

# 鹽化物溶液이 Portland Cement 에 미치는 影響

L.Heller and M.Ben-yair

Journal Application of Chemistry  
1966. 8月号(Vol.16)에서 訳載함.

## < 內 容 >

- 一、序 論
- 二、實 驗
- 三、結果와 討論
- 四、結 論

鹽化物溶液中에서 凝固된 Normal Portland Cement 의 膨脹은 蒸溜水中에서 보다 凌駕하고 있다. 그러나 粉末크림카로 만든 標本(Specimen)은 鹽素이온의 存在가 何等의 影響을 미치지 않는다. 黃酸鹽溶液에 鹽素이온을 添加하면 시멘트 페이스트(Paste)의 膨脹은 增加하였으나 鹽素이온과 黃酸이온의 結合效果는 各各成分을 分離하여 얻은 效果의 合計보다 적고 鹽化마그네시움과 鹽化칼시움은 鹽化나트륨과 鹽化칼륨보다 活動的이다. 鹽化物 溶液中에서 진한 시멘트 페이스트는 묽은 페이스트보다 더욱 強하게 膨脹되었으나 黃酸鹽溶液에서는 그 反對가 되었다.

위의 結果는 鹽化알루미늄산칼슘의 形成 比率에 依存하는 것으로 說明할 수 있는데 黃化알루미늄산의 結晶化에 있어 鹽素Ion의 效果는 Chloride Phase의 成分과 反應 生成物의 一部分이 濾過되므로 多少 달라진다.

## 一、序 論

콘크리트의 塩化物 侵蝕(Atteck)에 關한 研究는 促進劑로서 시멘트에 添加되는 塩化칼슘이 壓縮凝力을 받는 콘크리트内部에 있는 鉄筋을 어떻게 侵蝕하는가에 對해 大개 要點을 두었다. 그렇지만 海水나 乾燥 또는 半乾燥地域의 몇몇 土壤이 높은 塩素 Ion 濃度를 보이고 있다는 點에서 塩化物 溶液이 凝固된 시멘트에 미치는 影響은 또한 興味로운 것이다.

以前의 研究家들이 얻은 結果는 Biczok<sup>1</sup>에 依하여 要約되었는바 和 같이 시멘트가 塩化物을 含有하는 溶液에 露出(Expose)될 때 마다 塩化알루미늄 산칼슘이 形成<sup>2</sup>되었다는 事實이 予備實驗에서 나타났다. 本 研究는 塩化物과 一時共存하는 塩化物과 黃酸鹽(Simultaneous Chloride and Sulphate)이 凝固된 시멘트에 對한 侵蝕과 關聯된 몇몇 物理的 化學的 過程을 밝히려는 試圖이다.

## 二、實 驗

使用한 方法은 前述한 方法과 類似하다. Normal Portland Cement와 粉末 Clinker로 만든 바(Bar)를 여러가지 塩化物溶液에 담그고 塩素이온과 黃酸이온 둘을 含有하는 溶液과 그리고 比較를 爲해서 黃酸鹽溶液과 蒸溜水溶液에도 各各 담구었다. 水/시멘트 比 0.3과 0.5인 페이스트를 研究한 結果 바의 膨脹에 關한 變化는 上述한 바와같이 測定되었고 X-ray 粉末回折像(X-ray Powder Pattern)과 여러가지 熱分析 曲線(Differential Thermal Analysis Curve)이 記錄되었다.

### 三、結果와 討論

表 I 과 II 는 여러가지 溶液에 담긴 水/시멘트 比 0.5인 크링카와 시멘트 페이스트의 Linear Expansion 을 보여준다. 塩化마그네슘以外的 塩化物 溶液에 露出된 시멘트 크링카의 膨脹은 蒸溜水에 있어서와 비슷한것이 分明하지만 Normal Portland Cement로 만든 바는 蒸溜水에서 보다 塩化物溶液에서 더욱 膨脹한다. 粉末크링카에 石膏를 添加하면 塩化物溶液에서의 膨脹이 增加하는데 이것은 순전히 物理的 効果인것 같다. 黄酸이온의 存在下에서 形成된 黄化알루미늄칼슘은 黄酸Ion의 存在로 이루어 지는데 部分的으로 페이스트의 빈구멍을 채운다. 石膏가 없을경우 塩化알루미늄산 칼슘의 沈澱이 구멍들의 一部를 차지하는데 이것의 体積增加를 일으킨다.

表 I

Linear Expansion of Prisms Made from Cement Clinker, Immersed in Chloride and Sulphate Solutions.

