# 염분환경하 콘크리트 경화체의 내구성에 미치는 혼합재의 영향
# (I) 시멘트 경화체중에서의 $Cl^-$이온의 확산

Effect of Blending Materials on the Durability of Concrete
( I ) Diffusion of $Cl^-$ions through Hardened Cement Paste

김남중* 최상홀** 정재동*** 한기성****
N.J.KIM S.H.CHOI J.D.JAUNG K.S.HAN

## Abstract

Apparent diffusion coefficients of $Cl^-$ions through hardened cement paste(HCP), which were partly substituted blending materials, were determined. Also, pore solution was extracted from HCP which were immersed in NaCl solution, and $Cl^-$ concentration of the solution were analyzed.

Partly substitution of pozzolanic materials considerably reduced the diffusion rate for $Cl^-$ions and $Cl^-$ concentration of pore solution. Binding capacity of $Cl^-$ is related to the content of $Al_2O_3$ and pozzolanic reactivity

## 1. 서 론

시멘트 콘크리트 구조물에서 $Cl^-$이온은 구조물내의 철근의 부식을 촉진시켜 콘크리트 구조물의 내구성을 떨어뜨리는 중요한 원인이 되고있다.[1]

시멘트 구조물에서의 $Cl^-$이온은 사용 원료에서 기인하는 것과 외부에서 침투하는 것으로 나뉠수 있으며, 존재형태는 시멘트 수화물과 물리적, 화학적으로 결합된 것과 기공용액에 존재하는 유리 $Cl^-$이온으로 분류할 수 있다.[2]

본 연구에서는 고로 슬래그, 플라이 애쉬, 실리카 퓸 등의 잠재적인 수경성을 갖는 물질을 보통 포틀랜드 시멘트 치환첨가시, 경화체의 미세구조형성과 $Cl^-$이온확산에 미치는 영향을 알아보았다. 또한 이들 포졸란 물질의 치환첨가에 따라 시멘트 경화체에 의한 $Cl^-$이온의 결합능력, 즉 침투한 $Cl^-$이온을 화학적 결합이나 물리적 흡착으로 $Cl^-$이온을 고정시키는 능력을 비교 검토하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 출발물질

시멘트는 국내에서 시판되는 1종 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)를 사용하였고, 혼합재로서는 고로 수쇄 슬래그(BFS), 플라이 애쉬(FA), 실리카 퓸(SF)을 사용하였다. Table 1은 각 출발원료의 화학조성이다. 혼화제로는 시판되고 있는 naphtalene sulphonic acid-formaldehyde condensate계의 고성능 감수제(SP)를 사용하였다.

Table 1 Chemical composition of portland cement and blending materials

| | Ig.loss | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO | MgO | $Na_2O$ | $K_2O$ | Blaine($cm^2/g$) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| OPC | 1.17 | 21.13 | 5.90 | 2.97 | 62.28 | 3.25 | 0.04 | 0.94 | 3,216 |
| BF | 0.68 | 34.54 | 13.74 | 0.41 | 43.04 | 6.75 | 0.10 | 0.05 | 4,922 |
| FA | 9.00 | 59.60 | 24.98 | 3.63 | 2.19 | 0.58 | - | - | 3,922 |
| SF | 2.15 | 93.40 | 0.01 | 1.54 | 0.51 | 1.08 | 0.35 | 2.15 | *18.02($m^2/g$) |
| DE | 5.69 | 78.50 | 11.98 | 1.96 | 1.12 | 0.65 | - | - | - |

* BET surface area

### 2.2. 시멘트 페이스트 경화체를 통한 $Cl^-$의 확산

#### 2.2.1. $Cl^-$이온의 확산 실험

출발원료를 Table 2에 표시한것과 같은 비율로 혼합하여 반죽하고, 반죽한 시료를 원판형(지름 9cm, 두께 0.5cm)으로 성형한 다음 25℃의 항온 항습실에서 2일간 양생하고, 탈형하여 12일간 수중양생하였다. 양생후 일정두께(0.2cm)로 연마하여 시멘트 페이스트 경화체 시편을 제조하였으며, Fig.1의 확산셀에 장착하였다.[3] 확산셀의 1실에는 0.5N NaCl수용액을, 2실에는 증류수를 넣어 농도구배를 주고, 일정시간마다 2실에서 용액을 채취하여 투과한 $Cl^-$이온의 량을 측정하였다.

