



# C-S-H 상의 염소이온 흡착 메커니즘 규명을 위한 반응 작용 실험

윤인석 <sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>인덕대학교 건설정보공학과

## Interaction Experiment on Chloride Ion Adsorption Behavior of C-S-H Phases

In-Seok Yoon<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>Dept. of Construction Info. Eng., Induk University, Seoul 01878, Rep. of Korea

**ABSTRACT** C-S-H phase is the most abundant reaction product, occupying about 50~60% of cement paste volume. The phase is also responsible for most of engineering properties of cement paste. This is not because it is intrinsically strong or stable, but because it forms a continuous layer that binds together the original cement particles into a cohesive whole. The binding ability of C-S-H phase arises from its nanometer-level structure. In terms of chloride penetration in concrete, C-S-H phase is known to adsorb chloride ions, however, its mechanism is very complicated and still not clear. The purpose of this study is to examine the interaction between chloride ions and C-S-H phase with various Ca/Si ratios and identify the adsorption mechanism. C-S-H phase can absorb chloride ions with 3 steps. In the C-S-H phase with low Ca/Si ratios, momentary physical adsorption could not be expected. Physical adsorption is strongly dependent on electro-kinetic interaction between surface area of C-S-H phase and chloride ions. For C-S-H phase with high Ca/Si ratio, electrical kinetic interaction was strongly activated and the amount of surface complexation increased. However, chemical adsorption could not be activated for C-S-H phase with high Ca/Si ratio. The reason can be explained in such a speculation that chloride ions cannot be penetrated and adsorbed chemically. Thus, the maximum chloride adsorption capacity was obtained from the C-S-H phase with a 1.50 Ca/Si ratio.

**Keywords** : physical adsorption, chemical adsorption, chloride binding, C-S-H phase, electro-kinetic reaction

### 1. 서 론

시멘트계 재료의 수화물 중 C-S-H 상은 전체 수화물에서 약 50~60%를 차지하는 주요 수화물이다. C-S-H 상은  $C_3S$  또는  $\beta$ - $C_2S$ 가 수화되어 생성되며 주로 시멘트계 재료의 강도 발현에 기여한다. C-S-H 상의 화학적 성분은 일정하지 않은데, 보편적으로는 식 (1)과 같으며  $x/y = 1.2 \sim 2.0$ ,  $z/y = 1.5$  수준이다. 그런데 C-S-H 상에서 Ca/Si 비율과  $H_2O/Si$  비율의 관계는 Table 1처럼 연구자마다 상이하다.



C-S-H 상은 결정구조를 갖는 규산칼슘 수화물, C-S-H(I)과 C-S-H(II)로 분류되며 불규칙적이되, 높은 표면적과 높은

공극률을 가지며, 수산기와 같은 다수의 활성체로 형성되어 있다.<sup>1)</sup>

C-S-H 상은 많은 연구자들마다 구조모델을 제안한 바 있는데(Table 2), 지금도 논란의 여지가 있다. 토버모라이트(Tobermorite,  $Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ) 구조는 양측이 얽혀져서 Ca-O면으로 구성된 단일 Dreierketten 구조를 갖는 복합 층 구조로 알려져 있다.<sup>2)</sup> 젠나이트(jennite,  $Ca_9(Si_6O_{18})(OH)_6 \cdot 8H_2O$ )는 토버모라이트처럼 그 구조가 Ca-O와 층이 Ca원자와 물분자의 내부 층과 같이 단일 Dreierketten 구조의 열에 맞추어 존재한다. 토버모라이트와 젠나이트의 가장 중요한 차이는 각각의 Dreierketten 열에 의해 수산기에 대한 치환 유무이다.  $C_3S$  입자 주위를 둘러싼 C-S-H 상은 처음에는 박편상이지만 시간경과에 따라 섬유상으로 성장해 간다.

저결정성 C-S-H(I)의 조성은 Ca/Si 비율이 0.8~1.5의 범위에 있으며, Ca-O 면은 9~14 Å으로 비교적 폭넓은 간격을 가지고 있다. 또한, 100°C이하의 물 또는  $Ca(OH)_2$ 의 수용액 속에서 생성되는 준안정성 저결정상으로서, 500 Å 정도의 작은 박편상 물질의 집합체인데, 그 두께는 25~70 Å, 비표면적은 200~400 m<sup>2</sup>/g에 달하는 초미세 결정구조를 갖는다. 반면,

\*Corresponding author E-mail : isyoon@induk.ac.kr  
 Received September 22, 2016, Revised November 11, 2016,  
 Accepted December 1, 2016  
 ©2017 by Korea Concrete Institute

C-S-H(II)의 조성은 Ca/Si 비율이 1.5 이상이고 층간에 들어간 다량의  $Ca^{2+}$ 나  $H_2O$ 에도 면 간격은 9.8~10.6 Å로 축소되는 경향이 있다.<sup>3)</sup> 이와 같이 C-S-H 상의 물성 이해는 매우 광범위한데, 기초물성 및 나노 구조는 Ca/Si 비율, 실리케이트 구조, Si-OH량 및 Ca-OH량 등에 의존된다. 이중, C-S-H 상의 물성 이해에 가장 중요한 요소는 Ca/Si 비율로서, 시멘트의 종류 및 수화도, 혼화재 종류 및 치환율 등에 의존된다.

콘크리트의 염해 측면에서, C-S-H 상은 침투된 염소이온의 고정화에 기여하는 주요 수화물이다.<sup>4)</sup> C-S-H 상의 염소이온에 대한 흡착 메커니즘은 i) 수화된 칼슘 실리케이트에서 화학적 흡착, ii) C-S-H 층간 영역에서의 흡착, iii) C-S-H 격자체 내 층간 고정 등으로 대별된다.<sup>5,6)</sup> 물론, C-S-H 상의 염소이온 고정화 기여는 모노설페이트(monosulfate)보다는 약하지만, 콘크리트 전체 염소이온의 고정화에 상당한 기여를 할 수 있음이 확인된 바 있다.<sup>7,8)</sup>

알루미늄네이트 상이 존재하면 프리델염(Friedel's salt)의 형성이 염소이온 고정화의 주요 메커니즘이지만, 알루미늄네이트 상이 존재하지 않으면 C-S-H 상이 염소이온을 고정화

한다. 물론, C-S-H 상이 여전히 알루미늄네이트 상보다는 염소 고정화력이 적지만, 시멘트의 수화물에서 가장 높은 체적비율을 차지하기 때문에 C-S-H 상 전체의 염소 고정화력은 상당할 것으로 예측된다.<sup>17)</sup> C-S-H 상의 이온 고정화는 이온과 C-S-H 고체상간의 상호작용에 의존하는데 주로 용해 / 침전 작용에 의존한다.

Nielsen은 모노설페이트 상과 모노카보네이트(monocarbonate)의 양적 비교에 따라 C-S-H에 의한 염소이온의 고정화 반응식을 제안하였다.<sup>18)</sup>

Yoon은 C-S-H에 의한 활성화 흡착은 흡착이 순간적으로 발생하는 물리적 흡착이지만, 확산속도가 율속(rate-determining) 화학흡착처럼 천천히 진행되어, Fig. 1과 같이 3단계의 연속적인 흡착거동으로 갖는 것으로 제안하였고, Zeldorich-Roginsky의 방법에 의하여 흡착속도를 표현하였다.<sup>7)</sup> 1단계에서는 극성의 상호 작용에 의한 표면착물량(surface complexation)이 형성되며, 2 단계에서는 순간 흡착은 아니지만 비교적 빠르게 진행되어, 극성의 상호 작용 외에 염소이온과 C-S-H 층상 구조내의 수산기 이온간의 이온교환 작용 및 C-S-H 층상 구조의 호스트 층 사이에 염소입자가 고립되는 층간 격리(Intercalation) 등이 흡착의 주요요인으로 간주하였다. 3단계는 화학적 흡착거동을 보이는 이온교환 작용으로 흡착이 지속적으로 진행되는 단계로 고찰하였다. 또한, 콘크리트 내의 C-S-H 상과 모노설페이트 상이 염소이온을 두고 서로 경쟁 흡착하지만, 흡착 활성이 더 높은 C-S-H 상이 수용성 염소이온을 소량 흡착하고, 이후 모노설페이트 상이 꾸준히 다량의 염소이온을 흡착하는 것으로 제안하였다.

