

# 耐海水性 시멘트에 대한 基礎研究

韓 基 成 · 崔 相 紘\*

〈인하공대 무기재료과〉

〈한양공대 무기재료과〉

## 1. 서 언

인류의 생활영역은 육지에 국한되지 않고 해양과 우주에 도전하고 있다. 해양은 막대한 자원과 에너지의 보고로 이의 개발은 인류생활에 큰 의미를 주는 과업의 하나이다.

본 연구에서는 해양자원 개발을 위한 해상시설물, 항만 및 간척공사, 수산양식 시설, 조류발전시설 등 해양개발에 쓰일 내해수성 시멘트에 대하여 연구하였다. 먼저 해양환경하에서 적합한 내해수성, 내구성을 갖는 시멘트를 개발하기 위한 기초 자료를 얻고 이 자료를 기초로 하여 해양환경하에서 적합한 시멘트로서의 내해수성과 내구성을 규명하였다.

## 2. 시멘트 클링커 광물의 수화에 미치는 해수성분의 영향<sup>1,2)</sup>

해수중에 들어있는 여러 성분과 시멘트 클링커 광물과의 반응을 규명하기 위하여 먼저  $C_3S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$  등 클링커 광물과 이들을 적당한 비율로 조합하여 만든 시멘트 및 여기에 슬래그, 규조토, 실리카 폼, 실리카 겔 등을 혼합한 시멘트를 만들어, 이들 시멘트 경화체를  $MgSO_4$  용액,  $MgCl_2$  용액에 침지하여 수화에 따른 수화생성물과 미구조를 검토하였다.