확산 실험이 끝난 시편은 D-dry법으로 건조하여 X선 회절 분석과 열분석으로 생성된 수화물을 조사하였으며, SEM-EDS분석으로 파단면을 관찰하였다. 또 수은압입법(Mercury Intrusion Porosimeter, 이하 MIP)으로 기공 분포와 기공율을 조사하였다.

* 한양대 공대/현재 (주)유니온 근무
** 정회원, 한양대 공대
*** 정회원, 동양 중앙 연구소
**** 정회원, 인하대 공대

Table 2 Mix proportion of specimens

| Specimen | Materials and Additives | | | | | W/C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | OPC | BF | FA | SF | SP | |
| Plain | 100 | - | - | - | - | 0.4 |
| SP | 100 | - | - | - | 2.0 | 0.4 |
| SP(0.3) | 100 | - | - | - | 2.0 | 0.3 |
| BF-40 | 60 | 40 | - | - | - | 0.4 |
| BF-60 | 40 | 60 | - | - | - | 0.4 |
| FA-10 | 90 | - | 10 | - | - | 0.4 |
| FA-20 | 80 | - | 20 | - | - | 0.4 |
| SF-10 | 90 | - | - | 10 | 0.8 | 0.4 |
| SF-20 | 80 | - | - | 20 | 1.6 | 0.4 |
| SF-30 | 70 | - | - | 30 | 2.5 | 0.4 |

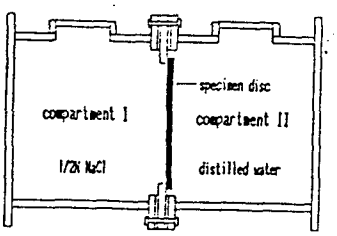


Fig.1 Diffusion cell

2.2.2. $Cl^-$이온의 투과량과 확산계수

시멘트 경화체를 통한 이온의 확산이 준안정상태로 진행되며, Fick의 제 1법칙에 따른다고 가정하고 투과량을 구하고 시간에 따른 투과량의 변화로 부터 확산계수를 구하였다.[4]

$Cl^-$이온의 단위 면적당 투과량 $Q_{Cl}$은

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

$C_{Cl}^{(n)}$: $Cl^-$ concentration of $n^{th}$ sampled solution
$V_{II}$ : volume of solution in compartment II(1200ml)
$\Delta V$ : volume of sample solution taken from compartment II(25ml)
A : area of specimen

겉보기 확산계수는

$$D_{Cl} = \frac{\Delta Q_{Cl}}{\Delta t} \times \frac{d}{\Delta C} \qquad (2)$$

$\Delta Q_{Cl}$ : amount of passed $Cl^-$ $\Delta t$(hrs)
d : thickness of HCP(0.2cm)
$\Delta C$ : concentration gradient between compartment I and II ($\Delta C$ = 1/2N)

2.3. 시멘트 페이스트 경화체의 $Cl^-$이온 결합능력과 기공용액의 $Cl^-$이온의 농도

Table 2중에서 OPC, BFS40, BFS60, FA10, FA20, SF10, SF20의 조성을 W/C를 0.4로 반죽하고, 직경 4.5cm의 폴리비닐병에 일정량(약 100g)을 넣어 밀봉하여 25℃에서 양생하였다. 14일 양생후 일부 시편을 탈형하여 0.5N NaCl 용액( $Ca(OH)_2$ 포화용액 )의 침지용액에 침지하였다. 일정기간 양생후, 침지용액에 침지한 시편과 밀봉하여 양생한 시편을 각각 약 9,000Kgf/cm²의 압력을 가해 약 2~3ml의 기공용액을 압출해 내었다. 압출해낸 용액을 증류수로 희석하여 침전적정법으로 $Cl^-$이온의 농도를 측정하였다.

또한, 침지용액에 침지시켰던 시편을 105℃에서 항량이 될때까지 건조하여 분쇄한후 $HNO_3$에 용해시켜 침전적정법으로 시멘트 경화체에 침투한 $Cl^-$량을 정량하였다.