Beaudoin은 C-S-H 상의 화학적 흡착력과 물리적 흡착력으로 나누고, 알코올로 쉽게 추출할 수 있는 자유 염소이온, 내부 층과 겔 표면에 흡착되어 알코올로 침출이 불가능한 화학적 흡착 염소이온, C-S-H 상에서 고정된 염소이온 등으로 나누었다.<sup>19)</sup> 그는 Ca/Si 비율이 높을수록 C-S-H 상에 의한 염소이온의 고정화율도 높아진다고 보고하였다.

Ramachandran은 C-S-H 상이 포괄적인 석출(precipitation)도 가능하다고 제안하였다.<sup>5)</sup> Yoon 등은 XRD로 염화나트륨과 C-S-H 상의 상호작용을 관찰하였는데, XRD와 STXM 이미지로 높은 Ca/Si 비율에서 C-S-H 내부 층이 팽창하고, 결국 염소이온이 층간에서 고립되는 것을 확인하였다.<sup>20)</sup> 또한, XANES로 양이온인 나트륨과의 상호작용이 낮은 Ca/Si 비율을 갖는 C-S-H 상의 Dreierketten 구조를 단량체로 분해시키는 것을 확인하였다. Sugiyama는 C-S-H 상과 양이온 반응의 중요성을 강조하였는데, 열역학모델을 이용하여 C-S-H 상 내의 칼슘과 나트륨의 교환 반응을 효과적으로 설명하였다.<sup>21)</sup>

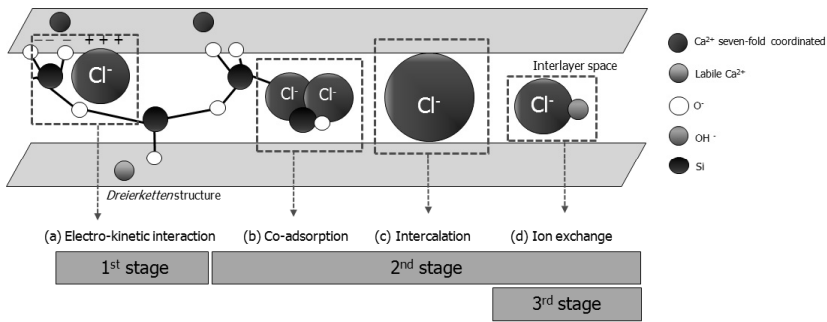
이상과 같이 C-S-H 상은 염소이온의 고정화에 큰 역할을 하는데, 특히, C-S-H 상의 농도가 수화작용이 진행됨에 따라 상승하므로, 시간경과에 따라 콘크리트 내부로 침투된 염소이온의 고정화도 증가할 것으로 예상된다. 이는 시멘트 경화체의 동일배합 선상에서 외부에서 침투된 염소이온의 고정화 정도가 내부 염소이온의 고정화 정도의 2~3배 수준에 준한다는 Nagataki 등의 연구 결과와 상응한다.<sup>22)</sup>

**Table 1** Summary of models for nanometer structure of C-S-H

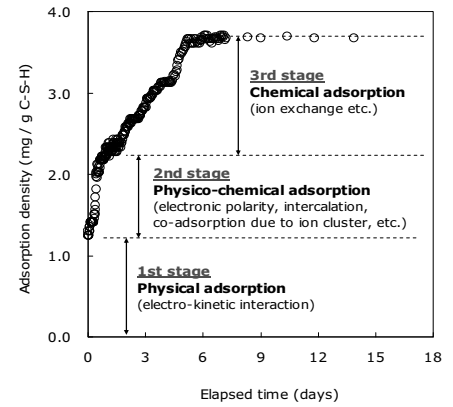
Researcher	Primary experimental basis	Type	Selected characteristics
Powers <sup>9)</sup>	Water sorption Volume of pores	Colloid	All products of gel particles Gel pore volume 28%
Feldman & Sereda <sup>10)</sup>	Nitrogen sorption Length vs. RH Modulus vs. RH Weight vs. RH	Layer	Clay-like structure with important role of interlayer water
Wittmann <sup>11)</sup>	Modulus vs. RH	Colloid	Important role of water in spaces between particles
Jennings <sup>12)</sup>	Density Composition Surface Fractal	Colloid	Reconcile as many different physical characteristics as possible

**Table 2** Composition of C-S-H phase

Researcher	Chemical composition of C-S-H
Taylor <sup>1)</sup>	$C_{1.70}SH_{4.0}$
Fujii et al. <sup>13)</sup>	$C_xSH_{x+0.60}$
Brouwers <sup>14)</sup>	$C_xSH_{x+1.50}$
Taylor <sup>15)</sup>	$C_xSH_{x+1.70}$
Richardson <sup>16)</sup>	$C_xSH_{(19x-7)/17}$



(a) Molecular structure of C-S-H phase



(b) Chloride binding behavior with steps

Fig. 1 Main mechanisms of chloride binding behavior of C-S-H phase, based on molecular structure<sup>7)</sup>

재료과학적 견지에서 흡착의 물리적 요인으로서 질량에 비례한 인력과 화학적 요인으로서 원자의 영향에 근원이 있으며, 다공성 물질에서는 모세관 구조의 특이성으로 인한 변칙성에도 영향을 미칠 수 있다. 물질을 안정한 상태로 구축하는 것에 관여하는 힘이 흡착에도 관여한다. 분자간 작용하는 힘은 이온과 전자간 쿨롱의 법칙에 따르는 정전기적 인력을 설명할 수 있는 원자간의 힘(force in atomic valence), 이온간 거리가 접근되면 전자나 원자핵은 서로 반발되는데 거리가 작아지면 급격히 커지고 인력과는 역효과가 나는 반발력(repulsive force), 2개의 쌍극자가 평행 또는 역평행으로 배향되어 상호인력이 작용하는 쌍극자의 배향효과(oriented effect in dipole), 쌍극자 이론을 확장한 유기효과(induced effect) 등과 같은 흡착력의 구분을 설명할 수 있다. 이러한 흡착은 화학적 흡착과 물리적 흡착으로 대별되는데, 분자가 고체표면에 근접하였을 때 분자와 고체간의 전자교환 또는 이동을 일으키지 않고 흡착되나, 화학적 흡착은 분자나 고체 표면의 전자가 공유결합 또는 이온결합을 유발한다.

본 연구의 목적은 염소이온의 고정화가 철근부식에 미치는 영향을 직시하고,<sup>23)</sup> C-S-H의 물성이 Ca/Si 비율에 지배됨을 따른, C-S-H 상의 염소이온 흡착 메커니즘을 규명하고자 한다. 흡착 메커니즘은 흡착열을 측정하거나 가역 또는 비가역 반응의 유무, 또는 NMR에 의한 분자구조의 변화 등으로 관찰할 수 있는데, 본 연구에서는 시간 경과에 따라 C-S-H 상과 염소이온과 상호 반응 거동을 분석하여 흡착 특성 및 메커니즘을 고찰하였다.

## 2. C-S-H 상에 의한 염소이온 흡착 실험

### 2.1 인조합성 C-S-H 수화물 제작

C-S-H 상의 평균적인 Ca/Si 비율은 C<sub>3</sub>S 페이스트에서 0.8~2.0, 수화된 C<sub>3</sub>S에서 1.7, C<sub>3</sub>S 실리카 혼화제는 0.8~1.47, 보통포틀랜드 시멘트 페이스트에서는 1.53~1.69, 플라이애시 치환한 것은 1.39, 슬래그 혼화제가 치환된 것은 1.26으로 알려져 있다.<sup>24)</sup>

그래서 본 연구에서는 Ca/Si 비율 0.80~1.68인 다양한 C-S-H 상을 합성하였다. 먼저, C<sub>3</sub>S는 CaCO<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>를 화학량론적으로 혼합하여 7시간 동안 1600°C에서 소성한 후, 냉각 후 재차 반복하여 인조 합성된 C<sub>3</sub>S를 얻었다.<sup>25)</sup> 이를 물과 교반한 후, 밀폐된 조건에서 양생하여 C-S-H 상을 얻어졌다. C-S-H 상의 정제와 순도는 XRD와 TGA를 통하여 확인하였다. Ca와 Si 농도는 액상에서 EDTA 적정법과 크로마토그래피를 이용하여 측정되었다. 각 수화물은 실험 전까지 아세톤에서 침지하여 보관되었다.

### 2.2 수화물의 염소이온 흡착 실험

Fig. 2와 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 pH 13.5 ± 0.1의 수준으로 제조하였다. 비이커에 담긴 인공 공극수 내에 NaCl을 혼합하여 0.1 Mol/L의 농도를 조성한 후, 초기 염소이온 농도를 재확인하였다.