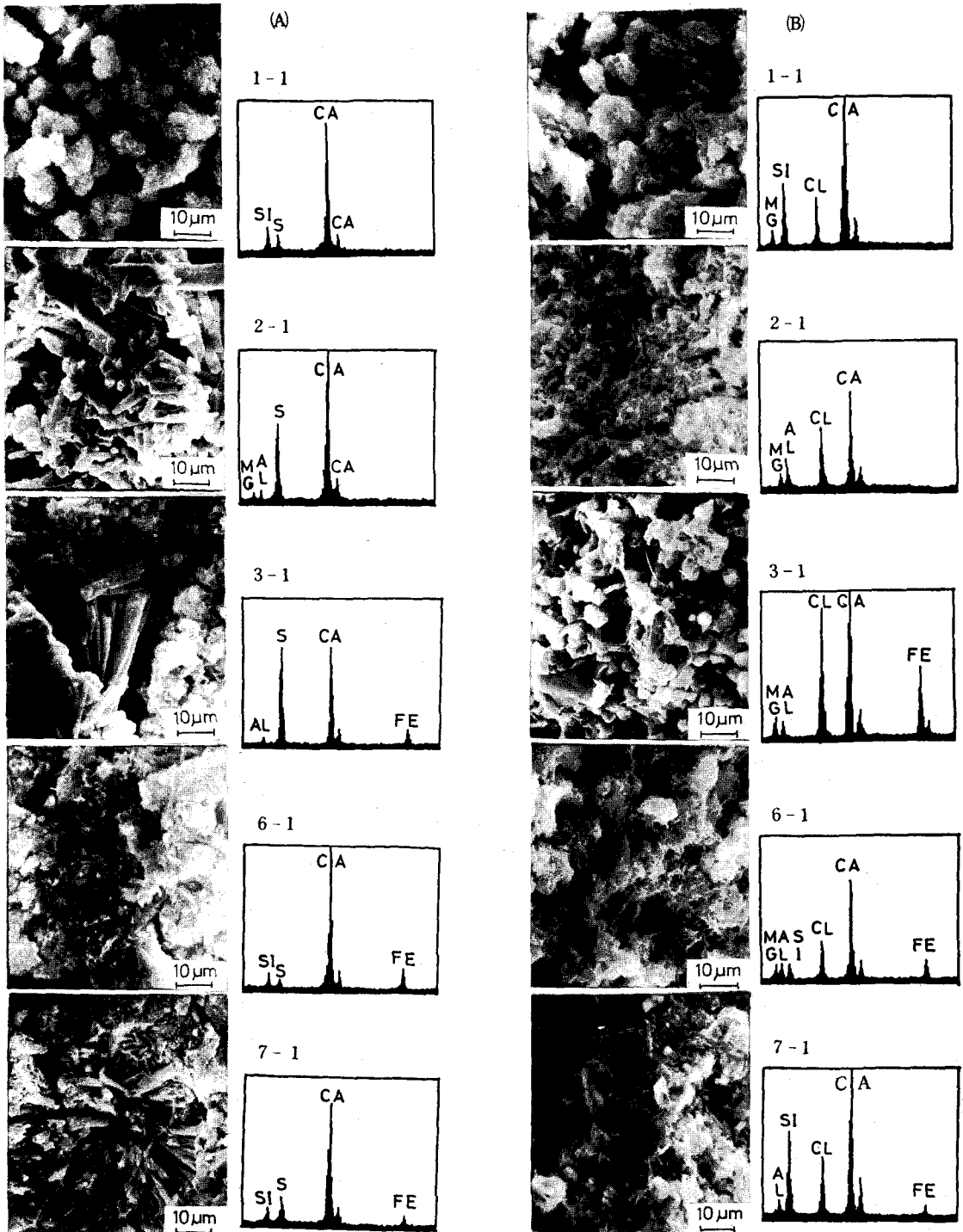
### 2-1 4% $MgSO_4$ 용액에서의 반응

$C_3S$  계열에서는  $Ca(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$  및

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 가 생성하였고 침지기간이 길어지면 그 생성량도 증가하였으며, 혼합재를 첨가한 경우  $Ca(OH)_2$  생성량이 상대적으로 감소하였다.  $C_3A$  계열에서는  $C_3A$  단독의 경우 7일 침지에서  $C_3AH_6$ 와 ettringite 및 calcium monosulfoaluminate(이후 monosulfate라 약칭)가 생성되었으나 60일 침지에서는 대부분의  $C_3AH_6$ 와 전 ettringite 및 monosulfate가 없어지고  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 와  $5MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 15H_2O$ 가 생성되었다. 혼합재를 첨가한 경우 혼합제의 종류에 따라 약간 차이는 있으나 침지기간에 따라  $C_3AH_6$ 는 감소하고  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  및  $5MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 15H_2O$ 는 증가하고 있다.  $C_4AF$  계열에서는  $C_3A$  계열에서와 거의 같으나 ettringite가 적었다.  $C_3S-C_3A-C_4AF$  계열에서는 침지기간에 따라 일반적으로  $Ca(OH)_2$ 는 감소하고  $Mg(OH)_2$ 는 증가하며 슬래그를 혼합한 것보다는 규조토, 실리카 폼, 실리카 겔 등을 첨가하였을 때  $Ca(OH)_2$ 의 생성량이 더 감소하고 있다. 또 소량의  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 와 ettringite가 생성되고 있으나  $C_3A$ 가 조합되지 않은 경우에는 슬래그를 첨가한 것 외에는 ettringite의 생성을 볼 수 없다. <그림-1>에 60일간 침지한 시편 내부의 SEM 사진과 EDS 분석결과를 보이고 있다.

### 2-2 4% $MgCl_2$ 용액에서의 반응

$C_3S$  계열에서는 침지초기부터 많은  $Mg(OH)_2$ 가 생성되었다.  $C_3S$ 에 슬래그를 혼합한 경우



<그림-1> 60일간  $MgSO_4$  용액(A) 및  $MgCl_2$  용액(B)에 침지한 시료의 SEM 관찰 및 EDS 분석

Friedel 씨염이 생성되었으며 이것은 슬래그로부터 생성된  $C_4AH_n$  수화물이  $Cl^-$  이온과 반응하여 Friedel 씨염으로 고정된 것이다.  $C_3A$ 와  $C_4AF$ 계열에서는  $C_3AH_6$ 와  $Cl^-$  이온이 반응하여 Friedel 씨염이 생성되었으며 혼합재 첨가에 따라 적어지고 있고, 슬래그 첨가는 소량의  $Mg(OH)_2 \cdot 4H_2O$ 가 생성되었다.  $C_3S-C_3A$ 계에서는 침지 초기부터 Friedel 씨염이 생성되고 있으며  $C_3S-C_4AF$ 계에서는 슬래그를 첨가하였을 경우에만 Friedel 씨염이 생성되고, 두께 모두 침지기간이 길어짐에 따라  $Mg(OH)_2$ 의 생성량이 증가하고 있다.  $C_3S-C_3A-C_4AF$ 계에서도 역시  $Mg(OH)_2$ 와 Friedel 씨염이 생성되고 있는데  $C_3A$ 가 많은 계가 더 많이 생성되고 있다. <그림-1>에 60일간 침지한 시편 내부의 SEM사진과 EDS 분석결과를 보이고 있다.

