



시멘트 수화물의 염소이온 흡착거동에 따른 메커니즘 및 해석기법

윤인석 ^{1)*}

¹⁾인덕대학교 건설정보공학과

Analysis on Adsorption Rate & Mechanism on Chloride Adsorption Behavior with Cement Hydrates

In-Seok Yoon ^{1)*}

¹⁾Dept. of Construction Info. Eng., Induk University, Seoul, 139749, Republic of Korea

ABSTRACT The chloride ions, responsible for the initiation of the corrosion mechanism, intrude from the external medium into the concrete. A part of the intruding chloride ions will be retained by the hydration products of the binder in concrete, either through chemical adsorption or by physical adsorption. Since the hydration products of cement are responsible for the chloride binding in concrete, this study focused on the chloride binding in individual hydrate. The purpose of this study is to explore the time dependant behaviors of chloride ions adsorption with cement hydrates, focused on its mechanism. AFt phase and CH phase were not able to absorb chloride ion, however, C-S-H phase and AFm phase had a significant chloride adsorption capacity. In particular, AFm phase showed a chemical adsorption with slow rate in 40 days, while C-S-H phase showed binding behaviors with 3 stages including momentary physical adsorption, physico-chemical adsorption, and chemical adsorption. Based on the results, this study suggested theoretical approach to depict chloride adsorption behavior with elapsed time of C-S-H phase and AFm phase effectively. It is believed that the approach suggested in this study can provide us with a good solution to understand the mechanism on chloride adsorption with hydrates and to calculate a rate of chloride penetration with original source of chloride ions, for example, marine sand at initial time or sea water penetration later on.

Keywords : physical adsorption, chemical adsorption, chloride binding, C-S-H, AFm

1. 서 론

콘크리트의 염해는 재료의 밀실함과 열역학적 특성에 의해 지배된다. 재료의 밀실함은 염소이온의 침투를 느리게 하며,^{1,2)} 열역학적 특성은 염소이온의 고정화력과 연관된다.³⁾ 염소이온의 고정화는 콘크리트내의 자유 염소이온 농도를 크게 감소시켜서 철근의 부동태피막이 파괴되는 시기를 늦춰주는 긍정적인 결과를 초래한다. 따라서, 콘크리트의 염해를 합리적으로 해석하기 위해서 염소이온 고정화력에 대한 올바른 이해는 중요하지만, 시멘트의 재료 특성에 기인한 염소이온 고정화력에 흡착메커니즘을 다룬 체계적인 이론 및 실험적 연구사례는 드물다.

일반적으로 콘크리트 내에 존재하는 염소이온은 자유 염소이온(free chloride)과 고정 염소이온(bound chloride)의 형

태로 존재한다. 자유 염소이온이란 공극수 내에 해리된 염소이온을 일컫는 것으로, 콘크리트 내부에서 자유롭게 이동하여 철근의 부식반응을 유발시킨다⁴⁾. 반면, 고정 염소이온이란 콘크리트 내부에 침투된 자유 염소이온의 일부가 시멘트의 성분 및 수화물과 화학적 반응하거나 조직구조 표면에서 물리적 상호작용력에 의하여 흡착된 것으로, 철근부식과는 무관한 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 이러한 고정 염소이온은 콘크리트 내에 물리적 또는 화학적으로 흡착된 염소이온으로 나뉘어 진다.

대표적인 염소이온 고정화 실험방법으로는 (a) 시멘트 콘크리트 배합시에 염소이온을 선혼입하여 일정 양생기간 후 총염소이온량과 자유 염소이온량을 측정하는 방법,⁸⁾ (b) 침지실험방법,⁹⁾ (c) 일정크기로 분쇄한 시료를 염수 용액에 침지한 평형농도를 측정하는 방법¹⁰⁾ 등이 있다. 다른 방법들은 총 염소이온량과 자유 염소이온량을 모두 측정하여야 하지만 평형농도법은 용액중의 농도만 측정하면 구속 염소이온량을 계산할 수 있다는 장점이 있다. 또한, 전기영동시험에서 염소이온 구속을 측정하는 실험기법이 제안되기도 하였다.¹¹⁾ 최근에는 시멘트 수화물의 염소와의 반응성을 학자

*Corresponding author E-mail : isyoon@induk.ac.kr

Received July 22, 2014, Revised October 27, 2014,

Accepted November 6, 2014

©2015 by Korea Concrete Institute

기공명 분광법을 이용하여 구멍하거나¹²⁾ 합성물을 구현하여 염소이온과의 상호 간섭성을 연구하는 수준에 이르렀다.¹³⁾

일반적으로, 염소이온의 고정화 영향인자로는 (a) 시멘트의 화학적 조성 및 종류, (b) 광물질 혼화재의 종류 및 혼입량, (c) 양생조건, (d) 노출조건, (e) 염소이온의 도입원 등으로 알려져 있다.⁷⁾ 따라서, 염소이온의 고정화 메커니즘을 정확히 구명하기 위해서는 이들 영향인자가 수화물에 미치는 영향을 상호 연계시켜서 요소별 염소이온의 흡착에 미치는 영향이 정량적으로 고찰되어야 한다.

한편, 액상에서 물질의 흡착은 pH, 흡착제의 종류 및 농도, 용제의 종류 및 용해도, 온도 등의 다양한 요인에 의하여 영향을 받는 것으로 알려졌다. 흡착제로서 수화물에 의한 흡착은 표면적, 세공경 분포, 표면산화물, 전하 등이 지배요인이며(Fig. 1), 공극수에서는 용매와 용질간의 분자의 형상 및 극성에 의하여 용해, 회합, 해리작용이 발생하고, 흡

착제와 공극수 간의 계면 피흡착상에서는 분자흡착, 가수흡착, 물리흡착, 화학흡착 등의 다양한 메커니즘에 의해 흡착이 발생할 수 있다.¹⁴⁾ 따라서, 합리성을 갖는 염소이온 고정화 해석을 하기 위해서는 시멘트 및 콘크리트 재료 과학 기반에 바탕을 두어 시멘트 수화물과 염소이온과의 반응성을 정량적으로 정의할 필요가 있다.

