계수가 적다는 것을 알 수 있다. 그러나, 플라이애쉬 시멘트의 경우는 기공율이 보통 포틀랜드 시멘트보다 훨씬 크지만 이온확산계수가 적었다. 그 이유는 플라이애쉬의 포졸란 반응에 의한 기공의 "pore blocking"에 의해 평균 기공 크기가 0.0366에서 0.0118 μm로 줄어들고 이온확산 경

Table 2. Pore Analysis of OPC, Fly ash (50%), Slag (50%), Fly ash+Slag (50%) Cement Paste after 91 Days

	OPC	Slag (50%)	Fly ash (50%)	Fly ash+Slag (50%)
Total Pore Area (m ² /g)	14.012	31.115	39.665	29.849
Average Pore Dia. (μm)	0.0366	0.0117	0.0118	0.0115
Bulk Density (g/ml)	1.8109	1.7221	1.4515	1.5658
Porosity (%)	23.22	15.73	31.33	27.72
Porosity after ion diffusion (%)	24.69	19.75	29.62	-

로의 증가때문이라고 생각된다. Page 등⁴⁾은 보통 포틀랜드 시멘트, 플라이애쉬(30%)시멘트, 슬래그(65%)시멘트의 경화 시멘트 페이스트를 3mm 두께로 만들어 확산셀을 이용하여 sodium chloride의 이온확산계수를 측정하였다. 이온확산계수(D m²/s×10⁶)는 보통 포틀랜드 시멘트, 플라이애쉬(30%)시멘트, 슬래그(65%)시멘트의 경우 각각 4.47, 1.47, 0.41이었다. Porosity가 더 큰 플라이애쉬를 포함한 시편의 이온확산계수가 OPC의 단지 1/3정도이었는데, 혼합시멘트가 염소 이온의 확산을 제한하는데 좀 더 효과적인 이유를 Page 등은 확산 속도 조절 기구가 다르다고 제안하였고, 특히 슬래그를 포함한 시편에서 더 낮은 겐보기 확산계수를 나타내는 또 다른 이유는 chloride-binding capacity의 증가라

Table 3. The Effective Diffusivity of Ions in Various Cement Paste

(×10 ⁻⁹ cm ² /sec)	NaCl	KCl	MgCl ₂	
OPC	D _{Cation}	88.65	69.3	6.6×10 ⁻²
	D _{Anion}	147.6	127.5	281
Slag-Cement	D _{Cation}	2.636	-	-
	D _{Anion}	0.131	-	-
Flyash-Cement	D _{Cation}	1.25	-	-
	D _{Anion}	7.03×10 ⁻³	-	-
Flyash-Slag-Cement	D _{Cation}	1.797	1.43	3.7×10 ⁻²
	D _{Anion}	6.52×10 ⁻²	3.27	3.27

고 하였다. 본 실험과 계수의 차이는 있지만, 혼합재를 혼합했을 때 이온확산의 저항이 더 크다는 것은 일치하였다.

수화물 형태의 변화 즉, 혼합재를 혼합한 시멘트는 보통 포틀랜드 시멘트보다 CSH 수화물의 Ca/Si비가 낮아⁸⁾ 알칼리 양이온을 흡착·고정시키고, Cl⁻에 대해서는 기공의 "pore blocking"에 의해 이온의 확산 경로를 증가시켜 보통 포틀랜드 시멘트보다 낮은 겐보기 이온확산계수를 나타내고 있다고 생각된다. 그 이외의 영향으로 미수화 입자와의 반응으로 새로운 수화물 형태로 고정화 되는지를 알아보기 위해 이온 확산 시험후, 시편의 XRD를 Fig. 4에 나타내었다. XRD의 11.4도부근의 새로운 피크를 관찰 할 수 있는데 이는 침투한 염소이온이 반응하여 Friedel's salt(C₃A·CaCl₂·10H₂O)^{9,10)}라는 수화물을 형성하여 고정화되는 것을 보여주고 있다. XRD의 상대적인 intensity로 보아 이러한 고정화도 혼합재를 첨가 했을 때 더 많은 양의 염소 이온을 고정시키는 것을 알 수 있었다. Table 3에 Fick's 1st law에 의해 구한 겐보기 이온 확산계수를 정리하였다.