Solution	1 month	3 month	7 month	9 month	11 month	14 month
Distilled Water	0.036	0.056	-	-	0.056	0.049
3.5% NaCl	0.037	0.051	-	-	0.062	0.056
3.5% KCl	0.036	0.054	-	-	0.058	0.066
3.5% CaCl <sub>2</sub>	0.031	0.042	-	-	0.049	0.059
3.5% MgCl <sub>2</sub>	0.032	0.058	-	-	0.076	0.087
Sea Water	0.038	0.055	-	-	0.070	0.067
3.5% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.070	0.116	0.131	0.142	-	-
3.5% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.077	0.113	0.135	0.150	-	-
3.5% MgSO <sub>4</sub>	0.037	0.081	0.120	0.208	-	-

\* Geological Sarvey of Israel, Jerusalem

\*\* The Standards Institution of Israel Tel Aviv.

塩化칼슘과 水和알미늄산칼슘으로 부터 塩化알미늄산칼슘의 形成은 体積增加를 동반 한다. 그러나 이것은 黄化알미늄酸칼슘의 形成때보다 는 적다. 黄酸塩과 塩化物의 混合溶液에서 시멘트 바의 膨脹이 黄酸塩 單一溶液에서의 膨脹보다는 크나 이들 溶液 各各에서의 膨脹의 合計보다 적은 것으로 보아 黄酸 Ion과 塩素이온 사이에 어떤 相互反應이 일어나는 것으로 보인다. 이것은 塩素이온을 黄酸塩溶液에 添加하면 콘크리트나 몰탈 바의 膨脹은 줄어들거나 膨脹하지 않는다고 말한 Batta<sup>4</sup>와 Thorvaldson<sup>5</sup>의 結果와 反對가 된다. Biczok에 依하면 塩化나트륨이나 마그네슘의 存在下에서의 黄化알미늄산칼슘은 數的으로나 量的으로 더 적은 結晶을 形成한다고 顯微鏡研究로 指摘하고 있으나 Ben-yair는 合成 塩化알미늄酸칼슘을 黄化알루미늄산 Suspension에 添加하면 母液에서 結晶生成의 觸媒로서 作用한다는 것을 發見하였다. (未發表) 그러므로 塩素이온과 黄酸이온의 相互影響은 實驗條件에 左右된다. 0.4%의 黄酸마그네슘이나 黄酸나트륨 溶液과 또 이溶液에 塩化나트륨을 含한 混合物에 各各 露出된 시멘트 바의 X-Ray 回折像을 比較하면 黄化알미늄酸칼슘의 페턴은 塩化物이온의 存在下에서 더욱 弱해진 것을 알 수 있는바 이것은 Biczok가 論한 結果와 一致 한다.

表 III은 水 시멘트 比가 여러가지 溶液에 담겨진 보통 포트랜드 시멘트의 페이스트 바의 膨脹에 미치는 影響을 보여준다. 3.5%의 黄酸塩 溶液에 있어서는 予想한 바와같이 묽은 페이스트는 진한 페이스트보다 좀더 쉽게 膨脹하는 反面에 塩化物溶液에서는 그 反對인 것이 觀察되었고 특히 塩化칼슘과 塩化마그네슘 溶液에서는 진한 페이스트의 膨脹은 묽은 페이스트의 膨脹을 훨씬 증가하였다. 海水에 있어서는 膨脹은 水 시멘트 比의 變動에 依한 影響이 거

의 없었다. 3.5%의 鹽化나트륨溶液에 露出된 合成鹽化 알미늄酸 칼슘과 蒸溜水에 담긴 보통 포트랜드시멘트 페이스트, 그리고 水 시멘트 比가 0.3과 0.5인 각 시멘트 페이스트의 熱曲線은 그림 I 에서 보여주고 있는 바와같이 끝의 두커브는 당장에 区分할 수 있는 程度로 相異하다.

表 II

Linear expansion of normal portland cement immersed in chloride and sulphate solutions.

Solution	1 month	3 month	11 month	14 month
Distilled Water	0.053	0.069	0.100	0.098
3.5% NaCl	0.059	0.094	0.120	0.120
3.5% KCl	0.061	0.095	0.117	0.117
3.5% CaCl <sub>2</sub>	0.058	0.094	0.112	0.116
3.5% MgCl <sub>2</sub>	0.070	0.108	0.130	0.137
Sea Water	0.076	0.109	0.145	0.143
3.5% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.106	0.148	-	-
3.5% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.101	0.144	-	-
3.5% MgSO <sub>4</sub>	0.072	0.122	-	-
0.4% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.062	0.080	0.106	0.108
3.5% NaCl +				
0.4% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.067	0.096	0.124	0.129

鹽化物溶液에 담겨진 샘플의 低溫 吸熱反應(Low-temperature Endothermic)의 피크는 蒸溜水에 있어서의 샘플의 그것과는 甚한 差異가 있다. 正確히 理解하기는 困難하나 이것은 130° 附近에서의 Peak 硅酸칼슘 Gel과 Ettringite Phase의 混合狀態이고 190° 와 320° 에서 Peak는 鹽化 알루미늄산칼슘때문이다.