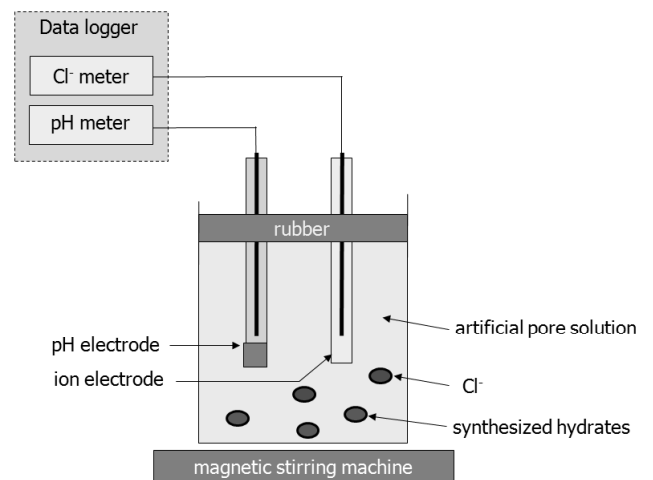


Fig. 2 Experimental set-up for chloride adsorption in aqueous phase

이후 인공합성 C-S-H를 투입하였는데 수화물과 수용액의 비율은 1:10 수준이었다. 이후 자기형 멀티포지션 교반기를 이용하여 1,000 RPM의 속도로 교반하면서 염소이온 농도를 측정하였다. 염소이온 농도측정은 적정법 외에도 이온 크로마토그래피 방법을 병행하여 측정의 정확도를 구현하였다.

흡착은 흡착질의 농도와 흡착제의 구조가 중요한 변수가 되는데, 수화물에 의한 염소이온의 고정화는 수화물량에 의존하므로, 흡착밀도(adsorption density)를 얻었다. 즉, 흡착 진행전 초기의 수용액내 염소이온 농도값과의 변화량을 흡착량으로 간주하고, 식 (2)에 의하여 단위중량 수화물에서 흡착된 염소이온의 중량 비율인 흡착밀도로 표현하였다.

$$\rho_a = \frac{[Cl(aq)]_i - [Cl(aq)]_f}{M_{hyd}} \text{ (mMol/g of hydrate)} \quad (2)$$

여기서,  $M_{hyd}$ : 수화물의 단위중량(g),  
 $[Ca(aq)]_i$ : 초기 자유 염소이온의 몰농도(mMol),  
 $[Ca(aq)]_f$ : 임의시간에 측정된 자유 염소이온의 몰농도(mMol)이다.

### 3. 실험결과 및 해석

#### 3.1 Ca/Si 비율별 염소흡착 거동

Fig. 3~Fig. 5는 Ca/Si 0.8, 1.0, 1.2 수준인 C-S-H의 염소이온 흡착거동을 얻은 결과이다. 비교적 흡착속도가 빠르게 진행되는 물리적 흡착뿐만 아니라 활성화 에너지를 필요로 하는 느린 화학적 흡착까지 복합적인 흡착 거동을 보였는데, 2가지 중요한 사항이 착안되었다. 첫째, 초기단계에서 염소이온의 흡착밀도는 (-)값을 보였는데, 이는 수용액상에서 투입된 염소이온이 증가함을 의미한다. 그러나 실제로 실험도중 염소이온이 증가할 수는 없는데, 이는 수용액내에서 염소이온량은 일정하나 C-S-H 상이 인공 공극수와 접촉하자마자 순간적으로 흡수하여 수용액의 체적 감소를 초래하여 일시적으로 염소이온이 증가하는 것처럼 측정된 것으로 생각된다. 2일이 경과하면서 염소이온 흡착밀도는 (+) 값으로 전환되어 약 7~8일에는 흡착평형 상태에 도달하였다. 둘째는, (-) 값의 영역에서 Ca/Si 비율이 낮을수록 (-) 값의 최저점이 크게 나타났다. 즉, Ca/Si 비율이 0.8, 1.0, 1.2일 때 C-S-H 1 g당 최저 흡착밀도는 각각 -0.218, -0.109, -0.029 mMol로 측정되었다.

이에 대한 원인을 구명하고자 비중병을 이용하여 C-S-H 상의 밀도를 측정하였으며, 그 결과는 Fig. 6과 같다. C-S-H 상의 밀도는 수분량과 크게 연관된다(Table 3). Ca/Si가 1.6에서 1.2로 감소하면서 그리고 시간이 경과하면서 C-S-H의 젤수량도 감소한다.<sup>26)</sup> Brouwers의 연구에 의하면, Ca/Si 1.7인 클링커 수화물에서 밀도는 2.25 g/cm<sup>3</sup>이었으며,<sup>27)</sup> 또 다른 연구에서는 Ca/Si 1.28에서 밀도는 2.5 g/cm<sup>3</sup>, Ca/Si 0.7일

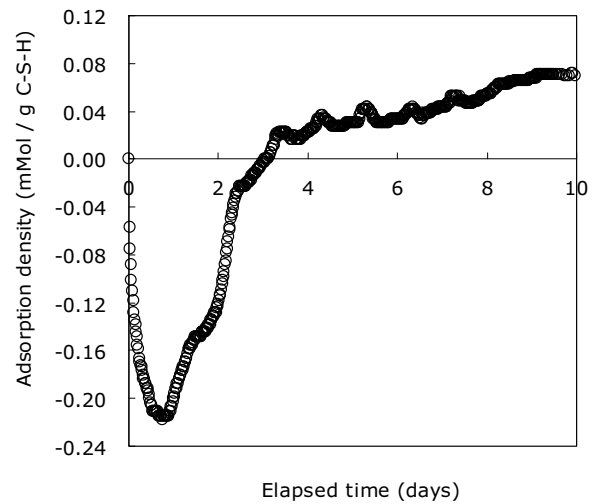


Fig. 3 Adsorption behavior of C-S-H phase with Ca/Si 0.80

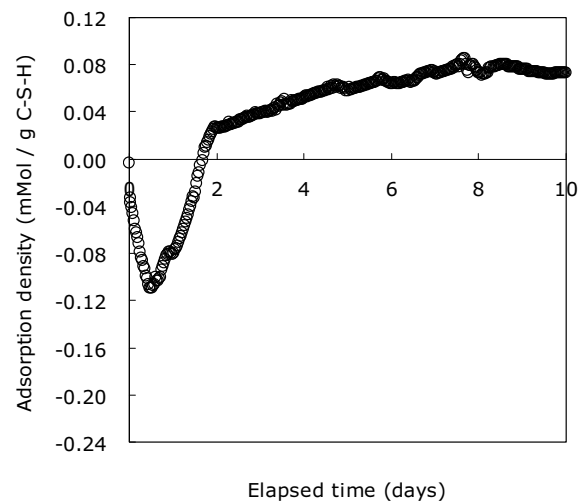


Fig. 4 Adsorption behavior of C-S-H phase with Ca/Si 1.0

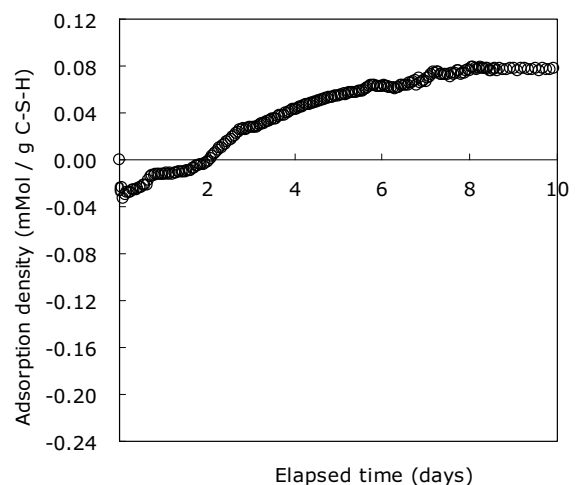


Fig. 5 Adsorption behavior of C-S-H phase with Ca/Si 1.2

경우 2.2 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 보였다.<sup>28)</sup> 또한 건조한 상태에서 C-S-H(CaO<sub>1.7</sub>(SiO<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>1.2</sub>)의 밀도는 2.86, 습윤상태(CaO<sub>1.7</sub>