## 3. 결과 및 고찰

3.1. $Cl^-$이온의 확산

3.1.1. 시멘트 페이스트의 기공구조와 확산계수

Fig.2에 $Cl^-$이온의 투과량을 시간에 대해 도시하였으며, Fig.3에 (2)식으로부터 계산한 $Cl^-$이온의 확산계수를 나타내었다. 모든 시편에서 시간의 증가에

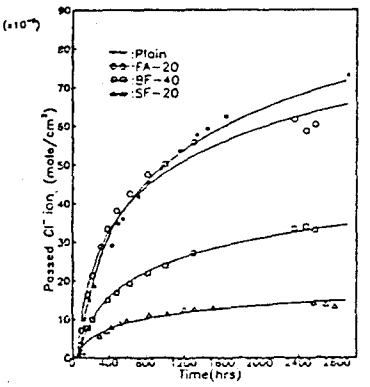


Fig.2 Amount of passed $Cl^-$ ions through HCP

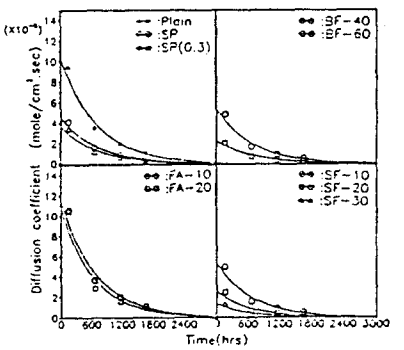


Fig.3 Diffusion coefficient of $Cl^-$ ions through HCP

| | Total intrusion volume (ml/g) | Total pore area ($m^2$/g) |
|---|---|---|
| Plain | 0.1048 | 41.75 |
| SP | 0.0702 | 38.94 |
| SP(0.3) | 0.0838 | 37.91 |
| BF-40 | 0.1094 | 75.65 |
| FA-20 | 0.2255 | 72.02 |
| SF-10 | 0.1255 | 66.04 |
| SF-20 | 0.1172 | 62.15 |

Table 3 Pore volume and pore surface area in HCP(MIP)

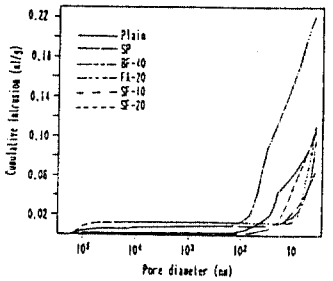


Fig.4 Cummulative pore size distribution of HCP (hydrated for 50 days)

따라 투과량의 증가율과 확산계수는 감소하고 있다. 이는 수화반응의 계속적인 진행과 더불어 치밀한 미세구조의 형성에 기인하는 것으로 보인다.

시멘트 경화체를 통한 이온의 확산은 기공의 크기와 분포및 기공구조가 연속적인가 불연속적인가에 따른다.

확산실험이 끝난 시편을 MIP를 이용하여 기공량 측정결과는 Table 3과 같으며, 기공분포는 Fig.4와 같다.

보통 포틀랜드 시멘트 경화체의 경우 W/C가 증가함에 따라 투과량과 확산계수는 증가하였으며, 전체 기공량의 증가와 선형적인 관계가 있음을 볼 수 있었다.

SP를 첨가한 경우 시멘트 입자의 분산을 양호하게 하고 유리수중에 분산된 미립자들이 수화하여 입자간의 결합을 형성 치밀한 구조를 이루게 되어 확산종의 투과가 낮아지는 것으로 볼 수 있다.[5)]

슬래그를 치환첨가한 시멘트 경화체에서는 투과량과 확산계수는 슬래그 첨가량이 증가함에 따라 작아졌다.

이것은 슬래그의 반응으로 $CaO/SiO_2$(C/S)비가 낮은 C-S-H 생성량이 증가하면서 큰 모세관 기공이 줄어든데 기인한 것으로 해석되어진다.[6)] 평균 기공경의 크기도 5~7nm로 OPC의 경우보다 작아졌다.

플라이 애쉬도 수화하여 낮은 C/S비를 갖는 수화물을 형성한다. 플라이 애쉬 치환첨가시는 치환량이 증가할수록 300시간까지는 오히려 높은 확산계수를 보이고 있으나, 재령이 지남에 따라 급격히 줄어들어 1000시간 이후는 OPC보다 낮은 확산계수를 보이고 있다. 이것은 재령이 지남에 따라 포졸란 반응으로 생성되는 치밀한 C-S-H 수화물이 모세관 공극을 채움으로써 겔 기공량이 증가하고 확산종의 투과 경로인 모세관 기공량이 줄어들기 때문인것으로 보인다.[6,7)]

실리카 퓸을 치환한 경우 치환량이 증가함에 따라 투과량과 확산계수는 급격히 감소하였다. 이것은 실리카 퓸의 포졸란 반응성이 매우 크고, 치환된 실리카 미립자가 시멘트 입자사이의 공간으로 분산되어 들어가는 micro-filler의 효과와 포졸란 반응으로 치밀한 미세구조를 형성함에 기인한다.[5~8)]

### 3.1.2. 수화물과 확산계수와의 관계

경화된 시멘트 페이스트에서 $Cl^-$이온의 투과도는 일반적으로 수화가 진행됨에 따라 감소하며 전체 기공량보다는 기공분포, 수화물이 형성되는 위치와 형태에 밀접한 관계가 있다. 즉 확산종의 투과도는 수화반응에 의해 생성되는 수화물이 모세관 기공을 적절히 막는 자리에서 형성될때 감소하게 된다.