### 2-3 고 찰

시멘트 경화체에 대한 황산염과 염화물의 침식기구는 서로 다르며 매우 복잡한 양상을 나타내고 있다. 황산염에 의한 열화는 주로  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 의 생성과 ettringite의 생성에 따른 팽창 등이 원인이 되고 있다.<sup>3-5)</sup> 또한 염화물에 의한 열화현상은 주로  $Cl^-$  이온의 침투에 의한 가용성의  $CaCl_2$  생성과 용출에 따른 다공화와  $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$ 의 생성에 의한 용적 팽창 등이 복합적으로 일어나는 현상때문이다.<sup>6,7)</sup> 또한 시멘트의 수화로 생성한  $Ca(OH)_2$ 도 해수와 같은 복잡한 이온이 공존하게 되면 용해도가 증가하여 나쁜 영향을 미치게 된다.<sup>8)</sup> 따라서 황산염이나 염화물에 의한 침식성을 저하시키기 위해서는  $Ca(OH)_2$ 를 감소시키고 수밀성을 향상시켜 침식물의 침투에 대한 저항성을 높여야 한다. 혼합재를 첨가할 경우 상대적으로 포틀랜드 시멘트량이 줄고 포졸란 반응이나 슬래그의 잠재수경성에 의해  $Ca(OH)_2$ 가 감소하고 있으며 결합재로서의 시멘트 양이 적어져서  $Ca(OH)_2$ 가 크게 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한 내수성에 큰 영향을 미치는  $C_3A$ 는  $MgSO_4$

용액에서 침지 초기에 ettringite를 생성하여 시편을 붕괴시키고 후기에 이르러서는 ettringite가 분해되고  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 와  $5MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 15H_2O$ 를 생성한다. 이에 반해  $C_4AF$ 는 수화물이 Fe와 고용상으로 Al의 함량이 적어 ettringite의 생성이 억제되고 있다. 또한  $C_3A$ 와  $C_4AF$ 광물 성분에서 각종 혼합재를 첨가한 시편들도 초기에 생성된 ettringite에 의해 시편이 팽창, 붕괴되고 그 후에  $5MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 15H_2O$ 와  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 를 생성하는데 반해 시편이 붕괴되지 않은 실리카 겔이 함유된 시편은  $5MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 15H_2O$ 가 생성되지 않고 있다. 광물조성비에 따라서도  $C_3A$  함량이 많은 시편이  $SO_4^{2-}$  이온의 침식을 많이 받고 있음을 알 수 있다. 내식성은  $MgSO_4$ 의 농도에 따라 좌우되는데 0.64%의 저농도에서 고로시멘트는 저항성이 있어 12개월에서도 강도가 떨어지지 않았으며<sup>9)</sup>, 또 시멘트 경화체를 2.5%  $MgSO_4$  용액에 담그어 저항성을 검사한 결과 calcium aluminate 성분이 적은 것이 좋았다는 보고도 있다.<sup>3)</sup>

$MgCl_2$  용액 중에서는  $Cl^-$  이온이 시멘트의 수화로 생성한  $Ca(OH)_2$ 와 반응, 가용성의  $CaCl_2$ 를 생성, 용출하고 표층부에  $Mg(OH)_2$ 를 생성하게 된다. Ftikos에 의하면<sup>10)</sup>  $Cl^-$  이온의 침투에 따라 CSH의  $Ca^{2+}$  이온이 빠지고  $Mg^{2+}$  이온의 투과가 증진되어 수경성이 없는 MSH로 전환한다고 보고하였는데 본 실험에서도  $C_3S$  수화물의 EDS 분석을 통해 검출된 Mg는 일부 CSH가 MSH로 전환됨에 따라서 생긴 것이라고 생각한다. 한편  $C_3A$ 는 시편 내부로 침투하는  $Cl^-$  이온을 Friedel 씨염으로 고정시켜 내부 확산을 방지하며  $C_4AF$ 는  $Cl^-$  이온의 고정 능력이  $C_3A$ 보다 낮으므로  $Cl^-$  이온에 대한 저항성이 저하되리라고 생각한다.