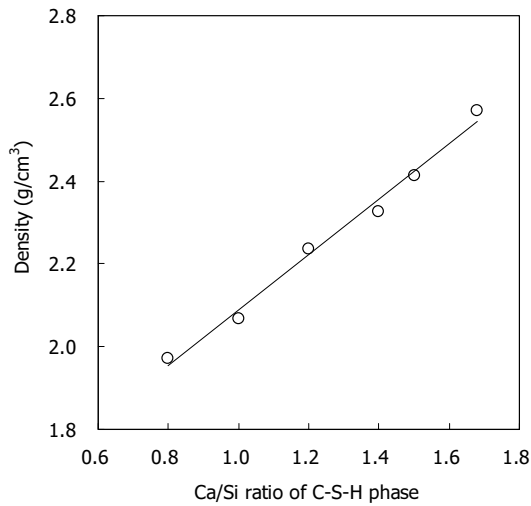


Fig. 6 Density of C-S-H phase with various Ca/Si ratios

Table 3 Composition and density of C-S-H phase<sup>30)</sup>

Phase	Chemical formula	Density(g/cm <sup>3</sup> )
1.1 nm Tobermorite	(CaO) <sub>0.75</sub> (SiO <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>0.92</sub>	2.48
1.4 nm Tobermorite	(CaO) <sub>0.83</sub> (SiO <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>1.33</sub>	2.23
Metajennite	(CaO) <sub>1.5</sub> (SiO <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>1.17</sub>	2.62
Jennite	(CaO) <sub>1.5</sub> (SiO <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>1.83</sub>	2.33
C-S-H (dry)	(CaO) <sub>1.7</sub> (SiO <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>1.2</sub>	2.86
C-S-H (wet)	(CaO) <sub>1.7</sub> (SiO <sub>2</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>1.8</sub>	2.60

(SiO<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>1.8</sub>)에서는 2.60으로 보고된 바도 있다.<sup>29)</sup>

본 연구에서는 C-S-H 상의 밀도( $\rho$ )가 Ca/Si 비율과 높은 상관관계를 가졌는데, 식 (3)과 같이 선형 회귀분석식 결정 계수는 0.988 수준이었다.

$$\rho = 0.67(\text{Ca/Si}) + 1.417 \quad (3)$$

C-S-H 상은 Ca/Si 비율이 낮을수록 밀도가 작아지는 결과를 보였는데, 이는 낮은 C-S-H에서 결합수량이 많아지기 때문이다.<sup>31,32)</sup> 따라서, 낮은 Ca/Si 비율의 C-S-H는 조직구조가 치밀하지 않고 공극이 많다는 추론을 할 수 있다. 따라서 Fig. 3~Fig. 5처럼, Ca/Si 비율이 낮을수록 밀도가 낮아서 공극수용액의 순간적인 흡수작용이 더욱 활발하여 흡착밀도가 (-) 영역의 최저점도 더욱 낮게 측정된 것으로 생각된다. 그러나, 낮은 비중은 공극량이 많다는 의미로서, 폐공(closed pore) 또는 개공 모세관응축(capillary condensation)일 경우에 염소흡착에 영향이 적을 수 있지만 개공(open pore)일 경우에는 염소이온이 침투하여 갇힐 수 있으므로, 경우에 따라서는 Ca/Si 비율이 낮은 C-S-H 상에서 염소이온의 흡착이 오히려 커질 가능성도 존재한다. 피흡착분자가 세공 내에 접근 가능 유무는 세공부근에 도달하여도 정체될 수 있는 분자체 작용(molecular sieving)이나, 순수하게 기하학적 크기 뿐만 아니라 극성 등의 다른 요인에 의해 지배된다. 향후,

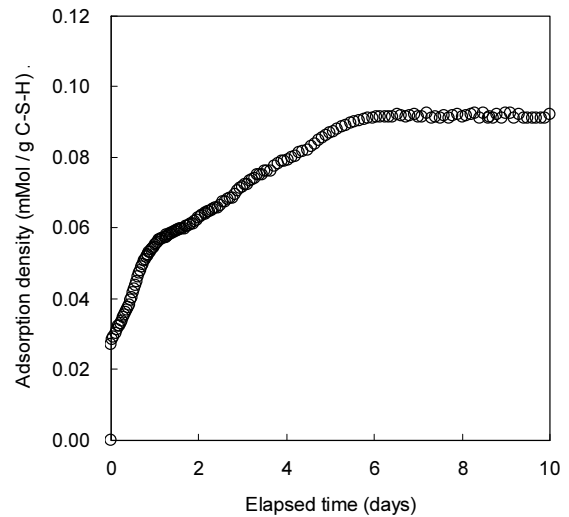


Fig. 7 Adsorption behavior of C-S-H phase with Ca/Si 1.4

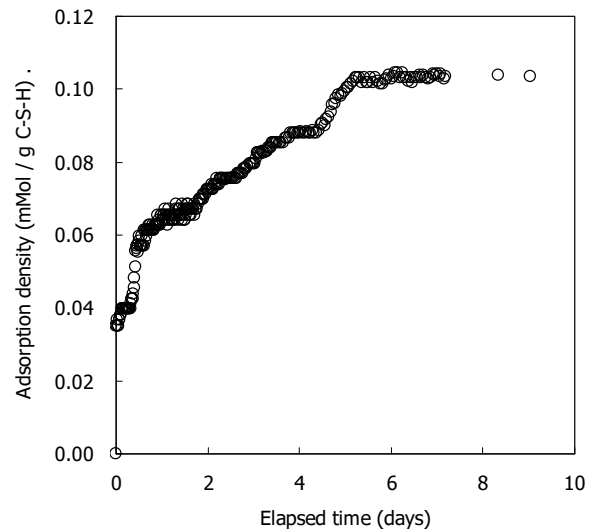


Fig. 8 Adsorption behavior of C-S-H phase with Ca/Si 1.50

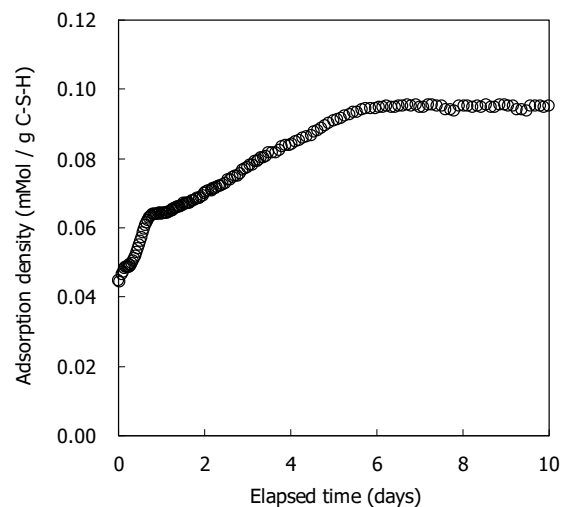


Fig. 9 Adsorption behavior of C-S-H phase with Ca/Si 1.68

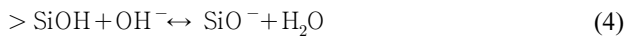
C-S-H 입자의 세공형상, 세공용적 및 세공분포 특성에 대한 연구가 수행되어 염소흡착과의 상관성을 연구할 필요가 있다.

Fig. 7-Fig. 9는 Ca/Si 비율이 1.40, 1.50, 1.68인 C-S-H상의 염소이온 흡착거동을 보인 것이다. 이전 실험결과와 달리 흡착실험 초기의 염소이온 흡착밀도는 (-) 값이 아닌 (+) 값을 보였다. Ca/Si 비율 1.40 이상인 C-S-H 상에서도 인공공극수의 흡수는 발생하지만, 밀도가 높아서 그 양은 많지 않은 것으로 생각되며, 그보다는 물리적 흡착에 의한 순간적인 염소 흡착이 더 활발하여 흡착실험 시작과 동시에 순간적으로 염소이온의 흡착이 진행된 것으로 생각된다. 또한, Ca/Si 비율이 클수록 초기 표면착물량(surface complexation)도 더 높은 것으로 나타났는데, 이는 Ca/Si 비율이 높을수록 높은 (+)값의 표면전하량을 갖기 때문으로 생각된다. 또한, 이들 Ca/Si 비율이 높은 C-S-H 상은 이미 기존의 연구<sup>17)</sup>와 같이, 염소이온의 흡착이 1단계 물리적 흡착, 2단계 물리 화학적 흡착, 3단계 화학적 흡착이 이루어지다가 급작스레 염소이온의 흡착이 평형상태에 도달하는 거동을 보였다.