본 연구의 목적은 염소이온 침투로 인한 콘크리트의 열화에 대한 연구의 일환으로 시멘트계 수화물의 염소이온 흡착 현상의 메커니즘을 구명하는데 있다. 시멘트의 광물학적 조성으로부터 주요 수화물(Fig. 2)을 토대로 염소이온 흡착 메커니즘을 분석하기 위하여 염소이온 흡착현상을 구현하여 반응 실험적으로 반응량 및 반응 속도를 고찰하였다. 흡착속도로부터 각 수화물의 염소이온과 상호 반응성을 분석하여 흡착 특성 및 메커니즘을 분석하였다.

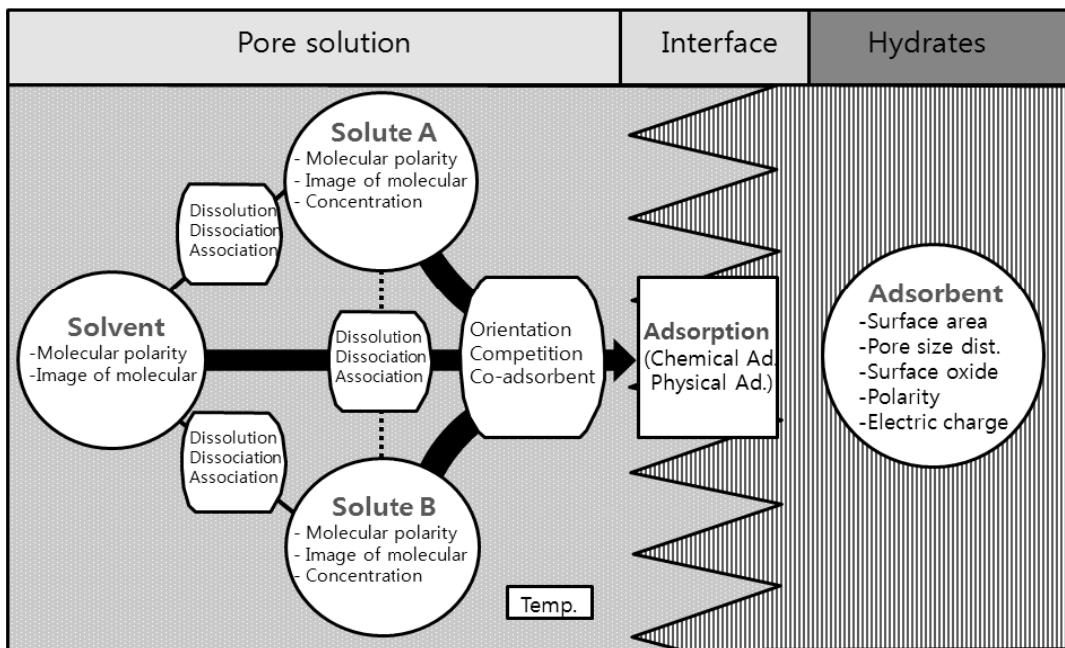


Fig. 1 Governing factors on adsorption in aqueous phase⁵⁾

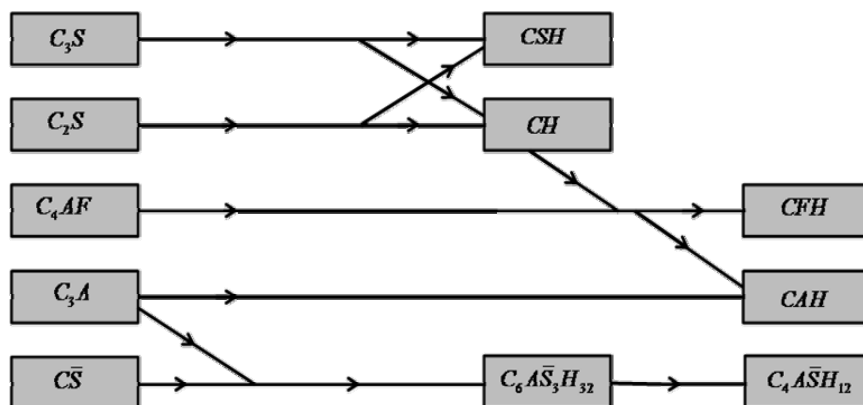


Fig. 2 Hydration products of Portland cement⁶⁾

2. 염소이온의 흡착 실험 및 분석

2.1 시멘트 수화물의 인조합성물 제작

수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CH)은 화학적 순도 99% 이상인 화공제품을 사용하였다.

C_3S 상은 Ca/Si 비율 1.5를 조성하여 CaCO_3 와 SiO_2 를 화학량론적으로 혼합하여 7시간 동안 1400°C 에서 소성한 후, 냉각 후 재차 반복하여 인조 합성된 C_3S 상을 얻었다. 이를 물을 섞어 교반한 후, 밀폐된 조건에서 2달간 양생하여 C-S-H 상이 얻어졌다.

C_3A 상은 CaCO_3 와 Al_2O_3 를 화학량론적으로 혼합하여 3시간 동안 1400°C 에서 소성하였다. 이후 냉각한 후, 같은 조건에서 다시 소성을 반복하여 인조합성물을 얻었다. 이렇게 해서 얻은 C_3A 를 섞고, 물을 몰비율을 고려하여 화학량론적으로 혼합한 후, 20°C 의 밀폐조건에서 1주일간 양생하여 모노설페이트($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, AFm)를 합성하였다.

에트링가이트($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, AFt)는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 그리고 물을 섞어 교반한 후, 4주 동안 양생하였다.

각 수화물은 실험전까지 아세톤에서 침지하여 보관되었다. 합성된 수화물은 XRD와 TGA 분석으로 수화물이 제대로 구현되었는지 화학분석하여 확인하고 실험하였다.

2.2 수화물의 염소이온 흡착 실험

Fig. 3과 같은 실험장치를 구성하여 액상에서 인공 합성한 수화물에 대한 염소이온의 흡착 실험을 수행하였다.

인공 공극수는 정제수(De-ionized water)에 NaOH와 KOH를 1 : 28의 비율로 혼합하여 $\text{pH } 13.5 \pm 0.1$ 의 수준이 유지되도록 제조하였다.