첨가된 혼합재와 시멘트 광물, 침지 용액과의 반응은 혼합재에 따라 다른 현상을 나타내고 있다. 슬래그는 시멘트의 수화물에 생성된  $Ca(OH)_2$ 와 같은 알칼리, 알칼리토류 및 황산염 등의 존재에 따라 슬래그내에 함유된 CaO와

SiO<sub>2</sub>가 먼저 용출되어 CSH를 생성하고 후에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 용출되어 CAH가 생성하게 된다.<sup>11)</sup> Lou Zonghan 등에 의하면<sup>12)</sup> 슬래그로부터 용출되는 AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup> 이온과 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 반응에 의해 ettringite가 급격히 생성된다고 보고하였다. 혼합재로서 슬래그 첨가가 내해수성에 대해 양호한 효과를 나타내려면 60% 이상을 첨가했을 때이며<sup>5,13)</sup> 그 이하에서는 오히려 나쁜 영향을 보이는 것도 있었다. 그러나 Cl<sup>-</sup> 이온에 대해서는 좋은 내구성을 나타내고 있다.

규조토, 실리카 폼, 실리카 겔과 같은 포출란 물질들은 lime-silica 반응에 의하여 Ca(OH)<sub>2</sub>를 크게 감소시키고, 낮은 CaO/SiO<sub>2</sub>비의 CSH를 생성하며 기공의 크기를 감소시키게 되므로 강도가 향상되고<sup>14,15)</sup> Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 침식에 대해서도 좋은 내구성을 나타내고 있다. Feldman<sup>16)</sup> 등은 실리카 폼을 첨가한 모르타의 Cl<sup>-</sup> 이온에 대한 화학저항성 연구에서 실리카 폼의 첨가와 낮은 혼수량 또한 양생기간을 길게 하였을 때 해수성분에 대해서도 모르타의 저항성은 현저하게 증가하였으며, 실제적으로 시멘트 대신 실리카 폼을 30% 첨가하고 45%의 혼수량에 28일간 양생하여 준비한 시편의 화학저항성이 가장 우수하다고 보고하였다. Haung<sup>17)</sup> 등도 보통포틀랜드 시멘트에 실리카 폼을 첨가하여 행한 수화반응의 검토에서, 반응시작 수분 후에 Ca(OH)<sub>2</sub>의 핵생성 자리가 만들어져서 수화반응은 실리카 폼으로 인하여 가속된다고 하였다. Opoczky<sup>18)</sup> 등은 실리카 폼과 Ca(OH)<sub>2</sub>의 반응 때문에 모세관극 내에서 다량의 calcium silicate 수화물(CSH)이 이루어져 경화체의 기공조직을 작게 하여 주며 반응초기에 CSH상은 작지만 시간의 경과에 따라 커져서 조직상이 된다고 하였다. 또한 모세공극은 비표면적이 큰 hydrogel로 채워져 수밀화 되며 이것이 침식성 물질의 침입을 방해하므로 경화된 gel 구조에 의해 시멘트의 강도는 증진되고 Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 등의 양이온 때문에 실리카 겔 구조의 안정성이 향상된다고 하였다.

Topochemical적으로 생성된 ettringite는 팽창발현성이 되나 공극에서 회합한 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>,

Al<sup>3+</sup> 이온에 의하여 생성된 ettringite는 강도 발현성에 기여하기도 한다.<sup>19)</sup>

### 3. 시멘트 경화체에서의 이온의 확산<sup>20,21)</sup>

해양환경하에서 시멘트 경화체에서의 해수성분 이온의 확산 침투현상은 시멘트 콘크리트의 수화반응 및 경화작용과 그 내구성 등에도 영향을 미치며 매우 중요하다. 시멘트 경화체에서의 이온의 확산현상을 검토하기 위하여 포틀랜드시멘트 및 여기에 슬래그와 실리카 폼 및 white carbon 등 규산질 미분말을 첨가하여 만든 시멘트 경화체에서의 Cl<sup>-</sup> 이온 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 투과량을 측정하였다.

#### 3-1 Cl<sup>-</sup> 이온의 확산

각 시편에 대한 Cl<sup>-</sup> 이온의 투과량은 1~10 × 10<sup>-6</sup> mol/cm<sup>2</sup> 범위로 시간의 경과에 따라 거의 모든 시편에서 직선적으로 증가하는 것을 볼 수 있으며 슬래그 양이 많을 경우 초기에는 투과가 빨랐다가 후에 약간 느려지고 있다. 실리카 폼과 white carbon을 첨가한 경우는 투과량이 많이 감소하였다. 투과량으로부터 계산된 확산계수는 1.2~3.7 × 10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/sec의 크기이다. (포틀랜드 시멘트 경화체의 경우 3.7 × 10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/sec) 그러나 시멘트 경화체에서 이온의 이동은 단순한 확산이 아니고 경화체 중에 표면에 흡착하기도 하고, 경화체와 반응하기도 하므로 이 값은 겉보기 확산 계수이다. Goto<sup>22)</sup> 등은 Cl<sup>-</sup> 이온의 겉보기 확산계수가 3 × 10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/sec이라고 하였다.