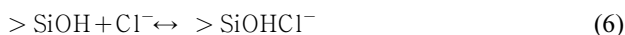
한편, C-S-H 상에 의한 흡착평형상태는 모노설페이트 상처럼 천천히 진행되는 것이 아니라, 약 5일째 급작스럽게 도달하였다. 물리적 흡착은 순간적으로 발생하지만, 다만 물리적 흡착일지라도 다공성 물질로의 흡착과 같이 확산속도가 윗속 화학흡착에서는 평활한 면을 가진 고체로의 흡착에서도 흡착속도가 작을 수 있는데, C-S-H 상의 흡착 거동이 유사한 현상을 보였다.

### 3.2 C-S-H 상의 표면착물량

C-S-H 상에 의한 염소이온 흡착의 첫 단계로서 순간적인 물리적 흡착으로 인하여 표면착물량이 발생한다. 표면착물량은 C-S-H 상의 표면전위에 의존된다. C-S-H의 표면전위는 Ca/Si가 높을수록 (+) 전위를 갖는다.<sup>33)</sup> C-S-H 상은 SiOH 표면 그룹을 갖는 실리케이트로 구성되는데, SiOH가 해리(dissociation)되어 공극수의 pH가 상승함으로써 다음과 같이 (-) 전위를 갖게 된다.<sup>34)</sup>



한편, 공극수에 존재하는 염소이온은 흡착 작용에 의하여 SiOH와 강하게 상호 반응하여 물리적 흡착이 진행된다. C-S-H 대전체 표면에서 발생하는 물리적 흡착은 C-S-H의 실라놀(>SiOH)이 흡착자리(adsorption site) 역할을 하여 염소와의 전자간 극성(Polarity)의 상호작용에 의하여 순간적으로 발생하는데, 식 (5) 및 (6)과 같다.<sup>35)</sup> C-S-H 상의 표면전위는 액상에서 염소이온 농도에 의해서도 지배되는데, 염소 농도가 높으면 표면전위는 낮아진다.<sup>36)</sup>



표면착물 해석에서 평형상수  $K^s$ 는 식 (7)과 같으며,  $\text{SiO}_2$  1 몰당 실라놀 사이트의 밀도는 0.045로 간주하여 C-S-H의 평형상수로부터 표면전위를 구할 수 있다.

$$K^s = \frac{a_{\text{SiO}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{SiOH}}} \exp\left(-\frac{F\psi}{RT}\right) \quad (7)$$

여기서,  $a_i$ :  $i$ 의 활성도,

$\psi$ : 표면전위(V),

R: 가스상수(8.3147 J/mol K),

F: 패레데이 상수(96,485 C/mol),

T: 절대온도(K)이다.

Hosokawa 등은  $\log K^s$ 에 대하여 Ca/Si를 변수로 S자결장의 시그모이드 함수로서 표현하였다.<sup>24)</sup> C-S-H의 표면전위는  $\log[\text{Ca}^{2+}]$ 와 상관관계를 가지며, 이는 Ca/Si와 함수관계를 형성한다는 것을 토대로 열역학 해석모델을 통하여 표면전위를 얻었다.

Fig. 10은 계산된 C-S-H의 표면전위로서 Ca/Si 비율 1.2에서 표면전위값은 거의 0에 가까운 것으로 나타났다. 또한, Ca/Si 비율이 클수록 (+) 전위를, 반대로 Ca/Si 비율이 낮으면 (-) 전위를 가졌다. 따라서 C-S-H상은 Ca/Si 비율에 의존하여 염소이온 뿐만 아니라 양이온도 흡착할 수 있는데, Sellevold와 Nilsen<sup>37)</sup>에 의하면 Ca/Si 비율이 낮으면 C-S-H상이 양이온인  $\text{Na}^+$ 을 흡착할 수 있다고 보고된 바 있는데 Fig. 10처럼 낮은 Ca/Si 비율일수록 (-) 전위를 강하게 갖는 데서 원인을 찾을 수 있다. C-S-H상이 액상에서 음이온인 염소이온을 표면 착물화하려면 최소한 Ca/Si 비율이 1.2 이상은 넘어야 가능할 것으로 추정된다.

앞서 보인 다양한 Ca/Si 비율을 갖는 C-S-H 상의 염소이온 흡착거동 실험결과로부터, 표면착물량에 해당하는 1단계 흡착량을 구하고자, Zeldorich-Roginsky의 선형 보간을 통하여 Y축 절편을 구한 것이 Fig. 11이다. 여기서 Ca/Si 비율 1.2 이하인 것은 순간적 표면착물량을 구할 수 없어서, 0로 간주하였다. 표면착물량은 Ca/Si 비율에 크게 의존되었는데, Ca/Si 비율 1.3이 (+)와 (-)의 경계영역의 구분으로 생각된다. 즉, Ca/Si 비율 1.3 이하에서는 표면착물량은 존재하지 않으며, 이를 초과하면서는 C-S-H에 의한 수분흡수로 염소이온의 농도가 일시적으로 상승하는 것보다 물리적 흡착력이 더 강하여 표면착물량이 생성되었다.

이상의 고찰내용을 기초로 C-S-H 상의 표면전위와 염소이온 표면착물량과의 상관관계를 Fig. 12에 정리하였다. (+)전위를 가질수록 표면착물량은 뚜렷히 상승하는 추이를 보였다. 즉, Ca/Si 비율이 커지면서 표면착물량도 따라 커지는 추이를 보였는데, 이는 표면전위가 상승하면서 염소와의 전자간 극성의 상호작용이 강하기 때문에 기인된 것으로 사료된다.

한편, 단분자 흡착이론에 의하면 고체표면에는 원자를 흡착하는 장소가 존재하는데, 그 자리가 균일하게 배열되어 만원이 되면 그 이상의 흡착은 발생하지 않는다. 그래서 흡착자리와 물리적 흡착의 상관관계를 고찰하고자, 촉매활성 및 흡착제의 분리효율을 고려하여 20°C, 상대습도 55% 조건

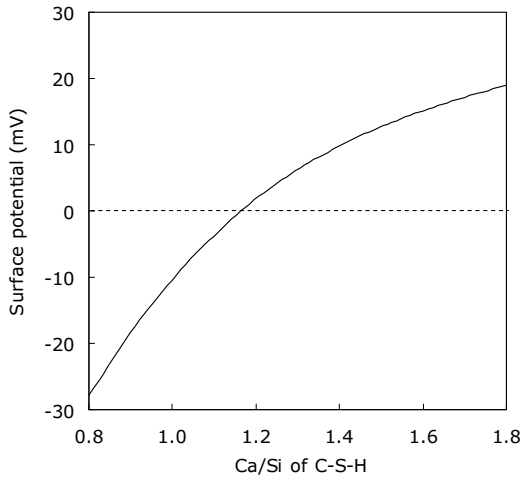


Fig. 10 Surface potential and Ca/Si of C-S-H with solution under equilibrium

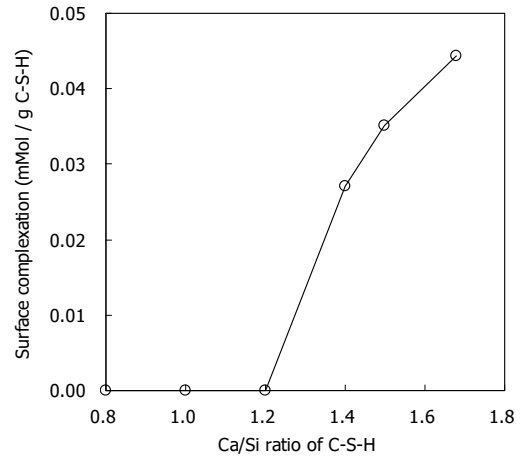


Fig. 11 Amount of adsorption density of C-S-H phase at 1st step

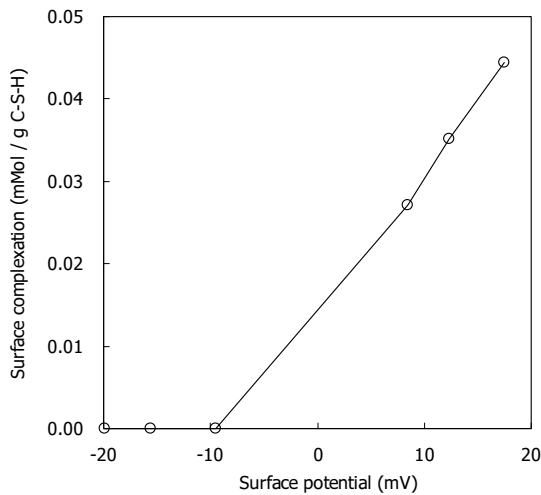


Fig. 12 Relationship between amount of surface complexation and surface potential in C-S-H phases