보다 낮은 水/시멘트 比를 가진 샘플은 보다 높은 水/시멘트 比를 가진 샘플보다 相当히 큰 吸熱反應의 浬크를 이루었다는 것은 明白하다. 이것은 塩化物溶液에 露出된 보다 진한 페이스트에서 觀察한 膨脹이 더 커진다는 것과 一致한다. 浬크 溫度에서의 差異는 塩化物의 成分과 濃度에 依存한다.

表 III

Effect of water cement ratio(W/C) or expansion of normal cement exposed to various solutions

Solution	Expansion After 6months		Expansion After 18 months	
	W/C=0.3	W/C=0.5	W/C=0.3	W/C=0.5
Distilled Water	0.114	0.094	0.126	0.099
3.5% NaCl	0.136	0.109	0.160	0.125
3.5% KCl	0.135	0.110	0.155	0.118
3.5% CaCl <sub>2</sub>	0.166	0.102	0.200	0.116
3.5% MgCl <sub>2</sub>	0.203	0.121	0.239	0.138
3.5% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.144	0.175	0.167	0.207
3.5% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.141	0.162	0.162	0.185
3.5% MgSO <sub>4</sub>	0.116	0.146	0.151	-
0.4% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.119	0.093	0.139	0.109
3.5% NaCl + 0.4% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.117	0.110	0.145	0.130
Mediterranean Sea Water	0.140	0.133	0.164	0.148
Red Sea Water	0.133	0.131	0.156	0.142

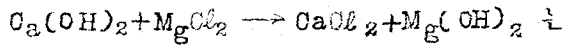
活性溶液에 샘플의 露出時間을 增大시킨 後에 찍은 X-Ray 寫眞은 反應生成物이 定性的으로 서로 類似한 것으로 나타나 있다.

一般的으로 無水 Cement 化合物 (Unhydrated Cement Compounds) 이나 不完全하게 結晶된 水和珪酸鹽과 遊離된 水酸化칼슘을 除

외하고 황화 알미늄칼슘은 포트랜드 시멘트의 모든 標本에서 檢出되었고 황酸鹽溶液에 露出된 시멘트크림카 바에서도 또한 檢出되었다. 鹽化物溶液에 담겨진 모든 샘플은 少量의 鹽化알미늄칼슘을 含有하였으나 그의 結晶化는 黃化알미늄칼슘의 形成을 저지할 수는 없었다. 水酸化 마그네슘은 마그네슘을 含有하고 있는 溶液과 接觸하고 있는 바에서 發見되었다. 프리즘(Prism)의 外殼을 內部中心과 比較해보면 여러가지 標本間에 몇몇 놀랄만한 差異가 나타난다. 卽 黃酸鹽溶液에 露出된 바는 페이스트의 水 시멘트 比가 어떻게든 間에 中心部보다 外殼에서 더 많은 黃化알미늄칼슘을 恒常 包含하였고 外殼은 또한 非反應物質을 보다 적게 包含하였다. 故로써 黃化알미늄칼슘의 濃度가 클수록 外殼에 더욱 強烈한 侵蝕作用을 일으켰다. 類似하게도 鹽化物溶液에 露出된 水 시멘트 比가 0.5인 페이스트는 外殼에서 더 많은 鹽化알미늄칼슘을 包含하였다. 故로지만 濃厚한 페이스트는 달랐다. 卽 鹽화나트륨이나 鹽화칼슘溶液에 담긴 標本에서 鹽化알미늄칼슘의 濃度는 바의 外部나 內部가 均一하였으나 鹽화마그네슘이나 鹽화칼슘 溶液에 露出된 標本에서는 外部보다 內部에 가까운데서 鹽化알미늄칼슘이 훨씬 더 많이 나타났다. 鹽化알미늄의 濃度가 가장 큰 中心部 卽 鹽화마그네슘이나 鹽화칼슘溶液에 露出된 濃厚한 페이스트에서 바의 膨脹이 가장 컸다는 것은 意味있는 일이다. 黃酸鹽溶液에 比較하여 鹽化物의 浸透力이 더 크다는 것은 일찌기 Stratful에 依하여 觀察되었다. 그는 콘크리트가 重量에 있어 黃酸鹽보다 15배나 더 많은 鹽化物를 保有하고 있다는 것을 發見했다. Biczok는 黃酸鹽侵蝕과는 달리 鹽化物侵蝕은 溶解過程이라고 主張한다. 그는 鹽化物溶液에서의 惡化(deterioration)를 防止하기 爲하여서