#### 3-2 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 확산

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온의 투과량은 Cl<sup>-</sup> 이온의 경우보다 적은 1~4 × 10<sup>-8</sup> mol/cm<sup>2</sup>이다. Cl<sup>-</sup> 이온의 경우와 같이 시간의 경과에 따라 거의 모든 시편에서 직선적으로 증가하나 슬래그 첨가량이 많

을 경우 초기에는 투과가 빨랐다가 후에는 느려지고 있으며 실리카 폼과 white carbon을 첨가하는 경우도 투과량은 감소하였다. 계산된 겔포기 확산계수는  $0.1 \sim 0.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$  크기(포틀랜드 시멘트 경화체의 경우  $0.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ )이다.

### 3-3 고찰

$\text{Cl}^-$  이온은  $(\text{OH})^-$  이온과 상호 확산하고 있다.<sup>23)</sup> 시멘트 경화체에서 이온 확산에 영향을 미치는 인자는 공존이온, 수화물과 확산 이온의 반응성, 수화물의 표면, 경화체의 세공구조 등이며 경화체의 세공분포와 확산계수는  $20 \text{ \AA}$  이하 세공량의 증가에 따라 지수함수적으로 감소한다.<sup>23)</sup>

수화슬래그는 알카리 존재하에서 물과 반응하면 이때 슬래그 안에 있는  $\text{CaO}$ 와  $\text{SiO}_2$  분이 용출하여 calcium silicate계 수화물을 형성하며, 또  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분도 용출하여 calcium aluminate계 수화물을 형성한다. 슬래그를 혼합할 경우는 포틀랜드 시멘트보다  $\text{Cl}^-$  이온의 침투가 늦고 고착률이 높은 특징이 있다. 이것은 슬래그로부터 생성된  $\text{C}_4\text{AH}_n$  이  $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  로  $\text{Cl}^-$  이온을 고정시키기 때문이다.<sup>24)</sup> 시멘트 수화물인  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  는 슬래그를 첨가함에 따라 감소한다. 이  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  는 염화물과 반응하여  $\text{CaCl}_2$  를 생성하는데, 이는 가용성으로 시멘트 경화체 조직의 다공화를 촉진시킨다. 바닷물에 접한 콘크리트에서는  $\text{CaCl}_2$  만이 가용성으로 용출하는 것이 아니라 시멘트 수화물의 일부도 가용성이다.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  의 용해도는  $0.165 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$  (상온)이지만 해수와 같이 복수 이온이 공존하면  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  의 용해도는 증가한다. 따라서 해수에 사용되는 시멘트 경화체에  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  가 많을수록 구조물은 다공화되기 쉽다. 슬래그의 첨가와 함께 실리카 폼, white carbon 등의 첨가로 미세조직도 치밀화하고  $\text{Cl}^-$  이온의 확산은 더욱 느려지고 있다.

$\text{SO}_4^{2-}$  이온의 확산도  $\text{Cl}^-$  이온의 경우와 같이 전기 양성반투막의 성질을 갖기는 하나 확산현

상은 pH, 공존 양이온 등 많은 인자에 의해 지배되고 있다.  $\text{SO}_4^{2-}$  이온은 시멘트 경화체 중의 calcium aluminate와 반응하여 ettringite를 생성하거나  $\text{Ca}^{2+}$  이온과도 반응한다.  $\text{Cl}^-$  이온은 시멘트 페이스트내에서 Friedel 씨염과 반응하여 ettringite를 만든다.

석고도 해수에 의하여 모세공극을 통하여 용출되어 시멘트 경화체의 다공화를 촉진하기도 한다. 해수에 의한 가용성분의 용출로 생긴 모세공극과 콘크리트의 열화는 해수의 침식을 더욱 쉽게 하여 침식작용이 커진다.

보통포틀랜드 시멘트에 슬래그와 규산질 미분말을 첨가하면 수화·경화체의 조직을 치밀화시키며 침식성 이온들의 확산을 억제하므로 이들의 첨가는 내해수성의 면에서 많은 효과가 기대된다.