비이커에 담긴 인공 공극수 내에 NaCl을 혼합하여 0.1 mol/L

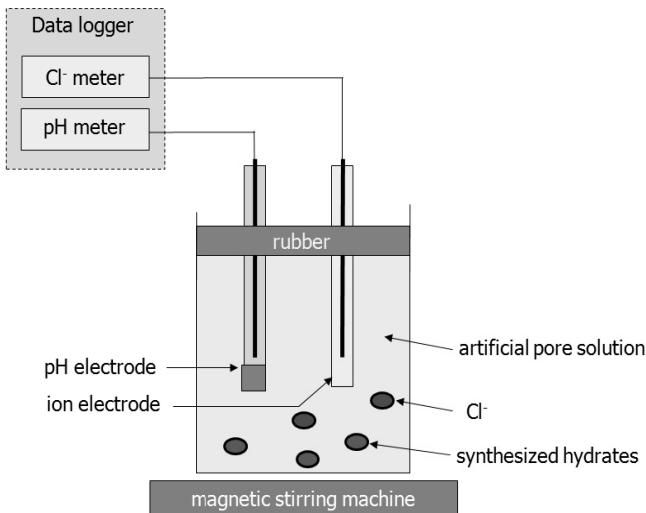


Fig. 3 Experiment set-up for chloride adsorption

의 염소이온 수용액을 얻었고, 적정법(Titration)에 의하여 초기 염소이온농도를 확인하였다. 이후 인공합성 수화물을 넣자 마자, 자기형 멀티포지션 교반기를 이용하여 1200 RPM의 속도로 교반하면서 염소이온 농도를 측정하였다.

염소이온 흡착 농도와 구조가 중요한 변수가 되는데, 수화물에 의한 염소이온의 고정화는 수화물량에 의존하므로, 흡착밀도(adsorption density)를 얻었다. 즉, 흡착 진행 전 초기의 수용액내 염소이온 농도값과 흡착되어 변화된 염소이온 농도를 토대로, Eq. (1)에 의하여 단위중량 수화물에서 흡착된 염소이온의 중량 비율인 흡착밀도로 표현하였다.

$$\rho_a = \frac{[\text{Cl}(\text{s})]_b \cdot \text{MW}_{\text{Cl}}}{M_{\text{hyd}}} \quad (\text{g/g of hydrate}) \quad (1)$$

여기서, M_{hyd} : 수화물의 단위중량(g),

$[\text{Ca}(\text{s})]_b$: 흡착된 Cl^- 이온의 몰농도(mol/L),

MW_{Cl} : Cl^- 의 몰중량이다.

3. 실험결과 및 해석

3.1 시멘트 수화물별 염소흡착 거동

Fig. 4는 시간경과에 따른 AFt의 염소이온 흡착성을 실험한 결과이다. AFt 상이 내재된 수용액에서 염소이온 농도는 다소 유동적으로 측정되었는데, 시험시작 초기 30분까지는 염소 흡착밀도가 (+)값을 가졌으나, 이후 액상내 자유 염소이온 농도가 증가하면서 (-)값으로 지향되는 경향을 보였다. 이러한 경향은 실험시작 14시간이 경과되기까지 지속되다가 이후로는 흡착밀도가 상승하면서 35시간이 경과하면서는 0의 값을 가졌다. AFt 상의 염소 흡착밀도가 (-)값을 보이는 이유는 분말형태의 수화물이 비이커 내의 정제수를 흡

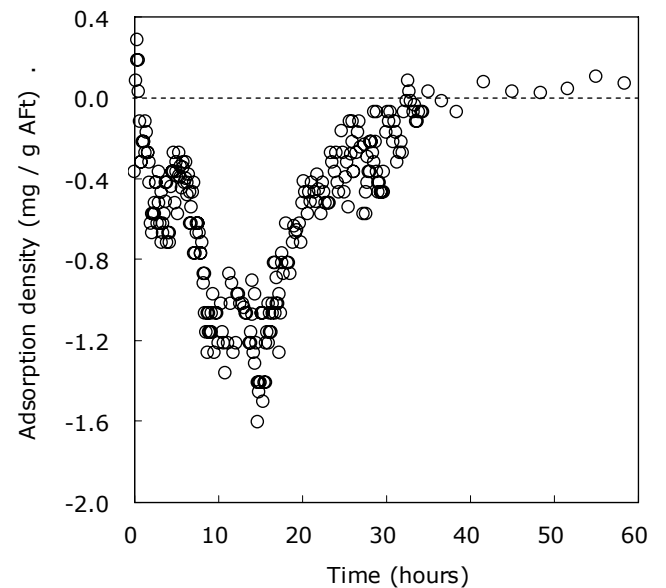


Fig. 4 Adsorption behavior of AFt phase

수하여 용액체적이 감소하여 일시적으로 염소이온 농도가 상승하는 것에 기인된 현상으로 사료된다.

Elakneswaran 등은 AFt 상이 화학적 흡착이 아닌 물리적 흡착 거동을 갖는 것으로 추정하였다.¹⁵⁾ AFt는 기동구조 사이의 황산염으로 보상된 양전하를 갖는다.¹⁶⁾ 그래서 액상에서 음이온인 염소이온에 대하여 흡착 가능성이 있을 것으로 예상할 수 있다. 또한, 콘크리트에서 AFt 상의 양은 염소이온의 유입이 커지면서 비례적으로 증가하고 프리텔염의 형성에 기여할 수 있을 것으로 추정된다. 그러나, 본 연구 결과에 의하면 AFt는 염소이온 흡착력이 무시할 수 있을 수준으로 경미한 것으로 판단된다.

Fig. 5는 CH 상의 염소 흡착밀도를 보인 것이다. 앞서 AFt의 흡착거동과 다소 유사한 경향을 보였는데, 시험시작 4시간 전까지 액상에서의 자유 염소이온 농도가 상승하여 흡착밀도가 (-)값을 가졌으나 이후로는 자유 염소이온 농도가 감소하면서 흡착밀도가 증가하는 추이를 보였다. 시험시작 180시간이 경과하면서 흡착밀도는 0이상의 값을 보였으나 흡착된 염소이온량은 매우 경미한 수준이었다.

Kirkpatrick 등¹⁷⁾은 CH 상이 염소이온을 고정화하는데 상당한 기여를 할 수 있으며, CH 표면이 표면 Ca-OH 유연성으로 인하여 염소이온뿐만 아니라 반대전하 이온(Na^+ 또는 Cs^+)도 흡착할 수 있을 것으로 제안하였으나, 본 연구결과는 이와 상이한 결과를 보였다.