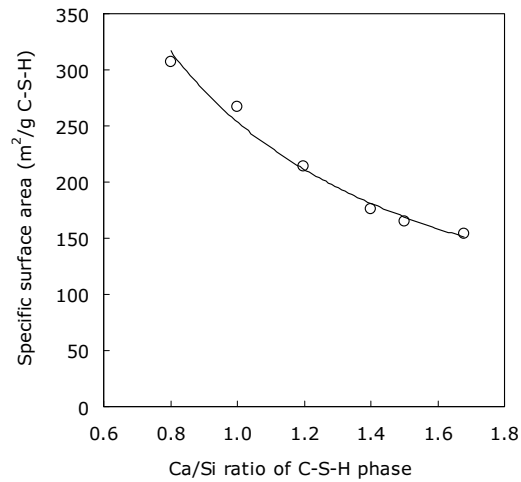


Fig. 13 Specific surface area of C-S-H phases

에서 BET 방법에 의한 질소가스 흡착법으로 C-S-H의 표면적을 측정하였으며, Fig. 13에 정리하였다. C-S-H는 수화초기에는 긴 섬유모양의 결정체를 갖지만, 2일이 경과하면서 짧은 섬유모양 형태를 갖는다. 이는 시간이 경과할수록 표면적이 높은 추이를 갖는 것과 연관된다. 본 실험에서도 Ca/Si 비율이 높을수록 표면적은 감소하는 경향을 보였는데 그 추이는 식 (8)과 같이 거듭제곱 함수로 표현할 수 있었으며, 결정계수는 0.985 수준이었다.

$$SA = 253.48 (Ca/Si)^{-0.999} \quad (8)$$

C-S-H 1g당 표면에 흡착되는 염소원자수(N)는 다음과 같다 (Fig. 14).

$$N = \frac{SA}{A_{Cl}} \quad (9)$$

여기서, SA: C-S-H의 비표면적 ( $m^2/g$ ),

$\overline{A_{Cl}}$ : 염소이온의 직경( $0.46 \cdot 10^{-9} m$ )을 고려하여 정사각형으로 간주한 단면적이다.

따라서, C-S-H 1g당 표면에 흡착되는 염소이온의 중량은 식 (10)과 같으며, 염소입자 전하질량  $1 amu = 1.6605 \cdot 10^{-24} g$ 으로 간주하였다.

$$[Cl(s)]_b = \frac{N \cdot AW_{Cl} \cdot 1.6605 \cdot 10^{-24} \cdot 10^3}{MW_{Cl}} (mMol/g \text{ C-S-H}) \quad (10)$$

여기서,  $AW_{Cl}$ : 염소의 원자량 (35.45 amu),

$MW_{Cl}$ : 염소의 몰중량 (35.45 g/Mol)이다.

Fig. 15는 단일분자층 흡착이론에 근거하여 최대 표면착

물량을 구한 결과이다. Fig. 13처럼 Ca/Si 비율이 작을수록 C-S-H 상의 표면적은 커지기 때문에 표면착물량도 동반하여 커지는 결과를 보였다. 그러나, Fig. 11에서 고찰한 바와 같이 Ca/Si 비율 1.2 이하인 조건에서 표면착물량은 존재하

지 않고 Ca/Si 비율 1.4 이상인 조건에서 최대 표면착물량이 확인되었으므로, 본 계산도 Ca/Si 비율 1.4 이상인 조건에서 유효성을 인식할 필요가 있다.

Fig. 16은 Ca/Si 비율 1.4 이상인 조건에서 실험치와 Fig. 12의 단일분자층 흡착이론에 의한 최대 표면착물량을 비교한 결과이다. 실험결과는 최대 흡착 가능한 표면착물량의 2~3.7% 수준이었는데 이 비율은 염소농도에 의존할 것으로 생각된다. 즉, 수용액 상의 염소이온의 농도가 높으면 염소이온이 흡착 가능한 C-S-H 상의 비표면적의 잔존비율이 높으므로 표면착물량도 상승할 것으로 예상된다. 그러나 염소이온의 농도가 높으면 C-S-H 상의 표면전위도 감소하기 때문에 표면착물량은 적어질 가능성도 존재한다. 본 연구결과에 의하면 염소이온이 흡착될 수 있는 C-S-H 상의 비표면적이 높게 존재함에도 실험상의 표면착물량은 매우 낮기 때문에 향후 이에 대해서는 추가적인 연구가 요구된다. Ca/Si 비율이 높을수록 실험과 이론적 표면착물량의 비율도 상승하였는데 이는 C-S-H 상의 비표면적과 반대되는 결과이다. 따라서, C-S-H 상의 표면착물량은 비표면적보다는 표면전위에 더 의존하는 것으로 생각된다.

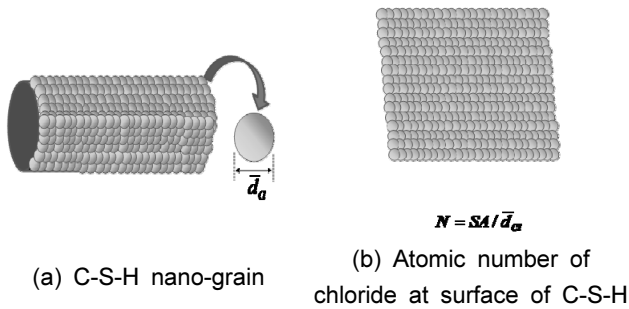


Fig. 14 Analysis to compute maximum surface complexation at C-S-H phase

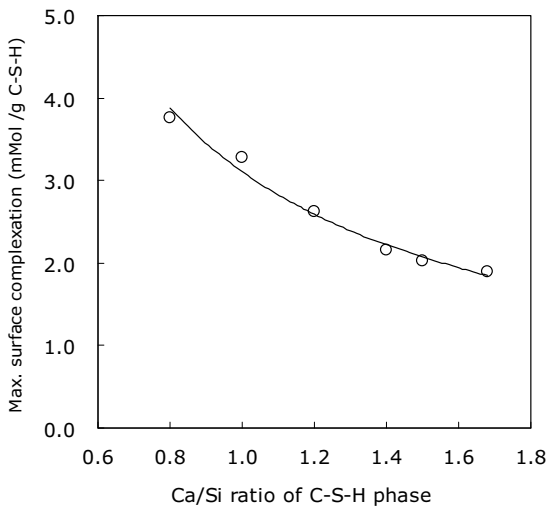


Fig. 15 Theoretical amount of maximum surface complication, based on the principal of monolayer adsorption

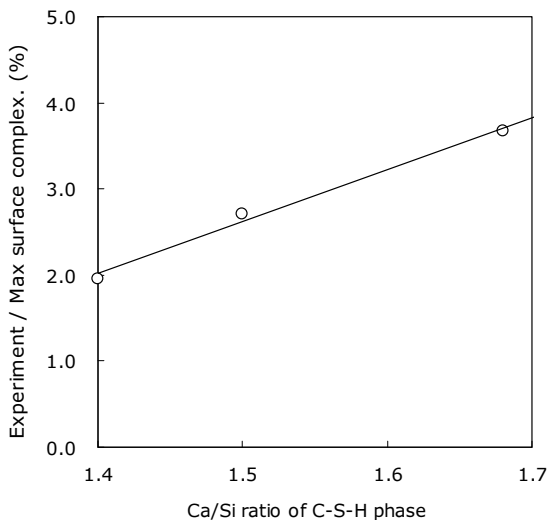


Fig. 16 Ratio of experimental surface complexation to maximum surface complexation

### 3.3 흡착 단계별 염소이온 흡착밀도의 분석

Fig. 17은 흡착 2단계와 3단계를 합한 염소흡착밀도를 보인 결과이다. Ca/Si 비율이 높을수록 흡착밀도가 낮아졌는데, 이는 Ca/Si 비율이 높을수록 순간적으로 흡착된 표면착물량이 많아져서 액상에서 피흡착분자가 C-S-H 표면의 유체 경막 내에서의 물질이동속도가 현저히 더뎠기 때문이다. 따라서 염소이온의 흡착속도가 율속으로 진행되어 궁극적으로 염소이온의 화학적 흡착이 낮아지기 때문에 기인한 현상으로 생각된다. 특히, Fig. 18에 의하면 표면착물량의 방해가 존재하지 않는 Ca/Si 비율 1.2 이하에서는 흡착밀도가 일정하나, Ca/Si 비율 1.4 이상부터 흡착밀도가 낮아지는 경향이 있어서, 화학적 흡착이 점차 낮아지는 추이를 보였다.