는 濃厚(dense)한 콘크리트의 使用을 推薦한다. 例의 膨脹測定이나 D.T.A. 分析 그리고 X-Ray 回折像들은 一般的으로 行해지는 實驗條件下에서 더욱 強烈的한 反應이 보다진한 페이스트에서 發生하였다는 것 을 나타내는 것이다. 한편으로는 鹽化나트륨과 鹽化카리움 溶液에 다른 한편으로는 鹽化마그네슘과 鹽化칼슘溶液에 露出된 바의 膨脹의 差異는 生成物의 相對的인 溶解度의 값에서 說明될 수 있다.

反 應



$Ca(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow CaCl_2 + 2NaOH$  보다 더욱 쉽게 進行될 것이다. 왜냐하면  $Mg(OH)_2$  의 難溶性은 오른쪽으로 安定할려고 하기 때문에 溶液이  $Ca(OH)_2$  를 一時的으로 빼앗김으로써 더 많은  $Ca(OH)_2$  가 溶解되고 시멘트의 水和作用이 促進되는 것이다. 鹽化마그네슘이나 鹽化칼슘 溶液에 露出된 濃厚한 바의 中心部에 鹽化알루미늄칼슘이 相對的으로 높은 濃度를 보이는 것은 쉽게 溶解가 안간다. 濾過(Leaching) 氣空이 보다 많은 샘플로 부터 또한 濃厚한 標本의 外部로부터 鹽化알루미늄칼슘을 除去하는데 重要한 役割을 할수도 있을 것이다.

X-Ray 像을 細密히 調査한 結果 7.9A° 部近의 Line 에는 鹽化알루미늄칼슘에 該當하는 몇개의 그 Line 과 다른 位置에 있는 線이 나타났다.

鹽화나트륨과 鹽화카리움溶液에 露出된 낮은 水 시멘트 比의 標本은 調査된 다른 샘플보다 若干 많은 間隔(Spacing)을 일으켰다.  $3CaO, Al_2O_3, CaCl_2, xH_2O$  는  $4CaO, Al_2O_3, 13H_2O$  와 함께 7.95A°에서 8.2A°에 이르기 까지 基本間隔을 두고 完全한 固溶液(Solid Solution)을 形成하고 濃厚한 페이스트는 鹽化物溶液의



接觸이 더 制限되는 곳에서 鹽化物 含量이 적은 系列의 固溶體 Member를 이룬다. 이것은 Schippa & Turriziani<sup>7</sup>와 一致하는 것으로 Turriziani는 鹽化칼슘을 包含하는 Roman Pozzolans의 反應에 있어서 Chloride Phase의 成分은 溶液에 있는 鹽素이온 濃도에 左右된다는 것을 發見했다.

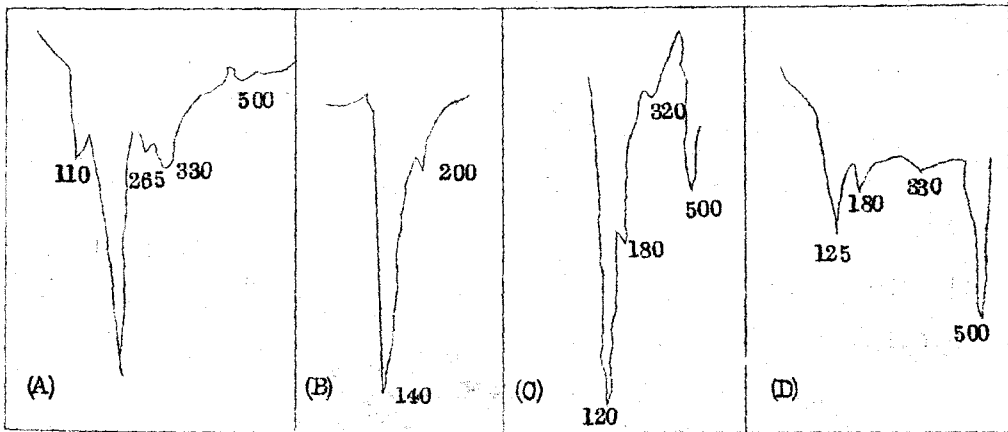


Fig 1. Differential Thermal Analysis Curves  
(a) Synthetic Calcium Chloroaluminate  
(b) Cement Paste, Water/Cement ratio 0.5, Immersed in Distilled Water  
(c) Cement Paste, Water/Cement ratio 0.3, Immersed in 3.5% Sodium Chloride Solution  
(d) Cement Paste, Water/Cement ratio 0.5, Immersed in 3.5% Sodium Chloride Solution