## 4. 각종 시멘트의 내해수성<sup>25)</sup>

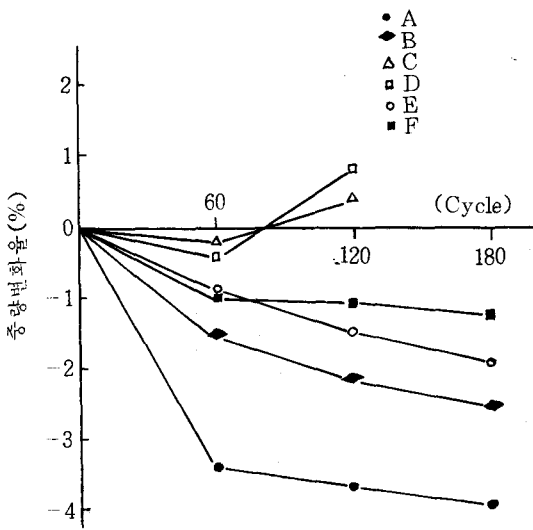
보통 포틀랜드 시멘트에 슬래그, 실리카폼, 규조토 등을 적절한 양을 혼합한 혼합시멘트를 만들어 시멘트 모르터를 제작, 촉진시험을 통하여, 중량변화, 수화물 검토, 압축강도, 중성화시험 등 내구성을 검토하였다.

시멘트의 조합비(%)

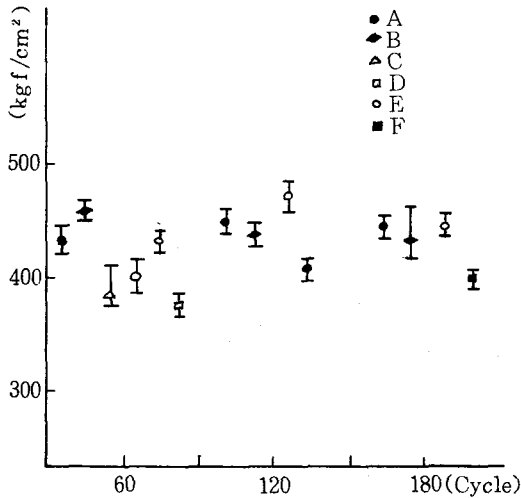
<표-1>

시편	보통포틀랜드 시멘트	슬래그 시멘트	슬래그	실리카폼	규조토
A	100				
B		100			
C	40		55	5	
D	40		50	10	
E	40		55		5
F	40		50		10

시멘트의 조합비율은 <표-1>과 같으며 이 시멘트에 시멘트:표준사:물의 비율은 1:2:0.5 (0.485~0.510)로 반죽하였다. 모르터는 1일간 습윤양생 후 2주간 수중 양생하였다.



〈그림 - 2〉 시편의 중량변화율(축진시험)



〈그림 - 3〉 시편의 압축강도(축진시험)

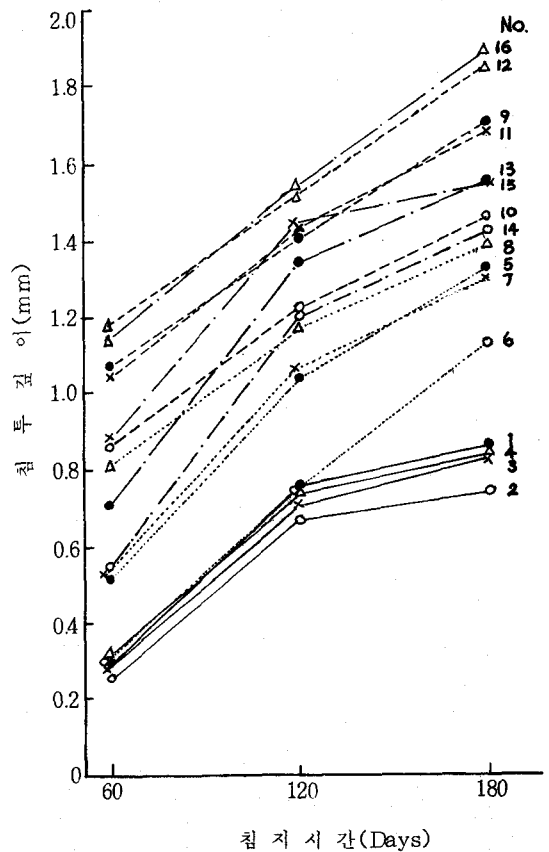
축진시험은 2배의 농도의 해수에 침지, 열풍(60°C) 건조를 6시간씩 반복하는 것은 1cycle로 하였다.