Hirao 등¹³⁾은 다양한 농도의 인공해수에 침지된 수산화칼슘의 구조형태가 바뀌지 않았으며, 본 연구와 동일하게 CH 상에 의한 염소흡착은 전혀 발생하지 않는다고 제안하였다. 이는 본 연구와 유사한 결과로서, 초기에 수산화칼슘에 의한 염소 흡착력은 초기시간에는 가변적이었으나, 수시간 후 흡착거동이 안정화되었음에도 무시할 수 있을 정도로 매우 경미한 것으로 생각된다.

Fig. 6은 단위중량의 AFm 상에 대한 염소이온 흡착밀도

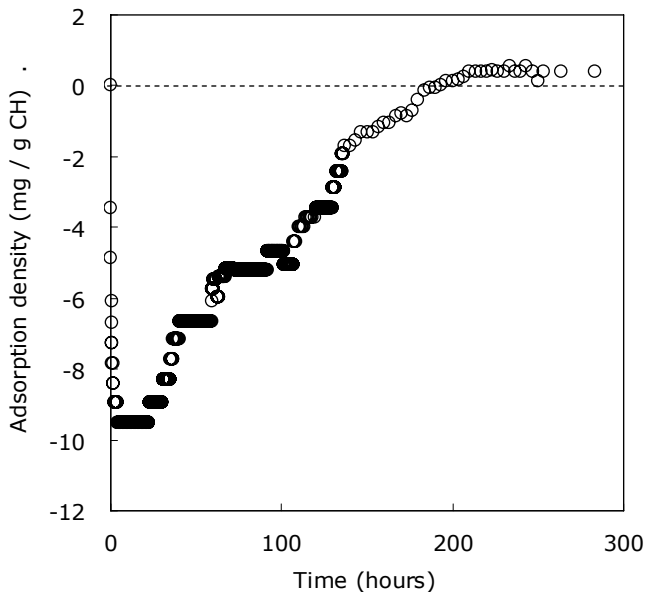


Fig. 5 Adsorption behavior of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ phase

를 얻은 결과이다. 시멘트 구성성분 중 C_3A 또는 C_4AF 등은 염소이온이 존재하지 않는 상태에서 AFm 상이 생성되며, 이 수화물이 염소이온과 같이 반응하면 프리텔염($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)이 형성된다. 이 반응은 황산과 염소간의 이온교환 반응에 의한 화학적 흡착으로 정의할 수 있는데, 이는 흡착과 탈착에 대한 비가역 반응으로서, 흡착속도가 상대적으로 물리적 흡착보다 매우 느린 특징이 주목된다. 더욱이 AFm 내부층에 보완된 양전하를 갖는 층구조를 갖고 있다.¹⁷⁾ 그래서 액상에서 음이온을 갖는 염소이온에 대하여 흡착가능성이 있을 것으로 생각된다.

본 실험결과에 의하면, AFm 상에 의한 염소이온의 흡착은 실험시간 20일 동안 뚜렷하게 진행되다가 이후로는 완

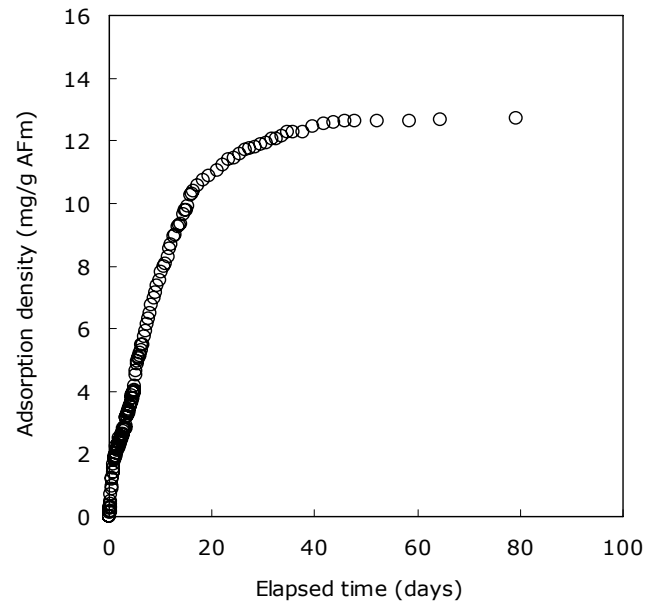


Fig. 6 Adsorption behavior of AFm phase

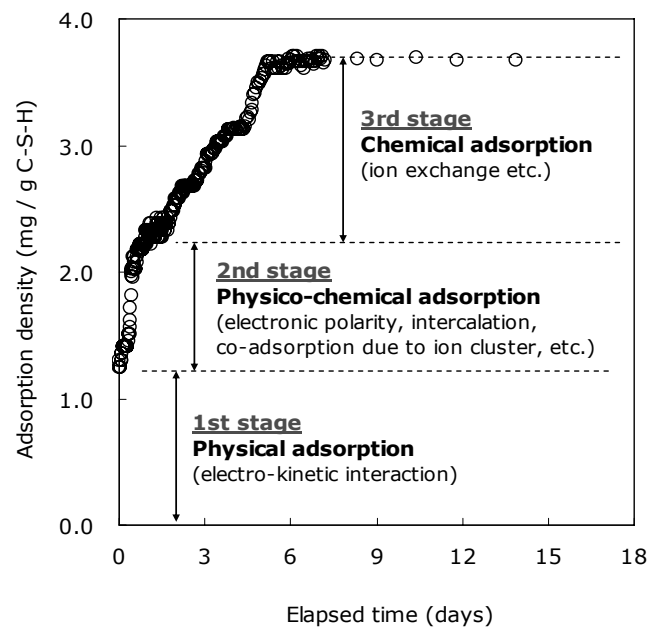


Fig. 7 Adsorption behavior of C-S-H phase

만하게 진행되었다. 이후 흡착은 꾸준히 진행되지만 40일 이후로는 거의 재령과 무관하게 일정한 추이를 보이면서 이온교환 반응의 활성화가 거의 종료상태에 도달하였다.