OPC의 수화반응시 생성되는 C-S-H, $C_4AH_{19}$등은 모세관 기공을 막는 위치에 형성되어 있으므로 이온의 투과도가 감소하는 것으로 생각된다.[9)]

Fig.5는 확산실험후 경화체의 X선 회절 분석도로 $Ca(OH)_2$와 C-S-H및 Friedel's salt의 생성이 보이는데 혼합시멘트의 경우 치환량이 증가함에 따라 $Ca(OH)_2$의 생성이 상대적으로 적었다. 또한 재령 150일에서 Friedel's salt의 형성을 볼수 있으며 $Al_2O_3$량이 비교적 많은 경우에서 가장 큰 피크를 보이고 있다.

확산실험이 끝난 시멘트 페이스트 경화체의 파단면 SEM-EDAX 분석 결과 수화물에 있는 $Cl^-$ 이온을 검출할 수 있었다.(Fig.6)

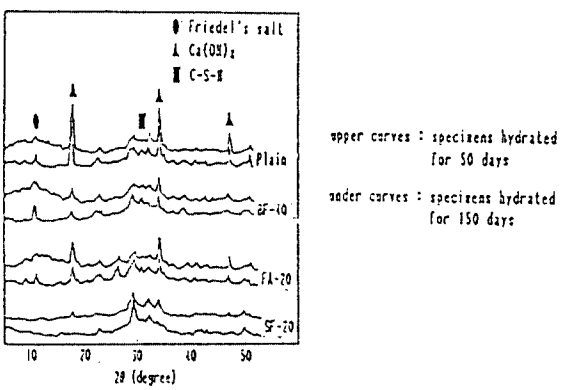


Fig.5 XRD patterns of HCP after diffusion experiment

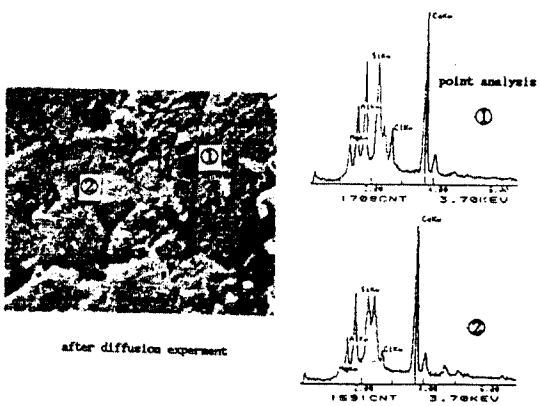


Fig.6 SEM-EDAX of HCP after diffusion experiment

SEM-EDAX 분석 결과에서는 결합된 $Cl^-$이온의 량은 Al의 량에 강하게 의존함을 볼 수 있었는데, 이는 $Cl^-$이온이 칼슘알루미네이트계 수화물과 결합하여 Friedel's salt를 형성함에 기인하는 것으로 생각된다.

### 3.2. $Cl^-$이온의 결합능력과 기공용액

Fig.7은 각시편에 대한 기공용액의 $Cl^-$이온의 농도를 나타낸 것이다. 기공용액속의 $Cl^-$이온의 농도는 시멘트 경화체를 통한 확산계수에 비례함을 볼 수 있었다. 시멘트 경화체에 의한 $Cl^-$이온의 결합능력을 다음식으로 계산하여 Fig.8에 나타내었다.