여하는 鹽化마그네슘 或은 鹽化칼슘溶液에 露出된 標本은 全体的으로 같은 特性을 보인다. 鹽化마그네슘과 鹽化칼슘溶液에 담긴 바의 内部에 浸透한 溶液의 鹽素이온 濃度は 그 系列의 鹽化物를 多量 含有하는 Member를 이루기에 充分하다. 鹽化마그네슘이 黃酸마그네슘과는 달리 시멘트바의 内部에 쉽게 浸透한다는 것을 証明하는

다른 証換가 있다. 卽 塩化마그네슘溶液에 담긴 標本의 X-Ray 像은 바의 内部에서 多少의 水酸化마그네슘을 確認할 수 있지만 外殼에서는 檢出되지 않았다. 그逆이 黄酸마그네슘에서 觀察되었다. 이것은 다음 反應으로 指摘된다.  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgO} \rightarrow \text{CaO} + \text{Mg}(\text{OH})_2$  이 反應은 바의 中央에서 일어나고  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgSO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{Mg}(\text{OH})_2$  反應은 外殼에서 完成된다. 그리고  $\text{MgSO}_4$  는 内部에 到達할 수가 없다.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  가 塩化마그네슘溶液에 담긴 시멘트바의 外部에서 發見할 수 없다는 事實은 重要한 것이다.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  가 濾過되었던지 塩化마그네슘이 水酸化칼슘이나 珪酸알미늄과 直接反應하였던지 해서 不完全하게 結晶된 生成物을 形成했든지 中 하나일 것이다. 濾過는 外殼에 있어서 塩化알미늄酸 칼슘의 低濃度를 說明하는데 이미 當然한 것으로 假定되었다. 分明히 塩化마그네슘과 시멘트 水和生成物과의 相互作用은 塩化알미늄酸칼슘의 濃度を 減少시키는 것으로 생각되었으나 비슷한 結果를 얻는다고 해서 이것을 塩化칼슘에 適用될 수는 없는 것이다.

#### 四、結 論

포르랜드 시멘트로 만든 바는 塩化物溶液에 露出도 膨脹이나 그 크기로 만든 바는 그렇지 않다. 卽 거기에는 黄酸이온이 石膏促進劑로서 시멘트에 添加될때 또 塩素이온과 黄酸이온이 溶液中에 다같이 存在할때에 化學的은 勿論 아마 物理的으로도 溶液中에 있는 塩素이온과 黄酸이온과의 어떤 相互作用이 일어난 것 같다.

시멘트나 크링카가 塩化物溶液에 露出될때 마다 黄化알미늄酸溶液이 黄酸鹽溶液에서 形成되는 것과 類似하게 塩化알미늄산칼슘이 形成된다. 그러나 塩化物 侵蝕은 黄酸鹽 侵蝕과는 根本的으로 다른

바 아마 塩化알루미늄칼슘의 形成에 關聯되어 体積增加가 더 적을 뿐만 아니라 反應生成物의 溶解度에서 差異가 생기기 때문일 것이다. 塩化物溶液에 있어서 水 시멘트 比가 적을수록 膨脹이 增加하고 塩화마그네슘이나 塩화칼슘溶液은 塩화나트륨이나 塩화칼륨 溶液보다 더 強烈히 反應한다. 塩화마그네슘이나 塩화칼슘 溶液에 露出된 濃厚한 페이스트는 外殼에서 보다 바의 中心部에서 多量의 塩化알루미늄칼슘을 包含한다. (1966, 2.11 接受)

### 參 照

1. Biczok, I., 'Concrete Corrosion and Concrete Protection' (English Translation), 1964(Budapest: Akademiai Kiado)
2. Heller, L., & Ben-Yair, M., Nature, Lond., 1961, 191, 488
3. Heller, L., & Ben-Yair, M., J. appl. Chem., Lond., 1964, 14, 20
4. Batta, G., Annls Trav. publ. Belg., 1948, 101, 499
5. Thorvaldson, T., Proc. 3rd Int. Symp. Chem. Cement (London), 1952, p. 462
6. Stratful, R. F., Mater. Prot., 1964, 3, (12), 74
7. Schippa, G., & Turriziani, R., Ricerca scient., 1956, 26, 3715