Fig. 7은 단위중량의 C-S-H 상에 대한 염소이온 흡착밀도를 얻은 결과인데, 비교적 흡착속도가 빠르게 진행되는 물리 흡착 뿐만 아니라 활성화 에너지를 필요로 하는 느린 화학적 흡착까지 복합적인 흡착 거동을 보인 것으로 추정된다. C-S-H 상에 의한 염소이온의 흡착은 5일 정도면 종료단계에 접어들기 때문에 40일에 걸쳐서 진행되는 AFm 상의 흡착과는 흡착 속도에서 분명한 대비를 보였다. 즉, 콘크리트 내의 C-S-H 상과 AFm 상은 염소이온을 두고 서로 경쟁 흡착하지만, 흡착 활성이 더 높은 C-S-H 상이 수용성 염소이온을 흡착하고, 이후 AFm 상이 잔존하는 염소이온을 꾸준히 흡착하는 것으로 판단할 수 있다.

한편, C-S-H 상에 의한 염소이온 흡착은 단계적으로 뚜렷한 경향을 보였다. 첫 단계로 간주할 수 있는 실험개시 3분 이내 평형흡착량의 34%에 해당하는 염소이온이 C-S-H 상에 의하여 즉각적으로 순간 흡착되었다. 일반적으로 물리적 흡착은 화학적 흡착에 비하여 가역적이며 흡착속도도 빠른 것으로 알려져 있다. C-S-H 표면에서 발생하는 물리적 흡착은 C-S-H 상의 실라놀(>SiOH)이 흡착자리(adsorption site)로 간주하여 염소와의 전자간 극성(polarity)의 상호작용에 의하여 순간적으로 발생한 물리적 흡착 기구에 기인한 것으로 생각된다.¹⁸⁾ 2차 단계에서는 순간 흡착은 아니지만 1차 단계 이후 0.6일(14시간) 동안 비교적 빠르게 진행된 단계로서, 평형흡착량의 총 62%에 해당되는 흡착량이 이루어진다. 이때는 극성의 상호 작용 외에 비교적 느린 흡착기구가 원인으로 추정되는데, 염소이온과 C-S-H 층상 구조내의 수산기 이온간의 이온교환 작용¹⁹⁾ 및 C-S-H 층상 구조의 호스트 층 사이에 게스트인 염소입자가 고립되는 층간 격리(intercalation)²⁰⁾ 등이 주요요인으로 사료된다. 3단계는 0.3일부터 흡착이 종료되는 5일까지로서 이 기간 동안 물리적 흡착은 기대하기 어려우며 화학적 흡착거동을 보이는

이온교환 작용으로 흡착이 지속적으로 진행되는 단계로 추정된다. 이상으로 추론된 C-S-H 상의 단계별 흡착거동을 C-S-H 상의 구조모델에 기초하여 Fig. 8과 같이 정리하였다.

한편, C-S-H 상의 흡착거동을 살펴보면, 흡착이 발생하지 않는 흡착평형상태까지 AFm처럼 천천히 도달하는 것이 아니라, 5일째 급작스럽게 정지하는 것이 특징이었다. 물리흡착은 거의 순간적으로 발생하지만, 다만 물리흡착일지라도 다공성 물질로의 흡착과 같은 율속 화학흡착에서는 평활한 면을 가진 고체로의 흡착에서도 흡착속도가 작을 수 있는데, C-S-H 상의 흡착 거동이 이와 유사한 현상을 보였다.

0.3일 이후에도 흡착이 꾸준히 진행된 이유는 앞서 설명한 바와 같이 다른 흡착 메커니즘이 발생하거나, 흡착자리가 바뀌던지, 또는 물리적으로 흡착된 염소이온 농도가 C-S-H 표면에서 어느 정도의 확산을 하는 것을 추정된다. 그러나, C-S-H 표면에서의 확산속도는 공극수에서 자유 염소이온의 확산속도에 비하여 상대적으로 경미하므로 이에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

3.2 AFm 상의 염소이온 흡착거동 해석기법

AFm 상에 의한 염소 흡착속도는 다음과 같은 4단계에 의해서 지배될 수 있다.²¹⁾ (i) 유체 중 피흡착분자가 수화물 표면까지 유체 내를 확산하는 속도, (ii) 수화물 표면의 유체경막 내에서의 물질이동속도, (iii) 수화물 입자내의 확산속도, (iv) 세공표면에서의 흡착속도 등이다.

흡착속도가 흡착평형에 도달할수록 느려지는 이유는 평형흡착 시간대가 되면 피흡착분자는 가장 약한 흡착점(adsorption site)으로 향하고 긴거리로 확산되기 때문이다. 따라서 흡착속도는 초기단계에서는 (i), (ii)의 과정이 율속(rate-determining)이지만 흡착량이 증가함에 따라서 세공내 확산이 율속으로 된다. 이러한 현상은 앞서 AFm 상의 흡착밀도 거동을 표현한 Fig. 6에서도 분명한 추이를 관찰할 수 있었다.