Fig. 19는 단계별 염소이온 흡착밀도 비율을 누적 백분율로 표현한 것이다. 앞서 논한 바와 같이 1단계는 Ca/Si 비율이 커질수록 1단계가 차지하는 비중은 높아지지만 2, 3단계는 낮아지는 추이를 분명히 확인할 수 있다.

Fig. 20은 흡착 평형상태의 최대 염소이온 흡착밀도를 보인 것이다. Zibara 등은 Ca/Si 비율이 클수록 높은 염소 고정화력을 갖는다고 제안하였는데, 본 연구에서는 Ca/Si 비율 1.5이하에서는 Zibara 등의 연구와 같았으나 그 이상의 비율에서는 오히려 염소 고정화력이 다시 낮아지는 것을 확인하였다<sup>17)</sup>. 가장 높은 염소 흡착력은 Ca/Si 비율이 1.50일 때 형성되며, 그 이전까지는 Ca/Si 비율이 높을수록 염소이온의 흡착력이 커지는 경향을 보였다. 그러나 1.5를 초과하면서는 오히려 다소 낮아지는 추이를 보였다. 따라서 물리적 흡착과 화학적 흡착의 양측면에서 콘크리트의 내구성에 유리한 Ca/Si 비율은 1.50에서 형성된 것으로 생각된다.

이상의 결과를 고찰해보면, 염소이온 흡착 거동은 각 수



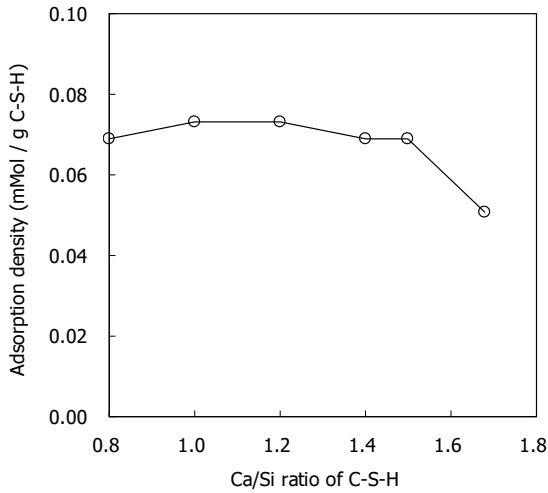


Fig. 17 Amount of adsorption density of C-S-H phase at 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> steps

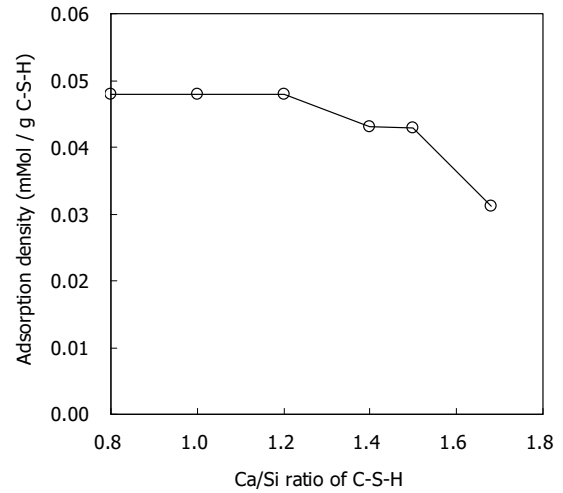


Fig. 18 Amount of adsorption density of C-S-H phase at 3<sup>rd</sup> steps

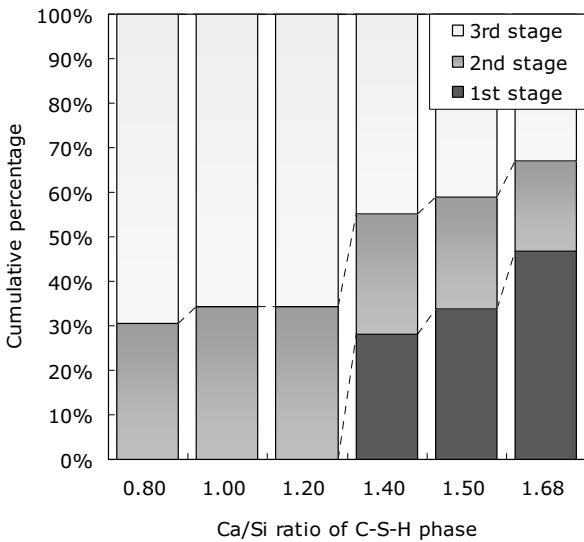


Fig. 19 Cumulative percentage of chloride adsorption with stage

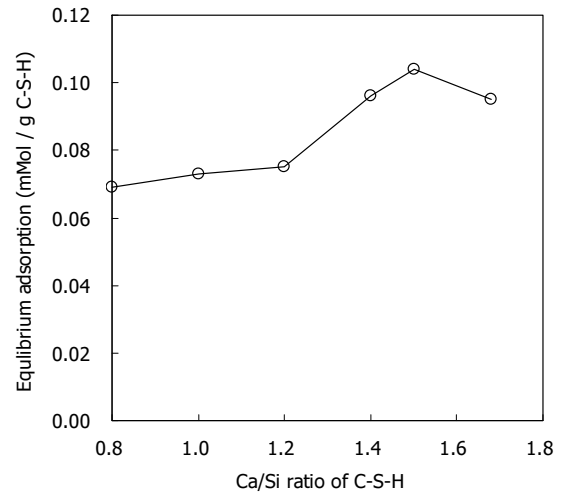


Fig. 20 Equilibrium adsorption density of C-S-H phase

화물과 염소이온의 작용 및 반응성을 고찰하여 흡착 메커니즘을 구명하는데 유익하였다고 생각된다. 다만, 수화물별 흡착밀도는 염소이온의 농도에 의존하므로, 향후 다양한 외래 염소이온 농도에 따른 평형흡착량 및 흡착밀도에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

1) C-S-H 상에 의한 염소이온 흡착은 Ca/Si 비율 1.2 이하에서는 순간적으로 흡착되는 표면착물량이 존재하지 않았다. 그러나 Ca/Si 비율 1.4 이상에서는 Ca/Si 비율이 높아질수록 표면착물량도 상승하는 추이를 보였다. 따라서, 극성의 상호작용에 의한 표면착물량의 형성을 고려할 때 Ca/Si 비율 1.2 이하에서는 음전위, Ca/Si 비율 1.4 이상은 확실한 양전위를 갖는 것으로 추정된다.

2) Ca/Si 비율 1.4 이상인 조건에서 표면착물량을 단일분자층 흡착이론에 의한 이론적 최대 표면착물량과 비교한 결과, Ca/Si 비율이 클수록 실험과 이론적 표면착물량의 비율도 상승하였다. Ca/Si 비율이 커질수록 비표면적이 감소하는 추이를 고려할 때, 표면착물량은 비표면적보다는 C-S-H의 표면전위에 더욱 의존하는 것으로 생각된다.

3) 각 흡착 단계별 염소이온 흡착밀도 비율을 관찰한 결과, Ca/Si 비율이 높을수록 화학적 흡착밀도는 낮아지는 추이를 보였다. 이는 Ca/Si 비율이 높을수록 표면착물량이 많아져서 염소이온이 율속 흡착을 보였기 때문이다.

4) 표면착물량이 Ca/Si 비율이 높을수록 상승하는 것과 상이하였는데, 평형흡착량은 Ca/Si 비율 1.50에서 최대치를 보였다. 따라서, 콘크리트의 내구성에 유리한

염소이온의 흡착력은 Ca/Si 비율 1.50의 C-S-H 상에서 형성될 것으로 생각된다.