한편 polyvinyl alcohol, poly ethylene glycol

과 같은 고분자 물질과 Latex계통의 SBR를 첨가한 혼합시멘트의  $Cl^-$  이온의 침투저항 효과도 검토하였다.

#### 4-1 각종 혼합시멘트 경화체의 내구성

60 cycle까지의 외관상태는 모든 구성에 걸쳐서 별다른 변화를 보이지 않았으나 120 cycle에서는 실리커폼을 첨가한 시편에서 미세한 균열이 발생하였고 cycle이 경과할수록 균열이 커져가는 현상을 나타내었다. 180 cycle 이후에는 실리커폼을 첨가한 시편이 완전히 쪼개져 나갔으며 다른 시편에서는 별 이상이 관찰되지 않았다. 실리커폼을 첨가한 시편에서 균열을 나타



〈그림 - 4〉 시편 내부로 침투한  $Cl^-$  이온의 침투깊이

시편의 배합표

&lt;표-2&gt;

No.	시멘트	혼 합 재			고 분 자 물 질			w/c
		슬래그	규조토	실리커피	PVA	SBR	PG 400	
1	40	50		10	0.5			0.6
2		50		10		10		
3		50		10			0.5	
4		50		10				
5	70		30		0.5			0.6
6			30			10		
7			30				0.5	
8			30					
9	85			15	0.5			0.7
10				15		10		
11				15			0.5	
12				15				
13	100				0.5			0.4
14						10		
15							0.5	
16								

낸 것은 초미립자인 실리커피가 다른 조성과의 완전히 혼합하지 않음으로써 비중이 같은 것끼리 뭉쳐있는 현상을 나타내어 이들이 팽창과 수축을 달리할 때 내부응력이 다르게 작용하였기 때문이라고 생각한다. 또한 포틀랜드 시멘트 단독 및 슬래그 첨가 조성에서는 하얀 피막이 생기는 것을 관찰할 수 있었는데 이것은  $Mg(OH)_2$ 이었다. 시편의 중량 변화율은 축진시험을 한 시편의 경우는 시간의 경과에 따라 대체적으로 중량이 모두 감소하고 있는데 이는 표면열화로 인한 중량감소라고 생각되며 특히 보통 포틀랜드 시멘트와 슬래그 시멘트에서 중량의 감소가 가장 큰 이유는 표면에 생성된  $Mg(OH)_2$ 의 결정이 고온의 열풍 때문에 쉽게 떨어져 나갔기 때문이라고 생각된다(그림-2). 담수침지의 경우는 모든 시편에서 대체적으로 증가하는 경향을 보이고 있고 증가하는 양상은 일정치 않다.

압축강도는 <그림-3>과 같다. 강도의 폭은 둔한 경향을 보이는데 이것은 수화가 진행됨으로써 발현되는 강도의 증진이 고온의 열풍과 습윤, 건조의 반복으로 인한 열화를 이기지 못하기 때문이라고 생각된다. 보통 포틀랜드 시멘트의 경우는 180 cycle 동안 대체적으로 일정하였으며 규조토를 함유한 시편에서는 120 cycle에서 강도값이 증가하였는데 이것은 가용성  $SiO_2$ 에 의한 수화축진으로 생각되며 그 이후는 다시 줄어드는 경향을 보이고 있다. 실리커피를 첨가한 시편은 균열로 인해서 120 cycle부터는 강도를 측정할 수 없었다. 담수침지의 경우는 시간의 경과에 따라 강도가 약간 증가하고 있으며 특히 규조토를 5% 첨가한 시편에서는 180 cycle에 이르러 강도가 최대치를 나타내었다.

중성화 시험은 시편을 2cm 정도 잘라낸 단면에서 행하였는데 A, B, E, F 조성은 중성화

가 거의 일어나지 않았으나 C, D 측 실리카폼을 첨가한 시편에서는 중성화가 상당히 진행되었다. 이것은 깨어진 균열 틈사이로 고온의 열풍이 직접 닿을 수 있는 열화환경이 조성되었기 때문에 내부가 외부와 같은 환경으로 되었기 때문일 것이다.