Langmuir에 의하여 입정압력 하에서 매초 흡착 분자수가

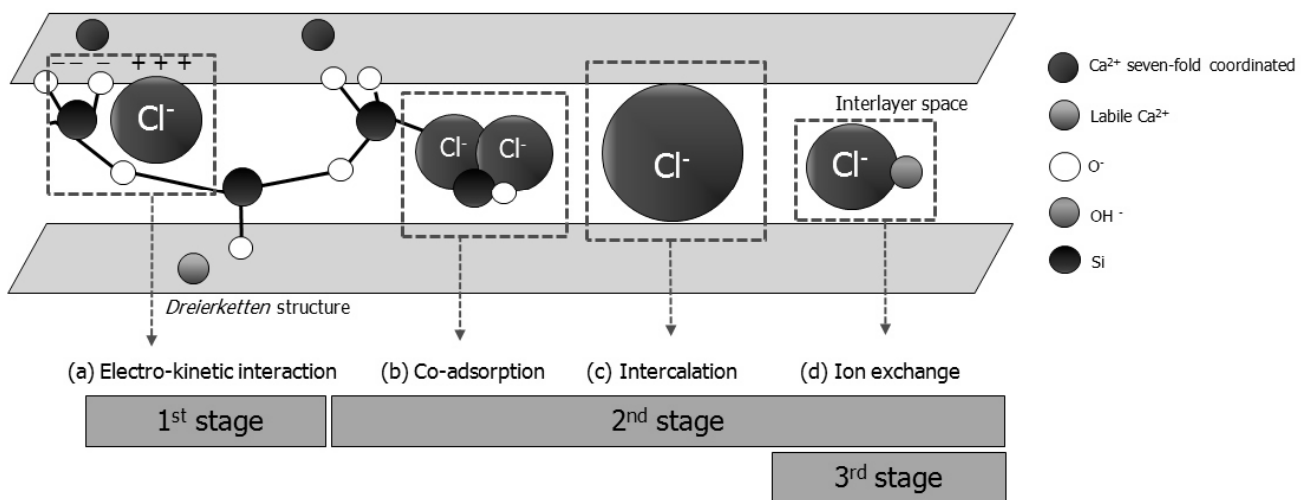


Fig. 8 Main mechanisms of chloride binding behavior of C-S-H, based on molecular structure

상대편에 있는 흡착자리에 충돌한 분자수에 비례한다고 가정하여 염소 흡착속도 $\overrightarrow{[Cl(s)]_b}$ 를 Eq. (2), 매초 탈착 분자수가 흡착 분자수에 비례한다고 가정하여 염소 탈착속도 $\overleftarrow{[Cl(aq)]_f}$ 를 Eq. (3)과 같이 각각 표현할 수 있다.

$$\overrightarrow{[Cl(s)]_b} = kP(N_S - N_A) \quad (2)$$

$$\overleftarrow{[Cl(aq)]_f} = k' N_A \quad (3)$$

여기서, N_S : 흡착할 수 있는 장소의 총수,
 N_A : 기체의 분자수,
 k : 흡착속도 상수,
 k' : 탈착속도 상수,
 P : 압력이다.

염소 평형흡착을 이룰 때는 흡착수와 탈착수의 관계가 동일하여 일정한 기상분압에서 일정량의 흡착량이 존재하는 평형상태이므로 다음과 같다.

$$\overrightarrow{[Cl(s)]_b} = \overleftarrow{[Cl(aq)]_f} \quad (4)$$

흡착분자 수 N_A 는 염소 흡착량 $[Cl(s)]_b$ 에, 흡착점의 총수 N_S 는 포화흡착량 $[Cl(s)]_{max}$ 에 해당하므로 염소 흡착 속도식은 Eq. (5)와 같다.

$$\frac{d[Cl(s)]_b}{dt} = k_1([Cl(s)]_{max} - [Cl(s)]_b) - k_2[Cl(s)]_b \quad (5)$$

이때 염소 평형흡착량에 도달하면 흡착속도와 탈착속도는 0가 되므로 다음과 같다.

$$[Cl(s)]_{eq} = \frac{k_1[Cl(s)]_{max}}{k_1 - k_2} \quad (6)$$

여기서, k_1 : 흡착 상수,
 k_2 : 탈착 상수이다.

그러므로, 평형흡착량 $[Cl(s)]_{eq}$ 는 다음과 같다.

$$\frac{d[Cl(s)]_b}{dt} = (k_1 - k_2)([Cl(s)]_{eq} - [Cl(s)]_b) \quad (7)$$

이를 적분하면 염소 흡착속도식은 Eq. (8)과 같다.

$$[Cl(s)]_b = [Cl(s)]_{eq}(1 - e^{-\varphi t}) \quad (8)$$

여기서, $\varphi = k_1 + k_2$ 로서 흡착 상수와 탈착 상수의 합이 되

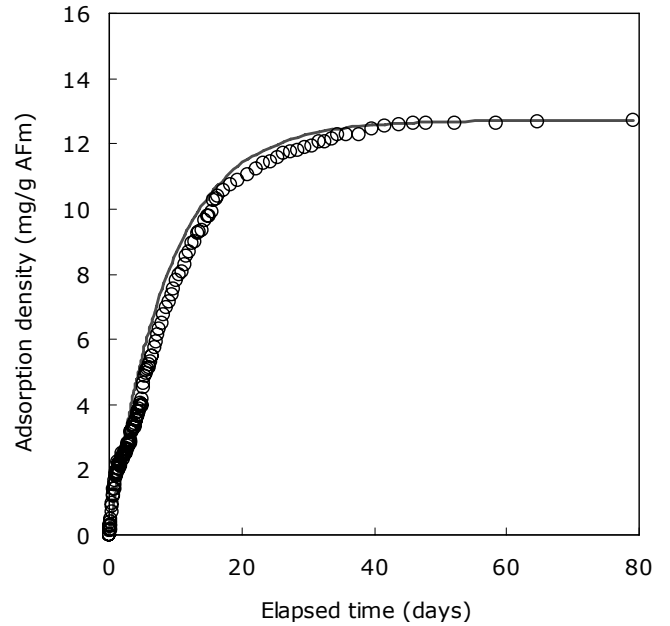


Fig. 9 Description of time dependent adsorption behavior of AFm phase

며, 온도에 따른 의존성은 거의 없다.

McBain의 속도식은 흡착속도가 평형흡착량과 흡착량의 차이에 비례하는 형태로서 다음과 같다.

$$[Cl(s)]_b = [Cl(s)]_{eq}(1 - a e^{-kt}) \quad (9)$$

Fig. 9는 Langmuir와 McBain의 속도식을 실험결과와 상호 비교한 것으로, 두 속도식은 거의 차이가 없을 정도로 대등소이하였다. 40일 이후에 평형흡착에 도달하는 AFm 상의 흡착거동을 Langmuir 및 McBain의 흡착거동 해석기법이 효과적으로 잘 표현하는 것을 입증하고 있다.

3.3 C-S-H 상의 염소이온 흡착거동의 해석기법

C-S-H 상에 의한 활성화 흡착은 순간적으로 발생하는 물리적 흡착이지만, 확산속도가 율속 화학흡착처럼 일반적인 물리적 흡착속도보다 작은 현상을 연속적으로 표현해야 하기 때문에 Eq. (10)와 같이 Zeldorich-Roginsky의 방법을 이용하였다.

$$\frac{d[Cl(s)]_b}{dt} = \alpha e^{-\beta \cdot [Cl(s)]_b} \quad (10)$$

여기서, $[Cl(s)]_b$: 흡착된 염소량,

t : 시간,

α, β : 계와 온도에 의한 상수이다.