Binding capacity(%)

$$=[A-B\times 0.035453(S-D)]\times(C+W)/(S-A)C\times 100$$

A: total $Cl^-$ content in specimen (g)
B: $Cl^-$ concentration of pore solution (mole/L)
C: weight of cement (g)
S: weight of cement after immersion (g)
D: weight of S heated to constant weight at 105℃ (g)
W: water content(g)

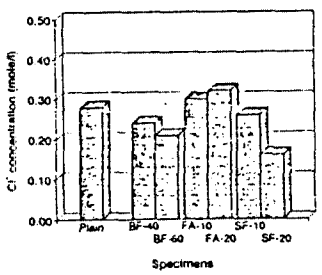


Fig.7 $Cl^-$ concentration in the pore solution (hydrated for 4 weeks)

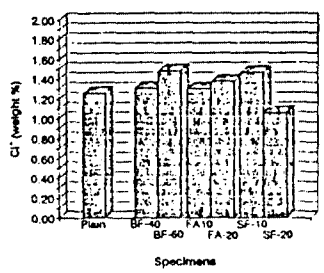


Fig.8 Binding capacity of $Cl^-$ (hydrated for 4 weeks)

혼합재를 첨가한 경우에 있어서 대부분 OPC보다 큰 결합력을 보이고 있으며 SF20의 경우 OPC보다 작은 것은 미세구조가 치밀하게 형성되어 경화체 내부로의 확산된 양이 작기 때문인 것으로 보여진다. 이와 같은 포졸란 물질의 첨가에 의해 결합능력이 증가하는 것은 미세한 C-S-H겔의 형성으로 비표면적 증가에 따른 물리적인 흡착과 혼합재를 치환첨가한 경우의 화학조성 $Al_2O_3$ 량에 비례하여 화학적 결합량(Friedel's salts 형성)이 결정되기 때문인 것으로 보인다.

## 4. 결 론

포틀랜드 시멘트에 각종 혼합재를 치환첨가 했을때 $Cl^-$이온의 겉보기 확산계수를 구하고, 확산계수와 기공구조, 생성수화물과의 관계를 검토하고 경화체내의 기공용액의 $Cl^-$이온농도 및 경화체의 $Cl^-$이온 결합능력을 검토한 결과는 다음과 같다.

1) 보통 포틀랜드 시멘트에 있어서 $Cl^-$이온의 확산계수는 W/C의 증가에 따라 증가하였으며, 고성능 감수제의 첨가시 치밀한 미세구조를 형성하여 투과량과 확산계수가 감소하였다.
2) 슬래그 치환첨가한 경우, 확산계수는 첨가량의 증가에 따라 감소하였다. 이는 시멘트에서 용출하는 $Ca(OH)_2$와 반응하여 $Cl^-$이온의 확산에 이용될 수 있는 모세관의 기공을 감소시키므로 $Cl^-$이온의 투과를 억제하는 것으로 보인다.
3) 플라이 애쉬를 치환첨가한 경우, 초기 확산계수는 보통 포틀랜드 시멘트만의 경우보다 증가하였으나 재령이 길어짐에 따라 감소하여 100시간 이후부터는 보통 포틀랜드 시멘트만의 경우보다 낮은 확산계수를 보이고 있다. 이는 플라이 애쉬의 포졸란 반응으로 재령이 길어짐에 따라 생성되는 수화물들에 의해 모세관 기공이 감소함에 의한 것으로 보인다.
4) 실리카 퓸을 치환첨가한 경우, 고성능 감수제에 의한 효과와 높은 포졸란 반응성으로 매우 치밀한 미세구조를 형성하였으며 확산계수는 매우 낮아졌다.
5) 기공용액의 $Cl^-$이온의 농도는 경화체를 통한 겉보기 확산계수와 비례하였다.
6) $Cl^-$이온의 결합능력은 시멘트 경화체내로의 $Cl^-$이온의 확산량과 혼합재의 수화 반응성과 수화생성물의 종류에 밀접한 관계를 갖고 있으며, 또한 혼합 시멘트의 $Al_2O_3$량의 증가에 따라 결합능력이 증가함을 보였다.

## 참 고 문 헌


1) 최상흘, 시멘트, No.103 22 (1986)
2) S.Nagataki, T.Wee, K.Someya, 제15회 시멘트 콘크리트 연구 토론회 보고집(日), 41 (1988)
3) 민경소, 김태현, 최상흘, 한기성, 요업학회지, 24 (3), 282 (1987)
4) 近藤 連一, 佐竹 實, 牛山 宏隆, 시멘트 技術年報(日), 28, 58 (1974)
5) 笠井 芳夫, 小林 正机, 시멘트 콘크리트用 混和材料, 技術書院, 91 (1986)
6) H.Uchigawa, 8th Inter.Cong.Chem.Cement, Vol.I, 249 (1986)
7) S.Li, D.M.Roy, Cem. Conc. Res., 16, 749 (1986)
8) 內川 浩, 시멘트 콘크리트(日), No.484, 28 (1987)
9) H.Uchigawa, 8th Inter.Cong.Chem.Cement, Vol.IV, 251 (1986)