3.2. 염소 이온의 확산에 미치는 양이온의 영향

시멘트 경화체의 염화물 침투는 양이온의 영향을 받기 때문에 이에 대한 영향을 알아보기 위해 1M-NaCl, KCl, MgCl₂ 용액을 각각 제조하여 공존 양이온에 대한

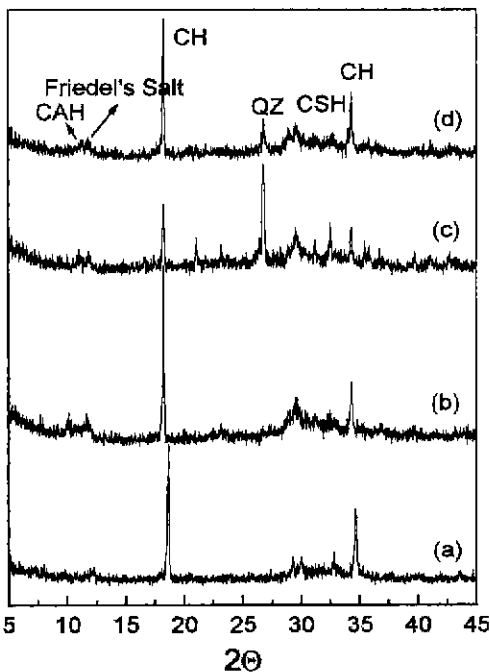


Fig. 4. XRD patterns of (a) OPC, (b) Slag (50%), (c) Fly ash (50%) and (d) Flyash+Slag (50%) cement after ion diffusion using NaCl solution.

영향을 알아보았다. Fig. 5에 양이온에 따른 염소이온의 확산량과 양이온의 확산량을 나타내었다. 양이온의 확산 계수는 $Na^+ > K^+ \gg Mg^{2+}$ 순이었으며, Cl^- 이온은 모든 양이온보다 확산속도가 빠르며 양이온에 의해 속도가 변하는 것을 알 수 있었다. 플라이애쉬와 슬래그를 혼합한 시멘트는 포졸란 반응에 의해 Ca/Si비가 낮은 CSH 수화물을 형성한다. 이러한 CSH 수화물은 비표면적이 크기 때문에 많은 양의 알칼리성 양이온을 치환 및 흡착으로 고정시킨다는 보고도 있는데 이는 이온 확산에서 양이온보다 음이온의 확산이 많은 것을 의미한다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 Cl^- 이온의 확산속도는 $Mg^{2+} \gg Na^+ > K^+$ 순이었다. 이러한 확산 속도의 차이는 Mg 이온의 경우 수화생성물인 $Ca(OH)_2$ 와 반응하여 경화체의 표면에 $Mg(OH)_2$ (brucite)를 형성하기 때문에 $Ca(OH)_2$ 의 소비로 경화체가 다공화되어 다른 Na나 K 양이온의 경우보다 염소이온의 확산이 촉진되었고, 또한, Mg 이온은 $Mg(OH)_2$ 의 형성에 소비되므로 Mg 이온의 확산량과 속도는 적어지게 된다. 이러한 경화체 표면에 $Mg(OH)_2$ 가 형성되는 것을 Fig. 6의 XRD pattern으로 확인 할 수 있었고, XRD 회절 피크의 상대적인 강도로 보아 반응 생성물의 양은 보통 포틀랜드 시멘트가 플라이애쉬와 슬래그를 혼합한 시멘트보다 많은 것을 알 수 있었다. 혼합제인 플라이애쉬나 슬래그를 혼합한 경우에는 생성되는 $Ca(OH)_2$ 의 양이 보통 포틀랜드 시멘트 보

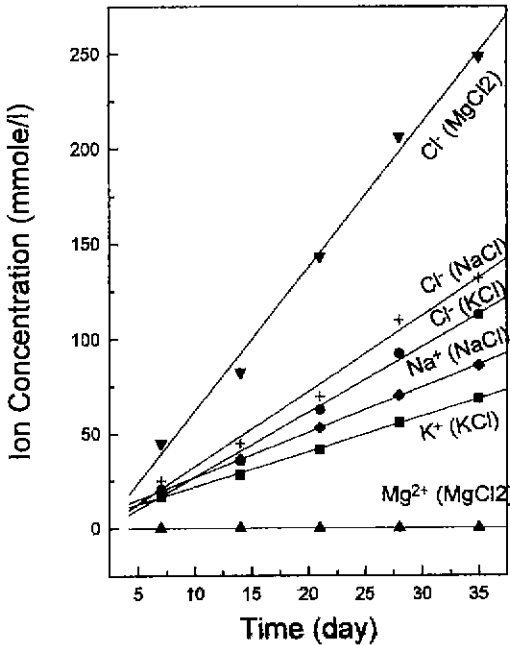


Fig. 5. Cations and Chloride concentration passed through OPC paste.