이때 온도가 높아지면 α 는 증가하고 β 는 감소하는 것이 일반적이며 위 식을 적분하면 Eq. (11)이 얻어진다.

$$[Cl(s)]_b = \frac{1}{\beta} \ln(t+t_0) + c \quad (11)$$

여기서, $t_0 = 1/\alpha\beta$
 $c = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta)$ 이다.

따라서 초기시간 t_0 를 선택하면 $\ln(t+t_0)$ 와 평형흡착량 $[Cl(s)]_b$ 를 내삽하면 직선관계가 얻어진다.

Fig. 10은 Zeldorich-Roginsky 방법에 의한 근사 추이를 실험데이터와 비교한 것이다. Eq. (10)에서 c 는 C-S-H 상의 전체 표면에서 순간적으로 발생한, 1단계의 물리적 흡착량을 의미하는데, 이 실험결과에서는 C-S-H 1g당 1.25 mg의 염소이온량이 순간적 표면착물량(surface complexation)으로서 1단계가 종료되는 0.3일(6.8시간)까지 C-S-H 1g당 1.40 mg의 염소이온량이 물리적 흡착량으로 간주된다. 다만, 이 값은 외부 염소농도에 따라 유동적일 것으로 사료된다. 2단계의 물리 화학적 흡착거동을 보이는 0.3일(7.2시간)부터 0.62일(15시간)까지는 Zeldorich-Roginsky의 이중 선형 보간 구간 중 첫번째 구간으로서 비교적 빠르게 염소이온이 흡착되는 구간이다. 3단계는 2단계 이후 흡착속도가 느리게 진행되어 흡착평형에 도달하는 6일째 까지로서 Zeldorich-Roginsky의 2번째 선형보간 구간이 해당한다. 이상과 같이 Zeldorich-Roginsky의 이중보간법으로 C-S-H 상의 흡착 거동을 효과적으로 표현할 수 있음이 입증되었다.

이상의 결과를 고찰해보면, 염소이온 흡착 거동은 각 수화물과 염소이온의 반응성을 고찰하여 흡착 메커니즘을 구명하는데 유익하였다고 생각된다. 염소이온 흡착속도는 비교적 빠른 속도로 진행되므로 내구성 설계와 같은 장기 성능예측에 반드시 고려되어야 할 요소는 아닌 것으로 생각된다.

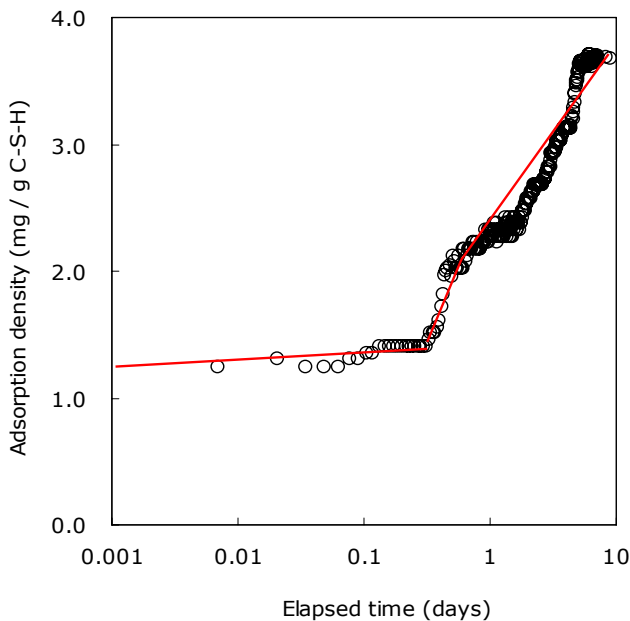


Fig. 10 Description of time dependent adsorption behavior of C-S-H phase

다만, 수화물별 흡착밀도는 염소이온의 농도에 의존하므로, 향후 염소이온의 흡착에 실질적인 요인인 C-S-H 상과 AFm 상에 대해서는 다양한 외래 염소이온 농도에 따른 평형흡착량 및 흡착밀도에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 시멘트 수화물 종류별 염소이온의 흡착 거동을 분석하고, 흡착속도를 표현할 수 있는 해석기법을 제안하고자 하였다. 실험에 의한 연구성과를 정리하여 다음의 결론을 도출하였다.

- 1) AFt 상과 CH 상의 염소이온 흡착은, 실험시작 수시간이 경과하기까지 염소이온 농도가 상승하다가 이후로는 흡착속도가 발생하였으나, 최종적인 염소이온의 흡착량은 매우 작았다. 따라서 AFt 상과 CH 상의 염소이온 흡착 능력은 무시할 수 있을 수준으로 경미한 것으로 판단된다.
- 2) C-S-H 상에 의한 염소이온 흡착은 순간적으로 흡착되는 1단계에서 평형흡착량의 34%, 2단계까지는 평형흡착량의 총 62% 량이 흡착되었으며, 이후 3단계에서 5일간 꾸준하지만 느린 속도로 흡착량이 증가하다가 갑자기 평형흡착 상태에 도달하였다.
- 3) AFm 상에 의한 염소이온의 흡착은 실험시간 20일 동안 빠르게 진행되다가 이후론 완만해지면서 40일을 초과하면서는 이온교환 반응의 활성화가 거의 완료에 도달하였다. AFm 상의 염소이온 흡착은 모든 수화물에서 흡착능력이 가장 높았는데, C-S-H 상에 비하여 3.5배의 흡착밀도를 갖는 것으로 나타났다.
- 4) C-S-H 상이 순간적으로 진행되는 염소이온의 물리적 흡착거동은 Zeldorich-Roginsky의 방법이 유효하였다. 반면, AFm 상의 염소이온 흡착은 초기에 빠른 흡착속도를 보이다가 시간이 경과하면서 지속적으로 완만하게 진행되었는데, Langmuir 및 McBain의 방법에 의하여 율속반응 속도를 효과적으로 표현할 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 한국연구재단의 이공분야 기초연구사업과제로 수행된 결과로서 이에 감사드립니다(과제번호 2013R1A1A 2060227).