4-2 고분자 물질을 첨가한 혼합시멘트의 Cl<sup>-</sup> 이온의 침투와 물성

4% MgCl<sub>2</sub> 용액에 60, 120, 180 일간 침지한 시편(〈표-2〉)에서 측정된 Cl<sup>-</sup> 이온의 침투거리를 〈그림-4〉에 나타내었다. 혼합물질에 따라서는 슬래그와 실리카폼을 혼합한 시편이 가장 Cl<sup>-</sup> 이온의 침투가 적었다. 실리카폼을 첨가한 시멘트도 비교적 Cl<sup>-</sup> 이온의 침투를 많이 받고 있는데 이것은 W/C가 크기 때문이라고 생각한다. 고분자 물질중 SBR이 첨가되었을 때 비교적 Cl<sup>-</sup> 이온의 침투를 적게 받고 있음을 보이고 있다. 침투 후기에 Cl<sup>-</sup> 이온의 침투율이 초기에 비해 급격히 감소하는 경향을 보여주고 있다.

한편 압축강도는 SBR 첨가에 따라 증가하는 경향이나 많은 양 첨가시에는 28일 강도는 떨어지고 있다. 이는 SBR의 시멘트 분산효과 및 filler로서 작용한 충전효과에 의한 것으로 보인다.<sup>26)</sup> 그러나 과량 첨가된 경우 응결시간이 급격히 빨라지면서 경화체 내에 발생한 기포가 미처 제거되지 못하고 경화체내에 존재하게 되며 양생기간이 지남에 따라 기공내의 SBR이 용출되어 오히려 경화체의 강도를 저하시키는 요인으로 작용한 것으로 생각된다.

〈참 고 문 헌〉

1. 신도철, 송태웅, 한기성, 최상훈, 요업학회지 **24**, (1), 77 (1987).
2. 한기성, 제 15회 시멘트 심포지움, 33(1987).
3. 小林和一, 岡林茂生, 片岡信祐, 시멘트技術年報(日), **28**, 116(1974).
4. G. L. Kalousek, L. C. Poter, E. J. Benton, Cem. Conc. Res., **2**, 79 (1972)
5. 小林和一, 岡林茂生, 시멘트技術年報(日), **33**, 72 (1979).
6. 鈴川諭一, 小林和一, 岡林茂生, 시멘트·콘크리트(日), No. 345, 12(1975).
7. H. G. Smolczyk, 5th Int. Symp, Chem, Cement, **3**, 274 (1968)
8. 關博, 大友忠典, 콘크리트의 내해수성, 콘크리트技術新書(日), **6**, 27(1982).
9. W. Riedel, R. Bimberg, M. Hawecker, Ch. Gohring, Zem-Kalk-Gips, **24**, 283 (1971)
10. C. Ftikos, G. Parssakis, Cem. Con. Res., **15**, 593 (1985)
11. 秋山桂一, 시멘트 콘크리트의 化學(日), (1984).
12. Lou Zonghan, Xu Xianyu, Yang Liqun, Sheng, Qizhong, 8th Int. Symp, Chem, Cement, **4**, 30 (1986)
13. 近藤連一, 일본 특허 No. 427836(1960).
14. P. K. Metha, Cem. Con. Res., **11**, 507 (1981)
15. C. Ftikos, V. Kasselouris, G. Parissakis, 7th, Int. Symp, Chem, Cement, **4**, 357 (1980)
16. R. F. Feldman, C. Huang, Cem. Con. Res., **15**, 411 (1985)
17. C. Hung, R. F. Feldman, Cem. Con. Res., **15**, 585 (1985)
18. L. Opoczky, I. Vincze-Szekely, L. Szatura, 8th Int. Cong, Chem, Cement, **IV**, 210 (1976)
19. 牛山宏隆, 岩倉博之, 福永敏安, 시멘트技術年報(日), **30**, 77(1976).
20. 민경소, 김태현, 최상훈, 한기성, 요업학회지, **24**, 282(1987).
21. 김태현, 최상훈, 한기성, 요업학회지, **24**, 329 (1987).
22. 後藤誠史, 常谷正乙, 柳田洋男, 近藤連一, 窯協誌(日), **87**, 126(1979).
23. 後藤誠史, 茂啓二郎, 高木達雄, 大門正機, 시멘트技術年報(日), **36**, 49(1982).
24. 官入英彦, 近藤連一先生 추모기념지, 139(1981).
25. 홍성윤, 최상훈, 한기성, 요업학회 춘계총회 발표(1988).
26. 大浜 嘉彦, 工業材料(日), **25**, (12), 10(1975).♣