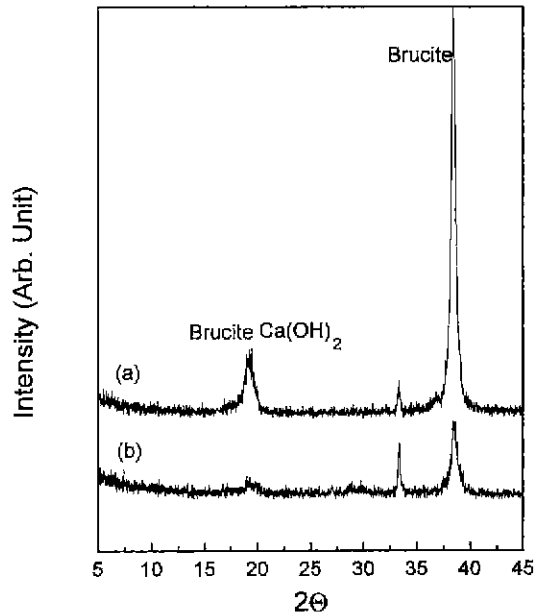


Fig. 6. XRD patterns of (a) OPC and (b) Fly ash+slag cement paste after diffused $MgCl_2$ solution.

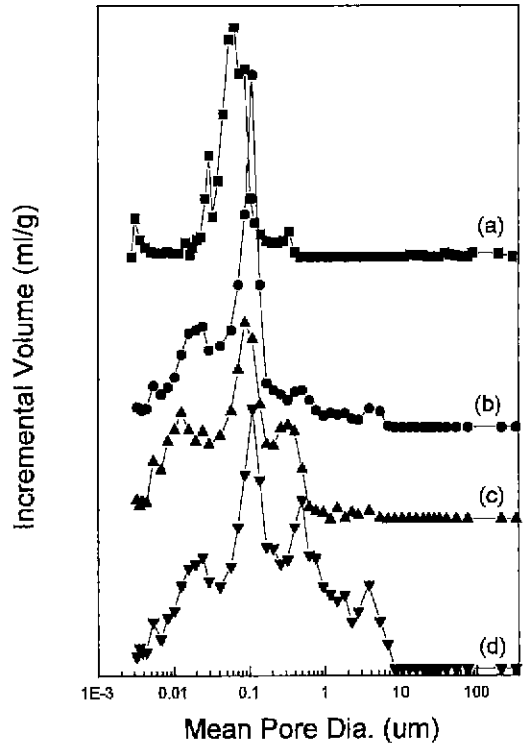


Fig. 7. Incremental pore size distribution of (a) OPC and after. (b) KCl, (c) NaCl and (d) $MgCl_2$ solution diffused in OPC.

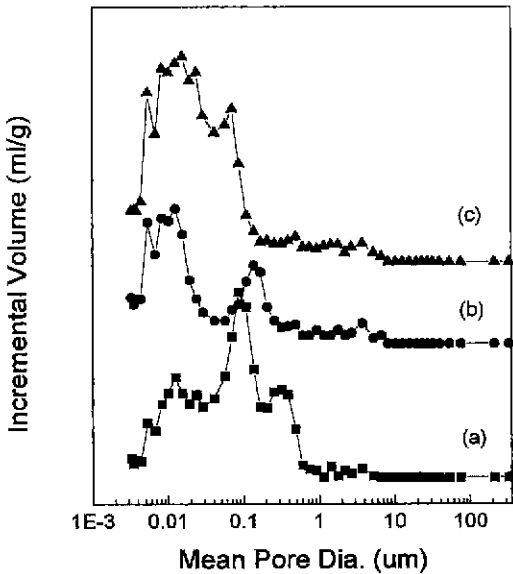


Fig. 8. Incremental pore size distribution of (a) OPC, (b) Fly ash (50%) and (c) Slag (50%) cement paste after NaCl-solution diffusion.

다 적으므로 Mg 이온과 반응되는 양도 적다는 것을 의미한다.