References

1. Yoon, I. S., "Analytical Modeling for Microstructural Permeability Coefficient of (Non)Carbonated Concrete", *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 2, No. 3, 2007, pp. 255-264.
2. Yoon, I. S., "Material Modeling of Concrete for Chloride Diffusivity Considering Carbonation of Concrete", *Journal*

- of the KSCE, Vol. 27, No. 4A, 2007, pp. 617-629.
3. Yoon, I. S., "Chloride Binding Behaviors by AFm and C-S-H in Artificial Pore Solution", *Nordic Concrete Research*, Vol. 43, 2011, The Nordic Concrete Federation, pp. 135-138.
 4. Yoon, I. S., "Theoretical Analysis of Critical Chloride Content in (Non)Carbonated Concrete Based on Characteristics of Cement Hydration", *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 19, No. 3, 2007, pp. 367-375.
 5. Lim, G., "Principles of Adsorption Engineering and Science", Doyang Publishing, 2008.
 6. De Schutter, G., "Damage to Concrete Structures", CRC Press, 2013.
 7. Zibra, H., "Binding of External Chloride by Cement Pastes", PhD Thesis, Department of Building Materials, University of Toronto, Canada, 1989.
 8. Tritthart, J., "Chloride Binding in Cement, I. Investigation to Determine the Composition of Pore Water in Hardened Cement", *Cement and Concrete Research*, Vol. 19, 1989, pp. 586-594.
 9. Arya, C. Buenfeld, N. R., and Newmann, J. B., "Assessment of Simple Methods of Determining the Free Chloride of Cement Paste", *Cement and Concrete Research*, Vol. 17, No. 6, 1987, pp. 907-918.
 10. Tang, L. and Nilsson, L. O., "Chloride Capacity and Binding Isotherms of OPC Paste and Mortars", *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, 1993, pp. 247-253.
 11. Bigas, J. P., Lambert, F., and Ollivier, J. P., "An Original Method to Determine the Nonlinear Chloride Binding Isotherm from Bulk Specimens of Mortar", *Proceedings of the International RILEM Workshop on Chloride Penetration into Concrete*, Nilsson, L.-O., Ollivier, J. P.(eds.), St-Rémy-lès-Chevreuse, France, 1995, pp. 43-49.
 12. James, K. R., Yu, P., and Kalinichev, A., "Chloride Binding to Cement Phases: Exchange Isotherm, 35Cl NMR and Molecular Dynamic Modeling Studies", J. Skalny, J. Gebauer, I. Odler(eds.), *Materials Science of Concrete: Calcium Hydroxide in Concrete*, American Ceramic Society, Ohio, 2001, pp. 77-92.
 13. Hirao, H., Yamada, K., Takahashi, H., and Zibra, H., "Chloride Binding of Cement Estimated by Binding Isotherms of Hydrates", *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol. 3, No. 1, 2005, pp. 77-84.
 14. Rolando, M. A. R. M., "Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials", CRC Press, 2006.
 15. Elakneswaran, Y., Nawa, T., and Kurumisawa, K., "Electrokinetic Potential of Hydrated Cement in Relation to Adsorption of Chloride", *Cement and Concrete Research*, Vol. 39, No. 4, 2009, pp. 340-344.
 16. Yu, P., "Spectroscopic Investigation of Cement Hydrate Phases and their Chloride Binding Properties", Ph D Thesis., Department of Materials Science and Engineering, University of Illinois at Urbana-Champaign, USA, 2000.
 17. Kirkparick, R. J., Yu, P., and Kalinichev, A., "Chloride Binding to Cement Phases: Exchange Isotherm, 35Cl NMR Molecular Dynamic Modeling Studies", *Materials Science of Concrete: Calcium Hydroxide in Concrete*, Skalny, J., Gebauer, J., and Odler, I.(eds.), American Ceramic Society, 2001, pp. 77-93.
 18. Hosokawa, Y., Yamada, K., Johannesson, B. F., and Nilsson, L. O., "Reproduction of Chloride Ion Binding in Hardened Cement Paste Using Thermodynamic Equilibrium Models", *Taiheiyo Cement Kenkyu Hokoku*, Japan, Vol. 151, 2006, pp. 1-12.
 19. Marinescu, M., and Brouwers, J., "Chloride Binding Related to Hydration Products, Part I Ordinary Portland Cement, Advances in Modeling Concrete Service Life", *Proceedings of 4th international RILEM PhD Workshop* (eds. Andrade, C., and Gulikers, J.), Spain, RILEM, 2012, pp. 125-133.
 20. [http://en.wikipedia.org/wiki/Intercalation_\(chemistry\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Intercalation_(chemistry)).
 21. Masel, R. I., "Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces", John Wiley & Sons, 1996.

요약 콘크리트 내 염소이온은 콘크리트 내부로 침투하여 철근부식을 일으키는 주요 요인이다. 그런데 내재된 염소이온의 일부는 시멘트의 수화물과 반응하여 물리 또는 화학적 흡착을 유발하여 침투속도는 느려진다. 이때 시멘트의 수화물이 염소이온의 고정화에 영향을 미치는 요인이므로, 본 논문은 독립적인 시멘트 수화물에서 염소의 흡착에 대하여 초점을 두어 연구하였다. 본 연구의 목적은 시멘트 수화물이 염소이온을 흡착하는 시간의존적 거동을 고찰하여 염소이온 고정화의 메커니즘을 구명하는 것이다. 시멘트 수화물 중 AFt 상과 CH 상은 염소이온을 흡착하지 못하였으나 C-S-H 상과 AFm 상은 염소 흡착능력을 갖고 있는 것으로 나타났다. 특히, AFm 상은 40일 동안 느린 속도로 화학적 흡착 거동을 보인 반면, C-S-H 상은 순간적 물리흡착, 물리화학적 흡착, 그리고 화학적 흡착의 3단계로 구분되어 순차적인 흡착거동을 보였다. 반응 실험결과를 토대로, C-S-H 상과 AFm 상의 흡착 거동 해석기법이 제안되었다. 본 연구는 염소이온의 도입원에 따른 흡착 메커니즘을 이해를 토대로, 염소이온의 도입원에 따른 염소이온의 침투속도를 산정하는데 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

핵심용어 : 물리적 흡착, 화학적 흡착, 염소 고정화, C-S-H, AFm