## 감사의 글

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

## References

1. Taylor, H. F. W., "Cement Chemistry", 2nd Edition, Thomas Telford, London, 1997.
2. Gard, J. A., and Taylor, H. F. W., "Calcium Silicate Hydrate (II) ("C-S-H(II)"), *Cement and Concrete Research*, Vol. 6, 1976, pp. 667-678.
3. Yasuo, A., "Cement Materials Chemistry", Revised Edition, 1990.
4. Rasheeduzzafar., "Influence of Cement Composition on Concrete Durability", *ACI Materials Journal*, Vol. 89, No. 6, 1992, pp. 574-585.
5. Ramachandran, V. S., "Possible State of Chloride in the Hydration of Tricalcium Silicate in the Presence of Calcium Chloride", *Material and Structure*, Vol. 4, No. 1, 1971, pp. 3-12.
6. Tang, L., and Nilsson, L-O., "Chloride Binding Capacity and Binding Isotherms of OPC Pastes and Mortar", *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, No. 2, 1993, pp. 247-253.
7. Yoon, I. S., "Analysis on Adsorption Rate & Mechanism on Chloride Adsorption Behavior with Cement Hydrates", *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 27, No. 1, 2015, pp. 85-92.
8. Hirao, H., Yamada, K., Takahashi, H., and Zibra, H., "Chloride Binding of Cement Estimated by Binding Isotherm of Hydrates", *Journal of Advanced Concrete Technology*, Vol. 3, No. 1, 2005, pp. 77-84.
9. Powders, T. C., "Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 41, 1958, pp. 1-6.
10. Feldman, R. F., and Sereda, P. J., "A Model for Hydrated Portland Cement Paste as Deduced from Sorption-Length Change and Mechanical Properties", *Materials and Structures*, Vol. 1, No. 6, 1968, pp. 50-520.
11. Wittman, F. H., "Trends in Research on Creep and Shrinkage of Concrete", *Cement Production and Use*, New Hampshire, 1979, pp. 143-161.
12. Jennings, H. M., "Model for the Developing Microstructure in Portland Cement Pastes", *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, 2000, pp. 101-116.
13. Fujii, K., and Kondo, W., "Estimation of Thermochemical Data for Calcium Silicate Hydrate(C-S-H)", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 66, 1983, pp. C-220-221.
14. Brouwers, H. J. H., "The Work of Powers and Brownyard Revisited: Part 1", *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, pp. 1697-1716.
15. Taylor, H. F. W., "Studies on the Chemistry and Microstructure of Cement Pastes", *British Ceramic Proceedings*, Vol. 35, 1985, pp. 65-82.
16. Richardson, I., and Groves, G. W., "Model Structure for C-(A)-S-H (I)", *Acta Crystallographica Section B, Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, Vol. 70, 2014, pp. 903-923.
17. Zibara, H., Hooton, R. D., Thomas, M. D. A., and Stanish K., "Influence of the C/S and C/A Ratios of Hydration Products on the Chloride Ion Binding Capacity of Lime-SF and Lime-MK Mixtures", *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, 2008, pp. 422-426.
18. Nielsen, E. P., "The Durability of White Portland Cement to Chemical Attack", PhD Thesis, Technical University of Denmark, Report No. R-84, 2004.
19. Beaudoin, J. J., Ramachandran, V. S., and Feldman, R. F., "Interaction of Chloride and C-S-H", *Cement and Concrete Research*, Vol. 20, No. 6, pp. 875-883, 1990.
20. Yoon, S., Ha, J., Chae, S. R., Kilcayne, D. A., and Monteiro P. J. M., "X-Ray Spectromicroscopic Study of Interactions between NaCl and Calcium Silicate Hydrates", *Magazine of Concrete Research*, Vol. 66, No. 3, 2014, pp. 141-149.
21. Sugiyama, D., "Chemical Alteration of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) in Sodium Chloride Solution", *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, No. 11, 2008, pp. 1270-1275.
22. Nagataki, S., Otsuki, N., Wee, T. H., and Natashita, K., "Condensation of Chloride Ion in Hardened Cement Matrix Materials and on Embedded Steel Bars", *ACI Materials Journal*, Vol. 90, No. 4, 1993, pp. 323-332.
23. Yoon, I. S., "Theoretical Analysis of Critical Chloride Content in (Non)Carbonated Concrete Based on Characteristics of Hydration of Cement", *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 19, No. 3, 2007, pp. 367-375.
24. 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, 151, 2005, pp. 1-12.
25. Yamaguchi, G., and Takagi, S., "The Anlysis of Portland Cement Clinker", *Proceedings of the 5th international Symposium on the Chemistry of Cement*, 1, Japan, 1969, pp. 181-218.
26. Lu, P., Sun, G., and Young, J. F., "Phase Composition of Hydrated DSP Cement Paste", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 76, 1973, pp. 1003-1007.

27. Brouwers, H. J. H., "The Work of Powders and Brownaryd Revisited: Part I", *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, 2004, pp. 1697-1716.
28. Garbev, K. Bornefeld, M., Beuchle, G., and Stemmermann, P., "Cell Dimensions and Composition of Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions, Part 2: X-Ray and Thermogravimetry Study", *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 91, 2008, pp. 3015-3023.
29. Brunauer, S., and Greenberg, S. A., "The Hydration of Tricalcium Silicate and Beta-Dicalcium Silicate at Room Temperature", National Bureau of Standards, Washington, DC, 1960.
30. Thomas, J. J., Jennings, H. M., and Allen, A. J. "Relationships between Composition and Density of Tobermorite, Jennite, and Nanoscale CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 114, No. 17, 2010, pp. 7594-7601.
31. Richardson, G., "Tobermorite / Jennite and Tobermorite / Calcium Hydroxide - Based Models for Structure of C-S-H: Application to Hardened Paste of Tricalcium Silicate,  $\beta$ -Dicalcium Silicate, Portland Cement, and Blends of Portland Cement with Blast Furnace Slag, Metakaoloin, or Silicate", *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, No. 9, 2004, pp. 1733-1777.
32. Termkhajornkit, P., Nawa, T., Fujisawa, J., and Minato, D., "Influence of Fly Ash Replacement Ratio on Composites of C-S-H Gels", *Proceedings of JCI*, Vol. 28, No. 1, 2006, pp. 281-286.
33. Heath, T. G., and Tweed, C. J., "Thermodynamic Modeling of the Sorption of Radioelements onto Cementitious Materials", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, No. 412, 1996, pp. 58-65.
34. Poiteau, I., Reiller, P., and Mace, N., "Measurement and Modeling of the Surface Potential Evaluation of Hydrated Cement Pastes as a Function of Degradation", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 300, 2006, pp. 33-44.
35. Vallis-Terasse, H., Nonat, A., and Petit, J. C., "Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 244, 2001, pp. 58-65.
36. Elakneswaran, Y., and Nawa, T., and Kurumisawa, K., "Electrokinetic Potential of Hydrated Cement in Relation to Adsorption of Chlorides", *Cement and Concrete Research*, Vol. 39, 2009, pp. 340-344.
37. Sellevold, E. J., and Nilsen, T., "Condensed Silica Fume in Concrete: A World Review", Malhotra, V.M.(eds.), *Supplementary Cementing Materials for Concrete*, Ottawa, CANMET SP-86-8E, 1987, pp. 165-243.

**요약** C-S-H 상은 시멘트 페이스트의 50~60%를 차지하는 중요한 수화생성물로서, 시멘트 페이스트의 공학적 특성을 결정짓는 가장 중요한 역할을 한다. 이것은 C-S-H 상이 본질적으로 안정되거나 강한 재료라서가 아니라 시멘트입자와 같이 결합하여 연속적인 레이어 층을 형성하기 때문이다. 결합상으로서 C-S-H 상은 나노 단위의 구조로부터 기인하는데, 내구성 측면에서는 염소이온의 흡착을 유발하는 것으로 알려져 있지만 그 메커니즘은 여전히 불분명하다. 그래서 본 연구에서는 C-S-H상이 염소이온 흡착에 미치는 거동을 살펴보고자 하였다. 본 연구의 목적은 다양한 Ca/Si 비율을 갖는 C-S-H 상이 염소이온을 흡착하는 시간의 존적 거동을 고찰하여 염소이온 고정화의 메커니즘을 구명하는 것이다. C-S-H 상은 순간적 물리흡착, 물리 화학적 흡착, 그리고 화학적 흡착의 3단계로 구분되어 순차적인 흡착거동을 보였는데, 순간적으로 흡착되는 표면착물량은 C-S-H 표면 대전체와 염소이온간의 전기 상호작용에 의한 물리적 흡착에 의하여 발생한다. 높은 Ca/Si 비율에서 C-S-H 표면전하는 커지기 때문에 물리적 흡착은 커지지만 화학적 흡착은 오히려 작아지는 것으로 나타났다. 이는 C-S-H 표면에 물리적 흡착된 염소이온에 의하여 염소이온이 침투하지 못하고 화학적 흡착력까지 저하되기 때문으로 생각된다. 따라서 최대 염소이온 흡착력은 Ca/Si 비율 1.5에서 형성되었다.

**핵심용어** : 물리적 흡착, 화학적 흡착, 염소 고정화, C-S-H, 전기전하 작용