Fig. 7, Fig. 8은 수은압입법에 의한 이온확산 시험후 경화체의 pore size distribution을 나타내고 있다. 염소이온 확산시 양이온에 따른 변화는 Fig. 7에서 알 수 있듯이 Mg 이온에 의한 용해 현상에 의해 0.4~수 μm 크기의 기공이 증가하였다고 생각된다. 또한, Na, K 이온의 경우 이온확산 전후의 기공분포에 큰 영향은 없는 것으로 생각되지만, 약간의 용해 현상을 관찰 할 수 있다. 또한, 염소 이온 확산시 시멘트 종류에 따른 영향에 대한 Fig. 8은 보통 포틀랜드 시멘트에서 0.1 μm 이상의 macro pore의 증가를 보인 반면, 플라이애쉬와 슬래그를 혼합한 시멘트의 경우는 0.01 μm 부근의 micro pore가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 용해현상과 더불어 염소이온이 새로운 Friedel's염을 형성하기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

이온 확산에 미치는 혼합재의 영향과 양이온 공존시 Chloride 이온확산에 미치는 양이온의 영향에 대한 결론은 다음과 같다.

1. 이온 확산 장치를 이용한 1M-NaCl 용액의 이온확산에서 보통 포틀랜드 시멘트, 플라이애쉬(50%)시멘트, 슬래그(50%)시멘트, 플라이애쉬+슬래그(50%)시멘트의 염소이온 확산량은 보통 포틀랜드 시멘트에 비해 매

우 적었으며, 염소이온의 겔보기 이온 확산 계수는 각각 1.476×10^{-7} , 7.03×10^{-12} , 1.31×10^{-10} , 6.52×10^{-11} cm²/sec이었다. 이온 확산을 단순히 기공구조만으로는 해석할 수 없지만, 플라이애쉬와 슬래그를 혼합한 시멘트는 포졸란 반응 및 잠재수경성으로 인해 생성된 C-S-H 수화물이 기공을 치밀하게 채워 0.02 μm 이하의 micro pore 양이 증가하여 기공 크기 분포가 작은 쪽으로 이동하게 되고, 또한 기공의 굵목도가 커지기 때문에 이온확산의 경로가 길어져 이온 확산에 대한 저항성이 증가되었다.

2. 염소이온의 확산시 양이온의 영향을 알아보기 위해 해서 KCl, NaCl, MgCl₂ 용액을 이용한 실험의 결과는 Na와 K에 의한 영향은 큰 차이가 없었다. 그러나 Mg는 모든 경화체의 표면에서 경화체내의 Ca(OH)₂와 반응하여 표면에 Mg(OH)₂가 형성되고, 이러한 반응으로 인한 경화체 내부의 다공화로 염소 이온의 확산이 증가하였다.

3. 이온확산후의 경화체의 기공율은 수화물의 용해현상으로 전반적으로 약간 증가하지만, 기공크기분포는 NaCl, KCl 용액의 경우 보다 MgCl₂의 경우 macro pore가 많아지는 것을 알 수 있다. 또한, 플라이애쉬와 슬래그를 혼합한 시멘트보다 보통 포틀랜드 시멘트에서 이러한 경향이 더 심하다는 것을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. Min-Hong Zhang and Odd E. Gjorv, "Effect of Silica Fume on Pore Structure and Chloride Diffusivity of Low Porosity Cement Pastes," *CCR*, **21**, 1006-1014 (1991).
2. R.I.A. Malek etc., "Pore Structure and Permeability of Cementitious Materials," *Materials Research Society Symposium Proceedings* **137**, 403-410 MRS (1988).
3. 내천호, "경화시멘트 페이스트중의 알칼리 이온의 확산에 미치는 고로수재 슬래그 및 플라이애쉬 혼합효과," *시멘트·콘크리트*, No. 460, 20-27 (1985).
4. K. Wesche, "Fly Ash in Concrete -Properties and Performance-," *RILEM*, 117-136 (1991)
5. C.L. Page, N.R. Short and A. El Tarras, "Diffusion of Chloride Ions in Hardened Cement Pastes," *Cement and Concrete Research*, **11**, 395-406 (1981).
6. S.N. Ghosh, "Mineral Admixtures in Cement and Concrete," 494-559, *ABI* (1993).
7. 後藤誠史, 茂啓二郎, 高木達雄, 大門正機, *시멘트 技術年報*, 36, 49 (1982).
8. W.K. Bang et al, The 3rd International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, "Flyash-Slag-Cement Composite," Symposium 6, Kyongju Korea, September 21 (1998).
9. Richard Helmuth, "Fly Ash in Cement and Concrete," 147-165. Portland Cement Association (1987).
10. V.M. Malhotra & P. Kumar Mehta, "Pozzolanic and Cementitious Materials," 39-44, 111-132 (1996).